

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA



**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA
DEGRADACIÓN AMBIENTAL DE
POLIOLEFINAS FOTOESTABILIZADAS**

Memoria presentada por:

VÍCTOR SÁENZ DE JUANO ARBONA

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Dirigida por:

Dra. AMPARO RIBES GREUS

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA



**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA
DEGRADACIÓN AMBIENTAL DE
POLIOLEFINAS FOTOESTABILIZADAS**

Memoria presentada por:

VÍCTOR SÁENZ DE JUANO ARBONA

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Dirigida por:

Dra. AMPARO RIBES GREUS

Dedicada a Amparo, Mara i Helena

Agradecimientos:

Una vez concluido este trabajo y a punto de publicarse quiero expresar mi agradecimiento más sincero a todas aquellas personas que en su momento me apoyaron y me dieron la posibilidad de poder realizarlo.

En primer lugar tengo que reconocer que si no hubiera sido por Amparo esta tesis nunca la hubiera hecho, pues fue ella la que me la propuso, la que la orientó, dirigió y la que en último término ha estado dándome ánimos para acabar su realización, ya que no es fácil superar las dificultades que tiene el trabajo investigador cuando no se está en un ámbito adecuado.

También quiero expresar mi agradecimiento a Ferran Martí que me ayudó en la preparación de las muestras, fue compañero de doctorado y toda la información que me suministró ha sido el mejor punto de apoyo para el desarrollo de este trabajo. Asimismo hago extensivo este agradecimiento a Jose Trijueque y Concha Sanz así como los profesionales de AIMPLAS que me facilitaron los medios para realizar la exposición ambiental de las muestras en las instalaciones de Paterna.

Agradezco también a T. Imrie Corrie y su equipo de la Universidad de Aberdeen que tuvieron la amabilidad de cedernos sus instalaciones y donde se realizaron las medidas termogravimétricas.

Igualmente quiero reconocer el apoyo del grupo de investigación de degradación y reciclaje de polímeros y en especial de Laura Contat que, de algún modo, ha sido precursora y ha facilitado la realización de este trabajo.

Y para acabar tengo presentes a todas aquellas personas que, bien por su interés como por su cercanía, me han acompañado durante estos años y han valorado el trabajo que realizaba.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes y objetivos	3
1.2 Polietileno	7
1.2.1 Características generales	7
1.2.2 Morfología del polietileno	9
1.3 Transiciones y relajaciones del polietileno	13
1.3.1 Relajación γ	14
1.3.2 Relajación β	18
1.3.3 Relajación α	19
1.4 Blendas de polietilenos	25
1.4.1 Conceptos y definiciones	25
1.4.2 Blendas de poliolefinas	27
1.5 Degradación ambiental o weathering	33
1.5.1 Generalidades sobre la degradación en polímeros	33
1.5.2 Factores climáticos	36
1.5.3 Exposición ambiental natural	46
1.5.4 Diseño de programas de ensayo	49
1.5.5 Efecto sobre los materiales plásticos	53
1.5.6 Mecanismos de fotooxidación	55
1.5.7 Fotooxidación de las poliolefinas	66
1.5.8 Fotooxidación del polietileno	69
1.6 Fotoestabilización de poliolefinas con hals	73
1.6.1 Introducción	73
1.6.2 Mecanismos de fotoestabilización	75
Capítulo 2. Preparación de muestras y técnicas experimentales	87
2.1 Descripción de materiales y preparación de las muestras	89
2.1.1 Materiales utilizados	89
2.1.2 Preparación de las muestras	90
2.2 Exposición y control de factores climáticos	93
2.2.1 Descripción del panel de exposición y de la estación meteorológica ..	93
2.2.2 Recogida de datos de la estación meteorológica y tratamiento estadístico	95
2.2.3 Datos recogidos por la estación meteorológica durante el periodo 1995-1999	96
2.3 Análisis térmico y ensayos de caracterización	103
2.4 Calorimetría diferencial de barrido	105

2.4.1	Definición y descripción de la calorimetría diferencial de barrido	105
2.4.2	Análisis de resultados calorimétricos	108
2.5	Termogravimetría y espectrometría de masas	111
2.5.1	Definición y descripción del análisis termogravimétrico	111
2.5.2	Análisis cinético del proceso de degradación térmica	113
2.5.3	Espectrometría de masas	119
2.6	Análisis termo-mecánico-dinámico	121
2.6.1	Propiedades viscoelásticas de los polímeros	121
2.6.2	Experimentos dinámicos	126
2.6.3	Análisis de los resultados experimentales. Funciones de relajación	131
2.6.4	Análisis termo-dinámico-mecánico (dmta). Determinación experimental de las propiedades viscoelásticas	142
Capítulo 3.	Resultados calorimétricos	149
3.1	Polietileno de baja densidad (LDPE)	153
3.1.1	Análisis de los termogramas	153
3.1.2	Temperatura de fusión	154
3.1.3	Cristalinidad	156
3.1.4	Distribución de espesores lamelares	156
3.2	Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	158
3.2.1	Análisis de los termogramas	158
3.2.2	Temperatura de fusión	159
3.2.3	Cristalinidad	160
3.2.4	Distribución de espesores lamelares	161
3.3	Blenda de LDPE-LLDPE (85% LDPE)	163
3.3.1	Análisis de los termogramas	163
3.3.2	Temperatura de fusión	164
3.3.3	Cristalinidad	165
3.3.4	Distribución de espesores lamelares	166
3.4	Blenda de LDPE-LLDPE (68% LDPE)	167
3.4.1	Análisis de los termogramas	167
3.4.2	Temperatura de fusión	169
3.4.3	Cristalinidad	169
3.4.4	Distribución de espesores lamelares	170
3.5	Blenda de LDPE-LLDPE (50% LDPE)	171
3.5.1	Análisis de los termogramas	171
3.5.2	Temperatura de fusión	172
3.5.3	Cristalinidad	173
3.5.4	Distribución de espesores lamelares	173

3.6 Blenda de LDPE-LLDPE (32% LDPE).....	175
3.6.1 Análisis de los termogramas	175
3.6.2 Temperatura de fusión	176
3.6.3 Cristalinidad	177
3.6.4 Distribución de espesores lamelares	178
3.7 Blenda de LDPE-LLDPE (15% LDPE)	179
3.7.1 Análisis de los termogramas	179
3.7.2 Temperatura de fusión	180
3.7.3 Cristalinidad	181
3.7.4 Distribución de espesores lamelares.....	182
3.8 Estudio de las blendas de LLDPE-LDPE sin degradar	183
3.9 Estudio de las blendas de LLDPE-LDPE degradadas 12 meses	189
3.10 Estudio de las blendas de LLDPE-LDPE degradadas 24 meses	193
Capítulo 4. Resultados termogravimétricos	199
4.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)	201
4.2 Blenda de LDPE-LLDPE (85% LDPE)	205
4.3 Blenda de LDPE-LLDPE (68% LDPE)	209
4.4 Blenda de LDPE-LLDPE (50% LDPE)	213
4.5 Blenda de LDPE-LLDPE (32% LDPE)	217
4.6 Blenda de LDPE-LLDPE (15% LDPE)	221
4.7 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	225
4.8 Resultados de todas las blendas agrupados por tiempo de degradación	229
4.9 Resultados de la espectrometría de masas	239
Anexo : recopilación de espectros de masas de todas las muestras sin envejecer, degradadas 12 meses y degradadas 24 meses	241
Capítulo 5. Resultados mecánicos de los films de 200 micras de espesor	265
5.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)	267
5.1.1 Sin degradar	267
5.1.2 Expuesto 12 meses	270
5.1.3 Expuesto 24 meses	274
5.1.4 Resultados LDPE según tiempos de exposición	276
5.2 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	281
5.2.1 Sin degradar	281
5.2.2 Expuesto 12 meses	284
5.2.3 Expuesto 24 meses	287
5.2.4 Resultados LLDPE según tiempos de degradación	291

5.3 Blenda de LDPE-LLDPE (85-15)	294
5.3.1 Sin degradar	294
5.3.2 Expuesto 12 meses	298
5.3.3 Expuesto 24 meses	301
5.3.4 Resultados 85%LDPE según tiempos de degradación	304
5.4 Blenda de LDPE-LLDPE (68-32)	308
5.4.1 Sin degradar	308
5.4.2 Expuesto 12 meses	311
5.4.3 Expuesto 24 meses	314
5.4.4 Resultados 68% LDPE según tiempos de degradación	317
5.5 Blenda de LDPE-LLDPE (50-50)	321
5.5.1 Sin degradar	321
5.5.2 Expuesto 12 meses	325
5.5.3 Expuesto 24 meses	328
5.5.4 Resultados 50% LDPE según tiempos de degradación	331
5.6 Blenda de LDPE-LLDPE (32-68)	335
5.6.1 Sin degradar	335
5.6.2 Expuesto 12 meses	338
5.6.3 Expuesto 24 meses	341
5.6.4 Resultados 32% LDPE según tiempos de degradación	344
5.7 Blenda de LDPE-LLDPE (15-85)	348
5.7.1 Sin degradar	348
5.7.2 Expuesto 12 meses	351
5.7.3 Expuesto 24 meses	355
5.7.4 Resultados 15% LDPE según tiempos de degradación	358
5.8 Estudio comparativo de las distintas blendas de polietilenos para un determinado tiempo de exposición.....	362
5.8.1 Muestras sin degradar	362
5.8.2 Muestras expuestas 12 meses	366
5.8.3 Muestras expuestas 16 meses	369
5.8.4 Muestras expuestas 20 meses	372
5.8.5 Muestras expuestas 24 meses	376
Capítulo 6. Resultados mecánicos de los films de 600 micras de espesor	381
6.1 Justificación del estudio	383
6.2 Polietileno de baja densidad	385
6.2.1 Sin degradar	385
6.2.2 Expuesto 12 meses	390
6.2.3 Expuesto 24 meses	395

6.3 Polietileno lineal de baja densidad	399
6.3.1 Sin degradar	399
6.3.2 Expuesto 12 meses	403
6.3.3 Expuesto 24 meses	407
6.4 Blenda de LDPE-LLDPE (85-15)	411
6.4.1 Sin degradar	411
6.4.2 Expuesto 12 meses	415
6.4.3 Expuesto 24 meses	419
6.5 Blenda de LDPE-LLDPE (68-32)	425
6.5.1 Sin degradar	425
6.5.2 Expuesto 12 meses	429
6.5.3 Expuesto 24 meses	433
6.6 Blenda de LDPE-LLDPE (50-50)	439
6.6.1 Sin degradar	439
6.6.2 Expuesto 12 meses	443
6.6.3 Expuesto 24 meses	447
6.7 Blenda de LDPE-LLDPE (32-68)	451
6.7.1 Sin degradar	451
6.7.2 Expuesto 12 meses	455
6.7.3 Expuesto 24 meses	459
6.8 Blenda de LDPE-LLDPE (15-85)	463
6.8.1 Sin degradar	463
6.8.2 Expuesto 12 meses	467
6.8.3 Expuesto 24 meses	471
Capítulo 7. Conclusiones	475
Bibliografía	489

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

La resistencia a la degradación ambiental es una de las características más apreciadas los polímeros sintéticos, pero ésta no ha sido óbice para que, en periodos inferiores a los dos años, se deseche más de la mitad de la producción. Esta situación provoca la acumulación de residuos con localización geográfica restringida, caso de los plásticos de invernadero y de usos agrícolas, que producen un impacto medioambiental excesivamente perjudicial. El polietileno de baja densidad, usado en ingentes cantidades en las cubiertas de invernadero, es un ejemplo típico del problema que se ha mencionado anteriormente, ya que se trata de un polímero no biodegradable cuya pérdida de utilidad ocurre cuando el nivel de degradación todavía no es completo, por lo que se produce un residuo cuyas posteriores aplicaciones en el reciclado no constituye una buena gestión alternativa.

Una de las líneas de investigación ensaya la alternativa de la adición de materiales biológicos para que el polímero adquiera propiedades biodegradables y así su desaparición pueda resolverse como un proceso natural típico de los materiales de origen biológico. Otra línea se dirige hacia el alargamiento de la vida útil de dichos materiales mediante la adición de productos estabilizadores (fundamentalmente fotoestabilizadores) que impidan o retrasen el proceso de degradación, consiguiendo que la cantidad de residuo producido sea menor en un mismo tiempo. En esta tesis se trabaja en esta última línea, analizando la degradación ambiental de films de polietilenos, de características similares a los de invernadero, con la adición de un fotoestabilizador tipo HALS (Hindered Amine Light Stabilizer).

Tanto el polietileno de baja densidad (LDPE) como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) son los materiales usados en este tipo de aplicaciones pues su transparencia, propiedades mecánicas y bajo precio, les hacen idóneos para este cometido industrial. En esta tesis se ha ensayado con cada uno de ellos así como con las mezclas (blendas) de ambos en distintas proporciones. Para poder realizar un estudio en profundidad de la degradación ha sido necesaria la exposición ambiental de las muestras correspondientes, realizándose un envejecimiento natural en periodos relativamente largos (12 meses, 16 meses, 20 meses, 24 meses, 31 meses). Dicho proceso ha sido controlado y se disponen de datos climáticos de dichos periodos. Una posible aplicación de dichos datos en un proceso de envejecimiento acelerado servirían para el establecimiento de una modelización del proceso de degradación.

La degradación de un polímero está condicionada por las características intrínsecas del material que están relacionadas con los siguientes aspectos:

- La estructura química de la unidad monomérica en la que influyen:
 - La alta energía de enlace entre los átomos de la cadena principal.
 - La existencia de estructuras susceptibles de formar radicales libres.
 - La existencia de estructuras que favorezcan la fragmentación de la cadena principal en cadenas de menor tamaño, en zonas localizadas etc.
- El peso molecular.
- Los grupos finales de cadena.
- La tacticidad.
- La existencia de copolimerización o entrecruzamiento.
- La existencia de impurezas o restos de catalizador.
- La presencia de aditivos o de otros componentes poliméricos que favorezcan o bloqueen el proceso degradativo, en el caso de las mezclas.

No es de extrañar que el proceso de degradación se caracterice mediante técnicas analíticas convencionales tales como Cromatografía de Exclusión Estérica (SEC), Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Cromatografía Gaseosa-Espectrometría de Masas (GC-MS), Quimiluminiscencia (CL), etc., que centran el problema en el análisis de los cambios en la estructura química del polímero intentando esclarecer el mecanismo del proceso de degradación.

Las técnicas experimentales básicas que se considerarán en este trabajo son: La Termogravimetría (TGA) combinada con la Espectrometría de Masas (MS), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termo-Mecánico-Dinámico (DMTA). De estas técnicas analíticas se ha obtenido información acerca de los cambios de masa ocurridos en el proceso degradativo, la identificación de los productos de degradación, la determinación de los parámetros cinéticos, la descripción de los cambios físicos y químicos del material durante la degradación, con el fin de predecir la vida útil de los materiales poliméricos.

El estudio se ha realizado con un polietileno de baja densidad de nombre comercial ESCORENE LD 182 BA, cuya densidad es $0,919 \text{ g/cm}^3$ y M.F.I. de $0,8 \text{ dg/min}$. así como con un polietileno lineal de baja densidad de nombre comercial DOWLEX NG 5056E, densidad de $0,920 \text{ g/cm}^3$ y M.F.I.= $1,1 \text{ dg/min}$. El aditivo utilizado en todas las combinaciones ha sido el Chimassorb-119 al 0,1%. Mediante extrusión se prepararon films de 200 y 600 micras de espesor que posteriormente se expusieron en paneles situados en el AIMPLAS del parque tecnológico de Paterna (Valencia).

La muestras estudiadas corresponden a muestras no envejecidas (0 meses) y otras

correspondientes a periodos de tiempo de envejecimiento de 12 meses, 16 meses, 20 meses 24 meses (en algunos casos las medidas se prolongaron hasta 31, y 40 meses). Dada la motivación de la aplicación a plásticos de cubiertas de invernadero se ha dado mayor importancia a las muestras de 200 micras de espesor, que son aquellas que más se asemejan a las que se utilizan en dichas aplicaciones agrícolas.

A partir de los de los termogramas calorimétricos se ha analizado la influencia del tiempo de degradación en la morfología de las muestras estudiando factores como el comportamiento de fusión, la cristalinidad y la distribución de espesores lamelares para cada material.

Por el cálculo de áreas se ha determinado el contenido cristalino de las distintas muestras. La determinación de la distribución de espesores lamelares en cada muestra, se ha realizado de acuerdo con el procedimiento descrito por Wochowicz-Eder y aplicado por otros autores, como Alamo-Mandelkern.

La caracterización del espectro de relajaciones mecánicas se ha realizado mediante el modelo empírico de Fuoss-Kirkwood, determinándose la posición, la altura y la anchura de los picos representativos de las zonas de relajación α , β , γ . En dicho estudio se ha aplicado también el método de deconvolución propuesto por Charlesworth para las relajaciones solapadas cuya suma dan los resultados experimentales del módulo de pérdidas obtenidos.

De las termogravimetrías realizadas se han obtenido las energías de activación y demás parámetros cinéticos por un método diferencial (Hirata) y un método integral (Reich-Levi). El análisis de los humos procedentes del proceso de termodegradación mediante Espectrometría de masas permite determinar los cambios estructurales ocurridos.

El conjunto de todos estos estudios una vez ordenados y evaluados sistemáticamente en función del tiempo de degradación y en función de la proporción de mezcla, han configurado este trabajo cuyas conclusiones se explicitan al final del mismo.

1.2 POLIETILENO

1.2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Este polímero cuya unidad monomérica es la más sencilla desde el punto de vista químico y estructural (dos átomos de carbono y dos átomos de hidrógeno), se produce por la polimerización del etileno (C_2H_4), la olefina más simple. De forma esquemática dicha polimerización se puede representar de la siguiente manera (Fig. 1.1):

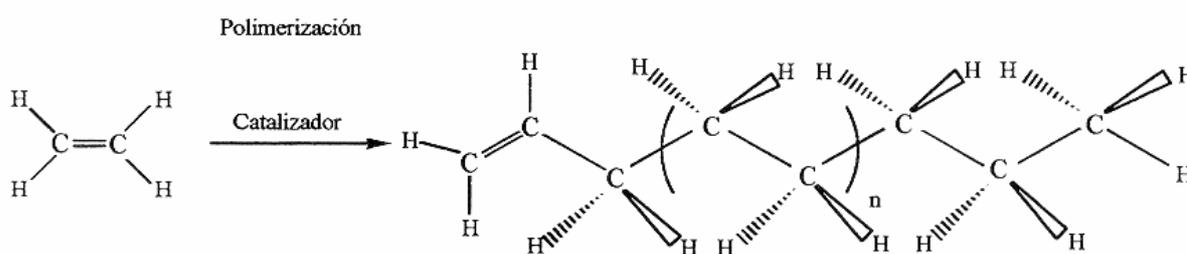


Figura 1.1 Esquema de la polimerización del etileno

Ahora bien las posibilidades de ramificación de dicha macromolécula son grandes y dependerán del sistema y condiciones de polimerización empleados. También se debe destacar que las ramificaciones pueden ser de cadena corta (pocos átomos de carbono) y de cadena larga (alto número de átomos de carbono).

En la década de los años 30, La Imperial Chemical Industries (ICI) [1], tras un proceso de polimerización radicalaria del etileno obtuvo dichas macromoléculas y a partir de entonces este polímero se ha convertido en un material básico para multitud de aplicaciones que van desde usos para la construcción (tubos y depósitos) hasta la industria del automóvil así como su uso para cubiertas de invernaderos en la producción agrícola intensiva, que es el motivo original de esta tesis.

Actualmente se catalogan los polietilenos en tres tipos según sus características estructurales:

Polietileno ramificado de baja densidad (LDPE): Se trata de un polietileno con una cadena muy ramificada lo que implica mayor volumen y por ello su densidad es menor

($0.915-0.930 \text{ g/cm}^3$). Descubierta por Fawcett en 1933 en los laboratorios del Imperial Chemical Industries del Reino Unido.

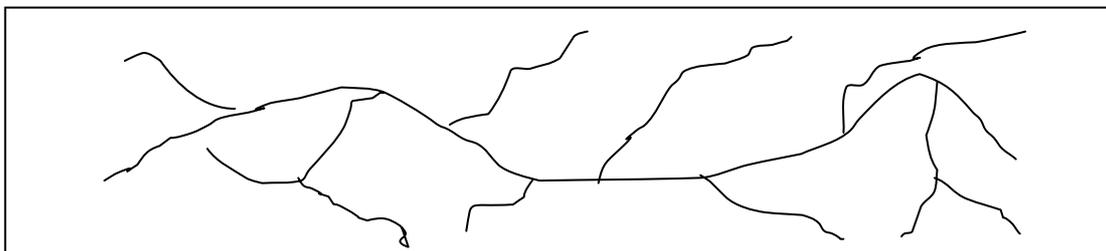


Figura 1.2. *Esquema de la cadena de LDPE*

Es un homopolímero que se obtiene por medio de una polimerización vinílica por radicales libres. El proceso de fabricación se realiza en un reactor tubular o autoclave, a muy alta presión (3000 bars) y temperatura de 300°C . Su precio es bajo y sus aplicaciones son tan diversas que implican a todos los sectores industriales, alimentación, automoción, componentes eléctricos y electrónicos, textil, agricultura, etc.

Polietileno lineal de alta densidad (HDPE) : se trata de un polietileno con poca o nula ramificación en su cadena, permitiendo un empaquetamiento más estrecho. Obviamente su densidad será mayor ($0.950-0.965$) así como su rigidez. Se obtuvo este homopolímero por Ziegler y colaboradores [2] [3] del Instituto Max Plank, en 1953, por polimerización con catalizadores Ziegler (haluros de titanio y compuestos de alquilaluminio), a bajas presiones (30 bares) y temperaturas de $100-200^\circ\text{C}$. También se incluyen los polímeros obtenidos con catalizadores Phillips (tríoóxido de cromo en soporte de sílice).

Se obtienen por reactor agitado, loop reactor o lecho fluidizado. Entre sus muchas aplicaciones destaca la fabricación de tubos, botellas y tapones.

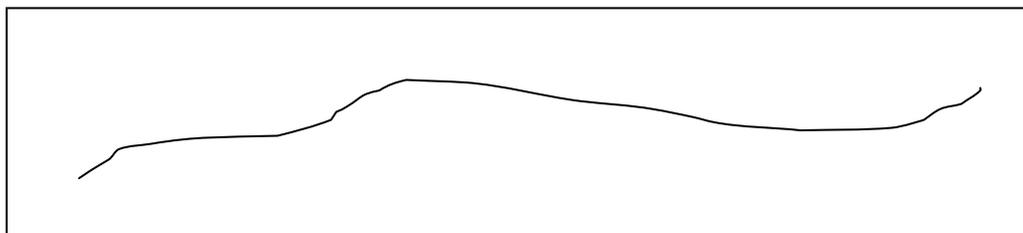


Figura 1.3. *Esquema de la cadena de HDPE*

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) : Se trata de copolímeros que contienen α -olefinas (normalmente conteniendo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno). Se descubrieron en los años 60 utilizando el mismo proceso de fabricación del HDPE, de estructura similar aunque se trata de cadenas con ramificaciones cortas de 2, 4 ó 6 átomos de carbono. La densidad es baja 0.90-0.94. Se utiliza para films en general (también de uso agrícola) y para sacos resistentes.

El polietileno lineal tiene pesos moleculares comprendidos entre 200.000 y 500.000.

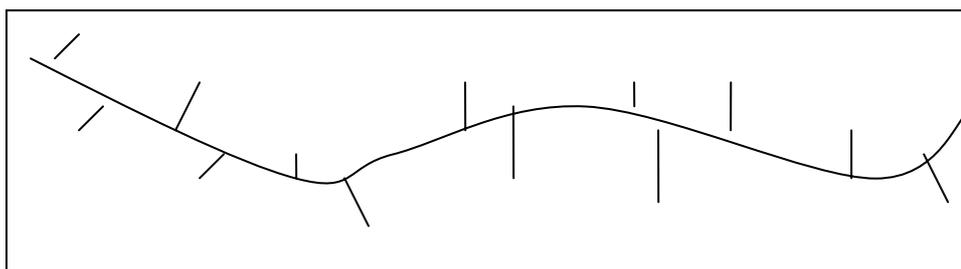


Figura 1.4. Esquema de la cadena de LLDPE

En las últimas décadas se han sintetizado polietilenos con pesos moleculares altos (HMW) y ultra altos (UHMW) (de tres a seis millones) cuyas iniciales responden a este hecho **HMWPE** y **UHMWPE**. Estos plásticos se usan en aplicaciones donde se necesitan materiales extremadamente rígidos y resistentes. Con estos polietilenos se pueden hacer fibras que sustituyan al Kevlar. Se fabrican mediante polimerización catalizada con metallocenos.

1.2.2 MORFOLOGÍA DEL POLIETILENO

La morfología del polietileno se estudió por técnicas cristalográficas de Rayos X [8,9] en las que se describió la presencia de una estructura cristalina junto a zonas amorfas en las que las moléculas se encuentran más desordenadas. Es decir, el polietileno es un polímero semicristalino.

Los polímeros semicristalinos tienen una descripción que se puede considerar clásica (Wunderlich 1973[10], Basset, 1981[11]) en las que se distinguen tres niveles de ordenamiento de las cadenas moleculares. Estos se pueden clasificar según orden de complejidad en:

- Estructuras cristalinas (dimensiones entre 0,1 y 1 nm)
- Estructuras lamelares o cristalitos (dimensiones de 10 nm)
- Esferulitas (dimensiones entre 100 y 10^6 nm)

Estructuras cristalinas

La estructura cristalina depende a su vez de dos factores:

Grado de ramificación: El polietileno con un alto grado de ramificación (LDPE) presenta menor contenido cristalino y punto de fusión más bajo que en el caso del polímero más lineal (HDPE).

Estructura conformacional: Dado que la cadena principal de los polietilenos está formada únicamente por átomos de carbono unidos por los enlaces sencillos en disposición tetraédrica, pueden dar lugar a conformaciones trans T, cuando el ángulo de rotación es 0° , o bien a conformaciones gauche G y G' cuando el ángulo de rotación es de 60° y 300° respectivamente. La forma más habitual de cristalización del polietileno es el sistema ortorrómbico, según el esquema propuesto por Bunn en 1953 [9] y en ocasiones lo hace en el monoclinico y triclinico. En todos los casos su conformación es trans, pero excepcionalmente se han encontrado configuraciones con enlaces gauche G o G' que generan sucesiones del tipo ...TGTG'T... .

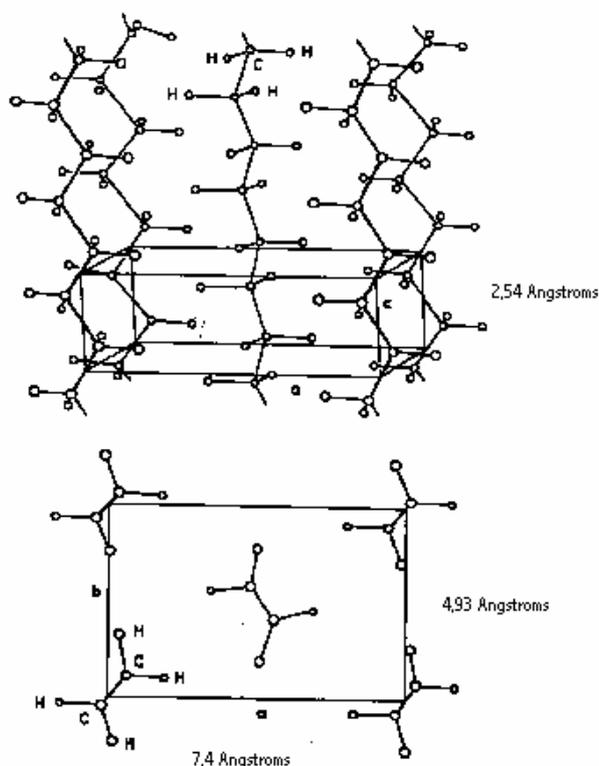


Figura 1.5 Representación esquemática de la estructura ortorrómbica propuesta por Bunn en 1953.

Estructuras lamelares o cristalitos

Las cadenas de polímero se pliegan según una cierta ordenación generando una serie de placas o lamelas (ver figura 1.6) que se sitúan unas sobre otras [12-15]. El espesor de estas lamelas es de 5 a 50 nm. Este valor es pequeño en comparación con la longitud de una cadena extendida y no depende de la masa molecular.

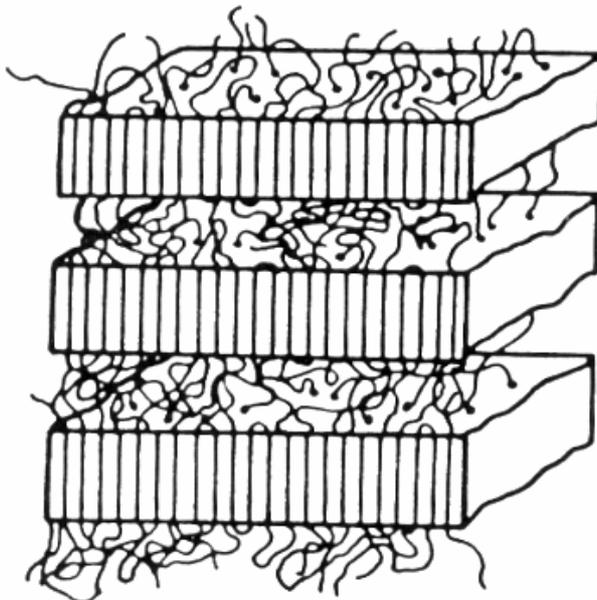


Figura 1.6 *Modelo de plegado de las cadenas en estructuras lamelares*

Como la cristalización ocurre en tiempos cortos se crean estas estructuras lamelares imperfectas. Las cadenas individuales pueden pasar de unas lamelas a otras e incluso volver a entrar en la inicial. Estas zonas que se encuentran entre las placas es la denominada región interfacial, caracterizada por su alta energía libre interfacial. En esta zona se localizan las regiones amorphas del polímero que se caracterizan por ser isotrópicas. Por esta zona interlamelar es por la que se supone que pueden penetrar con cierta facilidad los gases dando reacciones químicas como la oxidación.

Esferulitas [16]

Cuando la cristalización se realiza sin la presencia de fuerzas externas, la nucleación comienza en distintos lugares de la zona amorfa, generándose un crecimiento radial de las lamelas que acaban por constituir una esfera. Estas esferulitas se pueden incluso visualizar con el microscopio de luz polarizada.

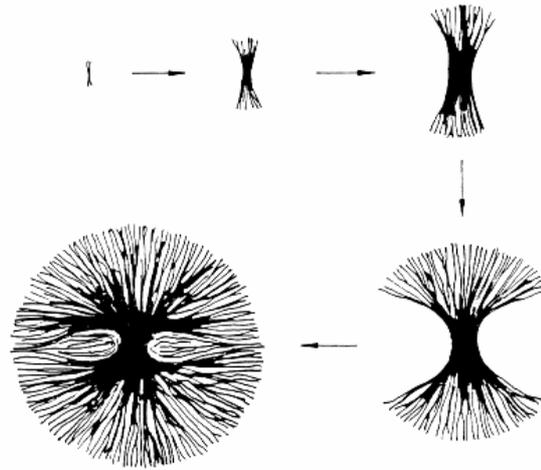


Figura 1.7 Crecimiento de la esferulita

La temperatura de cristalización es un condicionante del número, tamaño y estructura de las esferulitas. Esta nucleación que puede partir de oligómeros o cadenas propias (nucleación homogénea) o a partir de impurezas (nucleación heterogénea), pasa por una fase de hebra que evoluciona, tal como indica la figura 1.7, hasta adquirir la forma esférica. La temperatura también es un factor fundamental en la velocidad de nucleación. Hay unos valores óptimos de temperatura de tal manera que si ésta es inferior o superior la velocidad de nucleación decae rápidamente.

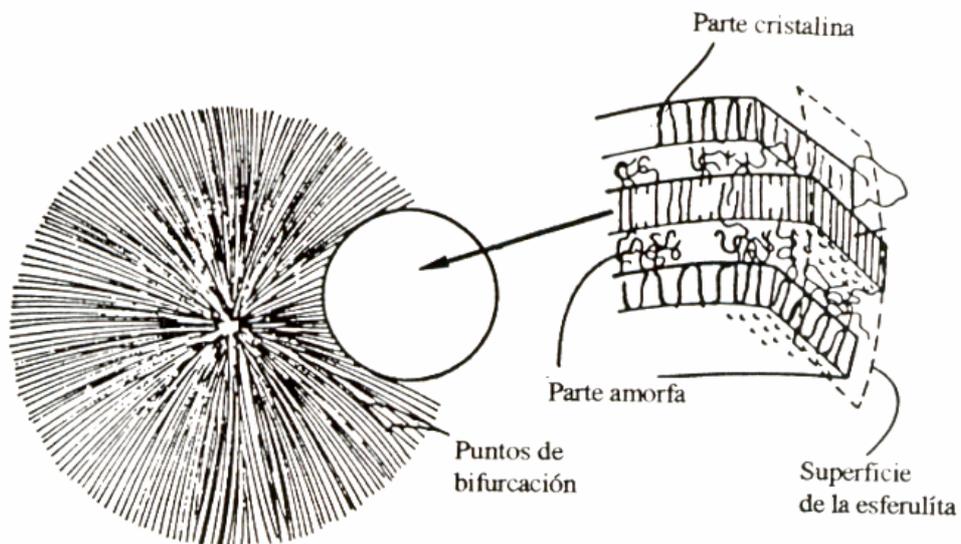


Figura 1.8 Esferulita y ampliación de la zona intercristalina

1.3 TRANSICIONES Y RELAJACIONES DEL POLIETILENO

Los polímeros tienen la propiedad de no adaptarse instantáneamente a una nueva situación de equilibrio físico o químico cuando se les somete a una acción externa mecánica, eléctrica o magnética. Estos procesos reciben el nombre de fenómenos de relajación. La existencia de unos tiempos de adaptación o relajación molecular determina el comportamiento mecánico, eléctrico o magnético de los polímeros desde un punto de vista macroscópico y da como resultado que el comportamiento mecánico de dichos materiales sea viscoelástico y el comportamiento eléctrico de los mismos sea dieléctrico.

Estos procesos de relajación, (caracterizados por sus correspondientes tiempos de relajación, función de relajación, energía de activación etc.), se manifiestan en los ensayos viscoelásticos o dieléctricos a través de unos máximos de pérdidas mecánicas o dieléctricas medidas en función de la frecuencia y/o temperatura.

Cuando el material polimérico es cristalino o semicristalino, todas las propiedades del estado sólido están, de algún modo, relacionadas con la morfología cristalina además de la propia naturaleza fisicoquímica del material. Debido a esta propiedad, el análisis de los fenómenos de relajación viscoelásticos de este tipo de polímeros es, en general, mucho más complicado que en el caso de los polímeros totalmente amorfos. Los polietilenos pertenecen al grupo de los materiales poliméricos semicristalinos y presentan tres zonas características de relajación mecánica:

- 1) La zona de relajación γ , que se presenta en el rango de temperaturas de -150 hasta -100 °C.
- 2) La zona de relajación β situada en el rango de temperaturas desde -80 hasta 10°C.
- 3) La zona de relajación α que se encuentra en el rango de temperaturas desde 40 hasta 120°C.

El origen molecular y la asignación morfológica de cada una de estas relajaciones es, desde hace varias décadas, un tema controvertido debido al gran número de ensayos realizados y la dispersión de resultados obtenidos. En un principio, al realizar el análisis de los resultados, no se tenía en cuenta aspectos fundamentales como la preparación de las probetas o la caracterización físico-química de los polietilenos estudiados. Las probetas, preparadas a partir de disoluciones de polietileno por evaporación isoterma del disolvente, presentan una morfología cristalina y por consiguiente unas propiedades mecánicas distintas de las probetas cristalizadas a partir de polietileno fundido. Lo mismo ocurre con muestras que tienen propiedades intrínsecas distintas (grado de

ramificación, distribución de pesos moleculares, etc.). Es por esto que, en primer lugar, se ha realizado una revisión bibliográfica y se expone, de forma concisa, los resultados experimentales obtenidos por otros autores y las conclusiones a las que estos llegan a partir de los mismos.

1.3.1 LA RELAJACIÓN γ

Existen dos dificultades en la interpretación de la zona de relajación γ mecánica de los polietilenos lineales y ramificados.

La primera radica en la naturaleza compleja de dicha zona de relajación y su asignación morfológica. Uno de los aspectos más discutidos del proceso de relajación γ es, sin duda, la forma de los picos isócronos de pérdidas mecánicas cuando éstas se representan en función de la temperatura. Dicha forma ha sido interpretada por unos autores [17-22] como una notable asimetría de la relajación γ y por otros [23-33], como la presencia, al menos, de dos relajaciones superpuestas que se atribuyen a relajaciones de la fase amorfa y de la fase cristalina.

Hoffman, Williams y Passaglia [23] sugirieron la presencia de dos relajaciones, una atribuida a la fase amorfa γ_a y otra a la fase cristalina γ_c . Illers [24-26], a partir de medidas mecánicas de polietilenos en un amplio rango de densidades y ramificaciones, concluyó la existencia de dos relajaciones amorfas γ_I y γ_{II} en orden creciente de temperaturas y otra a temperaturas más bajas que las anteriores γ_{III} de origen cristalino. A conclusiones similares llegó Hideshima [27-29] mediante medidas de RMN, dieléctricas y de relajación de tensiones con polietileno lineal atacado por ácido nítrico. Pechhold y col[30-32] observaron dos relajaciones γ_I y γ_{II} en orden decreciente de temperaturas que se atribuyen a un movimiento local de la fase amorfa y cristalina respectivamente. A partir de la dependencia de las propiedades mecánicas con la cristalinidad Gray y McCrum [33] concluyó que, en el polietileno lineal de alta densidad, la zona de relajación γ consiste en dos relajaciones superpuestas en las que interviene tanto la zona amorfa como la cristalina. Stehling y Mandelkern [34] suponen dos relajaciones superpuestas cuyo origen es totalmente amorfo. Por el contrario otros autores como Boyd [18-20], y Sato [17,21,22] postulan que el proceso de relajación γ en el polietileno lineal es un único proceso que tienen lugar en la fase amorfa y se atribuye a un movimiento localizado de los grupos (-CH₂-) con una amplia distribución de tiempos de relajación que se estrecha a medida que aumenta la temperatura. Esta hipótesis está de acuerdo con los resultados obtenidos por Crissman y Passaglia [35] con cristales macroscópicos formados a partir de parafinas (n—Eicosano) donde la

relajación γ no tienen lugar. Por otra parte una gran mayoría de autores afirman que la altura de esta relajación aumenta con la proporción amorfa. Por otra parte Willbourn [36] interpreta la importancia del grupo $(\text{CH}_2)_n$ en la magnitud del pico de la relajación γ en el polietileno y los polímeros relacionados. La existencia de dicho grupo en la cadena principal de un polímero, se relaciona siempre a una relajación en la misma zona de temperaturas y frecuencias en las que se da la relajación γ del polietileno. Willbourn asocia la relajación γ a la transición vítrea del grupo $(\text{CH}_2)_n$.

La segunda dificultad se refiere a la clase de movimiento asociado a dicha relajación, pues algunos autores como Mandelkern [34] suponen que se trata de un movimiento cooperativo de todos los grupos $-\text{CH}_2-$ que forman la clase amorfa, o si por el contrario, tal como afirma Boyd [18-20,37], se trata de un movimiento localizado en el que tiene lugar un simple cambio conformacional y por tanto es una relajación secundaria, según la clasificación de Heijboer [38].

Los modelos propuestos para describir las transiciones conformacionales localizadas deben reunir una serie de características. En primer lugar el movimiento conformacional debe ser relativamente sencillo, de modo que los enlaces adyacentes a los que tiene lugar la transición permanezcan sin perturbar pues el resto de la matriz vítrea permanece fija. Respecto a la energía de activación de la transición ésta no será excesivamente alta para que el proceso sea energéticamente favorable. La energía de activación puede incluir contribuciones intermoleculares o intramoleculares. En este último caso se supondrá que la energía de activación es sensible al volumen barrido que acompaña a la transición conformacional. Teniendo en cuenta estas características se han propuesto los siguientes modelos de transiciones conformacionales.

Modelo de Schatzki [39]

En este modelo se propone un movimiento de biela-manivela en el que participan 5 átomos de carbono, la conjunción de los estados inicial y final da lugar al anillo de la cis-decalina sustituida, en la que los sustituyentes de los enlaces 1 y 7 son colineales.

Schatzki señaló que la transición del estado inicial al estado final debe acompañarse por la rotación simultánea de los enlaces 1 y 7. (Figura 1.9) Los sustituyentes situados en las posiciones X pueden aumentar el volumen barrido en el movimiento e impedir la transición.

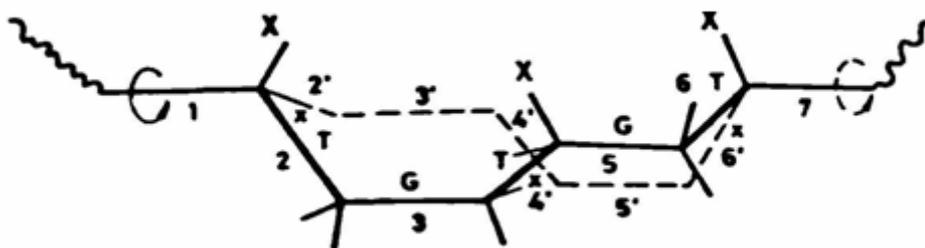


Figura 1.9 Representación esquemática del modelo de transición conformacional propuesto por Schatzki.

Modelo Boyer [40]

El movimiento de biela-manivela lo describen 3 átomos de carbono. La conjunción de los estados inicial y final puede visualizarse como un anillo de ciclohexano sustituido. Los sustituyentes ecuatoriales de los enlaces 1 y 5 son paralelos y aproximadamente colineales. Sin embargo, no es posible una completa colinealidad sin que los estados inicial y final se hallen forzados. En principio se puede suponer que este cambio conformacional tiene una energía de activación mayor que el modelo anterior debido a la distorsión de las longitudes y ángulos de enlace que mantienen la colinealidad. Sin embargo, dado que el número de átomos que intervienen es menor, las interferencias intermoleculares pueden ser menores y globalmente la energía de activación puede ser más favorable que en el modelo de Schatzki (figura 1.10).

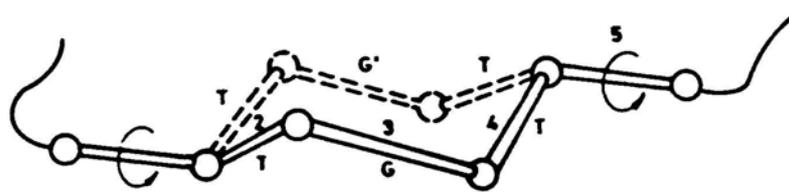


Figura 1.10 Representación esquemática del modelo de transición conformacional propuesto por Boyer

Modelo de Boyd [18]

Boyd calculó las energías conformacionales de los modelos de Schatzki y Boyer y obtuvo que en el primer modelo, la energía de activación no es excesivamente elevada porque no implica cambios conformacionales entre los enlaces 2 al 6, los cuales

mantienen su conformación $TGTG'T$, pero debido a la rigidez de dichos enlaces, el volumen barrido, que permite que la transición tenga lugar, es elevado. En el modelo de Boyer, la rotación completa alrededor de los enlaces 1,5 en el movimiento biela-manivela implica una barrera de potencial doble con un mínimo intermedio. El movimiento interno asociado con la primera barrera es el movimiento de flip-flop de las conformaciones $G'TG'---ETE---G'TG$ que requiere poco volumen y no se ve afectada por la presencia de la matriz vítrea. El movimiento asociado con la otra barrera incluye el cambio conformacional $TE^*TGTET---TTTGTG'T$ y requiere un mayor volumen por lo que se ve afectado por la matriz, es decir que la rotación completa propuesta por Boyer es también energéticamente desfavorable.

Estos resultados condujeron a Boyd a proponer un nuevo modelo conformacional muy próximo al modelo Boyer en el que participan el mismo número de enlaces, pero el movimiento se modifica de modo que cumplan todos los requisitos respecto a las barreras intra e intermoleculares (figura 1.11(a) y 1.11(b)).

Una secuencia conformacional donde todos los enlaces son trans (TTTT) forman una cadena coplanar en zig-zag; si en dicha secuencia se introduce un grupo conformacional $G'TG'$ se produce el abandono del plano de parte de la secuencia, formando una porción paralela pero no coplanar que se sitúa por encima o por debajo del plano inicial. Esta entidad conformacional ($G'TG'$) se conoce como pliegue (kink).

La interconversión de las formas gauche $TTTGTG'TTT---TTTG'TGTTT$ precisa una energía de activación baja y además el volumen barrido es adecuado para que la transición tenga lugar.

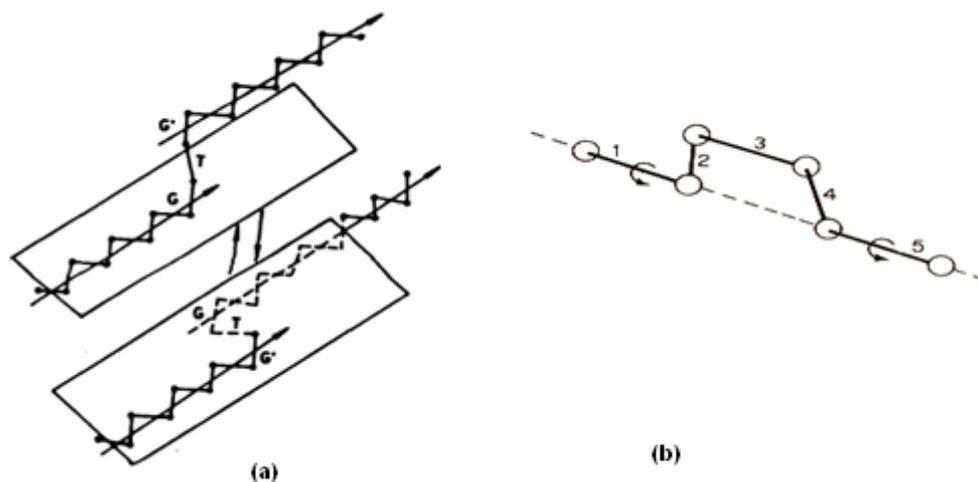


Figura 1.11 Representación esquemática del modelo de transición conformacional propuesto por Boyd.

1.3.2 RELAJACIÓN β

Los resultados obtenidos por diversos autores [19,41-56] llegan incluso a cuestionarse la existencia de esta relajación y en otros casos se propone esta relajación como la transición vítrea de la zona amorfa.

Los polietilenos lineales presentan una zona de pérdidas mecánicas que algunos autores asocian a la relajación β , si bien se supone que la existencia de dicha relajación depende de la historia térmica de las muestras. Pechhold [48] e Illera [43] observan un débil codo que lo atribuyen a la relajación β cuando estudian muestras de polietileno cristalizadas a partir del fundido y de alto peso molecular, mediante medidas mecánicas en el péndulo de torsión. En este tipo de medidas mecánicas, Matsuoka [47] observa la relajación β alrededor de -30°C para muestras de medio y alto peso molecular, desapareciendo con el templado para muestras de peso molecular medio. Cooper y McCrum [49] han estudiado la relajación β para muestras de alto peso molecular y observan que la intensidad de dicha relajación es muy sensible al procedimiento de cristalización. Boyd [19], en medidas dieléctricas, no encuentra esta relajación para los polietilenos lineales. Así dado que esta relajación no se obtiene siempre para cualquier muestra de polietileno lineal su existencia no ha sido plenamente aceptada.

Como contraste, los polietilenos ramificados presentan una relajación intensa y bien definida. Otros autores [19,53], realizando medidas mecánicas y dieléctricas, han encontrado que la intensidad de la relajación β está aparentemente relacionada con la ramificación y el contenido amorfo, lo cual les ha inducido a proponer, por una parte, que el movimiento molecular que da origen a esta relajación es el inicio de un movimiento de difusión de los puntos de la cadena principal con ramificación y, por otra, que la relajación β es la transición vítrea del polietileno.

Boyer [51] y Simha [52] suponen que la relajación β está asociada a la transición vítrea de temperatura más alta $T_g(U)$. Esta transición es similar a la transición vítrea convencional situada a temperaturas más bajas, pero implica un movimiento cooperativo de segmentos que están sometidos a tensión tales como las moléculas enlazantes entre laminillas y segmentos moleculares que emergen de los cristales (loose loops). El valor de $T_g(U)$ deberá aumentar con la cristalinidad y coincidir con la temperatura de la transición vítrea para el compuesto totalmente amorfo. Contradictoriamente, los resultados de Neilsen [42] y Wolj [41] muestran que la posición de la relajación β no varía al variar el grado de cristalinidad hecho que está en contradicción con las hipótesis de Boyer [51].

Mandelkern [50,56] asocia dicha relajación con el movimiento desordenado de las unidades de las cadenas moleculares situadas en la región interfacial de los polímeros semicristalinos. La observación de esta relajación supone la presencia de material cristalino y no cristalino con suficiente contenido interfacial.

1.3.3 RELAJACION α

Se han publicado numerosos trabajos [8,19,23,24,27,34,41,45,46,57-84] sobre la zona de relajación α de polietilenos de distinta naturaleza (lineales, ramificados, dorados, oxidados, irradiados, etc), con muestras cristalizadas a partir del polímero en disolución o del polímero fundido, empleando técnicas físicoquímicas distintas [19,24,27,34,41,58-68]. Se trata de una zona de relajación compleja formada por dos, tres o incluso más relajaciones. De forma general todos los autores concluyen que esta zona de relajación es debida a movimientos de las unidades de las cadenas que forman parte de de la zona cristalina del polietileno. Incluso se ha supuesto la existencia de una relajación α' a temperaturas más bajas. Sin embargo esta relajación no está universalmente aceptada. De hecho en algunos trabajos [19,66,70] se considera como una asimetría de la relajación principal y no se ha formulado una hipótesis definida respecto a si son las condiciones de cristalización o la estructura de la cadena los factores determinantes de la relajación α' . Como consecuencia de la complejidad de la zona de relajación α los modelos propuestos para describir los movimientos moleculares que dan origen a estas relajaciones es un tema controvertido.

Boyd [85] supone que dicha zona de relajación mecánica requiere la presencia de la fase cristalina pero también interviene la fase amorfa.

Crissman [86] observa que en los cristales de parafina perfectos, donde no hay zonas amorfas, la relajación mecánica α no se produce.

McCrum [87] propone que, para que la relajación mecánica α tenga lugar, es necesario que se produzca algún movimiento tipo rotación—traslación, como los propuestos para la relajación α dieléctrica, lo que conduciría a asignar el mismo origen molecular a las relajaciones α dieléctrica y mecánica. Pero, en última instancia, la deformación de las cadenas que enlazan las laminillas cristalinas (tie chain), los flecos (loops) y los pliegues (folds), es lo que pone de manifiesto el movimiento del cristal en el proceso mecánico.

Los modelos propuestos para representar la relajación α dieléctrica son:

□ **Modelo de defectos localizados propuesto por Reneker [88]**

En este modelo se supone que, en los cristales de polietileno, existen en equilibrio o se pueden inducir puntos con defectos estables en las cadenas moleculares. Estos defectos se pueden activar térmicamente y moverse o saltar a través del cristal. Este movimiento de los defectos a lo largo de la cadena molecular puede dar lugar al proceso de relajación. Los defectos en la cadena molecular pueden ser

- Defectos conformacionales propuestos por Pechhold [74]. Se deben a la presencia de una conformación gauche en una secuencia conformacional trans (TTGTGTT). El anillo (kink) forma la secuencia TTGTG'TT con su imagen especular y puede orientarse de izquierda a derecha (GTG' — G'TG) y se mueve traslacionalmente, sin embargo, la rotación-traslación de este anillo no da lugar a la rotación y translación neta de la cadena entera por lo que puede considerarse como un fenómeno local.

- Bucles localizados de 180°C en el plano en zig-zag que forman una cadena molecular con respecto a otra cadena tal como propone Reneker [88]. El efecto del bucle es un acortamiento de una unidad de CH₂, pero no da lugar a la translación de la cadena.

Dado que los defectos pueden crearse al aumentar la temperatura, es de esperar que la intensidad de la relajación asociada a este movimiento aumente con la temperatura. Sin embargo este no es el resultado obtenido por otros autores [19,68,89,90,91], la intensidad de la relajación disminuye al aumentar la temperatura y la frecuencia.

□ **Modelo de Rotación-Traslación rígida (RT).**

Este modelo está basado en los trabajos realizados por Meakins [92] acerca del comportamiento dieléctrico de los cristales de parafinas con cetonas, éteres o ésteres de cadenas moleculares largas disueltas como impurezas. Meakins propone que el movimiento molecular que da origen a la relajación α dieléctrica que presentan tales parafinas, implica la rotación de 180°C de la cadena molecular de las cetonas, éteres o ésteres alrededor del eje de dicha cadena y la translación de un grupo -CH₂- cuando la cadena vuelve a su posición original (figura 1.12). Este modelo es consistente con el aumento de la energía de activación al aumentar la longitud de la cadena.

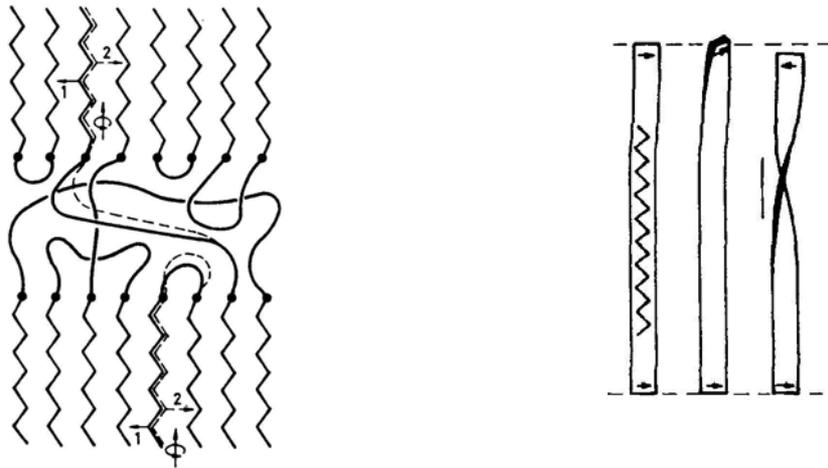


Figura 1.12 Representación esquemática del modelo de rotación-traslación rígida

C) Modelo de Rotación-traslación con pliegue (RT—T).

Tuijnman [93,94] y Hoffman [23] encontraron que para las parafinas con longitudes mayores que las estudiadas por Meakins, la energía de activación no depende de la longitud de la cadena. Ante estos resultados estos autores [23,93,94] proponen que, para los polietilenos y las parafinas de gran longitud de cadena, el movimiento que da lugar a la relajación dieléctrica es la rotación de la cadena, pero no completamente rígida como en el caso anterior, sino más bien, como una torsión interna de la cadena que acompaña al movimiento de rotación-traslación (figura 1.13). Este modelo se asemeja al modelo de defectos localizados si bien difiere fundamentalmente en la longitud del pliegue y en el modo de propagación.

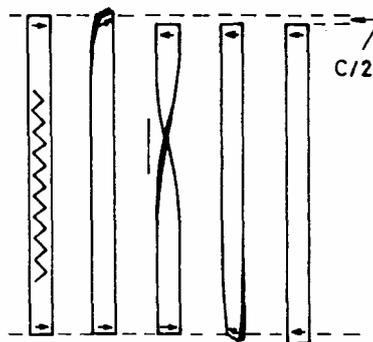


Figura 1.13 Representación esquemática del modelo de Rotación-Traslación con pliegue (RT-T)

□ **Modelo de Rotación-Traslación con pliegue en torsión (RT—TT).**

Por otra parte en el modelo de rotación—traslación torsión es de esperar que todos los carbonilos cristalinos participen en la relajación, mientras que en el modelo de defectos localizados pueden sólo ocasionalmente incorporarse a la región defectuosa y así cada carbonilo puede no contribuir plenamente a la reorientación y por tanto al valor de la intensidad de la relajación.

Este modelo representa una modificación del modelo de rotación—traslación en el que el pliegue está producido por defectos conformacionales, tales como los descritos en el modelo de Pechhold (74), es decir, se trata de la presencia de una configuración gauche en medio de una secuencia trans. En este modelo la región doblada es muy pequeña pero el defecto puede trasladarse a grandes distancias. La energía de activación estará formada por dos contribuciones, una de carácter intramolecular debida a la torsión que produce el defecto conformacional anteriormente descrito y otra contribución de carácter intramolecular debida a la rotación-traslación de la cadena. En la figura 1.14 se representa el defecto conformacional así como su rotación a lo largo de la cadena.

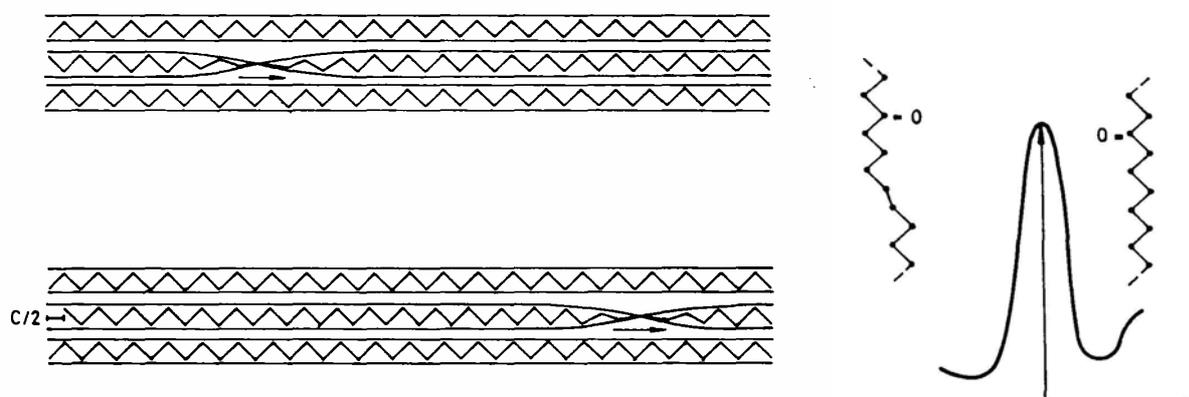


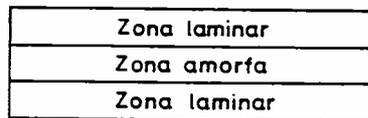
Figura 1.14 Representación esquemática del modelo de Rotación-Traslación con pliegue en torsión (RT-TT)

- Otras interpretaciones moleculares para la relajación α del polietileno las formulan Takayanagi [95] que sugiere que los movimientos moleculares se sitúan en las lamelas y pueden ser de dos tipos: movimientos traslacionales a lo largo del eje de la cadena y oscilaciones torsionales locales alrededor del eje de la cadena. Por otra parte, Pechold, Blasenbrey y Woerner [96] proponen que la relajación α del polietileno está asociada a movimientos de defectos de la celda cristalina.

Stachurki y Ward [82] realizaron, en esta línea, estudios mecánicos sobre el polietileno estirado y templado. Prepararon muestras en las cuales los ejes cristalinicos están alineados y las laminillas están dispuestas tal como representa el esquema de la figura. Estos autores proponen que el movimiento que da origen a la relajación α es el proceso de cizalla que tiene lugar entre dos laminillas cristalinicas unidas por una zona interlaminar, tal como se representa esquemáticamente en la figura 1.15.

Otras interpretaciones moleculares para la relajación α del polietileno las formulan Takayanagi que sugiere que los movimientos moleculares se producen en las laminillas. Estos pueden ser de dos tipos: movimientos traslacionales a lo largo del eje de la cadena y oscilaciones torsionales locales alrededor del eje de la cadena.

(A) Sin deformar



(B) Deformado

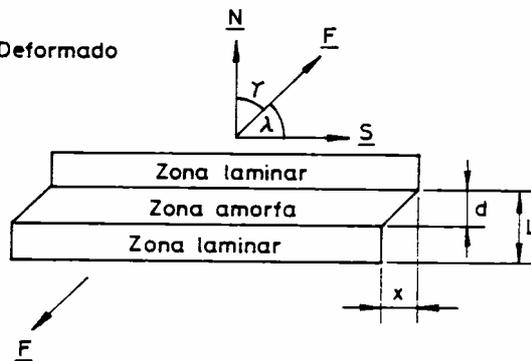


Figura 1.15 Representación esquemática del movimiento propuesto por Stachurki y Ward para la relajación α_{II} mecánica.

1.4 BLENIDAS DE POLIETILENOS

1.4.1 CONCEPTOS Y DEFINICIONES

La obtención de nuevos materiales cuyas propiedades pudieran mejorar la utilidad de los homopolímeros comerciales fue, y sigue siendo, el motivo que activa la investigación sobre las blendas de polímeros. Actualmente debemos sumar a ello, el impulso de las políticas de protección medioambiental que estudian el aprovechamiento de los residuos generados por el uso extensivo de los plásticos. Dadas las confusiones terminológicas que pudieran aparecer, es interesante analizar el concepto de blenda y otras mezclas similares.

La definición general de blenda que encontramos en las publicaciones científicas [97] [98][99] atiende, tanto a su origen en la formación del producto, como a la estructura resultante de dicha mezcla en la que se tiene en cuenta propiedades como la miscibilidad y compatibilidad.

Partimos de la base que la blenda de polímeros es una mezcla de al menos dos polímeros o copolímeros. Esta mezcla se ha producido a partir de distintos procesos como del estado fundido, desde el precipitado en un disolvente común, etc. Este mezclado no supone la formación de enlaces químicos entre los componentes. Definido el sistema de obtención se excluye del concepto de blenda a los copolímeros de injerto, los copolímeros de bloque, las IPNs (Interpenetrating Polymer Networks) y los copolímeros entrecruzados. No obstante dado que presentan similitudes físicas, como su carácter heterogéneo, en ocasiones también se les considera como típicas blendas de polímero.

La **compatibilidad** es un concepto utilitario que se aplica a aquellas mezclas de polímero que se observan homogéneas a la vista y que frecuentemente mejoran las propiedades físicas de los polímeros constituyentes, por lo que son comercialmente atractivas. Algunos autores consideran como polímeros compatibles a aquellas mezclas de polímeros que no presentan signos considerables de separación de fases al ser mezclados [100].

La **miscibilidad** se define en términos de equilibrio termodinámico ya que se valora la energía libre de mezcla ΔG_m , que viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

donde ΔH_m y ΔS_m son la entalpía y la entropía de mezcla respectivamente, y T es la temperatura de equilibrio.

Una característica propia de los sistemas poliméricos es que la entropía de mezcla de dos polímeros suele ser pequeña, debido a restricciones impuestas por la conectividad de las largas cadenas de los polímeros. Así pues, los valores de ΔG_m son semejantes o se consideran como el calor de mezcla ΔH_m . Por ello si la blenda es

- **miscible:** $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$ (energía libre de mezcla negativa).
- **inmiscible:** $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$ (energía libre de mezcla positiva)

Para que en una mezcla se cumpla la condición de que la energía libre sea negativa es necesario que el coeficiente de interacción binario polímero-polímero sea negativo. Las contribuciones a dicho coeficiente son tres: fuerzas de dispersión, volumen libre e interacciones específicas. Cuando se representa la variación del coeficiente binario de interacción en función de la temperatura se dice que la mezcla es miscible cuando la temperatura es intermedia entre los valores críticos superior e inferior. Si se calienta cerca de la temperatura crítica de disolución inferior, la miscibilidad desaparece. Por este motivo el estado de miscibilidad del producto final depende de la cinética de separación de fase durante el proceso posterior de enfriamiento. La velocidad de consecución del equilibrio termodinámico depende, entre otros factores, del coeficiente de interacción (como fuerza termodinámica) y de la difusividad.

Las blendas miscibles también se pueden definir como aquellas que presentan homogeneidad a nivel molecular [100].

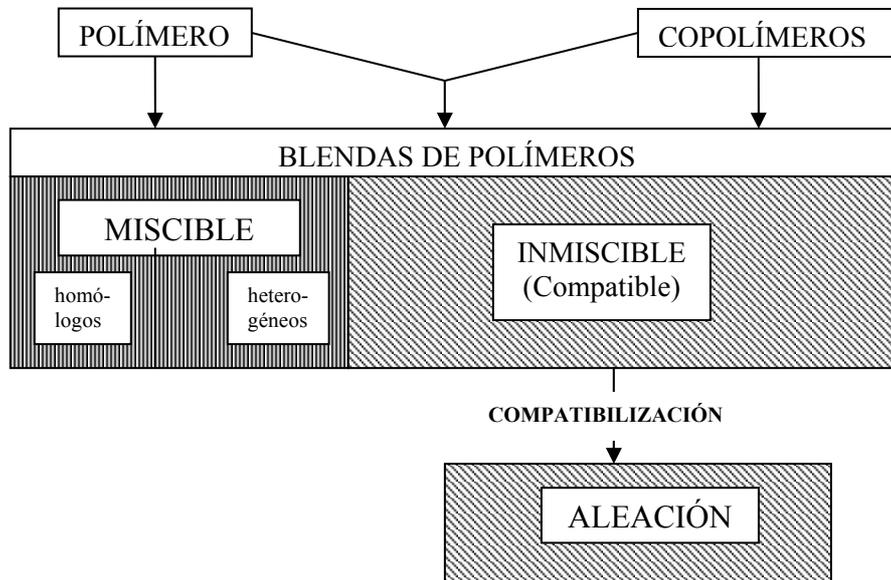
La compatibilidad y miscibilidad de un polímero están relacionadas, ya que si una blenda no presenta evidencia de separación de fases y posee propiedades deseables, será porque, en mayor o menor medida, presenta homogeneidad microscópica.

No obstante se observa que, aunque la mayoría de los polímeros no son miscibles a nivel molecular, sin embargo podemos encontrar compatibilidad, en distintos grados, en dichas mezclas.

Como una subclase de blendas se pueden catalogar a las **aleaciones de polímero**. Se definen como blendas inmiscibles que han sido modificadas interfacial y/o morfológicamente mediante un compatibilizante. Virtualmente todas aquellas blendas de altas prestaciones son aleaciones. Se pueden dividir en dos categorías:

- Aquellas en las que la parte moldeada no presenta ni rayado ni línea de soldadura lábil pues la compatibilización ha generado una dispersión muy fina.
- Aquellas a las que se añade un compatibilizante para facilitar una morfología deseada en el siguiente paso del proceso.

En el esquema siguiente [98] se indica las interrelaciones entre los conceptos definidos anteriormente.



Dado el desarrollo y conocimiento actual del mundo de las blendas se puede afirmar que la mayoría de ellas corresponde a sistemas heterogéneos en las que los componentes originales presentan incompatibilidad, conservando de forma parcial sus propiedades individuales.

1.4.2 BLENDS DE POLIOLEFINAS

Desde el punto de vista comercial los polímeros semicristalinos son de gran importancia y entre ellos los polietilenos constituyen el 35 % del mercado. Se conocen las primeras patentes de estas blendas desde los años 60 y desde entonces se han registrado más de un centenar de ellas. Si bien la mayoría de estas blendas corresponden a sistemas polietileno-polipropileno, sin embargo fueron las blendas de polietilenos HDPE/LDPE las que primero se ensayaron. Otro gran número de patentes lo constituyen las blendas de poliolefinas con otros polímeros, tales como el poliestireno, el policloruro de vinilo, los policarbonatos, los elastómeros y las poliamidas.

Las características que hacen atractivas a las poliolefinas para la formación de blendas son sus propiedades dieléctricas, repelencia al agua, apolaridad y altas viscosidades del

fundido. Las blendas obtenidas tienen dichas propiedades, o las mejoran, y a su vez se consideran como productos adecuados a las necesidades comerciales.

En este trabajo se estudia el caso concreto de las blendas de LLDPE-LDPE. Es sabido que el LLDPE es un copolímero del etileno y una α -olefina, con ramificación de cadena corta, que se usa de forma generalizada como film de empaquetamiento debido a sus excelentes propiedades mecánicas. La formación de una blanda por adición de LDPE mejora las dificultades observadas en el procesado de extrusión y también mejora las propiedades ópticas del film soplado [101-103]

Las propiedades de las blendas de los polímeros semicristalinos dependen en gran medida de la cristalinidad y de la morfología cristalina.

La mayoría de blendas de polímeros semicristalinos muestran, a nivel molecular, separación de fase térmicamente inducida, debido a las diferencias en las cinéticas de cristalización. Por debajo de la temperatura de fusión, durante el enfriamiento, uno o más componentes pueden separarse de la mezcla como fase cristalina pura, aunque fundidos los componentes sean compatibles. Se observa que cuando las blendas presentan separación de fases apenas se modifican.

En algunos casos, los componentes de la blanda pueden cocrystalizar, así las cadenas de un componente cristalizan en la lamela de otro componente. Las propiedades físicas y térmicas de los componentes de la blanda quedan afectadas por la extensión de la cocrystalización. Dichas blendas muestran valores intermedios de temperaturas de cristalización, puntos de fusión y cristalinidad respecto los componentes individuales.

Hay numerosos estudios sobre la morfología y cristalización de las blendas de LDPE-LLDPE (producido por catalizadores Ziegler-Natta) [102-108] y de esta bibliografía se puede formular las siguientes conclusiones:

- La velocidad de cristalización de las blendas influye en el grado de la fase de segregación y cocrystalización [103]
- La historia térmica influye en la microestructura, pues se supone la existencia de una estructura intermedia metaestable que se observa como un hombro en los termogramas DSC para blendas de LDPE-LLDPE en el primer calentamiento, que se sustituyen por un pico si se realiza un calentamiento adicional. Dicha estructura intermedia se atribuye a un enmarañamiento de las cadenas de PE. [107]

- Las temperaturas de los puntos de fusión y cristalización de cada componente pueden variar con la composición. Así el punto de fusión del cristal de LLDPE disminuye al aumentar la presencia de LDPE. Lo mismo se encuentra en la evolución del punto de cristalización del cristal de LLDPE. Sin embargo para el cristal de LDPE la temperatura siempre es constante sea cual sea la composición. Esto indica que en la zona de temperaturas donde el componente LDPE cristaliza o funde, el componente LLDPE ya está cristalizado. [105]
- La cristalización del LLDPE desde el estado fundido genera esferulitas de volumen lleno en cuyo interior cristaliza el LDPE. [105-110] Ello conducirá a una leve depresión del punto de fusión del LLDPE pero virtualmente no tendrá efecto en el del LDPE. En este tipo de blendas la cristalinidad total se encontró que era independiente de la composición. Sin embargo, hay constancia de que los radios de la esferulita eran 50% más grandes que lo que predecía el principio de aditividad.
- La miscibilidad de las blendas depende, en gran medida, de la composición y de la temperatura de procesado [103]. Cuando se realiza un “quenching” rápido aparecen dos fases distintas, una atribuida al LDPE y otra al LLDPE. Si se realiza un enfriamiento lento se observa una endoterma de fusión adicional que sugiere la existencia de una fase miscible. Dichos autores también observan para estas blendas una compatibilidad respecto de sus propiedades mecánicas.
- En la zona amorfa de las mezclas de LDPE y LLDPE (producido por catálisis de metaloceno) [111] ambos polímeros son miscibles mientras que se excluyen entre sí durante la cristalización.

Estudios calorimétricos

Los estudios calorimétricos de estas blendas muestran [105,108] que:

- Los LLDPE con diferentes comonómeros (octeno, hexeno y buteno) exhiben comportamiento complejo en la fusión con multiendotermas. Los puntos de fusión son independientes de las densidades. Presentan:
 - ❖ Un pico a alta temperatura (120-124°C) que se atribuye a la lamela con mayor espesor formada con cadenas moleculares que contiene poca o ninguna ramificación. En todos los casos este punto de fusión superior varía con la composición de la blanda. La explicación a la variación del pico superior

podría ser debida a la limitada miscibilidad del componente del LDPE con las cadenas lineales del LLDPE.

- ❖ Un pico a baja temperatura (106-110 °C) que se atribuye a la lamela con menor espesor, formada con cadenas moleculares con una determinada cantidad de ramificaciones incorporadas a la cadena del polímero. Este pico de fusión inferior no se modifica con la composición de la blenda.
- El LDPE se caracteriza por tener un pico de fusión en el rango de 106-112 °C. Este pico de fusión o cristalización no varía con la composición de la blenda. Como se ha visto anteriormente, se interpreta suponiendo que en el rango de temperaturas en donde el componente LDPE cristaliza o funde, el componente LLDPE está ya cristalizado.
- Las blendas de LDPE/LLDPE se caracterizan por múltiples endotermas de fusión. Las endotermas de fusión de los dos cristales de LLDPE son más evidentes en las bajas composiciones (25/75; 50/50). Puesto que el pico de fusión del LDPE se presenta en el dominio del pico, a baja temperatura, de fusión del LLDPE, dificulta la identificación de cada componente de la blenda. Cuando la composición de LDPE aumenta en las blendas, el pico de fusión más alto del LLDPE se desdobra y genera un tercer pico. La presencia de este pico depende de la velocidad de enfriamiento (a mayor velocidad mayor desdoble) así como del tipo de α -olefina que forma el LLDPE. El origen de este tercer pico se atribuyó a un proceso de cocrystalización.

Estudios mecánicos

En un estudio de las propiedades mecánicas del LLDPE con una pequeña proporción de LDPE [112] se observan variaciones en las propiedades mecánicas:

- El módulo E' es mayor en la blenda (2,5%LDPE) que en el LLDPE.
- En la representación de $\tan \delta - \text{Temp}$, en el LDPE aparece una relajación α a 77°C y en el LLDPE y la blenda (2,5%LDPE) aparece entre -33°C y 47°C (pico $\alpha - \beta$).
- La forma de la curva de $\tan \delta$ para la blenda (2,5%LDPE) difiere bastante de la del LLDPE puro.

En un trabajo de Kyu, T et al.[105] se representan los valores de E' , E'' y $\tan \delta$ en función de la temperatura obteniéndose los siguientes resultados:

En la región γ de la representación de E'' , el pico del LLDPE es más intenso que el del LDPE y de la blenda del 50% es de valor intermedio. Para la representación de $\tan\delta$ también el pico del LLDPE es más alto que el del LDPE. De acuerdo con los estudios de LAM raman y SAXS, el espesor lamelar para el LLDPE es más grande que para el LDPE. La intensidad del pico γ ha sido relacionada con las regiones defectuosas en el interior de la lamela y por este motivo puede existir controversia [113] entre la evidencia experimental y la interpretación molecular.

En la zona de relajación β esta tendencia se invierte y la magnitud del pico es mayor para el LDPE que para el LLDPE. En esta región la conducta de la blenda se asemeja a la del LLDPE. Este proceso β se debe principalmente al movimiento de la cadena amorfa en la vecindad de los puntos de ramificación, por lo que parece que la evidencia experimental se explica porque el componente LDPE tiene más ramificaciones de cadena corta y más ramificaciones de cadena larga que el LLDPE [113]. Se sabe que el pico β depende del contenido de etileno de tal manera que se desplaza a más altas temperaturas con el aumento de su contenido. Además se asocia el proceso β con la zona de transición entre las fases cristalinas y amorfas [114]. Puesto que las ramificaciones están excluidas de los cristales, ellas permanecen predominantemente en esa región de transición y por eso se podría esperar que su contribución aumentara con el grado de ramificación.

En la zona de la relajación α , la temperatura a la que se presenta la relajación para el LLDPE es mayor que para el LDPE. El comportamiento de las blendas a elevadas temperaturas coincide con la del LDPE. Recientes medidas isotérmicas de birrefringencia dinámica muestran que la región α del LLDPE se puede dissociar en dos procesos α_1 y α_2 atribuidos a la reorientación del cristal intralamelar y a movimientos de las cadenas intracristalinas, respectivamente.

1.5 DEGRADACIÓN AMBIENTAL O WEATHERING

1.5.1 GENERALIDADES SOBRE LA DEGRADACIÓN EN POLÍMEROS

Los materiales orgánicos, por su propia naturaleza, tiene una mayor afinidad para participar como reactivos en determinadas reacciones químicas y perder a lo largo del tiempo sus propiedades, tanto físicas como químicas.

Desde el punto de vista de los materiales formados por macromoléculas sintéticas el término degradación se utiliza, según W.Schnabel [115], para:

“señalar los cambios en las propiedades físicas causadas por las reacciones químicas que implican la ruptura de enlaces en la cadena principal o en los grupos laterales de las macromoléculas.”

En el polímero estas reacciones químicas pueden afectar a la cadena principal y a las cadenas laterales. Producen cambios en la morfología y la estructura química y conducen a una reducción del peso molecular, a una disminución en la longitud de la cadena etc.

La degradación de un material es un proceso complejo, causado por la escisión de determinados enlaces químicos. Para su estudio se suele clasificar en función del modo como se lleva a cabo la escisión de los enlaces que inician la degradación. Sin embargo hay que tener en cuenta que estos procesos difícilmente son puros y se producen de forma aislada. En la mayoría de los casos, actúan conjuntamente varios procesos degradativos a la vez.

Según el modo de iniciación de los procesos de degradación, estos se subdividen en:

- ❖ Degradación Química
- ❖ Degradación Térmica
- ❖ Degradación Biológica
- ❖ Degradación Mecánica
- ❖ Fotodegradación
- ❖ Degradación por radiación
- ❖ Degradación ambiental o weathering

Degradación química

Se trata de un tipo de degradación inducida por la influencia de agentes químicos exclusivamente (ácidos, disolventes, gases reactivos etc.). Este modo de iniciación del proceso de degradación necesita una energía de activación muy alta, por lo que generalmente solo se observan grados de conversión significativos si el proceso se produce a temperaturas elevadas.

Degradación térmica

Cuando un polímero se somete a temperaturas elevadas se producen cambios químicos en el propio material sin que necesariamente esté implicado otro compuesto.

Sin embargo, suelen ser los aditivos o impurezas presentes en el material las que se descomponen por efecto de la temperatura y reaccionan con la matriz. Se puede considerar generalmente que la degradación es Termoquímica porque en muy pocas ocasiones se trata de un proceso químico o térmicamente puro.

Degradación biológica

Este tipo de degradación también está relacionada con la degradación química. Los microorganismos producen una gran variedad de enzimas que son capaces de reaccionar tanto con los polímeros naturales como sintéticos. El ataque enzimático es un proceso químico inducido por los microorganismos para obtener alimento. El material polimérico sirve como fuente para la obtención de carbono. Sin embargo, el ataque microbiano sólo se produce en determinados rangos de temperaturas, para temperaturas superiores a 70°C, por lo que este tipo de proceso de degradación es muy poco frecuente.

Degradación mecánica

La degradación iniciada mecánicamente hace referencia a los efectos macroscópicos que producen las fuerzas de cizalla. Al aplicar una tensión suficientemente elevada al material polimérico, se pueden producir rupturas en los enlaces de las cadenas moleculares que inician las reacciones de degradación.

Fotodegradación

Se conoce con este nombre a los cambios físicos y químicos causados al irradiar el material polimérico con radiación ultravioleta o visible. Para que el grado de conversión sea realmente significativo y la luz ultravioleta o visible se absorba por el material, debe poseer grupos cromóforos, es decir, grupos capaces de absorber dicha radiación. Estos grupos pueden formar parte de la propia molécula o permanecen en el sustrato en forma de aditivos.

Degradación por radiación

Tanto la radiación electromagnética (Rayos-X, Rayos- γ) como la radiación de partículas (Rayos- α , electrones, neutrones, productos de fisión nuclear etc.) son capaces de generar reactivos intermedios, generalmente iones y radicales libres en el sustrato polimérico que producen alteraciones significativas en la matriz polimérica.

En este caso no es un prerrequisito la existencia de grupos cromóforos como en el caso de la fotodegradación, porque todas las partes de la molécula son susceptibles de interactuar con este tipo de radiación. La extensión y el carácter de los cambios químicos y físicos que se producen dependen de la composición química del material irradiado e indudablemente de la naturaleza de la radiación.

En muchas ocasiones, las reacciones químicas que tienen lugar cuando se somete un determinado material polimérico a este tipo de radiación son reacciones intermoleculares, mediante las cuales el material se entrecruza formando nuevos enlaces entre las macromoléculas individuales. Este proceso puede ser considerado como opuesto a la degradación ya que conduce a un incremento en el tamaño de las macromoléculas.

Degradación ambiental o weathering

Los materiales poliméricos sufren un deterioro cuando están expuestos a la acción de la luz solar (principalmente la luz ultravioleta), en combinación con otros parámetros climáticos como los cambios de temperatura, la humedad ambiental, el viento, la contaminación etc. Este deterioro puede manifestarse superficialmente por modificaciones del color, pérdida de brillo, pero generalmente afecta también a las cadenas moleculares, por lo que se producen modificaciones en las características

mecánicas tales como la resistencia a los golpes y a la rotura, reduciendo con ello estas propiedades iniciales para los que fueron diseñados.

Se trata pues de un ejemplo típico de cooperación de varios modos de degradación que actúan en sinergia para producir la degradación final. Ésta degradación es, por tanto, el resultado de la acción simultánea de la radiación solar (fotodegradación), el oxígeno (degradación química), la temperatura (degradación térmica), viento y erosión por las partículas en suspensión (mecánica).

A continuación se analizarán los factores climáticos responsables de la degradación de polímeros, así como el efecto que dicho proceso provoca sobre los materiales plásticos.

1.5.2 FACTORES CLIMÁTICOS

▲ Radiación total y radiación ultravioleta

- LUZ SOLAR

La luz solar en el espacio extraterrestre emite radiación con una longitud de onda de entre 0,7 y 3000 nm.

Las radiaciones más energéticas (longitudes más cortas) y parte del espectro de la luz infrarroja son absorbidas antes de llegar a la superficie de la Tierra por los constituyentes gaseosos de la atmósfera. En la figura 1.16 se muestra el efecto de las distintas capas atmosféricas en la absorción de la radiación solar. Las longitudes de onda cortas, inferiores a 0,175 μm , son absorbidas por el oxígeno (provocando su disociación) en las capas situadas a 100 Km. sobre el nivel del mar. La radiación entre 0,185 y 0,290 μm son absorbidas por la capa de ozono de la estratosfera, la cual comienza a los 15 Km. sobre el nivel del mar en una latitud media y tiene su mayor densidad entre los 25 y 30 Km. Aunque esta segunda capa posee un espesor mucho menor que la primera capa de oxígeno, su contribución a la absorción de luz ultravioleta es mucho más grande. El dióxido de carbono y las moléculas de agua presentes en las capas más bajas de la atmósfera terrestre pueden absorber parte de la radiación restante, principalmente en el espectro de la luz visible y el infrarrojo.

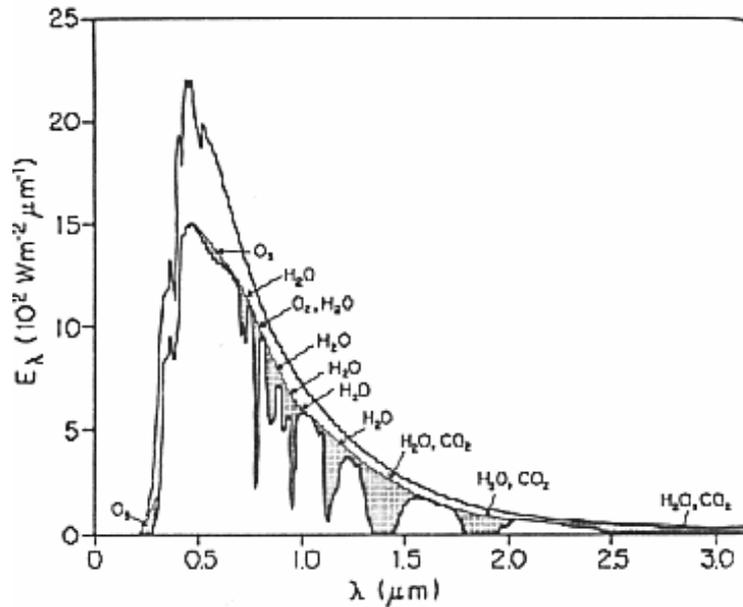


Figura 1.16 Absorción de la radiación solar en la atmósfera

La porción de luz UV que nos llega tiene pues valores entre 290 a 400 nm y es esta parte del espectro la que más influye en la degradación de los plásticos. El espectro visible (400-800 nm) afecta únicamente a las posibles sustancias sensibles que se encuentren en dichos polímeros. La radiación infrarroja (IR) se puede considerar inocua fotoquímicamente pero puede tener efecto termooxidativo en algunos polímeros.



Figura 1.17 Espectro ultravioleta y visible (valores en nm)

La dispersión de la luz solar por interacción con moléculas de aire y partículas de aerosol (gotas de agua, polvo, etc.) en la atmósfera provoca que la luz tenga dos componentes, la directa y la difusa (figura 1.18). La probabilidad de que una determinada longitud de onda sea dispersada es función, según la ley de Rayleigh, de la inversa de la cuarta potencia de la longitud de onda. Así pues, las ondas de menor longitud son las que más probabilidad tienen de ser desviadas de su trayectoria. Esto significa que en un día cubierto, aunque la radiación directa se reduce por absorción, la

fracción de luz UV respecto a la total puede incrementarse, ya que por difusión las longitudes de onda más corta tienen más probabilidad de llegar a la superficie terrestre.

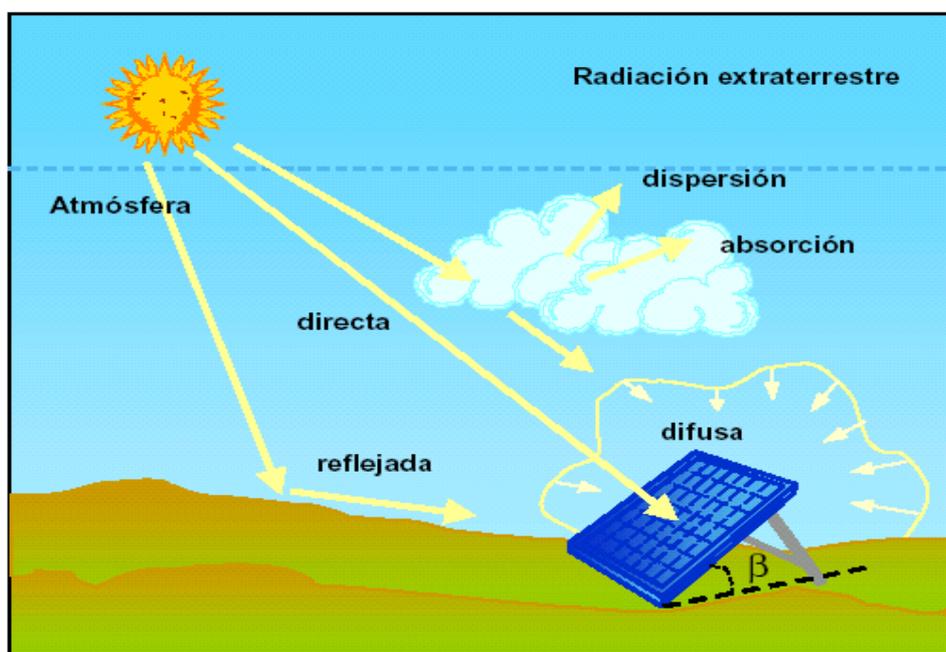


Figura 1.18 Esquema de los tipos de radiación sobre la superficie

La radiación solar está distribuida irregularmente alrededor del mundo debido a variables como la latitud y la época del año, y condiciones atmosféricas como la presencia de nubes o el grado de contaminación. En la figura 1.19 se representa la densidad de radiación solar a lo largo del año para diversas zonas del Hemisferio Norte. A partir de ella se puede deducir que la zona más beneficiada en cuanto a radiación solar global recibida engloba latitudes comprendidas entre 15 – 35° N, decreciendo luego en emplazamientos más próximos al ecuador. Esto se debe a que las nubes presentes a bajas latitudes atenúan en una mayor proporción a la radiación total que a la radiación ultravioleta. Resultados similares pueden aplicarse para el Hemisferio Sur, considerando las diferencias en las estaciones del año.

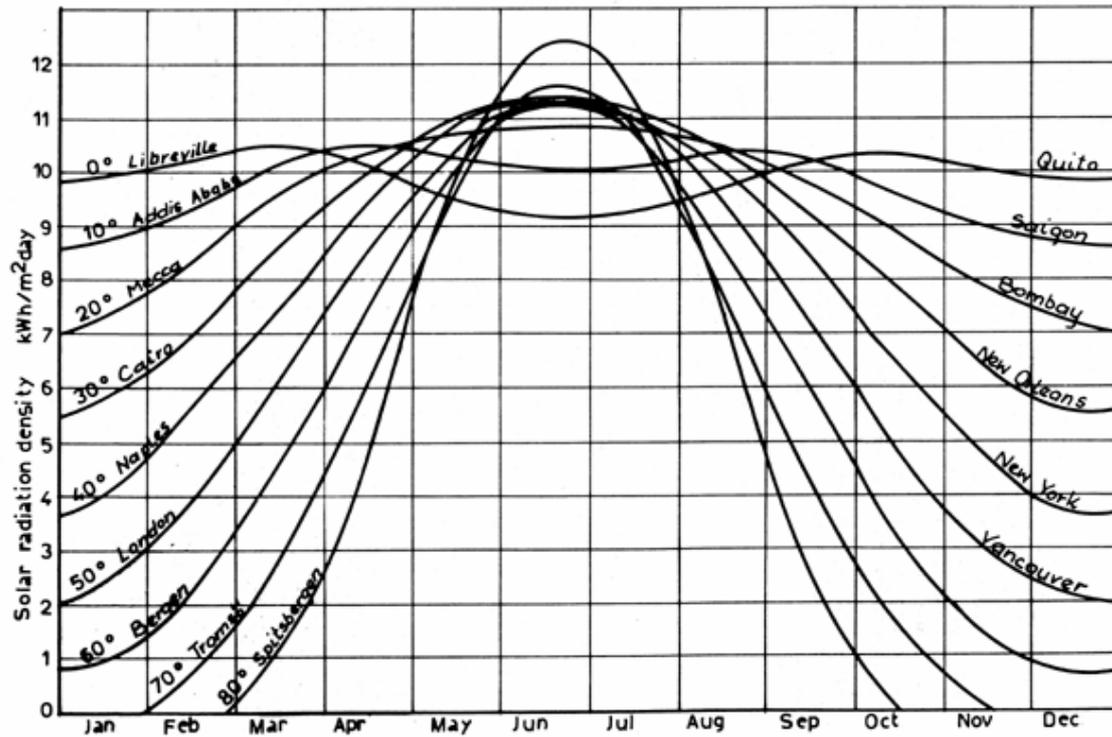


Figura 1.19. Densidad de radiación solar anual ($Kw./m^2$ día) en diversas zonas del Hemisferio Norte

La dosis anual total de radiación UV (inferior a 400nm) se correlaciona bien con la latitud, ya que el proceso de difusión permite que llegue a la superficie de la Tierra la mayor parte de la luz UV que escapa a la acción del ozono. Esto puede comprobarse en la figura 1.20, donde se representa la relación entre la radiación solar relativa UV-A y la latitud para diversas épocas del año en el Hemisferio Norte. Además, en dicha figura se puede observar que la máxima radiación solar recibida se registra en el solsticio de verano, siendo mínima en el solsticio de invierno (en el Hemisferio Sur sería al contrario).

Por otra parte, si se analiza la variación de la intensidad de radiación solar para las diversas longitudes de onda en función de la latitud y la época del año, se puede concluir que cuanto menor es la longitud de onda, más intensas son las variaciones en la radiación recibida respecto a los parámetros considerados.

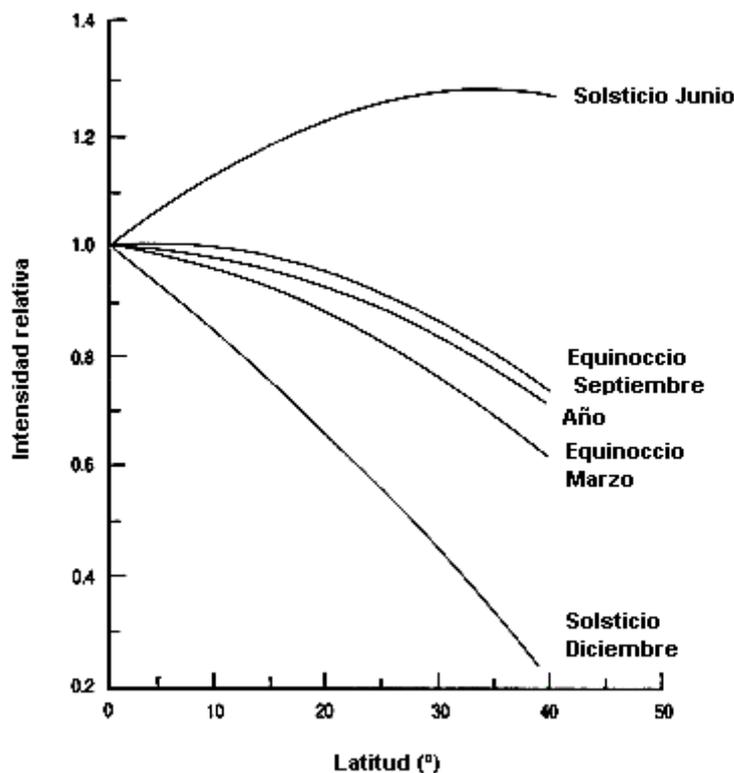


Figura 1.20 Variación estacional y anual en la radiación solar relativa UV-A (340 nm) para diferentes latitudes (fuente: Johnson et al. 1976).

La intensidad de la radiación solar que llega a la Tierra depende de la distancia existente entre nuestro planeta y el Sol. Sabemos que el movimiento de la Tierra provoca una variación de la distancia Tierra – Sol a lo largo del año, siendo máxima en los solsticios y mínima en los equinoccios. Para determinar la posición solar en cada momento deben calcularse los siguientes parámetros:

▪ **Declinación solar.** Es una magnitud variable que se define como el ángulo que forma la línea que une los centros de la Tierra y el Sol con el plano ecuatorial terrestre. Es una medida del movimiento de traslación terrestre y se expresa con la siguiente relación:

$$\delta = 23,45 \sin \left[\frac{360(284 + n)}{365} \right]$$

donde n es el año juliano, es decir, el día 1 de enero es el día 1 y el 31 de diciembre es el día 365 ó 366 si al año es o no bisiesto.

▪ **Ángulo horario.** Se mide sobre el ecuador celeste con origen en el plano vertical que contiene el sur, con signo positivo desde el origen (mediodía verdadero) hacia la puesta del sol y con signo negativo desde la salida del sol hasta el origen. Una

hora corresponde a 15° en ángulo horario. Es una medida del movimiento de rotación de la Tierra y su expresión es la siguiente:

$$\omega_s = \arcsin(-\tan\delta \tan\phi)$$

donde δ es la declinación solar y ϕ es la latitud en grados.

Otro factor que influye en la cantidad de radiación que recibe un cuerpo situado sobre la superficie terrestre es la inclinación de éste respecto a la horizontal. Si se calcula la posición del Sol a lo largo del año, se puede demostrar fácilmente que la máxima irradiación, en iguales condiciones ambientales, se produce sobre un plano inclinado con un ángulo igual al valor de la latitud del lugar en que se esté situado y dirigido hacia el sur.

Al considerar planos inclinados cabe estudiar el efecto del albedo del suelo, que se define como el cociente entre la radiación reflejada y la incidente. Su valor es dispar y en algunos casos es importante su cálculo. Un suelo sin vegetación, por ejemplo, posee un albedo que puede variar entre 0,04 y 0,25 mientras que la nieve fresca tiene un valor entre 0,7 y 0,9.

No obstante, a pesar de la influencia de todos estos factores, la intensidad y la distribución de la radiación total y la radiación UV es, como primera aproximación, una función directa de la posición del Sol, ya que la posición del Sol determina la profundidad de la capa de aire que tiene que atravesar y por tanto, la mayor o menor probabilidad de que sea absorbida o desviada.

- MEDIDA DE LA RADIACIÓN SOLAR

Existe una gran dificultad para determinar los valores de radiación que llega a la superficie de la Tierra de una forma teórica o semiempírica, debido a la gran cantidad de variables que le afectan. Sin embargo, existen en el mercado sistemas capaces de medir la radiación. Las técnicas empleadas son muy diversas, desde la utilización de las horas de sol (modelo de Angstrom) como medida de la radiación total, hasta los modernos aparatos de medida (el piranómetro para radiación total y el radiómetro para el rango de la luz ultravioleta) pasando por la utilización de films sensibles a la luz UV como el polióxido de fenileno (PPO). En todos ellos se analiza una de sus propiedades cuyo valor es función de la cantidad de radiación recibida tras un periodo de exposición.

- **Piranómetro**

El piranómetro (figura 1.21) Es un sistema en el que al incidir la luz sobre elementos sensibles que actúan como termopares mide dicho aumento de temperatura que está relacionado con la intensidad de radiación. Es decir se trata de un detector termométrico que no es selectivo a la distribución espectral de la radiación.

La temperatura es afectada por el viento, lluvia y la radiación térmica radiada hacia el ambiente. Para minimizar este efecto, el detector está protegido por dos cápsulas de cristal. La radiación absorbida está limitada por la transmisión del cristal del que se han elaborado las cápsulas. El desecante previene la aparición de rocío entre cápsulas.

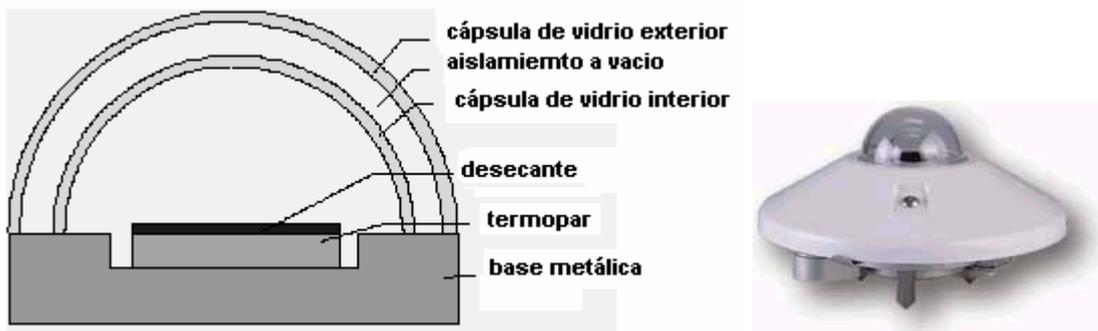


Figura 1.21 Esquema de un piranómetro de KIPP & ZONEN modelo CM-11

- **Radiómetro**

El fundamento del radiómetro (figura 1.22) se basa en la medida de la diferencia de potencial (ddp) creada por la radiación UV que incide en una célula fotoeléctrica de Weston de barrera de selenio insertada en una vitrina de cuarzo. Consta también de un filtro de paso de banda para restringir la longitud de onda y un disco difusor de cuarzo opaco. La ddp depende de la cantidad de luz incidente.

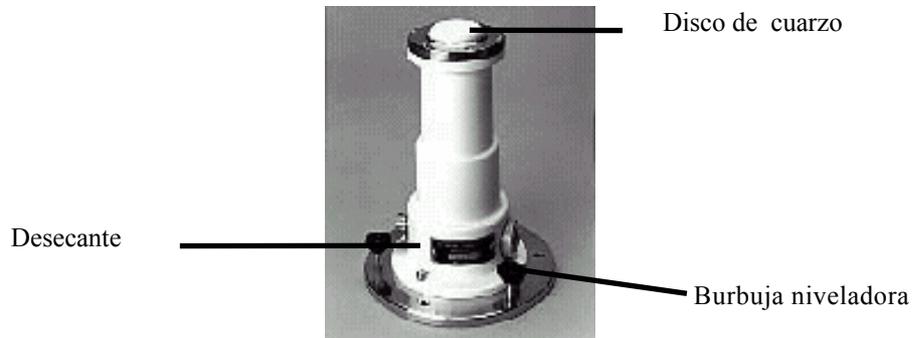


Figura 1.22 Radiómetro ultravioleta de la firma EPLAB modelo TUVR

▲ Temperatura

La temperatura afecta de forma directa o indirecta a los procesos de degradación de los materiales plásticos. Tanto la existencia de elevadas temperaturas ambientales como la presencia de ambientes muy fríos pueden ocasionar alteraciones en los procesos naturales de envejecimiento de los materiales.

Así, los efectos destructivos de la exposición a la luz se aceleran cuando aumenta la temperatura. Aunque la temperatura no afecta a las reacciones fotoquímicas primarias, sí afecta a las reacciones secundarias que suelen ser de naturaleza radicalaria, al mismo tiempo que catalizan la formación de productos que implican directa o indirectamente una merma en las propiedades del plástico. Por otra parte, muchos plásticos se vuelven frágiles a bajas temperaturas, por lo que plásticos sometidos a esfuerzos mecánicos o ubicados en zonas donde el viento pueda arrastrar gran cantidad de partículas sólidas no suelen emplearse en ambientes extremadamente fríos.

La temperatura del aire en la superficie de la Tierra viene determinada por la cantidad de radiación que recibe. Así, la latitud interviene directamente en la temperatura de una zona terrestre, ya que en lugares próximos al ecuador la radiación recibida es máxima y cuanto más nos alejemos de éste, la temperatura decrece. Además, lugares o días con cielos libres de nubes permiten que una mayor proporción de radiación llegue a la superficie terrestre y ésta se caliente, mientras que las mismas condiciones durante la noche permiten que una mayor cantidad de radiación escape y bajen las temperaturas.

La nubosidad atenúa la transmisión de la radiación durante el día y la noche, con lo que las diferencias de temperaturas son menores.

La temperatura de un objeto a la intemperie es mucho mayor que la temperatura del aire que lo envuelve. La diferencia de temperaturas entre el aire y el objeto depende de la intensidad de la radiación, velocidad del viento, forma y color del objeto y la naturaleza del material (capacidad calorífica y conductividad térmica). La figura 1.23 indica la influencia del color del polímero sobre la temperatura superficial del mismo. Aunque los colores más oscuros adquieran una mayor temperatura y por consiguiente una mayor probabilidad de que se desencadenen reacciones de degradación, los colorantes oscuros absorben un mayor rango de longitudes de onda, por lo que protegen en un mayor grado al plástico de la degradación solar.

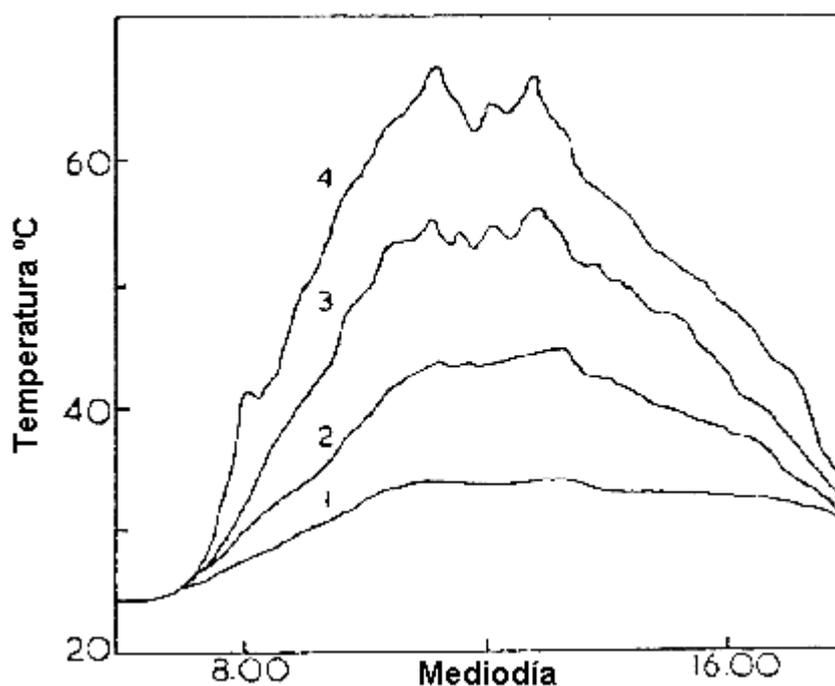


Figura 1.23 Variación de temperatura diaria de diferentes muestras coloreadas de PVC (1. Temperatura del aire; 2. Blanco; 3. Rojo; 4. Negro)

▲ Humedad relativa

La atmósfera posee entre sus componentes una cierta cantidad de agua en estado de vapor. Para medir esta cantidad se suele emplear como parámetro la humedad relativa, que se define como el cociente entre la cantidad de agua existente en un determinado volumen de aire atmosférico y la cantidad de vapor de agua saturado contenido en el

mismo volumen de aire a la misma temperatura. La humedad relativa aumenta con la temperatura, por lo que a mayores temperaturas se puede retener una mayor cantidad de vapor de agua en la atmósfera.

La humedad afecta a los materiales poliméricos en cuanto a que puede condensarse sobre su superficie, ocasionando diversos procesos. Por una parte, origina un efecto lupa de los rayos infrarrojos solares, aumentando la temperatura de la superficie del material provocando las consecuencias descritas en el apartado anterior. Por otro lado, el rocío (agua condensada) está saturado de oxígeno y en su seno existen también otras partículas contaminantes presentes en la atmósfera que pueden ocasionar daños al material. De este modo, el agua no es nociva en sí misma sino como medio de transporte de sustancias presentes en la atmósfera que pueden desencadenar reacciones de oxidación y formación de otros productos cromóforos. Al mismo tiempo, el agua puede arrastrar parte de los aditivos presentes en el plástico, reduciendo sus defensas.

▲ Velocidad y dirección del viento

El efecto del viento sobre los materiales poliméricos es tan beneficioso como perjudicial, por lo que dependiendo de las condiciones prevalecerá uno sobre el otro. El viento provoca un enfriamiento del plástico en tanto que aumenta el flujo de calor por convección y elimina la posible condensación de agua sobre la superficie del mismo, evitando el contacto de sustancias oxidantes. Sin embargo, la acción del viento somete al plástico a agresiones de tipo mecánico, tanto por su propia fuerza como por las partículas sólidas que arrastra, ocasionando grietas microscópicas que hacen aumentar la difusión del oxígeno y otras sustancias oxidantes hacia el interior del polímero.

Por otra parte, las partículas de polvo contenidas en el viento pueden depositarse en la superficie del material, así pueden beneficiar o perjudicar al plástico. El polvo retiene la humedad, por lo que puede catalizar reacciones de oxidación si contiene elementos metálicos o contaminantes. No obstante, las partículas de polvo pueden actuar como protección absorbiendo parte de la radiación incidente sobre el material.

▲ Contaminantes

Los contaminantes volátiles con una mayor presencia en la atmósfera son los compuestos de azufre, amoníaco, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos alifáticos y aromáticos saturados e insaturados, todos ellos con una gran variedad de derivados oxigenados y halogenados, ozono, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Las concentraciones de cada uno de ellos es muy específica y varía mucho en pequeñas distancias (en altura y en distancia a un foco de contaminación). Por otra parte, la presencia de un determinado contaminante puede variar si reacciona con otras sustancias presentes en la atmósfera (efecto sinérgico).

La acción de los contaminantes sobre los materiales poliméricos es muy específica y en algunos casos no se dispone de información acerca de ella, por lo que este tipo de degradación es muy difícil de controlar.

▲ Oxígeno

El oxígeno es el constituyente más importante en la degradación de los materiales plásticos, pues puede provocar la formación de radicales libres, formación de hidroperóxidos, formación de sustancias capaces de absorber la radiación UV, etc. Su acción destructiva se incrementa con la radiación solar, ya que ésta cataliza la aparición del oxígeno singlete que ataca a las moléculas insaturadas. Los estudios de fotodegradación muestran que la acción degradante es máxima en la superficie de la muestra, por lo que se concluye que la fotodegradación depende directamente de la difusión de oxígeno en el seno del polímero.

1.5.3 EXPOSICION AMBIENTAL NATURAL

La primera instalación formal para ensayos de degradación climática en condiciones de intemperie se estableció poco después de 1900 cerca de Miami, Florida. Fue la industria de pinturas la que seleccionó esta área para observar la resistencia práctica de sus productos en condiciones ambientales, ya que se consideraba que el clima subtropical de Florida producía la máxima degradación de las pinturas.

Así pues, el primer ensayo acelerado fue una exposición en tiempo real en condiciones de intemperie en el sur de Florida, 45 grados sur, cara al ecuador.

La industria del plástico, junto a otras, siguió a la industria de pinturas en el envío de muestras a Florida. En el caso de los plásticos, el desarrollo de nuevos polímeros demostró que una sola condición climática no era suficiente como condición de ensayo universal. Un clima caluroso y seco, con bajas temperaturas medias producía efectos diferentes a los causados por el clima húmedo del sur de Florida. Por esta razón, hacia 1950, Arizona se convirtió en el punto de referencia internacional para climas cálidos y secos.

Las condiciones medias del tiempo atmosférico, definidas por la irradiancia solar, temperatura, lluvia, humedad y velocidad del viento a lo largo de un periodo de muchos años, han sido clasificadas en diferentes regiones, conocidas como climas. El mundo posee una gran variedad de climas y cada uno de ellos puede variar de forma significativa la respuesta de los diversos materiales.

Resulta útil identificar los tipos básicos de los climas de la tierra:

Polar

Tropical lluvioso	p. ejem. Florida
Desértico seco	p. ejem. Arizona
Mesotermal húmedo	p. ejem. Europa Occidental
Microtermal húmedo	p. ejem. Europa Central
Altiplánico	p. ejem. China Central

Estos climas están a su vez subdivididos en subclimas. Las variaciones de la temperatura, lluvia, humedad y velocidad del viento requieren una clasificación separada. Dentro de estas variedades existen gran cantidad de factores ambientales locales que pueden producir anomalías en la degradación de los materiales. Estos factores se denominan a menudo microentornos, existiendo solamente en sectores o áreas específicas de un determinado clima. El entorno marino, el entorno polucionado por la industria y zonas sometidas a lluvia ácida son ejemplos de microentornos.

Las estaciones de exposición pueden estar situadas en muy diversos climas, subclimas y, a menudo, en microentornos específicos en todo el mundo. A menudo estas estaciones son instalaciones de exposición para uso propio, operadas por un fabricante que efectúa exposiciones de rutina en las mismas.

En la práctica resulta imposible determinar las características de degradación de los materiales en todos los climas del mundo. Por este motivo, la selección de los climas para los ensayos de exposición ha de basarse en su conocida severidad para la degradación de los materiales y el mercado previsto para el producto.

Cada clase de material es sensible a un grupo específico de parámetros ambientales. En los materiales ferrosos, la humedad, condensaciones y niebla salina pueden producir corrosión. En los plásticos y recubrimientos, la radiación ultravioleta, condensaciones y temperatura pueden iniciar la degradación. De todos modos, cada material es único en su respuesta al clima

Los climas de Phoenix, Arizona y sur de Florida tienen características únicas; el de Phoenix a causa de su elevada radiación y temperatura ambiente anual, y el del sur de Florida por su elevada radiación combinada con intensa pluviosidad y humedad. Estas dos áreas se han convertido en climas de referencia en USA y a nivel internacional para evaluar la durabilidad de los materiales.

Parámetros ambientales

Al ejecutar un programa de exposición, la medición de las diversas condiciones ambientales presentes permite la creación de una base de datos, a partir de la cual se realiza la evaluación una vez concluida la exposición. Entre los parámetros ambientales importantes se incluyen: Radiación, Temperatura, Humedad y Tiempo de mojado.

- *Radiación*

Es sin duda el parámetro más importante, específicamente la radiación ultravioleta (300 - 400 nm).

La radiación recibida por muestras sometidas a exposición directa deberá ser medida con un piranómetro, ya que las muestras “ven” un campo visual de 180 grados y reciben tanto la radiación directa como la difusa. El piranómetro habrá de tener la misma orientación que las muestras expuestas.

- *Temperatura*

La temperatura es un parámetro importante dado que la velocidad de muchos procesos de degradación es controlada por la misma. Las variaciones diurnas de la temperatura pueden dar lugar a esfuerzos de expansión y contracción en los materiales que conduzcan a su deterioro. La consideración más importante es la correcta calibración de los termómetros empleados. Se deberán utilizar patrones referencia. Esta referencia

puede ser establecida por el SCI del Ministerio de Industria u otro patrón de un laboratorio oficial Europeo.

▪ *Humedad*

La humedad, diferenciada del agua líquida, es importante desde un punto de vista fotoquímico. Cuando el agua en forma de vapor accede a la superficie de un material puede iniciar y/o participar en reacciones que son considerablemente diferentes a las que tienen lugar cuando el agua accede en forma líquida.

La medición de la humedad puede efectuarse mediante diversas técnicas. Un punto importante es verificar periódicamente las lecturas utilizando termómetros contrastados en un psicrómetro (para las temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo).

▪ *Tiempo de mojado*

El tiempo de mojado se refiere al intervalo de tiempo durante el cual la muestra está en contacto directo con el agua líquida, como resultado de la aspersión, lluvia o formación de rocío. El agua líquida es importante sobre todo desde un punto de vista físico. El agua líquida lava el polvo, la polución y otras partículas de la superficie de las muestras. También puede causar el deterioro físico de la superficie debido a los esfuerzos inducidos durante los ciclos de absorción/desabsorción.

1.5.4. DISEÑO DE PROGRAMAS DE ENSAYO

El objetivo del ensayo de exposición es determinar las características de degradación de los materiales por alguna de las razones siguientes:

- reunir datos estadísticos que permitan predecir la influencia de las condiciones climáticas naturales sobre las propiedades de los materiales.
- como técnica de control de calidad
- para determinar la vida efectiva de materiales y productos.
- para averiguar la estabilidad de las propiedades estructurales y decorativas de un material o producto.

Las características esenciales de un ensayo de exposición preciso son:

El entorno ambiental del ensayo ha de ser tan parecido como sea posible al del empleo final previsto para el material (o ha de producir los mismos efectos).

Los ensayos de diagnóstico escogidos para evaluar los resultados del ensayo de exposición han de ser seleccionados de forma que representen los aspectos más críticos de la aplicación final prevista.

Ensayos de exposición convencional

Los ensayos de exposición climática convencional o de tiempo real comprenden diferentes tipos de exposición:

- Weathering directo

Weathering directo significa que el material es expuesto a la luz solar directa y demás elementos climáticos a lo largo del tiempo que dure la exposición. Esto se realiza montando el material sobre un bastidor de exposición, con un ángulo fijo según el programa de exposición (5, 26, 34, 45, 0(horizontal), 90 grados (vertical) sur.

Existen diferentes tipos de bastidores de exposición:

⇒ Bastidor abierto (sin respaldo)

⇒ Bastidor aislado (con respaldo)

⇒ Caja negra

- Exposiciones sin protección de respaldo son ensayos de weathering directo ejecutados sujetando o pinzando las muestras por los extremos, de manera que todas las partes del material no usadas para asegurarlo al bastidor están expuestas a la circulación de aire ambiente (ambas caras). Este es un método de ensayo estándar.

El empleo de este tipo de exposición debe limitarse a aquellos materiales para los que este método simula el empleo final del producto. Los materiales previstos para ser utilizados aplicados sobre un sustrato nunca deben ser expuestos de esta manera. La refrigeración de la cara posterior del material, como resultado del viento o convección natural, no permite que la temperatura del material llegue a ser la que experimentará en su uso final.

- Las exposiciones con protección de respaldo son ensayos de weathering directo ejecutados mediante el montaje de las muestras sobre un sustrato (madera contrachapada, etc.) para simular el ambiente térmico durante el uso final del producto.

- La exposición de caja negra se estima que simula las características de sumidero térmico similar a la carrocería de un automóvil. Consiste en una caja de aluminio abierta, pintada de negro, sobre la que se depositan las muestras.

- Weathering indirecto

El ensayo de exposición indirecta es la exposición de los materiales bajo vidrio. Este método de ensayo de materiales es utilizado para determinar las características de solidez de color/duración de materiales domésticos, así como de materiales utilizados en el interior de los automóviles. Hay que tener en cuenta que el borde de absorción ultravioleta del vidrio es importante en los ensayos bajo vidrio y necesita ser especificado con precisión al determinar las condiciones del ensayo. Los ensayos realizados hasta la fecha indican que la temperatura del aire en el interior de estas cajas alcanza 80 °C durante la época de verano.

Las exposiciones a polución se efectúan típicamente en áreas industriales en las que uno o más contaminantes están presentes en niveles elevados. De todas formas, las áreas industriales pueden variar ampliamente en el tipo y concentraciones de los contaminantes y la relación que guardan estos niveles con otros parámetros ambientales. En áreas altamente contaminadas el nivel de radiación ultravioleta es típicamente inferior al que habría en caso de no existir polución, debido a la absorción de dicha radiación por los contaminantes.

Programación temporal de la exposición

El problema del “timing” de exposición es tan antiguo y tan problemático como la ciencia y tecnología de los propios ensayos climáticos de intemperie. En primer lugar se debe optar en mantener el ensayo hasta que se alcance un grado prefijado de modificación de una propiedad relevante, o bien ensayar hasta lograr un nivel de exposición previamente especificado. Las características principales de cada tipo de control de exposición se estudian a continuación.

- Ensayo de punto final

Este ensayo puede ser definido como ensayo mantenido hasta lograr una modificación predeterminada de una propiedad. La propiedad medida deberá ser una propiedad de

interés como el color, brillo, reflectancia, absorción, transmitancia, o una propiedad mecánica tal como la resistencia al impacto, a la tracción, etc.

Se presentan dos problemas al utilizar esta técnica:

- la aproximación al punto final debe efectuarse con un conocimiento previo del mismo o realizando frecuentes medidas, a fin de no sobrepasar la exposición
- el resultado de un ensayo de punto final solo puede ser expresado por el cociente entre los tiempo de dos ensayos paralelos, considerando uno de ellos como referencia.

- Exposición de tiempo transcurrido

La ventaja de este ensayo es que es directo y con pocas complicaciones científicas. Sin embargo, este método no puede ser utilizado como único procedimiento para determinar las diferencias entre lugares con distintas condiciones ambientales.

La época del año es extremadamente importante en la iniciación de los ensayos climáticos de intemperie, si el periodo de exposición es inferior a dos años. La iniciación de un ensayo corto (6 meses) puede dar resultados muy diferentes si se realiza entre Octubre y Marzo o entre Mayo y Octubre. Las diferencias entre los ensayos se irán haciendo más pequeñas al ir ampliando el tiempo de exposición, y después de dos o tres años serán mínimas, si es que existen.

Las especificaciones deberán requerir un tiempo de exposición suficiente para poder predecir razonablemente la vida útil de un producto.

Esta es la técnica más utilizada para los ensayos de exposición, aunque existen propuestas para fijar la duración de la exposición en términos de radiación ultravioleta total.

- Exposición a radiación solar total

La ventaja de esta técnica es el control de la cantidad real de energía radiante solar total recibida por la muestra. Los niveles de exposición a la radiación solar se determinan por un ensayo de tiempo real mediante el despliegue de radiómetros de radiación solar total en el ángulo de inclinación de los bastidores de ensayo sobre los que se encuentran las muestras expuestas.

Esta técnica no puede distinguir entre luz solar de primeras y últimas horas del día, sin radiación ultravioleta, y luz solar de mediodía, rica en radiación azul, conteniendo un máximo de radiación ultravioleta. Es decir, la medición de la radiación total es

inadecuada para determinar la cantidad de radiación perjudicial incidente durante las exposiciones a la intemperie.

La unidad internacional de potencia de radiación solar es el vatio por metro cuadrado (W/m^2), mientras que la unidad de energía es el julio por metro cuadrado (J/m^2). Lo correcto es medir la potencia de la radiación solar en W/m^2 . Ahora bien, teniendo en cuenta que un vatio está definido como un julio por segundo, se determinará la dosis de radiación solar total en una exposición en J/m^2 . En este contexto es adecuado hablar en términos de kilojulios por metro cuadrado (kJ/m^2) bien megajulios por metro cuadrado (MJ/m^2).

- Exposición a la radiación solar ultravioleta.

Este método de exposición consiste en exponer las muestras hasta que se alcance una cantidad predeterminada de radiación ultravioleta, energía (NJ/m^2) entre aprox. 300 y 400 nm.

Es importante conocer que las longitudes de onda ultravioleta más cortas son las más efectivas en el deterioro de los materiales y que esta banda es la primera en ser afectada por el cambio de las condiciones atmosféricas, por la polución del aire y en el laboratorio por el envejecimiento de las fuentes de simulación solar.

Las investigaciones actuales muestran que el “timing” de exposiciones en base a la radiación ultravioleta total (quizá más importante, sobre la base de la radiación ultravioleta de banda estrecha) es un prerrequisito necesario para una correlación con éxito. Hay que tener en cuenta que factores como la presencia o no de condensaciones y la temperatura durante los ensayos tienen una gran influencia en la posibilidad de correlacionar unos ensayos con otros.

1.5.5 EFECTO SOBRE LOS MATERIALES PLÁSTICOS

Introducción

La fotooxidación de los polímeros da lugar de una forma general a los siguientes cambios estructurales:

- Decrecimiento del peso molecular y al mismo tiempo un ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares, lo que provoca una mengua en las propiedades mecánicas, en particular sobre la resistencia a la tracción y la elongación a rotura

- Formación de estructuras entrecruzadas, lo que provoca un aumento de la resistencia a tracción. Sin embargo, la resistencia a flexión disminuye, fruto de la rigidez que este fenómeno provoca.

- Formación de una gran cantidad de productos de oxidación, entre los que se encuentran los aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, peróxidos, perácidos, peroxiésteres y γ -lactonas, lo que provoca una variación de las propiedades ópticas, cambios de color, pérdida de transparencia, etc.

Degradación debida a la acción de la luz ultravioleta

- Introducción

La teoría cuántica establece que la luz está compuesta por partículas discretas llamadas cuantos o fotones. La energía asociada a un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda, según la siguiente expresión:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{119689.06}{\lambda} \left[\frac{kJ}{Einstein} \right]$$

λ en nanómetros (10^{-9} metros) (1 Einstein equivale a 1 mol de fotones, es decir, $6 \cdot 10^{23}$ fotones). Las longitudes de onda más cortas son las más dañinas, pues llevan asociadas mayor energía.

La luz incidente puede ser reflejada por la superficie, desviada o absorbida en el seno de la molécula. De acuerdo con la primera ley de la fotoquímica (ley de Grothuss – Draper), sólo la parte de la luz efectivamente absorbida conduce a una reacción de degradación. La segunda ley de la fotoquímica nos pone de manifiesto la existencia de estados energéticos y que las reacciones fotoquímicas son debidas a la interacción de un solo fotón con un solo electrón.

La absorción de luz por parte de los materiales poliméricos depende en primera aproximación de su estructura química. Los hidrocarburos insaturados (poliolefinas, poliacrílicos, PVC, poliésteres y poliamidas) no absorben radiaciones superiores a 290 nm (radiaciones no presentes en la radiación solar terrestre), es decir, si tuviésemos un polímero alifático puro no tendría ningún problema de degradación fotoquímica.

Sin embargo, en la estructura del polímero existen una serie de sustancias, llamadas genéricamente sustancias cromóforas, que sí absorben longitudes de onda presentes en la atmósfera y con la suficiente energía para romper un enlace. Estas

sustancias cromóforas se producen durante el proceso de polimerización del polímero, durante su transformación, por la aditivación, por el ataque de otros agentes degradativos, etc. Esto explica que la historia térmico – mecánica del polímero tenga un marcado efecto sobre su fotosensibilidad.

Los polímeros con unidades aromáticas como los poliésteres aromáticos, las polietersulfonas, los policarbonatos, las poliamidas aromáticas, polióxido de fenileno y los poliuretanos sí absorben en la región del ultravioleta cercano. Solamente algunos polímeros de los llamados de ingeniería, como el PAN (poliacrilonitrilo) y el PTFE (politetrafluoroetileno) pueden ser considerados inertes frente a la acción de la luz solar.

- Impurezas externas que pueden contener grupos cromóforos
 - a. Trazas de disolvente, catalizador, etc.
 - b. Compuestos de la atmósfera urbana contaminada y smog, como por ejemplo hidrocarburos polinucleares tales como el naftaleno y antraceno en el polipropileno o el polibutadieno.
 - c. Aditivos (pigmentos, colorantes, antioxidantes, etc.)
 - d. Trazas de metales y compuestos metálicos procedentes del equipo de procesado y recipientes, así como formar parte voluntaria o involuntaria de ciertos aditivos

1.5.6. MECANISMOS DE FOTOOXIDACIÓN

Todos los procesos de degradación tienen como origen común la ruptura de un enlace. Esta ruptura puede representar el núcleo de la degradación o ser el desencadenante de una serie de reacciones químicas secundarias que conducen a acelerar la ruptura de un nuevo enlace, su recombinación o sustitución.

En la figura 1.24 se muestra un esquema de un proceso general de degradación debido a la acción medioambiental. Generalmente, en los procesos de fotodegradación se generan radicales libres como consecuencia de la excitación de los grupos del polímero con capacidad de absorber una determinada radiación.

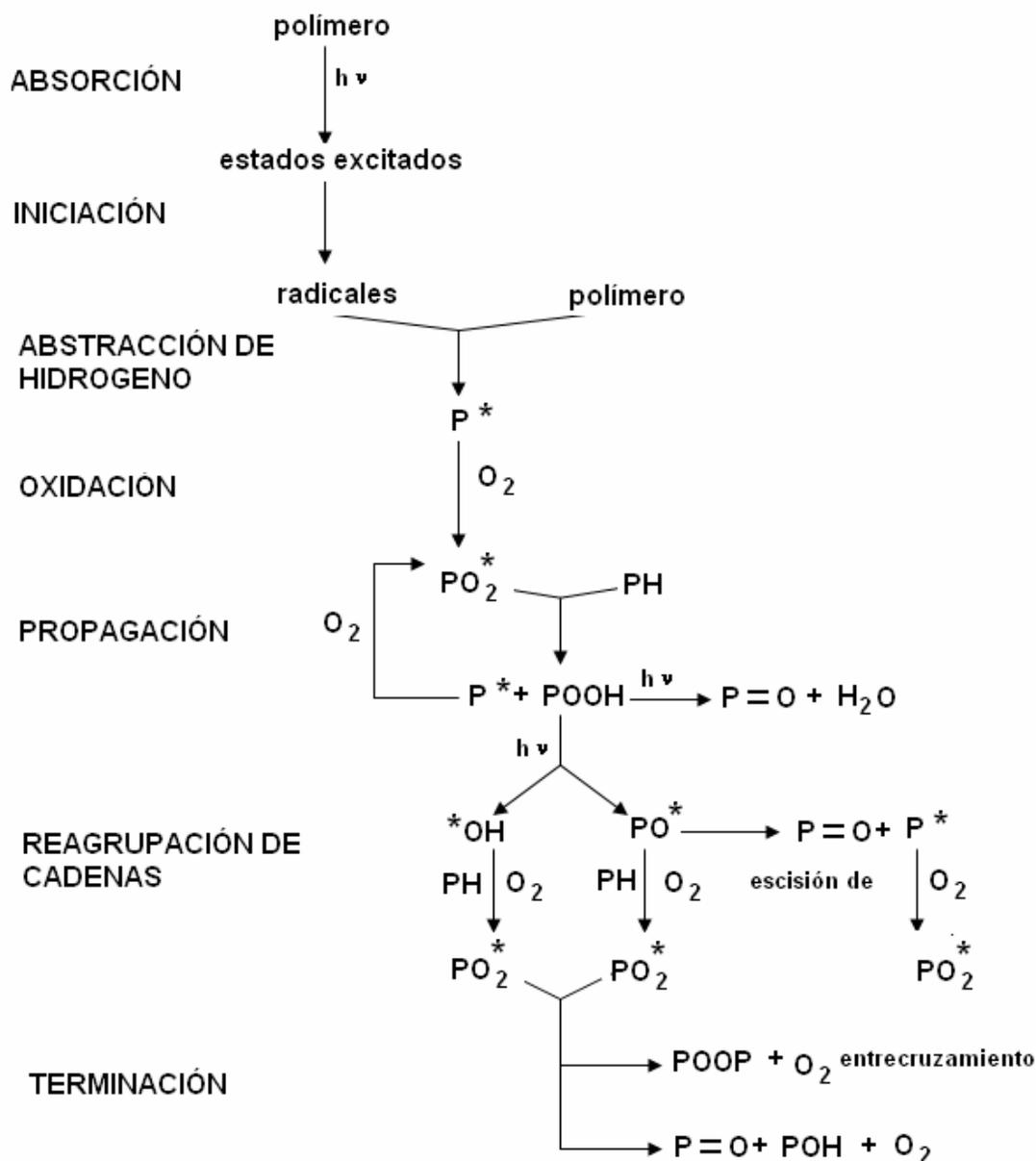


Figura 1.24 Esquema de reacción de la fotooxidación de los polímeros.

Las reacciones de fotodegradación se engloban dentro de tres etapas principales, que son las siguientes:

- Fase de iniciación: incluye la absorción de la luz por los grupos cromóforos, transferencia de energía, rotura de enlaces químicos.
- Fase de propagación: reacción de los radicales libres formados con el polímero (robo de un hidrógeno) y con el oxígeno, reagrupamiento y reacciones de escisión β , ramificaciones de cadenas, etc.
- Fase de terminación: interacción bimolecular de radicales libres.

A) Fase de iniciación:**A.1) Absorción de energía del grupo cromóforo: Estados energéticos asociados a los polímeros.**

Aunque la energía de los fotones en la región UV (280-390 nm) es lo suficientemente alta para romper los enlaces más típicos de los plásticos, se debe tener en cuenta que el fotón y su energía tienen que ser absorbidos por la molécula y que para la excitación de los enlaces simples necesita una cantidad de energía significativamente superior a la energía de enlace.

Una vez absorbido el fotón, las sustancias cromóforas toman un nivel energético superior (estados excitados) a partir del cual pueden desencadenarse procesos de naturaleza fotoquímica y fotofísica, entre los que cabe mencionar los siguientes:

□ Procesos radiactivos:

Una molécula excitada puede perder su energía por emisión de radiación, ya sea por medio de un proceso rápido (fluorescencia) o a través de un proceso lento (fosforescencia).

□ Procesos no radiactivos:

Los procesos no radiactivos ocurren entre estados electrónicos diferentes y son inducidos por vibraciones moleculares. Existen dos tipos, que son:

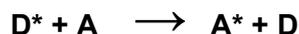
- **Procesos de conversión interna:** es un proceso entre dos estados electrónicos diferentes de la misma multiplicidad; por ejemplo, singlete – singlete o triplete – triplete.

- **Cruce intersistema (intersystem crossing):** es un proceso entre estados de diferente multiplicidad y que ocurre a través de la inversión del spin.

□ Procesos de transferencia de energía:

Otra posibilidad es que la energía de los estados excitados sea absorbida por otra molécula llamada aceptor, de forma que esta molécula puede dar lugar a procesos de fotodegradación. Esta vía de excitación directa se conoce como fotosensibilización y es de naturaleza irreversible. Cuando una molécula donadora D, por acción de la luz pasa a un estado excitado D* tal que posea una energía mayor que la que necesita otra

molécula A (aceptor) en su estado fundamental para pasar a un estado excitado A*, tendrá lugar un intercambio integral de energía de la forma:



La proporción de moléculas de polímero que reaccionan químicamente respecto al número de fotones absorbidos, se llama rendimiento cuántico (quantum yield). Para muchos plásticos, los rendimientos cuánticos oscila entre 10^{-2} y 10^{-5} , es decir, solamente una de entre 100 y 100.000 moléculas que han absorbido un fotón da lugar a un proceso de escisión de enlace. Este rendimiento es muy pequeño comparado con lo que ocurre en las moléculas pequeñas, ya que en los polímeros la energía absorbida en un lugar determinado puede ser distribuida hacia donantes cercanos, evitando que se produzca la reacción. Además, el efecto jaula de los polímeros induce en numerosos casos a la recombinación de moléculas escindidas (crosslinking).

En resumen, la contribución relativa de los diferentes grupos cromóforos a la iniciación de las reacciones de fotodegradación depende de los siguientes tres factores: concentración en el polímero, capacidad de absorción y rendimiento cuántico.

A continuación se adjunta el diagrama de Jablonsky (figura 1.25) donde se presenta la estructura de los estados electrónicamente excitados y los procesos más importantes a partir de estos.

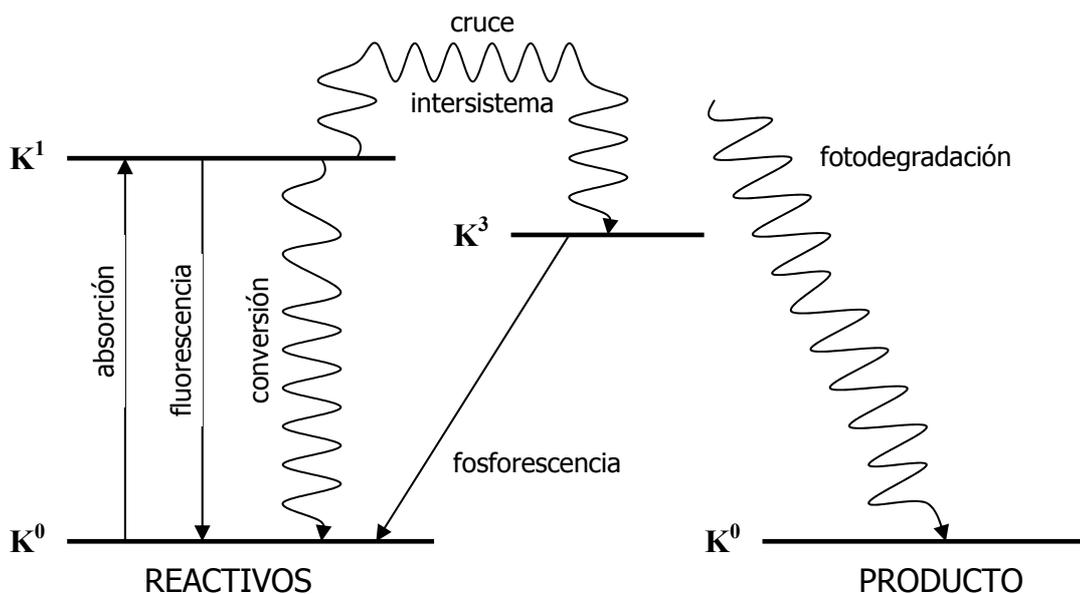


Figura 1.25 Diagrama de Jablonsky de transiciones ópticas.

En dicho diagrama, las líneas rectas indican las transiciones causadas por la absorción o emisión de fotones; las líneas oscilantes indican transiciones no radiactivas, mientras que K^0 , K^1 y K^3 son los estados de la sustancia cromófora (estado estable, estado singlete y estado triplete, respectivamente).

En función del grupo cromóforo que intervenga, se pueden dar las siguientes reacciones en la fase de iniciación:

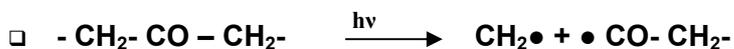
A.2) Ruptura de enlace para dar un par de radicales libres:

Los enlaces químicos pueden romperse por medio de la aplicación de energía en forma de calor, radiación (luz, rayos gamma, rayos X, haz de electrones, etc.), la acción mecánica, etc. De los efectos mencionados, solamente la luz posee una acción específica, pues cada longitud de onda es capaz de romper un tipo de enlace químico. La componente ultravioleta de menor energía de la luz solar (280 – 390 nm) es capaz de romper enlaces con energía del orden de 300 a 400 KJ/mol, es decir, la mayor parte de los enlaces simples C – C y muchos de los enlaces entre átomos distintos.

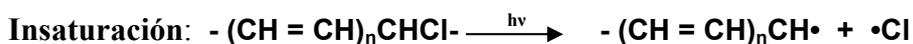
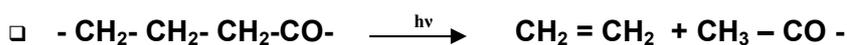
En función del grupo cromóforo que intervenga, se pueden dar las siguientes reacciones en la fase de iniciación:



Carbonilo:



A esta reacción de ruptura del enlace C-C con presencia de grupo carbonilo en la posición α se denomina **Reacción de Norrish tipo I**.



Se produce ruptura alílica.

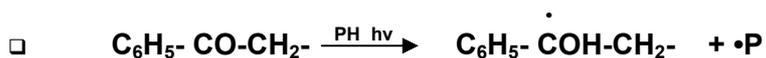
Compuestos aromáticos: Las reacciones se producen directamente ya que estos compuestos son capaces de absorber radiación UV.

Existen una serie de grupos cromóforos que pueden absorber energía y que pueden transferirla a otro grupo que posteriormente se disocia dando lugar a radicales libres.

A.3) Reorganización del enlace para dar nuevas moléculas:

Además de las reacciones radicalarias durante el proceso degradativo por acción de la luz solar, pueden darse reacciones de tipo intramolecular conocidas como de Tipo Norrish II.

Se puede producir esta ruptura del enlace C-C con presencia del grupo carbonilo siempre que exista al menos un átomo en posición γ con respecto a dicho grupo. Se denomina **Reacción de Norrish tipo II**.



Se produce una pérdida de hidrógeno por parte del polímero.

Sin embargo, existen autores que aseguran que estas reacciones pueden producirse a través de parejas de radicales libres o de intermedios biradicalarios, aunque finalmente no se obtenga un compuesto en forma de radical libre. Este proceso ocurre cuando el grupo cetónico tiene al menos un átomo de hidrógeno en la posición α respecto al grupo carbonilo.

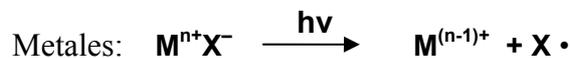
A diferencia de los líquidos en los que el proceso de difusión homogeneiza el sistema y por tanto las reacciones se producen de forma uniforme en todo el volumen, la oxidación de los polímeros está restringida a pequeñas zonas debido a la inmovilidad de los macrorradicales. Esto se conoce como efecto jaula, según el cual los primeros radicales formados se recombinan entre ellos debido a su escasa movilidad, dando lugar al entrecruzamiento de cadenas y a sistemas de alta rigidez en los primeros periodos de degradación.

A.4) Iniciación por compuestos metálicos

Muchos polímeros comerciales contienen compuestos metálicos como impurezas o incorporados como aditivos, como es el caso de una gran parte de los pigmentos. Estos compuestos metálicos desempeñan un papel extremadamente complejo en la

degradación de los polímeros y dicha función está influenciada por factores de diversa índole relativos al polímero, al metal y al ambiente.

Los metales pueden actuar como acelerantes o catalizadores de las reacciones de degradación de varias formas, entre las que cabe señalar las siguientes:



Se produce transferencia electrónica.

Descomposición catalítica de hidroperóxidos:

Una de las principales funciones de los compuestos metálicos es acelerar la ruptura de los hidroperóxidos para formar los correspondientes radicales libres, de acuerdo con las siguientes reacciones:



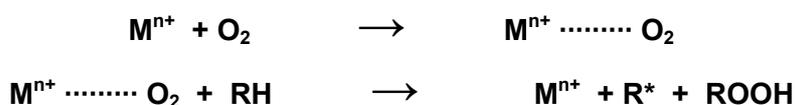
Reacción directa del compuesto metálico con el polímero:

La reacción directa del compuesto metálico con el polímero en cuestión puede provocar la aparición de radicales libres, tal y como se refleja en los esquemas reactivos que se muestran a continuación:



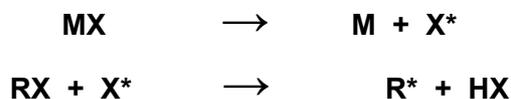
Activador del oxígeno:

La interacción de un ion de un metal de transición con el oxígeno puede conducir a un complejo de transferencia de carga, y esta especie puede atacar al polímero causando su degradación:



Descomposición de un compuesto metálico por acción de una fuente energética:

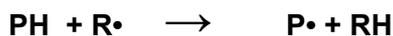
La acción de una fuente energética, como por ejemplo la luz solar, produce un radical activo que puede atacar al polímero:



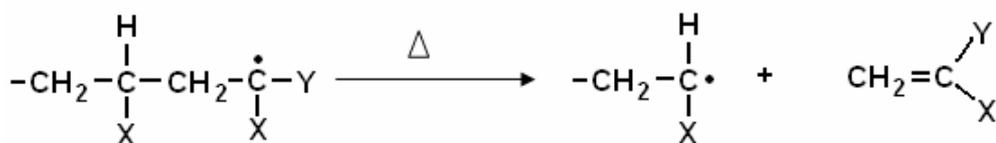
B) Fase de propagación:

Los radicales libres generados en los procesos primarios pueden tomar parte en reacciones posteriores, dando lugar a nuevos radicales o sustancias susceptibles de ser atacadas para formar de nuevo compuestos radicalarios.

Los radicales libres pueden seguir reaccionando por extracción de hidrógeno proporcionando nuevos radicales poliméricos.

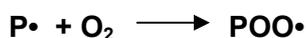


La fase de propagación suele empezar en un proceso de despolimerización en el cual un enlace C – H se rompe formando un radical en la cadena principal, desencadenando posteriormente la escisión de un enlace C – C preferentemente en el carbono contiguo a donde se ha producido el radical, ya que la presencia de éste último hace que la fuerza del enlace carbono se reduzca.

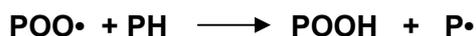


En presencia de aire, los radicales libres presentes pueden reaccionar con el oxígeno dando lugar a radicales peróxidos, que pueden reaccionar con cualquier otra molécula originando una especie oxidada y un nuevo radical libre.

También se pueden producir reacciones de los radicales poliméricos con oxígeno originando radicales alquilperoxipoliméricos.



Los radicales alquilperoxipoliméricos pueden producir nuevos radicales poliméricos.



Al igual que en la primera fase de iniciación, el efecto jaula de recombinaciones internas frena la reacción en cadena pero al dar lugar a grupos cetónicos que, como ya vimos anteriormente actúan como fotoiniciadores, la fotodegradación continúa.

Además, el oxígeno está presente en la fase amorfa de todos los polímeros y, en algunos, también lo está en la cristalina como ocurre en las poliolefinas rápidamente curadas. La velocidad de la reacción de oxidación depende del tipo de carbono sobre el que se produce el ataque del oxígeno, siendo sobre el carbono terciario donde más rápido se produce, seguido del secundario y por último sobre el primario.

Los hidroperóxidos generados suelen ser destruidos por fotólisis. Los radicales alcoxi formados ($-\text{CO}\cdot$), especialmente los que pertenecen a carbonos terciarios, tienden a regenerarse por un proceso de β -escisión que conduce a dos fragmentos, uno terminado en un grupo cetónico y el otro con un radical ($-\text{COO}\cdot$) que puede propagar de nuevo la peroxoxidación.

□ Fotodescomposición de los grupos hidroperoxi produciendo radicales alquinoxipoliméricos ($\text{PO}\cdot$), alquilperoxipoliméricos ($\text{POO}\cdot$) e hidroxilos ($\cdot\text{OH}$).



□ Se contempla el trasvase de un átomo de H de otra molécula de polímero a un radical alquilperoxipolimérico produciendo grupos hidroxilo:



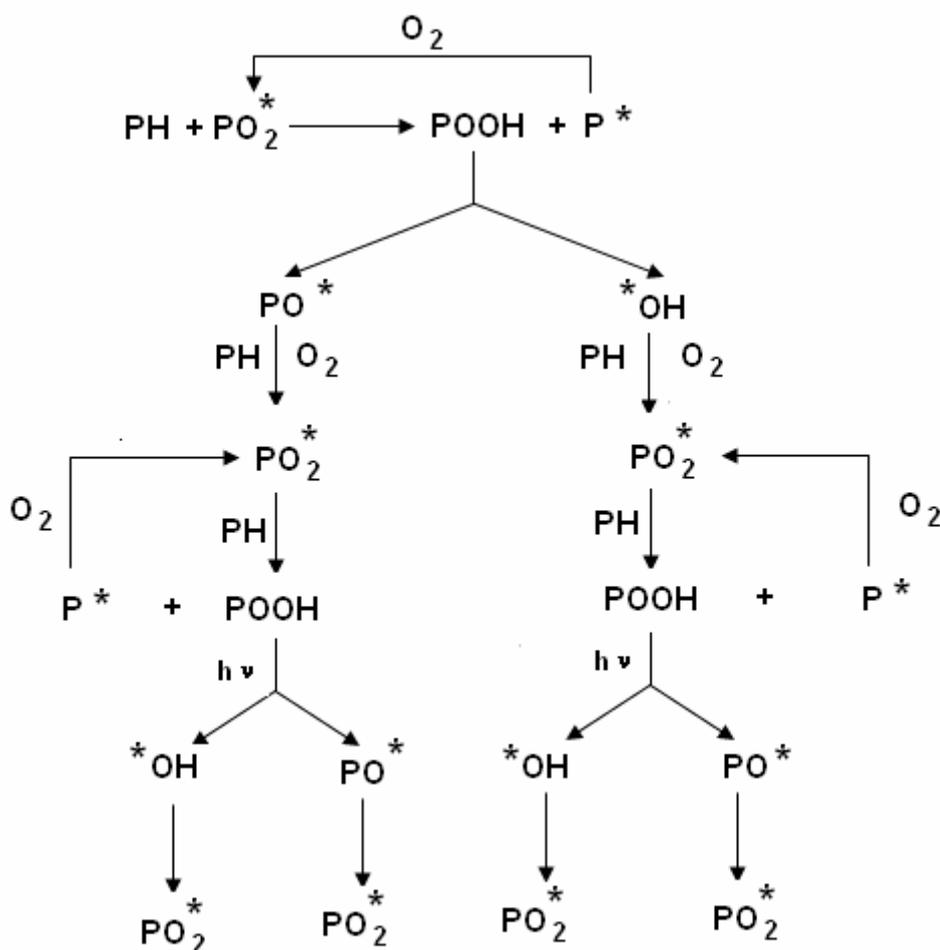
□ Los radicales hidroxilo son también capaces de extraer hidrógeno de una molécula del polímero produciendo agua y radical alquilpolimérico:



- Los radicales alcoxipoliméricos pueden sufrir un proceso de escisión de la cadena principal, produciendo disminución del peso molecular



- Se contempla también la posibilidad de reacciones de reordenamiento y adición de cadenas.
-

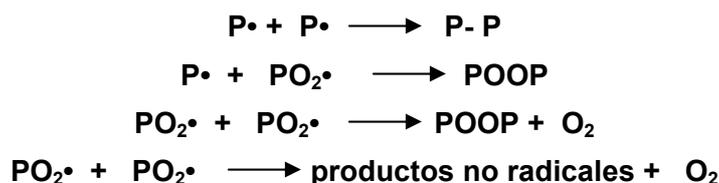


Este mecanismo de reacción en cadena provoca que la fotodegradación se acelere.

No obstante, existen algunos impedimentos a la propagación de la reacción, como son las restricciones a la difusión de los macrorradicales (que favorece el reagrupamiento del par de radicales alcoxí – hidroxí formados por fotólisis, dando lugar a una especie oxidada y agua) y el efecto jaula (que frena las reacciones en cadena pero da lugar a compuestos cetónicos que son sustancias fotoiniciadoras).

Fase de terminación

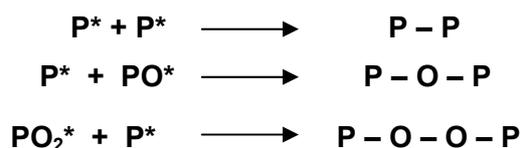
Estas reacciones son de entrecruzamiento de radicales produciéndose productos inactivos. Los radicales peróxidos pueden ser eliminados por reacción con otros radicales para dar peróxidos dialquílicos, especies carbonil o alcoholes, tal y como muestra el esquema siguiente:



También se producen reacciones de radicales libres de bajo peso molecular ($\text{R}\cdot$) con los radicales libres poliméricos dando también productos inactivos



Los radicales alquílicos también pueden dar lugar a reacciones de terminación, sobre todo en ambientes pobres en oxígeno en los que la velocidad de difusión de éste controla la velocidad de oxidación. De esta manera, tres tipos de combinaciones pueden producirse, que son:



La oxidación de un polímero resulta de la competición existente entre la multitud de posibles reacciones que ocurren en la fase de propagación y terminación. La cantidad de cadenas oxidadas varía mucho de un polímero a otro, pues depende de diversos factores como son la estructura química del polímero, la reactividad de los radicales peróxido y alcóxido, la movilidad de las cadenas moleculares, la intensidad de la radiación y su distribución espectral, la permeabilidad al oxígeno, etc.

Resulta conveniente señalar que las regiones cristalinas son impermeables a la difusión del oxígeno, por lo que las reacciones de degradación se producen solamente sobre la fase amorfa. La deterioración de un polímero se produce sobre la superficie expuesta a

los rayos UV, donde la concentración de oxígeno y luz son mayores, desplazándose posteriormente hacia el interior del material.

Los resultados de la fotodegradación de los polímeros se pueden resumir en:

Cambios estructurales:

- Decrecimiento del peso molecular
- Ampliación de la distribución de pesos moleculares
- Formación de múltiples productos de oxidación: aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres, peróxidos, perácidos, peroxiésteres y γ -lactonas.

Cambios en las propiedades físicas:

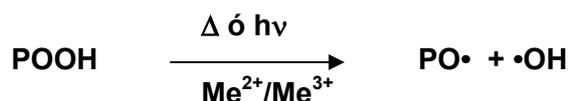
- Decoloración
- Formación de grietas y burbujas en la superficie
- Fragilidad
- Pérdidas de propiedades de tensión
- Incremento de la conductividad eléctrica

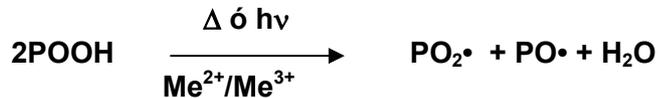
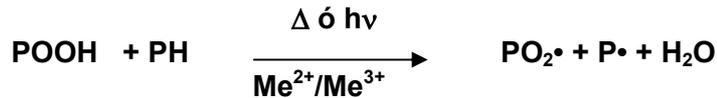
1.5.7. FOTOOXIDACIÓN DE LAS POLIOLEFINAS

A partir del esquema general anterior, podemos abordar la fotodegradación de la poliolefinas. La presencia de residuos catalíticos, grupos hidroperóxido, grupos carbonilo y dobles enlaces que se introducen durante la manufacturación, uso o almacenamiento, son los iniciadores de dicha fotodegradación.

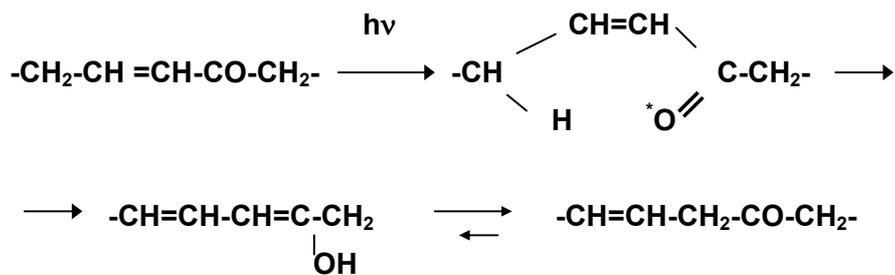
En la fase de iniciación encontramos las siguientes características:

- Las reacciones siguientes son las que fundamentalmente inician el proceso degradativo.

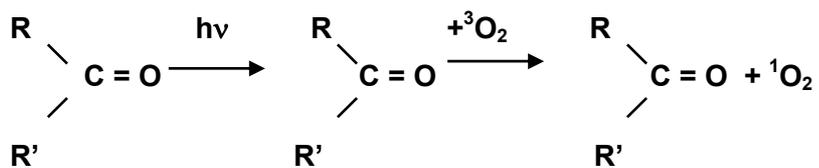




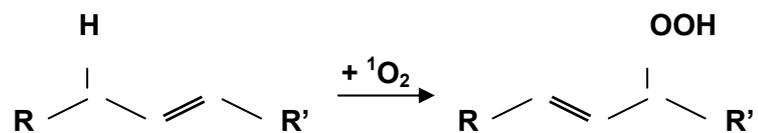
- La reacción de Norrish tipo I genera radicales libres que no parece que sean iniciadores muy efectivos. Es más, en algunos casos, se demuestra incluso que los grupos carbonilo α , β - insaturados son fotoestabilizadores pues sufren una fotoisomerización:



- Los grupos carbonilo están implicados en la formación de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) a partir de la excitación de su estado triplete fundamental.



Este oxígeno singlete es capaz de reaccionar con el doble enlace formando hidroperóxidos alílicos:

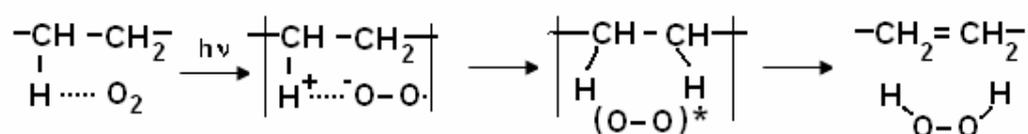


Trazas de compuestos aromáticos polinucleares (naftaleno, antraceno) introducidas por antioxidantes y colorantes pueden inducir a la formación de oxígeno singlete.

- Los complejos de transferencia de carga pueden ser determinantes en la formación de los hidroperóxidos activos según la reacción:



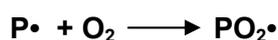
Esta reacción no parece tener importancia en el caso de los polietilenos por lo que se planteó otra alternativa con formación de peróxido de hidrógeno.



El peróxido de hidrógeno puede descomponerse en radicales hidroxilo si tienen exceso de energía:



En la fase de propagación los radicales poliméricos pueden reaccionar más fácilmente con oxígeno:



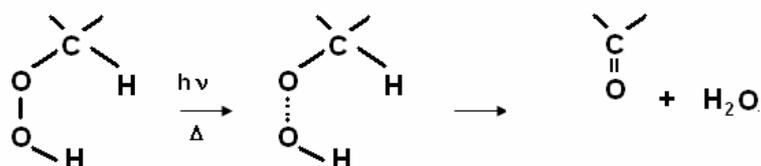
A partir de ello se realiza la propagación pues estos grupos alquilperóxidos (POO^\bullet) continúan formando radicales mediante la reacción de extracción de H:



Obviamente, la disposición de oxígeno es el factor a tener en cuenta para poder realizar el proceso y ésta viene determinada por la solubilidad de esta molécula en la poliolefina. Se ha demostrado que, en las poliolefinas semicristalinas, la fase cristalina es más hermética que la fase amorfa y por ello impermeable al oxígeno. Por este motivo la oxidación ocurre exclusivamente en el material amorfo (excepto en el caso del PMP, poli-4-metil-1-penteno).

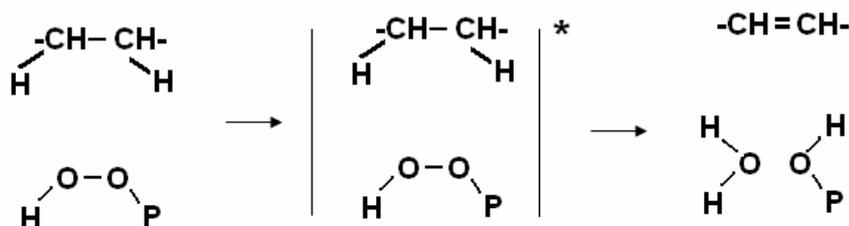
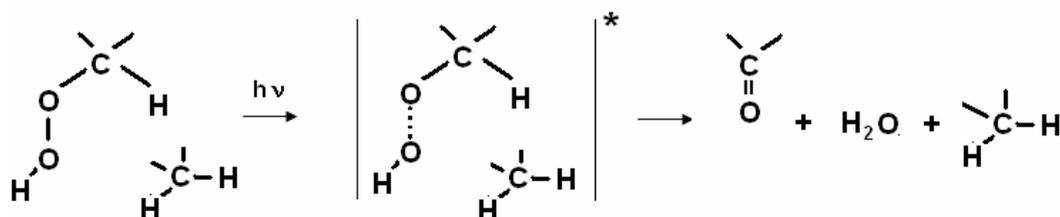
1.5.8 FOTOXIDACIÓN DEL POLIETILENO

Durante el procesado del LDPE a 160 °C la hidroxidación ocurre en la posición α de los grupos vinilidos. Se supuso que estos hidropéroxidos, formados por reacción térmica, eran responsables de la iniciación de la fotodegradación, pero sin embargo actualmente se ha documentado que estos hidropéroxidos secundarios se descomponen directamente en cetonas sin inducir nueva oxidación de cadenas, tal como se indica a continuación.



Los hidropéroxidos terciarios, aunque en pequeña proporción, tampoco parecen ser responsables de los radicales libres.

Todo apunta a que la fotólisis origina principalmente bien cetonas o grupos transvinilidos por reacciones bimoleculares entre el hidropéroxido y un segmento de cadena vecino:

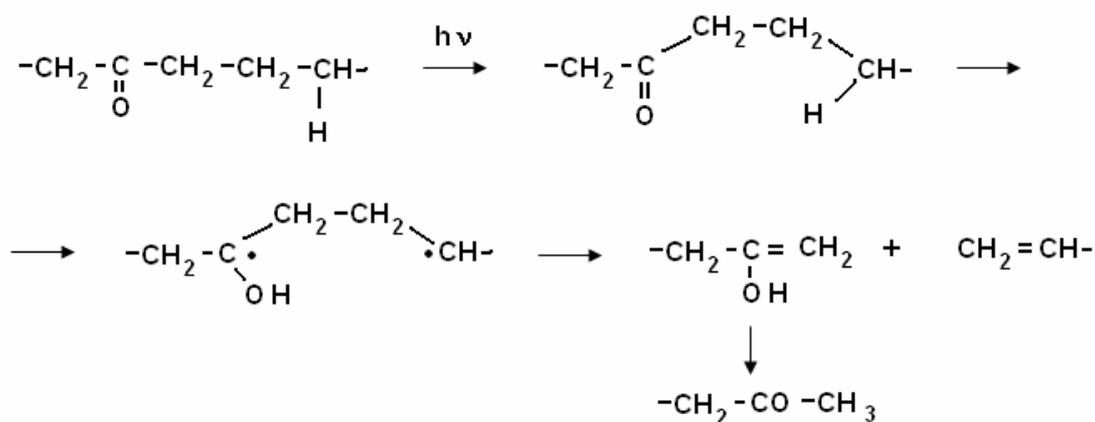


Los grupos cetónicos si que son activos mediante:

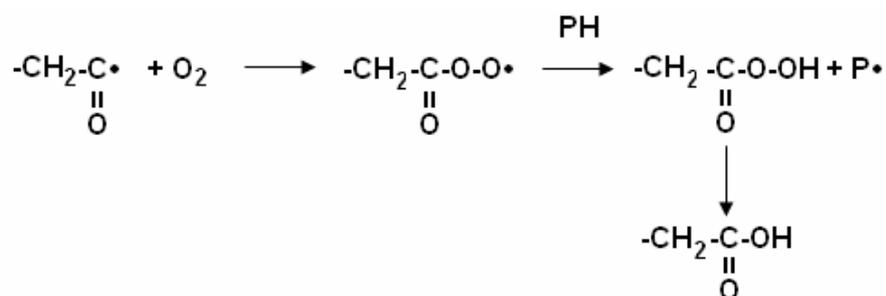
- La reacción de Norrish tipo I, en la que se producen radicales que pueden iniciar el proceso de oxidación.



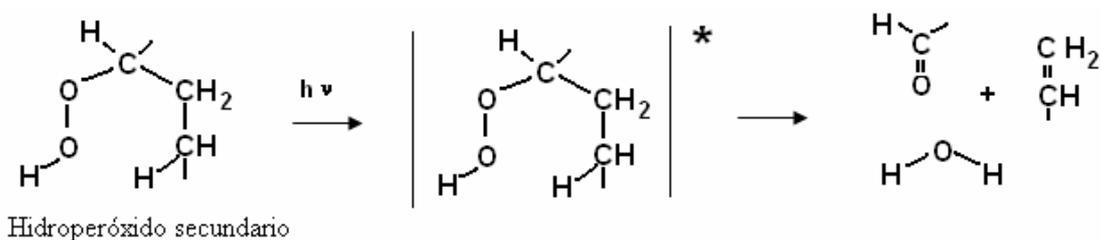
- La reacción de Norrish tipo II, en la que se produce metilcetona que es fotosensitiva.

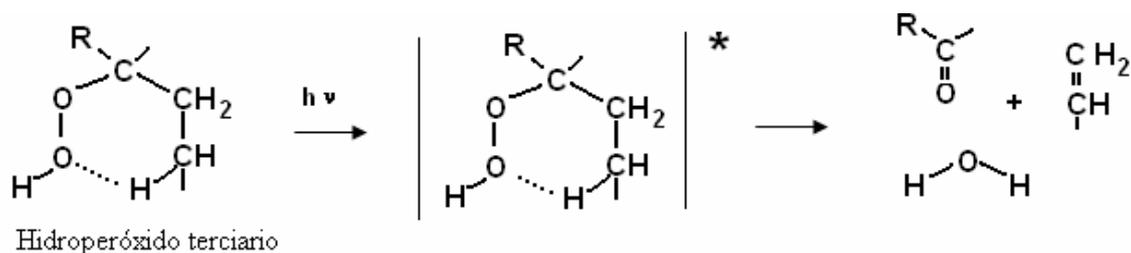


El radical carboxílico producido por la reacción tipo I continúa su reactividad captando oxígeno y formando ácido carboxílico y radicales poliméricos según el esquema siguiente:



También se dan reacciones de descomposición intramolecular





Esta última reacción tiene mayor importancia que la anterior.

En resumen, la reacción de los hidroperóxidos libres sigue en primer lugar por vía no radical, sin embargo no se puede excluir la formación de radicales en reacciones laterales.

La propagación de la reacción de fotooxidación se produce a partir de la acción de los radicales que aparecen en la Norrish tipo I cuando reaccionan con el oxígeno, formando radicales peroxialquílicos.



Por este motivo la difusión del oxígeno en el polietileno es básica para su degradación y ésta se produce preferentemente en la zona amorfa.

Tanto la propagación, reacción en cadena y terminación están bien representadas por el mecanismo general ya expuesto anteriormente. Sólo cabe destacar que la presencia de cadenas laterales en el polímero aumenta la degradabilidad pues en los carbonos terciarios se produce con mayor facilidad el ataque del oxígeno y la formación de radicales libres. En nuestro caso es interesante resaltar el hecho que el LLDPE (comonomero del 1-octeno) sea, por este motivo, menos sensible a la fotooxidación que el LDPE que son comparables en densidad y peso molecular.

Por otro lado, en cuanto a la reacción en cadena, no serán los hidroperóxidos implicados en esta etapa los que actúen, sino más bien los dialquilperóxidos según las reacciones siguientes:



1.6 FOTOESTABILIZACIÓN DE POLIOLEFINAS CON HALS

1.6.1 INTRODUCCIÓN

La fotoestabilización del polietileno se aborda actualmente con aditivos como las aminas impedidas, HALS (Hindered Amine Light Stabilizer). Estos aditivos, que se incorporan al polímero en el procesado, reducen los efectos nocivos tanto mecánicos como colorimétricos de aquí su importancia desde el punto de vista comercial.

En la literatura técnica han ido apareciendo distintos tipos estructurales. La mayoría de estos materiales presentan la estructura de una amina alifática cíclica en la que el átomo de N está unido a dos átomos de carbono que no poseen enlaces con hidrógeno. Como ejemplo más simple encontramos la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina

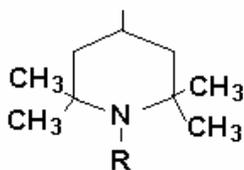


Figura 1.26 Estructura de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina

Estas aminas son capaces de formar radicales de nitroxilo estable los cuales se consideran como los intermedios más importantes en el mecanismo de fotoestabilización.

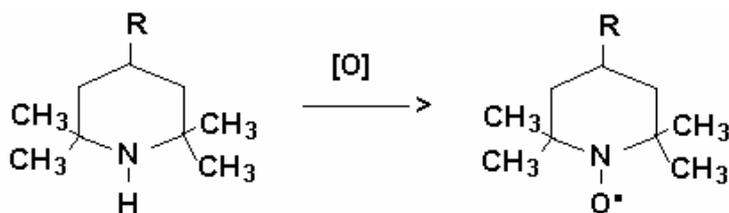
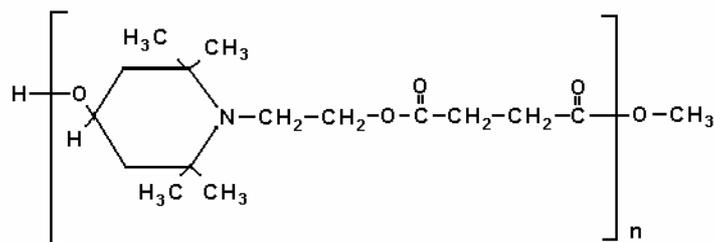


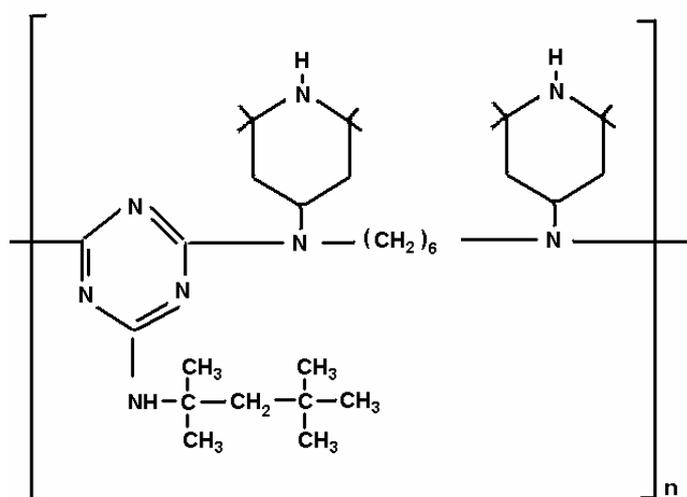
Figura 1.27 Formación de radicales nitroxilo por oxidación de amina alifática cíclica

Las HALS comerciales tienen la estructura base anteriormente especificada, en la que se sustituye el grupo R por hidrógeno o grupos alquilo. También encontramos distintos sustituyentes con el objeto de mejorar la compatibilidad del aditivo con el polímero de tal manera que aumente la retención en el proceso de degradación del plástico.

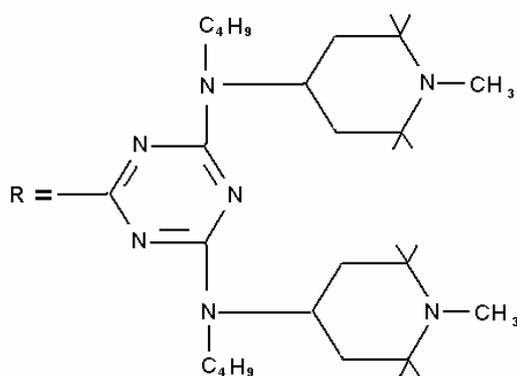
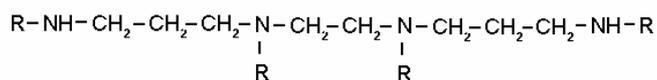
A continuación se muestran tres ejemplos de HALS (figs 1.28 ; 1.29 y 1.30) que se utilizan comercialmente como aditivos fotoestabilizantes.



Tinuvin 622 LD

Figura 1.28 Poli (*N*-β-hidroxi-etil-2,2,6,6 tetrametil-4 hidroxi-piperidil succinato)

Chimassorb 944 LD

Figura 1.29 Poli { [6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-imino]-1,3,5-triazina 2,4-diil} [2-(2,2,6,6-tetrametil piperidil)-imino-hexametilen]-[4-(2,2,6,6-tetrametil piperidil)-imino]}

Chimassorb 119

Figura 1.30 *N,N',N'',N'''*-Tetrakis(4,6-bis(butil-(*N*-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)amino)triazina-2-il)-4,7-diazadecan-1,10-diamino

1.6.2 MECANISMOS DE FOTOESTABILIZACIÓN

En los últimos años se han considerado diversos mecanismos para explicar la fotoestabilización de dichas HALS. La absorción de UV como mecanismo de protección se descartó inmediatamente pues se demuestra que no absorben longitudes de onda superiores a 260 nm. Descartada esta posibilidad, se centra la atención en tres posibles mecanismos:

- Desactivación de estados excitados
- Descomposición de hidroperóxidos
- Destrucción de radicales libres

Se han establecido dos vías de estudio para la fotoestabilización de las poliolefinas por las HALS. Una vía estudia los mecanismos de estabilización de las HALS oxidadas y la otra estudia los posibles mecanismos de estabilización en cada una de las etapas de la fotodegradación.

- **Estabilización por los productos de la oxidación de las HALS**

La eficiencia estabilizante de las HALS es debida al radical nitroxilo estable $>\text{NO}\cdot$ derivado de una amina secundaria $>\text{NH}$. Por otro lado se sabe que dicho radical es un buen destructor de radicales alquilo [116]. La detección de este radical por espectroscopía ESR, en sistemas fotooxidizantes que contienen HALS, ha sido el motivo por el que se le ha atribuido una relación directa en la estabilización. En el esquema de la figura 1.31 se describe la oxidación de las piperidinas, estéricamente impedidas, a radicales nitroxilos, a causa de numerosos oxidantes [117]:

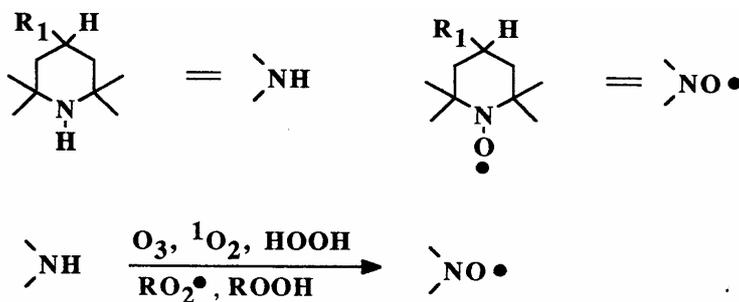


Figura 1.31 Esquema de oxidación de piperidinas a radicales nitroxilo

En el caso de que la amina no esté totalmente impedida, los radicales que se producen no son estables, por ello se pueden producir dos reacciones adversas y la fotoestabilización se reduce considerablemente. Ello confirma el papel estabilizante de dichas especies [118].

Una de estas posibles reacciones es la formación de nitronas a partir de las reacciones de estos radicales nitroxilos no impedidos y así se explica su baja eficiencia como estabilizadores [117]. Este proceso se describe como la reacción de dos radicales nitroxilo que producen una hidroxilamina y una nitrona (figura 1.32).

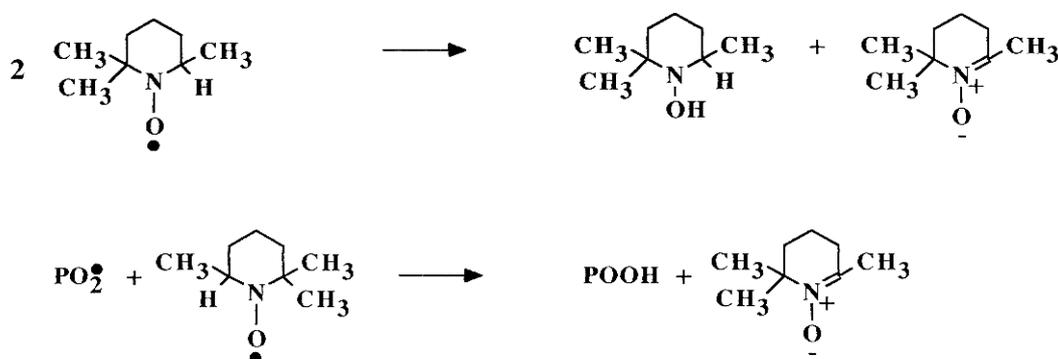


Figura 1.32 Formación de nitronas, a partir de las reacciones de radicales nitroxilos no impedidos

En la segunda reacción el radical libre es el que ataca transformando el radical nitroxilo en una nitrona. (Sin embargo se sabe que las nitronas son excelentes atrapa-spin. Estas nitronas cuando atrapan un radical libre se transforman en radicales nitroxilo, con lo que teóricamente se convertirían en buenos estabilizantes.)

La otra posible reacción, supone un proceso dónde se pierde un átomo de hidrógeno en posición α por reacción con un radical peróxido. Como resultado final se destruye la amina y se forman radicales libres (figura 1.33). Esto explica fácilmente la ineficiencia estabilizadora de las aminas parcialmente impedidas.

La desmetilación rápida observada en N-metil-HALS bajo condiciones oxidativas [119] refuerza también esta posible eliminación de las aminas con hidrógeno en posición α .

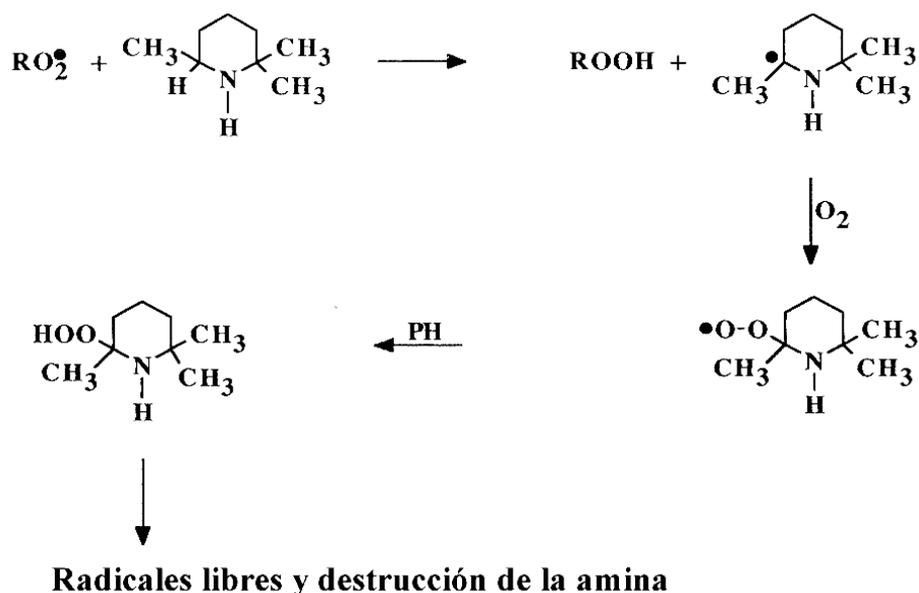
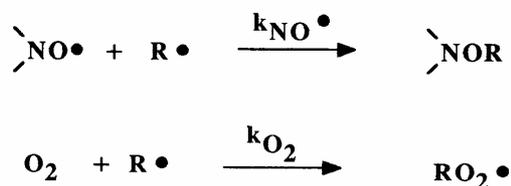


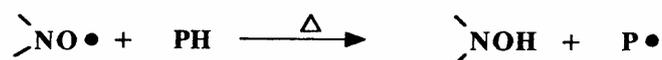
Figura 1.33 Esquema de destrucción de la amina por reacción con peróxido

Sin embargo la estabilización de las HALS basada en la interceptación de radicales alquilo por radicales nitroxilo, también presenta ciertas dificultades, pues existe una reacción competitiva de dichos radicales alquilo con el oxígeno del aire

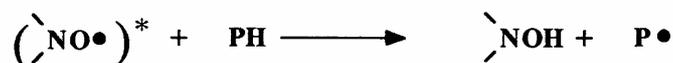


La segunda reacción (reacción del oxígeno con el radical) está favorecida respecto de la primera [120] pues el cociente entre las velocidades de la primera y segunda reacción oscila entre 0,1 y 0,25, y la relación entre las concentraciones de radical nitroxilo y oxígeno son favorables para este último. Por consiguiente si la reacción se produce en exposición externa con un proceso degradativo lento (caso del weathering), en el que no se produce ausencia del oxígeno, se puede afirmar que la “limpieza” de radicales alquilo por parte de los grupos nitroxilo es despreciable, y por ende, la contribución de estos grupos a la estabilización de la poliolefina no es probable que se produzca.

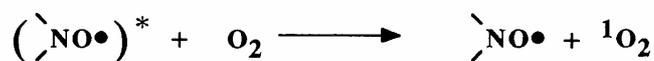
Pero todavía se puede formular más dificultades a la acción estabilizante de los nitroxilos. Estos grupos pueden extraer átomos de hidrógeno de otros compuestos (los polímeros en nuestro caso) a temperaturas elevadas:



A temperatura ambiente se produce la extracción fotoquímica inducida con un rendimiento cuántico de 0,2 para longitudes de onda inferiores a 360 nm.



Sin embargo esta reacción se puede considerar insignificante en presencia de aire porque el oxígeno es un “quencher” excelente para radicales nitroxilo excitados:



Como se puede observar la explicación de la fotoestabilización mediante los mecanismos analizados para los derivados de los radicales nitroxilo no son una respuesta satisfactoria.

A partir de este punto se propone que la regeneración del radical nitroxilo desde sus productos de reacción (hidroxilamina >NOH y éteres de hidroxilamina >NOR) es la responsable más efectiva de la estabilización observada. [117,121,122]

Las hidroxilaminas derivadas de las HALS son bastante lábiles y entre sus reacciones observamos que:

- A temperatura ambiente se oxidan lentamente a los radicales nitroxilo correspondientes.
- Destruyen eficientemente radicales peróxido:

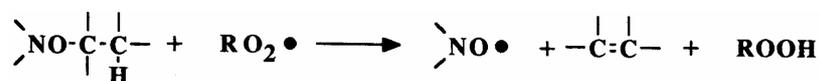


- Reaccionan rápidamente con hidroperóxidos regenerando el radical nitroxilo y un radical alcoxi [123].



Para los éteres de al hidroxilaminas se pueden considerar las siguientes reacciones:

- Extracción de hidrógeno en posición β por peroxiradical que conduce a un radical nitroxilo, una olefina y un hidroperóxido:



- Si no hubiera átomo de H en posición β se propuso[124] la siguiente reacción:

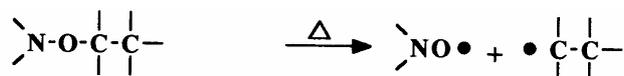


Esta reacción, si bien es más lenta que la anterior, explica la regeneración de grupos nitroxilo.

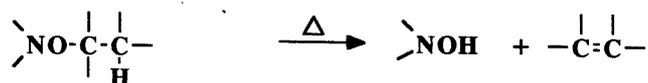
Estas reacciones fueron consideradas como las responsables de la estabilización, no obstante han surgido dudas razonables a esta consideración basadas en los siguientes trabajos:

- Bolsman et al. [125] investigan la estabilidad térmica de los éteres de la hidroxilamina que dividen en dos etapas:

- La primera etapa es la inversa de la reacción de estabilización y produce radical nitroxilo y radical alquilo.

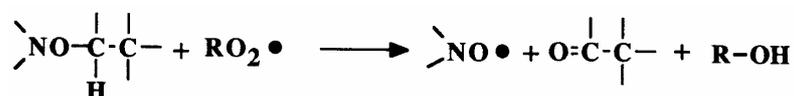


- En la siguiente etapa la desproporción de los radicales nitroxilo y alquilo genera hidroxilamina y olefina.

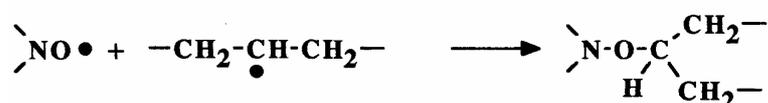


- Chakraborty et al. [126] afirman que la alta eficiencia de los HALS se debe a la captura de radicales que realizan los grupos nitroxilo así como la descomposición térmica del éter de la hidroxilamina.

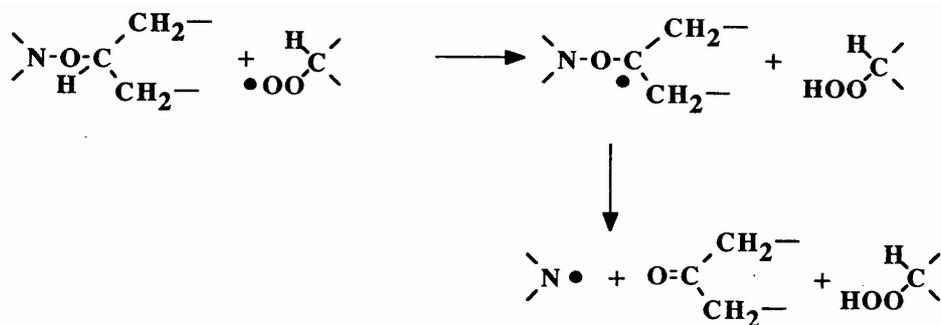
- Klemchuc et al. [127-129] concluyen, mediante experimentos con etiquetado isotópico, que los radicales peróxido cuando reaccionan con éteres de hidroxilamina se produce un compuesto carbonílico, el radical nitroxilo y un alcohol y no lo que se había considerado anteriormente:



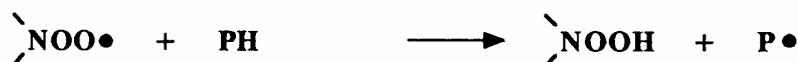
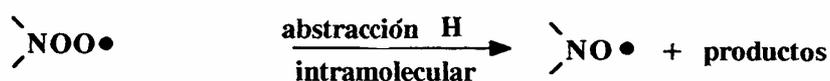
- Según estudios de F.Gugumus en PE [130,131] los éteres de O-secundaria-alkil-hidroxilamina formados reaccionan con radicales peróxidos con pérdida del hidrógeno en posición α , con la consiguiente descomposición unimolecular del radical del éter.



A continuación se pueden producir dos reacciones paralelas entre el radical aminílico y el hidroperóxido:

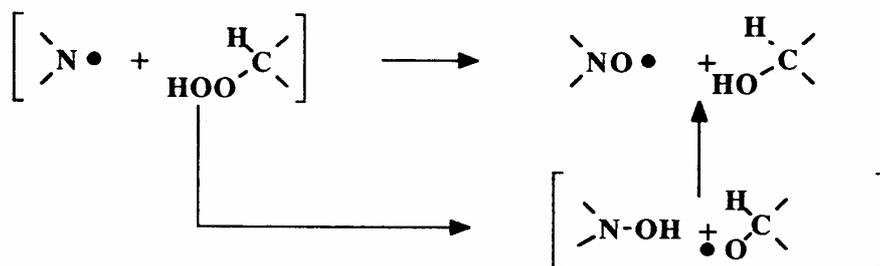


- El radical aminilo formado sufre una peroxidación y sucesivas reacciones que producen $\text{>NO}\cdot$ y >NOOH tal como se indica a continuación:



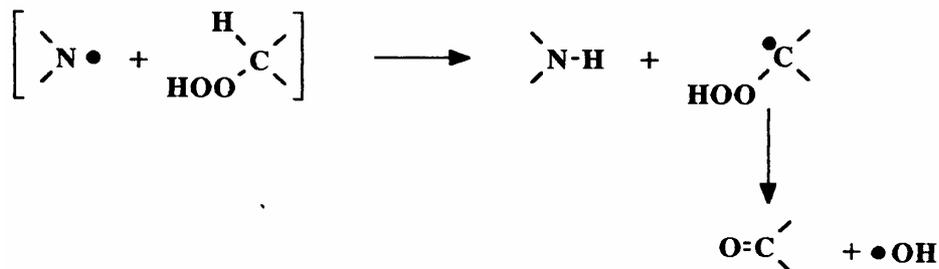
- Reacción “jaula”:

Se produce la formación de un radical nitroxilo y un alcohol secundario



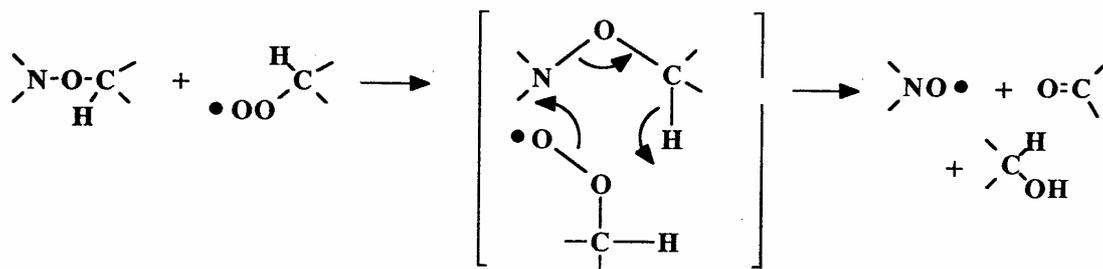
Se produce una amina secundaria y un radical inestable que se descompone en cetona y radical hidroxilo. Esta reacción es menos frecuente que la anterior pero explica la formación de aminas secundarias.

Mediante mecanismos concertados también se pueden explicar la formación de los

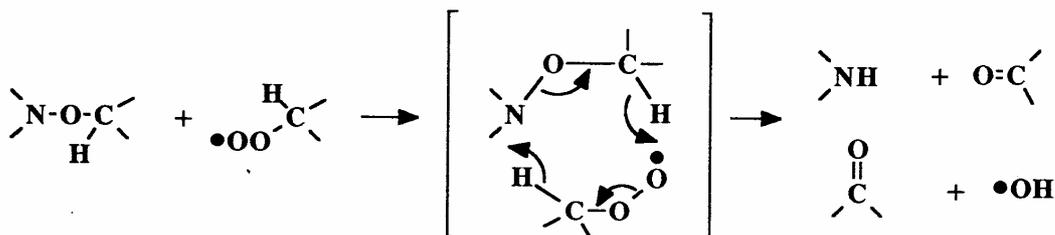


productos detectados

- Formación de radicales nitroxilo



- Formación de HALS secundarias



Tanto las reacciones “jaula” como las concertadas pueden operar simultáneamente. La estructura de los éteres de la hidroxilamina, el radical peróxido atacante, la temperatura así como el medio de reacción influyen en la importancia de unos mecanismos respecto de otros. Es importante resaltar que las reacciones anteriores están descritas para radicales peróxidos secundarios. Si este es terciario la formación de la amina secundaria no es posible (pues se forma a partir de la abstracción del hidrógeno del peróxido secundario) pero la formación del radical nitroxilo todavía es posible.

Resumiendo, de la oxidación de las HALS (>NH) aparecen fundamentalmente los radicales nitroxilo (>NO·) que establecen numerosas reacciones con radicales peroxi $\text{PO}_2\cdot$, radicales alquilo $\text{R}\cdot$, oxígeno O_2 , apareciendo como subproductos las hidroxilaminas >NOH y los éteres de hidroxilamina >NOR que son también responsables de la estabilización mediante posibles y/o numerosas reacciones.

- **Mecanismos de estabilización de HALS en las distintas etapas de la fotodegradación**

Los mecanismos estabilizantes basados en los productos de oxidación de HALS presentan, tal y como hemos podido comprobar, muchas dificultades para explicar su actividad y por ello conviene estudiar la incidencia de estos compuestos en los distintas etapas de la fotooxidación.

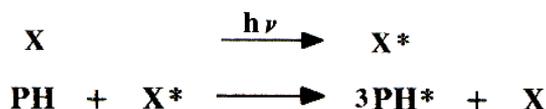
- Efecto de las HALS en la iniciación

Las HALS desactivan de forma muy eficiente la reacción que producen grupos transvildenos [132] en la que concentraciones pequeñas de HALS (0,05%) reducen su velocidad de reacción. Las posibilidades de desactivación se describen a continuación:

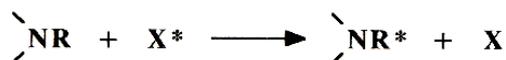
La excitación del polímero puede darse de forma directa al estado triplete (poco frecuente)



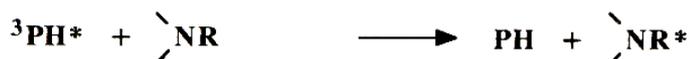
o por medio de la excitación de una impureza X



Si sobre dicha impureza actúa la HALS desactivándola se produce así mismo la desactivación total del proceso



También puede producirse la desactivación por acción directa sobre el



polímero activado

Una variante de este mecanismo es la migración de la excitación a lo largo de la cadena del polímero, por transferencia de la excitación tanto a una unidad del polímero en contacto con el oxígeno



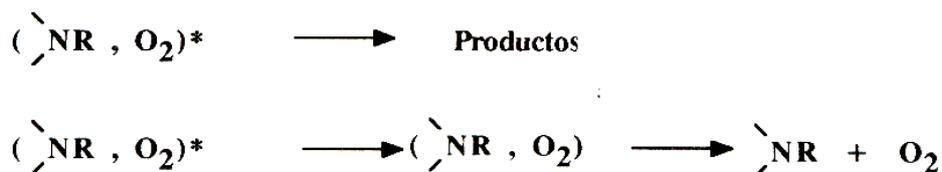
como a una unidad del polímero en contacto con las HALS



Una tercera posibilidad se puede tener en cuenta si se supone la desactivación del exciplex polímero-oxígeno antes de su reacción para producir un grupo transilideno y peróxido de hidrógeno:



Estos complejos con oxígeno pueden reaccionar y formar:

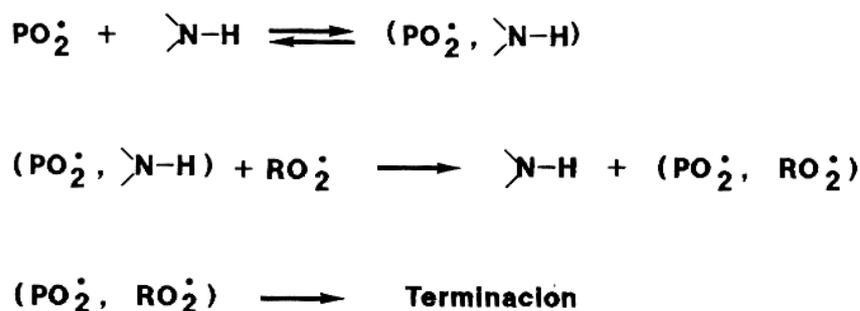


- Efecto de las HALS en la ramificación de la cadena

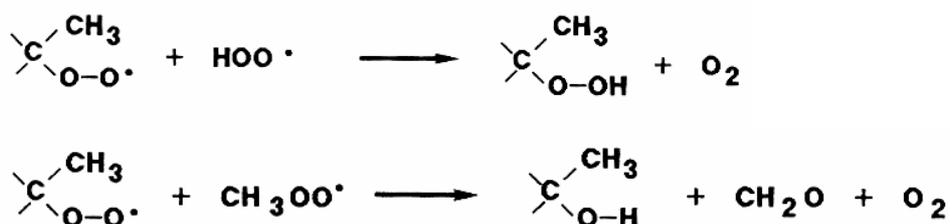
No se ha observado la descomposición de hidroperóxidos por medio de la acción directa de las HALS en fase líquida y a temperatura ambiente y las posibles reacciones de aquellos con los productos de oxidación ya han sido descritos anteriormente.

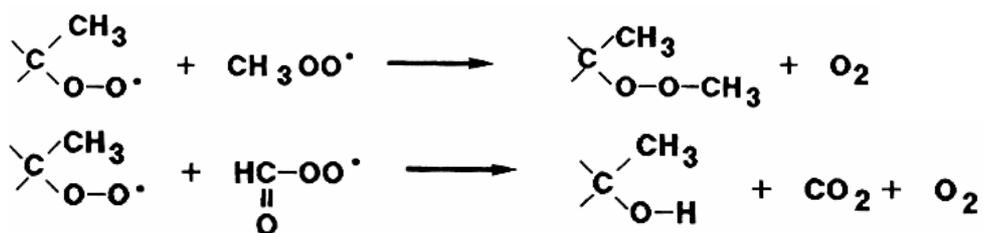
- Efecto de las HALS en la terminación de la oxidación de la cadena

En presencia de HALS se puede dar una reacción terminal dominante [133] por formación de complejos entre radical peroxi y aminas aromáticas que provocan un retraso en la propagación de la oxidación por parte del radical peróxido “atrapado” en dicho complejo. La verdadera reacción de terminación ocurre al interaccionar dicho complejo con un segundo radical peróxido.



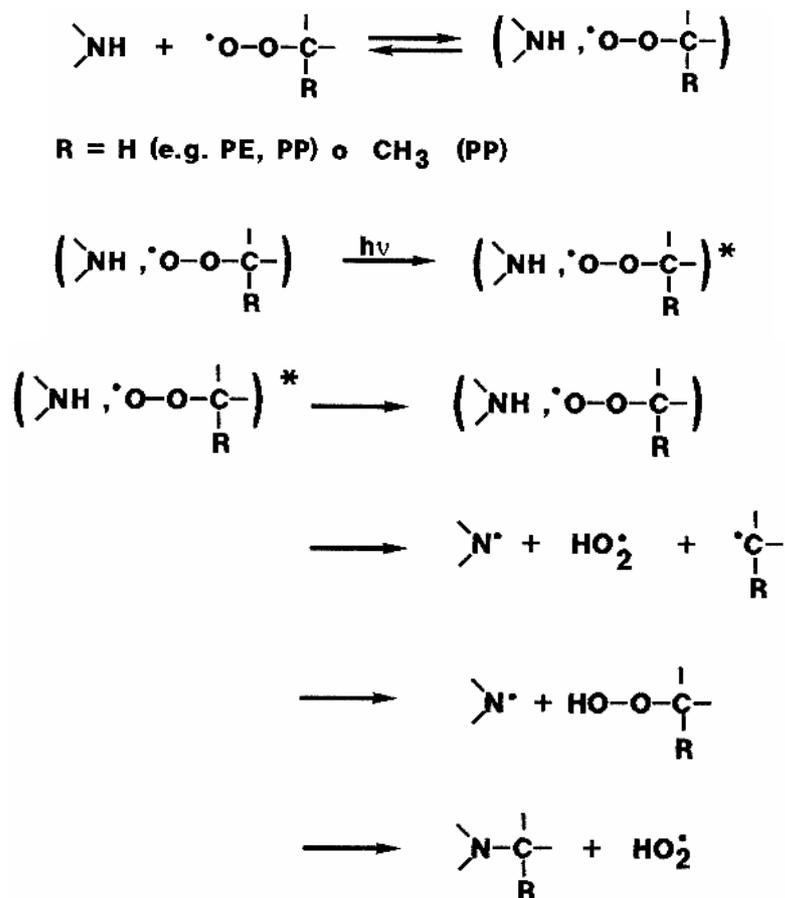
Siendo $\text{PO}_2\cdot$ un radical macroperóxido y $\text{RO}_2\cdot$ un radical de bajo peso molecular como p.ej $\text{HO}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ podemos representar las posibles reacciones de terminación para radicales macroperoxi terciarios:





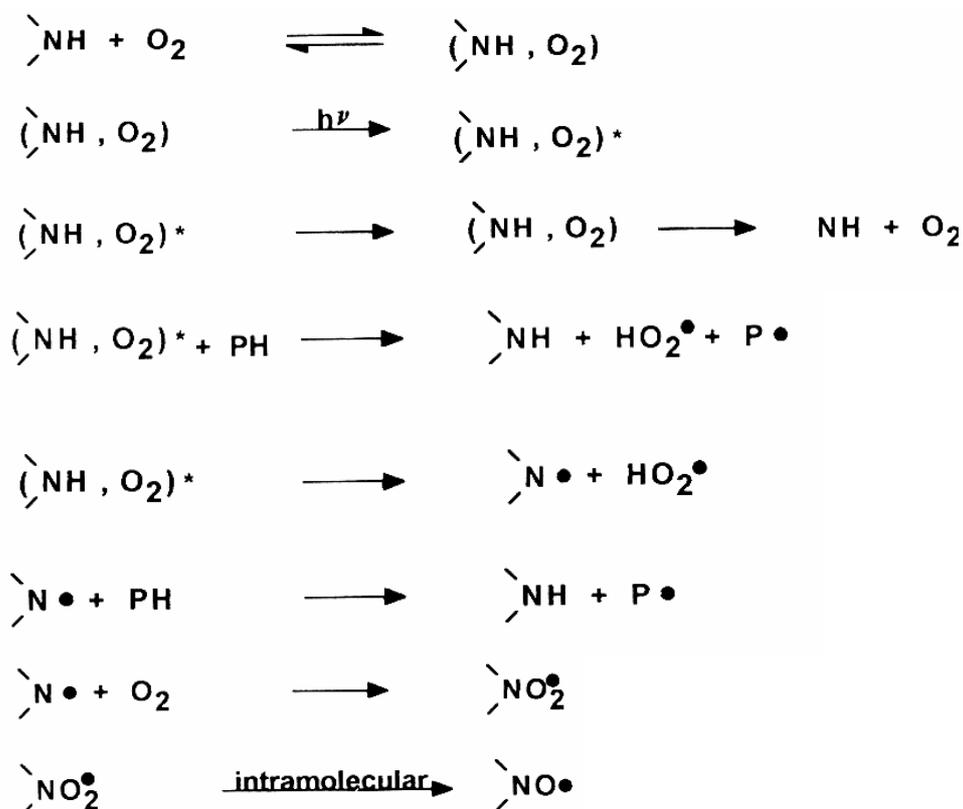
□ Fotoreacciones del radical peróxido en presencia de HALS

Los complejos CT (Carga-Transferencia) de radicales peróxido y HALS nombrados anteriormente presentan una estabilidad más alta que los complejos de los radicales peróxido con los polietilenos, además la absorción de la luz UV, sobre 300nm, que realizan estos complejos también será más alta y mucho más probables que las fotorreacciones con los complejos radical peroxi-polímero. Algunas de las posibles fotorreacciones entre radicales secundarios o terciarios con HALS secundarios se muestran a continuación:



□ Iniciación a la fotooxidación en poliolefinas estabilizadas con HALS

La fotooxidación por los complejos de polietileno-oxígeno se reduce de forma importante en presencia de HALS [132]. Como la degradación del polietileno ocurre, el problema se centra en encontrar el origen de esta degradación residual. Los complejos HALS-oxígeno parecen ser una buena respuesta pues se ha observado que la excitación de este complejo por la absorción directa de UV proporciona energía suficiente para la escisión del enlace N-H. La posible sucesión de dichas reacciones se presenta en el siguiente esquema :



El análisis de los productos de fotooxidación de films de polietilenos no estabilizados y estabilizados por HALS [134,135] corroboraron esta posibilidad.

2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 DESCRIPCIÓN DE MATERIALES Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

2.1.1 MATERIALES UTILIZADOS

Este estudio se ha realizado con blendas de diferentes polietilenos LDPE y LLDPE así como con los componentes puros, todos ellos aditivados con un fotoestabilizador.

Como polímeros base se ha utilizado los siguientes polietilenos.

Polietileno baja densidad

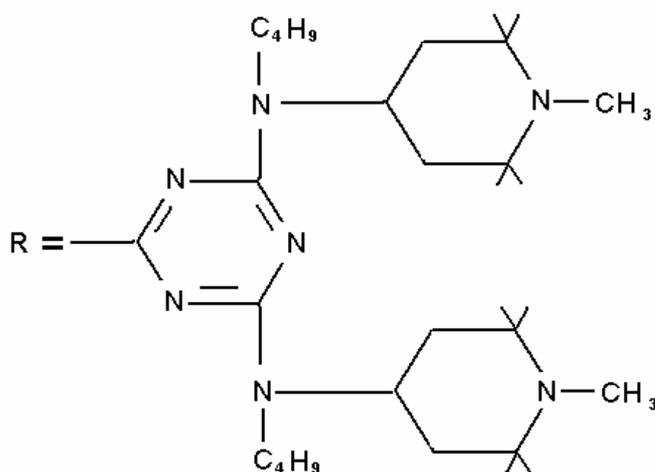
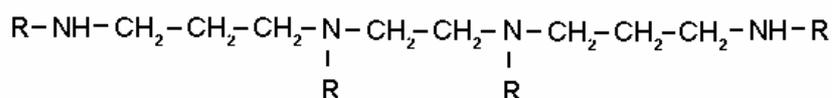
LDPE : ESCORENE LD 182 BA Densidad = 0,919 g/cm³ M.F.I. = 0,8 dg/min

Polietileno lineal de baja densidad

LLDPE : DOWLEX NG 5056E Densidad = 0,920 g/cm³ M.F.I. = 1,1 dg/min

El fotoestabilizador empleado es Chimassorb-119, HALS comercial de alto peso molecular que se presenta en forma de gránulos y se utiliza para plásticos. Fue proporcionado por la firma comercial Ciba Ibérica S.A. y su fórmula estructural se representa a continuación. Se puede observar que se trata de una combinación de grupos amino secundarios y terciarios unidos al grupo funcional R que a su vez es una estructura compleja y voluminosa de aminas terciarias.

CHIMASSORB - 119



2.1.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los polietilenos se mezclaron en las proporciones indicadas en la Tabla 2-1 y se prepararon 5Kg totales a los cuales se les añadió el aditivo Chimassorb-119 en cantidad necesaria para conseguir una concentración del 1/1000 (0,1%).

Tabla 2.1 Masas de aditivo añadidas y masas de las blendas utilizadas

Mezcla	Referencia	Masa (g) de Chimassorb-119	Masa (Kg) de polímero/mezcla
LLDPE puro	LLDPE	5.1	5
15%LDPE +85%LLDPE	15%LDPE	5.0	5
50%LDPE +50%LLDPE	50%LDPE	5.0	5
68%LDPE +32%LLDPE	68%LDPE	5.1	5
LDPE puro	LDPE	5.0	5
85%LDPE +15%LLDPE	85%LDPE	5.0	5
32%LDPE +68%LLDPE	32%LDPE	5.0	5

Las muestras fueron preparadas por extrusión de films en una extrusora COLLINS 25 L/D que se encuentra ubicada en el AIMPLAS Paterna (Valencia). Se prepararon muestras de espesores de 200 y 600 micras. Las características de este proceso se encuentran en la Tabla 2-2.

Tabla 2.2 Características del proceso de extrusión para cada blenda

ZONA	LDPE 650 μ	LDPE 200 μ	LDPE- LLDPE 650 μ	LDPE- LLDPE 200 μ	LLDPE 650 μ	LLDPE 200 μ								
	100%	100%	85%-15%	85%-15%	68%-32%	68%-32%	50%-50%	50%-50%	32%-68%	32%-68%	15%-85%	15%-85%	100%	100%
Zona 1 (°C)	130	132	129	129	130	130	130	130	130	134	134	134	140	140
Zona 2 (°C)	160	160	160	160	160	160	165	165	165	170	170	170	175	175
Zona 3 (°C)	172	173	172	172	180	180	183	183	183	185	185	185	200	200
Zona 4 (°C)	185	184	185	185	195	195	200	200	201	201	208	207	215	215
Zona 5 (°C)	175	175	175	175	185	185	190	190	190	195	195	195	195	195
Zona 6 (°C)	180	180	180	180	185	185	190	190	190	195	195	195	200	200
Zona 7 (°C)	180	180	180	180	185	185	190	190	190	195	195	195	200	200
Zona 8 (°C)	180	180	180	180	185	185	190	190	190	195	195	195	200	200
Mezcla (°C)	177	177	176	177	186	186	192	192	192	197	197	196	201	201
Presión (bar)	75	75	101	88	112	112	116	116	125	125	132	124	135	135
Velocidad (rpm)	54	54	70	55	69	69	69	69	69	69	79	69	89	89
Pres retorno (bar)	38	38	54	45	60	60	63	63	68	68	77	69	80	80
Vel. estirar (%)	0.65	1.25	0.75	1.2	0.7	1.27	0.7	1.27	0.7	1.3	0.73	1.35	0.84	1.65
Temp rodillo (°C)	Ambiente	Ambiente	51	38	51	52	49	49	53	53	60	60	73	73

2.2 EXPOSICIÓN Y CONTROL DE FACTORES CLIMÁTICOS

2.2.1 DESCRIPCIÓN DEL PANEL DE EXPOSICIÓN Y DE LA ESTACIÓN METEOROLÓGICA

Tanto la estación meteorológica como el panel expositor están instalados en AIMPLAS (Instituto Tecnológico del Plástico), en el Parque Tecnológico de Paterna (Valencia), a la latitud NORTE 39° 33'.

Una vez preparadas las probetas estas son expuestas siguiendo la norma *UNE 53-383-85*.



Figura 2.1 *Expositor para las muestras de los polietilenos utilizados en esta tesis*

Los equipos que componen la estación meteorológica son los descritos en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3

Equipos instalados en la Estación Meteorológica de AIMPLAS.

Sonda de temperatura y humedad
Sistema anemómetro-veleta
Pluviómetro
Radiómetro ultravioleta
Piranómetro
DataLogger

Las características de los datos que se recogieron en la Estación Meteorológica por los equipos nombrados anteriormente fueron los siguientes (Tabla 2.4)

Tabla 2.4 *Datos recogidos por la Estación Meteorológica.*

Parámetro	Equipo	Rango de medida	Unidades	Frecuencia de medida
Radiación ultravioleta	Radiómetro ultravioleta	295-385 nm	KJ/m ²	30 min.
Radiación global (plano horizontal)	Piranómetro	305-2800 nm	KJ/m ²	30 min.
Dirección viento	Veleta	Direcciones preferenciales: sur, sudeste, norte, noroeste, noreste, oeste, sudoeste.	grados	30 min.
Velocidad viento	Anemómetro	0 a 60	m/s	30 min.
Temperatura ambiente	Sonda de temperatura	-30 a 70	° C	30 min.
Humedad relativa ambiente	Sonda de humedad	0 a 100	% HR	30 min.
Precipitación líquida	Pluviómetro	Ilimitado	mm	diario

El **DataLogger** es un instrumento de almacenamiento de datos que consta de 10 canales que pueden ser configurados en diferentes modos de operación. Los equipos instalados en la estación meteorológica descritos en el punto anterior se han asignado a los siguientes canales:

Canal 1: Radiómetro ultravioleta

La radiación ultravioleta se mide cada 5 segundos y el valor registrado se acumula durante media hora, momento en que se registra en memoria. También se almacenan los valores mínimo y máximo registrados durante ese periodo.

Canal 4: Piranómetro

La radiación global se mide cada 5 segundos y el valor registrado se acumula durante media hora, momento en que se registra en memoria. También se almacenan los valores mínimo y máximo registrados durante ese periodo.

Canal 5: Veleta

La dirección del viento se mide cada 5 segundos, durante un periodo de media hora, tras el cual se almacena en memoria el valor medio de los valores registrados durante ese periodo. También se almacenan los valores mínimo y máximo registrados.

Canal 6: Anemómetro

La velocidad del viento se mide cada 5 segundos, durante un periodo de media hora, tras el cual se almacena en memoria el valor medio de los valores registrados durante ese periodo. También se almacenan los valores mínimo y máximo registrados.

Canal 7: Sonda de temperatura

La temperatura ambiente se mide cada 5 segundos, durante un periodo de media hora, tras el cual se almacena en memoria el valor medio de los valores registrados durante ese periodo. También se almacenan los valores mínimo y máximo registrados.

Canal 8: Sonda de humedad

La humedad relativa ambiente se mide cada 5 segundos, durante un periodo de media hora, tras el cual se almacena en memoria el valor medio de los valores registrados durante ese periodo. También se almacenan los valores mínimo y máximo registrados.

Canal A: Pluviómetro

La precipitación líquida se mide una vez al día y representa la cantidad de precipitación acumulada durante el día.

2.2.2 RECOGIDA DE DATOS DE LA ESTACIÓN METEOROLÓGICA Y TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

- Recepción de los datos de la estación meteorológica.

Los datos recibidos por los diferentes componentes de la estación meteorológica son almacenados en la memoria del DataLogger a través de los canales de comunicación. Estos datos son transmitidos periódicamente a un ordenador para su posterior tratamiento estadístico. Se dispone de un programa de comunicación entre el DataLogger y el ordenador, que permite recibir los datos en el ordenador con un formato de archivo de texto. La cantidad de días y datos que la memoria del DataLogger puede almacenar depende del número de canales y parámetros que se está midiendo así como de la frecuencia de medida.

- Tratamiento estadístico de los datos.

El tratamiento estadístico de los datos se realiza con una macro diseñada para tal efecto en los lenguajes de Macro de Excel 4.0 y Visual Basic del programa Excel, versión 5 o compatibles.

Los datos provenientes del DataLogger se traspasan al ordenador en formato de texto por medio del programa de comunicaciones y se tratan directamente con la macro del programa Excel. Los datos se agrupan por decenas y se realizan cálculos estadísticos diarios, mensuales y anuales con los siguientes criterios (Tabla 2.5):

Tabla 2.5 *Estadísticas de los datos de la Estación Meteorológica*

Parámetro	Valor estadístico
Radiación ultravioleta	Como acumulación de los valores registrados cada media hora
Radiación global (plano horizontal)	Como acumulación de los valores registrados cada media hora
Dirección viento	Como porcentaje de aparición de cada dirección (N, NO, NE, S..)
Velocidad viento	Como media para cada dirección (N, NO, NE, S..).
Temperatura ambiente	Como media de los valores registrados cada media hora. Registro de máximos y mínimos.
Humedad relativa ambiente	Como media de los valores registrados cada media hora. Registro de máximos y mínimos.
Precipitación líquida	Como acumulación de la precipitación registrada durante la década. Registro del número de días de lluvia.

La salida de la macro es una tabla resumen de los valores registrados por la Estación Meteorológica durante el periodo en estudio. Un ejemplo de dicha tabla se expone a continuación (Tabla 2.6)

2.2.3 DATOS RECOGIDOS POR LA ESTACIÓN METEOROLÓGICA DURANTE EL PERIODO 1995-1999.

Las siguientes Tablas 2.7 ; 2.8 ; 2.9 ; 2.10 , recogen los resúmenes anuales de los datos registrados por la estación meteorológica durante el periodo 1995-1999.

Tabla 2.6 Cuadro resumen mensual de los datos de la Estación Meteorológica

DATOS DE 30 DÍAS del 1-may-00 al 31-may-00			
Radiación UV (KJ/m2)	24714.979 ± 4976.13	Media de las Máximas diarias (KJ/m2)	3089.23
		Media de las Mínimas diarias (KJ/m2)	0.00
Radiación Total (KJ/m2)	699117.22 ± 22775.46	Media de las Máximas diarias (KJ/m2)	1611.65
		Media de las Mínimas diarias (KJ/m2)	0.00
Horas Totales de Sol	433.5	% Insolación	58.22
Temperatura Media (°C)	19.84 ± 1.38	Media de las Máximas diarias (°C)	25.09
		Media de las Mínimas diarias (°C)	15.06
Humedad Relativa(%)	71.53 ± 8.01	Media de las Máximas diarias (%)	94.46
		Media de las Mínimas diarias (%)	45.09
Precipitaciones (mm)	11.00 ± 0.25	Días LLuvia	3
Días Tormenta		Días Rocío	
Días Escarcha		Días Niebla	
% Dirección Viento	Tipo de Viento	Veloc. Viento (m/s)	
0.20	SUR	0.86	
1.19	SURESTE	1.60	
7.09	ESTE	2.02	
24.29	NORDESTE	1.61	
7.80	NORTE	1.27	
9.04	NOROESTE	1.16	
24.88	OESTE	2.24	
25.51	SUROESTE	3.11	

Tabla 2.7 DATOS CLIMATICOS DE LA ESTACION METEREOLÓGICA DE AIMPLAS (21/07/95 AL 21/07/96)

Mes	TM (°C)	TM _{max} (°C)	TM _{min} (°C)	HRM (%)	HRM _{max} (%)	HRM _{min} (%)	ΔHR (%)	Horas _{sol} (h)	Lluvia (l/m ²)	VM _{viento} (m/s)	D _{viento}	Energía (MJ/m ²)
Julio	26	31	18	66	88	37	51	443	0	3	NE-SO	803
Agosto	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Septiembre	20	27	13	65	87	31	56	303	0	2	NE-SO	438
Octubre	19	26	14	82	99	52	47	335	26	2	NE	365
Noviembre	16	23	10	71	93	38	55	296	15	2	NE	280
Diciembre	14	19	9	76	91	51	40	229	79	2	E-NE	150
Enero	13	18	8	77	94	52	42	401	25	2	E-NE	232
Febrero	14	17	5	62	83	32	51	335	53	3	NE	339
Marzo	12	19	7	70	92	38	54	369	14	2	NE	454
Abril	16	21	10	71	95	39	56	386	44	2	NE	580
Mayo	18	24	13	65	89	36	53	423	31	3	NE	697
Junio	21	27	14	62	89	34	55	338	7	3	NE	601

TM (°C): Temperatura media mensual, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{max} (°C): Temperatura media mensual de los máximos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{min} (°C): Temperatura media mensual de los mínimos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 HRM (%): Humedad relativa media mensual, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{max} (%): Humedad relativa media mensual de los máximos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{min} (%): Humedad relativa media mensual de los mínimos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 ΔHR (%): Intervalo de variación mensual (HRM_{max} - HRM_{min}), expresado en tanto por ciento (%).
 Horas_{sol} (h): Número total mensual de horas de sol, expresado en horas (h).
 Lluvia (l/m²): Precipitaciones totales mensuales, expresado en litros por metro cuadrado (l/m²).
 VM_{viento} (m/s): Velocidad del viento media mensual, expresado en metros por segundo (m/s).
 D_{viento} (m/s): Dirección preferencial del viento (NE: Nordeste; E: Este; O: Oeste; SO: Suroeste; SE: Sureste).
 Energía (MJ/m²): Energía incidente total recibida, expresado en megajulios por metro cuadrado (MJ/m²).
 (*): No se disponen de datos en este período (calibración y/o reparación del equipo).

Tabla 2.8 DATOS CLIMATICOS DE LA ESTACION METEREOLÓGICA DE AIMPLAS (21/07/96 AL 22/07/97)

Mes	TM (°C)	TM _{max} (°C)	TM _{min} (°C)	HRM (%)	HRM _{max} (%)	HRM _{min} (%)	ΔHR (%)	Horas _{sol} (h)	Lluvia (l/m ²)	VM _{viento} (m/s)	D _{viento}	Energía (MJ/m ²)
Julio	25	31	18	73	93	40	53	366	11	2	NE-O-SO	614
Agosto	26	30	18	73	91	40	51	417	2	2	NE-O-SO	633
Septiembre	22	27	12	71	89	28	61	339	11	2	NE-O-SO	459
Octubre	19	26	13	51	77	27	50	338	20	3	NE	398
Noviembre	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Diciembre	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Enero	12	16	8	90	100	64	36	308	50	2	NE-N-NO	178
Febrero	11	18	7	69	93	39	54	303	15	2	NE-E	352
Marzo	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	363	5	2	NE-SO	523
Abril	16	21	10	76	96	48	48	421	105	2	S-SE-NE	596
Mayo	20	25	14	66	95	33	62	418	40	2	NE-E	681
Junio	24	29	17	67	90	32	58	438	9	3	NE-O-SO	710

TM (°C): Temperatura media mensual, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{max} (°C): Temperatura media mensual de los máximos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{min} (°C): Temperatura media mensual de los mínimos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 HRM (%): Humedad relativa media mensual, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{max} (%): Humedad relativa media mensual de los máximos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{min} (%): Humedad relativa media mensual de los mínimos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 ΔHR (%): Intervalo de variación mensual (HRM_{max} - HRM_{min}), expresado en tanto por ciento (%).
 Horas_{sol} (h): Número total mensual de horas de sol, expresado en horas (h).
 Lluvia (l/m²): Precipitaciones totales mensuales, expresado en litros por metro cuadrado (l/m²).
 VM_{viento} (m/s): Velocidad del viento media mensual, expresado en metros por segundo (m/s).
 D_{viento} (m/s): Dirección preferencial del viento (NE: Nordeste; E: Este; O: Oeste; SO: Suroeste; SE: Sureste).
 Energía (MJ/m²): Energía incidente total recibida, expresado en megajulios por metro cuadrado (MJ/m²).
 (*): No se disponen de datos en este período (calibración y/o reparación del equipo).

Tabla 2.9 DATOS CLIMATICOS DE LA ESTACION METEREOLÓGICA DE AIMPLAS (21/07/97 AL 04/08/98)

Mes	TM (°C)	TM _{max} (°C)	TM _{min} (°C)	HRM (%)	HRM _{max} (%)	HRM _{min} (%)	ΔHR (%)	Horas _{sol} (h)	Lluvia (l/m ²)	VM _{viento} (m/s)	D _{viento}	Energía (MJ/m ²)
Julio	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agosto	25	31	17	57	82	20	62	585	11	3	NE-E-SE	1224
Septiembre	23	28	17	75	94	44	50	517	22	2	NE-NO-O	(*)
Octubre	22	28	17	62	86	28	58	389	77	3	NE	957
Noviembre	15	20	11	62	85	36	49	320	8	2	NE-E	251
Diciembre	12	18	8	58	83	30	53	280	19	2	NE-E	203
Enero	12	17	7	67	87	41	46	330	81	2	NE-E	228
Febrero	12	17	8	77	94	47	47	420	29	2	NE	314
Marzo	14	21	8	59	86	26	60	361	1	2	NE-SO	488
Abril	16	22	11	41	73	13	60	390	9	3	NE-E	625
Mayo	18	24	13	66	94	31	63	432	37	2	NE-O-SO	636
Junio	25	30	16	67	95	35	60	435	1	2	NE-O-SO	776

- TM (°C): Temperatura media mensual, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{max} (°C): Temperatura media mensual de los máximos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{min} (°C): Temperatura media mensual de los mínimos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 HRM (%): Humedad relativa media mensual, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{max} (%): Humedad relativa media mensual de los máximos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{min} (%): Humedad relativa media mensual de los mínimos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 ΔHR (%): Intervalo de variación mensual (HRM_{max} - HRM_{min}), expresado en tanto por ciento (%).
 Horas_{sol} (h): Número total mensual de horas de sol, expresado en horas (h).
 Lluvia (l/m²): Precipitaciones totales mensuales, expresado en litros por metro cuadrado (l/m²).
 VM_{viento} (m/s): Velocidad del viento media mensual, expresado en metros por segundo (m/s).
 D_{viento} (m/s): Dirección preferencial del viento (NE: Nordeste; E: Este; O: Oeste; SO: Suroeste; SE: Sureste).
 Energía (MJ/m²): Energía incidente total recibida, expresado en megajulios por metro cuadrado (MJ/m²).
 (*): No se disponen de datos en este período (calibración y/o reparación del equipo).

Tabla 2.10 DATOS CLIMATICOS DE LA ESTACION METEREOLÓGICA DE AIMPLAS (1/07/98 AL 31/07/99)

Mes	TM (°C)	TM _{max} (°C)	TM _{min} (°C)	HRM (%)	HRM _{max} (%)	HRM _{min} (%)	ΔHR (%)	Horas _{sol} (h)	Lluvia (l/m ²)	VM _{viento} (m/s)	D _{viento}	Energía (MJ/m ²)
Julio	28	34	23	60	87	29	58	447	0	3	NE-O-SO	817
Agosto	26	31	20	58	86	19	57	417	1	3	NE-O-SO	704
Septiembre	24	29	19	53	84	30	54	365	17	3	E-NE-N	510
Octubre	18	25	13	48	78	14	64	339	3	3	NE	449
Noviembre	14	20	10	51	79	21	58	292	16	3	NE	278
Diciembre	10	17	5	62	88	25	63	284	88	3	NE	237
Enero	11	17	6	54	83	21	62	293	7	3	E-NE	268
Febrero	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	295	26	3	NE-N-NO	345
Marzo	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	362	72	3	E-NE	512
Abril	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	390	9	3	E-NE	648
Mayo	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	436	2	3	NE-O-SO	736
Junio	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	427	2	3	NE-O-SO	787
Julio	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	450	25	3	NE-O-SO	773

TM (°C): Temperatura media mensual, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{max} (°C): Temperatura media mensual de los máximos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 TM_{min} (°C): Temperatura media mensual de los mínimos diarios, expresado en grados centígrados (°C).
 HRM (%): Humedad relativa media mensual, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{max} (%): Humedad relativa media mensual de los máximos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 HRM_{min} (%): Humedad relativa media mensual de los mínimos diarios, expresado en tanto por ciento (%).
 ΔHR (%): Intervalo de variación mensual (HRM_{max} - HRM_{min}), expresado en tanto por ciento (%).
 Horas_{sol} (h): Número total mensual de horas de sol, expresado en horas (h).
 Lluvia (l/m²): Precipitaciones totales mensuales, expresado en litros por metro cuadrado (l/m²).
 VM_{viento} (m/s): Velocidad del viento media mensual, expresado en metros por segundo (m/s).
 D_{viento} (m/s): Dirección preferencial del viento (NE: Nordeste; E: Este; O: Oeste; SO: Suroeste; SE: Sureste).
 Energía (MJ/m²): Energía incidente total recibida, expresado en megajulios por metro cuadrado (MJ/m²).

2.3 ANÁLISIS TÉRMICO Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

Para ofrecer alternativas económica y ecológicamente viables es necesario estudiar los procesos de degradación a los que se verán sometidos los materiales poliméricos cuando son utilizados para fines concretos. En los últimos años, se ha incrementado la investigación y desarrollo de nuevos materiales que, o bien puedan resistir la degradación, o estén diseñados para tener una vida útil controlada.

La resistencia a la degradación de un polímero está condicionada por las características intrínsecas del material, tales como:

- la estructura química de la unidad monomérica
- alta energía de enlace entre los átomos de la cadena principal
- ausencia de estructuras susceptibles de formar radicales libres
- ausencia de estructuras que favorezcan la fragmentación de la cadena principal en cadenas de menor tamaño en zonas localizadas etc.
- el peso molecular
- los grupos finales de cadena
- la tacticidad
- la existencia de copolimerización o entrecruzamiento
- la existencia de impurezas o restos de catalizador
- la presencia de aditivos o de otros componentes poliméricos que favorezcan o bloqueen el proceso degradativo, en el caso de las mezclas

Así, los estudios de los procesos de degradación se realizan generalmente por medio de técnicas analíticas convencionales tales como Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Cromatografía de Exclusión Estérica (SEC), Cromatografía Gaseosa-Espectrometría de Masas (GC-MS), Quimiluminiscencia (CL), etc., que se centran principalmente en el análisis de los cambios en la estructura química del polímero, con el fin de intentar esclarecer el mecanismo del proceso de degradación. Tales estudios se completan normalmente con el análisis de alguna propiedad física, o bien de forma complementaria se analiza el comportamiento del material plástico en uso a partir de sus propiedades físicas macroscópicas y se relaciona el proceso de degradación con dichas propiedades.

En este trabajo se plantea **analizar los procesos de degradación** desde el punto de vista de los cambios morfológicos, estructurales y del comportamiento mecánico que se producen en los materiales plásticos **mediante el Análisis Térmico.**

El análisis térmico está definido por la I.C.T.A. (Confederación Internacional para el Análisis Térmico) como el conjunto de técnicas experimentales mediante las cuales una propiedad física o química de un material, se mide en función de la temperatura, al mismo tiempo que la muestra es sometida a un programa controlado de temperatura. El resultado de cada uno de estos métodos es una curva, llamada, generalmente, termograma, que describe el comportamiento de la sustancia en términos de la propiedad física específica. Evaluando y caracterizando los cambios que en la propiedad física elegida tienen lugar, es posible obtener información acerca de los procesos microscópicos que ocurren en la muestra sometida a análisis.

Las técnicas experimentales básicas que se utilizan en este trabajo son la **Calorimetría Diferencial de Barrido** (DSC), la **Termogravimetría** (TGA) combinada con la **Espectroscopía de Masas** (MS) y el **Análisis Termo-Mecánico-Dinámico** (DMTA). Dichas técnicas se desarrollan en los apartados 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7, respectivamente. Con estos análisis se pretende obtener información acerca de los cambios de masa ocurridos en el proceso degradativo, la identificación y cuantificación de los productos de degradación, la determinación de los parámetros cinéticos, la descripción de los cambios físicos y químicos del material durante la degradación, etc.

2.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

2.4.1 DEFINICIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Los materiales poliméricos son susceptibles de experimentar transiciones que involucran tanto a transformaciones físicas como químicas. Las primeras corresponden a transformaciones entre un estado vítreo y otro amorfo (la transición vítrea), o bien a transiciones en las que participa un orden cristalino (procesos de fusión, cristalización, transiciones cristal-cristal). Cuando se producen estas transiciones se absorbe o libera energía en forma de calor. Muchos de estos cambios físicos o químicos se ven favorecidos al aumentar la temperatura de dichos materiales.

El Análisis Térmico basado en la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) consiste en someter la muestra problema a un programa controlado de temperatura y se miden las diferencias de energía absorbidas o desprendidas por dicha muestra respecto a otra de referencia. El equipo con el que se realizaron las medidas es el que está fotografiado en la figura 2.2.



Figura 2.2 *Equipo experimental DSC 4 (Perkin Elmer) utilizado en esta Tesis*

En los calorímetros de la empresa PERKIN-ELMER (DSC-4) Figura 2.2, tanto la muestra como la referencia están provistas de calefactores individuales (ver figuras 2.3 y 2.4) . Esto posibilita que se use el principio de “balance nulo de temperatura entre ambas”. Para ello es conveniente tener en cuenta que el sistema está dividido en dos

bucles de control. Uno para control de la temperatura media de tal manera que la temperatura de la muestra y referencia pueda ser incrementada a una misma velocidad, tal como está predeterminado. El segundo bucle asegura que si se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (a causa de reacciones exotérmicas o endotérmicas en la muestra) la potencia de entrada se ajusta para superar esta diferencia. Este es el principio de “balance nulo”.

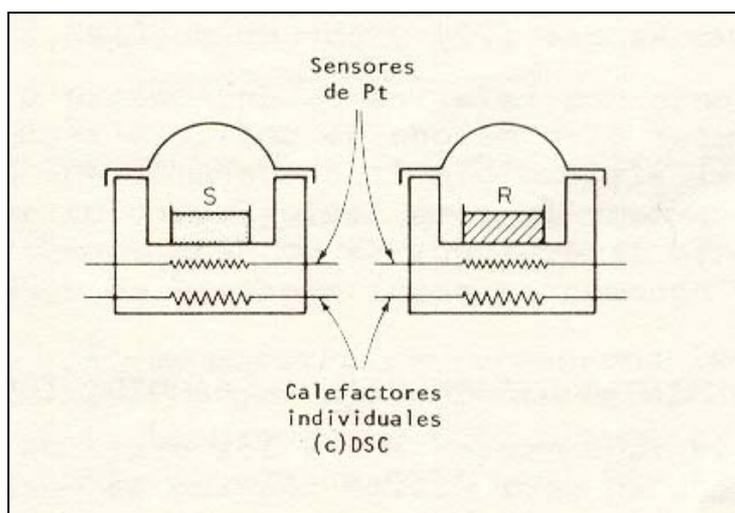


Figura 2.3. Esquema de los calefactores individuales

De esta manera, las temperaturas de los portamuestras (el de la muestra y el de la referencia) se mantienen siempre iguales por ajustes continuos y automáticos de la potencia calefactora. La diferencia entre el calor de entrada en la muestra y en la referencia, dH/dt , produce una señal proporcional a dicha diferencia que es enviada a un registrador.

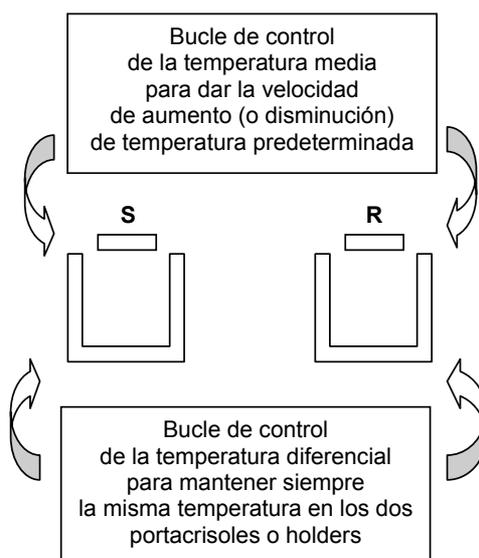


Figura 2.4 Esquema del control de temperatura en un Calorímetro Diferencial de Barrido.

Existe más información [136-137] sobre teoría y diseño de calorímetros diferencial de barrido.

La Figura 2.5 muestra un termograma o registro del diferencial de calor introducido en función de la temperatura T.

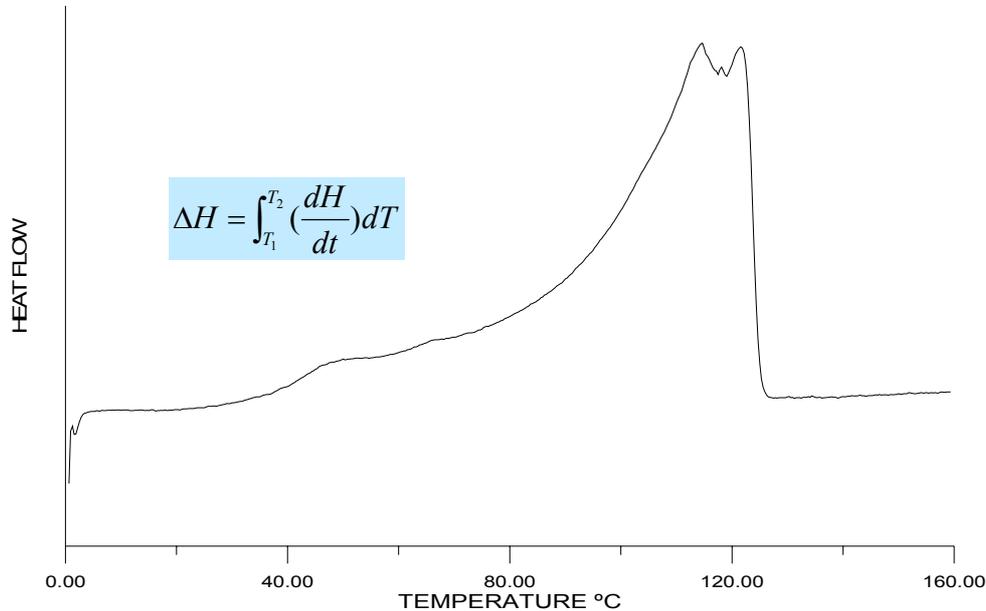


Figura 2.5 Termograma calorimétrico.

La velocidad de flujo térmico, dH/dt , viene dada por la expresión:

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt}$$

donde m es la masa de la muestra problema, C_p es el calor específico y dT/dt es la velocidad de calentamiento o enfriamiento. El área bajo la curva DSC, correspondiente a una transición, es directamente proporcional a la energía transferida y asimismo corresponde a la entalpía aparente de dicha transición:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dt} dT$$

2.4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS CALORIMÉTRICOS

En la transformación de un polímero desde el estado cristalino al estado líquido se producen cambios discontinuos en el volumen, la entropía, la entalpía, etc. Estas diferencias entre los dos estados son idénticas a las que se observan durante la fusión de sustancias de bajo peso molecular y corresponden a transiciones de fase de primer orden.

Es evidente, sin embargo, que la organización molecular en el estado cristalino de polímeros es mucho más compleja debido, fundamentalmente, al tamaño molecular. No se trata de elementos aislados de cristalización, sino moléculas con miles de unidades covalentes enlazadas. Este hecho implica que la fusión de polímeros presente una serie de peculiaridades características que no presentan las moléculas de bajo peso molecular.

Así, se observa que la temperatura de fusión en los polímeros no ocurre a una única temperatura sino que se produce en un amplio rango de temperaturas, dependiendo del peso molecular, la polidispersidad, las ramificaciones, etc.

El verdadero equilibrio termodinámico se produce cuando una y otra fase se encuentran en su estado más estable. Para un polímero cristalino la fase más estable se obtiene cuando las cadenas forman un cristal único a la temperatura T_m^0 .

Para un cristal perfecto, el cambio de energía libre de cristalización, vendrá dada por:

$$\Delta G_c = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

y por lo tanto:

$$T_m^0 = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

Cuando una muestra cristalina presenta cristales de tamaños finitos la temperatura de fusión medida T_m es siempre más baja que la temperatura T_m^0 . La temperatura T_m depende del espesor l de la lamela cristalina.

Cuando se trata de un cristal único, la variación de energía libre de Gibbs en la transición cristal-líquido se debe exclusivamente a la fusión de la fase cristalina, los efectos superficiales no se tienen en cuenta, por tanto en el equilibrio la variación de energía libre en el cambio de fase ΔG_c es nulo.

Sin embargo, la fusión de cristales de espesores finitos implica la destrucción de la cara superior e inferior de la superficie lamelar, esta es una contribución negativa que se contabiliza como $2\sigma_a/l$, siendo σ_a la energía libre superficial del plano basal.

Para un cristal de espesor l :

$$\Delta G_c - \frac{2\sigma_a}{l} = \Delta H_m - T_m \Delta S_m - \frac{2\sigma_a}{l} = 0$$

de donde se deduce la ecuación de Thomson:

$$T_m \Delta S_m = \Delta H_m - \frac{2\sigma_a}{l} \rightarrow T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} - \frac{2\sigma_a}{\Delta S_m l} = T_m^0 - \frac{T_m^0 2\sigma_a}{\Delta H_m l}$$

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_a}{\Delta H_m l} \right)$$

- Determinación del contenido cristalino

El contenido cristalino o grado de cristalinidad indica la proporción de sólido que se encuentra en estado cristalino. La calorimetría diferencial de barrido permite determinar el contenido cristalino de una muestra a partir de los valores medidos de la entalpía de la transición. Para ello solamente es necesario conocer previamente el valor de la entalpía de fusión de un cristal perfecto de tamaño infinito H_m .

Así, el contenido cristalino total de cada muestra se puede determinar mediante la expresión:

$$X = \frac{\Delta H}{H_m} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dH}{dt} \right) dT}{H_m}$$

Para el polietileno, $H_m = 70 \text{ cal/g} \approx 293 \text{ J/g}$, [138]

- Determinación del espesor lamelar

Como la temperatura de fusión depende del tamaño del cristalito, se puede afirmar que los cristalitos de mayor espesor funden a mayores temperaturas que los cristalitos de pequeñas dimensiones.

Así *A. Wlochowicz y M. Eder*, [139] y *L. Lu, R.G. Alamo, L. Mandelkern*, [140] suponen que, a una temperatura dada, la velocidad de consumo de calor es proporcional a la fracción de lamela, cuyo espesor viene dado por la ecuación de Thomson. A partir de los datos obtenidos en el termograma se podrá establecer la distribución de espesores lamelares.

De forma práctica, el flujo del calor de fusión (o desviación de la curva DSC respecto línea base) a una temperatura dada, es directamente proporcional a la fracción de lamela con este punto de fusión. Los tamaños de espesor se obtienen según la ecuación de Thomson.

$$l = \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \left(\frac{2\sigma_a}{H_m} \right)$$

T_m es la temperatura de fusión de las lamelas de espesor l .

T_m^0 es la temperatura de fusión de equilibrio de un cristal infinito.

σ_a es la energía libre superficial del plano basal (por ejemplo, el que se producen los plegamientos de las cadenas).

H_m es la entalpía de fusión por unidad de volumen.

l es el espesor lamelar

En la tabla 2.11 se dan los datos para el polietileno, utilizados en el cálculo de los espesores lamelares con la ecuación de Thomson.

Tabla 2.11 Valores de los parámetros T_m^0 , [138], σ_e y H_m , [139], de la ecuación de Thomson para el polietileno.

Parámetro	Polietileno
T_m^0 (K)	414.6
σ_a (J.m ⁻²)	60.9 x 10 ⁻³
H_m (J.m ⁻³)	2.88 x 10 ⁸

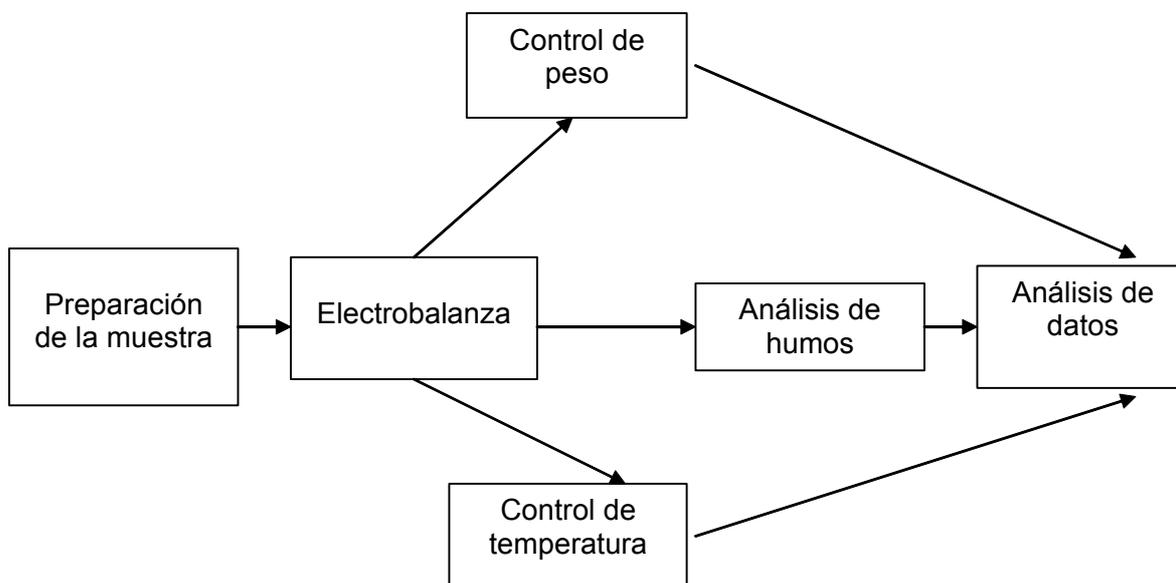
2.5 TERMOGRAVIMETRÍA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

2.5.1 DEFINICIÓN Y DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La Termogravimetría o el Análisis Termogravimétrico es, por definición de la I.C.T.A. una técnica en la cual la **masa** de una sustancia se mide **como una función de la temperatura**, mientras dicha sustancia se somete a un programa controlado de temperatura.

El análisis puede realizarse dinámicamente, mediante un programa de calentamiento a velocidad constante, o bien en condiciones isotermas, en función del tiempo. En ambos casos, se determina a cada temperatura o tiempo, la pérdida de peso o la velocidad de pérdida de peso, directamente relacionadas bien con la eliminación de volátiles o con un proceso químico.

Los elementos fundamentales son el control del peso de una muestra sometida a ensayos y el riguroso control de temperaturas.



Esquema I : *Proceso termogravimétrico.*

El resultado de un análisis termogravimétrico se presenta mediante una curva termogravimétrica o termograma. Está constituido por una curva sigmoideal con uno o varios tramos dependiendo de la naturaleza química de los componentes y de la composición de la muestra.

Una pérdida de peso a temperaturas bajas o moderadas (hasta 150°C) corresponde a la pérdida de componentes volátiles en el sistema como agua, disolventes orgánicos de bajo peso molecular o gases absorbidos.

A temperaturas comprendidas entre 150-250°C puede detectarse la pérdida de componentes de bajo peso molecular como aditivos, agua de cristalización, plastificantes o incluso primeros productos de descomposición a bajas temperaturas.

A temperaturas superiores a 225-250 °C se inicia normalmente la degradación térmica, cuya evolución depende del tipo de atmósfera utilizado en el ensayo, de tal forma que cuando el análisis termogravimétrico se realiza en presencia de oxígeno o aire recibe el nombre de degradación termo-oxidativa.

A temperaturas de 500°C se produce la carbonización de compuestos hidrocarbonados cuya degradación térmica no conduce a la formación de fragmentos volátiles, quedando como residuos junto con las cargas o aditivos inorgánicos no degradables. Si el ensayo se realiza en atmósfera oxidante, el residuo carbonizado se gasifica por transformación en anhídrido carbónico y los residuos inorgánicos quedan como cenizas de óxidos metálicos o sales no oxidables.

El análisis termogravimétrico puede presentarse también como curva diferencial DTG resultado de la primera derivada de la curva termogravimétrica, en cuyo caso las caídas de máxima pendiente de la curva termogravimétrica se corresponden con máximos en la curva diferencial o curva DTG.

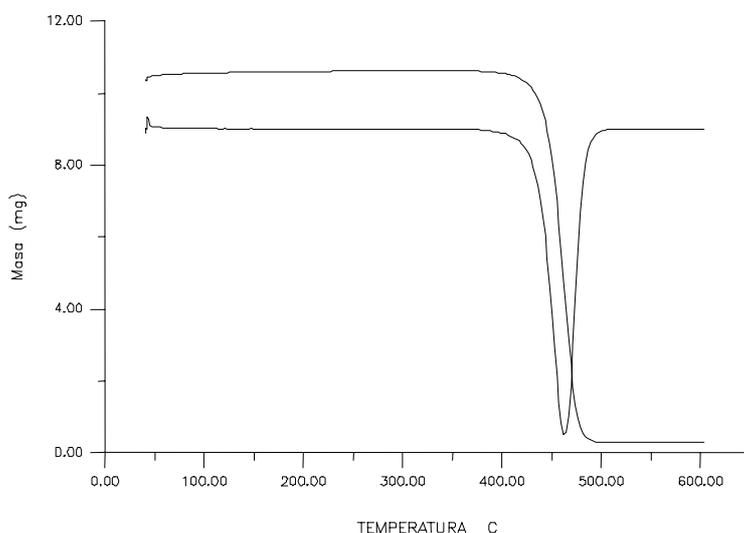


Figura 2.6 Curva termogravimétrica TG, con su correspondiente derivada DTG.

En la Figura 2.6 se muestran unas curvas TG y DTG típicas. Dichas curvas muestran claramente que a partir de 400°C empieza el proceso de descomposición del material estudiado.

Esta técnica de análisis permite estudiar la descomposición térmica de los polímeros, la velocidad de descomposición, el orden de reacción, la energía de activación e incluso la determinación de aditivos y cargas en formulaciones complejas. Cuando la Termogravimetría lleva acoplada otra técnica de análisis complementaria o acoplada (Espectroscopía infrarroja, Espectroscopía de Masas, etc.), suministra información sobre la naturaleza del cambio de masa, siendo posible de esta forma llegar hasta el mecanismo del proceso de degradación o de adquirir información fundamental sobre el propio material.

Condiciones experimentales de los termogramas.

Los análisis termogravimétricos se han realizado en un analizador TGA/SDTA 851 de la marca comercial Mettler.

Se han realizado ensayos dinámicos calentando a una velocidad de 10 °C/min con atmósfera de Argón y con un flujo de 200 mL/min. El intervalo de temperaturas utilizado fue de 25 a 600°C y el peso inicial de las muestras estaba comprendido entre 10 y 12 mg.

Los humos desprendidos durante la termodegradación de las muestras fueron analizados en un espectrómetro de masas Balzers ThermoStar de Mettler.

2.5.2 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN TÉRMICA

El estudio cinético de una reacción química presenta diversos aspectos. Uno de ellos se refiere al estudio de las leyes cinéticas fenomenológicas que rigen la velocidad de las reacciones en función de las concentraciones de reactivos o productos, la temperatura, etc. Un segundo aspecto se refiere al establecimiento del mecanismo mediante el cual tiene lugar cada reacción química de termodegradación. Se determinará si la termodegradación química es consecuencia directa de la despolimerización o ruptura de cadenas de las macromoléculas o si hay una serie de etapas que conducen a los productos a través de un conjunto de especies intermedias.

La ecuación de velocidad describe los cambios químicos que se producen en el sistema mediante una función matemática que depende de fundamentalmente de las variables

concentración de reactivo y temperatura. Es decir, la velocidad de conversión o fracción que ha reaccionado, con respecto al tiempo t , se establece mediante dos contribuciones separadas, una que depende de la concentración de reactivo y otra que se conoce como constante de velocidad y depende exclusivamente de la temperatura absoluta T .

velocidad (de descomposición térmica) = f (concentración de reactivos) · k (temperatura)

El modelo más aceptado para ajustar y modelizar la dependencia de la velocidad de la reacción con la temperatura en un proceso de degradación es la ecuación de Arrhenius.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad [1]$$

donde: R es la constante universal de gases perfectos,

T es la temperatura absoluta,

E es la energía de activación,

A es el factor pre-exponencial.

La concentración de reactivo presente en cada momento en el proceso de termodegradación se puede expresar, como propone Hirata, en términos de la masa de polímero en cada instante (ω). En este caso, la función que depende de la concentración será exactamente ω , con lo que la ecuación cinética será:

$$\frac{d\omega}{dt} = -\omega \cdot k(T)$$

y considerando que $k(T)$ es la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d\omega}{dt} = -\omega \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad [2]$$

Otro modo de determinar la ecuación cinética es definiendo la concentración de reactivo mediante el grado de conversión. El grado de conversión o fracción que ha reaccionado puede definirse como la masa de polímero perdida en un tiempo t , dividido por la masa de polímero que se perdería en un tiempo infinito o pérdida de masa total:

$$\alpha = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 - \omega_\infty}$$

El modelo más simple que se usa para designar la función cinética $f(\alpha)$ es:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad [3]$$

donde n representa el orden de la reacción.

Así, la ecuación de velocidad será:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \quad [4]$$

Si se sustituyen las funciones $f(\alpha)$ y $k(T)$ por sus respectivas ecuaciones [3] y [1] en la ecuación cinética [4], se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad [5]$$

Para calcular la energía de activación y los demás parámetros cinéticos, se considerarán las ecuaciones [2] y [5], que pueden ser resueltas en su forma diferencial o pueden integrarse. Por tanto dan lugar a dos métodos distintos de cálculo:

- método diferencial,
- método integral.

- Método diferencial.

T. Hirata y K.E. Werner [141], tomando logaritmos en la ecuación [2] y separando las variables obtienen:

$$\ln\left(-\frac{d\omega}{dt}\right) - \ln \omega = \ln A - \frac{E}{RT}$$

donde ω es la masa de polímero a cada temperatura o tiempo.

A partir de la ecuación general se obtienen otras ecuaciones como las propuestas por:

- **E.S. Freeman y B. Carroll** [142], que proponen resolver la ecuación diferencial como:

$$\frac{\Delta \left[\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right]}{\Delta \left[\ln(1-\alpha) \right]} = n - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \left[\ln(1-\alpha) \right]}$$

donde α es la fracción de masa perdida o que ha reaccionado y R es la constante de gases.

- **Friedman** [143] propone para calcular los parámetros cinéticos:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = n \cdot \ln(1-\alpha) + \ln A - \frac{E}{RT}$$

Los valores de $\ln(d\alpha/dt)$ pueden obtenerse fácilmente de la primera derivada de la curva termogravimétrica. Los valores de $\ln(1-\alpha)$ se obtienen de la propia curva termogravimétrica. Los valores de $\ln(d\alpha/dt)$ se representan frente a $1/T$, y entonces E puede determinarse a partir de la pendiente de la representación.

Otras ecuaciones que tomando como base la ecuación anterior han propuesto otros autores son:

W.L. Chang [144]:

$$\ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1-\alpha)^n} \right] = \ln A - \frac{E}{RT}$$

- Método integral

Cuando la muestra se calienta de forma continua a una velocidad constante β la variación de la temperatura con el tiempo es $\beta = dT/dt$. Si en la ecuación [5] se realiza un cambio de variable:

$$\frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = (1-\alpha)^n \cdot A \cdot \exp \left(\frac{-E}{RT} \right)$$

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT$$

Si se toman como condiciones iniciales $\alpha=0$ a $T = T_0$, la forma integral de la ecuación es:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT$$

Todas las ecuaciones propuestas por los distintos autores siguiendo el método integral se basan en esta ecuación.

L. Reich y D.W. Levi [145] proponen que la relación entre la conversión y la temperatura cuando $n = 1$ se puede representar mediante la ecuación:

$$\ln \ln[-(1-\alpha)] \cong \frac{-E}{RT} + \ln \frac{A\Delta T}{\beta}$$

donde ΔT es el intervalo de temperatura usado para la determinación de α . Así una representación de $\ln \ln[-(1-\alpha)]$ frente a la inversa de la temperatura absoluta deberá dar una línea recta, a partir de la cual se puede calcular la energía de activación E y el factor pre-exponencial.

Broido [146] propone:

$$\ln \ln\left(\frac{1}{x}\right) \cong \frac{-E}{RT} + \text{const}$$

donde x es la fracción residual y se define como:

$$x = 1 - \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 - \omega_\infty} = \frac{\omega - \omega_\infty}{\omega_0 - \omega_\infty}$$

donde: ω es el peso de la muestra en un instante de tiempo t ,

ω_0 es el peso inicial de la muestra,

ω_∞ es el peso final de la muestra o residuo.

W. Coats y J.P. Redfern [147] proponen la siguiente ecuación:

$$\ln \left[-\ln \left(\frac{1-\alpha}{T^2} \right) \right] = \ln \left[AR \left(\frac{1 - \frac{2RT}{E}}{\beta E} \right) \right] - \frac{E}{RT}$$

- Métodos de determinación de los parámetros cinéticos basados en la velocidad de calentamiento.

Cuando se representan los valores de la velocidad de descomposición ($d\alpha/dt$) frente a la temperatura (curva TGA), se observa que durante la descomposición dicha velocidad aumenta pasando por un valor máximo hasta disminuir a valores nulos cuando el reactivo desaparece. Así, la máxima velocidad de descomposición se produce a una determinada temperatura T_m .

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot (1-\alpha)^n \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{\beta} \cdot (1-\alpha)^n \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \right]$$

La máxima velocidad de descomposición se produce cuando $d^2\alpha/dT^2 = 0$, y si se supone que la reacción es de primer orden $n=1$, se obtiene:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \frac{-E}{RT_m} + \ln \left(\frac{AR}{E} \right)$$

De este modo, **H.E. Kissinger** [148] propone calcular la energía de activación del proceso de termodegradación a partir del desplazamiento que sufre la máxima velocidad de descomposición en función de la temperatura, siempre constante, a la que se realiza el termograma.

Modificaciones de este método son las propuestas por otros autores como **J.H. Flynn y L.A. Wall** [149]:

$$\frac{-d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} = 0.457 \frac{E}{R}$$

Según la Norma ASTM E 698-79(1984) [150], la energía de activación se calcula como:

$$E = -\frac{2.3R}{D} \frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)}$$

donde D es un término correctivo, cuyos valores están tabulados en la propia norma.

Estos métodos se usan ampliamente en Calorimetría Diferencial de Barrido para determinar las cinéticas de reacción y dan buenos resultados. Sin embargo, en muchas ocasiones no son aplicables al proceso de descomposición térmica. No deberían aplicarse estos métodos si el proceso de termodegradación ocurre en varias etapas y no es posible determinar exactamente el valor de la temperatura del máximo, tal como demuestra W.L Chang [144].

2.5.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En análisis de degradación térmica, un espectro de masas es el registro gráfico de los fragmentos de las moléculas cuando se las bombardea en fase gaseosa por un haz de electrones en un instrumento denominado espectrómetro de masas. Las moléculas de partida se destruyen y se forman iones que son detectados y se separan por grupos de acuerdo con la relación entre sus masas.

Los datos obtenidos con un espectrómetro de masas pueden proporcionar información para obtener la masa molecular exacta de una determinada molécula o facilitar información estructural por interpretación de los fragmentos obtenidos. Este último aspecto es el que se aprovechará en este trabajo.

2.6 ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO-DINÁMICO.

2.6.1 PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LOS POLÍMEROS

El comportamiento de los materiales poliméricos, por sus características moleculares es muy distinto al que se observa en materiales cerámicos y en metales. Los polímeros presentan un tipo de procesos que tienen la propiedad de no adaptarse instantáneamente a una nueva situación de equilibrio físico y químico cuando se les somete a una acción externa, sea ésta mecánica, eléctrica o magnética. Estos procesos reciben el nombre de fenómenos de relajación. Una de sus principales características es la existencia de tiempos de adaptación o relajación.

La existencia de estos tiempos de relajación molecular determinan el comportamiento mecánico y eléctrico de los polímeros desde un punto de vista macroscópico, dando como resultado que su comportamiento mecánico sea viscoelástico (intermedio entre un sólido Hookeano y un líquido viscoso) y su comportamiento eléctrico sea dieléctrico, e implica normalmente la existencia de unos procesos de relajación (caracterizados por sus correspondientes tiempos de relajación) que se manifiestan en ensayos viscoelásticos o dieléctricos donde se miden algunas de aquellas propiedades de dichos materiales poliméricos en función del tiempo y/o de la frecuencia.

Dado que los polímeros son materiales viscoelásticos, la contribución elástica se representa mediante un muelle, y la contribución viscosa mediante un amortiguador o émbolo que se desplaza en el seno de un líquido viscoso.

Para un *sólido perfecto* se cumple la ley de Hooke, que indica que la deformación sufrida por un material es proporcional a la acción deformadora (figura 2.7):

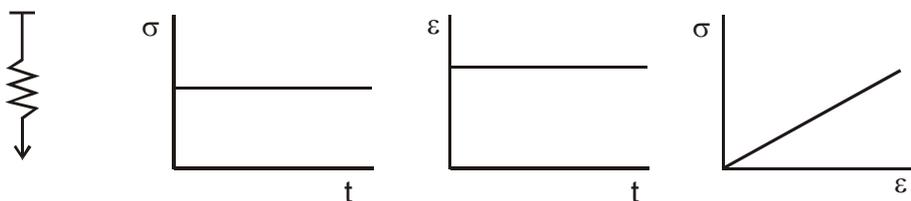


Figura 2.7 Representación de la variación de la tensión y de la deformación en función del tiempo para el sólido perfecto

$$\sigma = E\varepsilon \quad \varepsilon = \frac{1}{E}\sigma$$

Para un *liquido perfecto*, se cumple la ley de Newton, que indica una relación de proporcionalidad entre la tensión σ , y la velocidad de deformación, $d\varepsilon/dt$. En este caso, la constante de proporcionalidad es la viscosidad, η (figura 2.8):

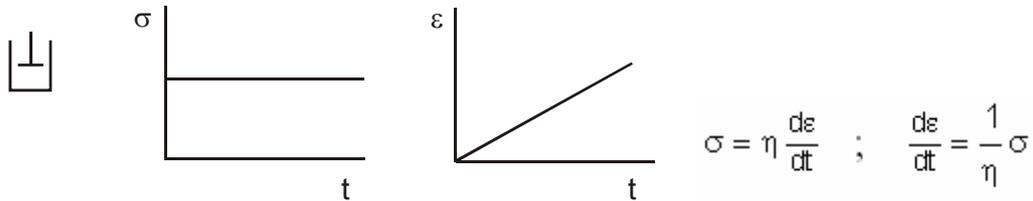


Figura 2.8 Representación de la tensión y la deformación en función del tiempo

Si se combinan en serie estos dos elementos muelle y amortiguador, se obtiene el modelo de Maxwell (figura 2.9). Si se combinan en paralelo, se obtiene el modelo de Voigt:

- Modelo de Maxwell: compuesto por un muelle y amortiguador en serie:



Figura 2.9 Esquema del modelo de Maxwell

La deformación total se puede suponer como la suma de la deformación elástica, ε_e , y la viscosa, ε_v :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v$$

y dado que ésta se mantiene constante durante el experimento, se obtiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0 = \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{d\varepsilon_v}{dt}$$

De acuerdo con las leyes de Hooke y de Newton, las componentes elástica y viscosa de la deformación pueden expresarse como:

$$\frac{d\varepsilon_e}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad \frac{d\varepsilon_v}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$$

Sustituyendo ambas expresiones en la ecuación anterior resulta:

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

Resolviendo esta ecuación diferencial de variables separables, considerando que la respuesta inicial es σ_0 y la final σ entre $t = 0$ y $t = t$:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = \int_0^t \frac{E}{\eta} dt$$

Si se define el tiempo de relajación τ como el cociente entre la viscosidad y el módulo de un elemento de Maxwell $\tau = \frac{\eta}{E}$, que representa la medida del tiempo para que la tensión caiga a cero, se obtiene la función viscoelástica asociada al modelo de Maxwell:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$$

Puesto que el módulo representa la relación entre tensión y deformación, dividiendo la ecuación anterior por la deformación se puede hallar una expresión de la función viscoelástica del modelo de Maxwell en términos del módulo:

$$E(t) = E_0 \exp(-t/\tau)$$

- Modelo Voigt-Kelvin: compuesto por un muelle y un amortiguador en paralelo (figura 2.10):

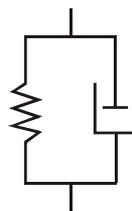


Figura 2.10 Esquema del modelo de Voigt-Kelvin

Según el modelo, se aplica una tensión compartida entre los dos elementos sometidos a la misma deformación. Por tanto, la tensión total se considera como la suma de una contribución elástica, σ_e , y otra viscosa, σ_v :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v$$

De acuerdo con las leyes de Hooke y de Newton, podemos realizar el siguiente cambio:

$$\sigma_e = E\varepsilon \quad \sigma_v = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

y al sustituir ambas expresiones en la ecuación anterior resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

• Resolviendo esta ecuación diferencial en un ensayo de recuperación en el que la tensión desaparece ($\sigma = 0$) en el instante $t = 0$:

$$0 = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \rightarrow -E\varepsilon = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \rightarrow -\frac{E}{\eta} dt = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

e integrando entre $t_0 = 0$ y t ; ε_0 y ε :

$$-\int_0^t \frac{E}{\eta} dt = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

se obtiene la función viscoelástica asociada al modelo de Voigt en la que se ha supuesto que el tiempo de relajación $\tau = \frac{\eta}{E}$:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(-t/\tau)$$

• Si suponemos que en el instante inicial $t = 0$:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(-t/\tau) + \varepsilon_0 (1 - \exp(-t/\tau))$$

En el caso de que la deformación inicial sea cero ($\varepsilon_0 = 0$), la solución a la ecuación diferencial anterior viene dada por:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 (1 - \exp(-t/\tau))$$

El cociente entre la viscosidad y el módulo de un elemento de Voigt se conoce como tiempo de relajación, y es una medida del tiempo necesario para extender el muelle hasta su longitud de equilibrio:

$$\tau = \frac{\eta}{E}$$

- Espectros de tiempos de relajación:

El elemento de Maxwell describe la relajación de tensiones y el elemento de Voigt la relajación de deformaciones, pero como funciones exponenciales del tiempo. En la mayoría de los casos, se ha comprobado que ambas respuestas se producen de forma más gradual. Así pues, los elementos de Maxwell y de Voigt por sí mismos no son suficientes para describir el comportamiento viscoelástico.

La descripción del comportamiento macroscópico sería simple si el muelle en el modelo de Voigt o el de Maxwell pudiera identificarse con un origen microscópico, tal como la extensión de un enlace o un cambio conformacional en una entropía de extensión elástica, y el amortiguador pudiera a su vez asociarse a un determinado rozamiento molecular.

Debido a que son muchas configuraciones moleculares diferentes las que contribuyen al comportamiento viscoelástico de una muestra, los modelos de Voigt y Maxwell se representan como combinaciones de i elementos. Estas combinaciones van unidas a combinaciones en los tiempos de relajación denominadas *espectros de tiempos de relajación*. Lógicamente, también serán necesarias combinaciones de ambos modelos para la descripción del comportamiento viscoelástico.

Un grupo de elementos de Maxwell en paralelo representa un espectro *discreto* de tiempos de relajación, τ_i , cada uno de ellos asociado a un módulo, E_i . Puesto que en una disposición en paralelo, las fuerzas o tensiones se suman, el módulo en un modelo de Maxwell de n elementos puede obtenerse de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E(t) = \sum_{i=1}^n E_i \exp(-t/\tau_i)$$

De forma similar, un grupo de elementos de Voigt en serie representa un espectro *discreto* de tiempos de retardo, τ_i , cada uno de ellos asociado a una complacencia, E_i . Puesto que en una disposición en serie, las deformaciones o desplazamientos se suman, el módulo mecánico en un modelo de Voigt de n elementos puede obtenerse de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E(t) = \sum_{i=1}^n E_i (1 - \exp(-t/\tau_i))$$

Ahora bien, si el número de elementos en el modelo de Maxwell es infinito, el resultado es un espectro *continuo* en el cual se considera una función de distribución ($F d\tau$)

definida como la probabilidad de que una molécula dada presente un tiempo de relajación comprendido entre τ y $\tau+d\tau$. No obstante, se ha demostrado experimentalmente que es más adecuado trabajar con una escala logarítmica. Por esta razón, el espectro continuo de tiempos de relajación se define mediante la función de distribución ($H d(\ln\tau)$) que refleja la probabilidad de que el logaritmo del tiempo de relajación de una molécula dada esté comprendido entre $\ln\tau$ y $\ln\tau+d(\ln\tau)$. Así pues, el espectro continuo de tiempos de relajación viene dado por la siguiente ecuación:

$$E(t) = E_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} H \exp(-t/\tau) d\ln\tau$$

La constante E_{∞} es el módulo relajado que representa el valor al que tiende el módulo en $\tau = \infty$ en el caso de sólidos viscoelásticos.

El espectro continuo de tiempos de relajación es una medida de la cantidad de mecanismos de relajación con tiempos de relajación comprendidos en un intervalo dado.

De forma similar, se puede obtener el espectro continuo de tiempos de relajación para un modelo de Voigt con un número infinito de elementos, definiendo la función de distribución L :

$$E(t) = E_0 + \int_{-\infty}^{\infty} L (1 - \exp(-t/\tau)) d\ln\tau + \frac{t}{\eta_0}$$

donde E_0 es el módulo mecánico sin relajar y representa el valor del módulo en $\tau = 0$. El término t/η_0 se añade en el caso de que uno de los muelles tenga rigidez nula (como puede ser el caso de los polímeros sin entrecruzamiento).

2.6.2 EXPERIMENTOS DINÁMICOS

En los experimentos dinámicos, tanto las tensiones como las deformaciones son variables en el tiempo y tienen un carácter sinusoidal, de manera que su relación debe ser descrita por una variable compleja. Para describir tal comportamiento se definen dos módulos, E' (módulo de almacenamiento) que es la parte real de la variable compleja y E'' (módulo de pérdidas) que representa la parte imaginaria.

La reacción retardada de un polímero a la tensión y deformación afecta también a sus propiedades dinámicas. Si una tensión armónica simple de frecuencia angular ω se aplica a la muestra, la deformación se retrasa respecto de la tensión en un ángulo de fase δ , cuya tangente mide la relación entre E'' y E' (figura 2.11).

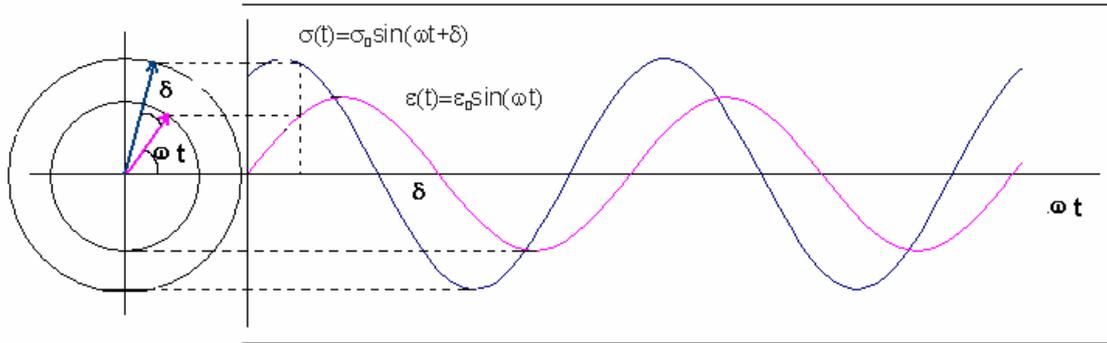


Figura 2.11 Representación del retraso de la tensión en un ángulo de fase δ .

Cuando un material viscoelástico es sometido a deformaciones periódicas de tipo sinusoidal, la respuesta en tensión está desfasada. En un sólido hookiano, el esfuerzo y la deformación estarían en fase y en un fluido estarían desplazados 90° . Este desfase se cuantifica mediante el ángulo de desfase δ y por tanto podemos expresar dicha tensión mediante la expresión:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_0 \cos(\omega t) \\ \sigma &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)\end{aligned}$$

donde, ω = frecuencia angular,
 δ = ángulo de desfase,
 σ_0 = amplitud de la tensión,
 ε_0 = amplitud de la deformación.

A partir de relaciones trigonométricas, resulta:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \cos(\omega t) \cos \delta - \sigma_0 \sin(\omega t) \operatorname{sen} \delta \\ \sigma &= (\sigma_0 \cos \delta) \cos(\omega t) - (\sigma_0 \operatorname{sen} \delta) \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)\end{aligned}$$

en la que observamos que la tensión tiene dos componentes, una en fase con la deformación $\sigma_0 \cos \delta$, y otra con un desfase de 90° con la deformación, por lo que se puede afirmar que el material se comporta parcialmente elástico y parcialmente viscoso.

Si multiplicamos y dividimos la ecuación anterior por la amplitud de la deformación, ε_0 , podremos descomponer el módulo en una componente en fase (parte real) y en otra componente desfasada (parte imaginaria):

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \cos(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \operatorname{sen}(\omega t)$$

donde, $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$, parte real del módulo,

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta, \text{ parte imaginaria del módulo.}$$

Reescribiendo las expresiones de la tensión y la deformación en su forma compleja resulta:

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \\ \sigma^* &= \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta))\end{aligned}$$

El módulo complejo E^* se obtiene al dividir la tensión por deformación y viene dado por la siguiente expresión:

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''$$

donde la parte real del módulo, E' , se conoce como **módulo de almacenamiento**.

Representa la parte elástica de la respuesta. Está relacionado con el almacenamiento de energía en forma de energía potencial, y su liberación durante la deformación periódica. La parte imaginaria del módulo, E'' , se denomina **módulo de pérdidas** y está asociado a la respuesta viscosa del material y se corresponde con la pérdida de energía debida a los movimientos internos.

Por otra parte, se define la **tangente del ángulo de pérdidas**, $\tan \delta$, como el cociente entre la energía disipada (en forma de calor) y la energía almacenada por ciclo:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

- **Representación de E' (ω) y E'' (ω):**

En la representación gráfica de los valores de E' y E'' en función de ω (figura 2.12), se observa que:

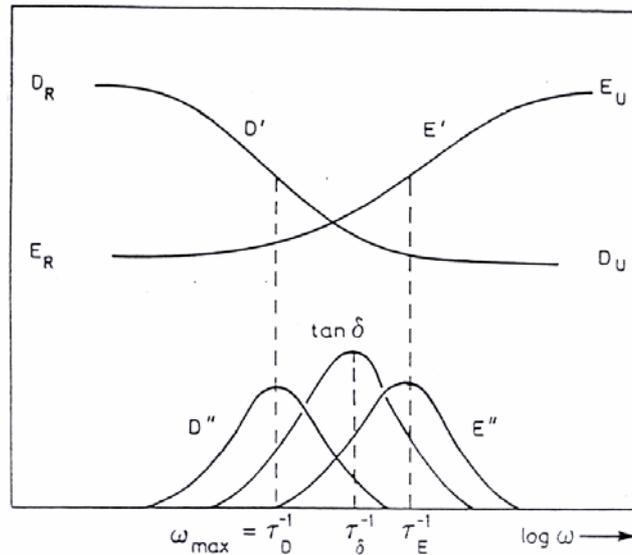


Figura 2.12 Representación gráfica de los valores de E' y E'' en función de ω .

- E''_{\max} , la mayor pérdida, se alcanza cuando la frecuencia de perturbación exterior coincide con el tiempo de relajación del material (cuando $\omega\tau = 1$). Es decir $\omega_{\max} = 1/\tau$.
- $E'' \approx 0$ cuando $1 \ll \omega\tau \ll 1$. En ambos extremos el sólido se deforma de modo elástico reversible. En la zona $\omega\tau \gg 1$ el comportamiento es de sólido rígido con un valor de E' alto. En la zona $\omega\tau \ll 1$ el sólido se comporta como una goma con un valor de E' alto. (E' evoluciona pasando de un valor pequeño para $\omega\tau \ll 1$, a un valor superior para $\omega\tau \gg 1$)
- $E'' > 0$ en la zona comprendida entre los extremos anteriores. La deformación del sólido no es perfectamente elástica reversible.

• **Interpretación molecular:**

1. Cuando la frecuencia de deformación es más rápida que el tiempo necesario para que las moléculas se desplacen (caso de $\omega \gg \omega_{\max}$), el material parece rígido (E' alto) como si los movimientos moleculares no existiesen.

2. Si la frecuencia de deformación es similar al tiempo necesario para que ocurran los movimientos moleculares, éstos tienen lugar y dicho fenómeno tiene implicaciones en el comportamiento macroscópico. Las moléculas al completar sus movimientos disipan una cierta energía en forma de calor, conocida como *pérdidas mecánicas* y es característica de las relajaciones viscoelásticas. Las pérdidas mecánicas son máximas

cuando se produce un fenómeno, que se podría calificar de resonancia interna entre la vibración mecánica de algún elemento de las cadenas poliméricas, y la frecuencia de la tensión impuesta. Es decir, cuando el tiempo entre oscilaciones ($1/\omega$) coincide con el tiempo de relajación molecular (cuando $\tau = 1/\omega_{\max}$).

3. Cuando la frecuencia de deformación es extremadamente lenta comparada con los movimientos moleculares (caso de $\omega \ll \omega_{\max}$), éstos pueden producirse de forma reversible y contribuyen a relajar automáticamente la tensión que se produce ya que todos los movimientos moleculares tienen tiempo de contribuir a relajar la tensión entre oscilaciones consecutivas. Macroscópicamente aparece como un material blando, muy deformable (E' bajo).

Cuando en un polímero se somete a una acción variable con la frecuencia observamos que, a un determinado valor de aquella, un fenómeno que podríamos calificar de resonancia interna entre la vibración mecánica de algún elemento de las cadenas poliméricas y la frecuencia en cuestión. Aparece una disipación de energía que se transforma en calor. Esta disipación de energía se conoce como pérdidas mecánicas que son características de las relajaciones viscoelásticas.

Las relajaciones en los polímeros están por tanto relacionadas con la movilidad molecular. Estos movimientos pueden ser movimientos cooperativos de grandes partes del polímero en la cadena principal asociados a la transición vítrea, o bien a temperaturas más bajas, movimientos cooperativos de grupos laterales con la cadena principal y movimientos de los grupos laterales o interacciones con pequeñas moléculas ocluidas en la matriz polimérica.

Así, los procesos de relajación dependen de la estructura molecular del polímero y de su morfología y los parámetros macroscópicos que los caracterizan pueden ser relacionados en principio con otros de carácter molecular.

El interés del estudio de las pérdidas mecánicas reside, junto con otros factores, en la posibilidad de investigar en él, la estructura química y física de los polímeros. Por eso a estos estudios se les ha llamado a veces espectroscopía mecánica.

Si se compara el comportamiento de los polímeros con otros materiales como cerámicos o metálicos, el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdidas o la tangente de pérdidas son valores que dependen de la temperatura o de la frecuencia. En general, el comportamiento de E' y $\tan \delta$ queda esquematizado en la figura 2.13.

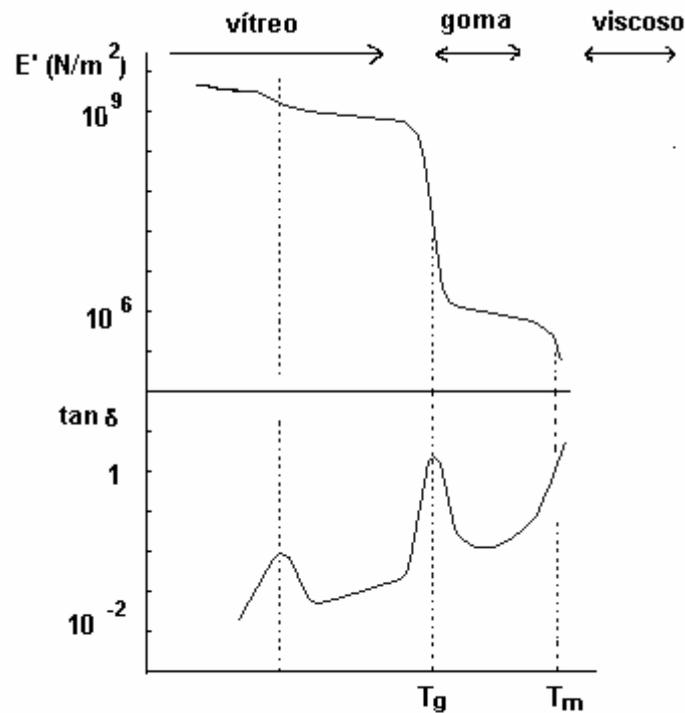


Figura 2.13 Representación de E' y $\tan \delta$ en función de T para un polímero

Existen en estas curvas, cuatro regiones:

- zona vítrea,
- zona de cambio o transición vidrio-elástica,
- zona de plateau,
- región terminal.

Los parámetros que caracterizan una relajación son:

- el tiempo de relajación τ ,
- la energía de activación de la relajación,
- la función de relajación.

2.6.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES. FUNCIONES DE RELAJACIÓN DINÁMICAS

- **Principio de superposición temperatura – tiempo.**

Los materiales poliméricos presentan unas propiedades mecánicas que están estrechamente ligadas al binomio temperatura-tiempo. Experimentalmente se

comprueba que un cambio de temperatura es equivalente a un cambio en la escala logarítmica de tiempos.

En efecto, según se ha descrito anteriormente, el parámetro que determina la variación del módulo con el tiempo, es el tiempo de relajación τ :

$$E(t) = E_0 \exp(-t/\tau)$$

como dicho tiempo de relajación se define como la relación entre la viscosidad y el módulo:

$$\tau = \frac{\eta}{E_0}$$

y como ambos son funciones de la temperatura, se deduce como consecuencia que el tiempo de relajación también será función de la temperatura.

En realidad, el módulo E aparece como función de la variable reducida t/τ , es decir, tiempo/función de temperatura, y al ser función de dos variables podemos encontrar idénticos valores para distintos pares de tiempo-temperatura (t, T_0) , (t', T) , ... Esto se puede expresar de la forma:

$$E_{T_0}(t) = E_T(t')$$

A partir de esta ecuación aparece la posibilidad de superponer la curva del módulo E en función del tiempo a la temperatura T_0 , con la curva obtenida a otra temperatura T sin más que efectuar un cambio adecuado en la escala de tiempos. Dicho cambio consiste simplemente en hacer un desplazamiento a lo largo del eje de abscisas igual a $\log[\tau(T)/\tau(T_0)]$ de la curva del módulo a la temperatura T_0 .

En principio, el tiempo de relajación no es conocido, por lo que los valores de dichos desplazamientos horizontales no pueden conocerse de antemano, pero sí empíricamente. Se desplazan las curvas hasta la superposición y dicho desplazamiento es el logaritmo del correspondiente cociente:

$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} = \log a_T$$

El cociente entre los tiempos de relajación promedios a la temperatura de referencia T_0 y a otra cualquiera T , recibe el nombre de factor de desplazamiento, a_T :

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)}$$

El factor de desplazamiento representa el valor por el que hay que dividir la escala de tiempos (en escala logarítmica) para que el módulo medido a la temperatura T , sea equivalente al medido a la temperatura T_0 . Esto se representa mediante la siguiente expresión:

$$E_T(\log t) = E_{T_0}(\log t - \log a_T) = E_{T_0}(\log \frac{t}{a_T})$$

Con este procedimiento se obtiene una curva única módulo-tiempo que se denomina curva maestra, correspondiente a la temperatura de referencia T_0 .

Dada la imposibilidad experimental que existe para la medida, mediante una sola técnica, del módulo E para toda la banda de frecuencias y tiempos deseados, la equivalencia tiempo-temperatura y la curva maestra definida permiten el estudio y descripción completa del comportamiento viscoelástico de un material.

- **Energía de activación. Relación de Arrhenius.**

El movimiento de átomos o de grupos de átomos que dan lugar a una relajación implica una transición a través de una barrera de energía potencial entre dos estados cuyas energías libres son F_1 y F_2 . La cantidad de energía que debe ser absorbida para superar dicha barrera se denomina energía de activación, E_a .

Esta energía de activación se puede conocer a partir de la relación de Arrhenius en la que se establece la dependencia del tiempo de relajación y la temperatura:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{RT}$$

Tomando logaritmos y considerando que $\tau = 1/\omega$, resulta:

$$\ln \omega = \ln \omega_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Si representamos $\ln \omega$ en función de $1/T$, la pendiente de la recta es la energía de activación E_a :

$$E_a = R \frac{d \ln(a_T)}{d (1/T)}$$

Se ha comprobado experimentalmente que las relajaciones secundarias (aquellas que se producen en el estado vítreo, asociadas generalmente a movimientos de pequeñas partes de la cadena principal o grupos laterales unidos a la cadena principal) responden bastante bien a la relación de Arrhenius. Los valores de dichas energías de activación son relativamente bajos, de unas 20 Kcal/mol.

- **Transición vítrea: ecuaciones de Williams-Landel-Ferry y de Vogel-Fulcher.**

La relajación asociada a transición vítrea en la que se supone un movimiento microbrowniano de reorganizaciones conformacionales a gran escala, producen un descenso de varias décadas en el valor del módulo y la ecuación que establece la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura viene dada por la ecuación de Williams-Landel-Ferry o su equivalente la ecuación de Vogel-Fulcher.

Ecuación de Williams-Landel-Ferry: [151]

Tanto al estado líquido como al estado amorfo de los polímeros (a temperaturas del orden o inferiores a la T_g) se aplican las teorías del volumen libre de la cual surge la ecuación de Williams-Landel-Ferry.

La definición de volumen libre más utilizada en los estudios con polímeros es la propuesta por Doolittle (1951-52):

$$v_f = v - v_0$$

donde, v_f representa el volumen libre (formado por los huecos producidos por defecto de empaquetamiento en la configuración de cadena),

v es el volumen total del polímero medido a la temperatura T ,

v_0 simboliza el volumen ocupado, que incluye no sólo el volumen de las moléculas representado por su radio de Van der Waals, sino también el volumen asociado a sus movimientos vibracionales y que Doolittle toma como el valor extrapolado de v a la temperatura de 0 K.

En los fenómenos de relajación se sugiere que la movilidad molecular a una temperatura cualquiera depende del volumen libre disponible a esa temperatura. La rapidez de

dichos movimientos aumenta con el volumen libre y por consiguiente con el aumento de la temperatura.

Para un gran número de polímeros amorfos, en la cercanía de la transición vítrea, si realizamos una representación gráfica del factor desplazamiento frente la diferencia $(T-T_g)$, siendo T_g la temperatura de transición vítrea dilatométrica, se obtienen curvas exponenciales que responden, de forma general a la siguiente ecuación:

$$\log a_T = \frac{-c_1 (T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} \quad \text{ecuación de Williams-Landel-Ferry (W-L-F)}$$

donde, c_1 y c_2 son los valores de dos constantes a la temperatura arbitraria de referencia T_0 , que pueden determinarse empíricamente para cada material.

Esta ecuación sólo tiene validez en el rango de temperaturas comprendido entre T_g y $(T_g+100^\circ\text{C})$.

La deducción teórica de la ecuación W-L-F, parte de la ecuación semiempírica propuesta por Doolittle para la viscosidad de los líquidos:

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{V - V_f}{V_f} \right)$$

donde A, B son parámetros.

La interpretación molecular de esta ecuación supone que la viscosidad está relacionada con la movilidad de las cadenas y esta a su vez lo está con el volumen libre.

Si se supone que por encima de la T_g el volumen libre aumenta linealmente con la temperatura y definimos el volumen libre fraccional $f = v_f / v$, entonces :

$$f = f_g + \xi_f (T - T_g)$$

siendo ξ_f el coeficiente de expansión térmica de volumen libre que podemos suponer constante para temperaturas levemente superiores a la T_g .

Sustituyendo en la ecuación de Doolittle se obtiene:

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{1}{f_g + \xi_g (T - T_g)} - 1 \right) \quad T > T_g$$

$$\ln \eta_{T_g} = \ln A + B \left(\frac{1}{f_g} - 1 \right) \quad T = T_g, \text{ de donde:}$$

$$\ln \frac{\eta}{\eta_{T_g}} = B \left(\frac{1}{f_g + \xi_g (T - T_g)} - \frac{1}{f_g} \right) \quad \text{y como } \ln a_T = \ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \approx \ln \frac{\eta}{\eta_{T_g}}, \text{ entonces:}$$

$$\ln a_T = \frac{B}{f_g} \frac{f_g - f_g + \xi_g (T - T_g)}{f_g + \xi_g (T - T_g)} = \frac{B}{f_g} \left[\frac{T - T_g}{\frac{f_g}{\xi_g} + (T - T_g)} \right]$$

Si definimos $c_1 = \frac{-B}{f_g}$, $c_2 = \frac{f_g}{\xi_g}$, llegamos a la relación de partida.

El cálculo de la energía de activación aparente de una relajación, $E_a = R \frac{d \ln(a_T)}{d(1/T)}$, se puede realizar a partir de la ecuación de W-L-F sustituyendo $\ln a_T$ por:

$$\log a_T = \frac{-c_1 (T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)}$$

obteniendo:

$$E_a = 2.303 R \frac{c_1 c_2 T^2}{(c_2 + T - T_g)^2}$$

que es la energía de activación dependiente de la temperatura, que aumenta rápidamente al disminuir la temperatura.

Ecuación de Vogel-Fulcher.

Fulcher y Tammann-Hesse introdujeron una ecuación para la viscosidad:

$$\log \eta = A' + \frac{B'}{(T - T_\infty)}$$

y tal como realizamos en el apartado anterior, calculamos el valor de $\ln a_T$:

$$\ln a_T = \ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \approx \ln \frac{\eta}{\eta_{T_g}}$$

$$\log a_T = \log \eta(T) - \log \eta(T_g) = A' + \frac{B'}{T - T_\infty} - A' + \frac{B'}{T_g - T_\infty} = \frac{B'}{T - T_\infty} - \frac{B'}{T_g - T_\infty}$$

Dado que el segundo término es un valor que no depende de la temperatura:

$A = \frac{-B}{T_g - T_\infty}$ e igualando $B = B'$, Vogel y Fulcher proponen la siguiente ecuación:

$$\log a_T = A + \frac{B}{(T - T_\infty)}$$

T_∞ se conoce como temperatura de Vogel y representa la temperatura correspondiente a un volumen libre igual a cero, para el cual no puede tener lugar el proceso de relajación.

Si identificamos los parámetros c_1 y c_2 de W-L-F con los siguientes valores:

$$c_1 = \frac{B'}{(T_g - T_\infty)} \quad c_2 = T_g - T_\infty$$

obtenemos dicha ecuación:

$$\begin{aligned} \log a_T &= \frac{B'}{T - T_\infty} - \frac{B'}{T_g - T_\infty} = \frac{B'(T_g - T_\infty) - (T - T_\infty)}{(T_g - T_\infty)(T - T_\infty)} = \frac{-B'(T - T_g)}{(T_g - T_\infty)(T - T_\infty)} \\ &= \frac{c_1(T - T_g)}{(T - T_\infty)} = \frac{c_1(T - T_g)}{(T - T_g) + (T_g - T_\infty)} = \frac{c_1(T - T_g)}{(T - T_g) + c_2} \end{aligned}$$

De esta ecuación se deduce la siguiente expresión, sustituyendo los valores correspondientes de c_1 y c_2 , para la dependencia de la energía de activación con la temperatura en los alrededores de la transición vítrea:

$$E_a = 2.303 R \frac{c_1 c_2 T^2}{(c_2 + T - T_g)^2} = 2.303 R B \left(\frac{T}{T - T_\infty} \right)^2$$

- Modelos empíricos.

Estos modelos son expresiones empíricas de los módulos complejos en función de la frecuencia que incluyen parámetros también empíricos, y permiten ajustar datos dinámicos experimentales.

Históricamente, los modelos empíricos se han desarrollado a partir del estudio del fenómeno de relajación dieléctrica, aunque por analogía electromecánica se pueden adaptar al estudio de la relajación mecánica.

Modelo de Debye: [152]

El modelo más sencillo para el estudio de las relajaciones dieléctricas es el modelo de Debye que define la permitividad dieléctrica compleja, ϵ^* , a partir de la siguiente expresión obtenida considerando un único tiempo de relajación:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

donde ϵ_0 y ϵ_∞ representan la constante dieléctrica estática y la constante dieléctrica instantánea respectivamente. Su diferencia constituye la amplitud de la relajación y es una medida de la polarización de orientación.

Separando la parte real e imaginaria de la permitividad compleja, resulta:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \epsilon'' = (\epsilon_\infty - \epsilon_0) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Modelo de Cole-Cole: [153]

Cole y Cole (1941) propusieron una distribución empírica basada en el modelo de Debye, introduciendo un parámetro empírico:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad 0 < \alpha < 1$$

Modelo de Fuoss-Kirkwood: [154]

Fuoss y Kirkwood (1941) observaron que la expresión del módulo de pérdidas de Debye podía reescribirse en su versión mecánica en la forma:

$$E''(\omega) = E''_{\max} \operatorname{sech} \ln(\omega\tau_0)$$

donde τ_0 es el tiempo de relajación correspondiente al máximo de E'' .

Partiendo de esta expresión, Fuoss y Kirkwood introdujeron un parámetro experimental, m :

$$E''(\omega) = E''_{\max} \operatorname{sech} m \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad 0 < m < 1$$

siendo $\omega_0 = \frac{1}{\tau_0}$ la frecuencia a la cual se produce el máximo de E'' .

O bien:

$$E''(\omega) = 2E''_{\max} \frac{(\omega\tau_0)^m}{1 + (\omega\tau_0)^{2m}}$$

Este modelo da curvas de pérdidas simétricas similares en forma pero no idénticas a las obtenidas con el modelo de Cole-Cole.

El método de Fuoss y Kirkwood, permite ajustar datos mecánicos obtenidos en función de la temperatura a frecuencia constante, siempre y cuando se cumplan las siguientes condiciones:

- La forma de la distribución es independiente de la temperatura, lo que equivale a decir que el parámetro m no depende de la temperatura.
- La dependencia del tiempo de relajación con la temperatura sigue la ecuación de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{RT}$$

siendo, E_a la energía de activación aparente y R la constante universal de los gases.

- La diferencia ($E_\infty - E_0$) es independiente de la temperatura.

En el caso de que se cumplan estas suposiciones, se puede reordenar la ecuación de Fuoss-Kirkwood en una forma más adecuada para realizar el ajuste de los datos experimentales:

$$E'' = E''_{\max} \operatorname{sech} m \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

donde, T_0 representa la temperatura a la cual se produce el máximo de E'' .

O bien,

$$E'' = \frac{E''_{\max}}{\cosh m \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

Ajustando con esta ecuación datos experimentales del módulo de pérdidas y de la temperatura para una frecuencia dada, se hallan directamente los valores de E''_{\max} y T_0 . Haciendo uso de la ecuación de Arrhenius, se puede determinar la energía de activación aparente de la relajación y a partir de ella, el parámetro m para cada frecuencia.

En el caso de que existan varias relajaciones solapadas, se ha considerado que los datos experimentales obtenidos representan la suma de estas contribuciones. Es decir, el método empleado en los espectros mecánicos para la deconvolución de picos solapados, considera que el valor obtenido del módulo de pérdidas E'' equivale a:

$$E'' = \sum_{i=1}^n E''_i$$

A continuación se propone un esquema con los modelos más importantes:

<p>Modelo de Debye</p> $E^* = E_{\infty} + \frac{E_0 - E_{\infty}}{1 + i\omega\tau}$ $E' = E_{\infty} + \frac{(E_0 - E_{\infty})}{1 + \omega^2\tau^2}$ $E'' = (E_{\infty} - E_0) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$	<p>E_0 y E_{∞} representan la constante dieléctrica estática y la constante dieléctrica instantánea respectivamente. Su diferencia constituye la amplitud de la relajación y es una medida de la polarización de orientación.</p>
<p>Modelo de Cole-Cole (1941)</p> $E^* = E_{\infty} + \frac{E_0 - E_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad 0 < \alpha < 1$	<p>Se obtienen curvas de E' y E'' simétricas más anchas que las dadas por las ecuaciones de Debye. La curva de E'' es además de menor amplitud que la obtenida mediante el modelo de Debye.</p>

<p>Modelo de Fuoss-Kirkwood (1941)</p> $E'' = \frac{E''_{\max}}{\cosh m \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$	<p>Ajustando con esta ecuación datos experimentales del módulo de pérdidas y de la temperatura para una frecuencia dada, se hallan directamente los valores de E''_{\max} y T_0. Haciendo uso de la ecuación de Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{RT}$ se puede determinar la energía de activación aparente de la relajación y a partir de ella, el parámetro m para cada frecuencia.</p>
<p>Modelo de Davidson-Cole (1950) [155]</p> $E^* = E_\infty + \frac{E_0 - E_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad 0 < \beta < 1$	
<p>Modelo de Havriliak-Negami (1967) [156] [157]</p> $E^* = E_\infty + \frac{E_0 - E_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha} \right]^\beta} \quad 0 < \alpha < 1; 0 < \beta < 1$	<p>Modifica la ecuación de Cole-Cole mediante la introducción de otro parámetro empírico, β: para $\beta = 1$ se obtiene el modelo de Cole-Cole y para $\alpha = 0$ el de Davidson-Cole (1950).</p>
<p>Modelo de Jonscher (1975)</p> $E'' = \frac{a}{\left(\frac{\omega}{\omega_1} \right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_2} \right)^{1-n}} \quad 0 < m < 1; 0 < n < 1$	<p>Modificación del modelo de Fuoss-Kirkwood.</p>
<p>Modelo de Schneider (1991)</p> $E'' = a \frac{(\omega\tau_0)^\alpha}{1 + (\omega\tau_0)^{\alpha+\beta}} \quad 0 < \alpha, \beta < 1, \alpha + \beta < 1$	<p>Modificación del modelo de Fuoss-Kirkwood.</p>
<p>Modelo de Friedrich (1992)</p> $E^* = \frac{E_0 E_\infty (1 + (i\omega\tau)^c)}{(E_0 - E_\infty) [E_\infty (1 + (i\omega\tau)^c) + (E_0 - E_\infty)(i\omega\tau)^d]}$ <p>$d > c$</p>	

<p>Modelo Biparabólico</p> $E^* = E_0 - \frac{E_0 - E_\infty}{1 + \delta' (i\omega \tau')^{-k} + (i\omega \tau')^{-h}}$ <p>$1 > h > k > 0$</p> $\delta' = \delta \left(\frac{E_0}{E_\infty} \right)^{k-1} ; \tau' = \tau \left(\frac{E_0}{E_\infty} \right)^{\frac{1}{h}}$	
--	--

La aplicación de estos últimos modelos requiere un rango de frecuencias tan grande que con las limitaciones de los aparatos de medida que se han utilizado, **el modelo más aplicable es el de Fous-Kirkwood**, teniendo presente las limitaciones de un rango de frecuencias bajo.

2.6.4 ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO-DINÁMICO (DMTA).

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS

El analizador térmico dinámico mecánico DMTA (figura 2.14) es un aparato capaz de determinar el valor de la $\tan \delta$ y la parte real del módulo de Young E' de los polímeros estudiados.



Figura 2.14 Fotografía del Mark II (Polymer Laboratories), Analizador Térmico-Dinámico-Mecánico utilizado.

El aparato consta de tres partes fundamentales:

- **Cabezal dinámico mecánico** (figura 2.15):

Permite la flexión de una barra amordazada en sus dos extremos al aplicarle, en su punto medio, una carga armónica. Se puede seleccionar entre 8 frecuencias distintas que cubren un rango desde 0,033 Hz hasta 90 Hz. La máxima fuerza que se puede aplicar son 4 N y el mínimo desplazamiento que se puede analizar son 10 micras.

El cabezal va cubierto por una camisa desmontable, lo que permite introducir nitrógeno seco o líquido para eliminar la humedad de la cámara de medida y alcanzar temperaturas de -150°C .

También se le puede ajustar al cabezal una serie de marcos y mordazas de diferentes formas y tamaños para sujetar la probeta. Esto permite realizar medidas de calidad para muestras de distintas dimensiones, o de diferentes propiedades físicas y químicas, eligiendo en cada caso el marco y el vibrador adecuados.

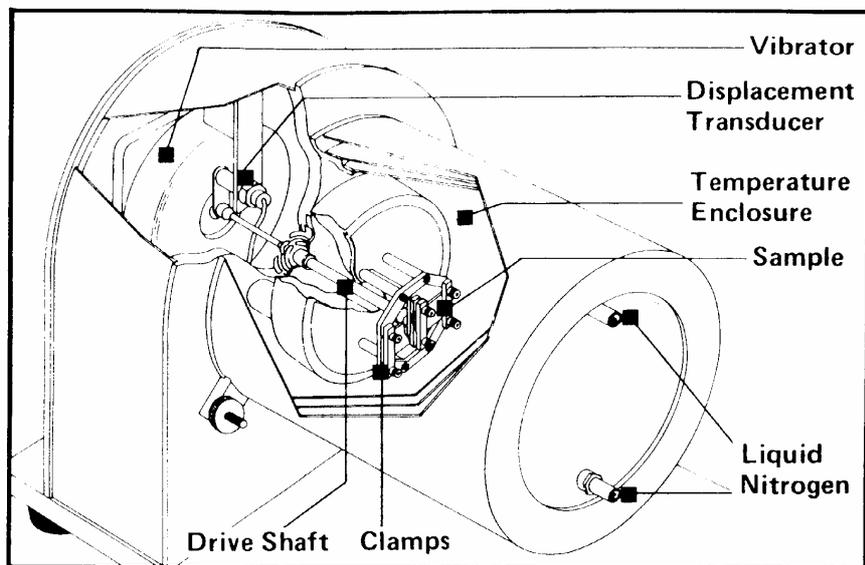


Figura 2.15 Representación esquemática del cabezal

- **Programador de temperaturas:**

Permite realizar un barrido de temperaturas desde -150°C a 300°C a distintas velocidades (desde $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Asimismo permite realizar medidas isotermas.

- **Analizador:**

Da lecturas directas de $\log E'$ y $\tan \delta$. El analizador resuelve, mediante hipótesis y restricciones, el problema viscoelástico que se plantea en la flexión de una barra amordazada en sus extremos, debida a una carga armónica aplicada en su punto medio. Realiza una reducción al equivalente unidimensional, en la que los diferentes componentes que intervienen en el fenómeno se representan (figura 2.16) por sus modelos sencillos de “muelles” (elementos elásticos) y “amortiguadores” (elementos viscosos).

Se trata de un experimento mecánico de fluencia o flujo retardado en el que la entrada es por deformación de tipo senoidal y la salida por tensión desplazada δ_m .

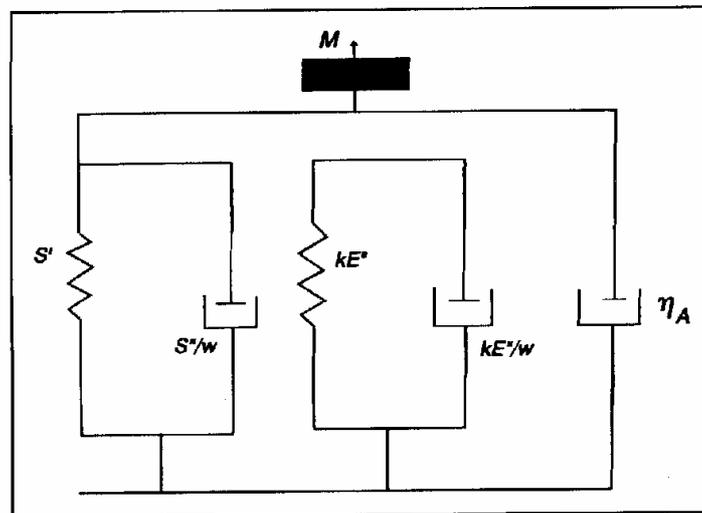


Figura 2.16 Esquema de modelización de los elementos viscoelásticos

La frecuencia de excitación se mantiene constante y la fuerza de vibración del sistema total viene dada por la expresión:

$$F_p \sin(\omega t) = M\ddot{x} + \left(\eta_A \frac{S''}{\omega} + \frac{KE''}{\omega} \right) \dot{x} + (S' + kE'')x$$

donde, F_p = amplitud máxima de la fuerza sinusoidal, [N],

η_A = viscosidad del aire,

ω = frecuencia angular, [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$] = $2\pi f$,

M = masa del sistema vibrante, [kg],

S' , S'' = rigidez compleja de la suspensión, [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$],

k = factor geométrico necesario para obtener el modelo equivalente, [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$],

E' , E'' = parte real e imaginaria del módulo de Young de la muestra, [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2} = \text{Pa}$],

x = desplazamiento transversal en la dirección de la fuerza aplicada, [m].

Las soluciones a esta ecuación vendrán dadas por:

$$kE' = \frac{F_{\max}}{x_{\max}} \cos\beta + M \omega^2 - S'$$

$$kE'' = \frac{F_{\max}}{x_{\max}} \sin\beta - S'' - \omega\eta$$

sabiendo que $\tan \delta = \frac{kE''}{kE'}$.

El DMTA necesita hacer un calibrado para dar los valores reales de la muestra, ya que el aparato no sólo mide la docilidad de la muestra, sino también la del vibrador con todos los elementos que lo componen (vástago de cerámica, mordaza utilizada, etc.).

Este calibrado se realiza colocando el marco apropiado y sin probeta, en este caso:

$$kE' = 0 \quad ; \quad kE'' = 0$$

Si se mide a la frecuencia de 1 Hz, el término $M\omega^2$ es despreciable comparado con S'' . A partir de las ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta que $\omega\eta$ es despreciable:

$$kA = S' \quad ; \quad kB = S''$$

Dichos valores A y B aparecen en la pantalla del analizador y son guardados en la memoria del mismo.

Si se mide a la frecuencia de 30 Hz, el término $M\omega^2$ es significativo frente a S' y el valor que el aparato calcula será C:

$$0 = kC + M \omega^2 - S'$$

El valor de k se determina variando la masa en la ecuación anterior según la expresión:

$$k = \frac{\Delta M \omega^2}{\Delta C}$$

El aparato utiliza este valor en su forma logarítmica D:

$$D = \log \frac{\Delta M \omega^2}{\Delta C}$$

Cuando se coloca la probeta en el marco y se empieza a medir, el aparato obtiene unos nuevos valores A' y B', con estos nuevos valores ya calculados (A, B, C y D) efectúa las siguientes operaciones para calcular los valores de E', E'' y tanδ de la muestra:

$$kE' = 10^D [A' + (A - C)(f/30)^2 - A]$$

$$kE'' = 10^D (B' - B)$$

$$\tan \delta = \frac{kE''}{kE'}$$

De esta forma se obtiene directamente del aparato las propiedades dinámico-mecánicas del polímero objeto de estudio: módulo de almacenamiento, E', factor de pérdidas, E'' y tangente de pérdidas, tanδ.

- Estudio previo de marcos y vibradores del D.M.T.A.

Los valores de tanδ y E' que calcula el D.M.T.A se ven afectados, como se ha visto en el apartado anterior, por factor geométrico k, definido como:

$$k = \frac{2 \cdot \text{anchura (metros)} \cdot [\text{espesor / long. libre (según marco)}]^3}{1 + 2,9 \cdot [\text{espesor / long. libre}]^2}$$

y cuyos valores dependen de varios factores:

- de la geometría de la muestra,
- de las mordazas y marcos utilizados (tal como se indican en las siguientes figuras 2.17 y 2.18):

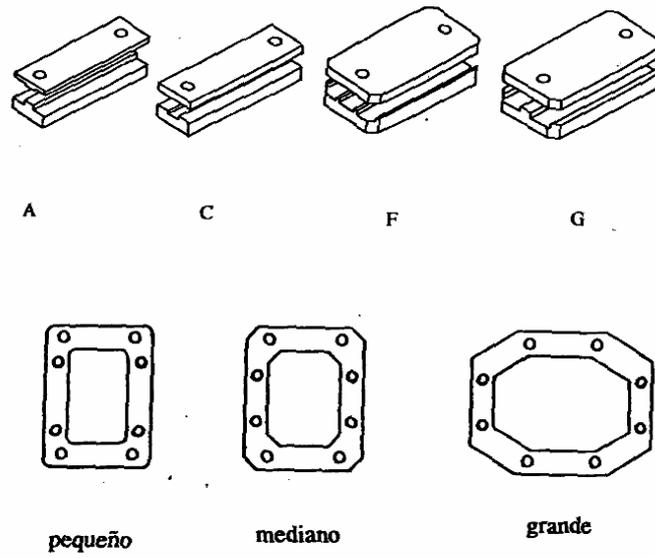


Figura 2.17 Mordazas disponibles para las medidas mecánicas

- del vibrador colocado sobre el vástago de cerámica:

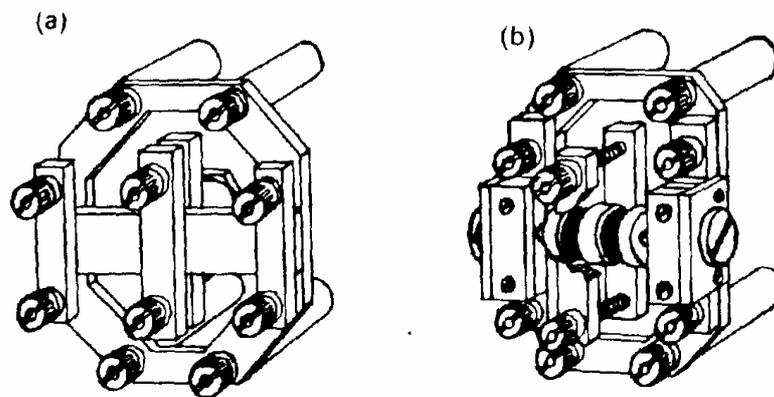


Figura 2.18 Marco con mordazas visto por la parte delantera (a) y la trasera (b)

3. RESULTADOS CALORIMÉTRICOS

3. RESULTADOS CALORIMÉTRICOS

Los termogramas calorimétricos se han obtenido en un Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin Elmer DSC-4 descrito en el capítulo 2. El calibrado del aparato se realizó ajustando los valores de temperatura y entalpía mediante una muestra estándar de indio. Para controlar la temperatura se utilizó nitrógeno líquido. Todas las medidas se realizaron en una atmósfera inerte utilizando nitrógeno seco como gas de purga. Se tomaron muestras (aproximadamente 10 mg) de los films extruidos sin degradar o bien de los films expuestos a degradación ambiental. Dichas muestras se enfriaron a 0°C y a continuación se procedió a registrar las endotermas a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto desde esta temperatura hasta 180°C. A diferencia de otros trabajos en los que se analiza el segundo barrido [105,108,158], en este trabajo se ha analizado el primer proceso de calentamiento. Este proceso de análisis se realizó tanto con las muestras sin degradar como con las degradadas. Los resultados muestran, por tanto, las características de las estructuras cristalinas de los polietilenos estudiados tras el proceso de extrusión y, en su caso, de la degradación ambiental. Se ha considerado esta metodología porque el objeto del trabajo es analizar el proceso real de la degradación de los films tal y como se utilizarán en las cubiertas de los invernaderos.

Las muestras que se han considerado corresponden a los films extruidos de LDPE y LLDPE, así como a las blendas (LDPE/LLDPE) de distintos porcentajes (15/85; 32/68; 50/50; 68/32 y 85/15). Los tiempos de degradación elegidos fueron 12, 16, 20, 24 y 31 meses. Sin embargo, a partir de los 24 meses, las blendas del 15 y 32 % LDPE estaban tan deterioradas que no resistieron la sujeción del panel de exposición y de ellas no se tienen resultados para 31 meses.

Los parámetros que se han considerado en este estudio son:

- La forma de las curvas del termograma calorimétrico.
- La posición de los diferentes picos, considerados como temperaturas de fusión.
- El porcentaje de cristalinidad total.
- La distribución del espesor lamelar, donde se refleja el espesor del cristal lamelar y la segregación de fases cristalinas.

3.1 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

3.1.1 ANÁLISIS DE LOS TERMOGRAMAS

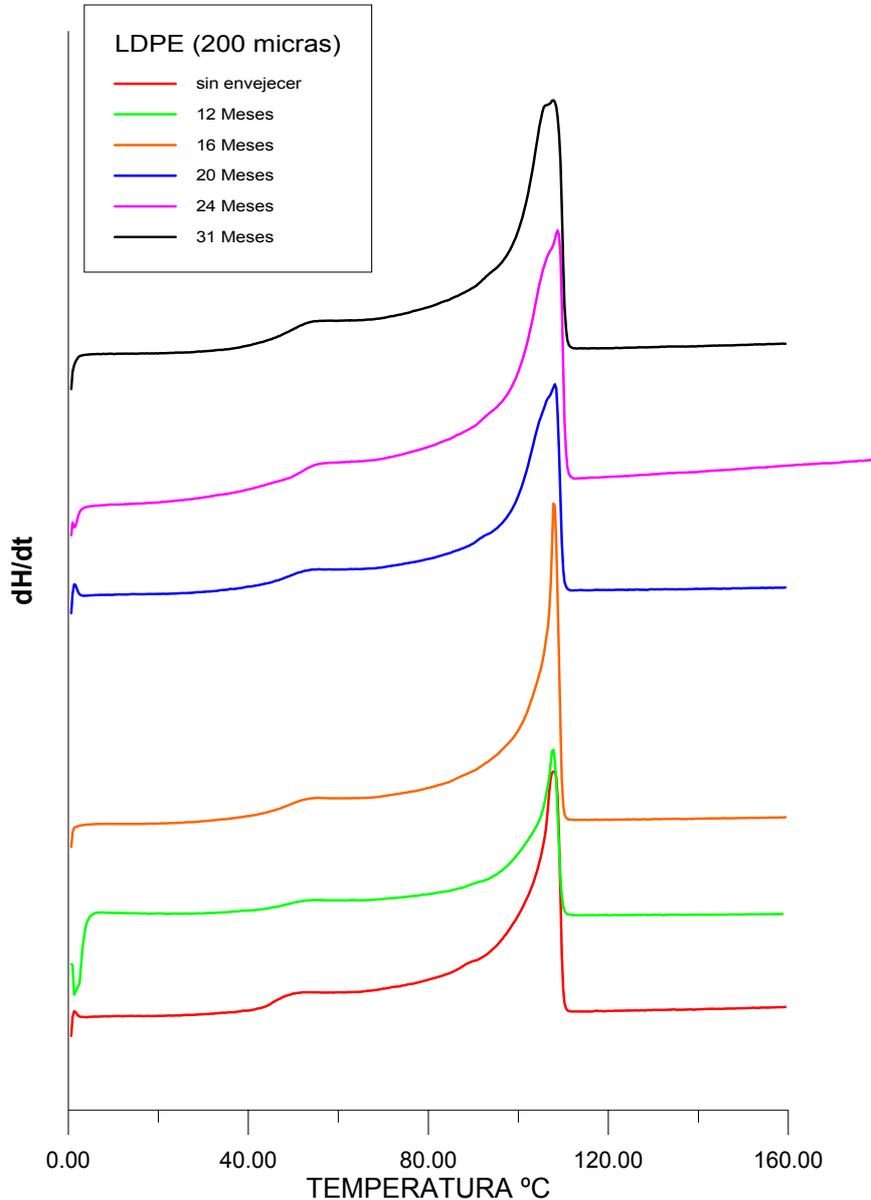


Figura 3.1 Termograma DSC del LDPE en función del tiempo de exposición

En la figura 3.1 se han representado los termogramas calorimétricos de las muestras sin degradar y las degradadas hasta 31 meses. Los termogramas obtenidos tienen las mismas características que los descritos por otros autores [10,11,90,91,159]. Tanto en la muestra inicial, sin envejecer, como en las que han sido degradadas, se observa (figura 3.1) una única endoterma con un pico principal. Sin embargo se debe tener en cuenta que desde el inicio de la medida, y con anterioridad al pico de fusión, el termograma se

separa de la línea base. Esto indica la presencia de pequeñas lamelas formadas, probablemente, con cadenas moleculares que poseen ramificaciones de distinta longitud y distribuidas al azar. La causa de esta dispersidad se atribuye a la propia naturaleza del LDPE que a su vez depende de las condiciones del proceso de polimerización y del catalizador usado [11,23,61,100,161-165].

La forma del pico principal no varía apreciablemente y los valores del máximo se presentan entre las temperaturas de 107,7 (a los 12 Meses) y 108,7 °C (a los 24 meses). Para exposiciones superiores a los 20 meses se observa un ensanchamiento de dicho pico.

Como se ha indicado anteriormente, a partir de los termogramas calorimétricos se ha calculado los valores de la temperatura de fusión así como de la cristalinidad que se presentan en la tabla 3.1. La representación gráfica de dichos valores se encuentra en las figuras 3.2 y 3.3.

Tabla 3.1 *Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de LDPE sometidas a diferentes tiempos de degradación ambiental.*

Tiempo de degradación	X (Cristalinidad)	T _f °C	I _{max} (Å)
0 Meses	0,366	108,0	52,1
12 Meses	0,439	106,8	51,6
16 Meses	0,439	108,0	51,6
20 Meses	0,406	108,1	52,1
24 Meses	0,436	108,7	53,0
31 Meses	0,434	107,7	51,6

3.1.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN

La temperatura de fusión se mantiene bastante estable durante los primeros meses, tal como se puede observar a partir de los datos de la tabla (3.1) o de la figura (3.2), ligeramente ascendente hasta 24 meses y vuelve a disminuir a los 31 meses, aunque hay que tener en cuenta que la oscilación de la temperatura no es superior a $\pm 1^\circ\text{C}$.

Este resultado indicaría que durante el tiempo de exposición la degradación ambiental no afecta, significativamente, a la estabilidad térmica de la estructura cristalina principal del polímero. Otros autores obtienen resultados similares [166-169].

La posibilidad de utilizar este parámetro para predecir el tiempo de vida de estos polímeros frente a la degradación necesita del estudio de su evolución frente al tiempo de exposición (figura 3.2)

Distintos autores [165,168,169] han propuesto modelos polinómicos o exponenciales :

- modelo lineal : $y = a + bx$
- modelo parabólico : $y = a + bx + cx^2$
- modelo exponencial : $y = a x^b$
- modelo cúbico : $y = a + bx + cx^2 + dx^3$

Aquel modelo que tenga mejor índice de regresión es el que se selecciona.

M.B. Amin et col. [169,170] y M. Kaci et col. [167] proponen el modelo parabólico para predecir las propiedades mecánicas de los polímeros sometidos a degradación ambiental.

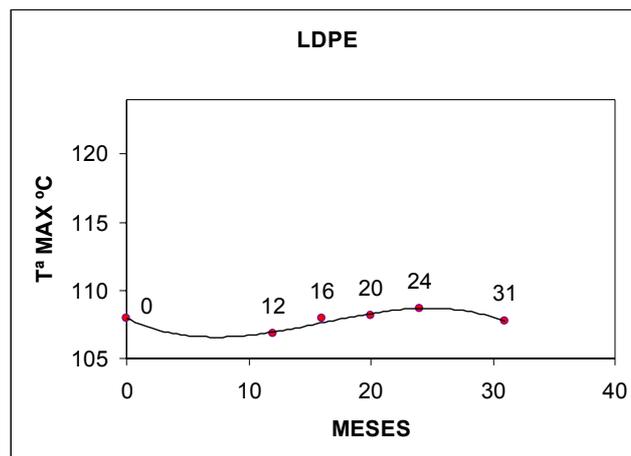


Figura 3.2 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión T_f según los meses de exposición para el LDPE.

$$T(^{\circ}\text{C}) = -0,0008x^3 + 0,0379x^2 - 0,4256x + 107,96$$

Los resultados muestran que los ajustes polinómicos de tercer grado son adecuados para representar dicho comportamiento.

3.1.3 CRISTALINIDAD

La cristalinidad total X se obtiene a partir de la ecuación

$$X = \frac{\Delta H}{H_m} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dH}{dt} \right) dT}{H_m} \quad (3.1)$$

En la figura (3.3) se han representado estos valores. Para la muestra sin degradar la cristalinidad es 0,36 y cercanos a 0,43 a partir de 12 meses de degradación, tal y como se indican en la tabla 3.1. Esto supone un aumento del 19% del contenido cristalino total que se mantiene a lo largo del tiempo de exposición. Sin embargo a los 20 meses se produce un descenso anómalo de dicho parámetro, probablemente debido a reorganizaciones moleculares, como consecuencia del propio proceso de degradación [165].

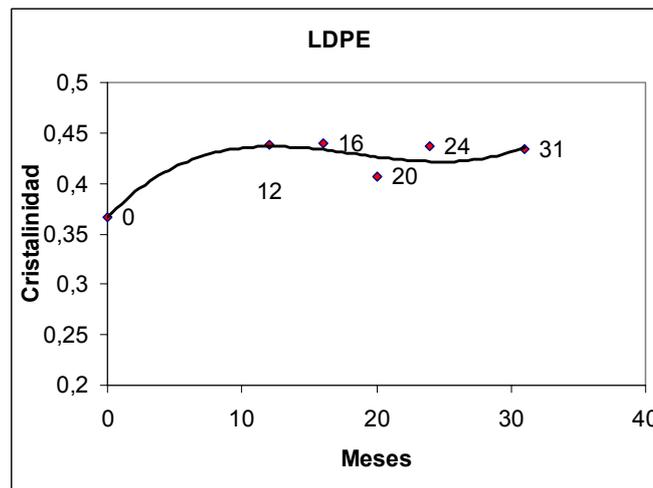


Figura 3.3 Valores de la cristalinidad X en función del tiempo de degradación para el LDPE; $X = 2E-05x^3 - 0,0008x^2 + 0,0137x + 0,3665$

3.1.4 DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES LAMELARES

Se ha obtenido por aplicación de la ecuación de Thomson

$$l = \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \left(\frac{2\sigma_a}{H_m} \right) \quad (3.2)$$

y su evolución, según el tiempo de degradación, se representa en la figura 3.4

DISTRIBUCIÓN TAMAÑO DE LAMELA EN LDPE

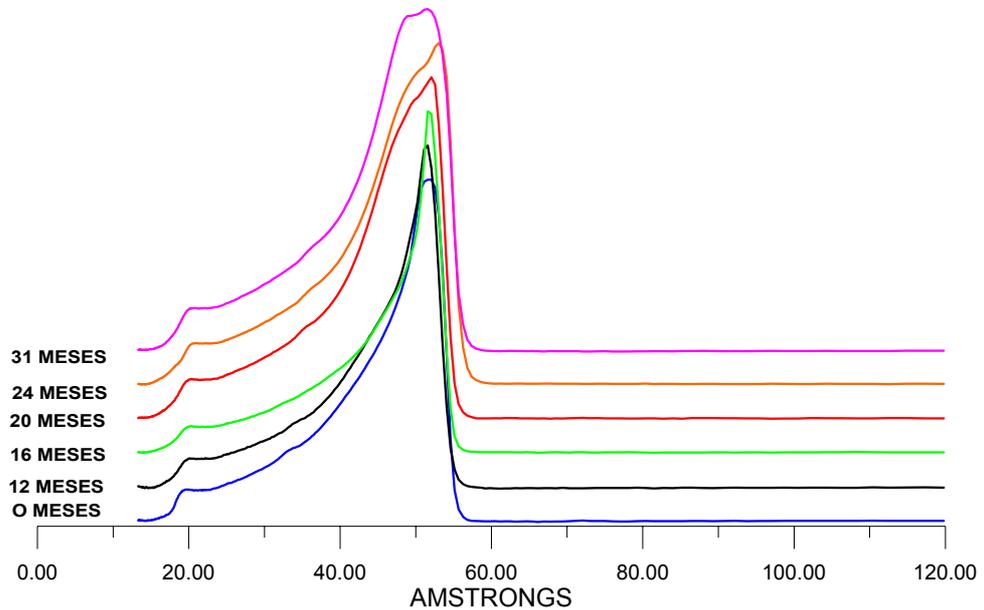


Figura 3.4 Distribución del tamaño lamelar en el LDPE.

Para todas las muestras se observa una estructura lamelar de 20 Å de espesor, probablemente formada por las cadenas moleculares más ramificadas y que apenas se modifica con el tiempo de exposición.

Para las muestras sin degradar o degradadas hasta 16 meses se observa un valor de espesor máximo que oscila entre 51,6 – 53,0 Å (tabla 3.1), así como un pequeño hombro alrededor de 45 Å, completamente solapado al pico principal, que a su vez se estrecha a medida que aumenta el tiempo de exposición hasta los 16 meses. Para tiempos mayores de degradación, este pequeño hombro se hace más prominente aumentando también el espesor de la lamela (alrededor de 48 Å).

Destaca también el hecho de que tamaños lamelares superiores a 60Å no existen.

3.2 POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD (LLDPE)

3.2.1 ANÁLISIS DE LOS TERMOGRAMAS

En la figura 3.5 se han representado los termogramas calorimétricos de las muestras sin degradar y las que han sido degradadas hasta 31 meses.

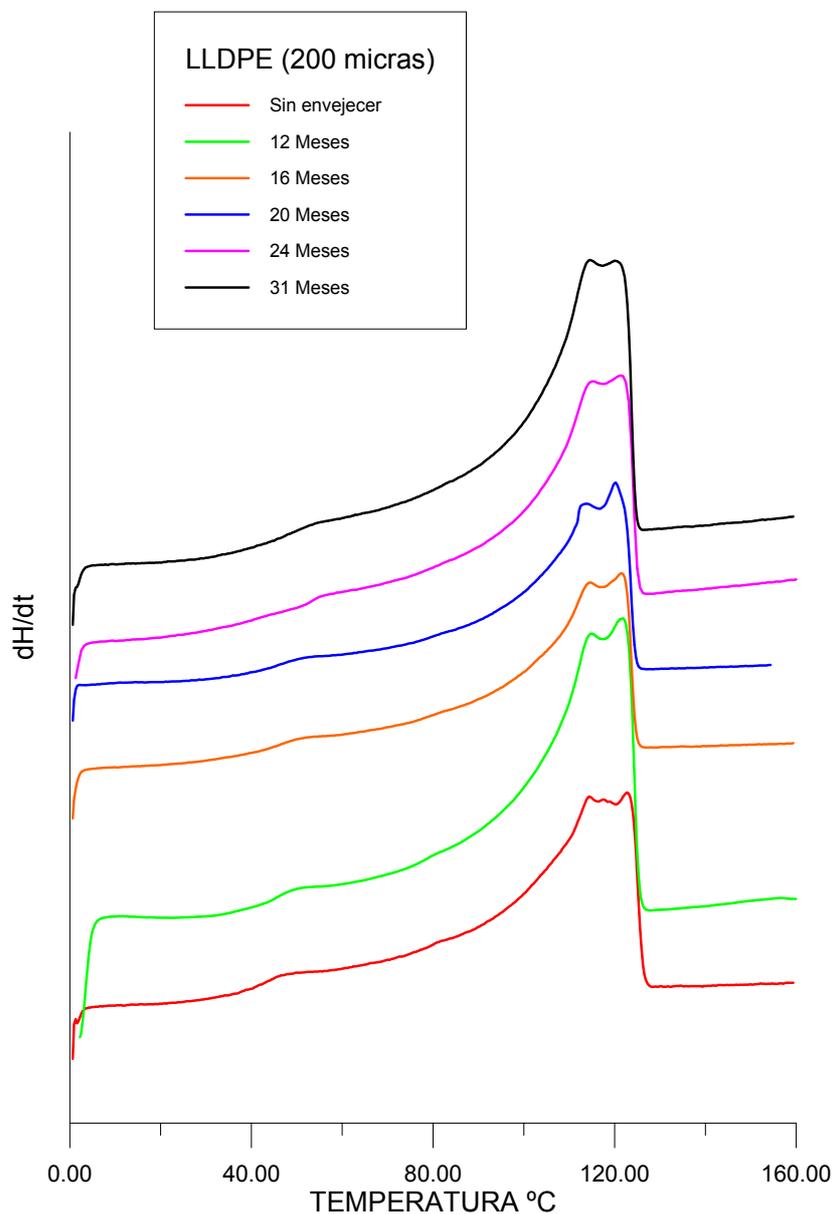


Figura 3.5 Termograma DSC del LLDPE en función del tiempo de exposición.

Ya se ha descrito por varios autores [108,105], que las muestras de LLDPE, como cualquier comonomero convencional de LLDPE, presenta un comportamiento de fusión complejo con varios picos endotérmicos de fusión.

Como ocurre en el LDPE, se observa, desde el inicio de la medida, que el termograma se separa de la línea base y, alrededor de los 60°C, se produce un pequeño pico que no se modifica con el tiempo de exposición ambiental. El origen de este pico también se puede atribuir a la presencia de pequeñas lamelas segregadas de la zona cristalina más perfecta [91, 115, 159,161]. Por otra parte, el pico principal se caracteriza por amplio rango de picos de fusión entre 108-125°C.

La forma observada en estos picos de fusión, con dos máximos de temperatura, puede atribuirse a la alta heterogeneidad de la distribución molecular de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena del polímero. Las ramificaciones se localizan en las cadenas de menor peso molecular y por ello si consideramos que en el LLDPE existe una mezcla de cadenas, las de mayor peso molecular son lineales y las de menor peso molecular son ramificadas. La diferencia fundamental con el polietileno de baja densidad es la longitud de la cadena ramificada. Así el pico de fusión a la temperatura más alta se atribuye a la lamela con mayor espesor que contiene poca o ninguna ramificación, mientras los picos a menor temperatura, corresponderían a las lamelas más delgadas que contienen mayor cantidad de ramificaciones incorporadas a la cadena polimérica.

3.2.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN

En la tabla 3.2 y la figura 3.6 se muestran los máximos de las temperaturas de los dos picos de fusión. Los valores medidos son similares a los publicados por otros autores [108,158-163]. En primer lugar destaca que tienen valores superiores al polietileno lineal de baja densidad (LDPE). La muestra no envejecida es la que presenta mayor temperatura de fusión. El valor del máximo del primer pico disminuye muy lentamente, observándose una oscilación entre los valores de 122,7 y 120,2 °C. Los valores del máximo del segundo pico se mantienen estables entorno al 114°C.

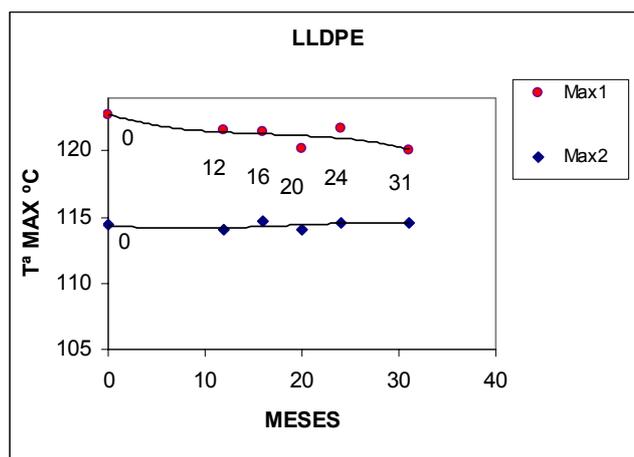


Figura 3.6 Representación de la evolución de las Temperaturas de los dos picos de fusión (T_{max1} y T_{max2}), según los meses de exposición para el LLDPE.

$$T = -0,0002x^3 + 0,012x^2 - 0,223x + 122,78$$

$$T = -9E-05x^3 + 0,0051x^2 - 0,065x + 114,39$$

Tabla 3.2 Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de LLDPE sometidas a diferentes tiempos de degradación ambiental

Tiempo de degradación	X (Cristalinidad)	T_f °C Max1	T_f °C Max2	l_{max} (Å) pico 1	l_{max} (Å) pico 2
0 Meses	0,430	122,6	114,4	92,2	63,9
12 Meses	0,436	121,6	114,0	86,7	64,6
16 Meses	0,445	121,5	114,7	86,5	64,6
20 Meses	0,432	120,2	114,1	81,5	62,5
24 Meses	0,440	121,7	114,6	85,2	65,4
31 Meses	0,434	120,0	114,6	80,4	64,6

3.2.3 CRISTALINIDAD

La cristalinidad total X obtenida a partir de la ecuación (3.1) se indica tanto en la tabla 3.2 como en la figura 3.7. En primer lugar se observa que los valores de la cristalinidad es 0,430 en la muestra no envejecida y aumenta ligeramente hasta 0,445 a los 16 meses.

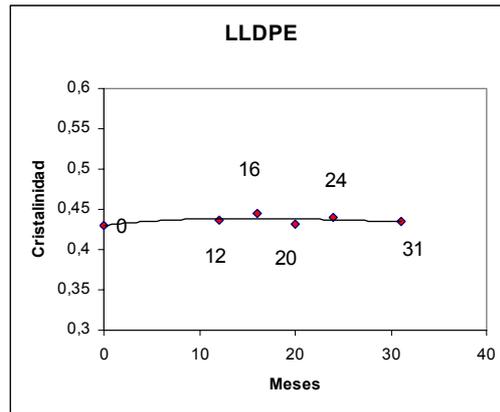


Figura 3.7 Valores de la cristalinidad X en función del tiempo de degradación para el LLDPE. $X = 7E-07x^3 - 6E-05x^2 + 0,0013x + 0,4302$

3.2.4 DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES LAMELARES

Al aplicar la ecuación de Thomson (3.2) se han obtenido los valores correspondientes de las distribuciones lamelares cuya evolución, según el tiempo de degradación, se observa en la figura 3.8.

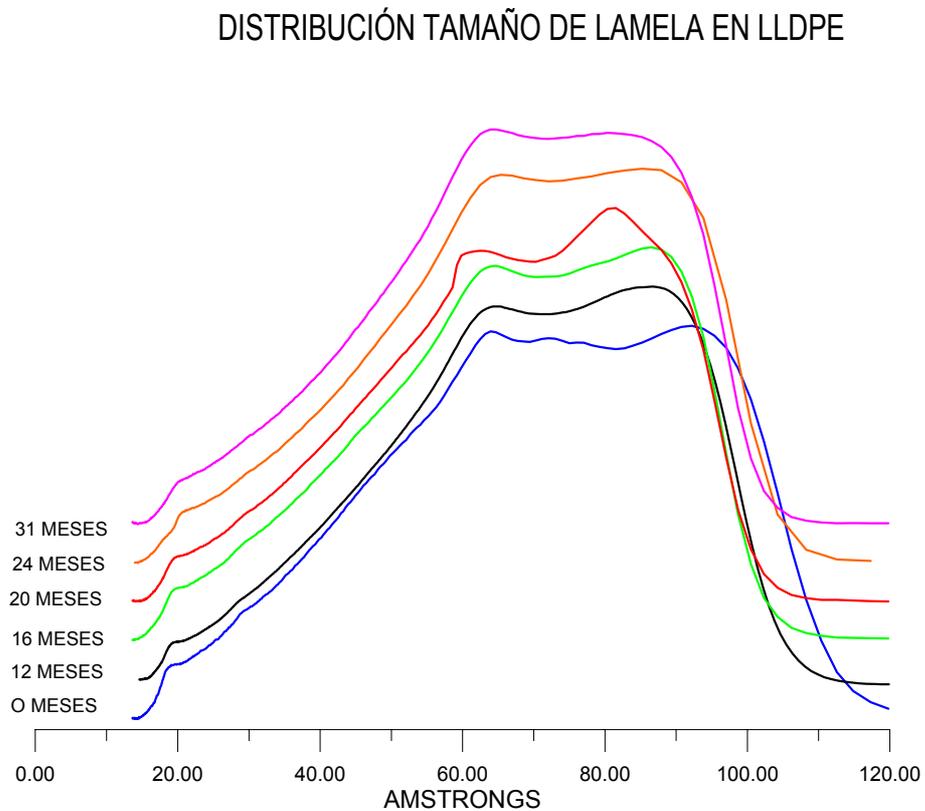


Figura 3.8 Distribución del tamaño lamelar en el LLDPE

Presenta en todos los casos una distribución bastante segregada, sobre todo inicialmente, con dos valores máximos de 64 y 92 Å. La curva evoluciona de forma significativa en los 12 primeros meses, trasladándose el máximo de mayor tamaño al valor de 78,9 Å, es decir cerrando la distribución. En los meses siguientes la evolución es contraria y vuelve dicho máximo a valores cercanos a 87 Å y produciendo una cierta segregación, con una evolución oscilante en este sentido para tiempos de exposición superiores.

3.3 BLENDA DE LDPE-LLDPE (85% LDPE)

3.3.1 ANÁLISIS DE LOS TERMOGRAMAS

En la figura 3.9 se han representado los termogramas calorimétricos de las muestra sin degradar y las que han sido degradadas hasta 31 meses.

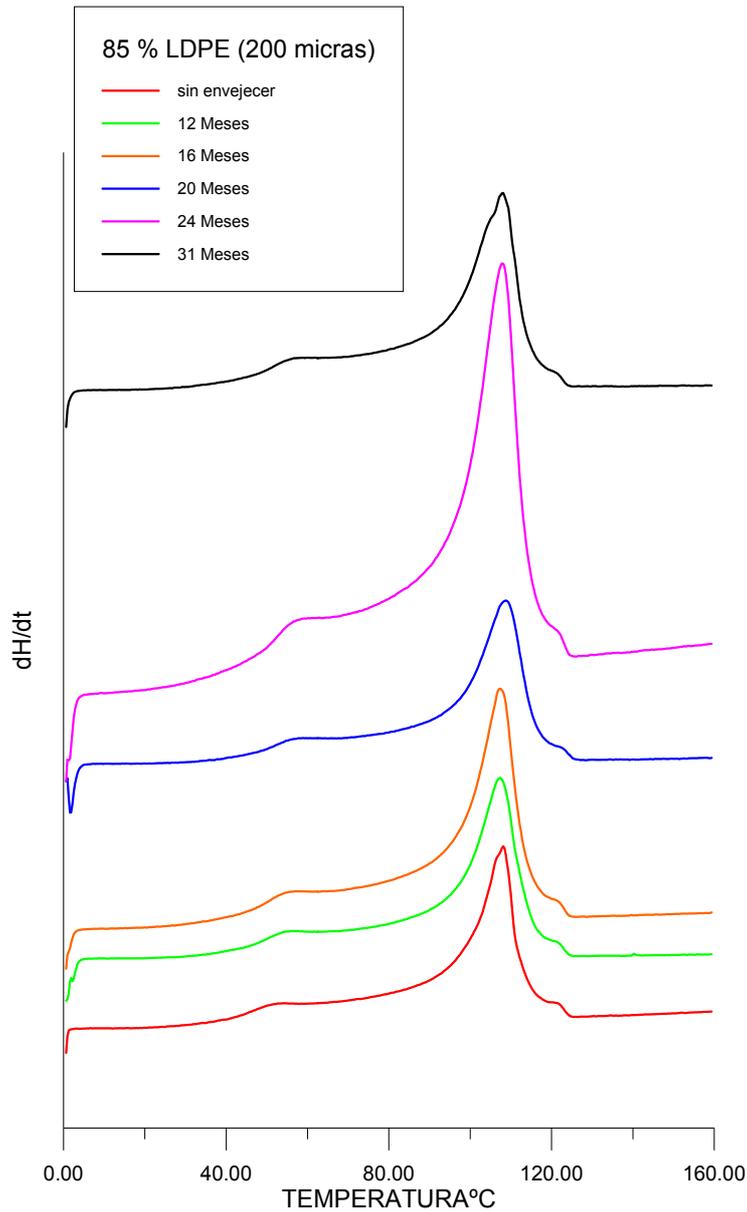


Figura 3.9 Termograma DSC de la blenda 85%LDPE en función del tiempo de exposición

Como se ha observado, tanto en el LDPE como LLDPE puros, la línea base se separa desde el inicio del termograma y alrededor de 60°C se produce un pequeño pico, que como en los casos anteriores, no se modifica con el tiempo de exposición ambiental. La

atribución a la presencia de pequeñas lamelas es la causa de este pico endotérmico, al igual que en los casos anteriores. Por otra parte, el termograma presenta, en la zona endotérmica principal comprendida entre los 100 y 125°C, los dos picos correspondientes a los dos componentes que forman la blenda, es decir, al LDPE y al LLDPE. Puesto que en este caso la proporción entre ellos es de 85% LDPE y 15% LLDPE, la altura correspondiente a cada pico depende de la composición de la blenda. No se observa variación de comportamiento del LLDPE en el proceso de degradación, mientras que el pico asociado al LDPE, se comporta de forma similar al del componente LDPE puro.

3.3.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN

Las temperaturas de fusión oscilan entre valores similares con variaciones mínimas inferiores a un grado centígrado tal y como se observan en la tabla 3.3 y en la figura 3.10. La evolución de las temperaturas, tanto del máximo T_f (Max) como la del hombro T' , son similares a las observadas en el LDPE puro y en el LLDPE respectivamente.

Tabla 3.3 *Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de 85%LDPE sometidas a diferentes tiempos de degradación ambienta.*

Tiempo de degradación	X (Cristalinidad)	T_f °C Max	T' °C	l_{max} (Å)	l' (Å)
0 Meses	0,396	108,1	121,0	52,1	86
12 Meses	0,412	107,34	121,0	50,7	84
16 Meses	0,382	107,32	121,0	50,7	84
20 Meses	0,402	108,75	121,8	53,0	88
24 Meses	0,424	107,94	121,3	51,6	86
31 Meses	0,438	107,99	120,0	52,1	86

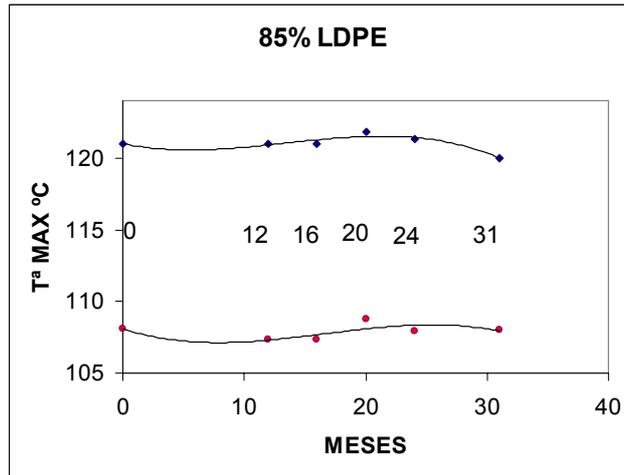


Figura 3.10 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión T_f Max \bullet y $T' \blacklozenge$ según los meses de exposición para la blenda 85% LDPE.

$$T = -0,0005x^3 + 0,0228x^2 - 0,2737x + 108,09$$

$$T = -0,0005x^3 + 0,0199x^2 - 0,1758x + 121$$

3.3.3 CRISTALINIDAD

La cristalinidad total X obtenida a partir de la ecuación (3.1), comienza con valores de 0,39 antes de iniciar el proceso de envejecimiento y fluctúa entre los valores de 0,38 a 0,43 tal y como se indican en la tabla 3.3 y en la figura 3.11. Se obtienen valores similares al del LDPE.

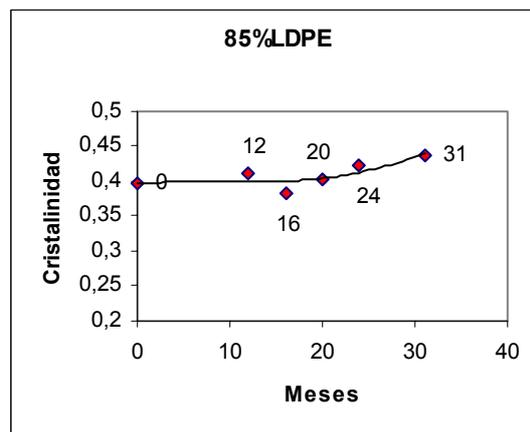


Figura 3.11 Valores de la cristalinidad X en función del tiempo de degradación para la blenda 85% LDPE.

$$X = 3E-06x^3 - 8E-05x^2 + 0,0006x + 0,3975$$

3.3.4 DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES LAMELARES

Se ha obtenido por aplicación de la ecuación de Thomson (3.2) y su evolución, según el tiempo de degradación, se observa en la figura 3.12.

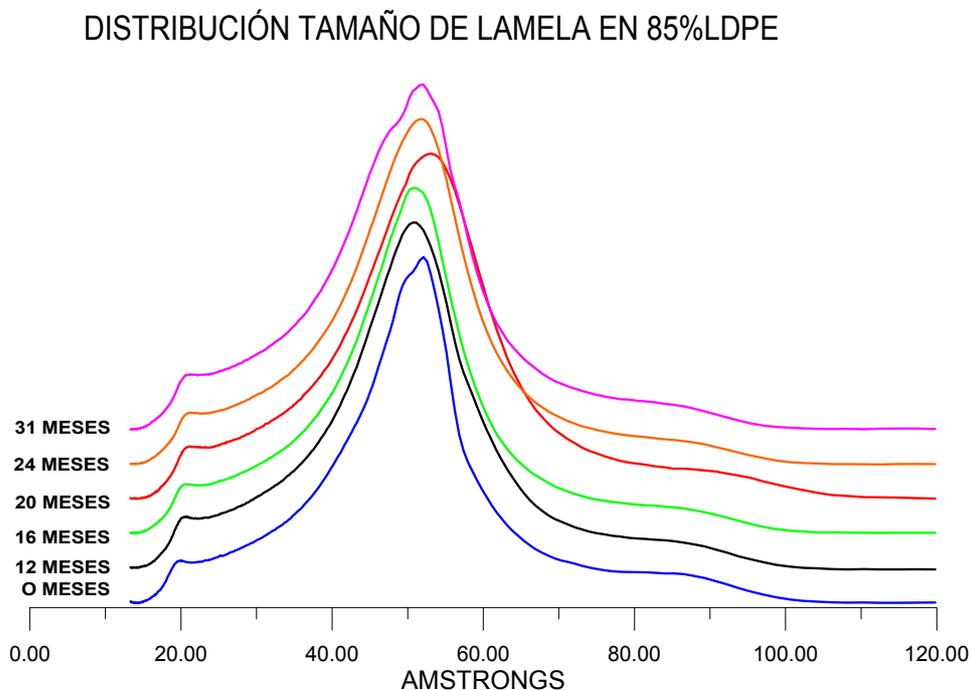


Figura 3.12 *Distribución del tamaño lamelar en la blenda 85% LDPE.*

Presenta una evolución más dispersa que en el caso del LDPE puro y sus valores máximos oscilan entre 50,7 y 53Å (tabla 3.3). La anchura del pico indica una dispersión mayor en los espesores lamelares que en el caso del LDPE puro. Resalta que el cambio de pendiente hacia los valores de 85-90Å sugiere la existencia de un pequeño hombro que no se puede identificar con un máximo en sentido estricto pero que si se debe destacar. Los valores del espesor lamelar asociado a este hombro se recogen en la tabla 3.3 en la columna l'. Dicho codo puede asociarse a la presencia del LLDPE en pequeña proporción. En la evolución con el tiempo de degradación no se observa cambio de forma y por consiguiente la distribución inicial se mantiene.

3.4 BLENDA DE LDPE-LLDPE (68% LDPE)

3.4.1 ANÁLISIS DE LOS TERMOGRAMAS

En la figura 3.13 se han representado los termogramas calorimétricos de las muestras sin degradar y las que han sido degradadas hasta 31 meses.

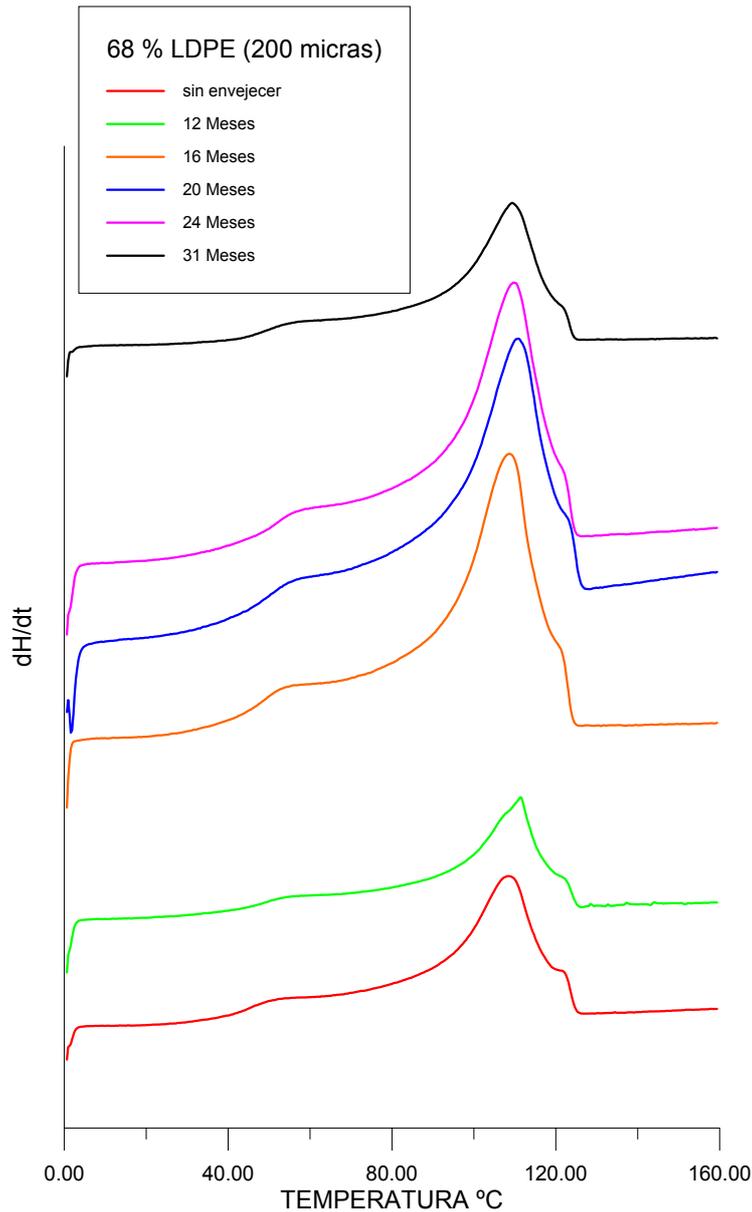


Figura 3.13 Termograma DSC de la blenda 68% LDPE en función del tiempo de exposición.

Al igual que en los casos anteriores, se observa que la línea base se separa desde el inicio del termograma. También aparece a temperaturas cercanas a 60°C un hombro característico en los polietilenos, atribuido a la presencia de pequeñas lamelas. En la

zona endotérmica principal aparecen los dos picos característicos del LDPE y LLDPE a las temperaturas de 109-110°C y 121-122°C respectivamente. Este último pico aparece solapado formando un hombro bien definido en todos los termogramas. No obstante el solapamiento es mayor en unos termogramas que en otros, aunque se les puede asignar idénticos puntos de máximo. El pico endotérmico atribuido al LLDPE no sufre apenas variación respecto los valores obtenidos para el componente puro, pero en el caso del máximo relacionado con el LDPE sí que hay un pequeño desplazamiento a temperaturas superiores.

3.4.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN

Tal como indica la tabla 3.4 y la figura 3.14 el máximo de la temperatura de fusión $T_f^{\circ}(\text{Max})$ aumenta significativamente en el primer año (unos 3° C) pero después se sigue observando una oscilación entre los valores de 108,6 a 110,8 °C . Los valores asociados a la temperatura de fusión del LLDPE no varían significativamente, siendo muy estables.

Tabla 3.4 *Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de 68% LDPE sometidas a diferentes tiempos de degradación ambiental*

Tiempo de degradación	X (Cristalinidad)	T_f °C Max	T'°C	$l_{\text{max}}(\text{Å})$	$l'(\text{Å})$
0 Meses	0,413	108,43	121,9	52,5	90
12 Meses	0,427	108,44	121,9	58,0	90
16 Meses	0,438	108,67	121,6	53,0	85
20 Meses	0,404	110,81	122,5	56,8	96
24 Meses	0,440	109,73	121,6	54,6	89
31 Meses	0,441	109,36	121,3	54,1	89

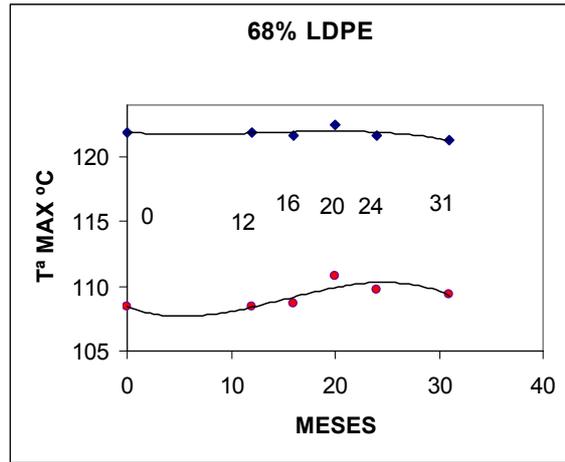


Figura 3.14 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión $T_f \text{Max}$ ● y T_f' ◆ según los meses de exposición para la blenda 68% LDPE.

$$T = -0,0007x^3 + 0,0331x^2 - 0,295x + 108,42$$

$$T = -0,0002x^3 + 0,0068x^2 - 0,0617x + 121,9$$

3.4.3 CRISTALINIDAD

La cristalinidad total X obtenida a partir de la ecuación (3.1), comienza con valores de 0,41 antes de su exposición a la degradación ambiental, aumenta hasta valores de 0,44 a los 16 meses y fluctúa a continuación entre los valores de 0,40 a 0,44 tal y como se indican en la tabla 3.3 y en la figura 3.15.

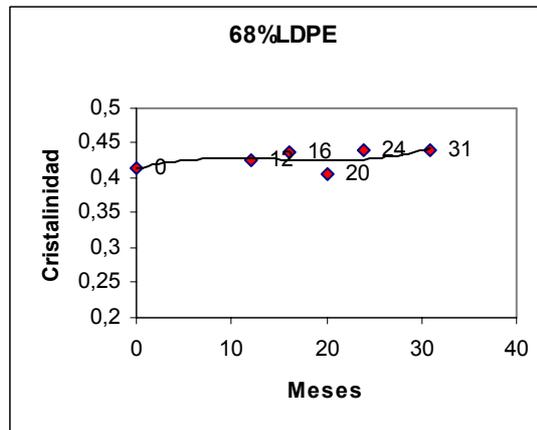


Figura 3.15 Valores de la cristalinidad X en función del tiempo de degradación para la blenda 68% LDPE.

$$X = 6E-06x^3 - 0,0003x^2 + 0,0036x + 0,4134$$

3.4.4 DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES LAMELARES

Se ha obtenido por aplicación de la ecuación de Thomson (3.2) y su evolución, según el tiempo de degradación, se observa en la figura 3.16.

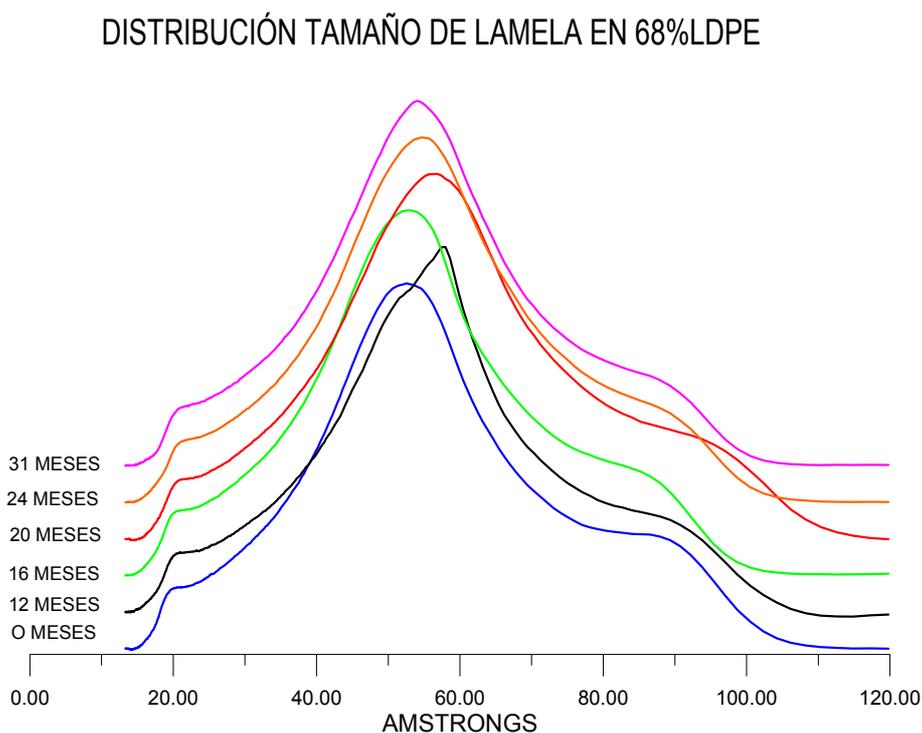


Figura 3.16 Distribución del tamaño lamelar en la blenda 68% LDPE.

Presenta una distribución menos dispersa que en casos anteriores, pero los valores del máximo oscilan significativamente entre 52,5 y 58Å. Este valor se obtiene a los 12 meses y la distribución del espesor lamelar también presenta para este tiempo de degradación una forma singular en el pico máximo. Se observa un codo más significativo que la blenda estudiada anteriormente, con valores de espesor lamelar de 85 a 96Å, que se encuentran en la tabla 3.4 en la columna de espesor lamelar l'. Como en el caso anterior se puede asociar dicho codo a la presencia del LLDPE en esta blenda.

3.5 BLENDA DE LDPE-LLDPE (50% LDPE)

3.5.1 ANÁLISIS DE LOS TERMOGRAMAS

En la figura 3.17 se han representado los termogramas calorimétricos de las muestras sin degradar y las que han sido degradadas hasta 31 meses.

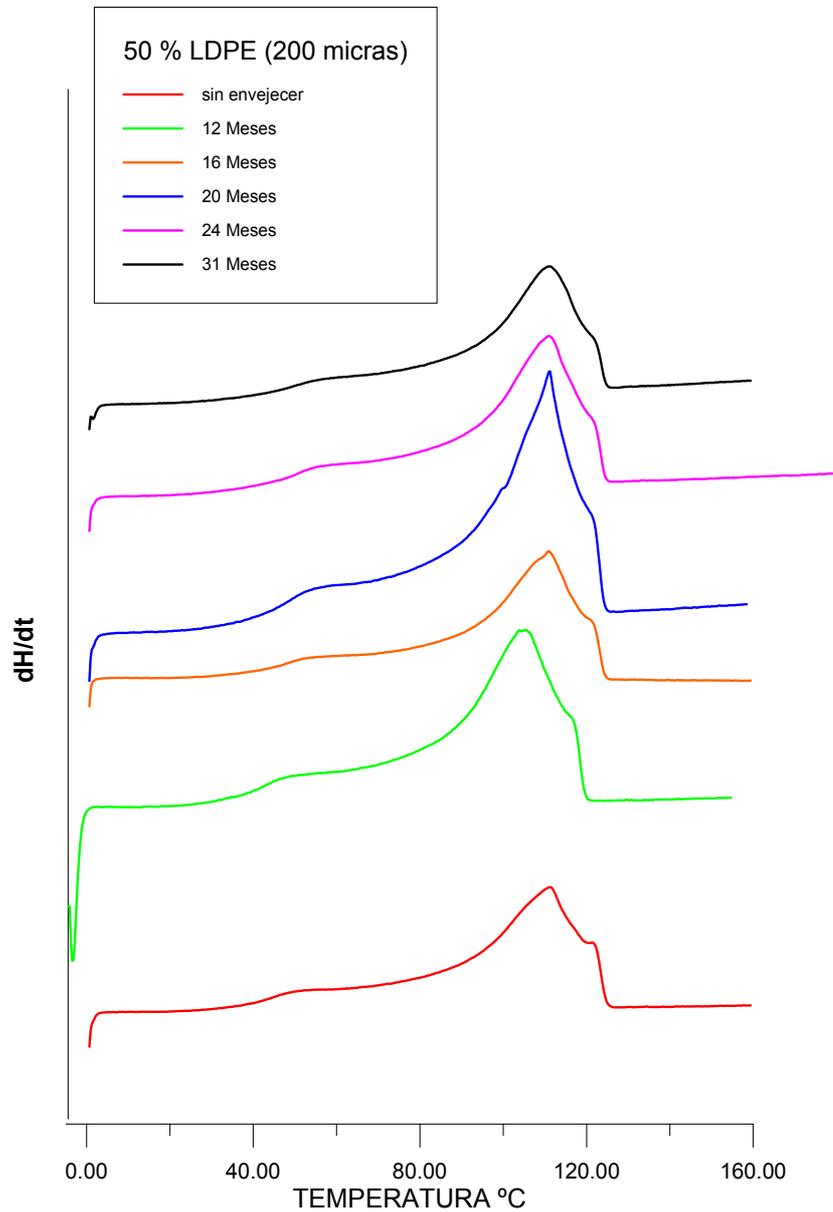


Figura 3.17 Termograma DSC de la blenda 50% LDPE en función del tiempo de exposición.

Desde el inicio del termograma se observa una separación de la línea base, al igual que en los casos anteriores. También volvemos a observar en la zona de 60°C un pequeño pico característico de los polietilenos, atribuido a la presencia de pequeñas lamelas. En el intervalo de temperaturas de 100 a 130° se observan, tanto el pico principal (110-

111°C) como un pequeño hombro relacionado con la presencia del LLDPE en la blenda pues aparece a la temperatura de 121-122°C. Este pico se encuentra solapado con el pico principal por lo que se pone de manifiesto con la presencia de este hombro, que por otro lado no sufre variación respecto las blendas anteriores. Sin embargo existe un pequeño desplazamiento del pico principal a temperaturas superiores, respecto el LDPE puro y las blendas de mayor composición en dicho polietileno.

3.5.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN

Tal como indica la tabla 3.5 y la figura 3.18 el máximo de la temperatura de fusión no cambia significativamente observándose una oscilación entre los valores de 110,3 a 111,2 °C. En este caso los valores son similares y la oscilación es mínima.

Tabla 3.5 Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de 50% LDPE sometidas a diferentes tiempos de degradación ambiental

Tiempo de degradación	X (Cristalinidad)	T_f °C Max	T' °C	I_{max} (Å)	l' (Å)
0 Meses	0,430	111,24	121,9	57,4	87
12 Meses	0,420	110,31	122,2	55,7	87
16 Meses	0,436	110,89	121,3	56,8	87
20 Meses	0,420	111,10	121,3	57,4	87
24 Meses	0,434	110,89	122,2	56,8	87
31 Meses	0,438	111,09	122,2	56,8	87

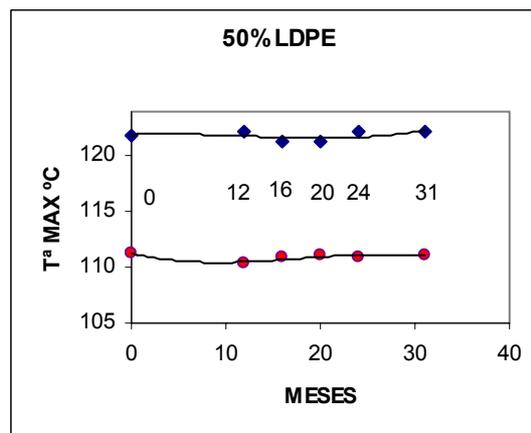


Figura 3.18 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión T_f Max ● y T' ◆ según los meses de exposición para la blenda 50% LDPE.

$$T = 0,0002x^3 - 0,0055x^2 + 0,0333x + 121,93$$

$$T = -0,0003x^3 + 0,0141x^2 - 0,1915x + 111,22$$

3.5.3 CRISTALINIDAD

Obtenidos los valores de la cristalinidad total X a partir de la ecuación (3.1), observamos que dichos valores oscilan en torno a 0,42 - 0,44, tal y como se indican en la tabla (3.5) y en la figura (3.19). La variación de la cristalinidad es mínima aunque se sugiere un cierto aumento a partir de los 20 meses.

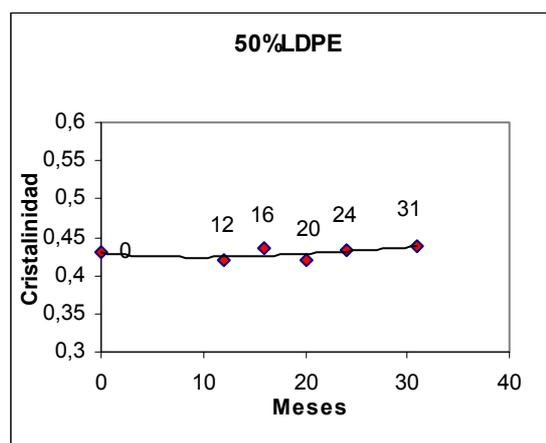


Figura 3.19 Valores de la cristalinidad X en función del tiempo de degradación para la blenda 50% LDPE.

$$X = -1E-06x^3 + 8E-05x^2 - 0,0013x + 0,4294$$

3.5.4 DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES LAMELARES

Se ha obtenido por aplicación de la ecuación de Thomson (3.2) y su evolución, según el tiempo de degradación, se observa en la figura 3.20.

Observamos una distribución dispersa aunque los valores máximos, tal como indica la tabla 3.5, no varían significativamente pues oscilan entre 56,8 y 57,4 Å. Se advierte una evolución de la forma del pico así como del hombro de 87Å que claramente se suaviza según el tiempo de degradación. Como en los casos anteriores dicho hombro se puede atribuir a la presencia del LLDPE en la blenda.

DISTRIBUCIÓN TAMAÑO DE LAMELA EN 50%LDPE

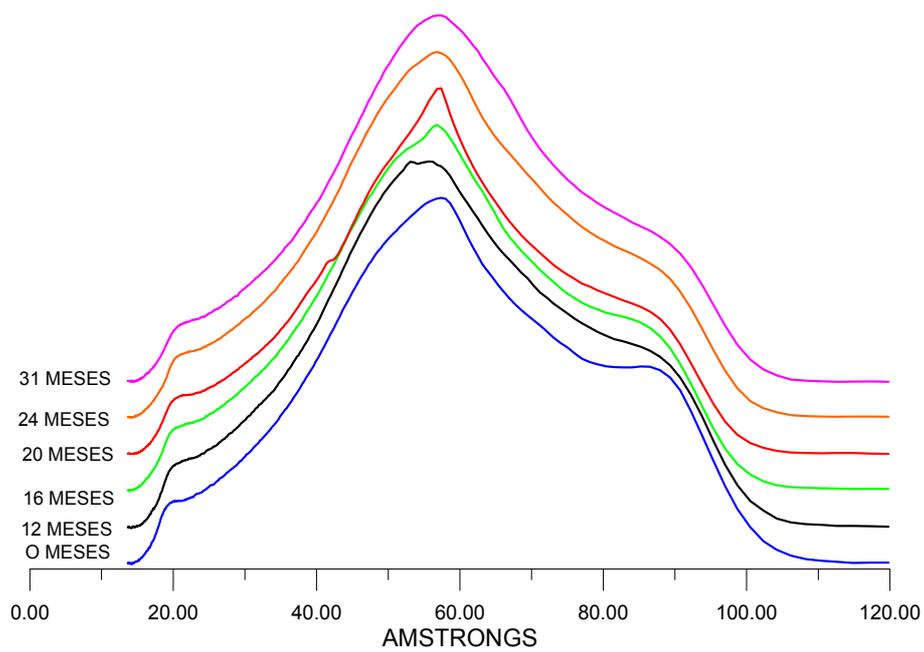


Figura 3.20 Distribución del tamaño lamelar en la blenda 50% LDPE.

3.6 BLENDA DE LDPE-LLDPE (32% LDPE)

3.6.1 ANÁLISIS DE LOS TERMOGRAMAS

En la figura 3.21 se han representado los termogramas calorimétricos de las muestras sin degradar y las que han sido degradadas hasta 24 meses.

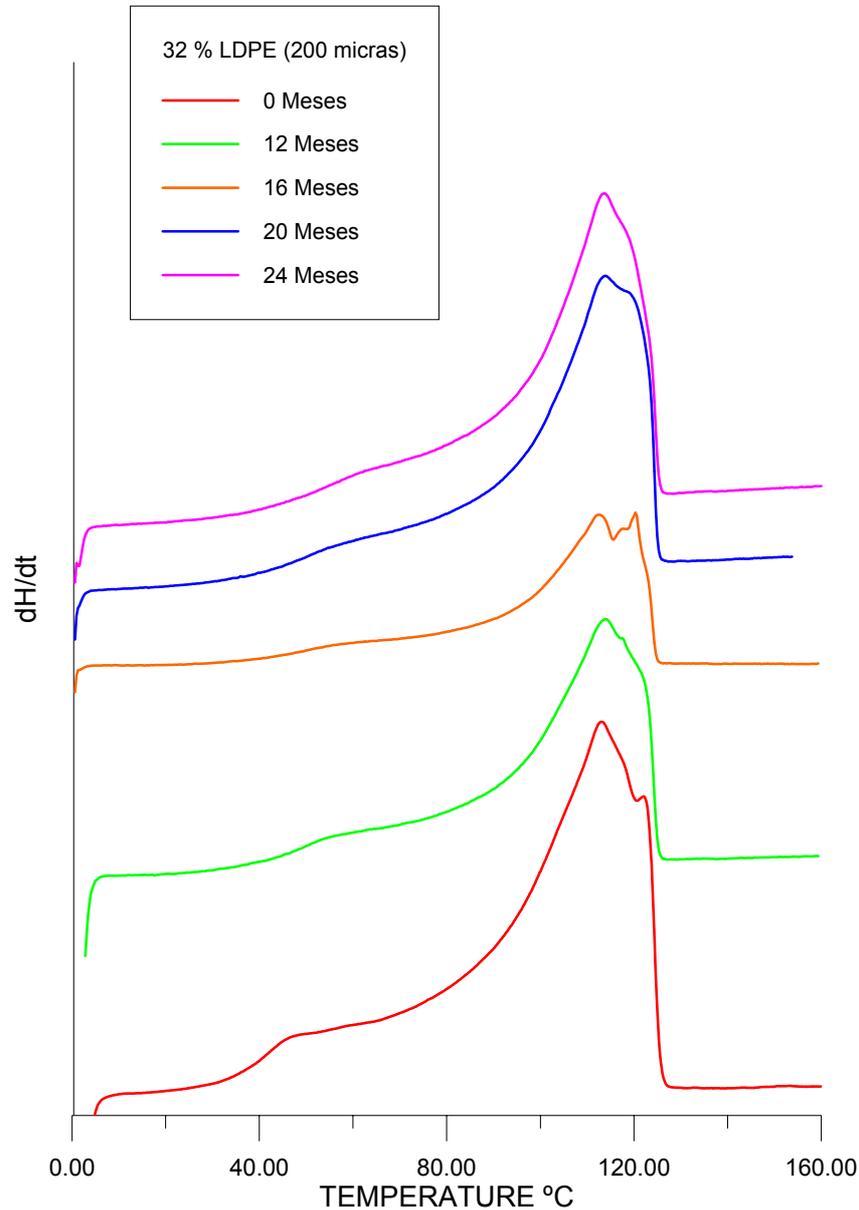


Figura 3.21 Termograma DSC de la blenda 32% LDPE en función del tiempo de exposición

Los termogramas evolucionan presentando un hombro inicial característico a los 60°C, y también presenta un gran pico endotérmico que evoluciona de forma singular. Así, en la muestra sin degradar, se observa un pico principal a la temperatura de 113,4°C

atribuido a la presencia de la componente del LDPE influido, obviamente, por la mayor presencia de LLDPE, acercándose, en este caso a la temperatura observada para el LLDPE puro como muestra la tabla 3.2. También destaca la presencia de un pico solapado a 122 °C, relacionado con el componente LLDPE. Las muestras degradadas presentan solapamientos y segregación de picos según el tiempo de exposición, de tal manera que se deben analizar muy detenidamente para asignar temperaturas de máximo. Así, en las muestras de 12, 20 y 24 meses se observa un solapamiento, mientras que la muestra degradada 16 meses muestra incluso una endoterma muy similar en su forma a las que presenta el LLDPE (figura 3.5), con un pico endotérmico principal segregado en dos.

En esta blenda hay que destacar que a los 31 meses de exposición la muestra se encontraba totalmente degradada y ya no permanecía en el panel de exposición, por lo que ya no se dispone de datos para esta blenda.

3.6.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN

Los máximos oscilan entre 113,4 y 114,6 °C, por lo que la variación es mínima en la mayoría de las muestras, excepto el caso de la muestra degradada 16 meses. Todo ello se observa en la tabla 3.6 y en la figura 3.22. La temperatura del segundo pico, atribuible a la presencia del LLDPE, está solapado al pico principal ya que aparece más cercano el pico principal y aumenta su presencia al aumentar su concentración. La asignación de temperaturas se ha realizado estudiando el cambio de pendiente observado en algunas muestras. Se debe destacar que para esta blenda la variación con el tiempo de exposición es más significativa que para las blendas anteriormente estudiadas.

Tabla 3.6 *Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de 32% LDPE sometidas a diferentes tiempos de degradación ambiental*

Tiempo de degradación	X (Cristalinidad)	T _f °C Max	T °C	l _{max} (Å)	l'(Å)
0 Meses	0,354	113,40	122,2	58,3	84
12 Meses	0,459	114,06	(121,9)	63,2	
16 Meses	0,473	112,50	122,2	59,8	82
20 Meses	0,556	113,85	(120,3)	62,5	77
24 Meses	0,513	113,66	(122,2)	62,5	

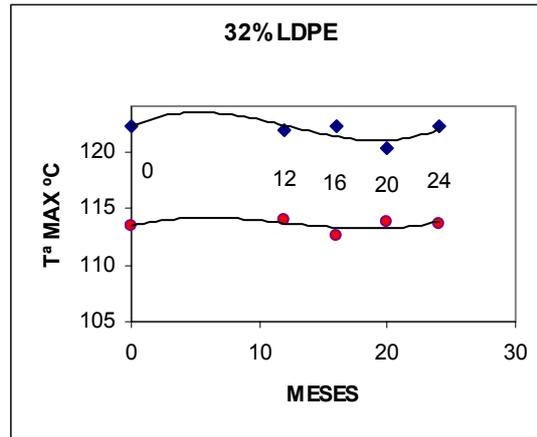


Figura 3.22 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión T_f Max ● y T' ◆ según los meses de exposición para la blenda 32% LDPE.

$$T(^{\circ}\text{C}) = 0,0009x^3 - 0,034x^2 + 0,2988x + 113,42$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 0,0018x^3 - 0,0656x^2 + 0,5397x + 122,18$$

3.6.3 CRISTALINIDAD

Obtenidos los valores de la cristalinidad total X a partir de la ecuación (3.1), observamos que dichos valores varían significativamente, pues si inicialmente el valor es de 0,35, al cabo de 24 meses este valor se ha incrementado un porcentaje del 45% tal y como se indican en la tabla 3.6 y en la figura 3.23. No obstante el valor máximo se alcanza a los 20 meses con un valor de 0,55 (57% de aumento).

Dado el nivel de degradación que se observó en esta blenda, es bastante comprensible el aumento en la cristalinidad y corrobora las tesis de otros autores [165, 171] que indican que el aumento de la cristalinidad es un síntoma de degradación.

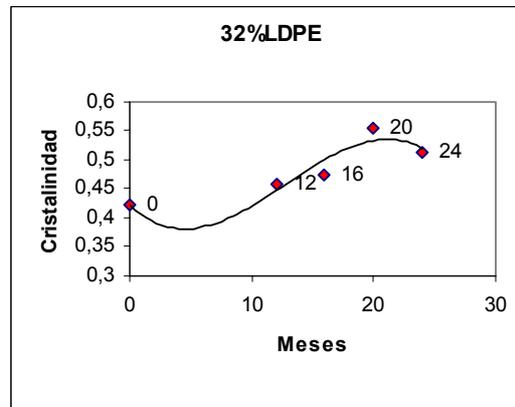


Figura 3.23 Valores de la cristalinidad X en función del tiempo de degradación para la blenda 32% LDPE

$$X = -7E-05x^3 + 0,0026x^2 - 0,0196x + 0,4226$$

3.6.4 DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES LAMELARES

Al aplicar la ecuación de Thomson (3.2) se han obtenido los valores correspondientes de las distribuciones lamelares cuya evolución, según el tiempo de degradación, se observa en la figura 3.24.

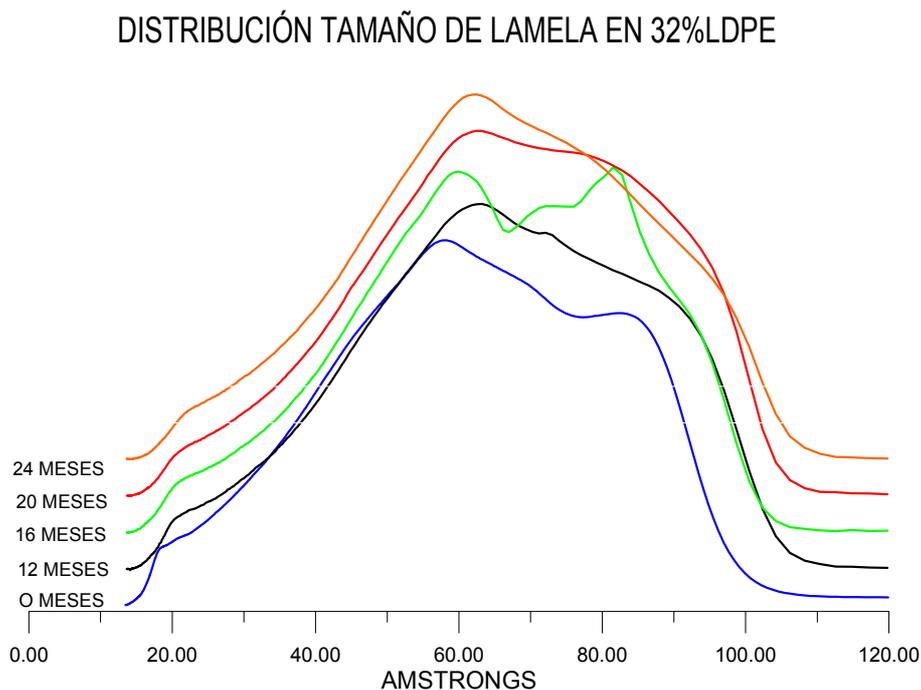


Figura 3.24 Distribución del tamaño lamelar en la blenda 32% LDPE

La distribución presenta dos picos bien definidos en la muestra sin envejecer (66 y 88Å) y en la de 16 meses de exposición (66 y 82Å) así como una suavización del pico de tamaño superior en el resto. Se presenta pues una dispersión de valores en el espesor de las lamelas cuyos valores oscilan entre 50 – 90Å. Hay que destacar en este caso cómo se modifican significativamente las distribuciones lamelares en función del tiempo de exposición. Este sería probablemente el resultado de las reestructuraciones morfológicas que se producen por las rupturas de cadenas moleculares producidas durante el tiempo de exposición como consecuencia del efecto de la degradación.

3.7 BLENDA DE LDPE-LLDPE (15% LDPE)

3.7.1 ANÁLISIS DE LOS TERMOGRAMAS

En la figura 3.25 se han representado los termogramas calorimétricos de las muestras sin degradar y las que han sido degradadas hasta 24 meses.

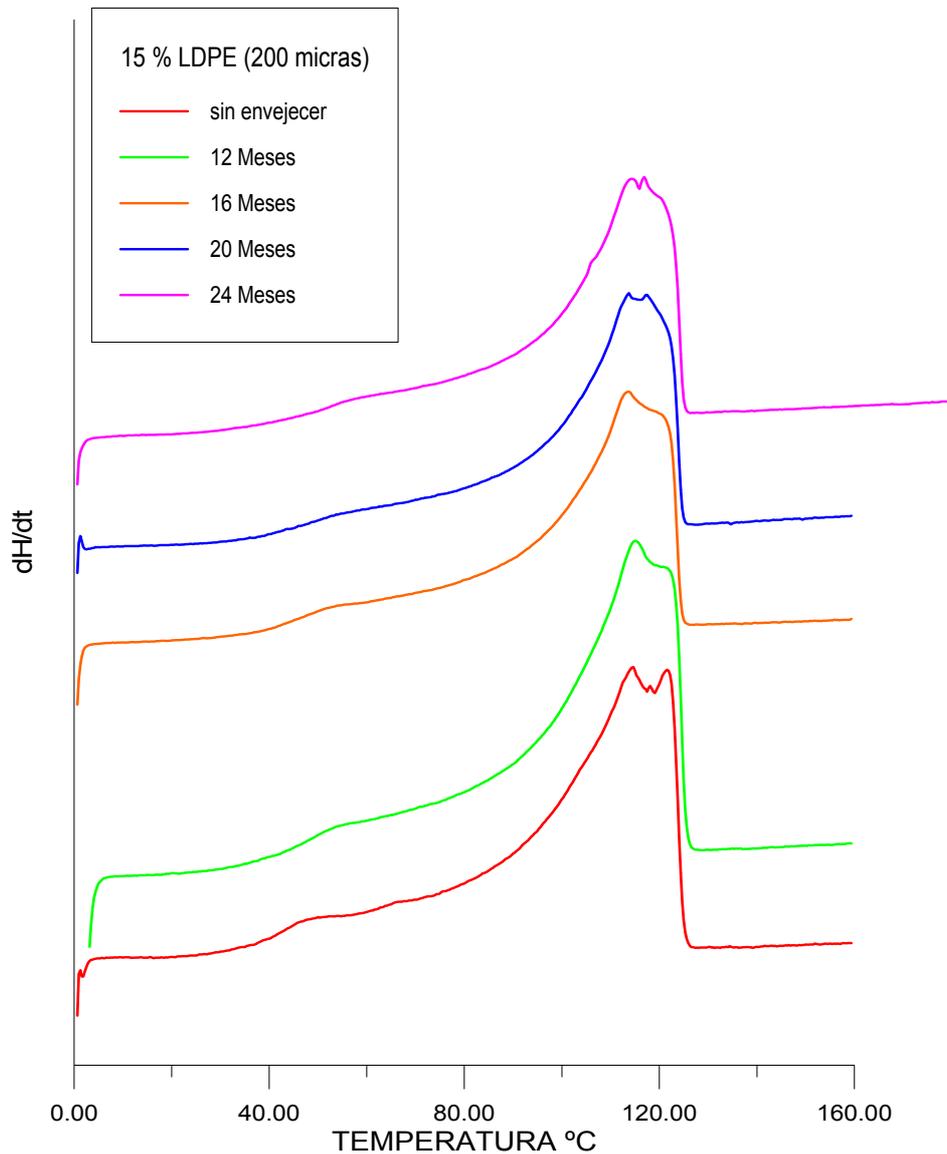


Figura 3.25 Termograma DSC de la blanda 15% LDPE en función del tiempo de exposición.

Como era de esperar estas endotermas son bastante similares a las del LLDPE. Presentan un pico característico a los 60 °C, atribuido a la presencia de pequeñas lamelas. Se puede resaltar que tanto en este caso, como en los anteriores, dicho pico

aparece a temperaturas menores en la muestra sin degradar. El pico endotérmico principal de fusión tiene un aspecto similar al del polietileno lineal que se encuentra en mayor proporción, lo que evidencia la influencia de la alta proporción del LLDPE, pues tiene forma muy similar. El pico de fusión se disocia en dos máximos cercanos energéticamente, y algo más diferenciados en temperaturas. Este doble pico tiende a desaparecer con el tiempo de degradación manteniéndose la forma de la curva al aumentar el tiempo de exposición. En este estudio no aparece muestra de 31 meses porque, debido a la degradación de la blenda, desapareció del panel de exposición al romperse por la sujeción al mismo.

3.7.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN

Las temperaturas máximas de fusión presentan valores medios superiores a los de blendas con mayor proporción de LDPE, acercándose más a los valores del LLDPE. En la tabla 3.7 y en la figura 3.26 se indican dichos valores así como su evolución. Por ello la evolución de la temperatura oscila, al igual que se ha observado en anteriores blendas, entre máximos y mínimos en un rango de 2 °C.

Tabla 3.7 *Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de 15% LDPE sometidas a diferentes tiempos de degradación ambiental*

Tiempo de degradación	X (Cristalinidad)	T _f °C Max	T'°C	l _{max} (Å)	l'(Å)
0 Meses	0,418	114,57	121,9	64,6	88
12 Meses	0,444	115,05	122,5	65,4	88
16 Meses	0,439	113,59	121,6	62,5	88
20 Meses	0,446	113,70	122,5	62,5	89
24 Meses	0,473	114,40	121,6	70,3	83

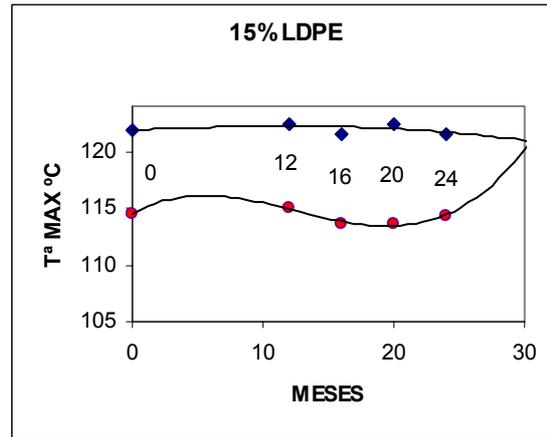


Figura 3.26 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión T_f Max ● y T' ◆ según los meses de exposición para la blenda 15% LDPE.

$$T(^{\circ}\text{C}) = 0,0019x^3 - 0,0722x^2 + 0,6177x + 114,58$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = -6E-05x^3 - 0,0009x^2 + 0,0456x + 121,91$$

3.7.3 CRISTALINIDAD

La cristalinidad total X obtenida a partir de la ecuación (3.1), se indica tanto en la tabla 3.7 como en la figura 3.27 donde observamos que, como en el caso de la blenda del 32% LDPE, aumenta con el tiempo de envejecimiento, pero a menor velocidad.

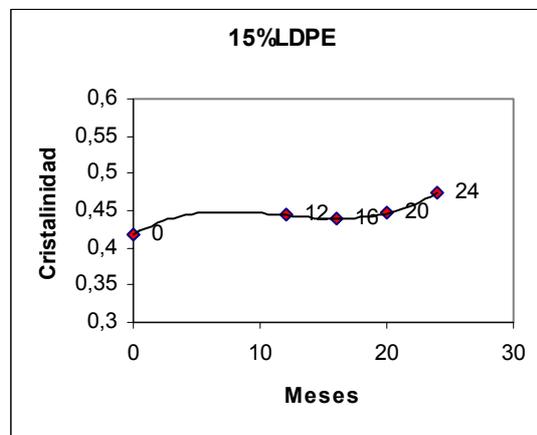


Figura 3.27 Valores de la cristalinidad X en función del tiempo de degradación para la blenda 15% LDPE.

$$X = 3E-05x^3 - 0,0009x^2 + 0,0096x + 0,4181$$

3.7.4 DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES LAMELARES

Al aplicar la ecuación de Thomson (3.2) se han obtenido los valores correspondientes de las distribuciones lamelares cuya evolución, según el tiempo de degradación, se observa en la figura 3.28.

Las curvas de distribución presentan una clara segregación en dos picos en la muestra sin envejecer y conforme aumenta el tiempo de envejecimiento (12 y 16 meses) se va suavizando resolviéndose como un hombro cuyos valores de cambio de pendiente se especifican en la columna 1' de la tabla 3.7. Finalmente se presenta un máximo definido para 20 y 24 meses pero siguen apareciendo un par de picos cuyos valores de los espesores lamelares están más cercanos. También en esta blenda se observan las reestructuraciones morfológicas que se producen por efecto de la degradación.

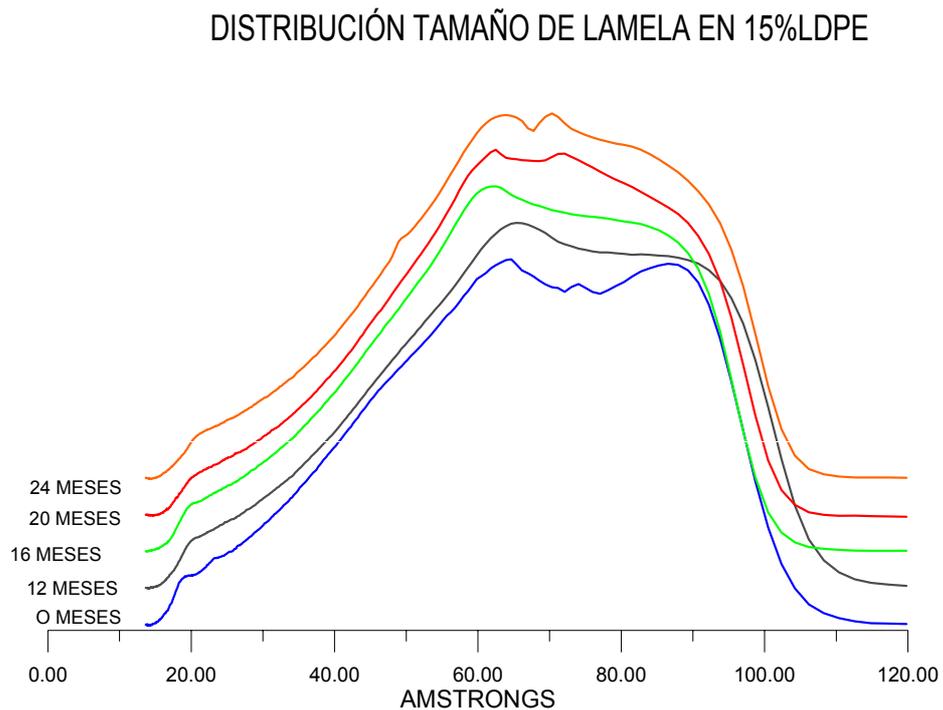


Figura 3.28 Distribución del tamaño lamelar en la blenda 15% LDPE

3.8 ESTUDIO DE LAS BLENIDAS DE LLDPE-LDPE SIN DEGRADAR

Las blendas de LLDPE- LDPE se caracterizan por múltiples endotermas de fusión. La figura 3.29 representa los termogramas de todas las blendas estudiadas y los componentes puros. Para el LLDPE y las blendas de baja composición en LDPE se observan dos endotermas de fusión correspondientes a los cristales de LLDPE [105] [108]. Entre ambas aparecen picos intermedios que se atribuyen a procesos de cocrystalización que, dependiendo de la velocidad de enfriamiento [108], pueden incluso generar un tercer pico. El pico de fusión del LDPE se presenta cerca del dominio del pico de fusión a baja temperatura del LLDPE.

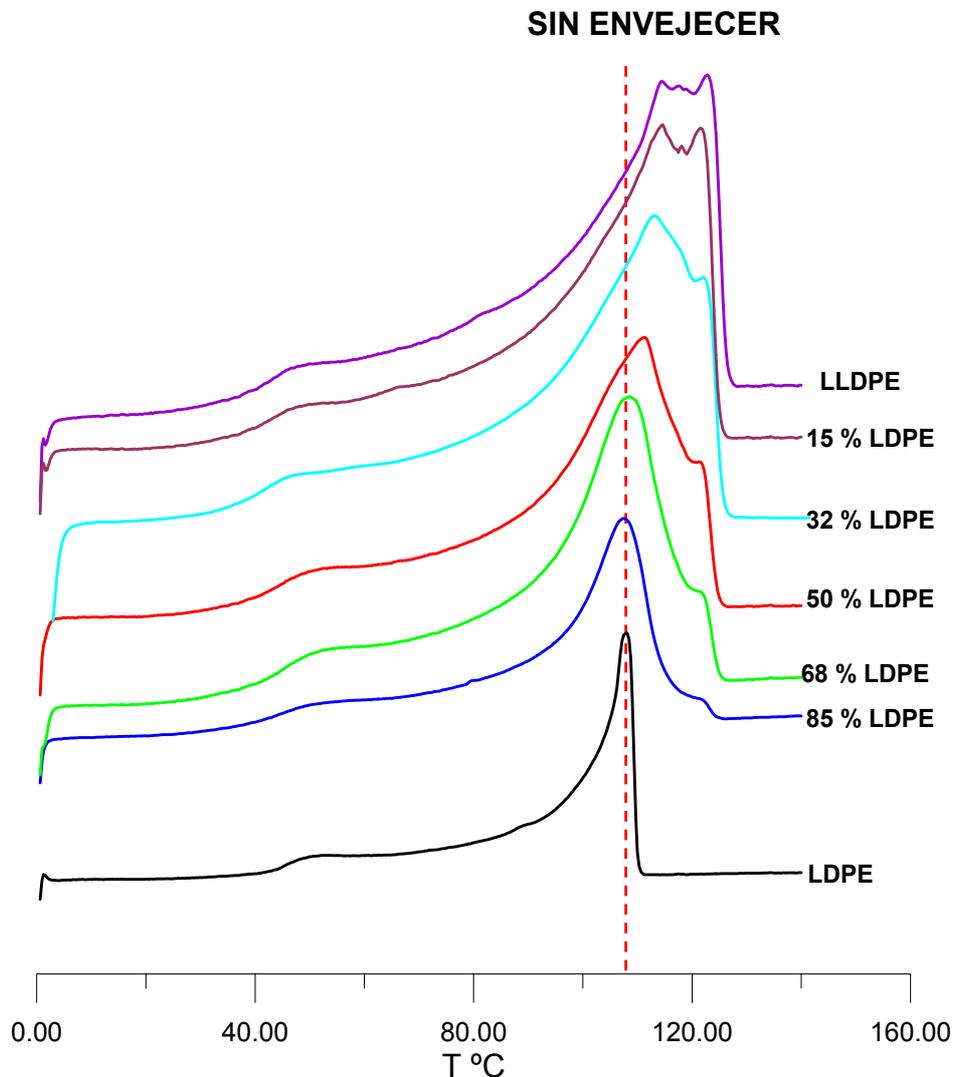


Figura 3.29 Termograma DSC de los distintos polietilenos y sus blendas no envejecidas

En la figura 3.29 se observan las dos endotermas correspondientes a cada uno de los componentes que forman la blanda. A nivel molecular se puede entender que se produce una separación de fases térmicamente inducida, debido a las diferencias en las cinéticas

de cristalización de cada componente. Aunque en estado fundido ambas componentes pudieran ser compatibles, a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión, se separan en fases cristalinas distintas. La evolución de la forma del termograma y la altura relativa del pico de fusión a temperatura más alta, sigue una cierta proporcionalidad respecto a la composición de LLDPE en dicha blenda, por lo que podría asignarse a la fusión de cristales formados con las cadenas más perfectas del LLDPE. El pico de baja temperatura corresponde a la fusión de los cristales tanto del LLDPE como del LDPE, lo cual dificulta la identificación de cada componente.

Tabla 3.8 *Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de blendas de LLDPE - LDPE sin degradar*

Composición	X (Cristalinidad)	T _f °C Max	T'°C	l _{max} (Å)	l'(Å)
LLDPE	0,430	114,4	122,8	63,9	92,2
15 % LDPE	0,418	114,6	121,9	64,6	88
32 % LDPE	0,422	113,4	122,2	58,3	84
50% LDPE	0,430	111,2	121,9	57,4	87
68 % LDPE	0,413	108,4	121,9	52,5	90
85 % LDPE	0,396	108,1	121,0	52,1	86
LDPE	0,366	108,0		52,1	

A partir de los datos de la tabla 3.8, se observa que la temperatura del pico de fusión asociado a la fusión de cristales formados con cadenas moleculares del LLDPE y LDPE (T_f °C Max) tiene el valor de 114,4 °C en el LLDPE, en las blendas disminuye al aumentar la concentración de LDPE hasta la temperatura de 108 °C, valor que corresponde al LDPE puro (figura 3.30). Estos resultados no coinciden con los descritos por otros autores [108], que describen que la fusión de las blendas de LDPE-LLDPE se producen sin interacciones entre ambos componentes. Los resultados obtenidos en este trabajo se deben probablemente al método de preparación de las muestras y a la secuencia de las medidas, ya que estos factores son determinantes en el comportamiento de las blendas. Los picos de fusión de los cristales de LDPE y LLDPE se observan superpuestos y es imposible distinguir si un componente influye claramente sobre el comportamiento del otro. Lo único que es posible observar es que el pico de fusión más prominente se modifica en función de la composición.

Sin embargo en la figura 3.30 se observa que la variación de temperatura de fusión (T_f Max) no sigue una ley de mezcla excepto para la blenda de composición del 50%. Así

para las blendas con menor proporción en LDPE la temperatura es mayor de la esperada, debido a la influencia del LLDPE, mientras que para las blendas con mayor proporción en LDPE la temperatura es menor, probablemente por la mayor influencia del LDPE.

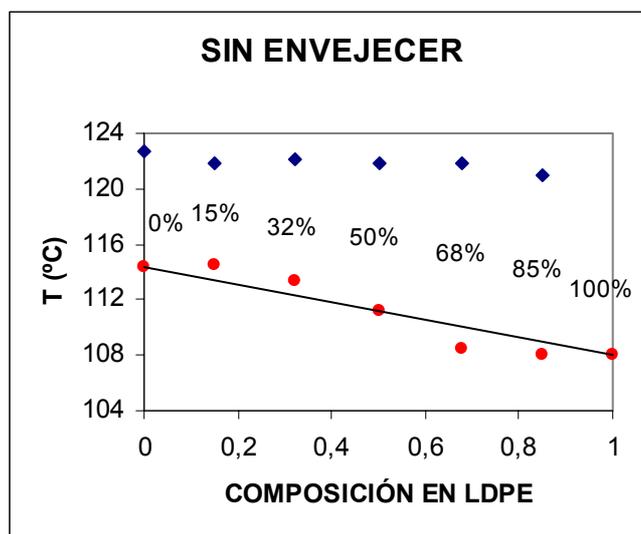


Figura 3.30 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión T_f Max \bullet y $T' \blacklozenge$ según la composición para muestras no envejecidas.

El segundo pico de fusión (T'' °C) sólo se presenta en aquellas muestras que contienen LLDPE, y su posición en el eje de temperaturas varía de 122,8 a 121,0 °C a medida que disminuye la proporción de LLDPE en la blenda (figura 3.30). Por lo tanto, el punto de fusión superior varía ligeramente con la composición de la blenda. Estos resultados también difieren de los obtenidos por otros autores [172], los cuales describen una disminución más significativa del pico de fusión del LLDPE. Los films de invernadero se confeccionan por extrusión y al enfriarse dicho film, los primeros cristales se forman con las cadenas moleculares más perfectas del LLDPE y en esta formación no intervienen las cadenas del LDPE ni las cadenas con mayor número de ramificaciones del LLDPE, por lo que la composición en LDPE apenas influye.

Por una parte se observa en la tabla 3.8 y figura 3.31, que las muestras de 0 a 50% en LDPE presentan un contenido cristalino total similar. A partir de 50% este contenido total disminuye. Sin embargo si se comparan los valores de la cristalinidad de cada blenda con la que sería de esperar si esta propiedad fuera una magnitud aditiva (es decir que el valor de la cristalinidad de cada blenda respondiera al valor de la suma ponderada de cada componente puro), observamos que las blendas del 15 y 32% son las que más se acercan al comportamiento ideal, mientras que la blenda que se desvía de este

comportamiento ideal es la del 50%, al contrario de lo que ocurre con la magnitud temperatura de fusión.

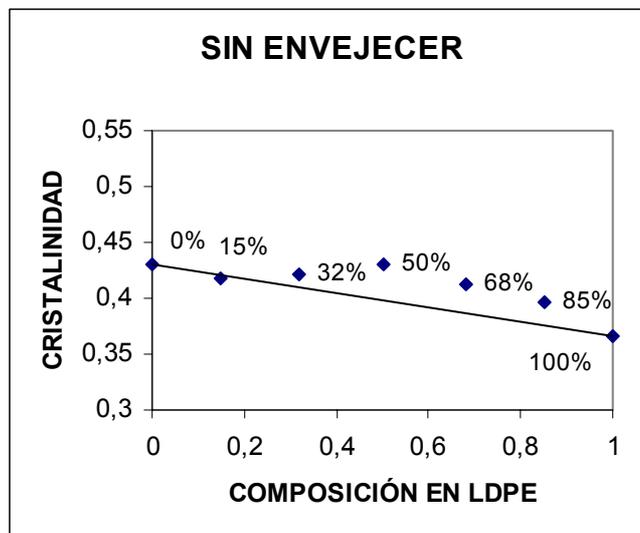


Figura 3.31. Representación de la evolución de la cristalinidad X según la composición para muestras no envejecidas.

La distribución de espesores lamelares se puede observar en la figura 3.32 en la que, de forma muy clara, se ve la influencia del LLDPE presente en la mezcla, pues al aumentar su proporción aumenta claramente la segregación y el tamaño de los espesores lamelares.

En el LDPE se observa una distribución de espesores lamelares alrededor de 52,1 Å. Mientras que para el LLDPE y las blendas se observan dos poblaciones cristalinas mayoritarias cuyos espesores lamelares varían entre (54-62 Å) y (92-84 Å) respectivamente.

Los dos valores máximos de espesores lamelares que presenta el componente puro LLDPE varían de forma similar en las blendas. El pico de mayor espesor disminuye ligeramente, tal como se observa en la figura 3.32, y lo mismo ocurre con el pico de menor espesor lamelar, aunque en este caso la variación es mayor.

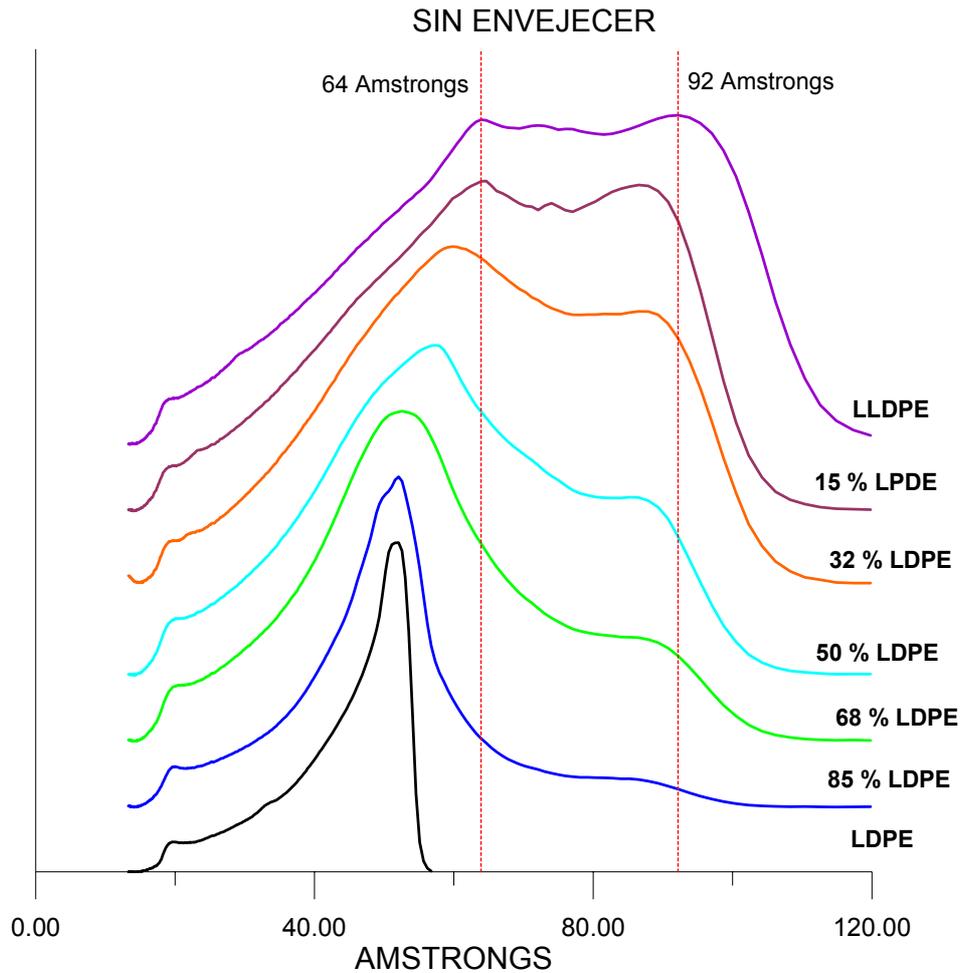


Figura 3.32 Distribución del tamaño lamelar en las blendas LLDPE-LDPE para muestras no envejecidas.

La evolución de las distribuciones de los espesores lamelares no se puede deducir de una simple ley de aditividad, pues como se observa en la figura 3.33, la diferencia existente entre los resultados experimentales y superposición teórica para una muestra del 50-50, es muy grande. Lo mismo ocurre para todas las composiciones másicas estudiadas.

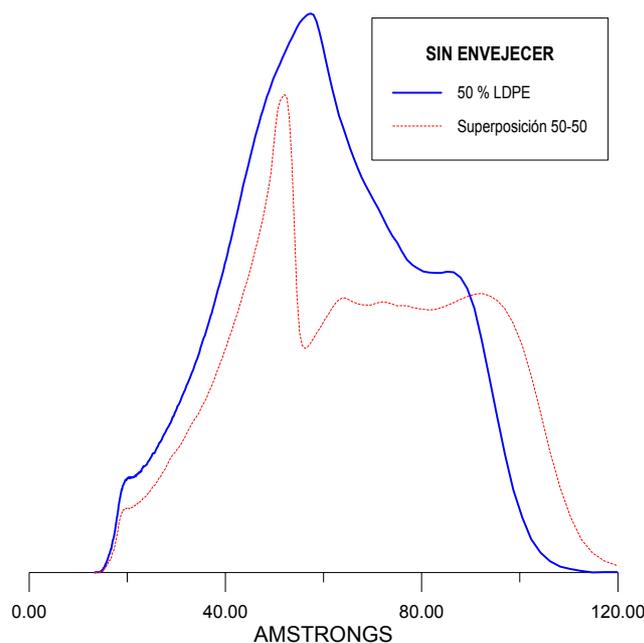


Figura 3.33 Representación de la distribución de espesores lamelares de una muestra experimental de la blenda del 50%LDPE(—) y de una superposición al 50-50 de los componentes puros (---)

Estos resultados llevan a la conclusión de que al formarse la blenda se produce una reorganización molecular que se manifiesta de modo que se produce una reducción del tamaño lamelar y este no concuerda con la suma ponderada de los tamaños de los componentes puros. Así la distribución de tamaños lamelares parece que se produce como una transición suave entre los tamaños de espesores que corresponden a los dos polietilenos, mientras que la mera aditividad propondría tamaños con diferencias más bruscas. Es decir, se pone de manifiesto la recristalización y aparición de nuevas microestructuras cristalinas.

El pico de alta temperatura se atribuye a la lamela con mayor espesor formada por cadenas moleculares que contienen poca o ninguna ramificación. Se puede observar que dicho espesor disminuye ligeramente al aumentar el contenido en LDPE.

La lamela de menor espesor estaría formada con cadenas moleculares con una determinada cantidad de ramificaciones incorporadas a la cadena de polímero.

3.9 ESTUDIO DE LAS BLENIDAS DE LLDPE-LDPE DEGRADADAS 12 MESES

Tras doce meses de exposición y degradación ambiental, los termogramas de las muestras correspondientes, agrupados en función de la composición, tal como se observa en la figura 3.34, mantienen una evolución de la forma muy parecida a la que se observaba en las muestras sin degradar (figura 3.29), no obstante, tanto los hombros como los picos se han suavizado en las muestras envejecidas.

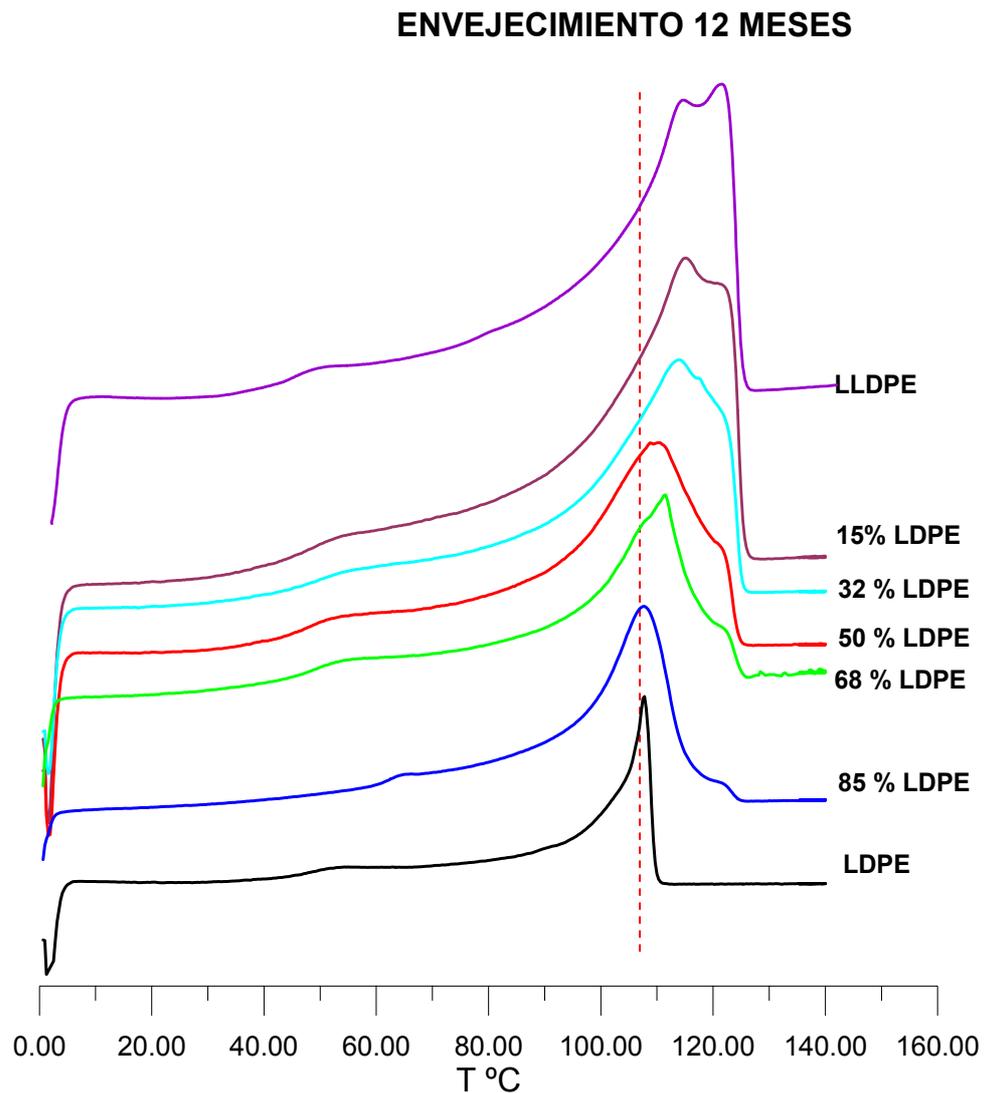


Figura 3.34 Termograma DSC de los distintos polietilenos y sus blendas envejecidas 12 meses.

El pico de fusión a temperaturas más altas asociadas al LLDPE ($\approx 121^{\circ}\text{C}$) apenas sufre variación de unas blendas a otras de forma similar a lo que ocurriría con las blendas no sometidas a ninguna exposición ambiental. Este resultado indicaría que la estructura del

crystal con mayor espesor lamelar no quedaría afectado durante este tiempo de exposición.

Sin embargo la temperatura del pico de fusión asociado al LDPE y a los cristales menos perfectos del LLDPE (115-107 °C) aumenta para todas las blendas, si se compara con los valores observados para las blendas sin degradación. Por este motivo, como puede observarse en la figura 3.35, las blendas de composición 68 y 85 % degradadas 12 meses se aproximan más a la ley de mezcla que las muestras sin degradar, mientras que las blendas de composición 15% y 32 % difieren todavía más del comportamiento de mezcla ideal. La blanda del 50 % LDPE se ajusta perfectamente a la ley de composición como en el caso de las blendas sin degradar.

Tabla 3.9 Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de blendas de LLDPE - LDPE degradadas 12 meses

Composición	X (Cristalinidad)	T_f °C Max	T' °C	l_{max} (Å)	l' (Å)
LLDPE	0,436	114	121,56	64,6	86,7
15 % LDPE	0,444	115,05	122,5	65,4	88
32 % LDPE	0,459	114,06	(121,9)	63,2	
50% LDPE	0,420	110,31	122,2	55,7	87
68 % LDPE	0,427	108,44	121,9	58,0	90
85 % LDPE	0,412	107,34	121	50,7	84
LDPE	0,439	106,78		51,6	

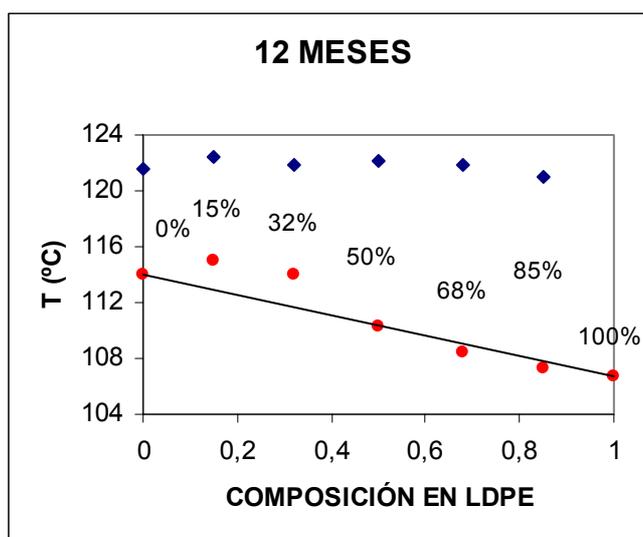


Figura 3.35 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión T_f Max ● y T' ◆ según la composición para muestras envejecidas 12 meses

Al representar la cristalinidad en función de la composición se observa que, por efecto de la degradación, la cristalinidad del LLDPE y LDPE son muy similares y fundamentalmente porque la cristalinidad del LDPE aumenta. La cristalización es un proceso cinético que depende de la velocidad de enfriamiento aunque siempre se tenderá a una morfología de equilibrio. Los polímeros como el LDPE, con cadenas moleculares muy largas y ramificadas, cuando se cristalizan a temperatura y presión ambiente, nunca alcanzan esta morfología de equilibrio. Sin embargo con el tiempo de exposición se pueden producir reajustes moleculares que aumenten el contenido cristalino total. Este fenómeno explicaría el aumento de la cristalinidad total del LDPE. Ahora bien, el comportamiento de las muestras con proporciones menores en LDPE (15 y 32%) se comportan de forma antagónica respecto a las muestras con mayores proporciones (68 y 85%). Así las muestras del 15 y 32% aumentan su cristalinidad, las muestras del 50, 68 y 85% disminuye con respecto a la ley de aditividad.

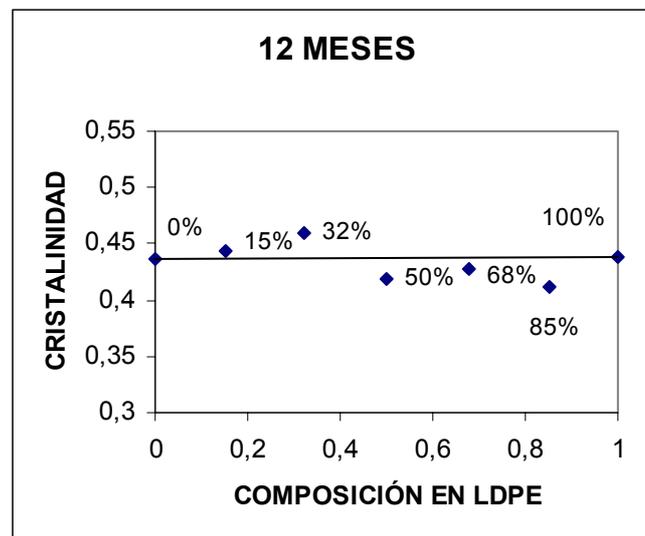


Figura 3.36 Representación de la evolución de la cristalinidad X según la composición para muestras envejecidas 12 meses

La distribución de espesores lamelares que puede observarse en la figura 3.37 indica una evolución similar a la obtenida para las muestras no envejecidas figura 3.32, en la que se observa la influencia de la presencia de LLDPE en la blenda ya que al aumentar su proporción aumenta la segregación así como un desplazamiento hacia el mayores espesores del tamaño lamelar.

En este caso se observa claramente que el tamaño lamelar máximo del LLDPE (87 Å), aparece como un hombro en las sucesivas muestras, excepto en el LDPE puro, que no presenta lamelas de dicho espesor. Su valor casi no varía tal como señala la línea indicadora de dicho espesor. Sin embargo, el otro valor máximo (65 Å) disminuye a

partir de la lamela del 15% en LDPE hasta alcanzar el valor del máximo del LDPE (52Å). En realidad son las blendas intermedias (32, 50 y 68% LDPE) las que presentan dicha evolución, pues la del 85% LDPE tiene un comportamiento similar a la del LDPE puro.

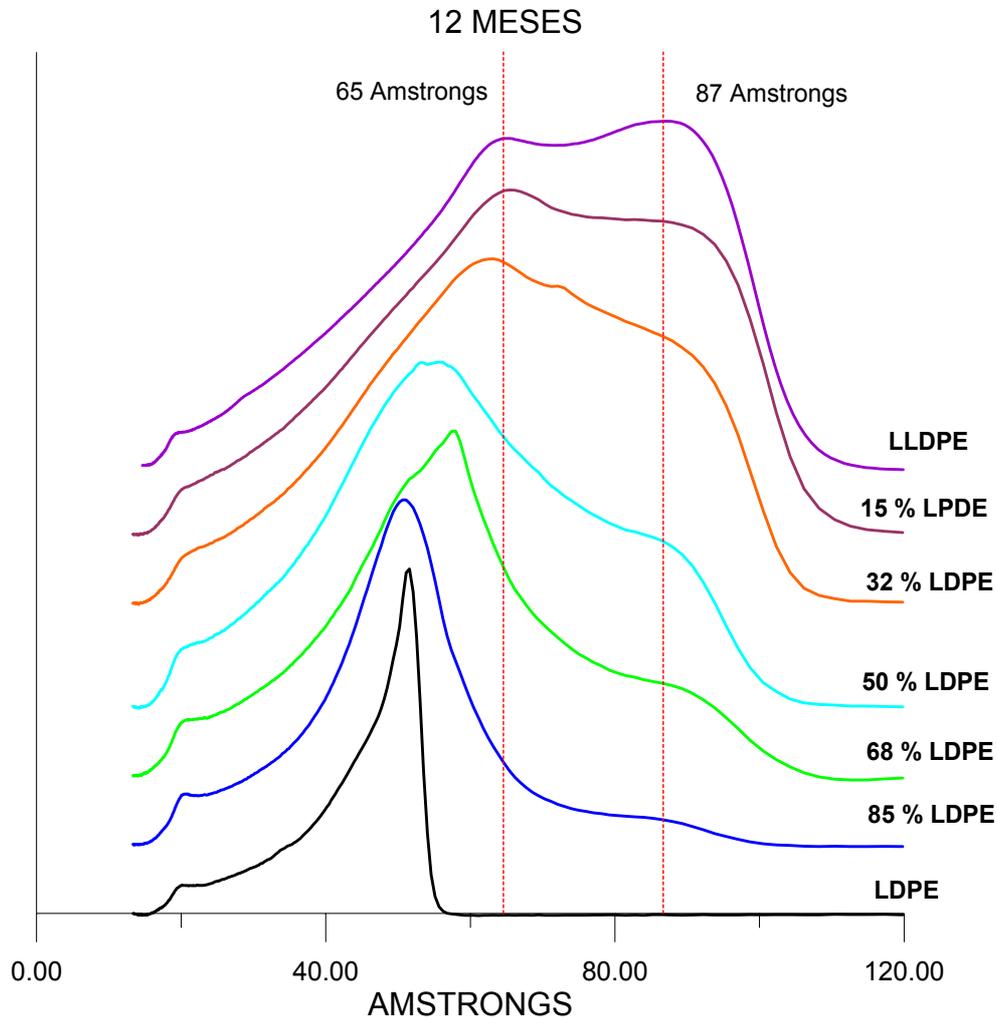


Figura 3.37 Distribución del tamaño lamelar en las blendas LLDPE-LDPE para muestras envejecidas 12 meses.

De la figura 3.38 podemos deducir que la ley de la aditividad no se cumple, pues la superposición de las distribuciones ponderadas al 50% de los espesores lamelares de los componentes puros al 50-50%, no genera los espesores encontrados en la blanda de esta composición, como también ocurría en las muestras no degradadas.

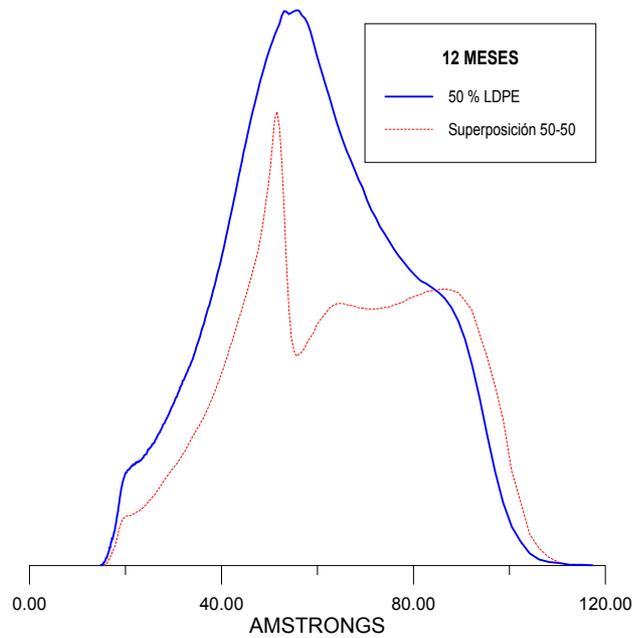


Figura 3.38 Representación de la distribución de espesores lamelares de una muestra experimental de la blenda del 50%LDPE(—) y de una superposición al 50-50 de los componentes puros (---)

3.10 ESTUDIO DE LAS BLENDA DE LLDPE-LDPE DEGRADADAS 24 MESES

Los termogramas de las muestras envejecidas 24 meses (figura 3.39) indican una evolución similar a las ya observadas en los termogramas de las muestras degradadas 12 meses (figura 3.34) y las que no se han degradado (figura 3.29). Se sigue observando una evolución del pico del LDPE hacia temperaturas superiores. Las muestras con menor contenido en LLDPE presentan termogramas similares al del LDPE aunque con mayor anchura. El pico de fusión a temperatura más alta asociado al LLDPE aparece como un codo en los termogramas de las blendas con presencia de este polímero. De cualquier modo se observa que la variación es mínima pues las líneas de las endotermas se mueven en el mismo rango de temperaturas. Ello vuelve a indicar que no se produce un cambio significativo en la temperatura de fusión de dicho pico al variar la composición.

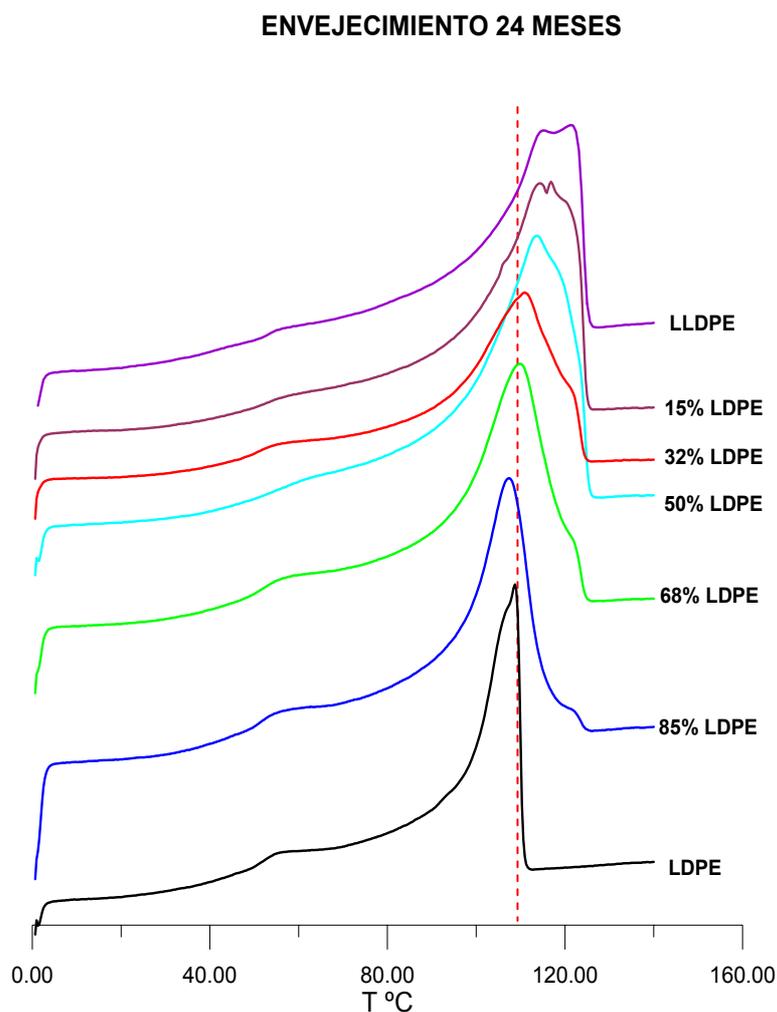


Figura 3.39. Termograma DSC de los distintos polietilenos y sus blendas envejecidas 24 meses.

Tabla 3.10 Valores de la temperatura de fusión, contenido cristalino total X y máximo espesor lamelar, para las muestras de blendas de LLDPE - LDPE degradadas 24 meses

Composición	X (Cristalinidad)	T_f °C Max	T °C	l_{max} (Å)	l' (Å)
LLDPE	0,434	114,6	121,7	65,4	85,2
15 % LDPE	0,473	114,4	121,6	70,3	83
32 % LDPE	0,513	113,66	(122,2)	62,5	
50% LDPE	0,434	110,89	122,2	56,8	87
68 % LDPE	0,440	109,73	121,6	54,1	89
85 % LDPE	0,424	107,94	121,3	52,1	86
LDPE	0,436	108,7		51,6	

La temperatura del pico de fusión asignado a ambos componentes LDPE y LLDPE se aproxima a la ley de aditividad, si bien las blendas de composición 15 y 32% están ligeramente por encima y las blendas del 50, 68 y 85% están ligeramente por debajo como puede observarse en la figura 3.40.

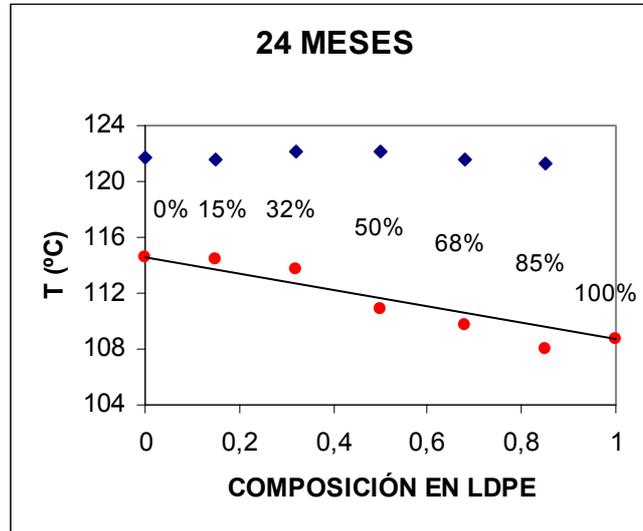


Figura 3.40 Representación de la evolución de la Temperatura de fusión $T_f \text{ Max}$ ● y T' ◆ según la composición para muestras envejecidas 12 meses

La cristalinidad si que presenta en este caso una evolución muy distinta de las muestras estudiadas anteriormente. La figura 3.41 nos muestra claramente como las blendas del 15% LDPE y sobretodo la del 32% LDPE presentan unos valores más altos que la evolución general indicaba hasta entonces. Esto sería el resultado de la degradación de estas blendas. La fase amorfa juega un papel limitante del proceso de cristalización. Sin embargo la escisión de las cadenas amorfas e interfásicas dan lugar a un proceso de plegado y recristalización que aumenta el contenido cristalino de la blanda.

En la distribución de espesores lamelares (fig 3.42) se evidencia claramente la segregación conforme aumenta la proporción de LLDPE. De tamaño en torno a 50\AA en el caso del LDPE aumenta los valores hasta el rango de 65 a 95\AA en el caso del LLDPE.

De la figura 3.43 podemos deducir, al igual que en los casos anteriores, que la ley de la aditividad no se cumple, pues la superposición de las distribuciones ponderadas al 50% de los espesores lamelares de los componentes puros al 50-50%, no genera los espesores encontrados en la blanda de esta composición.

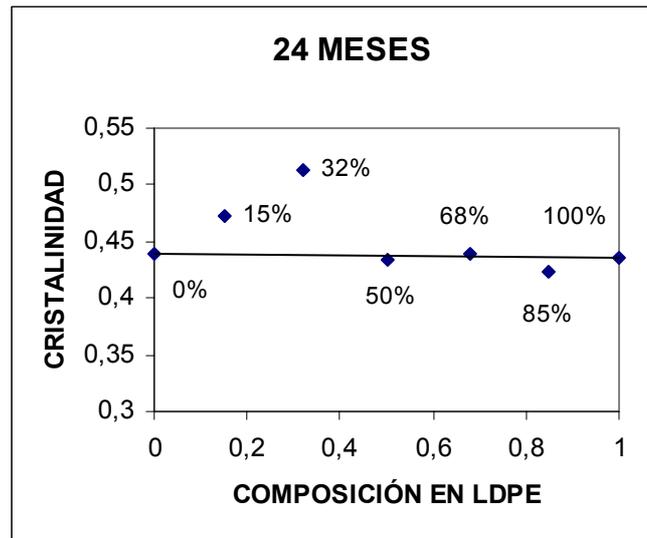


Figura 3.41 Representación de la evolución de la cristalinidad X según la composición para muestras envejecidas 24 meses

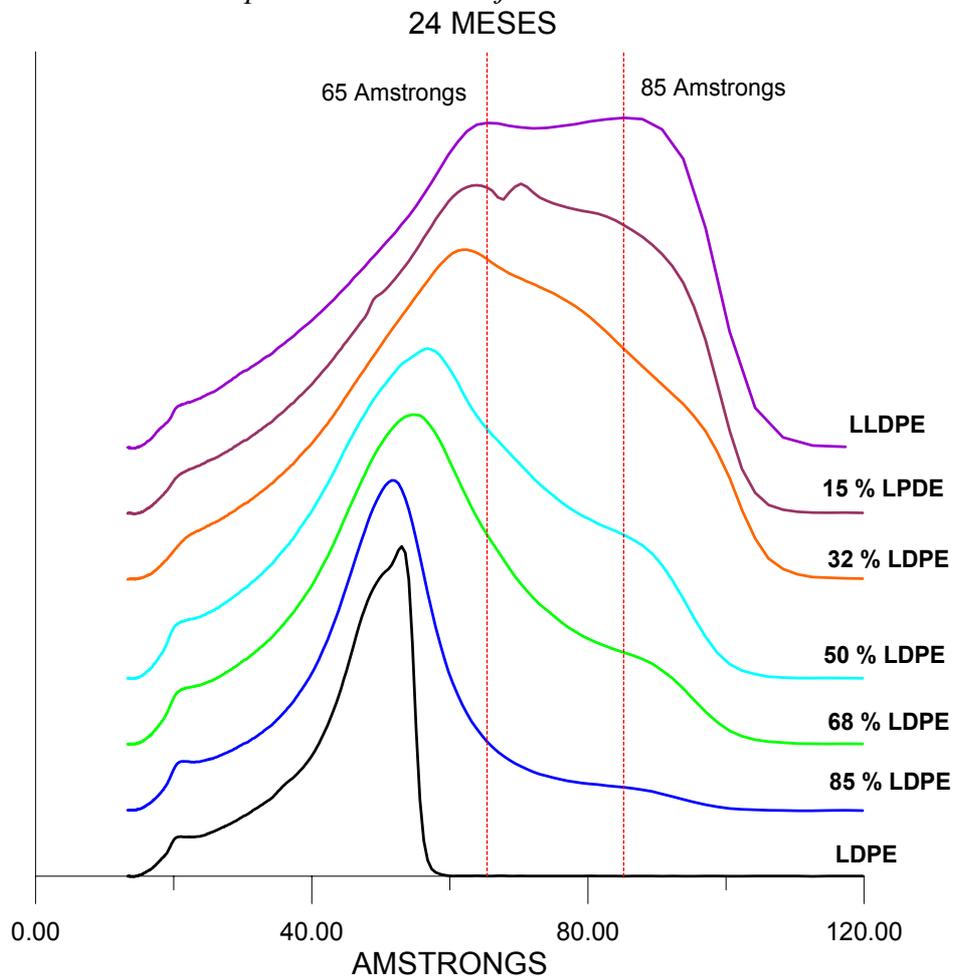


Figura 3.42 Distribución del tamaño lamelar en las blends LLDPE-LDPE para muestras envejecidas 24 meses

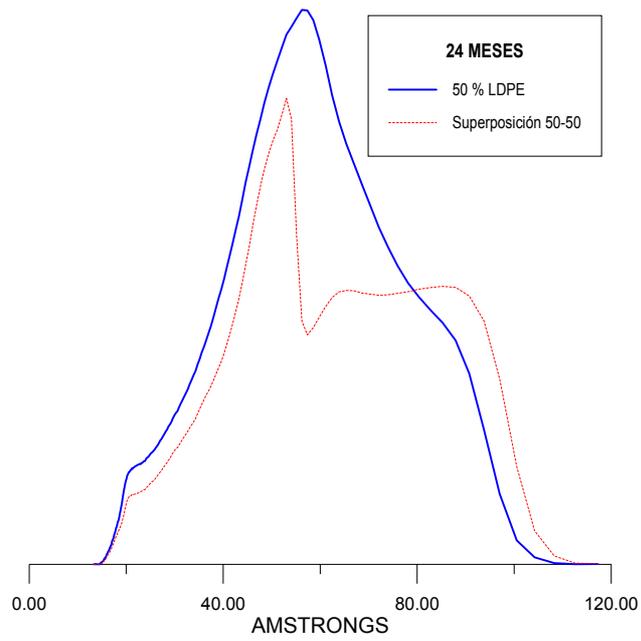


Figura 3.43 Representación de la distribución de espesores lamelares de una muestra experimental de la blenda del 50% LDPE(—) y de una superposición al 50-50 de los componentes puros (---)

4. RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Se han realizado los termogramas termogravimétricos de todas las muestras sin degradar y degradadas 1 y 2 años.

4.1 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

En las figuras 4.1; 4.2 y 4.3 se representan las variaciones de la masa de la muestra en función de la temperatura, así como la velocidad con la que varía en dicho proceso.

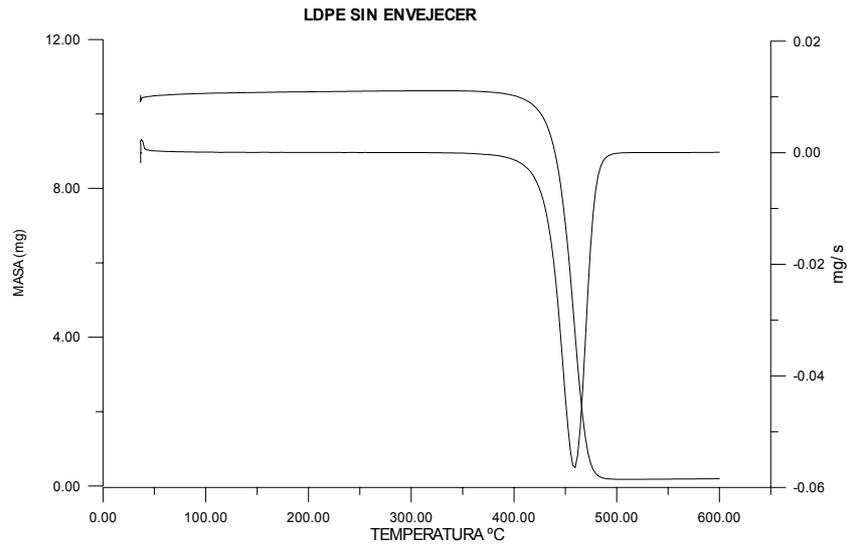


Figura 4.1 Termograma TG y DTG para el LDPE sin degradar

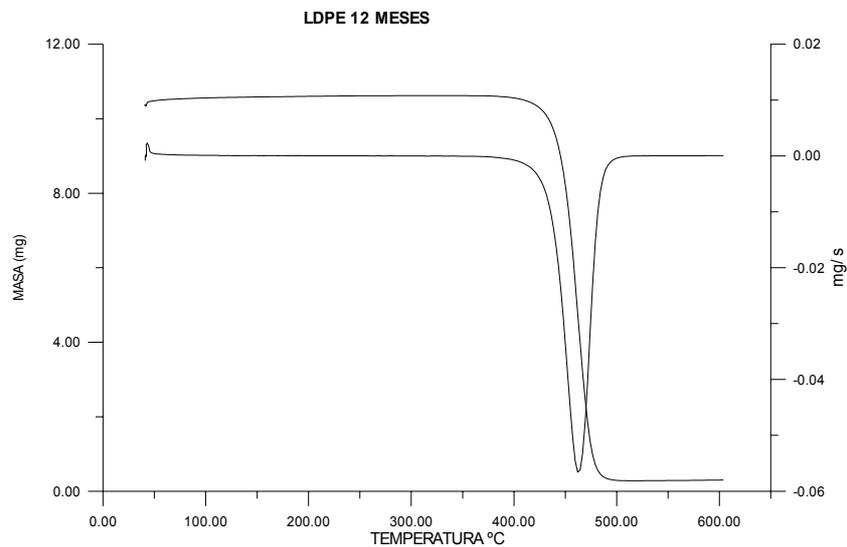


Figura 4.2 Termograma TG y DTG para el LDPE a los 12 meses de degradación

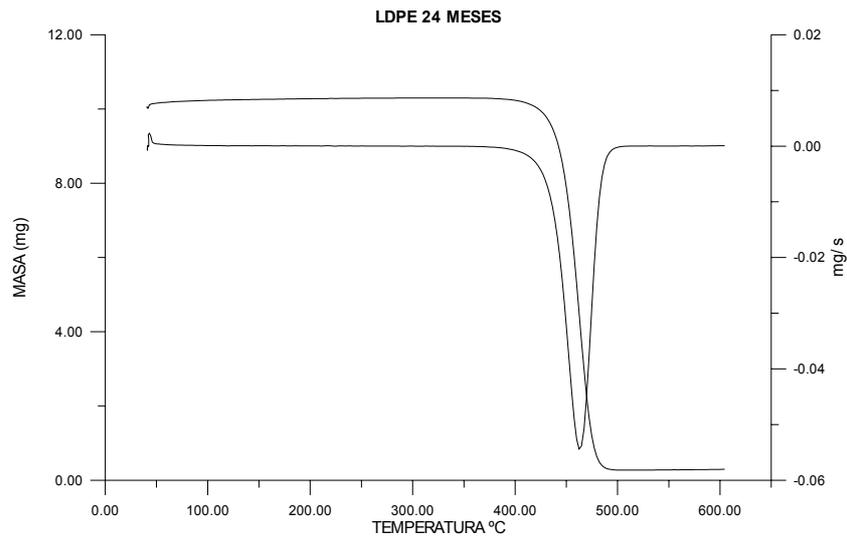


Figura 4.3 Termograma TG y DTG para el LDPE a los 24 meses de degradación

A partir de los termogramas se obtienen los siguientes resultados que se muestran en la Tabla 4.1 .

Tabla 4.1 Resultados termogravimétricos para el LDPE

Tiempo de degradación	Temperatura máxima velocidad de degradación (°C)	Porcentaje de pérdidas (%)	Porcentaje de residuo (%)
SIN ENVEJECER	459,6	98,3	1,7
12 MESES	462,1	97,3	2,7
24 MESES	462,4	97,3	2,7

La temperatura a la que se produce la máxima velocidad de degradación aumenta, con el tiempo de exposición o degradación, entre los valores de 459,6 °C hasta 462,4 °C. El porcentaje de residuo es muy bajo y también aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de degradación.

Para analizar con más detalle los resultados obtenidos se ha estudiado la cinética de la reacción, ajustándose los resultados a partir del método integral Reich-Levi [145] así como el método diferencial Hirata [141].

Método Reich-Levi :

Por este primer método [145] observamos como el proceso de termodegradación se produce en una etapa , tal como se observa en la figura 4.4:

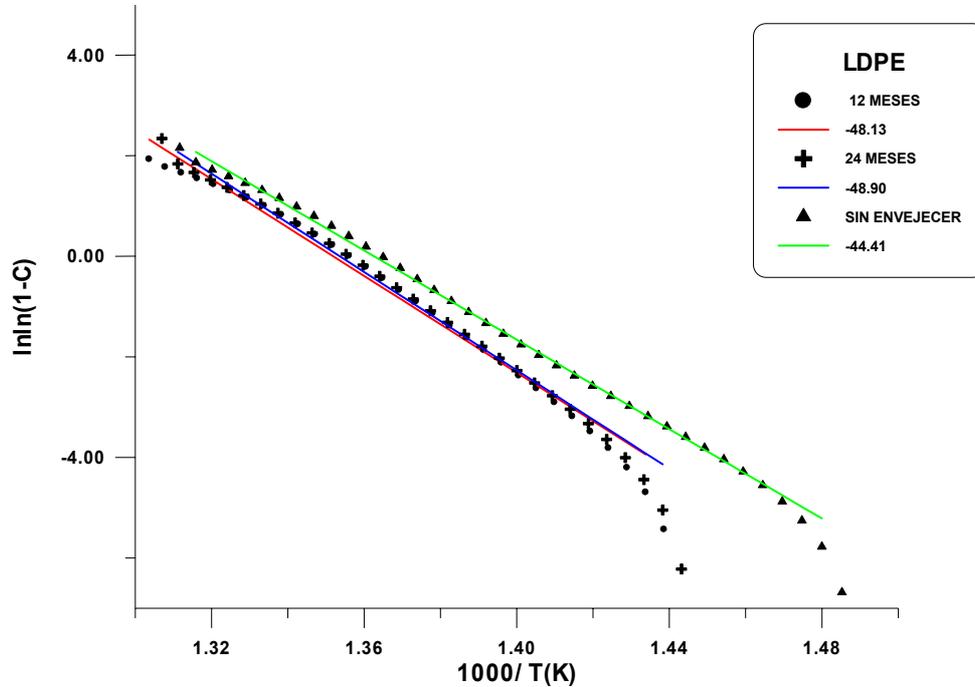


Figura 4.4 Representación de $\ln\ln(1-C)$ frente a $1000/T$ para el polietileno de baja densidad LDPE. (Método Reich-Levi).

Tanto el rango de temperaturas como las energías de activación de estas etapas, se encuentran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Reich-Levi para el polietileno de baja densidad LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	405-485	88,2
12 MESES	427-492	95,6
24 MESES	429-487	97,2

Según este método de estudio de la cinética de reacción observamos una única etapa entre 400°C a 480°C y los valores de la energía de activación se encuentran entre 88 y 97 kcal/mol con una evolución de aumento conforme aumenta el tiempo de degradación.

Método Hirata

Los resultados obtenidos por este método diferencial [141] se pueden observar tanto en la figura 4.5 como en la Tabla 4.3

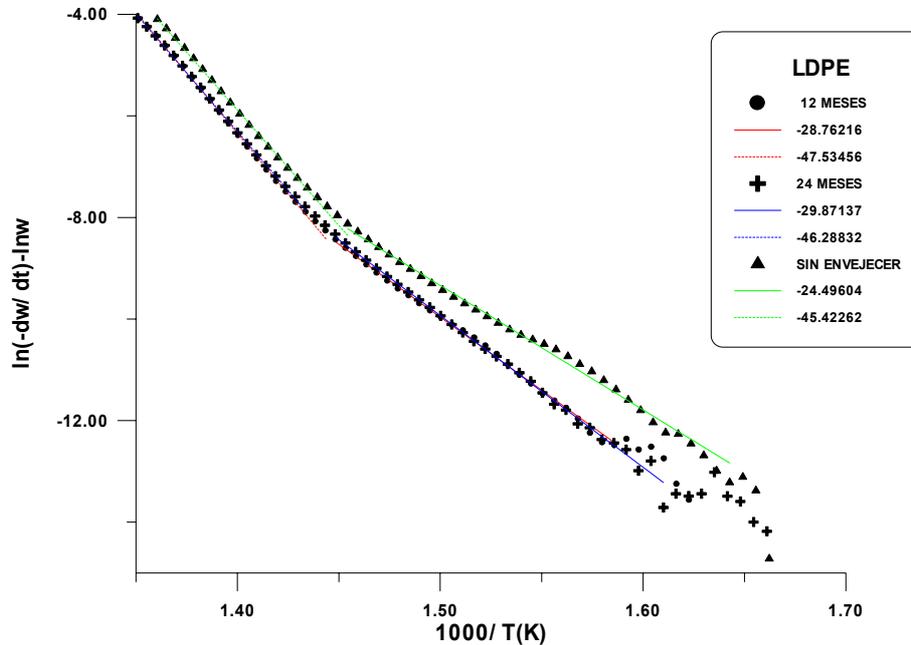


Figura 4.5 Representación de $\ln(-dw/dt) - \ln w$ frente a $1000/T$ para el polietileno de baja densidad LDPE. (Método Hirata).

Tabla 4.3 . Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Hirata para el polietileno de baja densidad LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	343-412	48,7	422-464	90,2
12 MESES	365-415	57,2	427-469	94,4
24 MESES	355-415	59,4	432-470	92,0

Según este método el proceso de degradación se inicia, aproximadamente, a temperaturas 60 °C antes que la temperatura que predice el método de Reich-Levi, mientras que el proceso de degradación finaliza a una temperatura similar.

Así en el rango de temperaturas entre 340-470 °C, se observa claramente dos etapas. La primera etapa está comprendida entre 343 a 415 °C, mientras que la segunda etapa está comprendida entre 422 a 470°C. La primera etapa presenta energías de activación entre 48 a 60 Kcal/mol, menores que en la segunda etapa que son de 90-92 Kcal/mol, similares a los valores obtenidos mediante el método integral de Reich-Levi.

4.2 BLENDA DE LDPE-LLDPE (85% LDPE)

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se representan las variaciones de la masa de la muestra en función de la temperatura de calentamiento así como la velocidad con la que varía en dicho proceso.

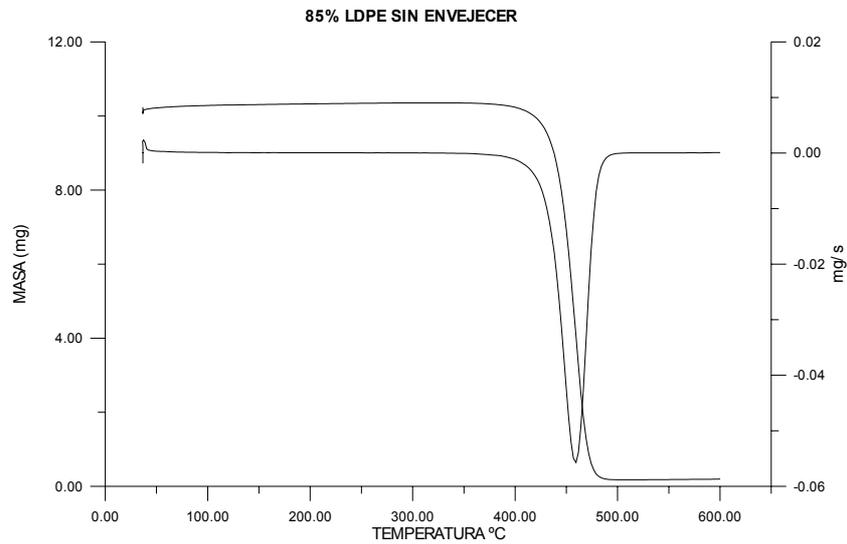


Figura 4.6 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (85% LDPE) sin degradar.

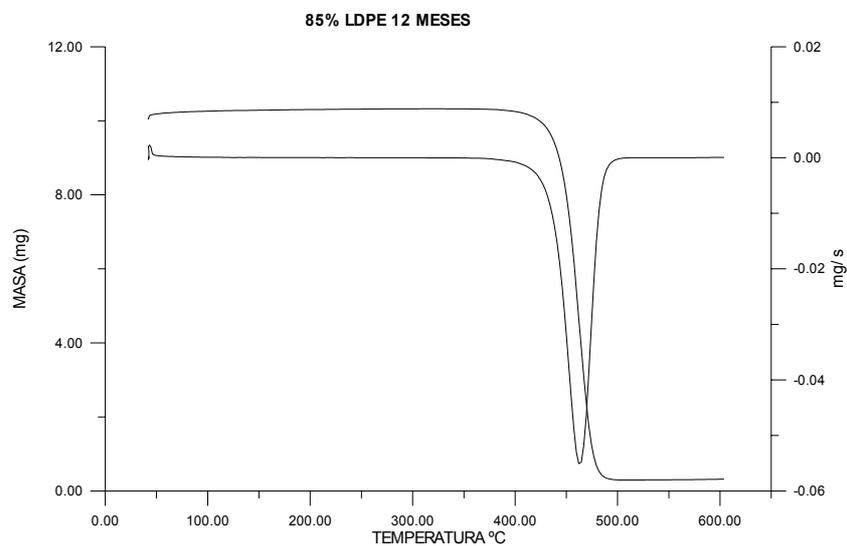


Figura 4.7 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (85% LDPE) a los 12 meses de degradación.

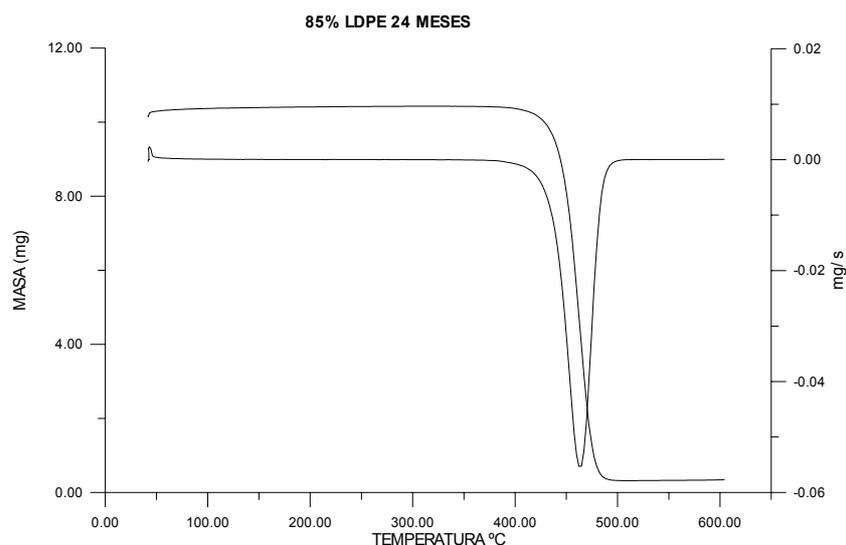


Figura 4.8 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (85% LDPE) a los 24 meses de degradación.

A partir de los termogramas se obtienen los siguientes resultados que se obtienen en la tabla 4.4.

Al igual que en el LDPE puro, la temperatura a la que se produce la máxima velocidad de degradación también aumenta con el tiempo de exposición o degradación, pero en este caso desde 459,4 °C hasta 464,8 °C. El porcentaje de residuo es muy bajo, pero, como en el caso del LDPE puro, este valor aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de degradación.

Para analizar con más detalle los resultados obtenidos se ha estudiado la cinética de la reacción, ajustándose los resultados a partir del método integral Reich-Levi así como el método diferencial Hirata.

Tabla 4.4 Resultados termogravimétricos para la blenda 85% LDPE.

Tiempo de degradación	Temperatura máxima velocidad de degradación (°C)	Porcentaje de pérdidas (%)	Porcentaje de residuo (%)
SIN ENVEJECER	459,4	98,3	1,7
12 MESES	462,2	97,1	2,9
24 MESES	464,8	96,9	3,1

Método Reich-Levi :

Por este primer método [145] se observa como el proceso de termodegradación se produce en una etapa tal como se observa en la figura 4.9:

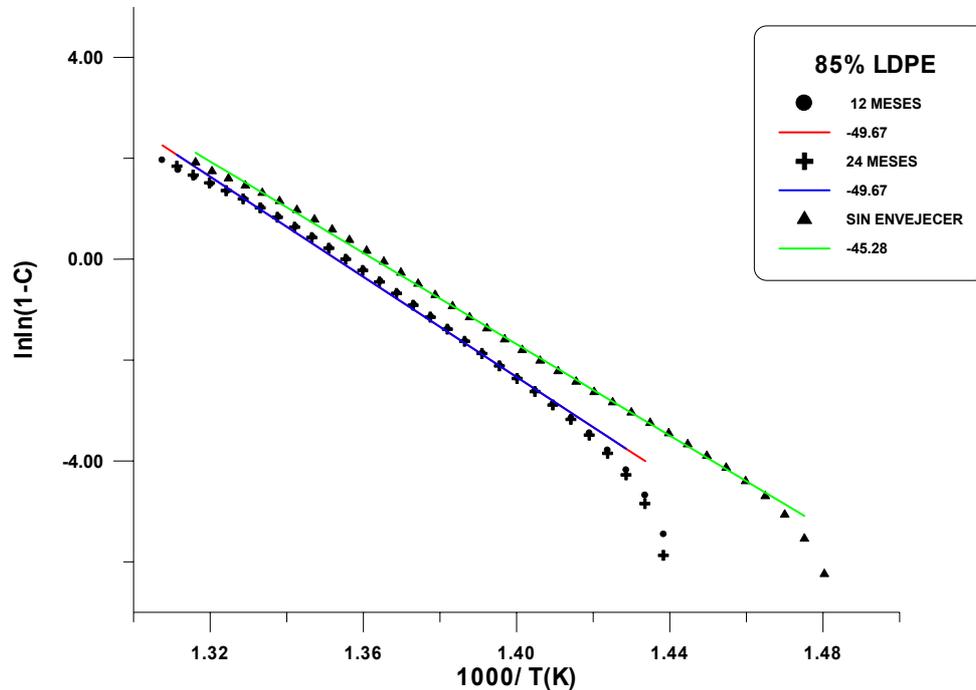


Figura 4.9 Representación de $\ln\ln(1-C)$ frente a $1000/T$ para la blenda LDPE-LLDPE (85% LDPE). (Método Reich-Levi).

Tanto el rango de temperaturas como las energías de activación de esta etapa, se encuentran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Reich-Levi para la blenda 85% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	407-482	90,0
12 MESES	427-489	98,2
24 MESES	429-487	98,8

El análisis de dichos datos indican que la etapa de degradación considerada comienza a la temperatura 407°C y concluye a la 487°C observándose un aumento de la energía de activación (de 90 a 99 kcal) al aumentar el tiempo de exposición ambiental. Este aumento es mayor en los primeros doce meses y se estabiliza en el siguiente año.

Método Hirata

Los resultados obtenidos por este método diferencial [141] se pueden observar tanto en la figura 4.10 como en la Tabla 4.6

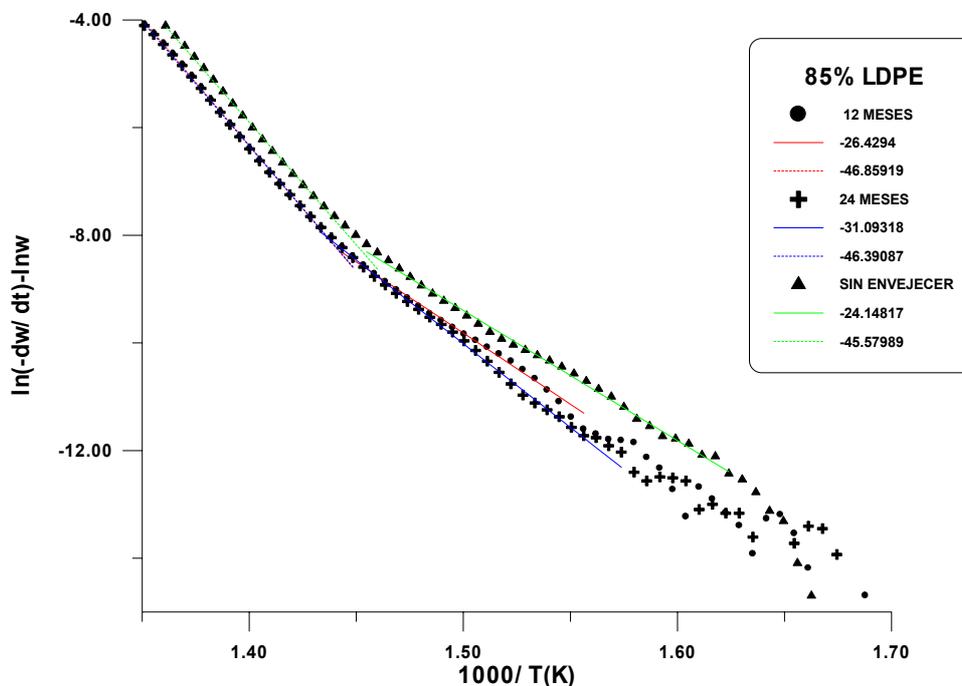


Figura 4.10 Representación de $\ln(-dw/dt)-\ln w$ frente a $1000/T$ para la blenda 85% LDPE. (Método Hirata).

Tabla 4.6 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Hirata para la blenda 85% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	350-412	47.8867	422-467	90,6
12 MESES	374-417	52.4568	422-467	93,2
24 MESES	370-422	61.7957	422-467	92,2

Se observan dos etapas de degradación cuyos rangos de temperatura son 350-422 °C y 422-467 °C. La energía de activación aumenta claramente con el tiempo de degradación en la primera etapa mientras que la energía de activación está alrededor de 90-93 kcal/mol. Esta segunda etapa presenta valores similares a los obtenidos en el método integral de Reich-Levi y su variación con el tiempo de degradación sigue la misma tendencia.

4.3 BLENDA DE LDPE-LLDPE (68% LDPE)

En las figuras 4.11 , 4.12 y 4.13 se representan las variaciones de la masa de la muestra en función de la temperatura de calentamiento así como la velocidad con la que varía en dicho proceso.

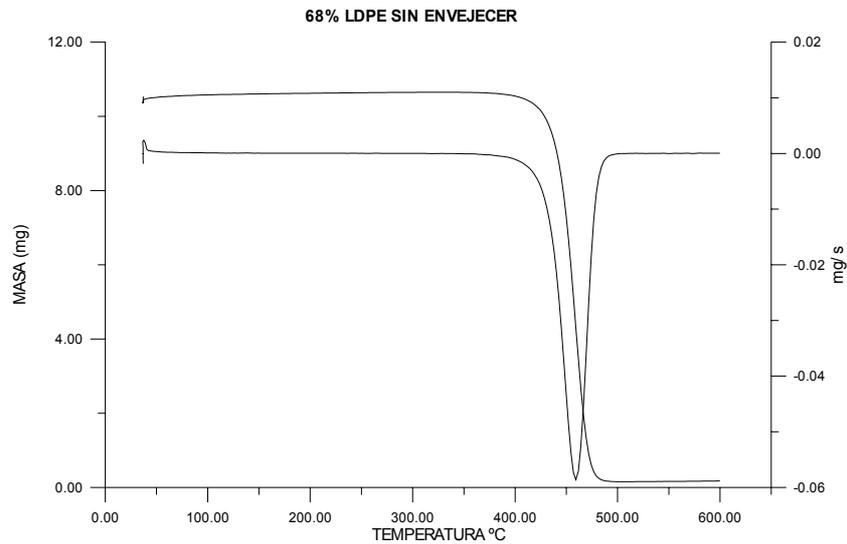


Figura 4.11 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (68% LDPE) sin degradar.

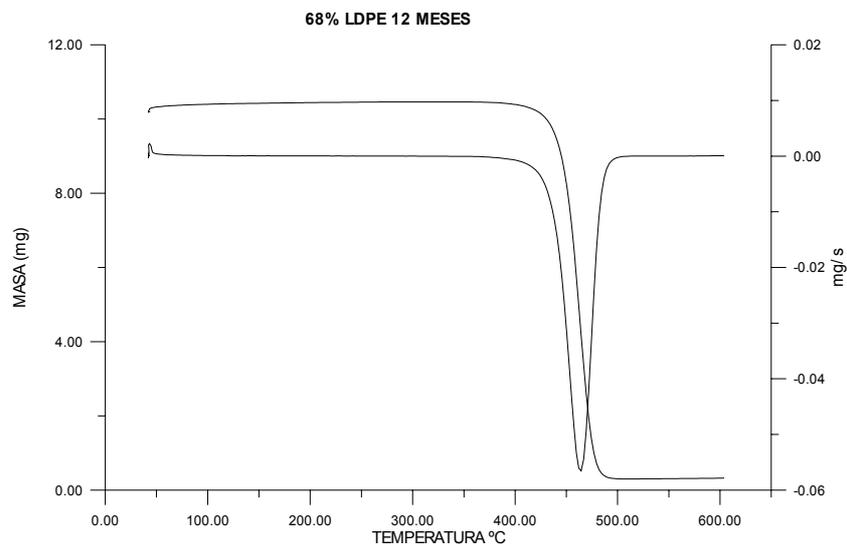


Figura 4.12 .Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (68% LDPE) a los 12 meses de degradación.

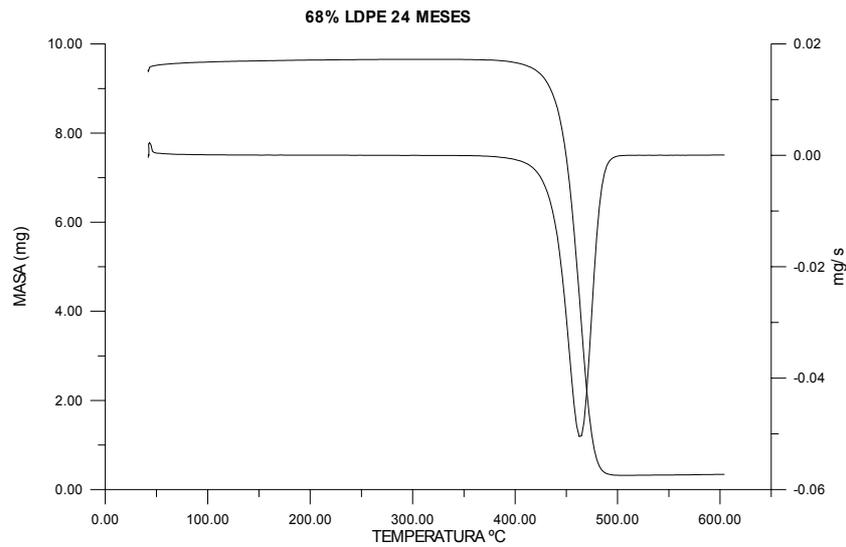


Figura 4.13 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE-LLDPE (68% LDPE) a los 24 meses de degradación.

A partir de los termogramas se obtienen los siguientes resultados que se obtienen en la Tabla 4.7.

Se observa un aumento en el valor de la temperatura máxima de la velocidad de degradación con el tiempo de exposición. El porcentaje de residuo, aun siendo bajo, aumenta ligeramente al aumentar la degradación ambiental.

Para analizar los resultados obtenidos, se ha estudiado la cinética de la reacción, ajustándose los resultados a partir del método integral Reich-Levi así como el método diferencial Hirata.

Tabla 4.7 Resultados termogravimétricos para la blenda 68% LDPE.

Tiempo de degradación	Temperatura máxima velocidad de degradación (°C)	Porcentaje de pérdidas (%)	Porcentaje de residuo (%)
SIN ENVEJECER	459,3	98,5	1,5
12 MESES	464,6	97,1	2,9
24 MESES	464,9	97,3	2,7

Método Reich-Levi :

Según este método [145] observamos como el proceso de termodegradación se produce en una etapa tal como muestra la figura (4.14):

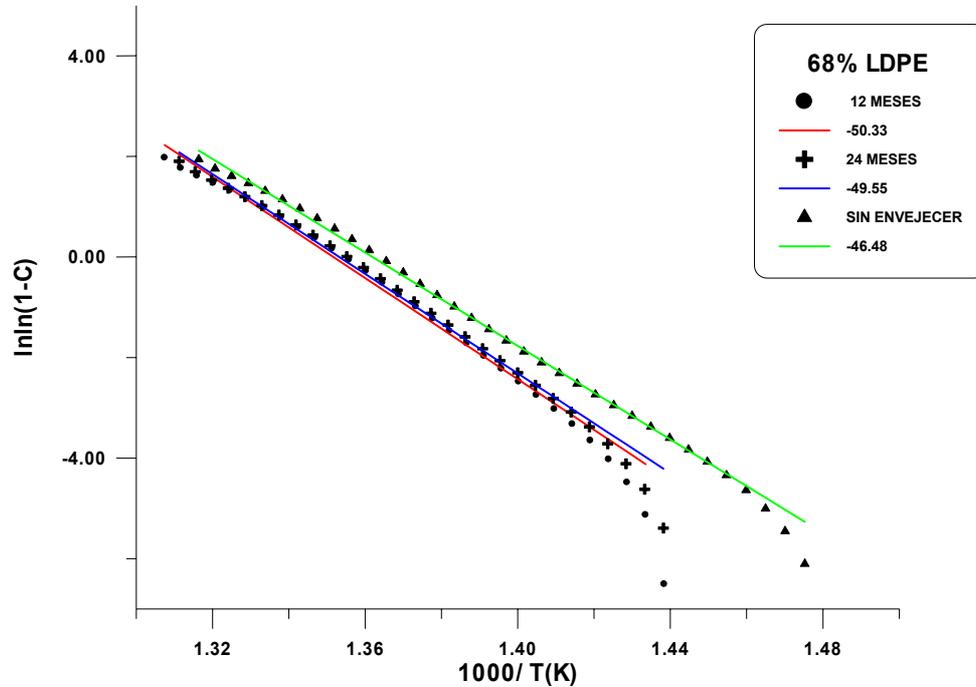


Figura 4.14 Representación de $\ln\ln(1-C)$ frente a $1000/T$ para la blenda LDPE-LLDPE (68% LDPE). (Método Reich-Levi).

Tanto el rango de temperaturas como las energías de activación de estas etapas, se encuentran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Reich-Levi para la blenda 68% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	410-484	92,4
12 MESES	429-489	99,9
24 MESES	427-487	98,4

Se vuelve a observar una etapa en un rango de temperaturas medias (410°C a 489°C). En este caso se observa un aumento de la energía de activación a los 12 meses y un pequeño descenso en los doce meses siguientes.

Método Hirata

Los resultados obtenidos por este método diferencial [141] se pueden observar tanto en la figura 4.15 como en la Tabla 4.9.

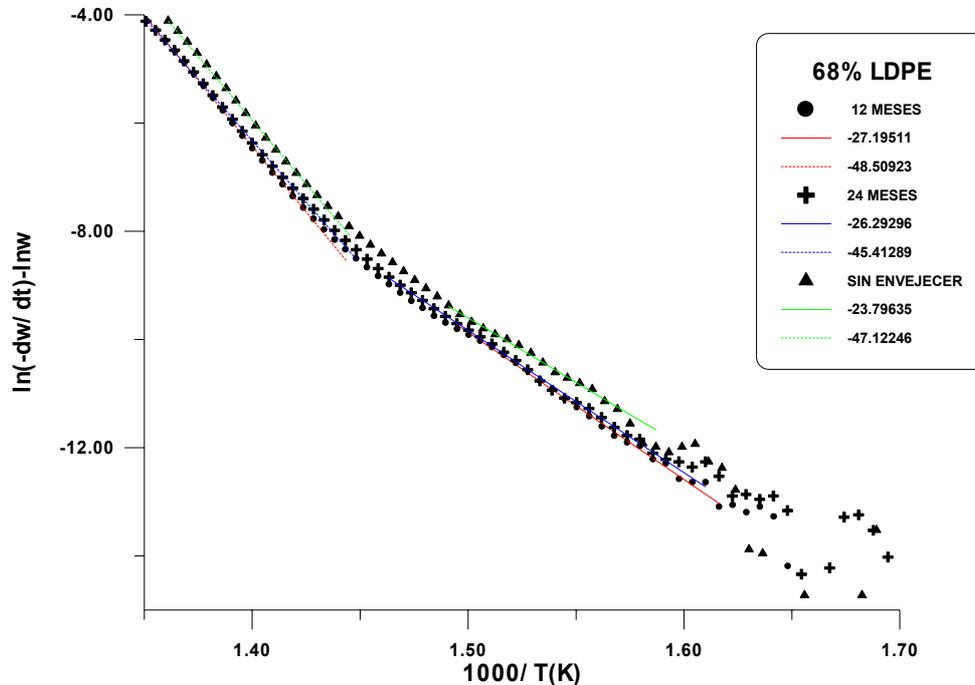


Figura 4.15 Representación de $\ln(-dw/dt)-\ln w$ frente a $1000/T$ para la blenda 68% LDPE. (Método Hirata).

Tabla 4.9 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Hirata para la blenda 68% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	364-398	47,3	426-467	93,6
12 MESES	348-391	54,0	425-465	96,4
24 MESES	353-408	52,3	420-465	90,2

Se observa de nuevo según este método la presencia de dos etapas una a la temperatura de 350°C - 408°C y otra entre las temperaturas de 426°C y 465°C. La energía de activación del primer rango vuelve a tener valores menores (47 a 54 kcal/mol) mientras que la del segundo rango es de 90 a 96,4 kcal/mol. En la segunda etapa, tanto los valores del rango de temperaturas como los de las energías de activación son similares a los encontrados por el método Reich-Levi incluso se encuentra un evolución similar pues el máximo de la energía de activación se encuentra a los 12 meses.

4.4 BLENDA DE LDPE-LLDPE (50% LDPE)

En las figuras 4.16 , 4.17 y 4.18 se representan las variaciones de la masa de la muestra en función de la temperatura de calentamiento así como la velocidad con la que varía en dicho proceso.

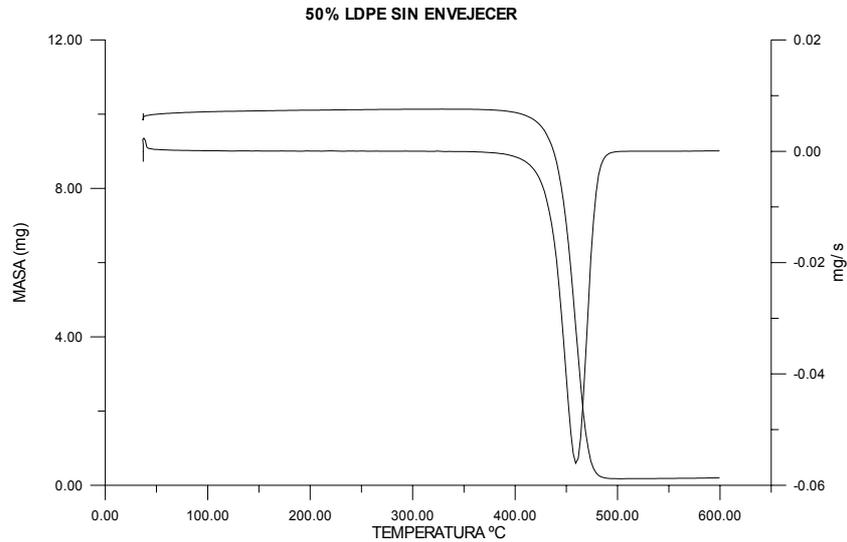


Figura 4.16 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (50% LDPE) sin degradar.

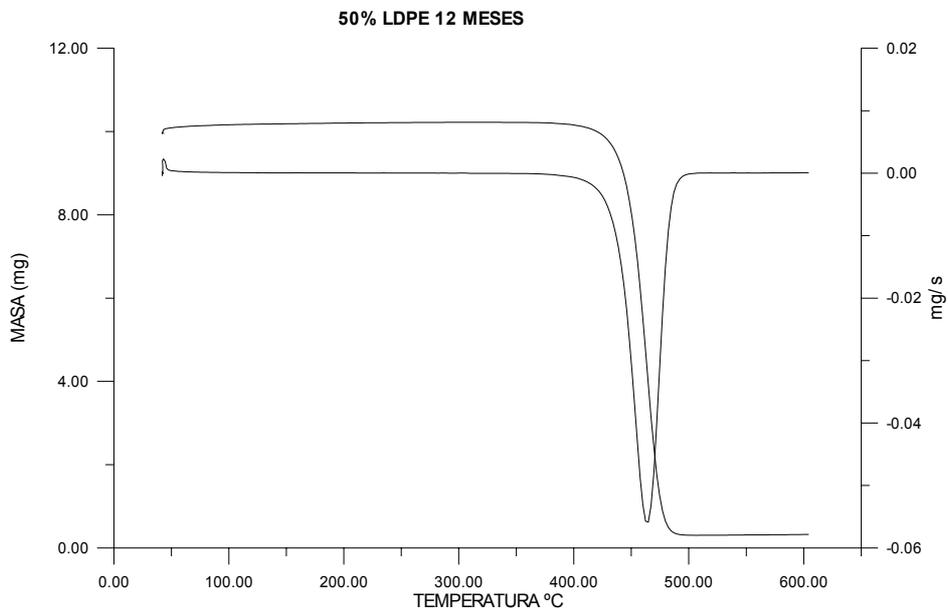


Figura 4.17 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (50% LDPE) a los 12 meses de degradación.

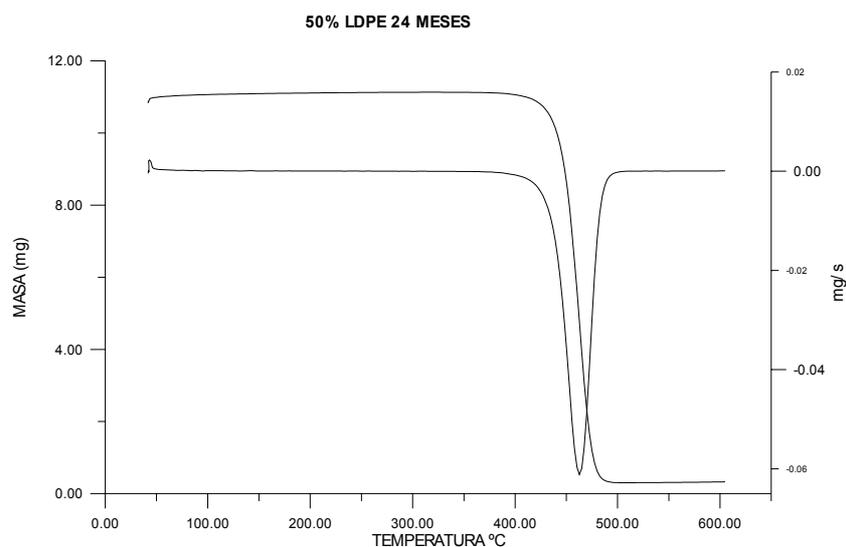


Figura 4.18 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE-LLDPE (50% LDPE) a los 24 meses de degradación.

A partir de los termogramas se obtienen los siguientes resultados que se obtienen en la Tabla 4.10.

Los resultados indican un aumento de la temperatura del pico para velocidad máxima a los 12 meses retrocediendo sensiblemente a los 24 meses de degradación ambiental. El porcentaje de residuo también es mayor para este tiempo de degradación con lo que se invierte la tendencia observada en las muestras anteriores.

Tabla 4.10 Resultados termogravimétricos para la blenda 50% LDPE.

Tiempo de degradación	Temperatura máxima velocidad de degradación (°C)	Porcentaje de pérdidas (%)	Porcentaje de residuo (%)
SIN ENVEJECER	459,2	98,2	1,8
12 MESES	464,8	97	3,0
24 MESES	462,7	97,2	2,8

Para analizar con más detalle los resultados obtenidos se ha estudiado la cinética de la reacción, ajustándose los resultados a partir del método integral Reich-Levi así como el método diferencial Hirata.

Método Reich-Levi :

Según este método [145] se observa como el proceso de termodegradación se produce en una etapa, tal como muestra la figura 4.19:

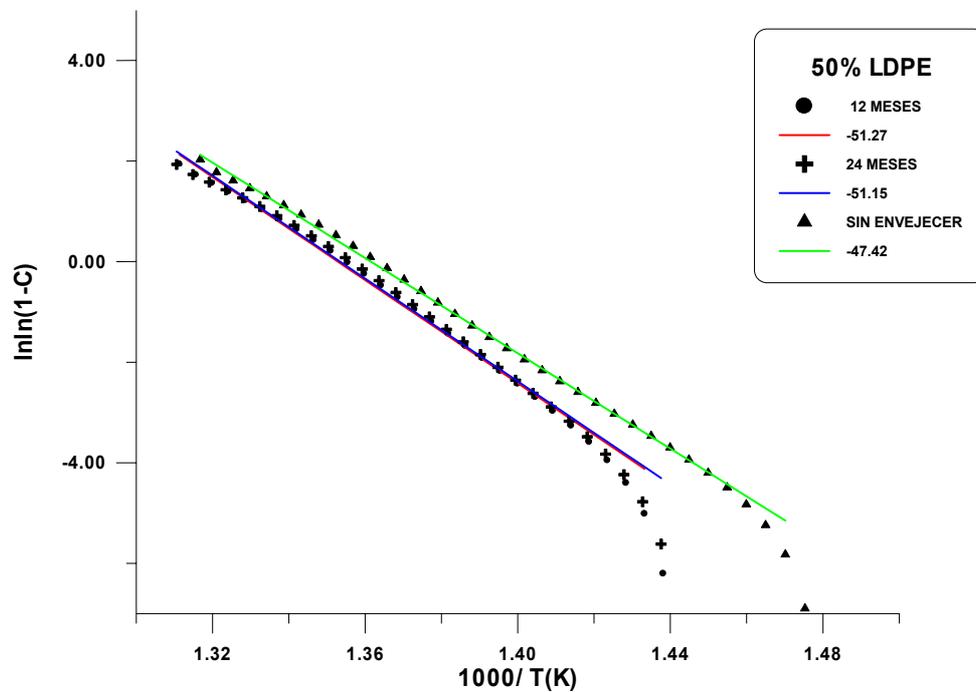


Figura 4.19. Representación de $\ln\ln(1-C)$ frente a $1000/T$ para la blenda LDPE-LLDPE (50% LDPE). (Método Reich-Levi).

Tanto el rango de temperaturas como las energías de activación de estas etapas, se encuentran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Reich-Levi para la blenda 50% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	412-484	94,2
12 MESES	429-487	101,9
24 MESES	427-488	101,7

Claramente vuelven a aparecer en esta etapa rangos de temperaturas similares a los observados en el resto de muestras (410°C a 488°C). También aparecen el tiempo de

exposición de 12 meses con la mayor energía de activación y una estabilización a partir de este valor.

Método Hirata

Los resultados obtenidos por este método diferencial [141] se pueden observar tanto en la figura 4.20 como en la Tabla 4.12.

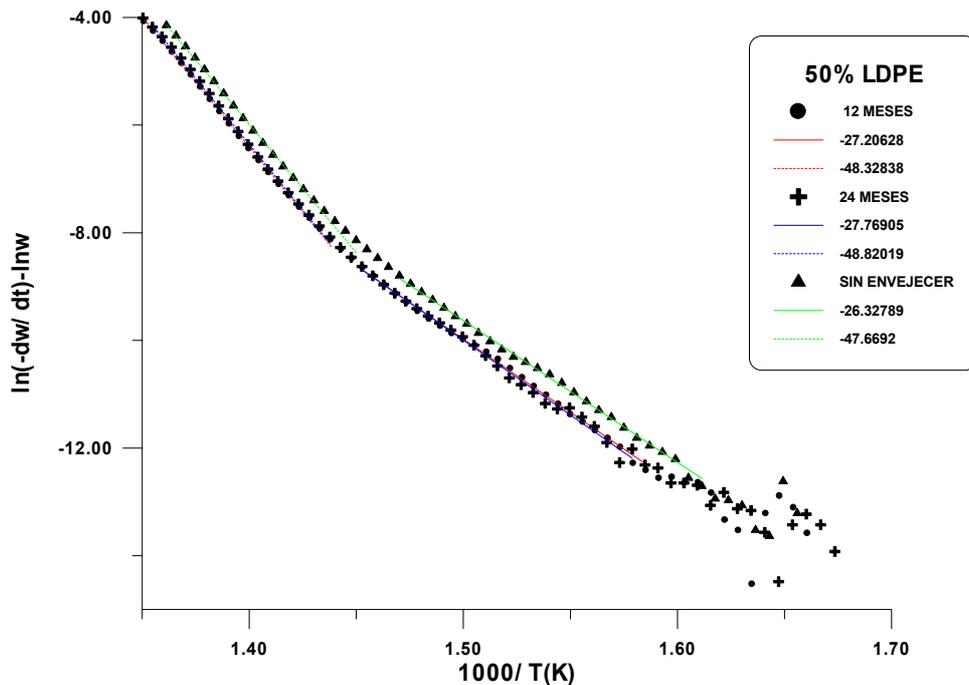


Figura 4.20 Representación de $\ln(-dw/dt) - \ln w$ frente a $1000/T$ para la blenda 50% LDPE. (Método Hirata)

Tabla 4.12 . Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Hirata para la blenda 50% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	350-405	52,3	421-462	94,8
12 MESES	360-413	54,0	425-465	96,0
24 MESES	363-413	55,2	425-465	97,0

Persiste la existencia de dos etapas que coinciden con las encontradas en anteriores muestras y que se producen a temperaturas relativamente bajas (350°C-413°C) o temperaturas medias (421°C-462°C). Los valores de las energías de activación aumentan ligeramente con el tiempo de degradación.

4.5 BLENDA DE LDPE-LLDPE (32% LDPE)

En las figuras 4.21 , 4.22 y 4.23 se representan las variaciones de la masa de la muestra en función de la temperatura de calentamiento así como la velocidad con la que varía en dicho proceso.

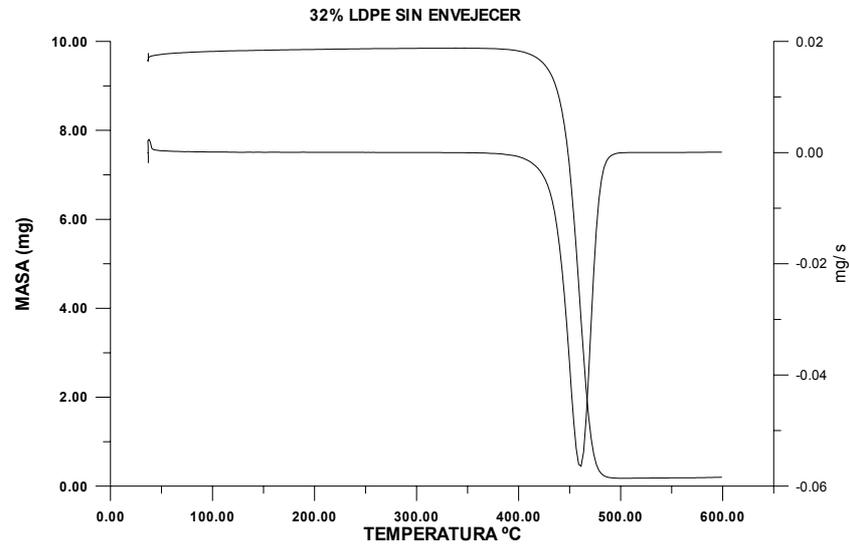


Figura 4.21. Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (32% LDPE) sin degradar.

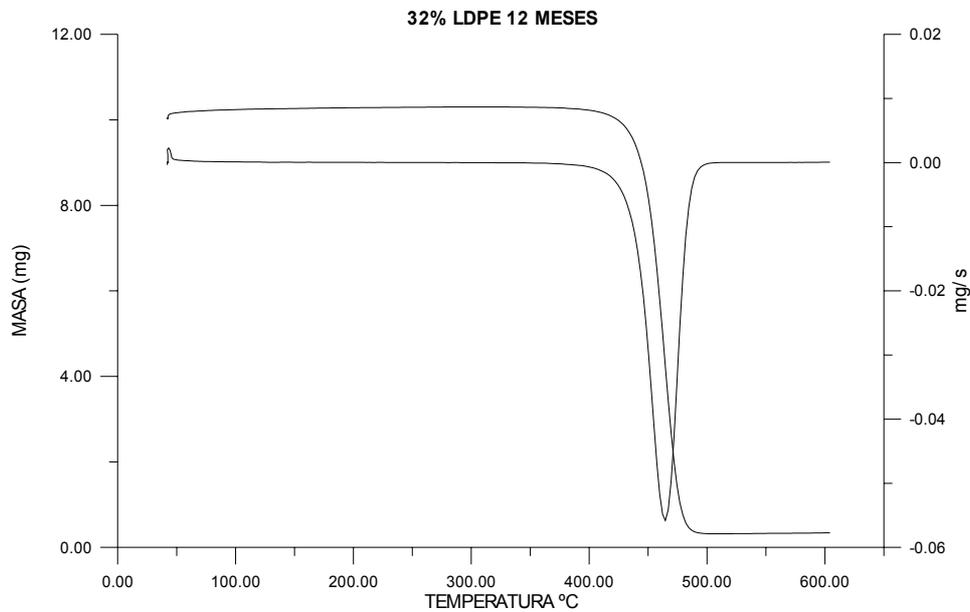


Figura 4.22. Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (32% LDPE) a los 12 meses de degradación.

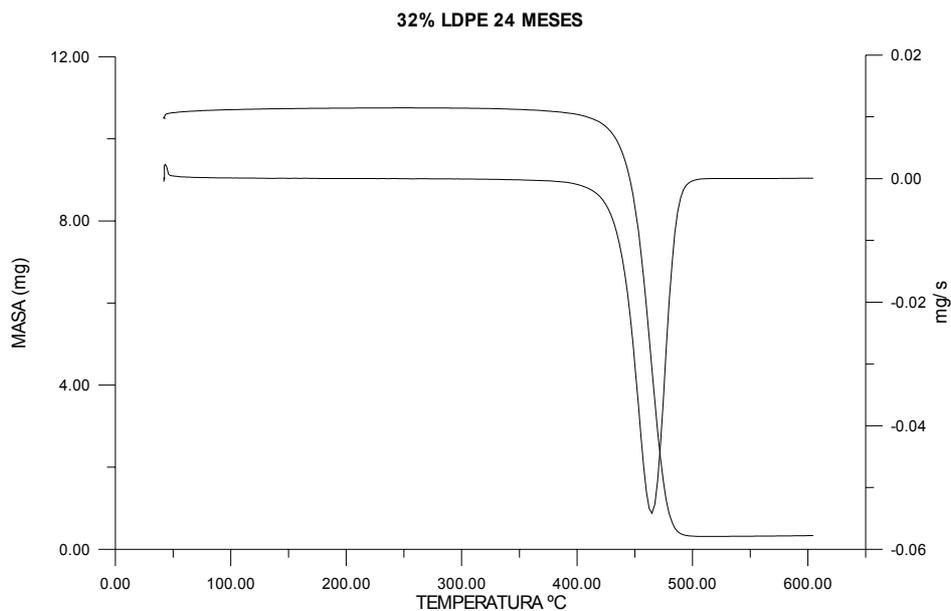


Figura 4. 23 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (32% LDPE) a los 24 meses de degradación.

A partir de los termogramas se obtienen los siguientes resultados que se obtienen en la Tabla 4.13.

La máxima velocidad de degradación aparece para las temperaturas de 461 °C a 464°C. El porcentaje de residuo, como en los casos anteriores, es bajo.

Tabla 4.13 Resultados termogravimétricos para la blenda 32% LDPE.

Tiempo de degradación	Temperatura máxima velocidad de degradación (°C)	Porcentaje de pérdidas (%)	Porcentaje de residuo (%)
Sin Envejecer	461,3	98,2	1,8
12 Meses	464,4	96,8	3,2
24 Meses	462,5	97,0	3,0

Para analizar con más detalle los resultados obtenidos se ha estudiado la cinética de la reacción, ajustándose los resultados a partir del método integral Reich-Levi así como el método diferencial Hirata.

Método Reich-Levi :

Según este método [145] observamos como el proceso de termodegradación se produce en una etapa, tal como se observa en la figura 4.24:

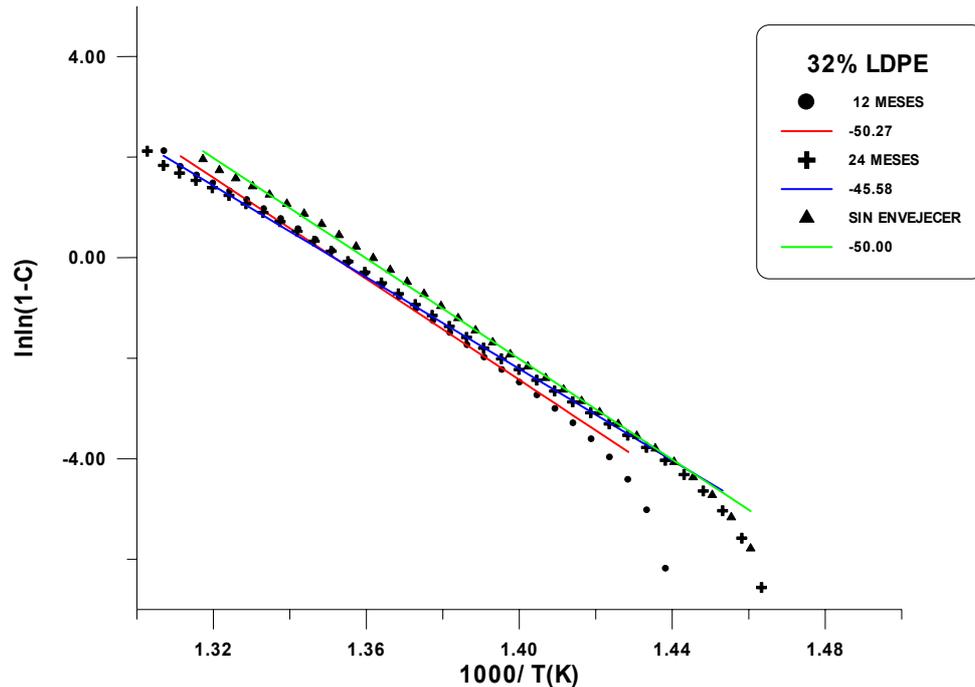


Figura 4.24 Representación de $\ln\ln(1-C)$ frente a $1000/T$ para la blenda LDPE-LLDPE (32% LDPE). (Método Reich-Levi).

Tanto el rango de temperaturas como las energías de activación de estas etapas, se encuentran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Reich-Levi para la blenda 32% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	416-483	99,4
12 MESES	432-48	99,9
24 MESES	420-490	90,6

Los resultados obtenidos para esta mezcla presenta diferencias respecto a las otras mezclas y los componentes puros. El rango de temperaturas es similar, sin embargo la energía de activación se mantiene constante los doce primeros meses y disminuye en 10 kcal/mol a los 24 meses.

Método Hirata

Los resultados obtenidos por este método diferencial [141] se pueden observar tanto en la figura 4.25 como en la Tabla 4.15.

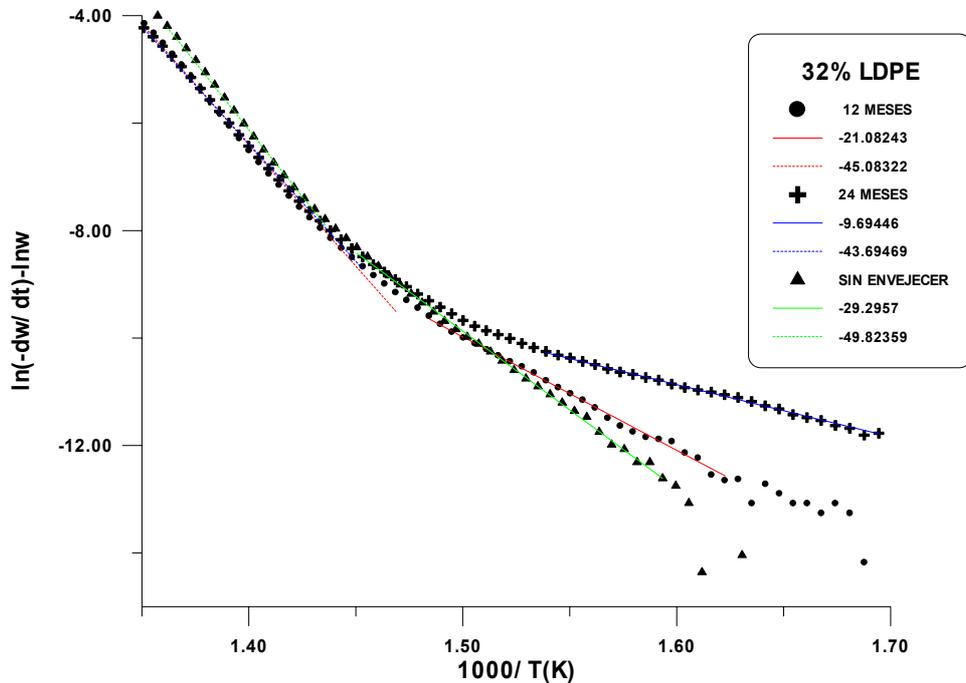


Figura 4.25 Representación de $\ln(-dw/dt)-\ln w$ frente a $1000/T$ para la blenda 32% LDPE. (Método Hirata).

Tabla 4.15 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Hirata para la blenda 32% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	359-412	58,2	426-466	99,0
12 MESES	346-398	41,9	410-470	89,6
24 MESES	286-374	19,3	418-470	86,8

Los resultados obtenidos por el método diferencial guardan una cierta relación con los obtenidos mediante el método integral. Como en los casos anteriores se observan dos etapas de degradación, pero en la primera, de temperaturas relativamente bajas, cambia y aumenta el rango a medida que aumenta el tiempo de degradación. La energía de activación decrece hasta un tercio a los 24 meses de exposición ambiental. La segunda fase sigue más bien los cánones de blendas anteriores aunque la disminución de la energía de activación es mayor.

4.6 BLENDA DE LDPE-LLDPE (15% LDPE)

En las figuras 4.26, 4.27 y 4.28 se representan las variaciones de la masa de la muestra en función de la temperatura de calentamiento así como la velocidad con la que varía en dicho proceso.

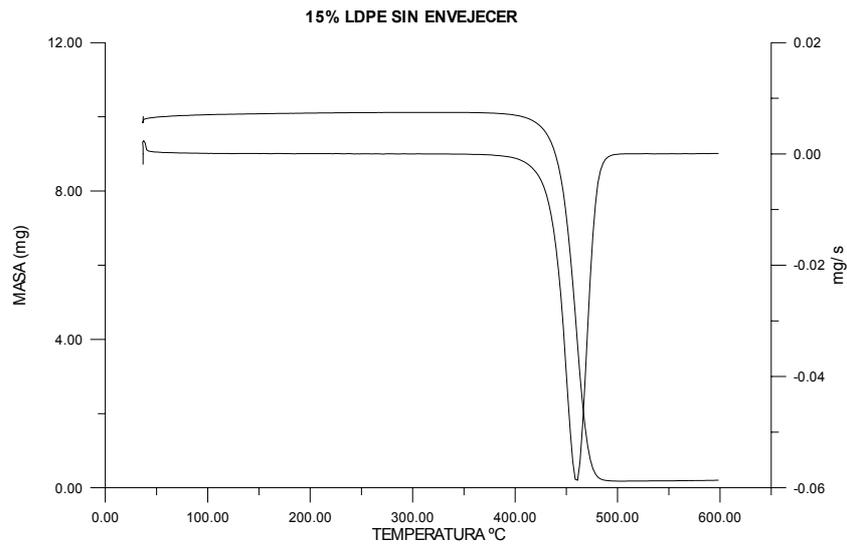


Figura 4.26 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (15% LDPE) sin degradar.

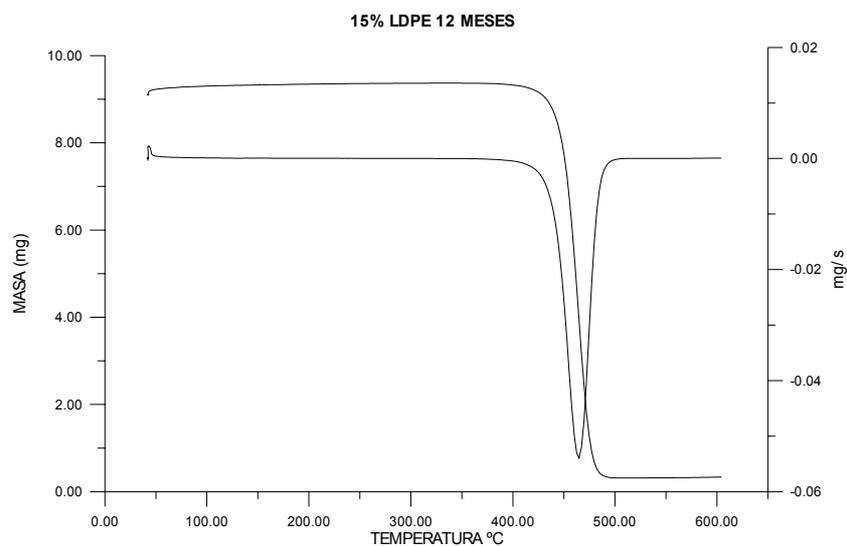


Figura 4.27 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (15% LDPE) a los 12 meses de degradación.

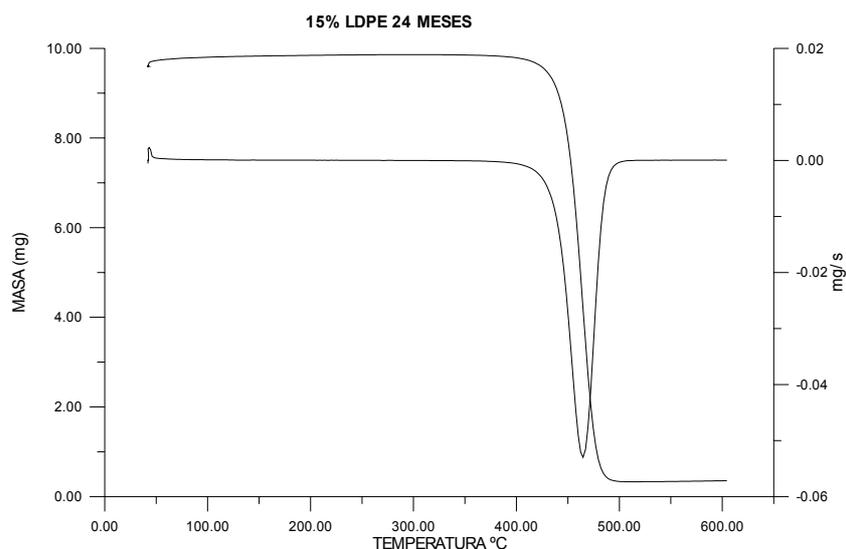


Figura 4.28 Termograma TG y DTG para la blenda de LDPE- LLDPE (15% LDPE) a los 24 meses de degradación.

A partir de los termogramas se obtienen los siguientes resultados que se obtienen en la Tabla 4.16:

Los resultados obtenidos son semejantes a la blenda del 32% LDPE, analizada anteriormente, y se sigue observado un valor máximo para la velocidad a los 12 meses. El porcentaje de residuo sigue siendo bajo.

Para analizar con más detalle los resultados obtenidos se ha estudiado la cinética de la reacción, ajustándose los resultados a partir del método integral Reich-Levi así como el método diferencial Hirata.

Tabla 4.16 Resultados termogravimétricos para la blenda 32% LDPE.

Tiempo de degradación	Temperatura máxima velocidad de degradación (°C)	Porcentaje de pérdidas (%)	Porcentaje de residuo (%)
Sin Envejecer	461,0	98,2	1,8
12 Meses	464,9	96,6	3,4
24 Meses	462,7	96,6	3,4

Método Reich-Levi :

Según este método [145] observamos como el proceso de termodegradación se produce en una etapa, como se observa en la figura 4.29:

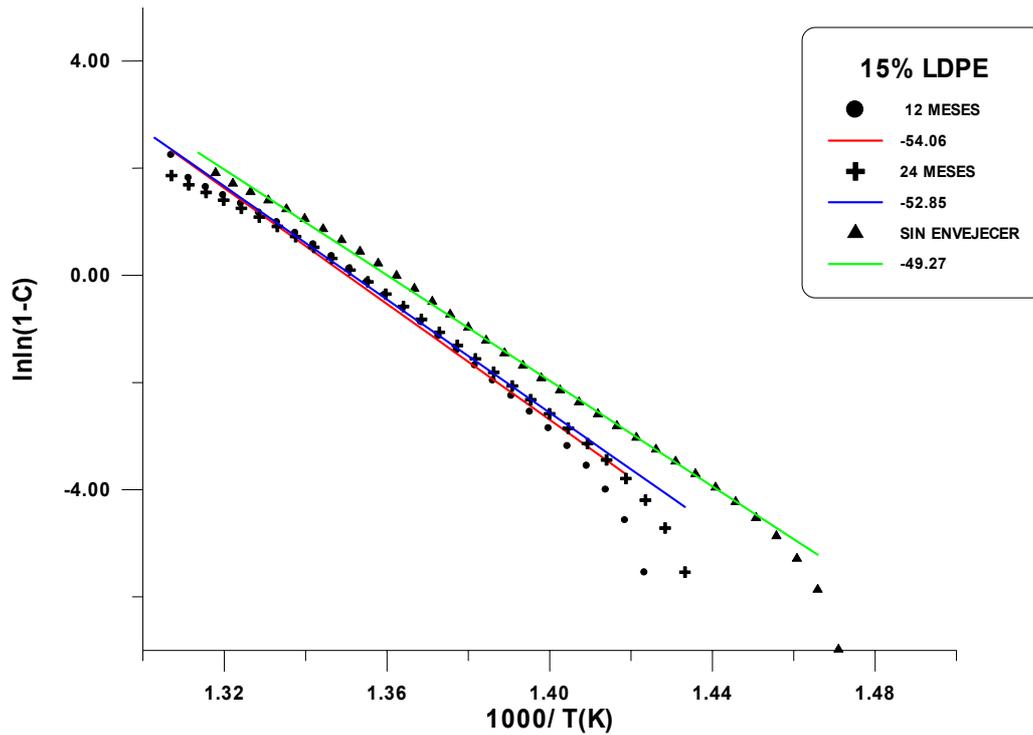


Figura 4.29 Representación de $\ln\ln(1-C)$ frente a $1000/T$ para la blenda LDPE-LLDPE (15% LDPE). (Método Reich-Levi).

Tanto el rango de temperaturas como las energías de activación de estas etapas, se encuentran en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Reich-Levi para la blenda 15% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	414-483	98,0
12 MESES	437-482	107,5
24 MESES	429-490	100,7

El rango de temperaturas para dicha etapa es más grande en la muestra no envejecida que en las otras. De nuevo se observa que la pendiente es mayor para la muestra sometida a una exposición de doce meses, disminuyendo el valor de ésta en el año siguiente.

Método Hirata

Los resultados obtenidos por este método diferencial [141] se pueden observar tanto en la figura 4.30 como en la Tabla 4.18.

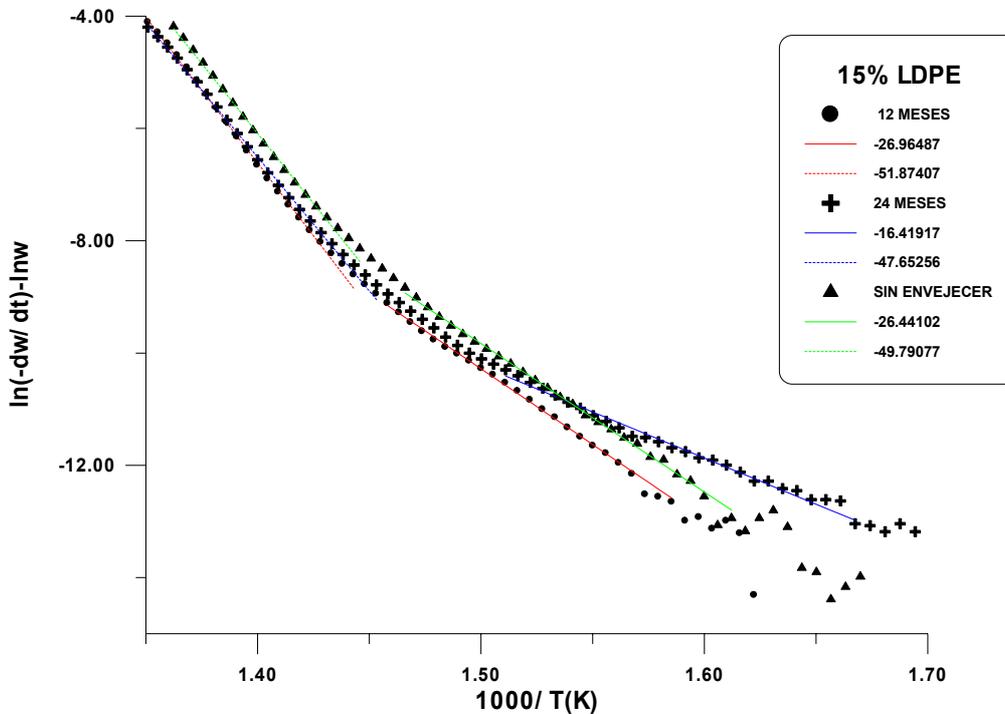


Figura 4.30 Representación de $\ln(-dw/dt) - \ln w$ frente a $1000/T$ para la blenda 15% LDPE. (Método Hirata).

Tabla 4.18 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Hirata para la blenda 15% LDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	349-407	52,5	421-463	99,0
12 MESES	363-410	53,6	425-467	103,1
24 MESES	331-386	32,6	420-467	94,8

Este método pone nuevamente de manifiesto la existencia de dos etapas, una a temperaturas inferiores (330°C a 410°C) y otra a temperaturas de 420 a 470 °C (similar a la encontrada por el método de Reich-Levi). Al igual que en la blenda del 32%LDPE, a los 24 meses la disminución de la energía de activación en la primera etapa es muy grande (cerca del 50%), mientras que en la segunda etapa se observa un aumento y una disminución posterior, también de forma similar a la blenda anterior.

4.7 POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD (LLDPE)

En las figuras 4.31, 4.32 y 4.33 se representan las variaciones de la masa de la muestra en función de la temperatura de calentamiento así como la velocidad con la que varía en dicho proceso.

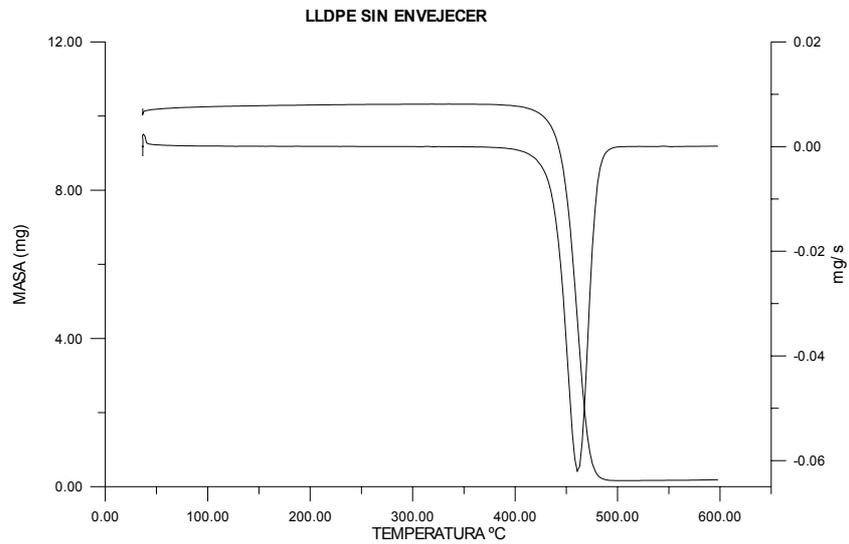


Figura 4.31 Termograma TG y DTG para el LLDPE sin degradar

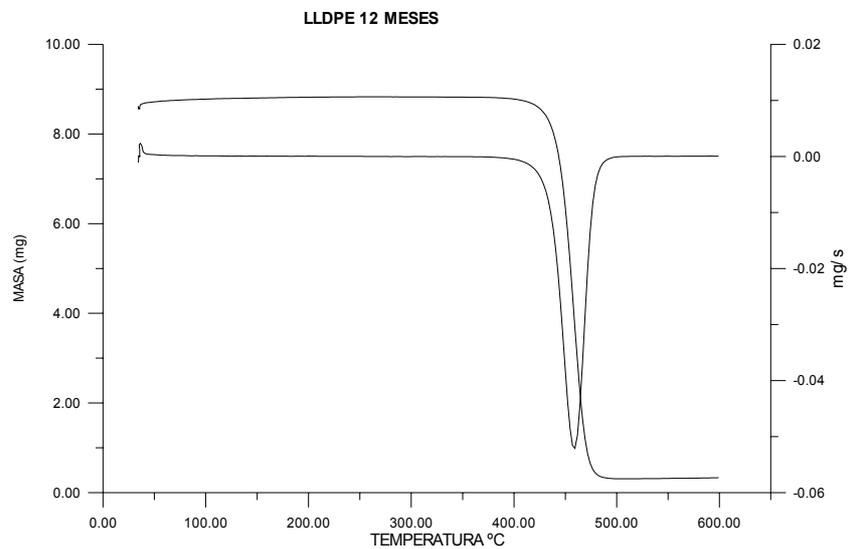


Figura 4.32 Termograma TG y DTG para el LLDPE a los 12 meses de degradación

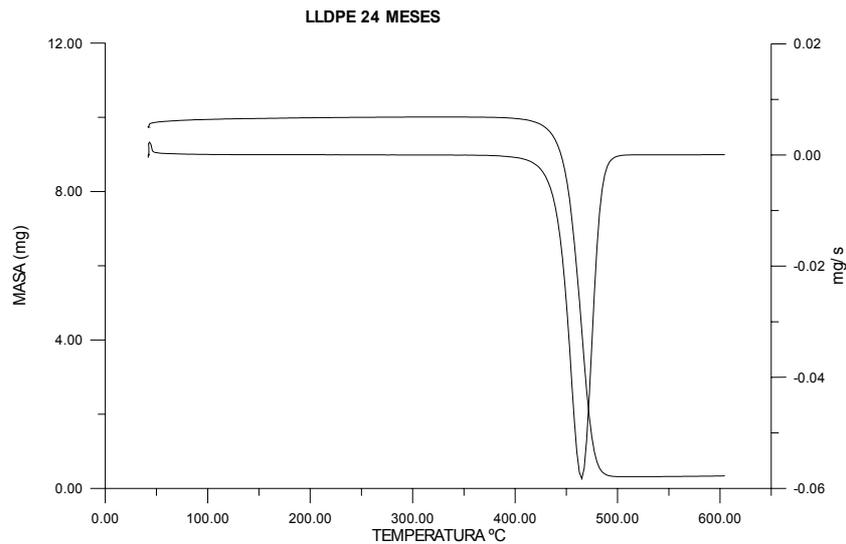


Figura 4.33 Termograma TG y DTG para el LLDPE a los 24 meses de degradación

A partir de los termogramas se obtienen los siguientes resultados que se obtienen en la Tabla 4.19:

Tabla 4.19 Resultados termogravimétricos para el LLDPE.

Tiempo de degradación	Temperatura máxima velocidad de degradación (°C)	Porcentaje de pérdidas (%)	Porcentaje de residuo (%)
SIN ENVEJECER	460,8	98,4	1,6
12 MESES	459,3	96,4	3,6
24 MESES	465,1	96,8	3,2

La temperatura de la velocidad máxima de degradación disminuye ligeramente en los primeros doce meses y aumenta más de 5°C en el siguiente año. El porcentaje de residuo sigue siendo pequeño, aunque aumenta con el tiempo de degradación para después disminuir.

Método Reich-Levi :

Según este método [145] se observa como el proceso de termodegradación se produce en una etapa, según se observa en la figura 4.34:

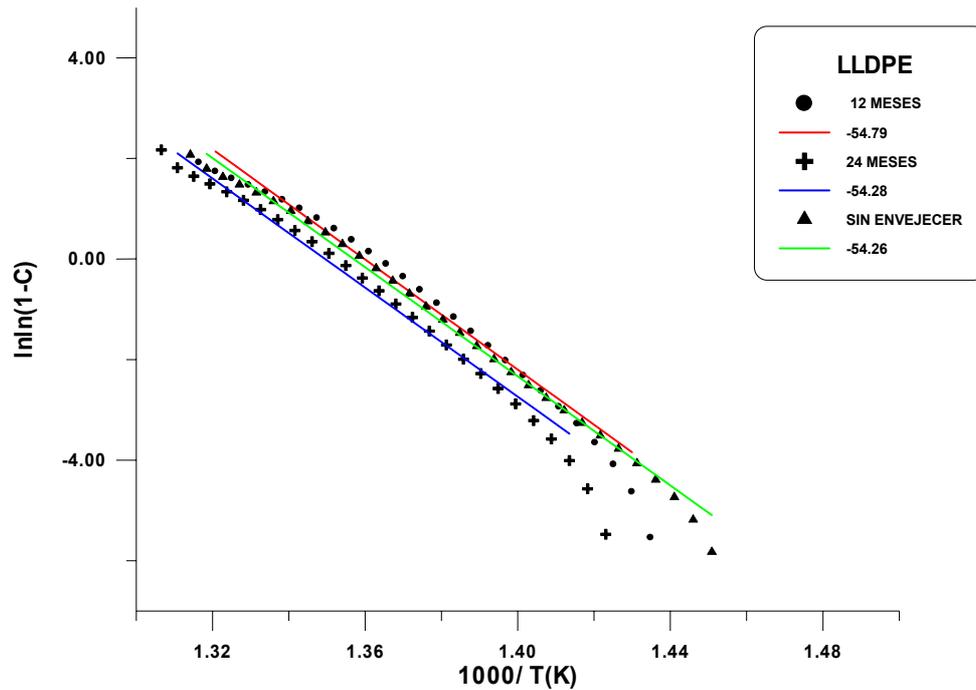


Figura 4.34 Representación de $\ln\ln(1-C)$ frente a $1000/T$ para el polietileno LLDPE. (Método Reich-Levi).

Tanto el rango de temperaturas como las energías de activación de estas etapas, se encuentran en la Tabla 4.20.

Volvemos a observar que se presenta una etapa cuyo rango, en este caso oscila entre 419°C y 487°C, siendo mayor para la muestra no envejecida. La energía de activación no varía significativamente manteniéndose bastante estable, con un ligero aumento para la muestra de 12 meses de exposición.

Tabla 4.20 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Reich-Levi para el polietileno LLDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	419-483	107,9
12 MESES	426-482	108,9
24 MESES	434-487	107,9

Método Hirata

Los resultados obtenidos por este método diferencial [141] se pueden observar tanto en la figura 4.35 como en la Tabla 4.21

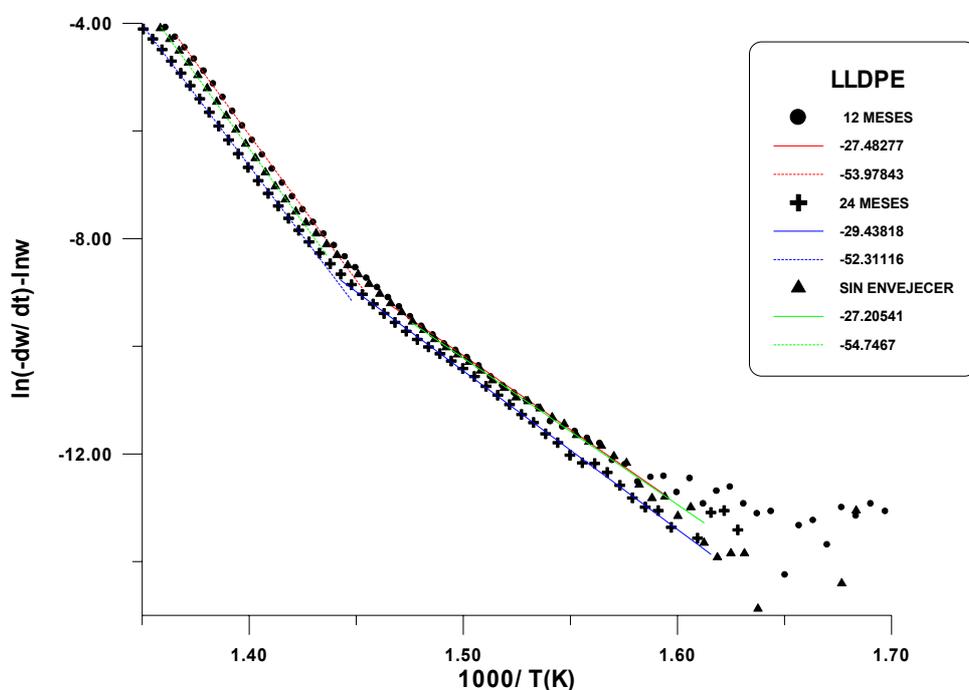


Figura 4.35 Representación de $\ln(-dw/dt) - \ln w$ frente a $1000/T$ para el polietileno LLDPE. (Método Hirata).

Tabla 4.21 Resultados de las energías de activación obtenidas por el método Hirata para el polietileno LLDPE.

Tiempo de degradación	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol	Rango de temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
SIN ENVEJECER	354-402	54,0	430-466	108,7
12 MESES	362-407	54,6	422-459	107,3
24 MESES	353-418	58,4	425-467	103,9

Por este método observamos de nuevo y tal como ha sido normal en todas las muestras analizadas, que aparece una fase de degradación en el rango de 350°C-420°C, caracterizada por una energía de activación que es la mitad de la que caracteriza la segunda etapa a temperaturas superiores (420°C-465°C).

4.8 RESULTADOS DE TODAS LAS BLENDA AGRUPADOS POR TIEMPO DE DEGRADACIÓN

Para acabar se realiza un estudio comparativo de los resultados en función del tiempo de degradación ambiental y analizando las mezclas de LDPE y LLDPE en su conjunto.

De los datos cruzados para las distintas blendas que se reflejan en las tablas 4.22 , 4.23 y 4.24.

Tabla 4. 22 *Resumen de resultados de la termogravimetría. Muestras sin degradación ambiental*

Muestra	Temperatura máxima velocidad de degradación °C	porcentaje de pérdidas %	Porcentaje de residuo %
LLDPE	460.8	98.4	1.6
15%LDPE	461.0	98.2	1.8
32%LDPE	461.3	98.2	1.8
50%LDPE	459.2	98.2	1.8
68%LDPE	459.3	98.5	1.5
85%LDPE	459.4	98.3	1.7
LDPE	459.6	98.3	1.7

Tabla 4.23 *Resumen de resultados de la termogravimetría. Muestras con 1 año de degradación ambiental*

Muestra	Temperatura máxima velocidad de degradación °C	porcentaje de pérdidas %	porcentaje de residuo %
LLDPE	459.3	96.4	3.6
15%LDPE	464.9	96.6	3.4
32%LDPE	464.7	96.8	3.2
50%LDPE	464.8	97	3
68%LDPE	464.6	97.1	2.9
85%LDPE	462.2	97.1	2.9
LDPE	462.1	97.3	2.7

Tabla 4.24 Resumen de resultados de la termogravimetría. Muestras con 2 año de degradación ambiental

Muestra	Temperatura máxima velocidad de degradación °C	porcentaje de pérdidas %	porcentaje de residuo %
LLDPE	465.1	96.8	3.2
15%LDPE	462.4	96.6	3.4
32%LDPE	462.5	97.0	3.0
50%LDPE	462.7	97.2	2.8
68%LDPE	464.9	96.6	3.4
85%LDPE	464.8	96.9	3.1
LDPE	462.4	97.3	2.7

se puede deducir que

- La temperatura a la que se produce la máxima velocidad de degradación no es exactamente la misma para todas las blendas. Como puede observarse en las tablas está comprendidas entre:
 - 459-461°C, para las muestras sin envejecer.
 - 459-465°C, para las muestras envejecidas 1 año.
 - 463-465°C, para las muestras envejecidas 2 años.

Las diferencias encontradas no están relacionadas directamente con la composición. Sin embargo, si que se observa que, para una misma muestra, la temperatura del pico aumenta ligeramente con el tiempo de exposición ambiental.

- El porcentaje de residuo en todas las muestras es muy bajo, pero también aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de exposición ambiental.
- Todos los termogramas presentan una etapa principal de degradación que se inicia alrededor de 375°C, hasta que se degrada completamente la muestra.

Para analizar con más detalle los resultados obtenidos se ha estudiado la cinética de la reacción. Los resultados se han ajustado al Método de integración de Reich-Levi y al Método diferencial de Hirata.

Método Integral Reich-Levi

Mediante el método integral de Reich-Levi, se observa dos etapas de termodegradación de las muestras. En las tablas 4.25, 4.26 y 4.27 se detallan las energías de activación del proceso en función de la composición de la blenda y el tiempo de envejecimiento.

Tabla 4.25 Resumen de resultados de las Energías de activación obtenidas por el método de Reich-Levi. Muestras sin degradación ambiental

Muestra	Rango de Temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
LLDPE	419-483	107,9
15%LDPE	414-483	98,0
32%LDPE	416-483	99,4
50%LDPE	412-484	94,2
68%LDPE	410-484	92,4
85%LDPE	407-482	90,0
LDPE	405-485	88,2

Tabla 4.26 Resumen de resultados de las Energías de activación obtenidas por el método de Reich-Levi. Muestras con 1 año de degradación ambiental

Muestra	Rango de Temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
LLDPE	429-482	108,9
15%LDPE	437-487	107,5
32%LDPE	432-487	99,9
50%LDPE	429-467	101,9
68%LDPE	429-487	99,9
85%LDPE	427-489	98,2
LDPE	427-492	95,6

Tabla 4.27 Resumen de resultados de las Energías de activación obtenidas por el método de Reich-Levi. Muestras con 2 años de degradación ambiental

Muestra	Rango de Temperaturas (°C)	Energía de activación kcal/mol
LLDPE	437-487	107,9
15%LDPE	429-490	100,7
32%LDPE	420-490	90,6
50%LDPE	427-488	101,7
68%LDPE	427-487	98,4
85%LDPE	429-487	98,8
LDPE	427-487	97,2

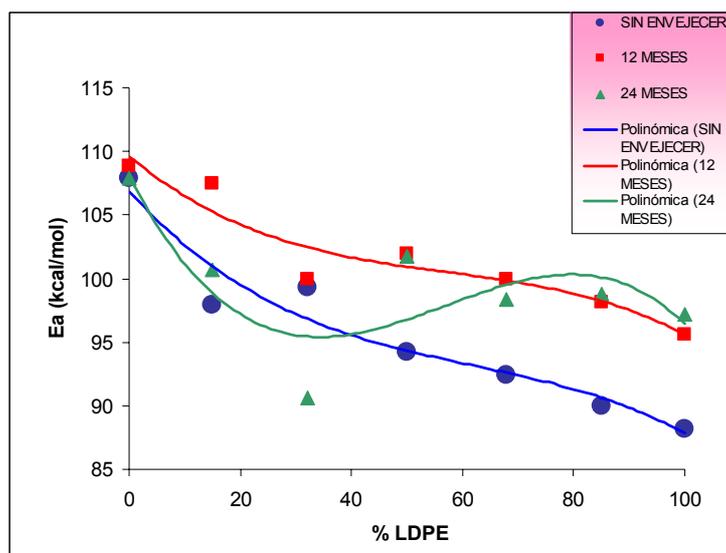


Figura 4.36 Variación de la Energía de activación de la primera etapa con la composición de las blendas, según el tiempo de degradación. Método Reich-Levi.

Funciones polinómicas :

$$\text{Sin Envejecer} : y = -3E-05x^3 + 0.0062x^2 - 0.475x + 106.81$$

$$12 \text{ Meses} : y = -3E-05x^3 + 0.0053x^2 - 0.361x + 109.6$$

$$24 \text{ Meses} : y = -0.0001x^3 + 0.018x^2 - 0.8645x + 108.11$$

De acuerdo con los resultados resumidos en las Tablas 4.25, 4.26 y 4.27 se observa que el proceso de termodegradación de todas las muestras tiene lugar en una etapa que se produce a temperaturas de (420-490)°C y su energía de activación está alrededor de 90-107 kcal/mol.

Para analizar como varían dichas energías de activación con la composición de la blanda, se ha representado la figura 4.36, de la que se obtienen las siguientes conclusiones:

- Para las blendas sin degradar la energía de activación es ligeramente superior en las muestras con menor porcentaje de LDPE.
- Para las muestras sometidas a un año de exposición, la energía de activación del proceso de termodegradación también disminuye al aumentar el porcentaje de LDPE. Se observa una disminución importante para el 32%.
- Para las muestras sometidas a dos años de exposición, la energía de activación del proceso de degradación disminuye significativamente en las muestras con porcentajes menores en LDPE, especialmente para el porcentaje del 32% y aumenta para porcentajes superiores al 50%.

- Para el LLDPE las energías de activación no varían significativamente con el tiempo de degradación.
- Para el LDPE las energías de activación si que varían significativamente con el tiempo de exposición

Método diferencial Hirata

De la reordenación de los datos de las tablas 4.28 ,4.29 y 4.30 según criterios de tiempo de degradación, se obtienen las siguientes tablas:

Tabla 4.28 *Resumen de resultados de las Energías de activación obtenidas por el método de Hirata. Muestras sin degradación ambiental*

Muestra	Rango de Temperaturas °C	Energía de activación kcal/mol	Rango de Temperaturas °C	Energía de activación kcal/mol
LLDPE	354-402	54.0	430-466	108.7
15%LDPE	349-407	52.5	421-463	99.0
32%LDPE	359-412	58.2	426-466	99.0
50%LDPE	350-405	52.3	421-462	94.8
68%LDPE	364-398	47.3	426-467	93.6
85%LDPE	350-412	47.9	422-467	90.6
LDPE	343-412	48.7	422-462	90.2

Tabla 4.29. *Resumen de resultados de las Energías de activación obtenidas por el método de Hirata. Muestras con 1 año de degradación ambiental*

Muestra	Rango de Temperaturas °C	Energía de activación kcal/mol	Rango de Temperaturas °C	Energía de activación kcal/mol
LLDPE	362-407	54.6	422-459	107.2
15%LDPE	363-410	53.6	425-467	103.1
32%LDPE	346-398	41.9	410-470	89.6
50%LDPE	360-413	54.0	425-465	96.0
68%LDPE	348-391	54.0	425-465	96.4
85%LDPE	374-417	52.4	422-467	93.1
LDPE	343-412	48.7	422-462	94.3

Tabla 4.30 Resumen de resultados de las Energías de activación obtenidas por el método de Hirata. Muestras con 2 años de degradación ambiental

Muestra	Rango de Temperaturas °C	Energía de activación kcal/mol	Rango de Temperaturas °C	Energía de activación kcal/mol
LLDPE	353-418	58.4	425-467	103.9
15%LDPE	331-386	32.6	420-467	94.7
32%LDPE	286-374	19.3	418-470	86.8
50%LDPE	363-413	55.2	425-465	97.0
68%LDPE	353-408	52.3	420-465	90.2
85%LDPE	370-422	61.8	422-467	92.2
LDPE	355-415	59.4	432-470	92.0

De acuerdo con los resultados resumidos en las tablas Se observan que el proceso de termodegradación de todas las muestras tiene lugar en dos etapas:

- La primera etapa se produce a temperaturas más bajas (350-420) y su energía de activación está alrededor de 50-60 kcal/mol.
- La segunda etapa se produce inmediatamente después de la primera (420-470) y presenta una energía de activación más alta, 90-100 kcal/mol.

Para analizar como varían dichas energías de activación con la composición de la blenda, se han representado las figuras 4.37 y 4.38.

A partir de la figura 4.37 puede observarse que:

- Para las **muestras sin degradar**, la energía de activación de la primera etapa es similar para todas las muestras. Parece ligeramente superior en las muestras con menor proporción de LDPE, seguidamente disminuye en las muestras con mayor porcentaje de LDPE.
- Sin embargo, la energía de activación de las **muestras degradadas durante un año** no sigue el mismo comportamiento que en las muestras sin degradar. En este caso, las muestras con menor porcentaje de LDPE, la energía de activación disminuye, mientras que para muestras con mayor porcentaje de LDPE la energía de activación aumenta.

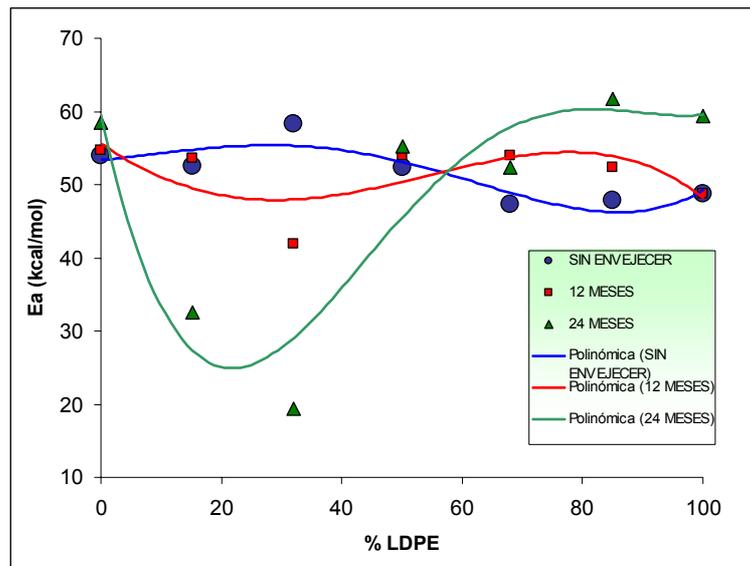


Figura 4.37 Variación de la Energía de activación de la primera etapa con la composición de las blendas, según el tiempo de degradación. Método Hirata.

Funciones polinómicas :

$$\text{Sin Envejecer} : y = 1E-06x^4 - 0.0002x^3 + 0.0037x^2 + 0.0685x + 53.372$$

$$12 \text{ Meses} : y = -4E-07x^4 - 3E-05x^3 + 0.012x^2 - 0.5819x + 55.67$$

$$24 \text{ Meses} : y = 5E-06x^4 - 0.0015x^3 + 0.1291x^2 - 3.7696x + 59.605$$

- Los cambios en la energía de activación para las muestras **expuestas durante dos años** son todavía más significativos. Para las muestras con menor porcentaje de LDPE, la energía de activación disminuye considerablemente. Para la composición del 32% en LDPE la energía de activación se reduce casi a la mitad.
- Es significativo que para la concentración entre 50 - 60% de LDPE la energía de activación es la misma para todos los tiempos de degradación dándose un punto de confluencia de las tres funciones polinómicas. Este resultado parece indicar que el tiempo de exposición no modifica el mecanismo de termodegradación de las muestras preparadas con un porcentaje entre 50 y 60% de LDPE, lo que induce a suponer que las cadenas moleculares no se habrán visto afectadas por el tiempo de exposición, en definitiva, han resistido mejor a la degradación ambiental o weathering.

En la figura 4.38 se han representado las energías de activación de la segunda etapa de degradación.

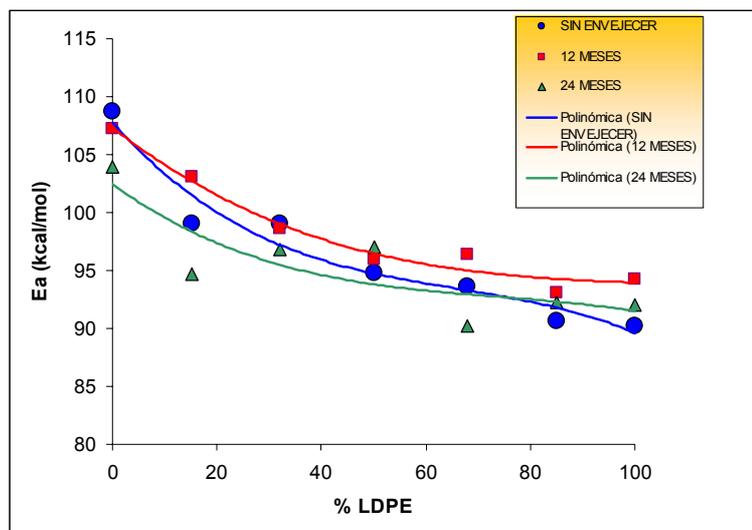


Figura 4.38 Variación de la Energía de activación de la segunda etapa con la composición de las blendas, según el tiempo de envejecimiento. Método Hirata.

Funciones polinómicas:

$$\text{Sin Envejecer} : y = -3E-05x^3 + 0.0066x^2 - 0.5055x + 107.76$$

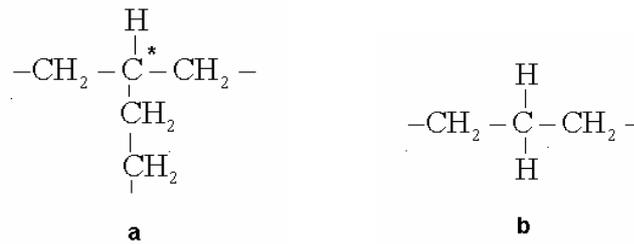
$$12 \text{ Meses} : y = -1E-05x^3 + 0.0032x^2 - 0.3501x + 107.31$$

$$24 \text{ Meses} : y = 2E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0343x^2 - 0.8999x + 103.48$$

A partir de la figura 4.38 se observa que la energía de activación de la segunda etapa disminuye continuamente al aumentar el porcentaje de LDPE. Esta tendencia no cambia con el tiempo de envejecimiento. Simplemente hay que destacar que todos los valores de la energía de activación aumentan ligeramente durante el primer año de exposición, para después disminuir en el segundo año de exposición.

De los resultados obtenidos al analizar las energías de activación del proceso de degradación parece evidenciar que en la cadena carbonada existen zonas preferenciales para el inicio de la degradación.

En los puntos de ramificación de la cadena principal existe un hidrógeno unido a un carbono terciario (figura 4.39a), cuya energía de disociación es menor que la energía de los enlaces carbono- hidrógeno de los grupos metileno de la cadena principal (figura 4.39b). La característica del LLDPE es que sus ramificaciones son mucho más cortas que las del LDPE, por esta razón, es probable que en los puntos de ramificación en el LLDPE se formen con mayor facilidad los grupos peróxido durante el proceso de foto-oxidación.



Figuras 4.39 a) *Átomo de H unido a Carbono terciario*; b) *Átomo de H unido a Carbono secundario*.

Según los mecanismos propuestos para la degradación del polietileno, los enlaces verdaderamente lábiles son los grupos peróxido que se forman en el proceso de fotooxidación. Cuando los peróxidos se rompen forman radicales que atrapan átomos de hidrógeno en un proceso de transferencia intermolecular. Por cada escisión de la cadena aparece una insaturación cuyas estructuras pueden representarse como $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$, $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Los productos volátiles que se detectaron en el espectro de pesos moleculares avalan estas hipótesis puesto que correspondientes a diferentes fracciones de hidrocarburos, además de hidrógeno, carbono, agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

La segunda etapa correspondería a la termodegradación de la cadena principal que no se ha visto afectada por la fotooxidación y por tanto, su energía de activación no estaría ligada al proceso de ruptura inicial de cadenas que produce la degradación ambiental o “weathering”.

Por otra parte, los productos volátiles, que se detectaron mediante la espectrometría de masas, indican que el proceso de despolimerización no es significativo porque no se detecta cantidad de monómero y las reacciones dominantes son las de transferencia intramolecular.

4.9 RESULTADOS DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los gases procedentes de la termobalanza se analizaron mediante espectrómetros de masas.

Las figuras 4.40 y 4.41 muestran como ejemplo el espectros de masa obtenidos para la muestra 32%LDPE 12 meses.

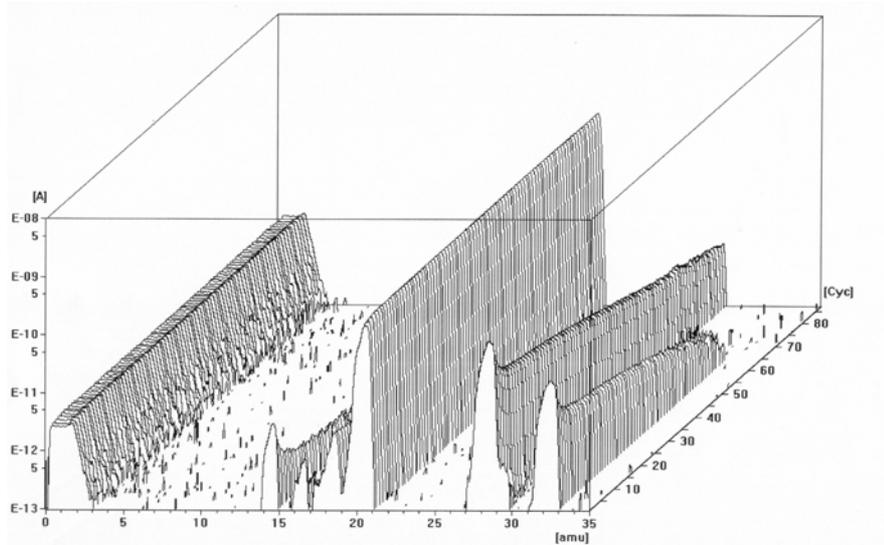


Figura 4.40 Espectro de masas de la muestra 32% LDPE 12 meses de degradación, entre los valores de 0 a 35 uma.

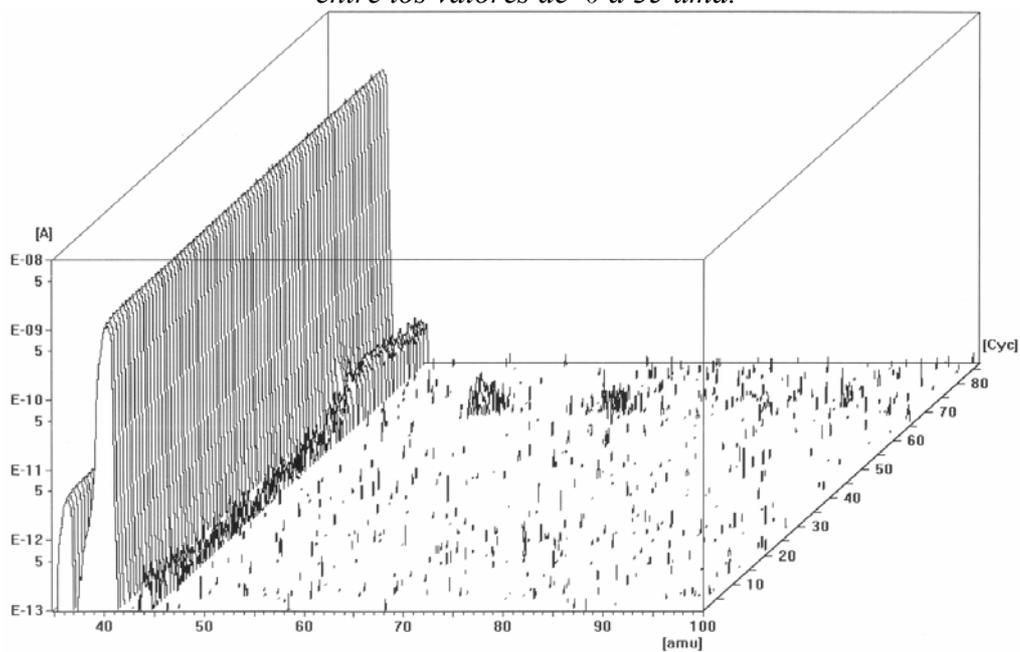


Figura 4.41 Espectro de masas de la muestra 32% LDPE 12 meses de degradación, entre los valores de 35 a 100 uma.

Espectros similares se obtuvieron para todas las muestras que se han recopilado en un anexo al final de este capítulo.

Los productos volátiles que se detectaron consisten en un espectro de pesos moleculares correspondientes a diferentes fracciones de hidrocarburos, además de hidrógeno, carbono, agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. La tabla 4.31 indica las unidades de masa obtenidas y las estructuras químicas que les correspondería:

Tabla 4.31 Resumen del espectro de masas donde se indican las estructuras químicas más importantes que se pueden encontrar.

U.M.A	Estructuras químicas que corresponden a las U.M.A.
2	H ₂
14	CH ₂
15	CH ₃
16	CH ₄
18	H ₂ O
28	C ₂ H ₄ , CO
32	O ₂
36	C ₂ H ₆
40	C ₂ H ₂ O
56	C ₂ O ₂ , C ₃ H ₄ O, C ₄ H ₈
69	C ₃ HO ₂ , C ₄ H ₅ O, C ₅ H ₉
84	C ₃ O ₃ , C ₄ H ₄ O ₂ , C ₅ H ₈ O, C ₆ H ₁₂ , C ₇
96	C ₄ O ₃ , C ₅ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₈ O, C ₇ H ₁₂ , C ₈

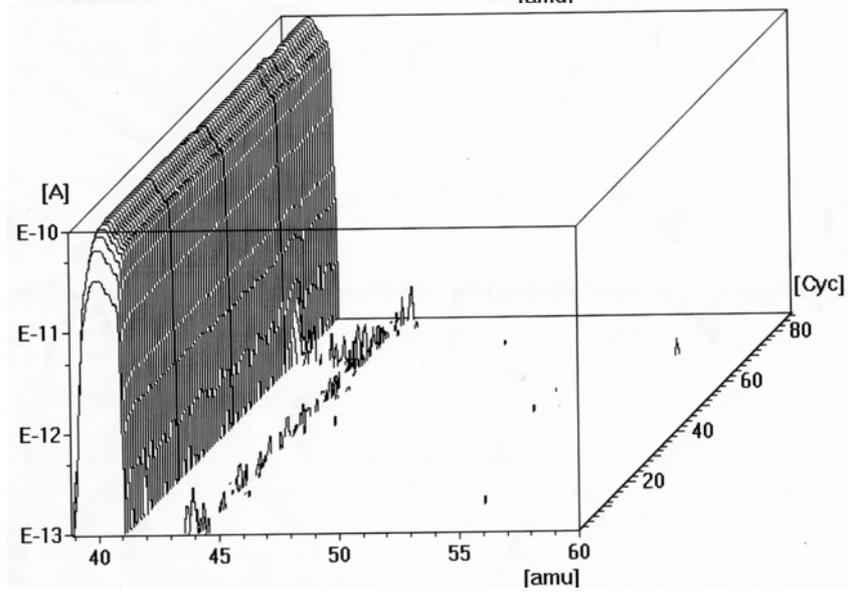
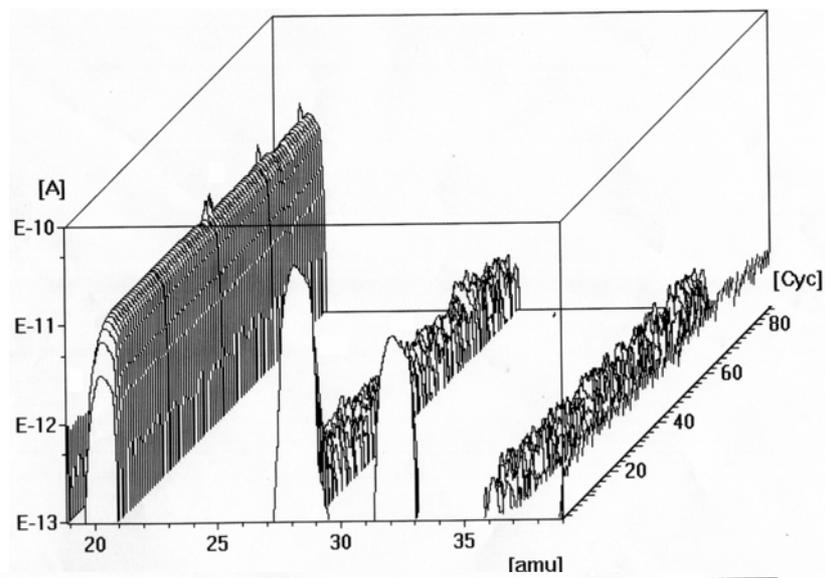
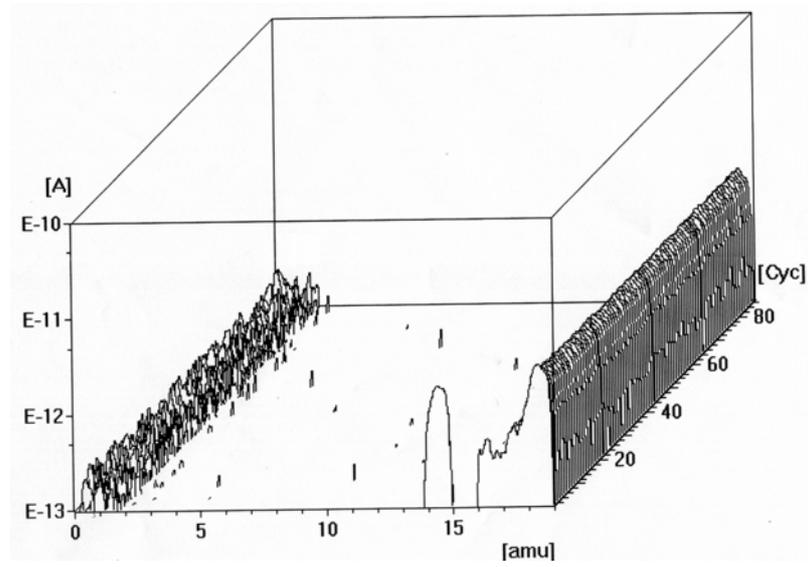
Según los mecanismos propuestos para la degradación del polietileno, los enlaces verdaderamente lábiles son los grupos peróxido que se pueden haber formado en el proceso de foto-oxidación. Cuando los peróxidos se rompen forman radicales que atrapan átomos de hidrógeno en un proceso de transferencia intermolecular. Por cada escisión de la cadena aparece una insaturación cuyas estructuras pueden representarse como R-CH = CH-R', RR'C = CH₂, R-CH = CH₂.

A partir del estudio de las energías de activación del proceso de degradación parece evidenciar que existen zonas preferenciales para la formación de estos peróxidos en la estructura morfológica.

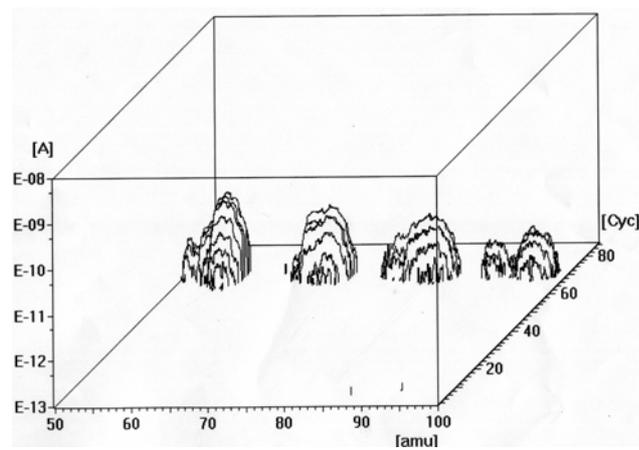
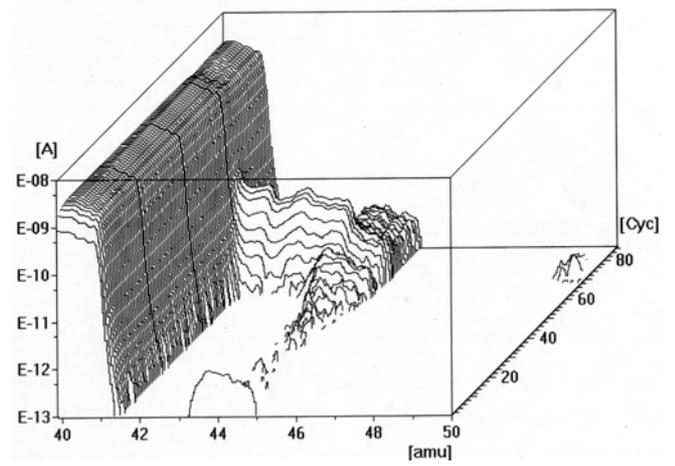
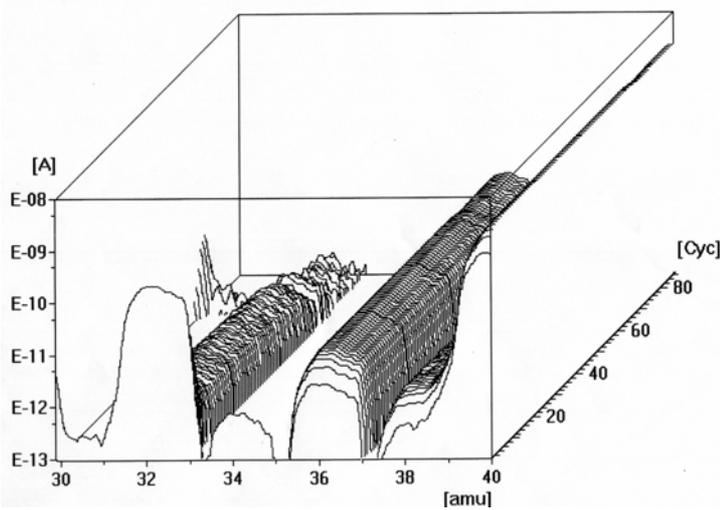
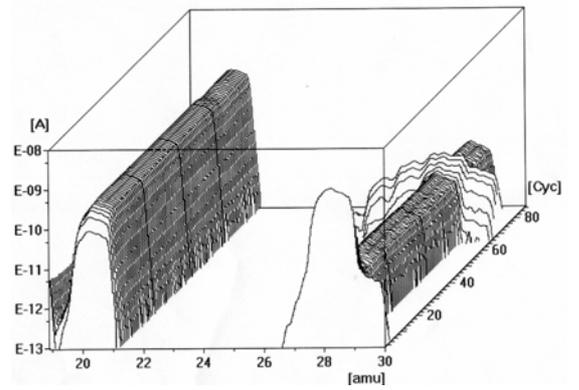
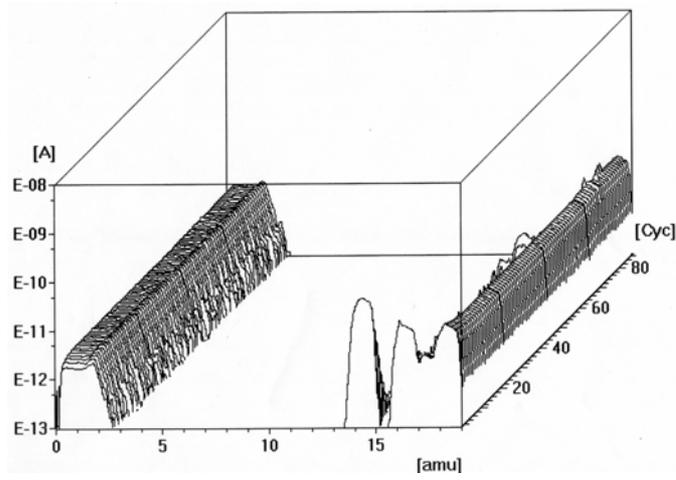
ANEXO

RECOPILACIÓN DE ESPECTROS DE
MASAS DE TODAS LAS MUESTRAS SIN
ENVEJECER, DEGRADADAS 12 MESES Y
DEGRADADAS 24 MESES

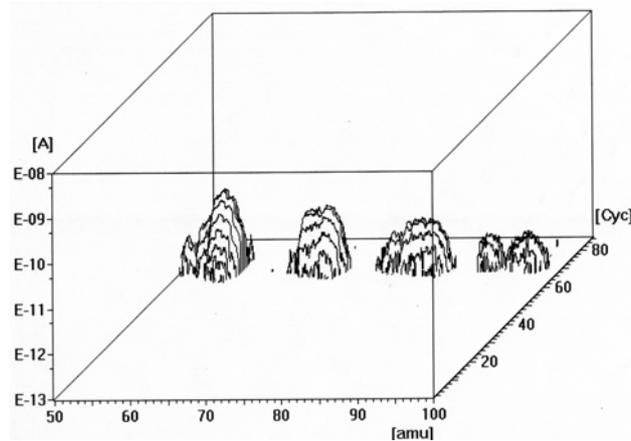
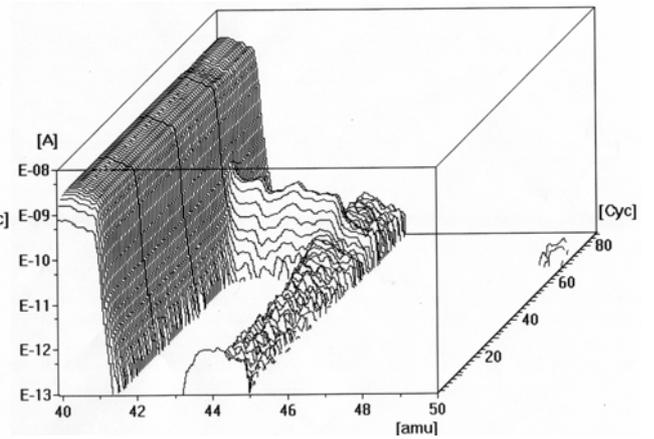
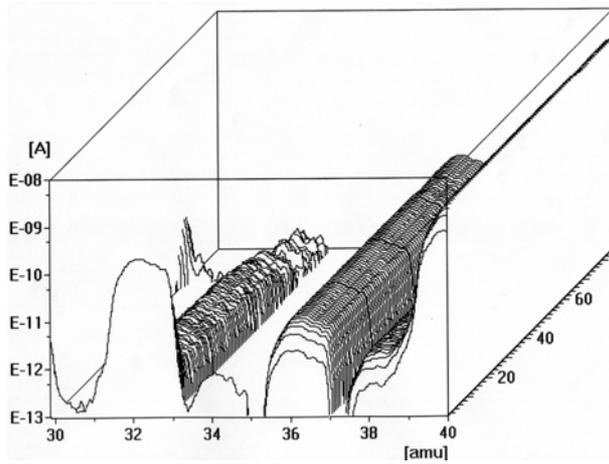
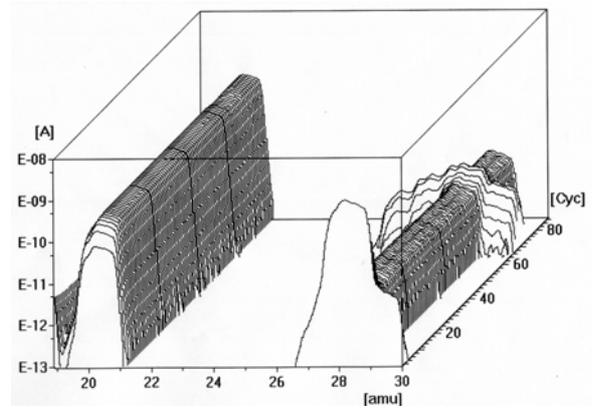
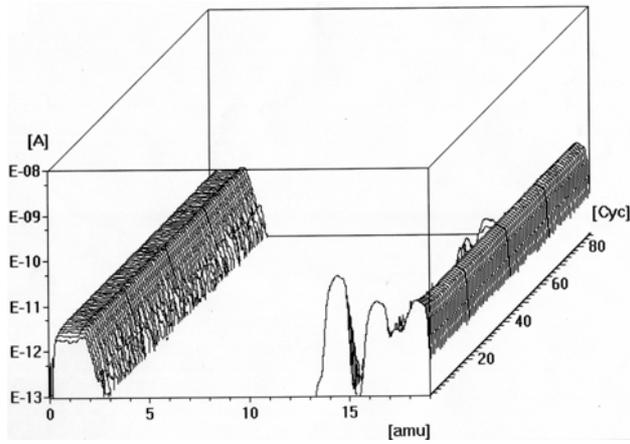
LDPE SIN DEGRADAR



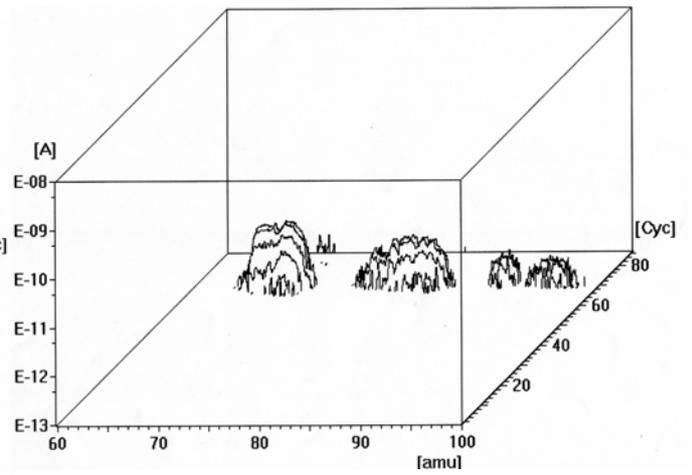
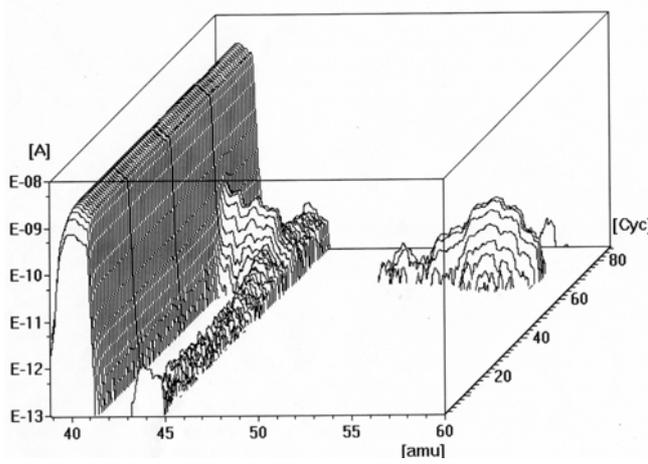
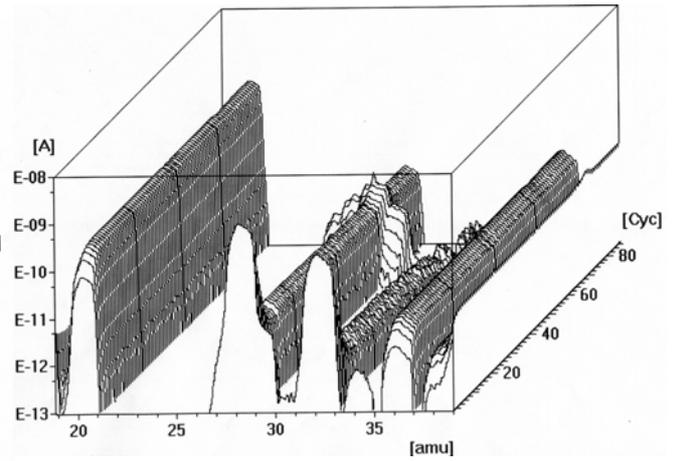
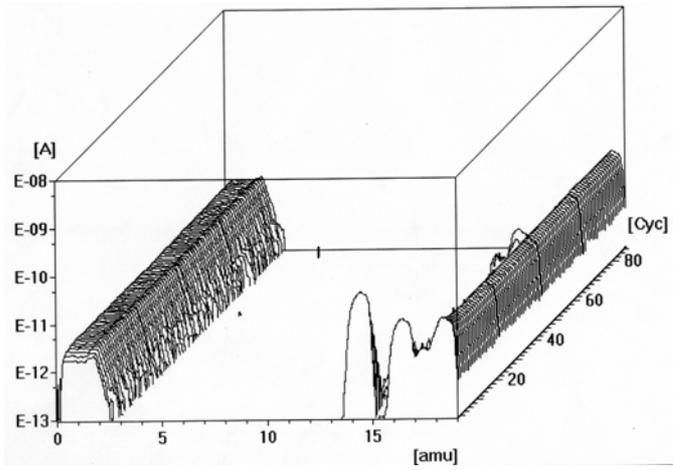
LLDPE SIN DEGRADAR



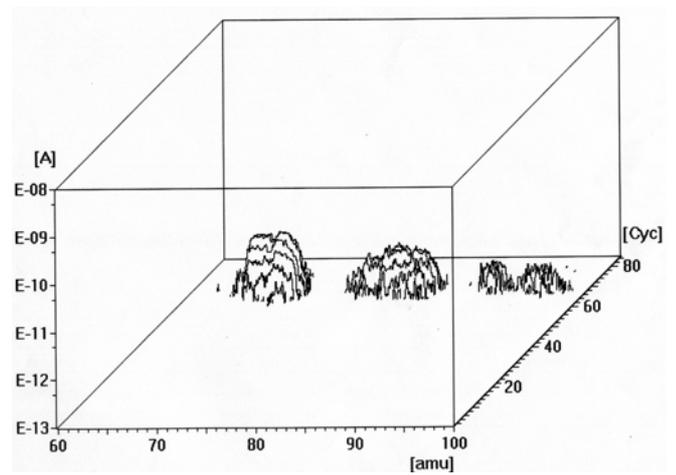
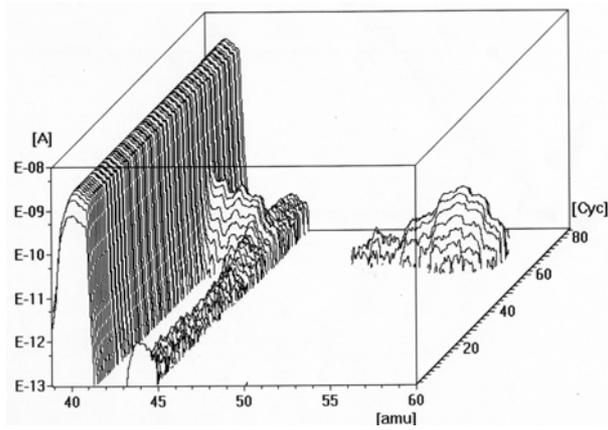
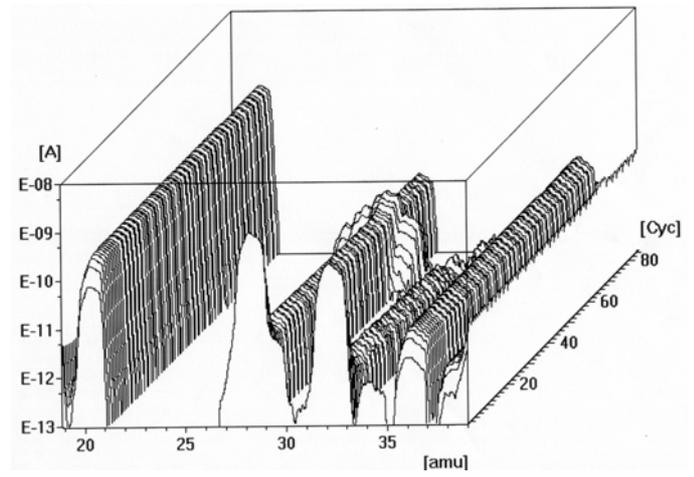
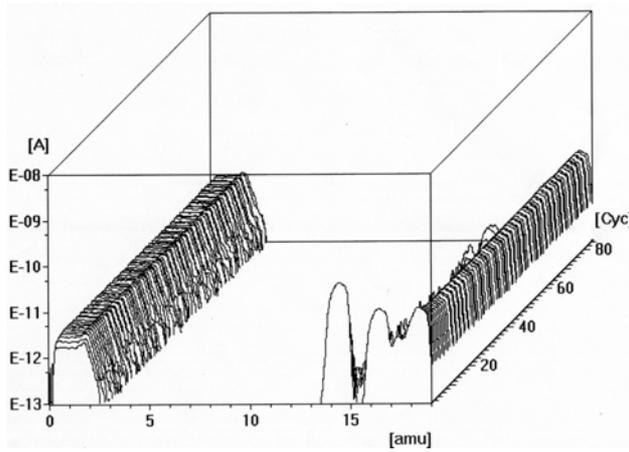
15%LDPE SIN DEGRADAR



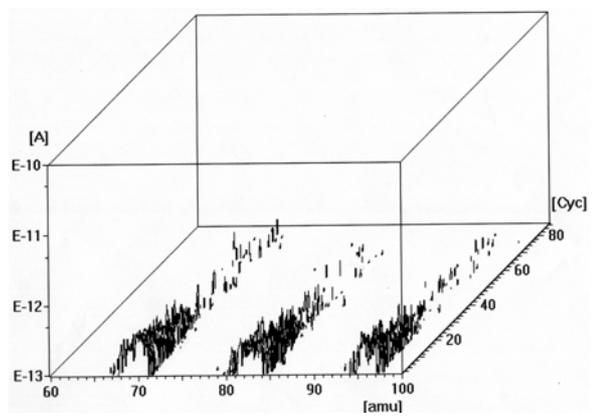
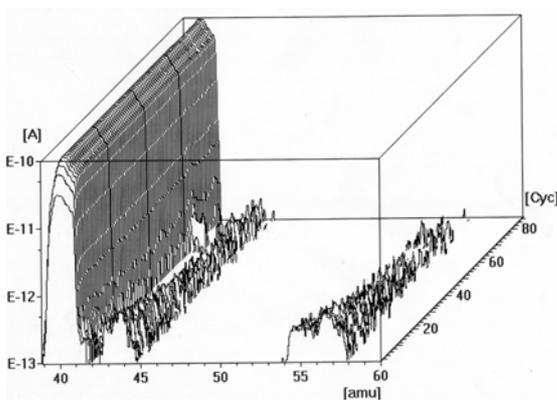
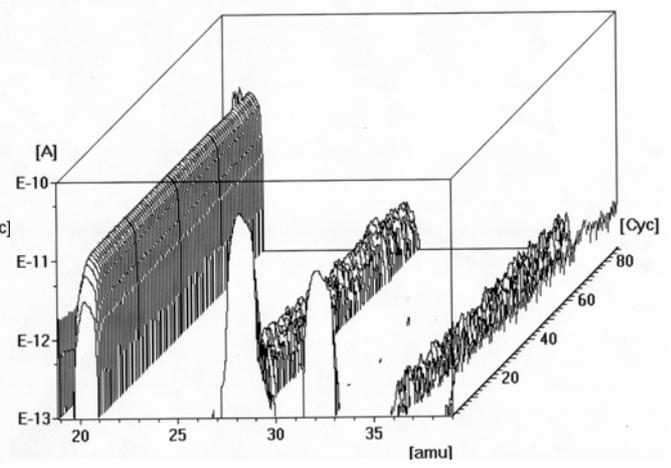
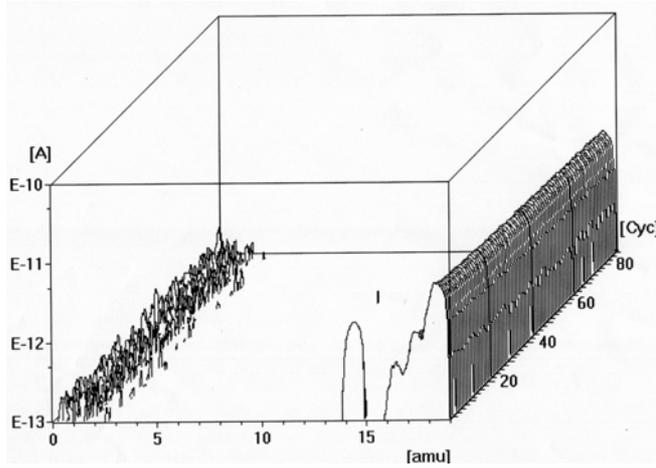
32%LDPE SIN DEGRADAR



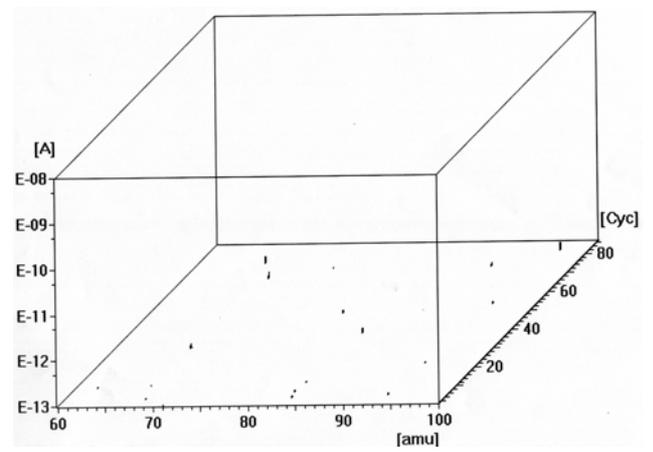
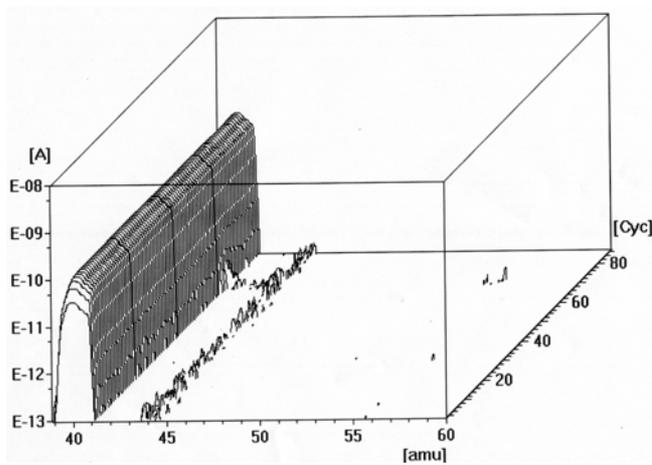
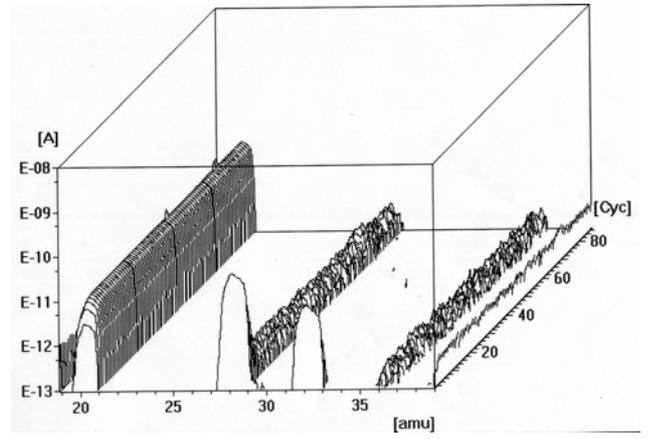
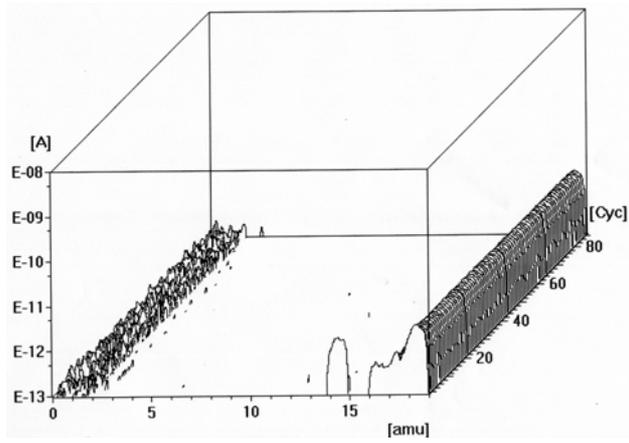
50%LDPE SIN DEGRADAR



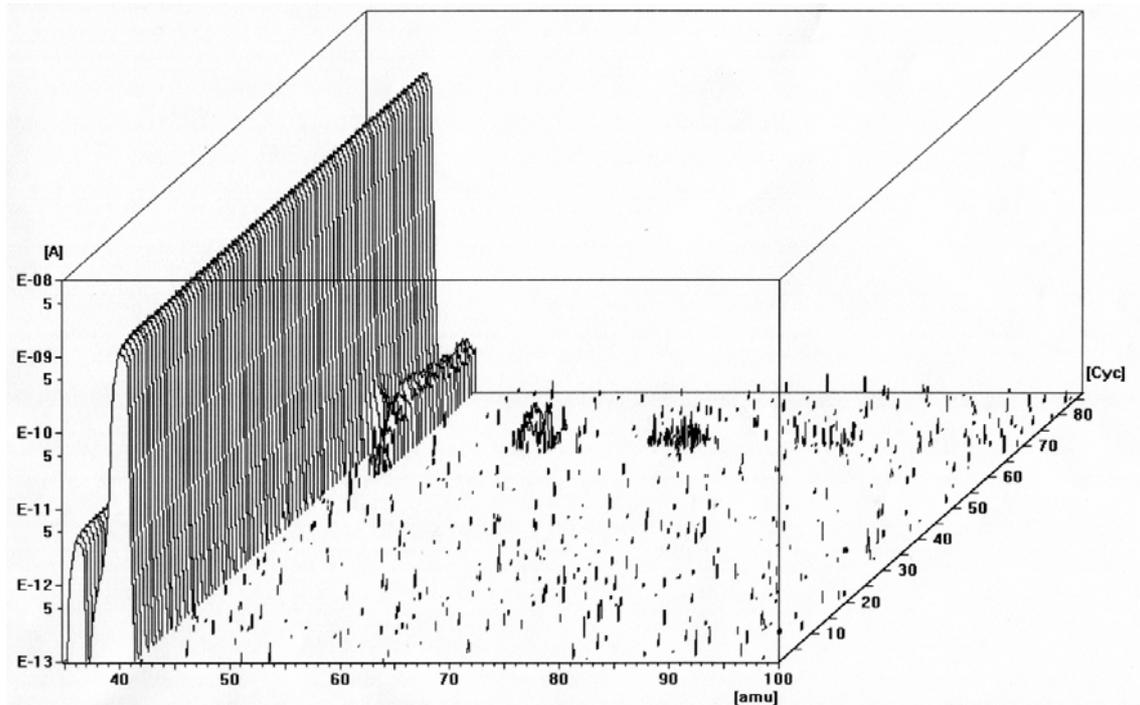
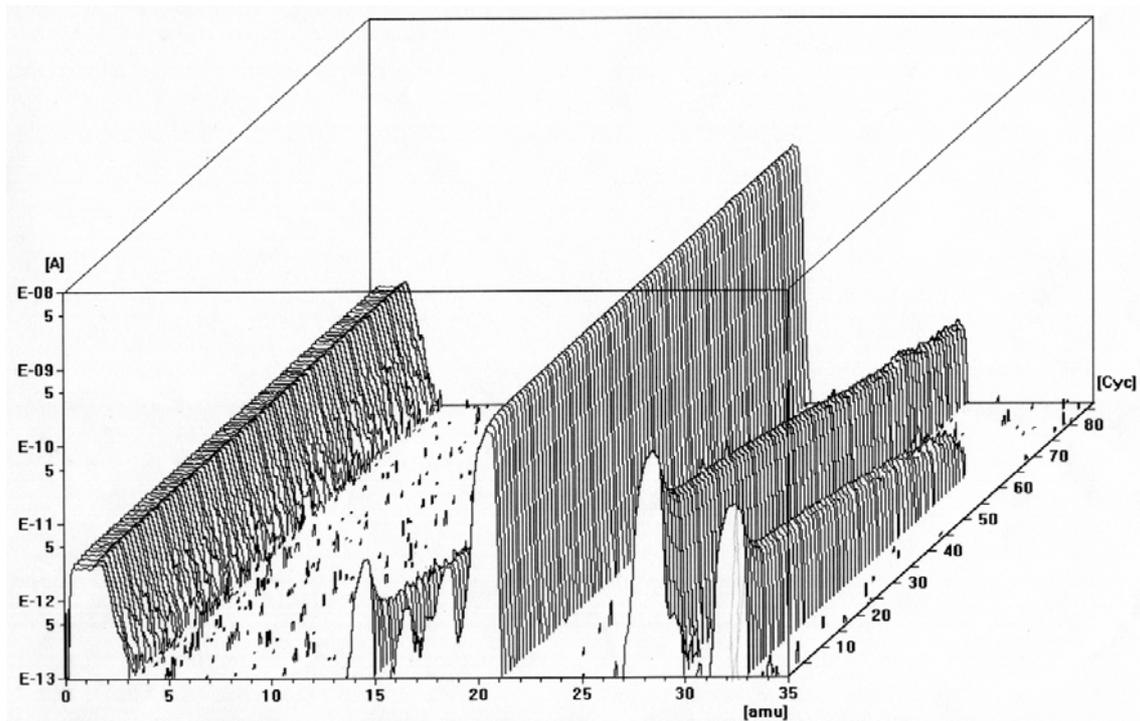
68%LDPE SIN DEGRADAR



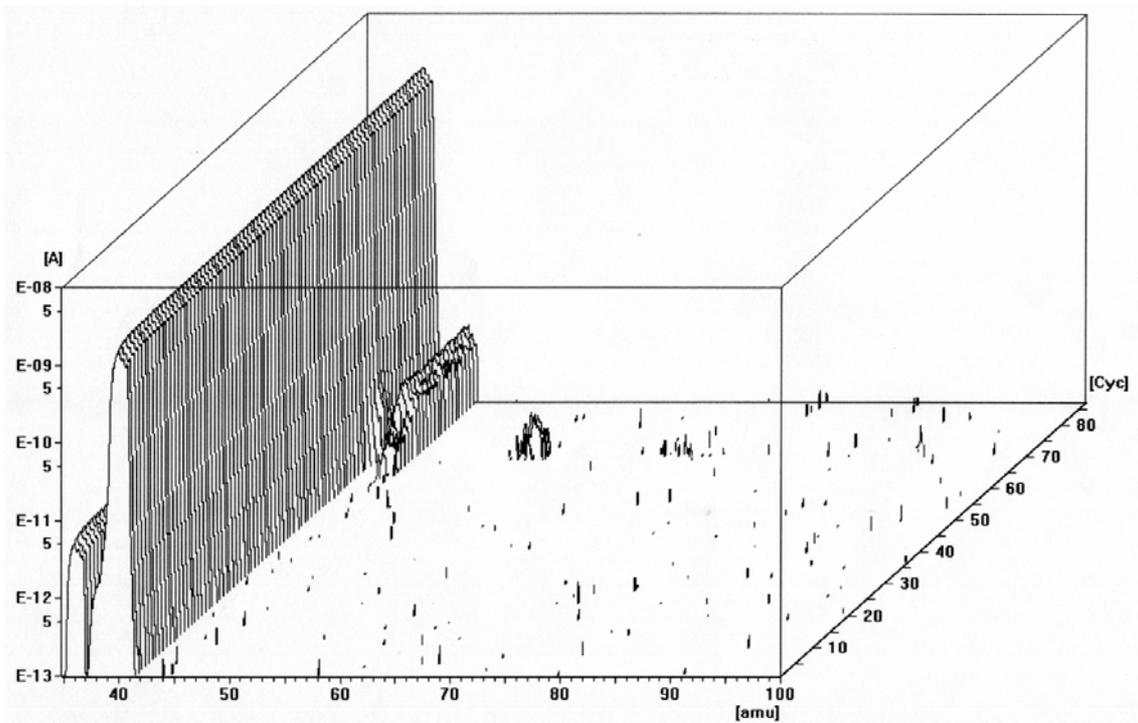
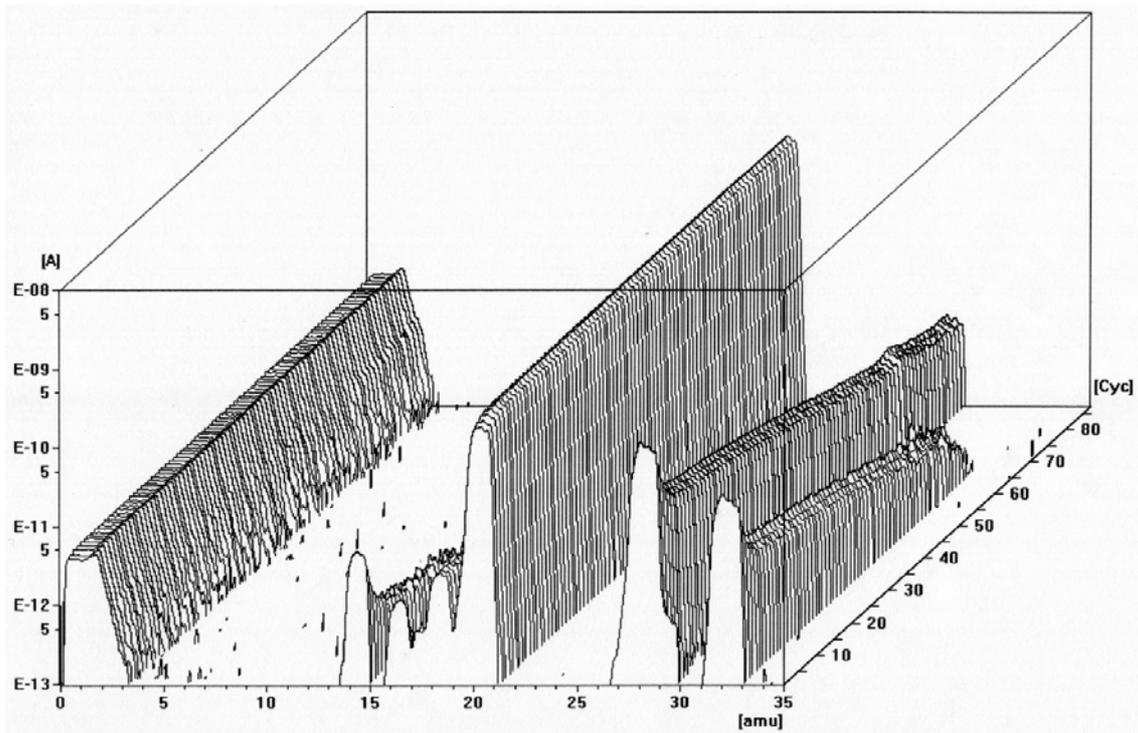
85%LDPE SIN DEGRADAR



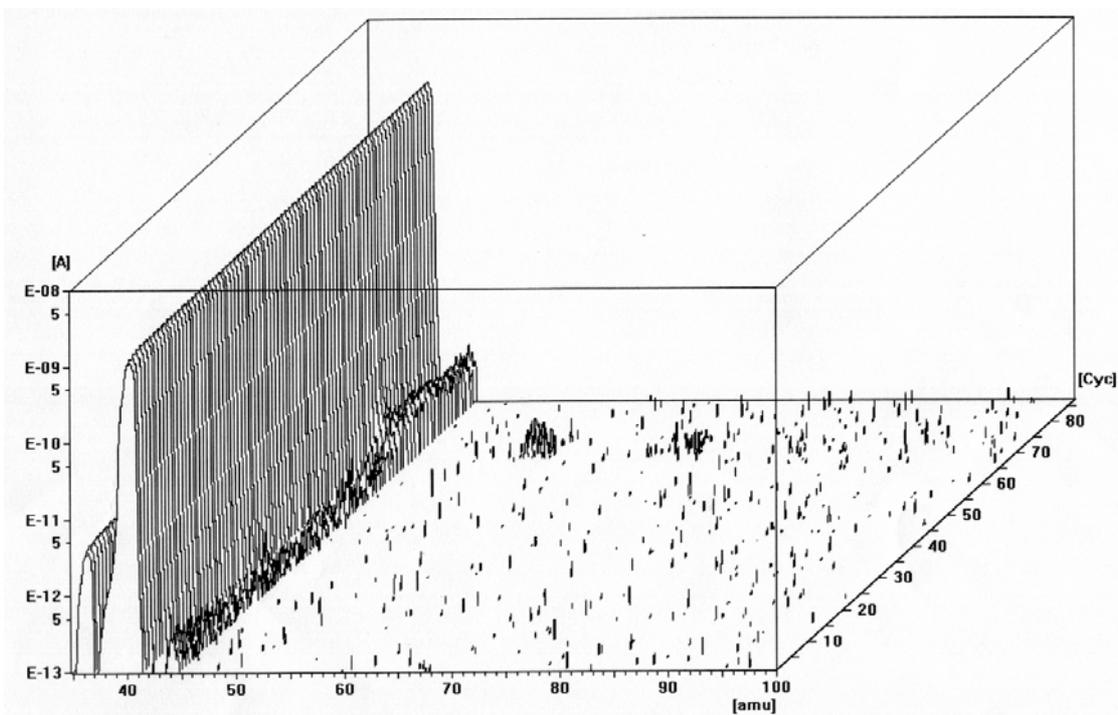
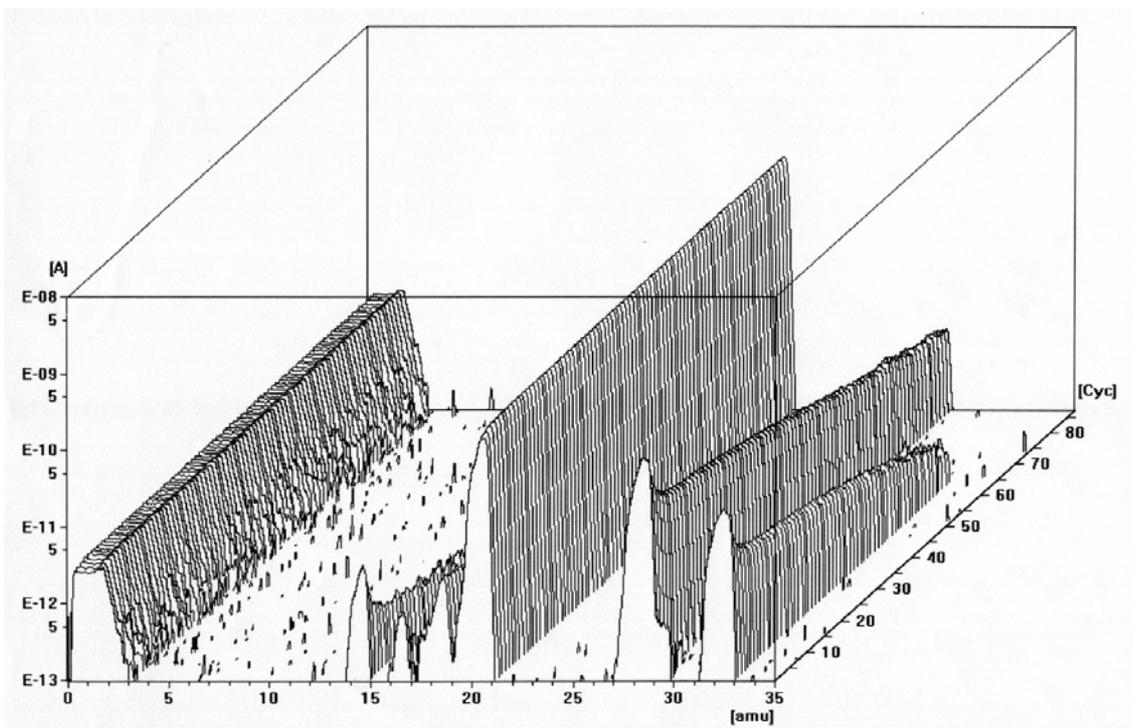
LDPE DEGRADADO 12 MESES

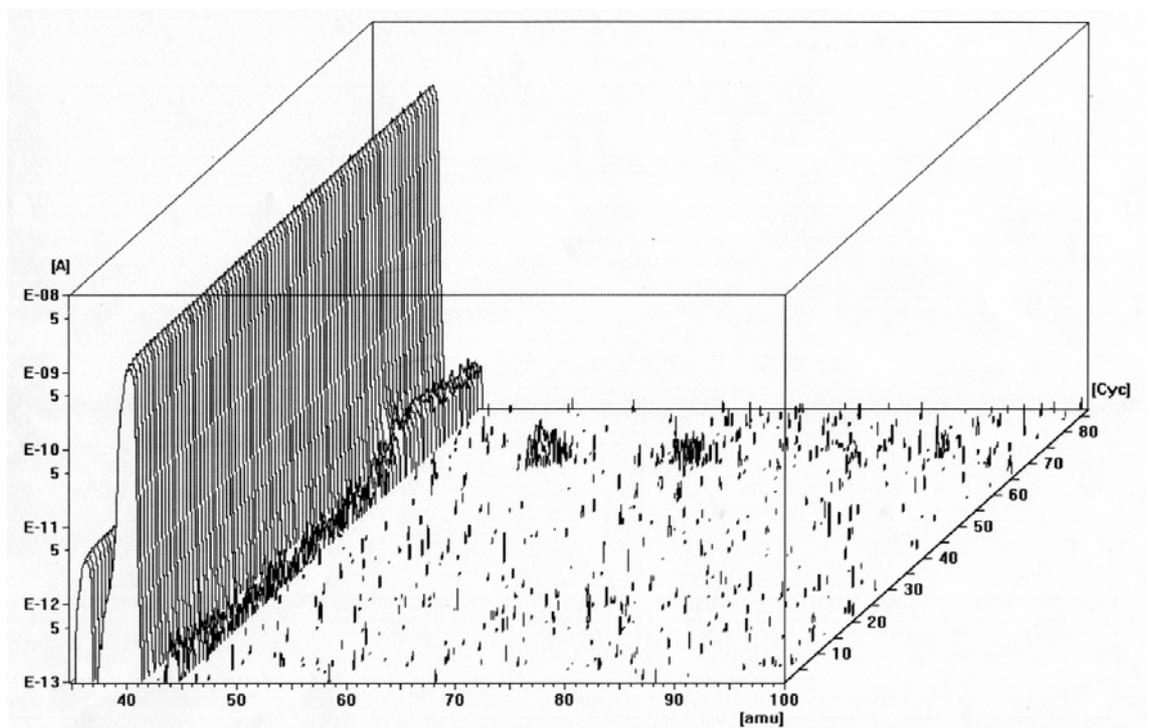
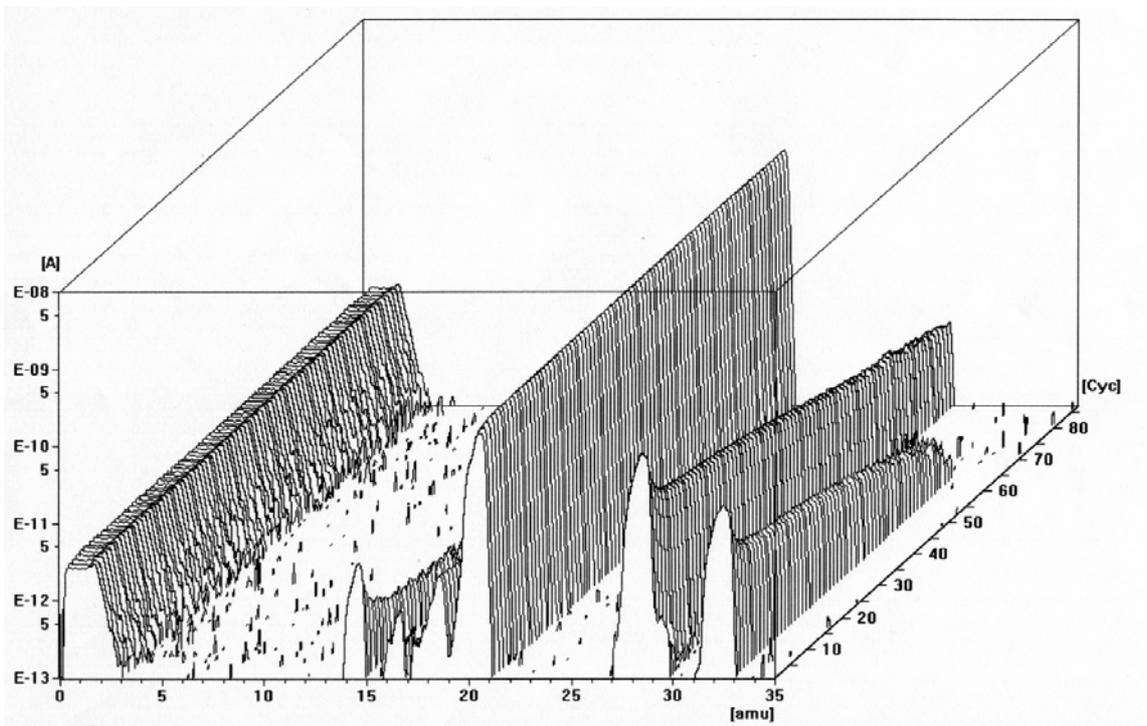


LLDPE DEGRADADO 12 MESES

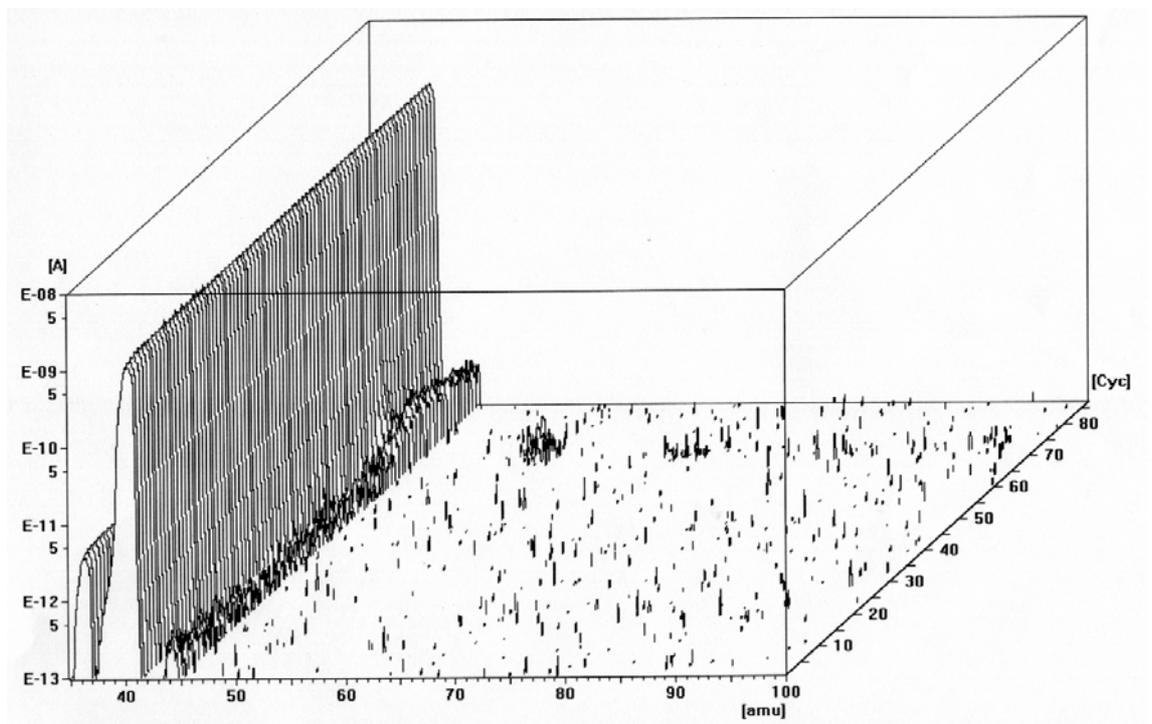
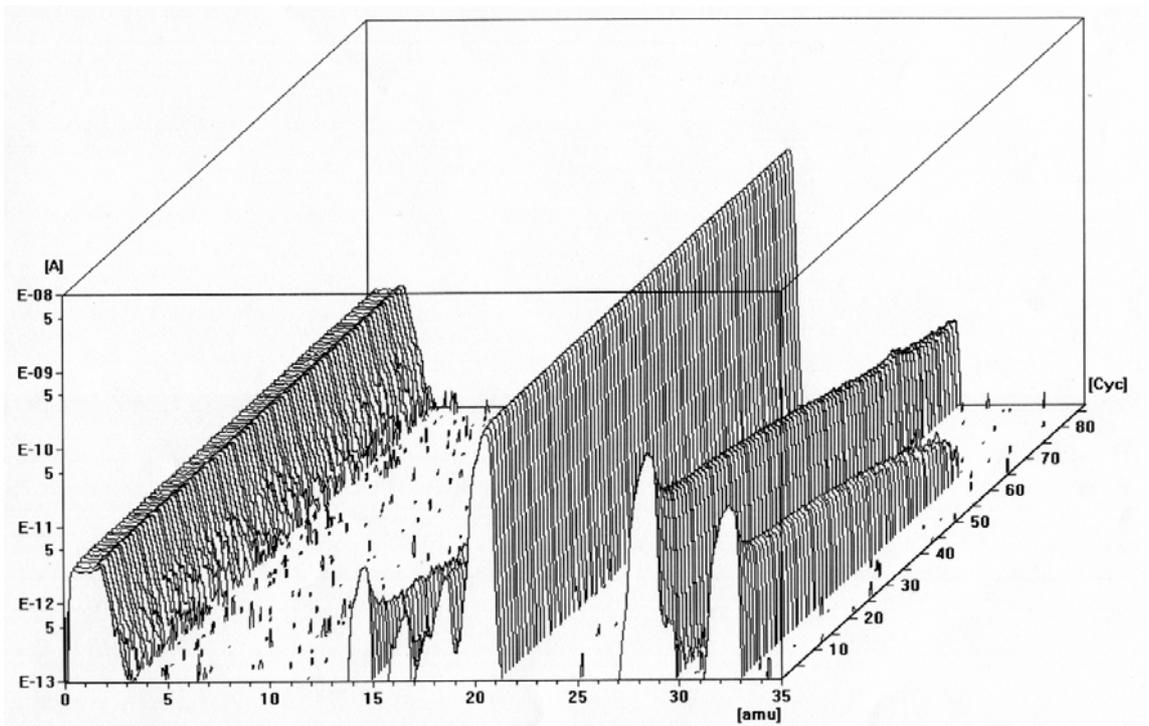


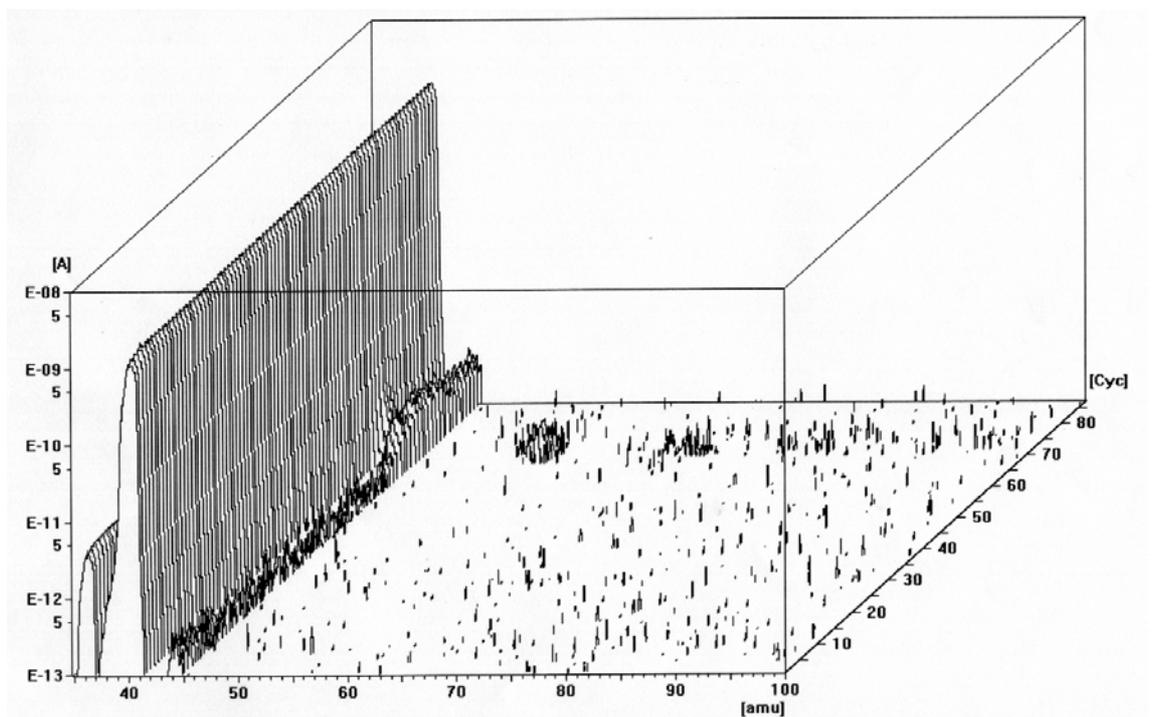
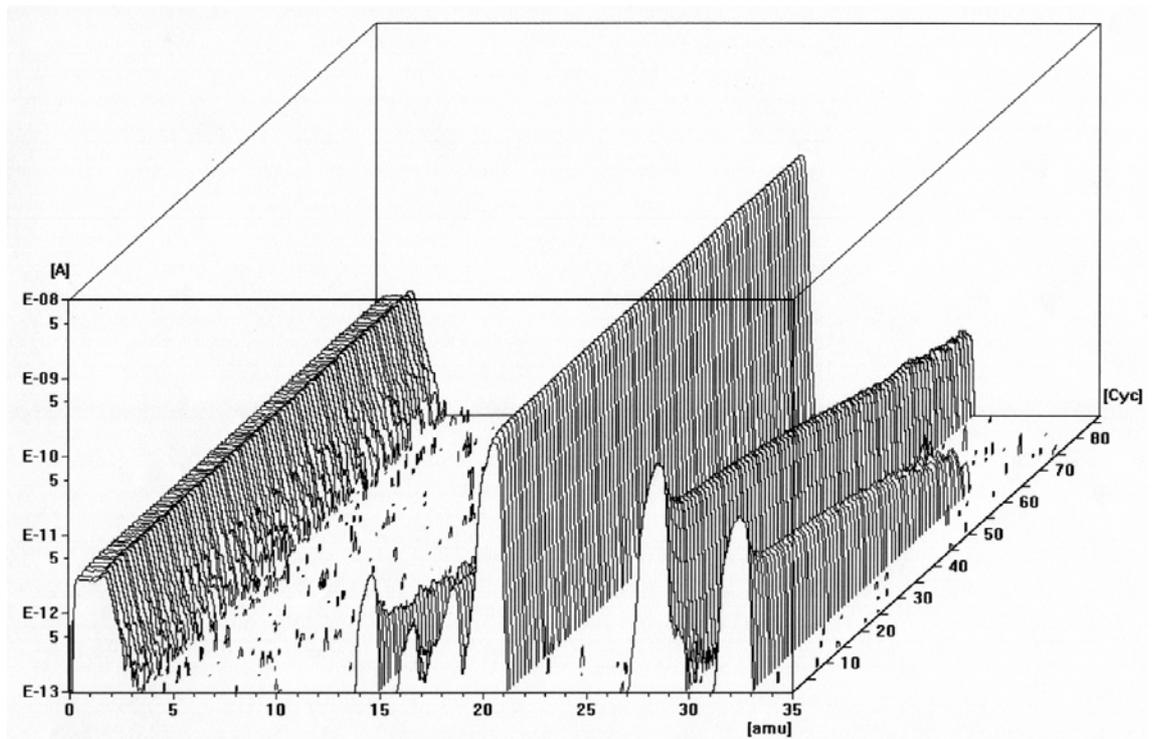
15%LDPE DEGRADADO 12 MESES

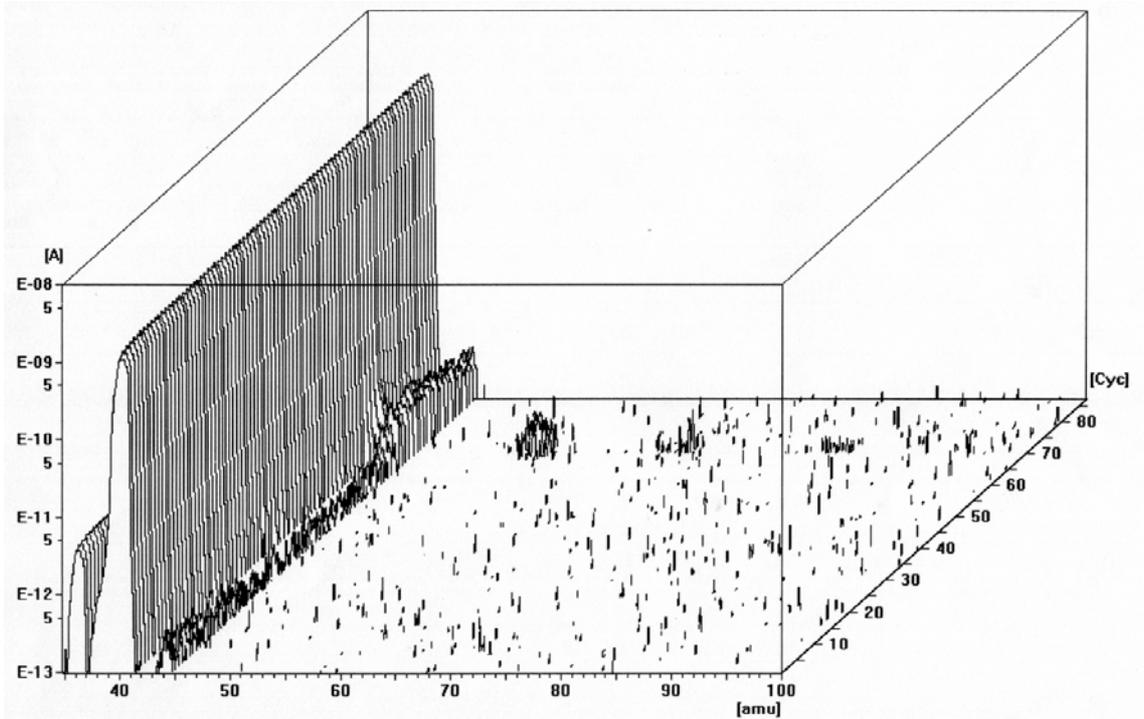
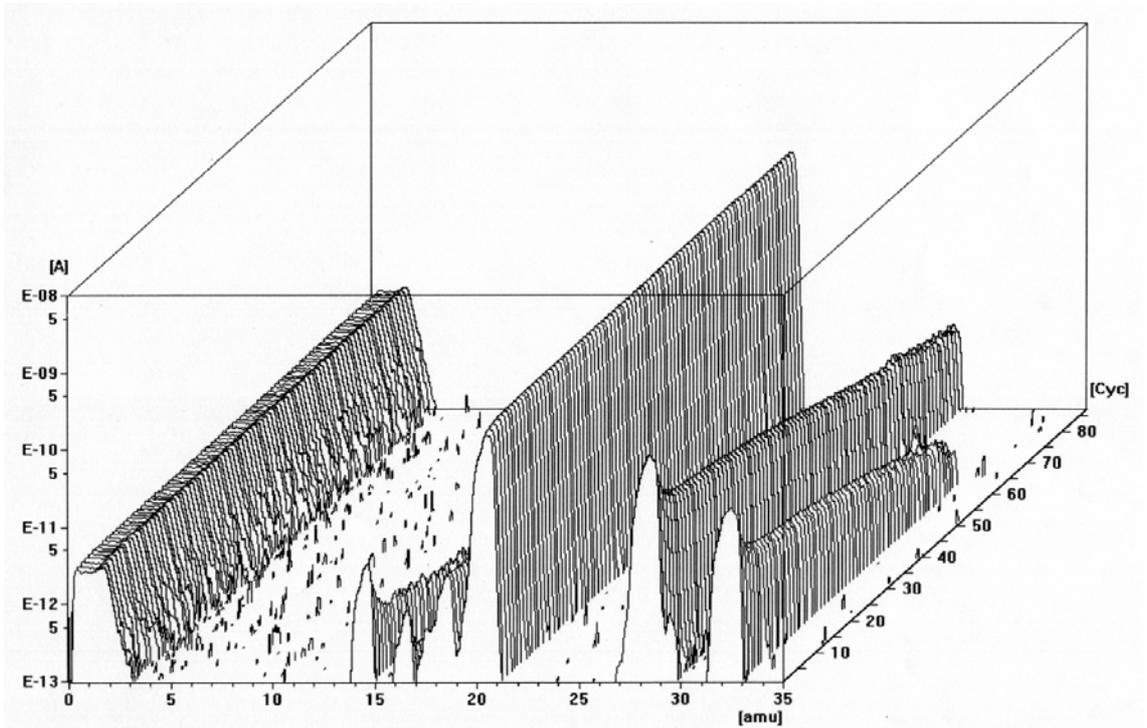


32%LDPE DEGRADADO 12 MESES

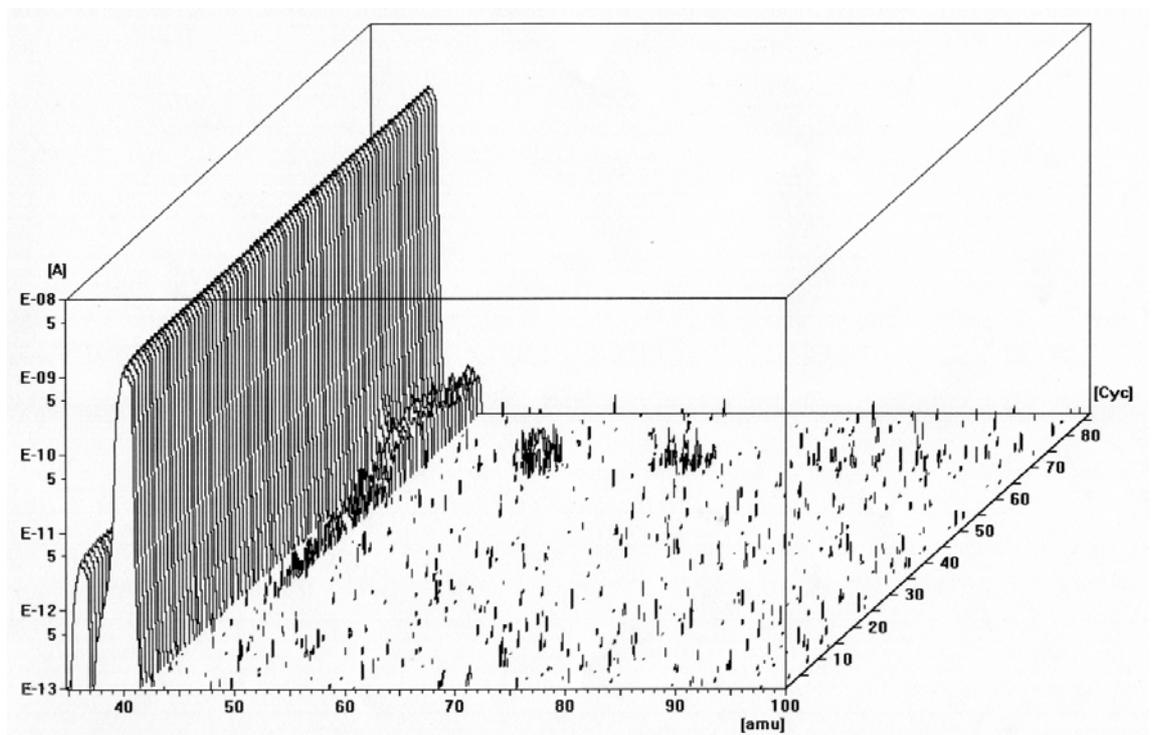
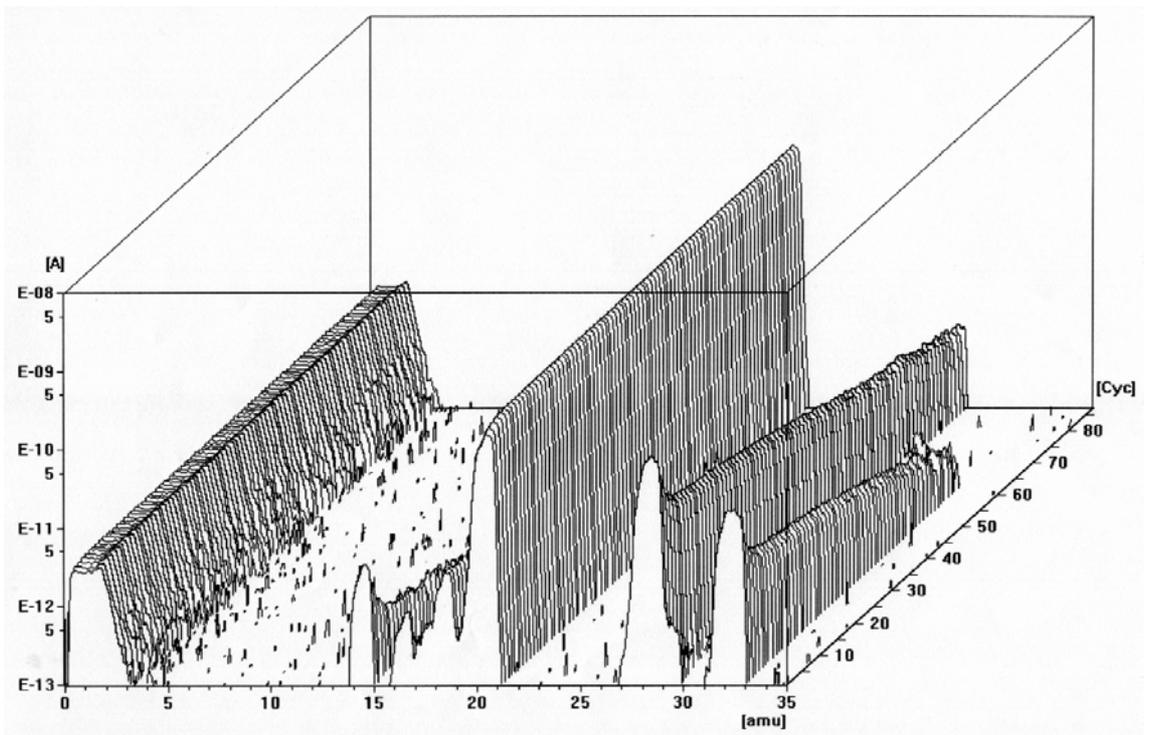
50% LDPE DEGRADADO 12 MESES



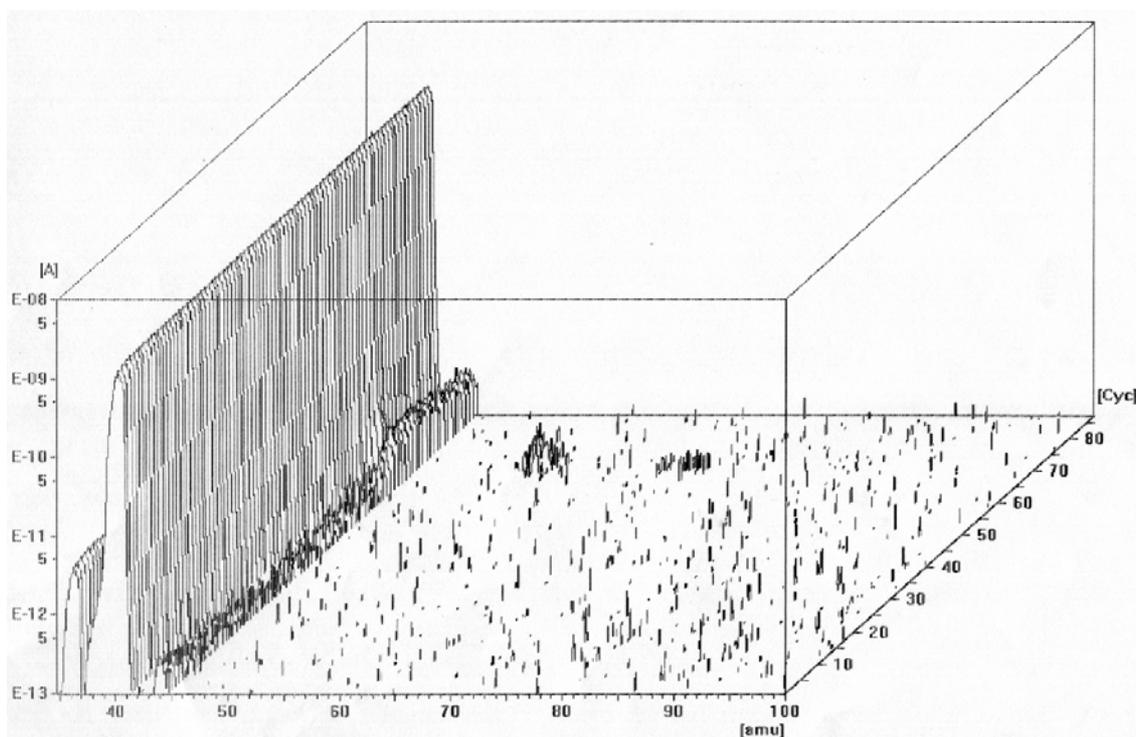
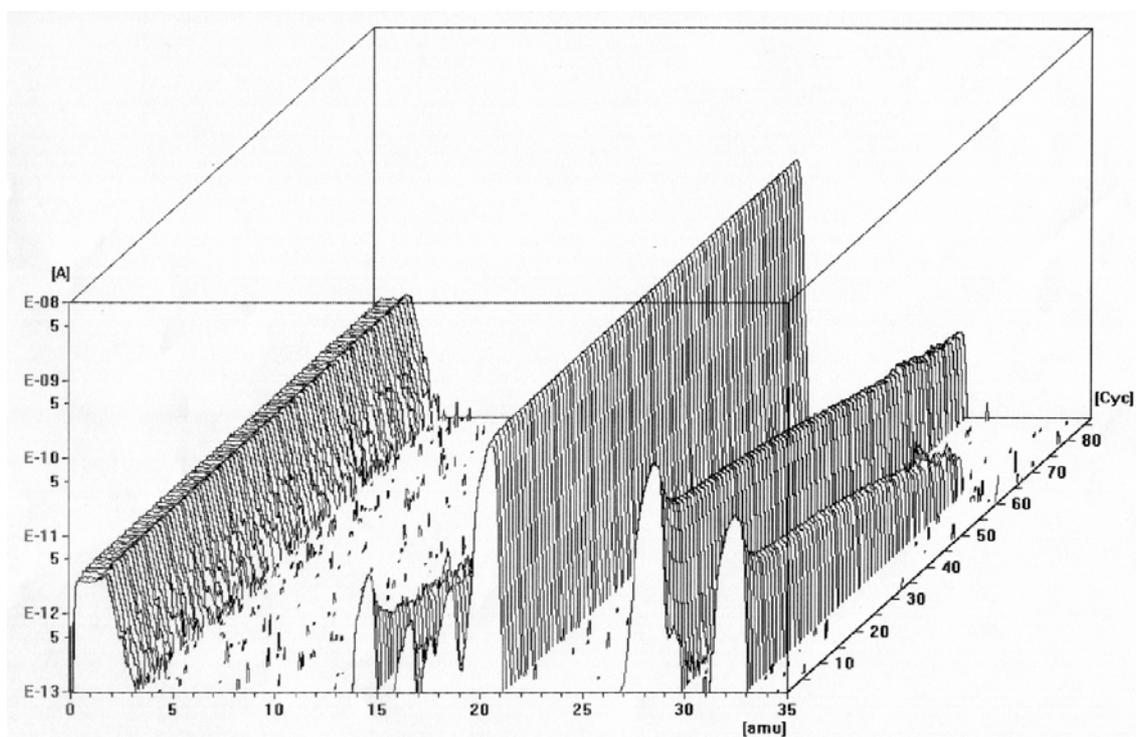
68% LDPE DEGRADADO 12 MESES

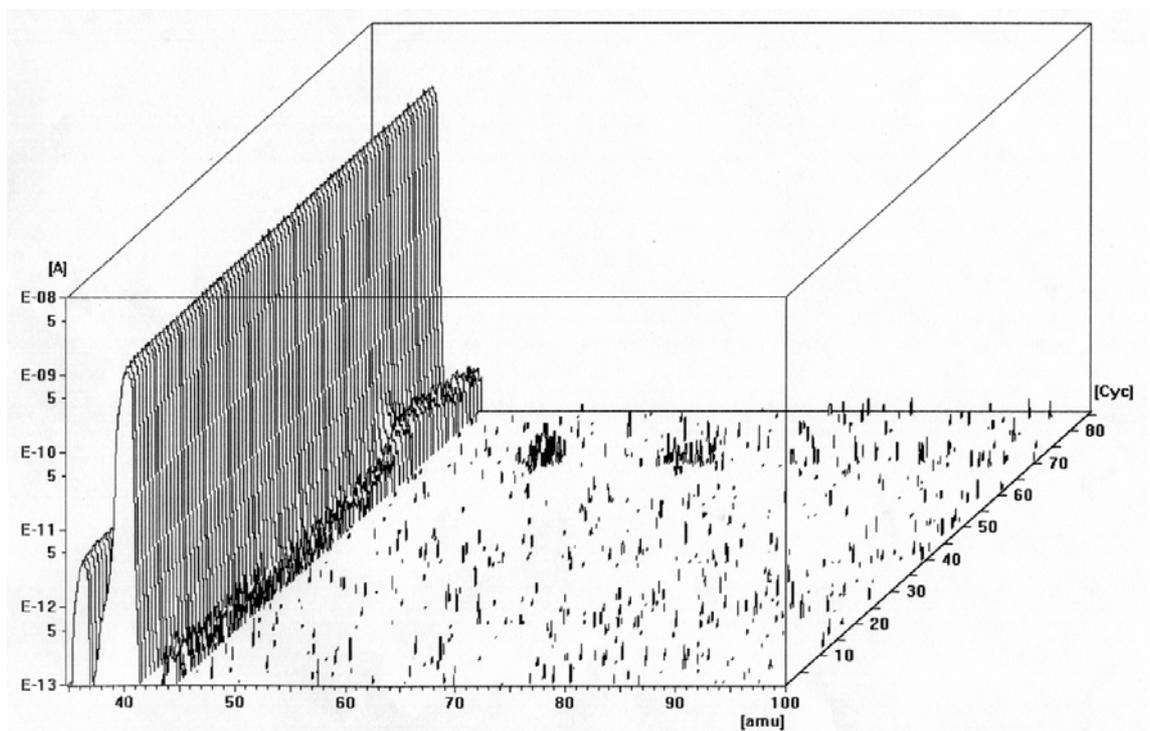
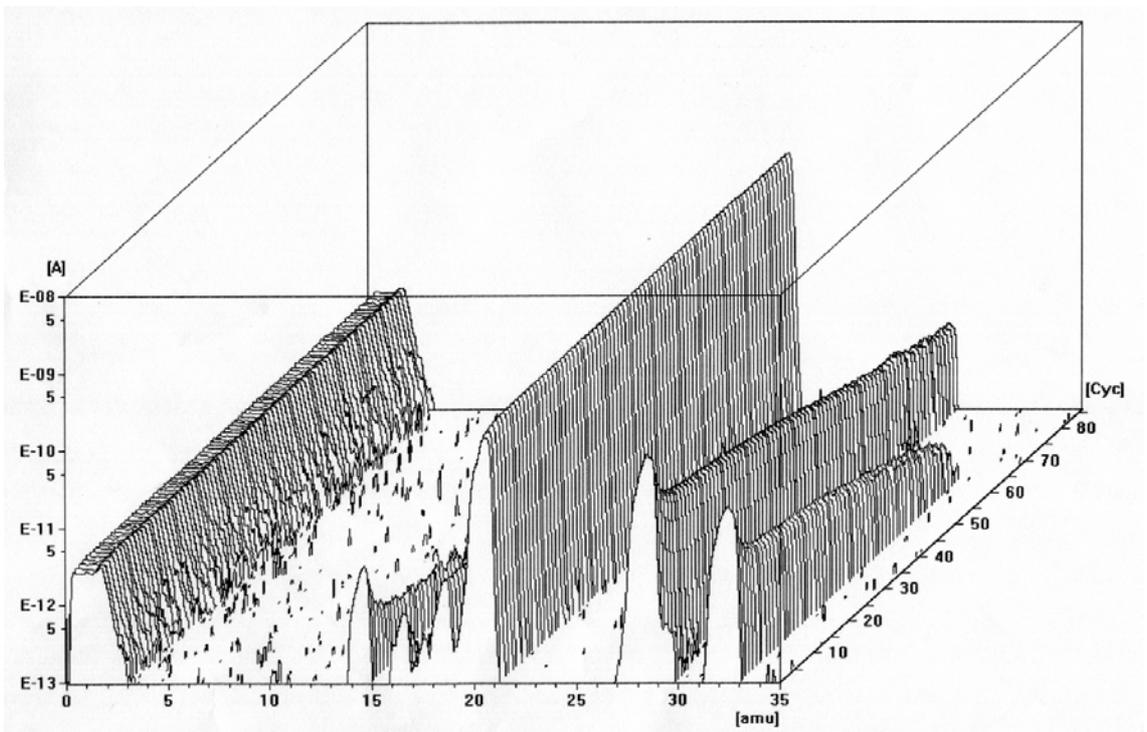
85% LDPE DEGRADADO 12 MESES

LDPE DEGRADADO 24 MESES

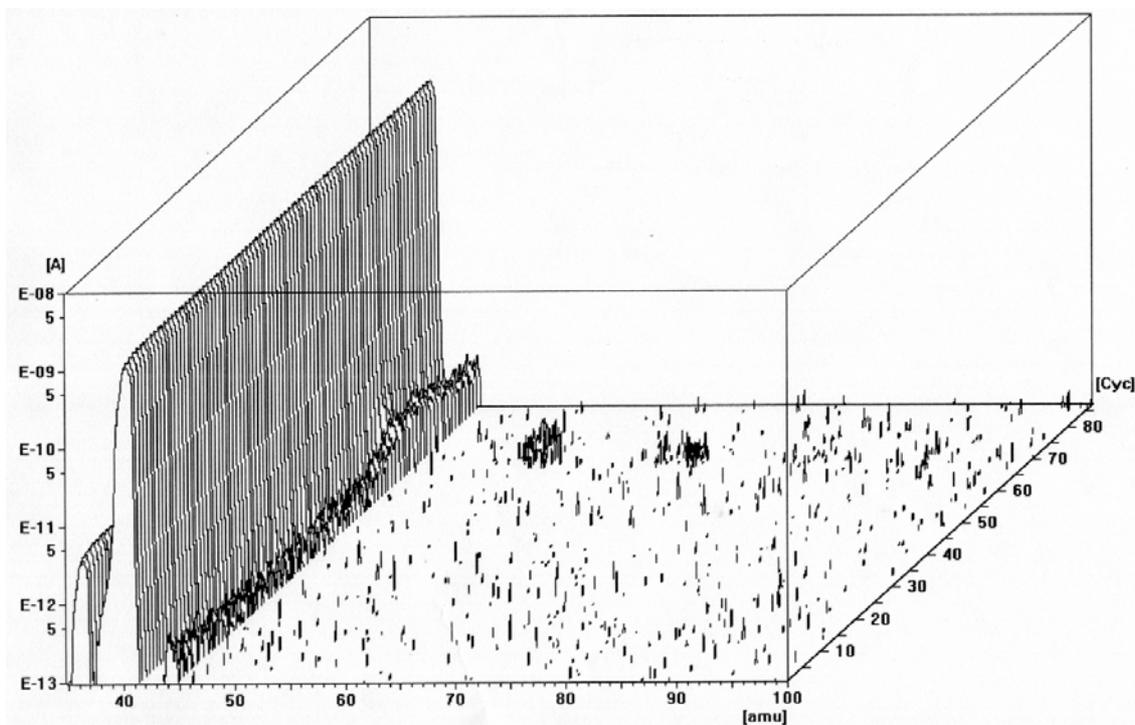
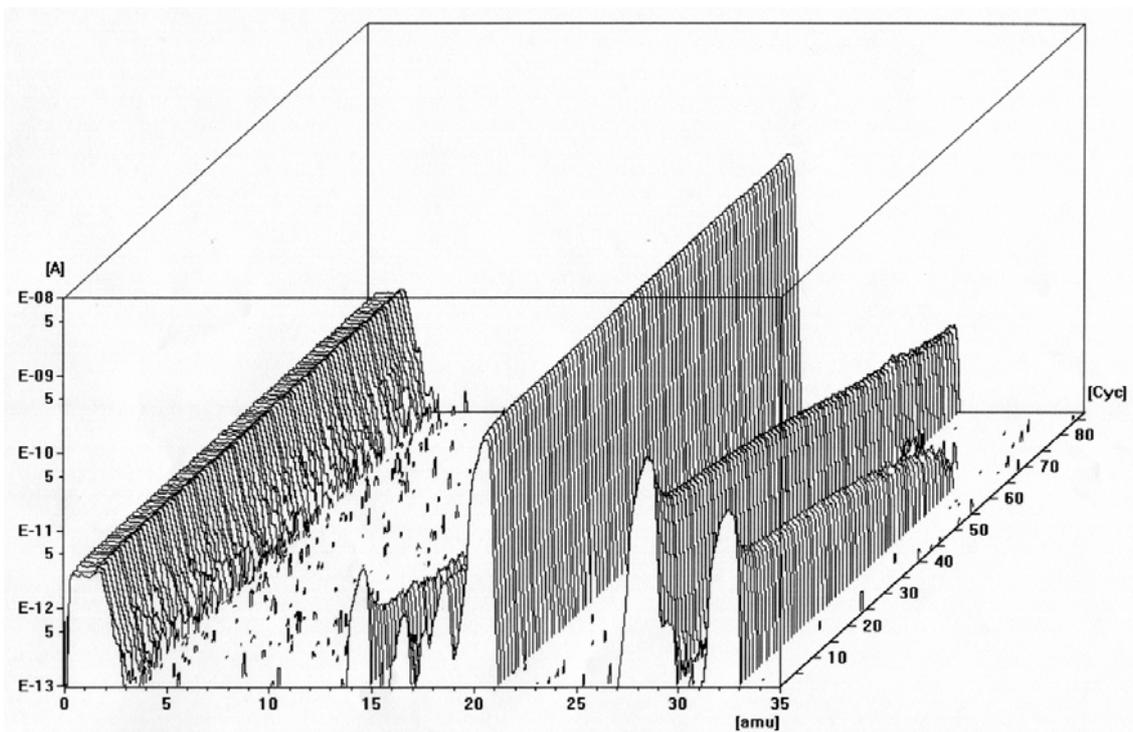


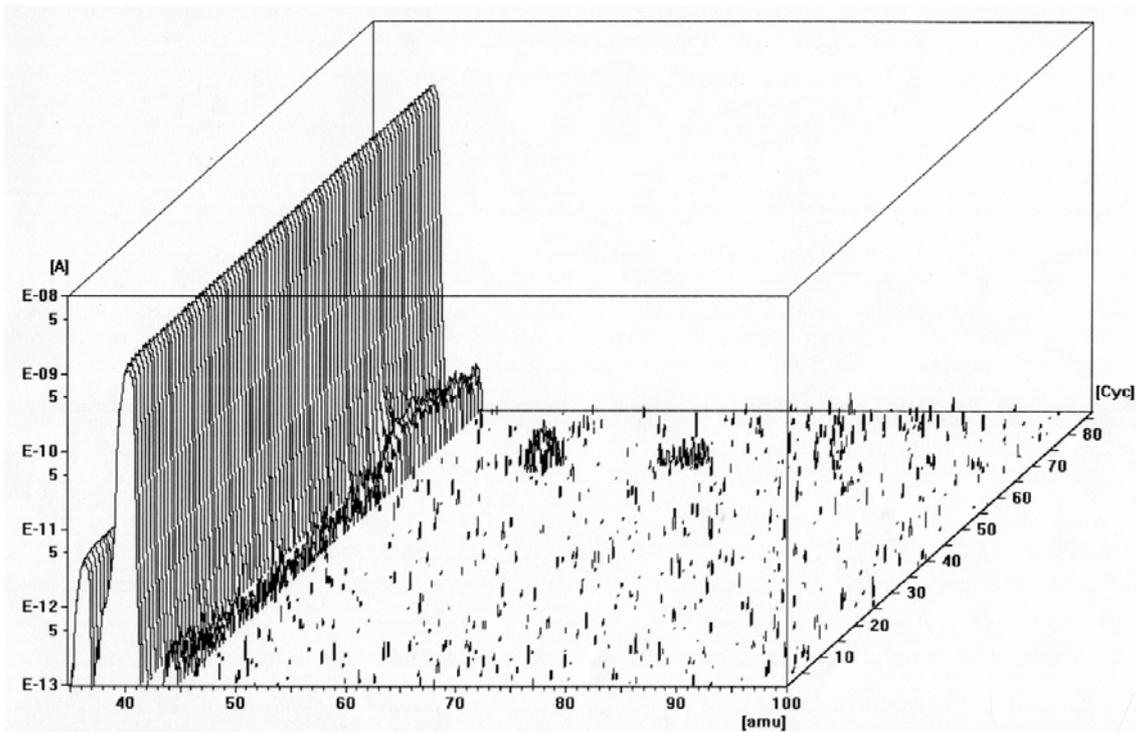
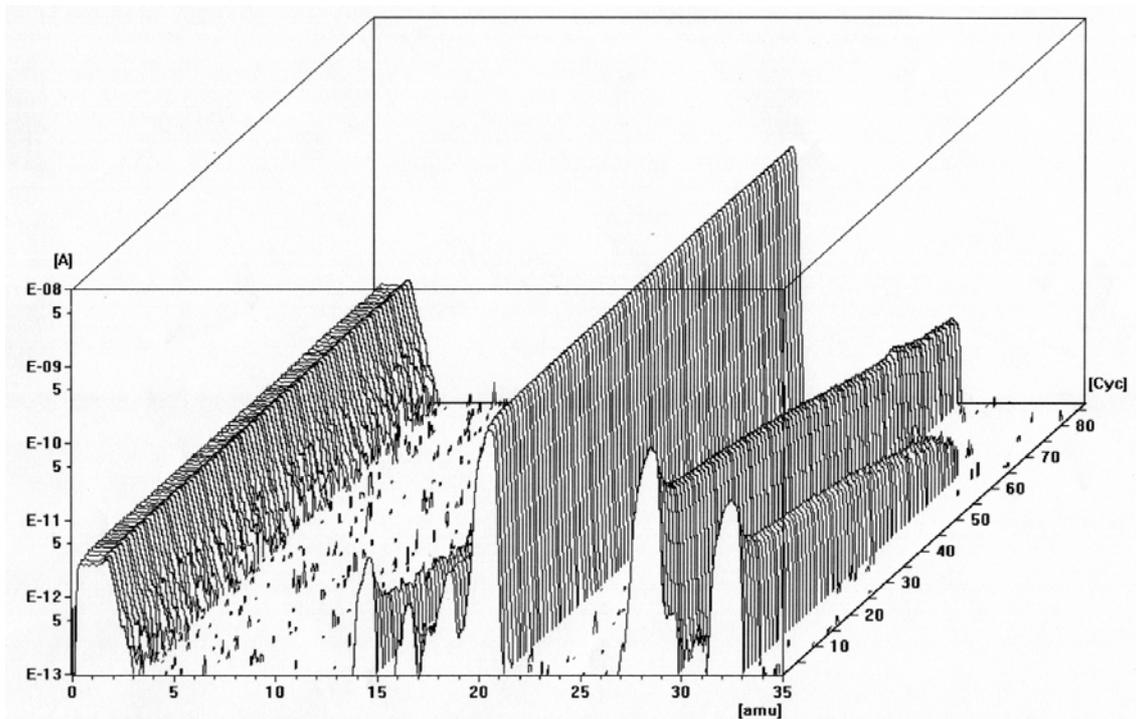
LLDPE DEGRADADO 24 MESES



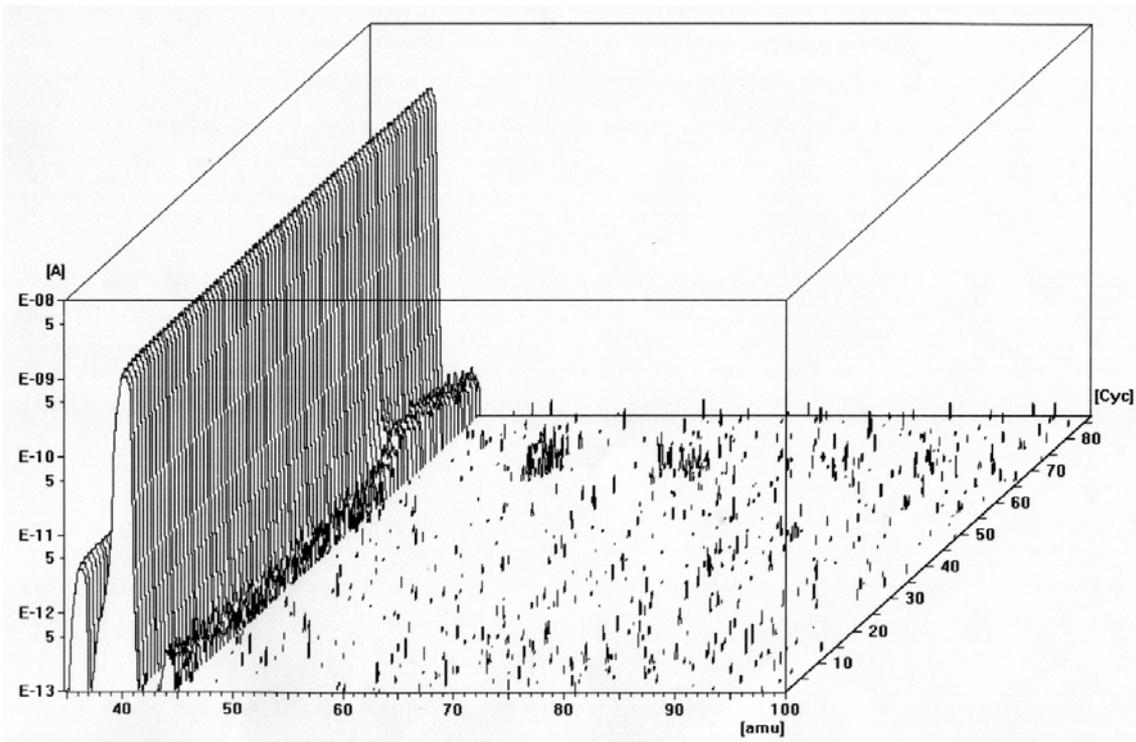
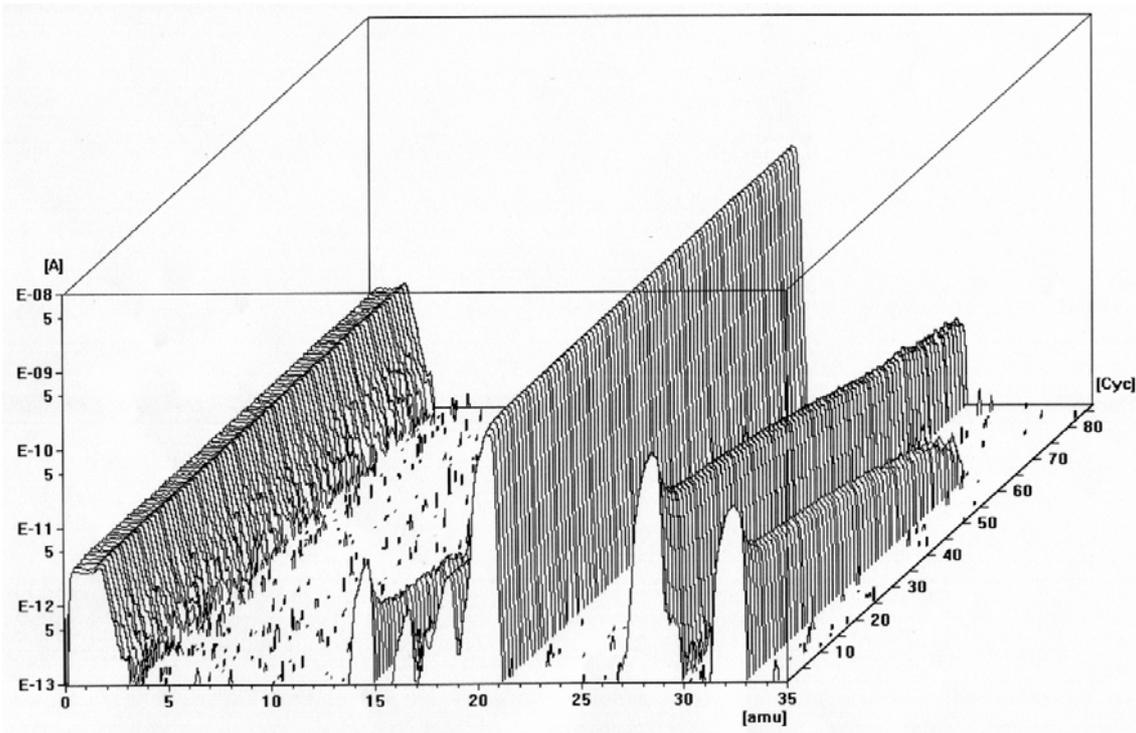
15% LDPE DEGRADADO 24 MESES

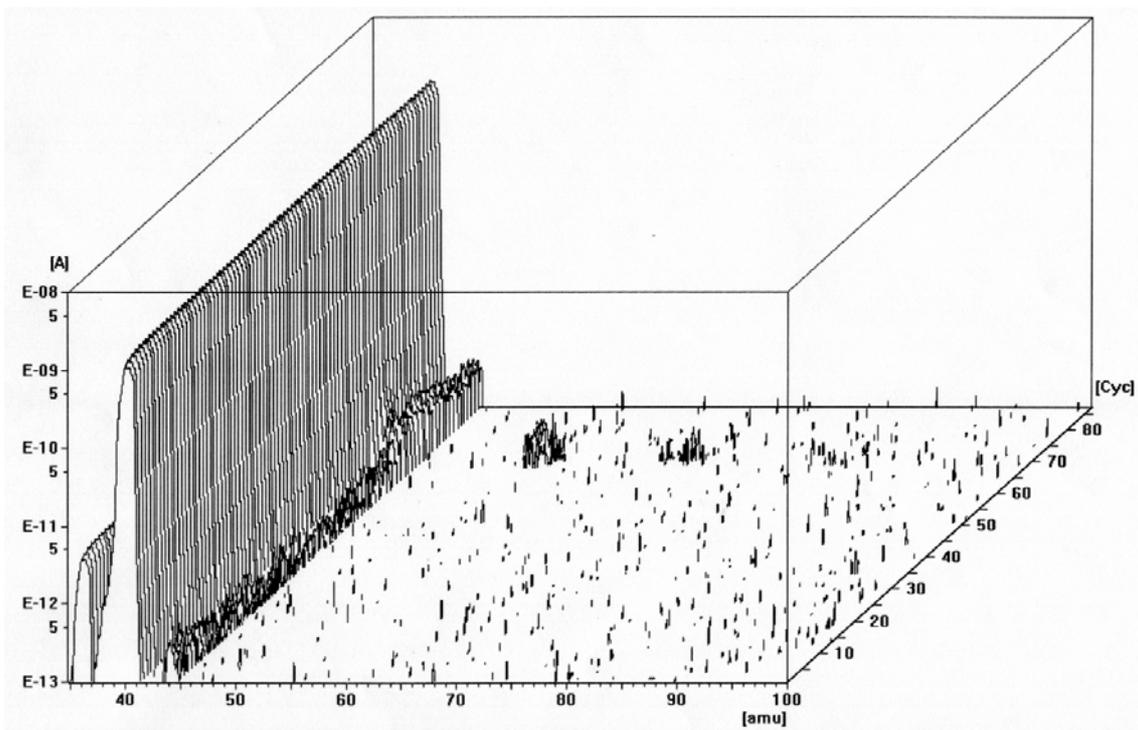
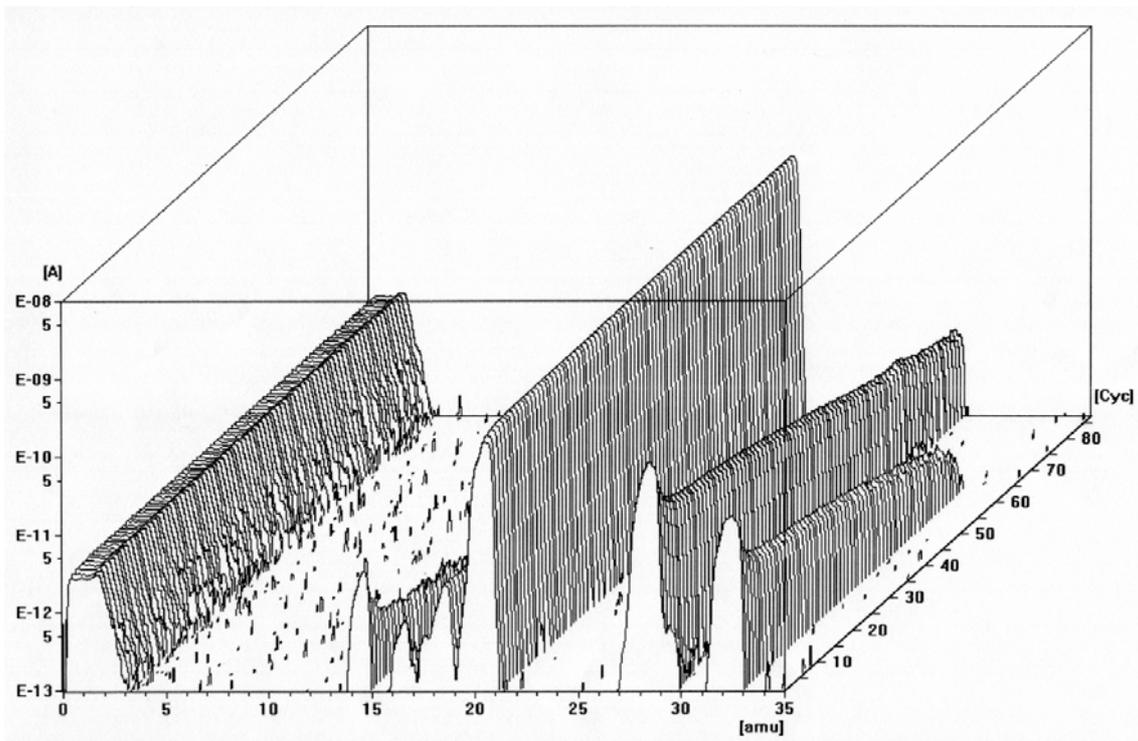
32% LDPE DEGRADADO 24 MESES



50% LDPE DEGRADADO 24 MESES

68% LDPE DEGRADADO 24 MESES



85% LDPE DEGRADADO 24 MESES

**5. RESULTADOS MECÁNICOS
DE LOS FILMS DE 200 MICRAS
DE ESPESOR**

DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ESPECTROS DE RELAJACIONES MECÁNICAS

Para presentar el comportamiento mecánico de los films de 200 micras de espesor se ha seguido el siguiente esquema:

En primer lugar se han detallado el análisis de los resultados obtenidos para las muestras sin degradar y las expuestas 12 y 24 meses, los cuales se han tomado como ejemplo para el seguimiento del proceso de envejecimiento.

En segundo lugar se ha realizado un estudio comparativo de todos los resultados obtenidos para todos los tiempos de degradación.

Por último se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento termomecánico-dinámico en función de la composición de la blenda para cada tiempo de exposición.

5.1 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

5.1.1 SIN DEGRADAR

El espectro de relajaciones mecánicas, representado en la figura 5.1, presenta las tres zonas de relajación α , β , y γ que son características de los polietilenos. En esta figura se representa el módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas en función de la temperatura. Dichas zonas de relajación aparecen en los rangos de temperatura que ya han sido descritos por muchos autores [17-26, 33, 37-38, 50, 56, 83-84, 87, 90-91, 94,113-114, 159]

La zona de relajación γ se presenta entre (-140 a -90°C). Esta relajación tiene valores pequeños de $\tan \delta$, por lo que en la figura 5.2 se realiza una ampliación de dicha zona en la que se observa su amplia distribución de tiempos de relajación. El módulo de almacenamiento E' , disminuye de forma continua en este rango de temperaturas. En la representación de los valores de E'' frente a la temperatura (figura 5.3) también se observa dicha relajación.

La relajación α es un pico prominente alrededor de 60°C en términos de $\tan \delta$ (fig. 5.1), mientras que la relajación β apenas queda definida, pues se trata de un pequeño codo entre las relajaciones γ y α , situado alrededor de -20°C. Sin embargo cuando se representa el módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (fig 5.3) la relajación más

prominente es la relajación β situada alrededor de -20°C y la relajación α aparece como un ligero hombro sobre 40°C , como ya han descrito otros autores (11, 13, 15, 17, 36, 37, 71, 73)

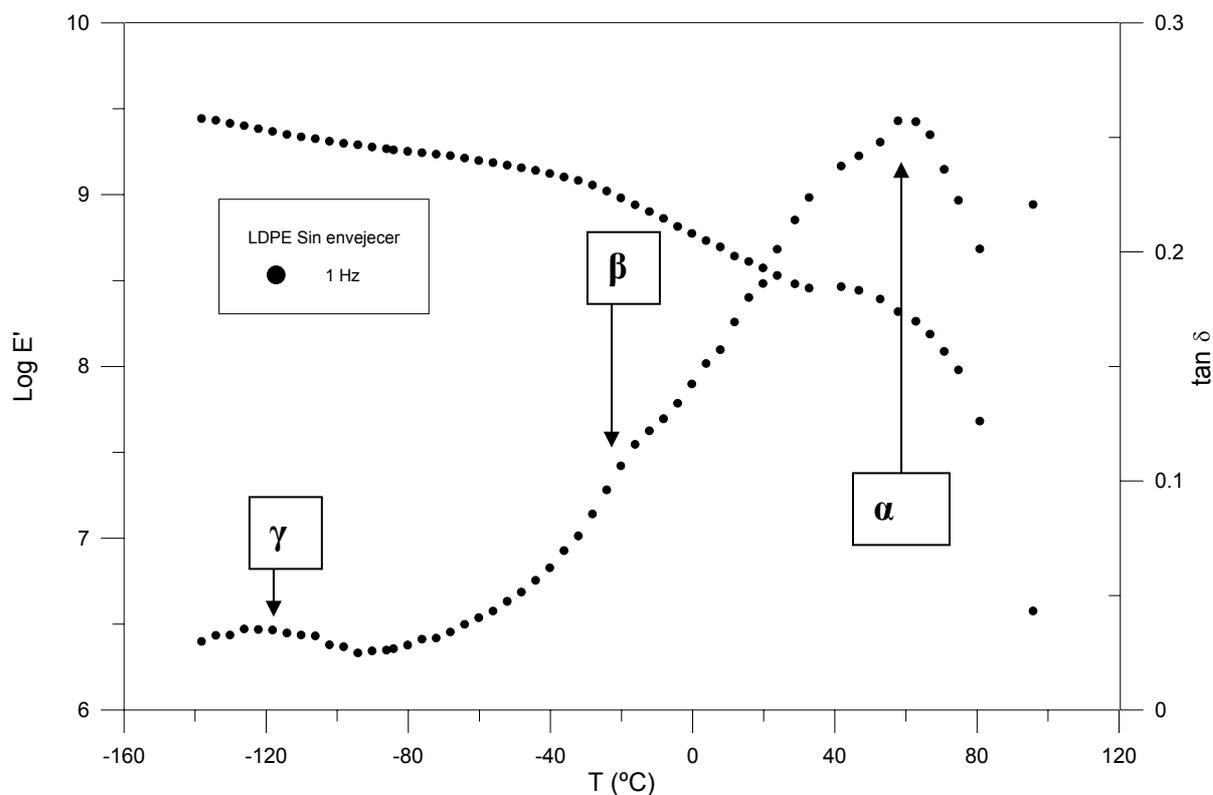


Figura 5.1 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

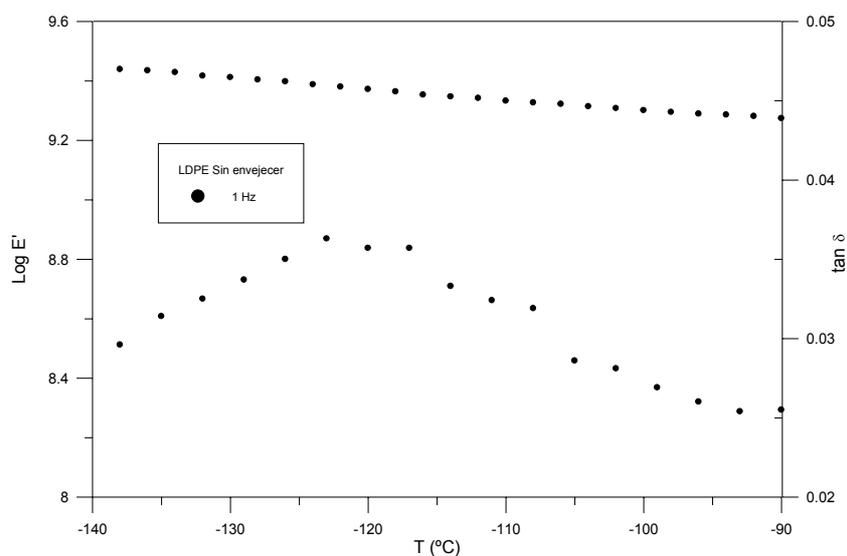


Figura 5.2. Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

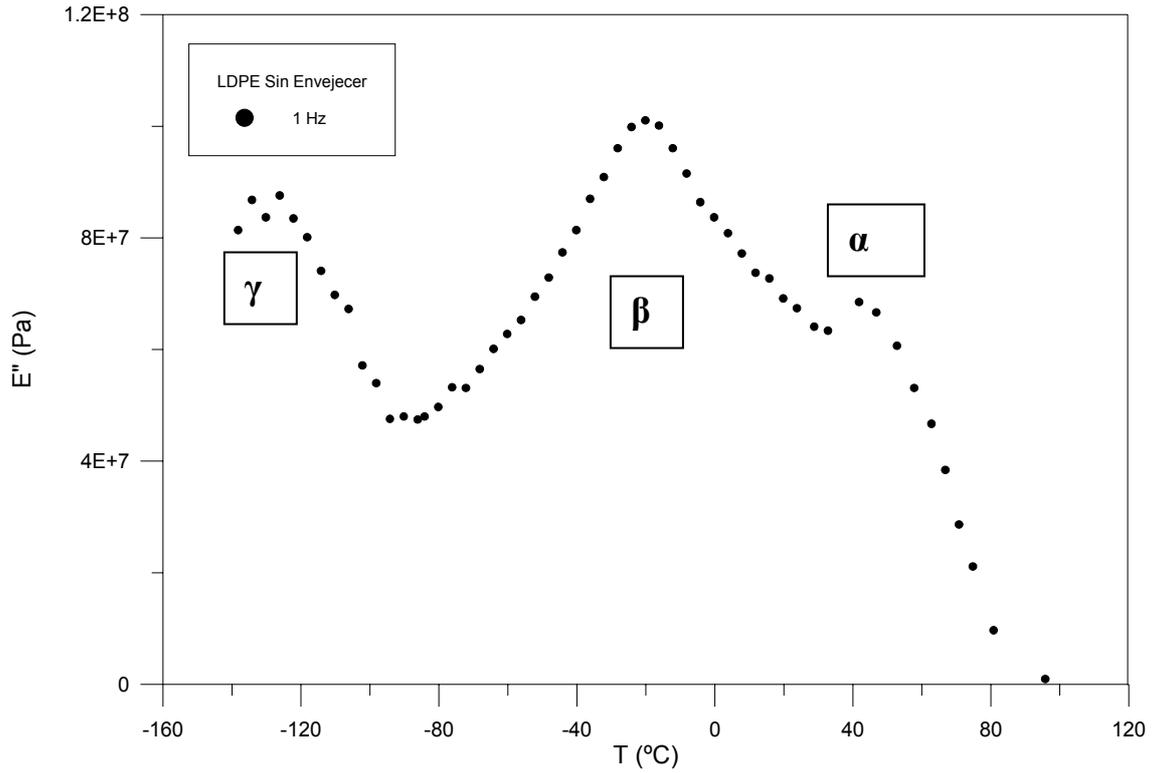


Figura 5.3 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

Los valores del módulo de pérdidas E'' se han ajustado al modelo de Fuoss – Kirkwood, tal como se observa en las figuras 5.4 y 5.5, cuyos parámetros calculados aparecen en la tabla 5.1:

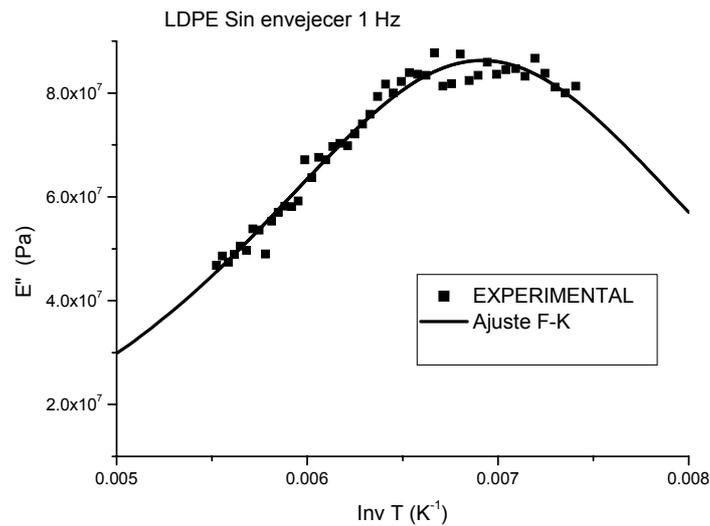


Figura 5.4. Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

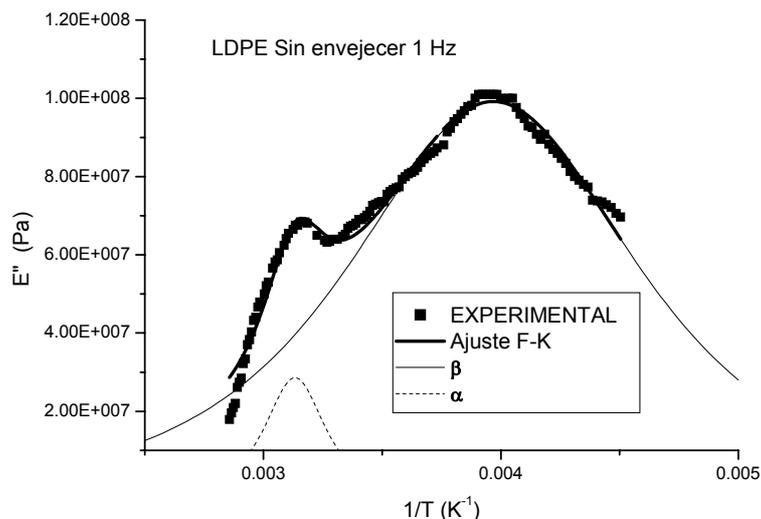


Figura 5.5 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 5.1 . Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LDPE sin degradar en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}(^{\circ}C)$
β	9,9	1879	252,2 / -21,0
α	2,9	9486	319,4 / 46,2
γ	8,6	899	144,6 / -128,6

5.1.2 EXPUESTO 12 MESES

Se pueden distinguir de nuevo las tres zonas de relajación a partir de la representación de la $\tan\delta$ frente a la temperatura (figura 5.6). La relajación γ sigue teniendo valores muy pequeños frente a la relajación α por lo que se debe ampliar el rango de temperaturas entre -140 y $-90^{\circ}C$ para poderlo observar (figura 5.7). La caída de los valores de E' es lineal en esta zona.

La zona α se observa claramente en la figura 5.6 para valores de $60^{\circ}C$, mientras que la zona β se adivina en la zona intermedia. En la representación del módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (figura 5.8) se presenta claramente la relajación β en la zona intermedia de temperaturas. Se observa ya una cierta evolución respecto el LDPE sin degradar.

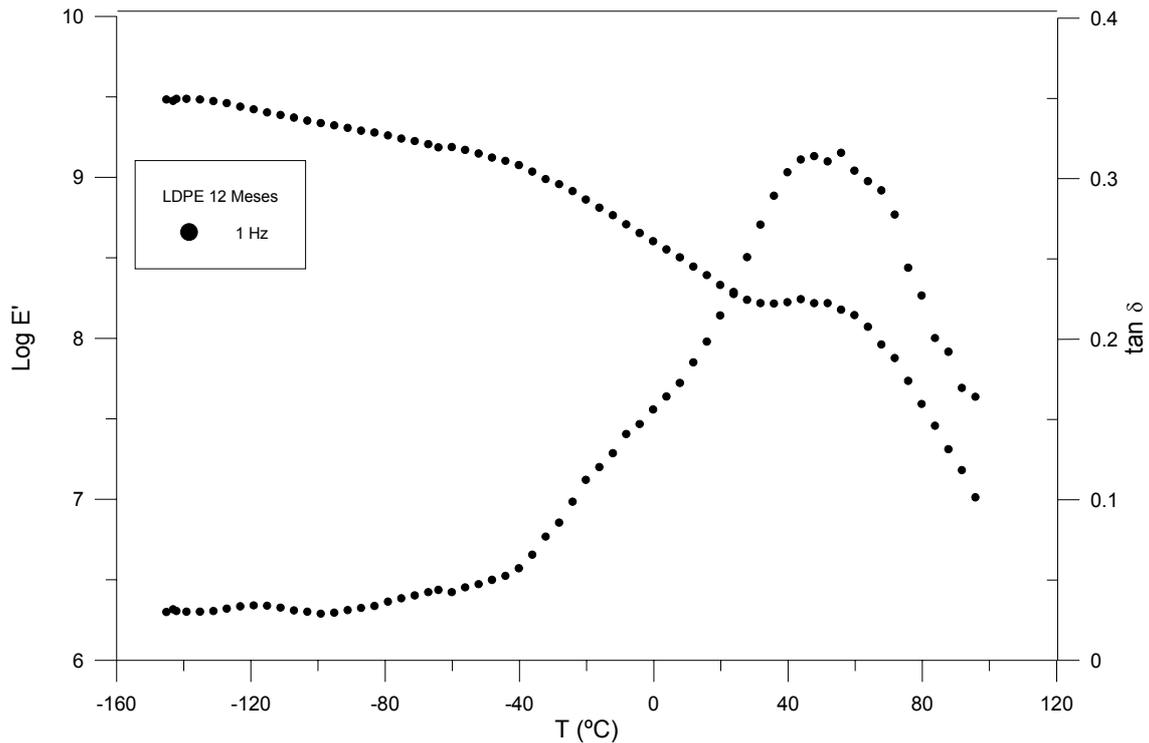


Figura 5.6 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

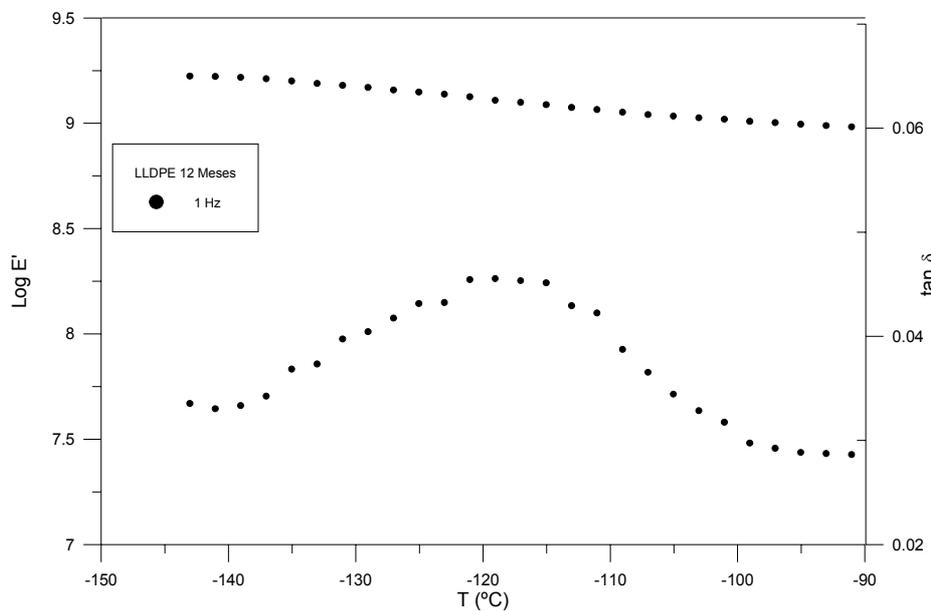


Figura 5.7 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

Por el método de deconvolución de Charlesworth se han determinado los rangos de temperatura de cada zona de relajación (figuras 5.9 y 5.10), un parámetro conjunto que incluye la energía de activación y el parámetro de Fuoss-Kirwood propiamente dicho así

como los máximos de las temperaturas a los que se presentan cada relajación se exponen en la tabla 5.2.

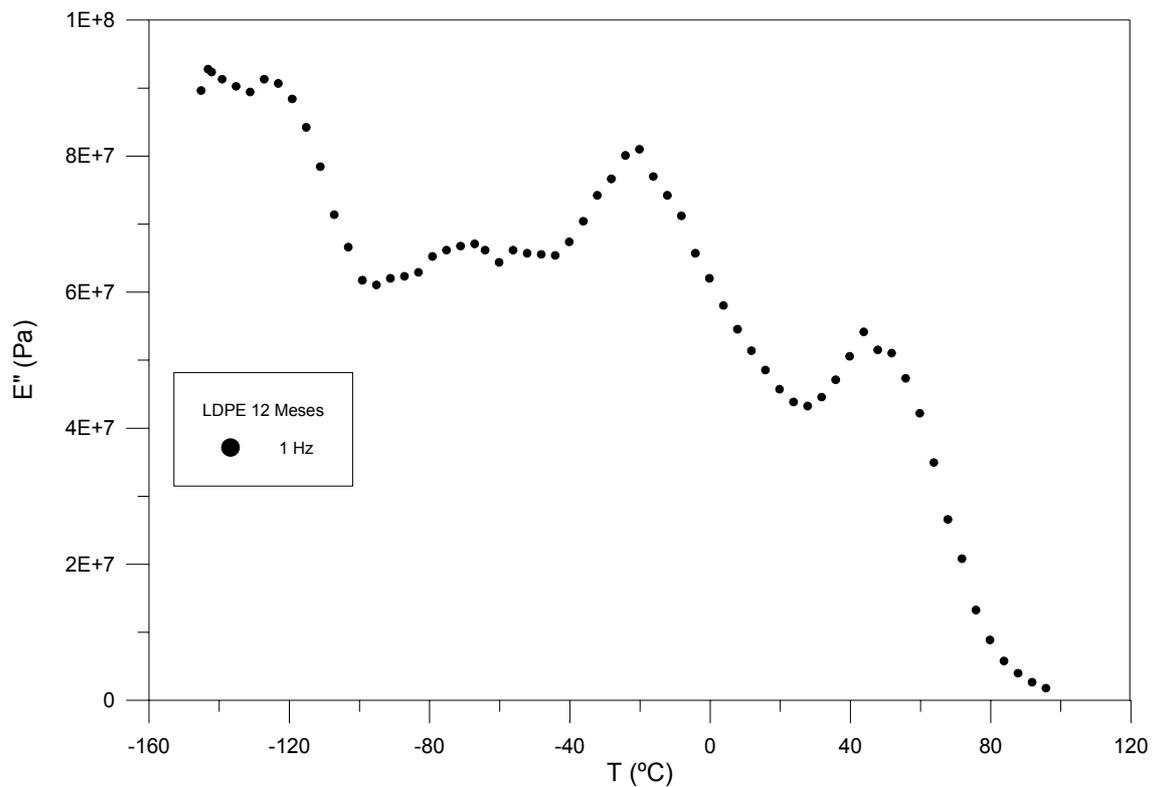


Figura 5.8 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

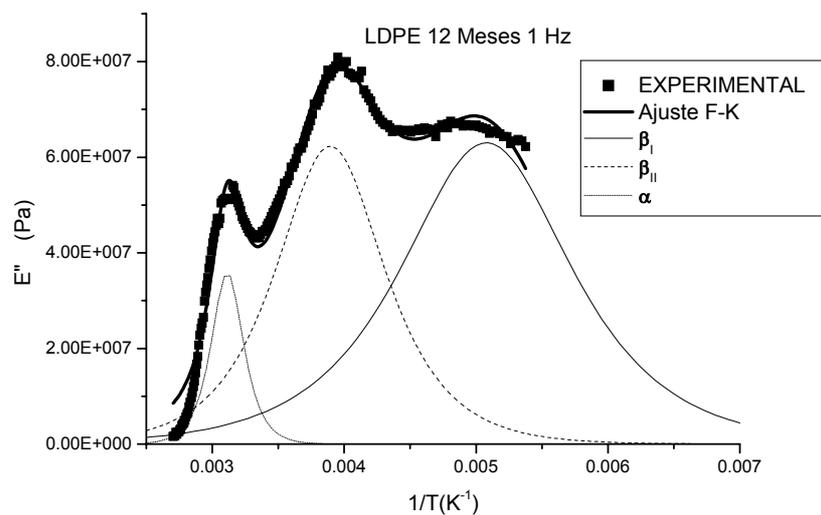


Figura 5.9 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

El análisis de los resultados obtenidos lleva a la conclusión de que entre las relajaciones γ y β aparece una nueva relajación a la temperatura de -76°C por efecto de la degradación. Esta relajación ya ha sido observada para polietilenos con aditivos biodegradables y sometidos a ensayos de biodegradación [173-176].

Por tanto en la zona β se ha descompuesto en dos relajaciones. La denominada β_I asociada a los efectos de la relajación y la relajación β_{II} cuyo origen ya ha sido comentado en las muestras sin degradar.

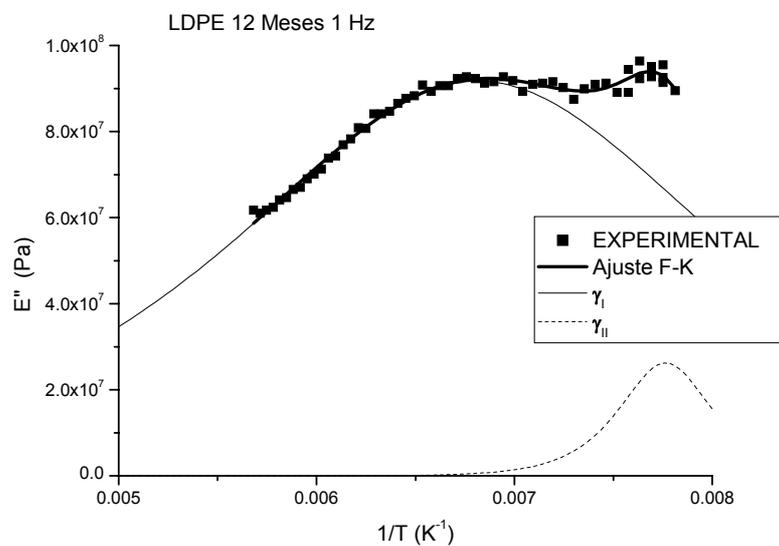


Figura 5.10 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.2 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LDPE 12 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}(^{\circ}C)$
β_I	6,3	1743	196,9 / -76,3
β_{II}	6,2	2716	256,8 / -16,4
α	3,6	9182	321 / 47,8
γ_I	9,2	897	146,7 / -126,5
γ_{II}	2,6	4736	128,8 / -144,4

5.1.3 EXPUESTO 24 MESES

Las medidas dinámico-mecánicas realizadas muestran la existencia, al igual que en los casos anteriores, de las tres zonas de relajación α , β y γ , como se pueden observar en las figuras 5.11, 5.12 y 5.13. A bajas temperaturas (-140 a -90°C), en la zona de relajación γ , se observa una caída lineal de E' , así como una amplia distribución de tiempos de relajación que caracteriza dicha zona en términos de $\tan \delta$.

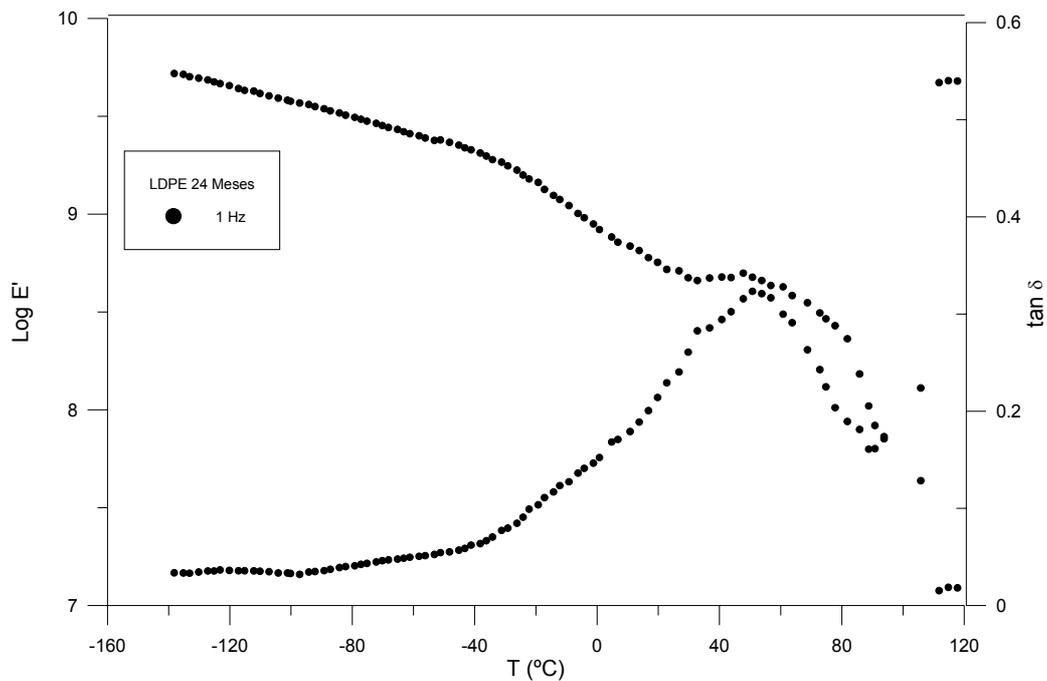


Figura 5.11 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

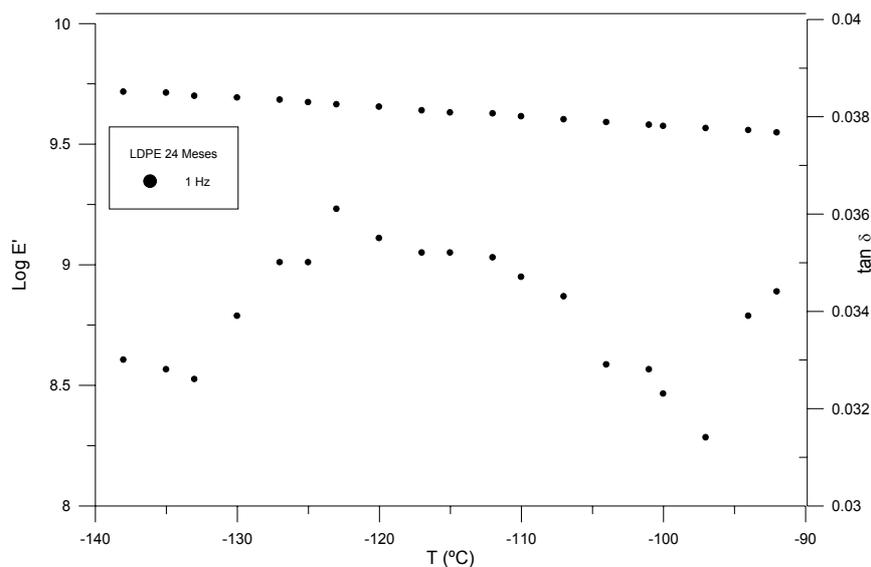


Figura 5.12 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz, en la zona γ

En la zona β (-90 y 20°C) se observan de nuevo las dos relajaciones que ya aparecían en la muestra degradada 12 meses. La relajación asociada a la degradación β_I aparece a -77,9 °C y la β_{II} se observa desplazada hacia temperaturas mayores que en los casos anteriores. La zona α (20 a 70°C) se caracteriza por un único pico que se presenta a la temperatura de 49 °C.

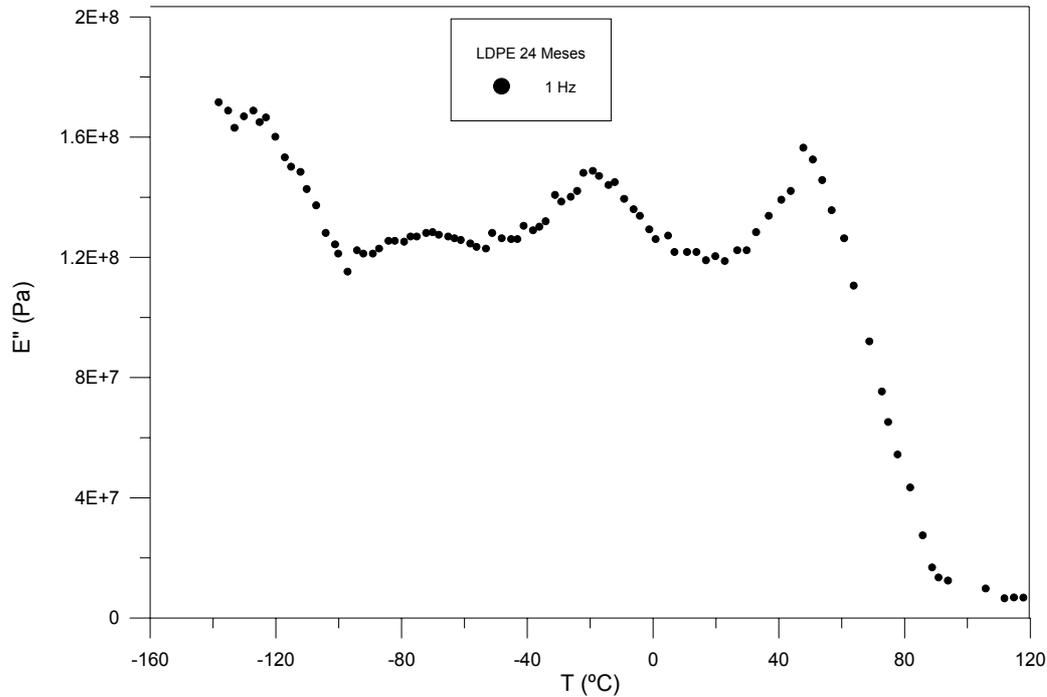


Figura 5.13 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

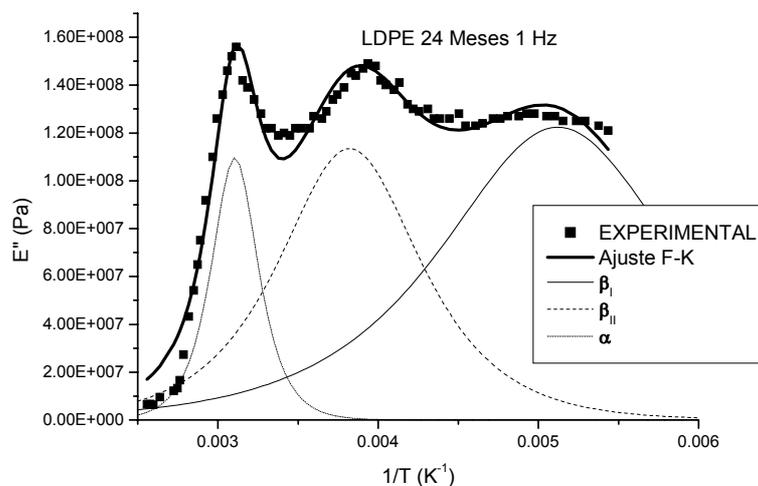


Figura 5.14 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

También en este caso la relajación γ se puede interpretar como la suma de dos relajaciones superpuestas γ_I y γ_{II} que presentan picos a las temperaturas indicadas en la tabla 5.3

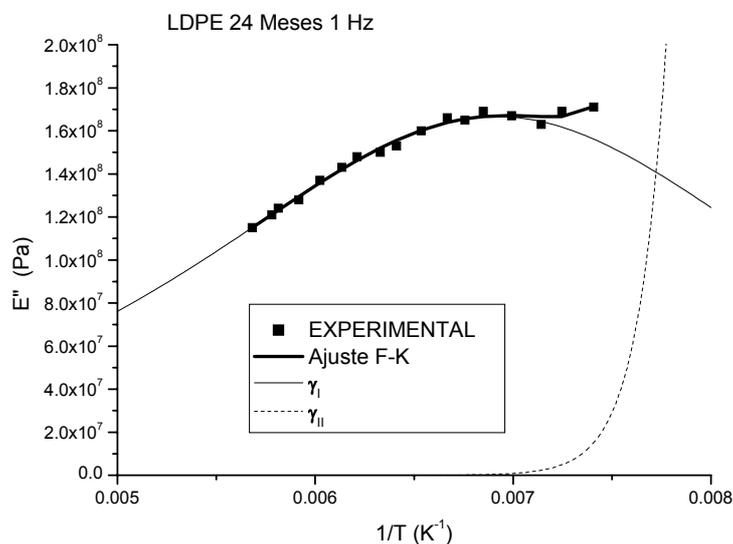


Figura 5.15 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.3 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LDPE 24 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}(^{\circ}C)$
β_I	12,2	1544	195,3 / -77,9
β_{II}	11,3	2542	261,6 / -11,6
α	11,0	7684	322,0 / 48,8
γ_I	16,7	741	144,6 / -128,6
γ_{II}	101,0.	7080	123,5 / -149,7

5.1.4 RESULTADOS LDPE SEGÚN TIEMPOS DE EXPOSICIÓN

El estudio comparativo de los resultados mecánicos obtenidos con el DMTA para las distintas muestras de LDPE de 200 micras de espesor, con tiempos de degradación de 0, 12, 16, 20 y 24 meses se muestran en las figuras 5.16, 5.17, 5.18, 5.19 y en la tabla 5.4.

En la figura 5.16 se ha representado el módulo de almacenamiento E' para todo el rango de temperaturas estudiado.

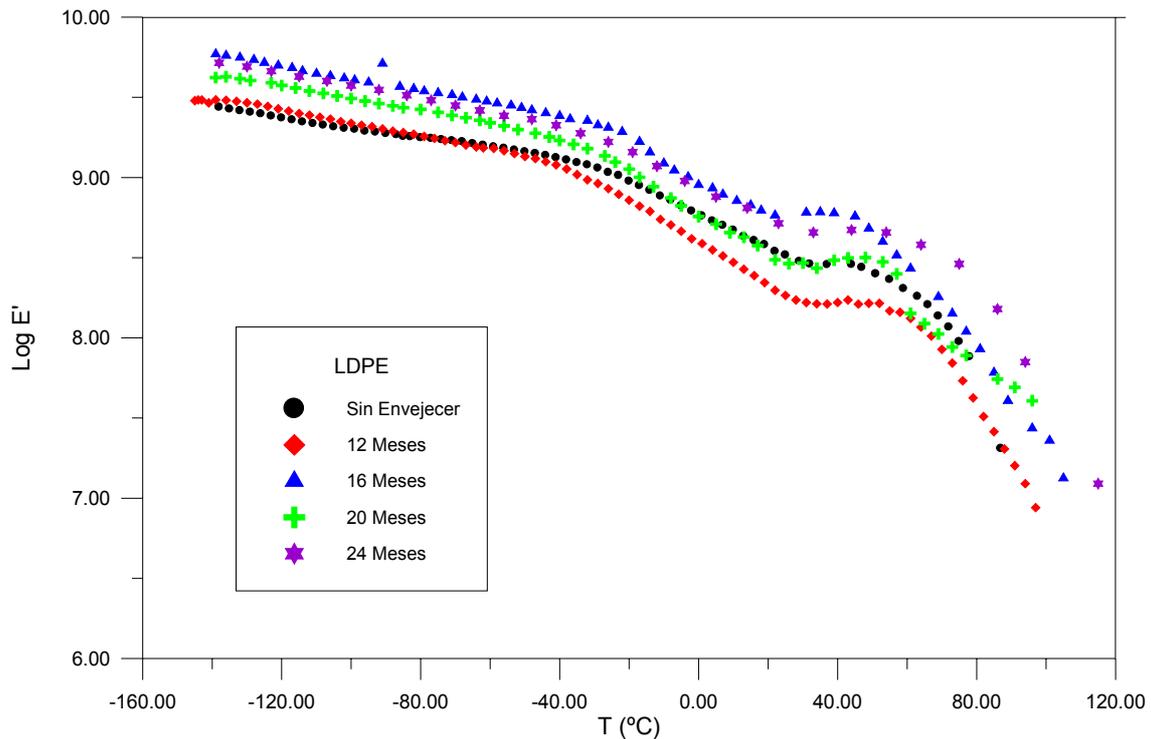


Figura 5.16 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LDPE con diferentes tiempos de degradación.

En ella se observan cambios que son más significativos al aumentar el tiempo de exposición. Así:

En la zona de bajas temperaturas (-140 a -40 °C), el módulo aumenta con el tiempo de exposición. Esto indica un aumento de la rigidez del material como consecuencia de la fotodegradación [115]. Sin embargo, para tiempos de exposición próximos a los dos años, el módulo empieza a disminuir. Este hecho indica que, para tiempos de exposición más largos, el material pierde la rigidez, como consecuencia de la probable destrucción de parte de la estructura cristalina por efecto de la degradación como ya indicaban los resultados calorimétricos.

En la zona comprendida entre las temperaturas de -20 y 30°C, se observa que la pendiente de la muestra no envejecida es menor que la correspondiente a las muestras envejecidas. Se pone así de manifiesto que la degradación afecta también a esta zona, como consecuencia de las modificaciones o reorganizaciones estructurales que se producen por la ruptura de las cadenas moleculares que forman la fase amorfa o incluso las cadenas que forman la fase cristalina si se consideran los tiempos de exposición mayores.

Entre los 30° y 60°C, se presenta una meseta en todas las muestras como preámbulo a la disminución brusca del módulo.

En la figura 5.17 se representa la tangente de pérdidas en función de la temperatura para las distintas muestras degradadas del LDPE. El espectro de relajaciones muestra las zonas de relajación γ , β y α en orden de temperaturas creciente característico de todos los polietilenos. En el rango de temperaturas más bajas se observa la zona de relajación γ , esta relajación presenta valores para la tangente de pérdidas muy pequeños, por lo que ha sido convenientemente ampliada en la figura 5.18.

En la figura 5.17 la relajación β se observa como un codo solapado la relajación α por lo que es muy difícil de analizar. Sin embargo, la relajación α es claramente visible para todas las muestras. El pico de la relajación α se desplaza hacia menores temperaturas al aumentar el envejecimiento, diferenciándose claramente la muestra sin degradar de aquellas que se encuentran degradadas.

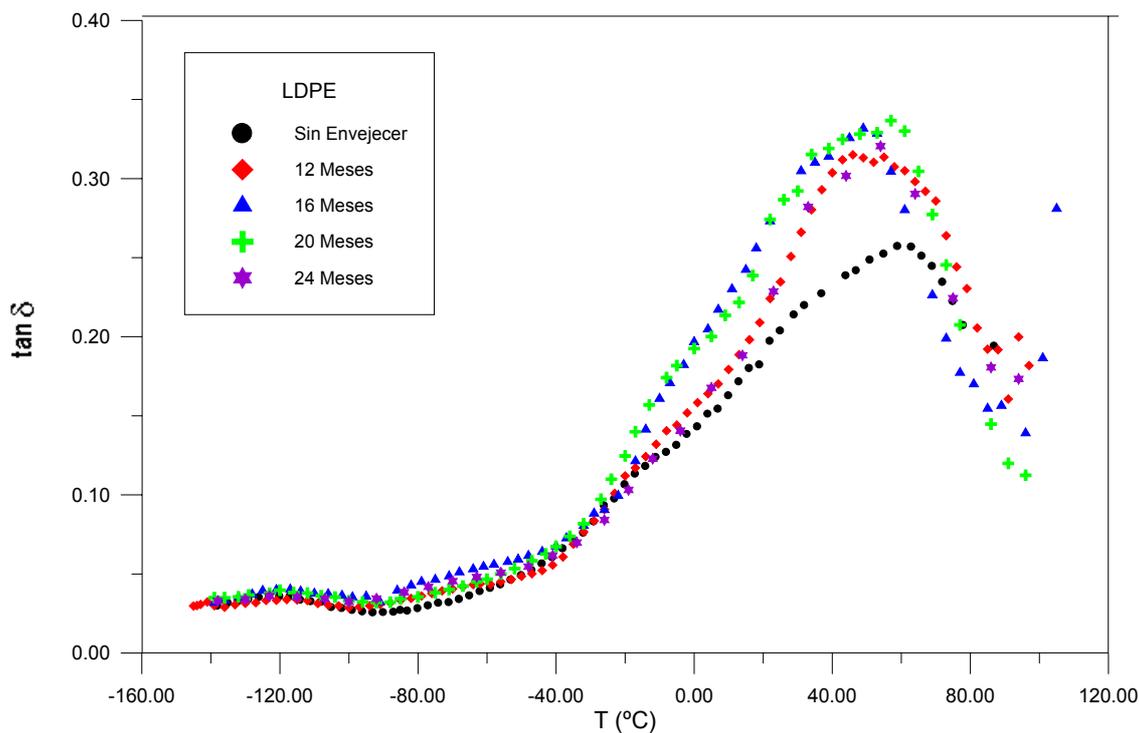


Figura 5.17. Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LDPE con diferentes tiempos de degradación.

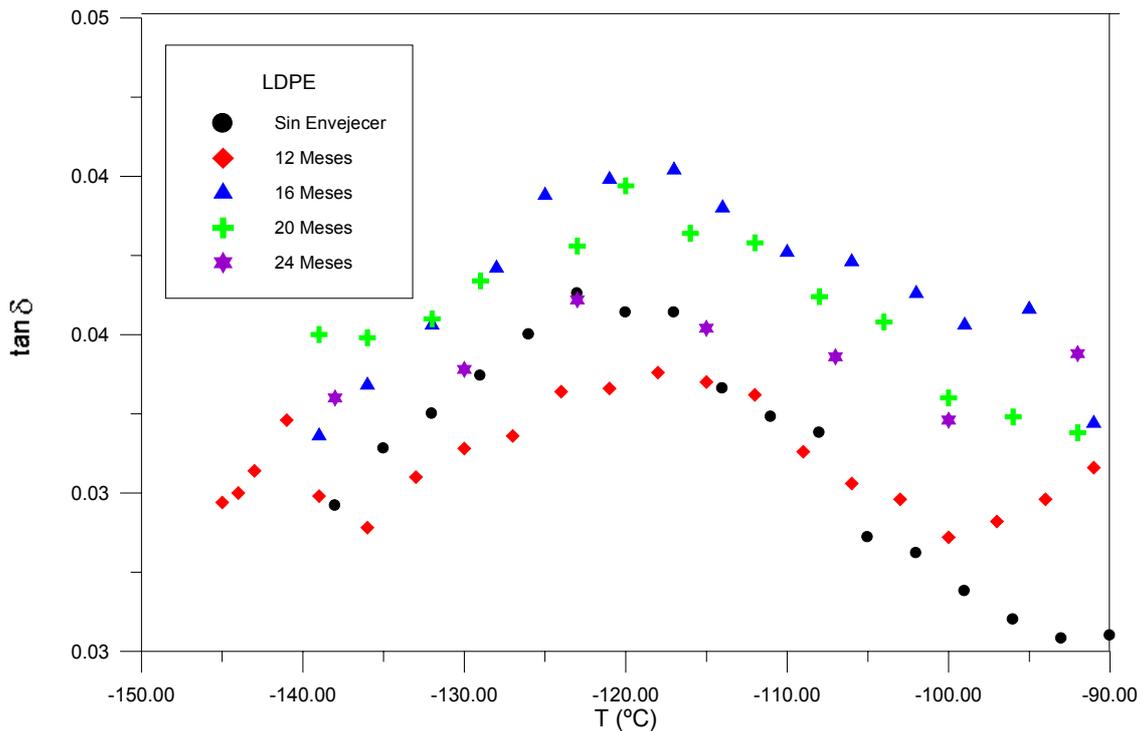


Figura 5.18. Ampliación de la zona γ de la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LDPE con diferentes tiempos de degradación.

En la figura 5.19 se ha representado el módulo de pérdidas respecto la temperatura. En primer lugar hay que destacar que en esta figura la relajación más prominente es la relajación β que en este trabajo se denomina β_{II} , mientras que la relajación α se presenta como un hombro solapado esta relajación. Esta relajación β_{II} se observa en el intervalo de -40 a 0°C y su forma parece similar en todos los casos.

Las mayores diferencias entre la muestra degradada y la muestra sin degradar se observan en la zona de transición entre las relajaciones γ y β . A medida que aumenta el tiempo de exposición aparece una nueva relajación β_I , situada entre -80 y -40°C , claramente diferenciada de la relajación principal. Esta relajación, que solamente se presenta en las muestras sometidas a distintos tiempos de exposición, ya ha sido observada en polietilenos de baja densidad aditivados con materiales biodegradables y sometidos a distintos tiempos de degradación en tierra [173-176]. Se trata por tanto de una característica común a todos los polietilenos sometidos a distintos modos de degradación, probablemente debido a la ruptura de cadenas moleculares que forman la fase amorfa o la zona interlamelar [56].

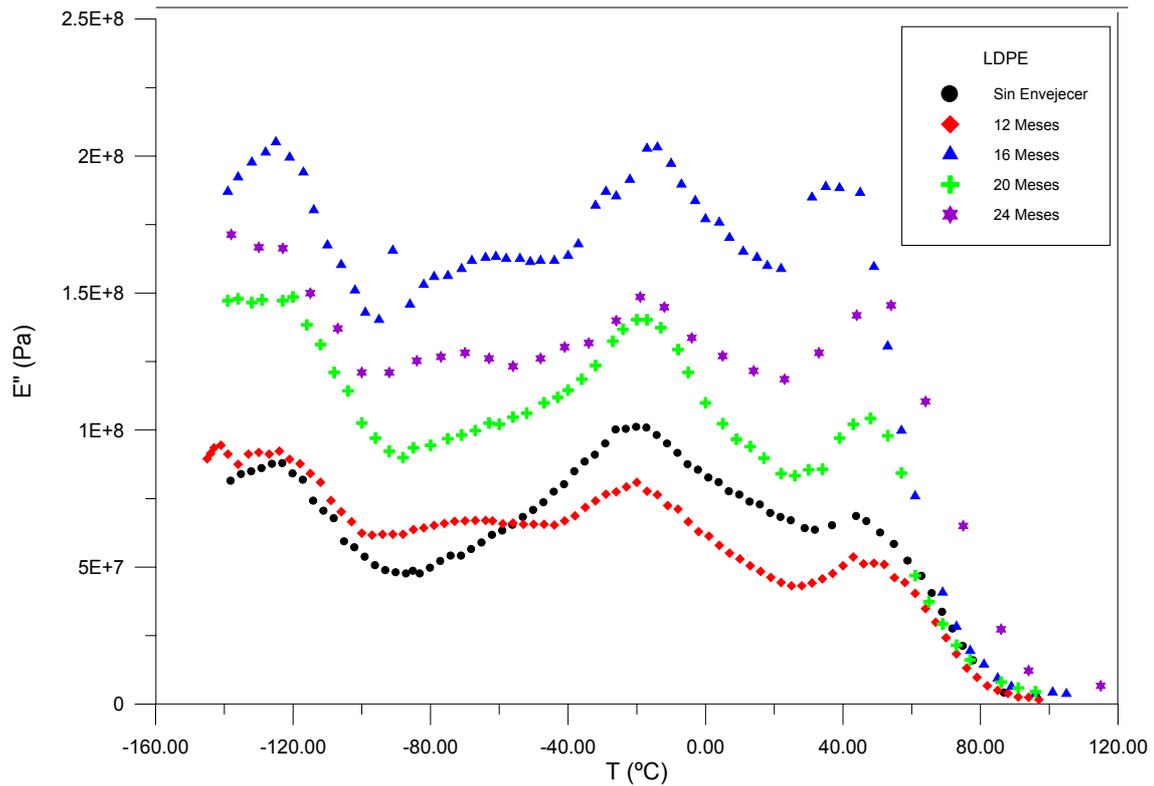


Figura 5.19. Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LDPE con diferentes tiempos de degradación.

Tabla 5.4. Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en films de 200 micras de LDPE para distintos tiempos de degradación.

Tiempo de envejecimiento (meses)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m (Ea/R)$	$T_{\max}(K)$
Relajación β_I / β_{II}			
0	/9,9	/1879	/252,2
12	6,3/6,2	1743/2716	196,9/256,8
16	15,9/6,2	1639/3050	200,0/262,6
20	9,1/11,2	1694/2775	200,1/258,8
24	12,2/11,3	1544/2454	195,3/261,6
Relajación α			
0	2,9	9486	319,4
12	3,6	9182	321
16	1,3	9401	312,7
20	7,4	11019	319,1
24	11,0	7684	322,0

Relajación γ/γ_{II}			
0	8,6	899	144,6
12	9,2/2,6	897/4736	146,7/128,8
16	20,2	760	145,0
20	14,8	810	146
24	16,7	741	144,6

5.2 POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD (LLDPE)

5.2.1 SIN DEGRADAR

El espectro de relajaciones mecánicas del polietileno lineal de baja densidad presenta las tres zonas de relajaciones α , β , y γ características. En las figuras 5.20, 5.21 y 5.22 se observan dichas relajaciones en rangos de temperaturas similares a los ya descritos por otros autores [94, 105, 113, 138, 177-178].

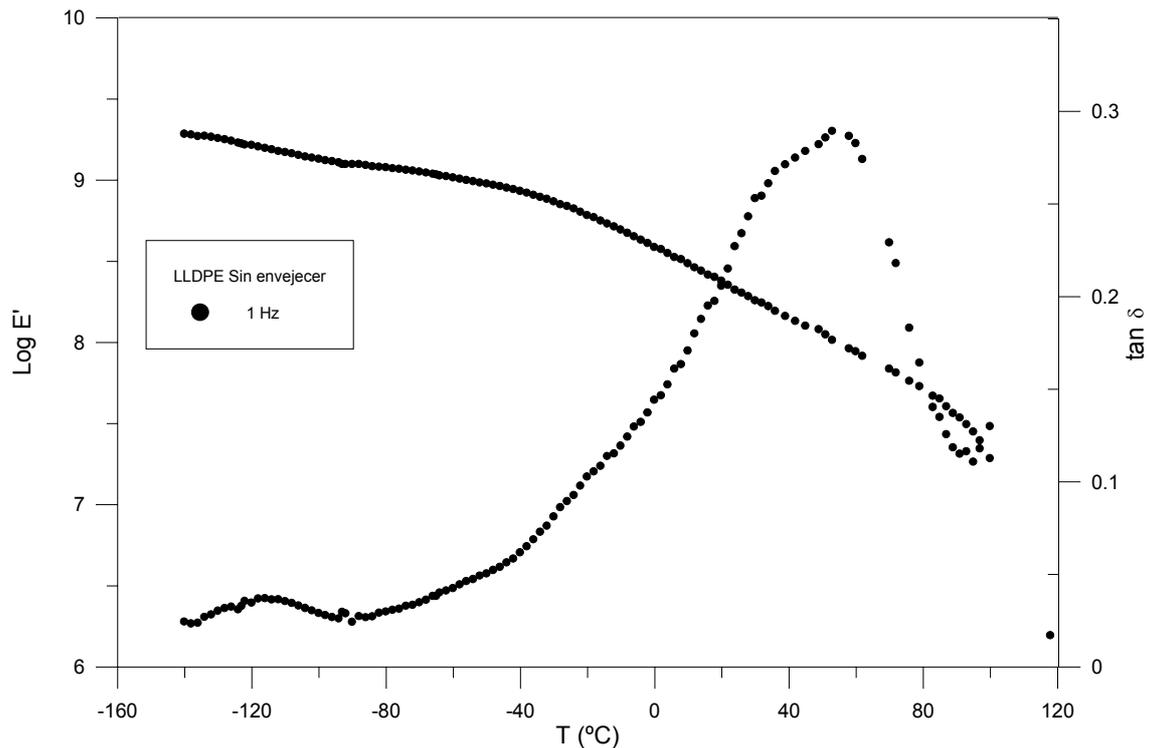


Figura 5.20 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el LLDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

La zona γ (-140 a -90°C) se observa como una relajación de valores relativamente pequeños en la variación de $\tan\delta$ con la temperatura (figura 5.20). El módulo E' , disminuye de forma lineal y continua en este rango de temperaturas. La ampliación para esta zona se realiza en la figura 5.21. En la representación de los valores de E'' frente a

la temperatura (figura 5.22) también se observa dicha relajación. Al realizar el ajuste a Fuoss-Kirkwood (figura 5.23) se obtienen los valores que la caracterizan, recogidos en la tabla 5.5.

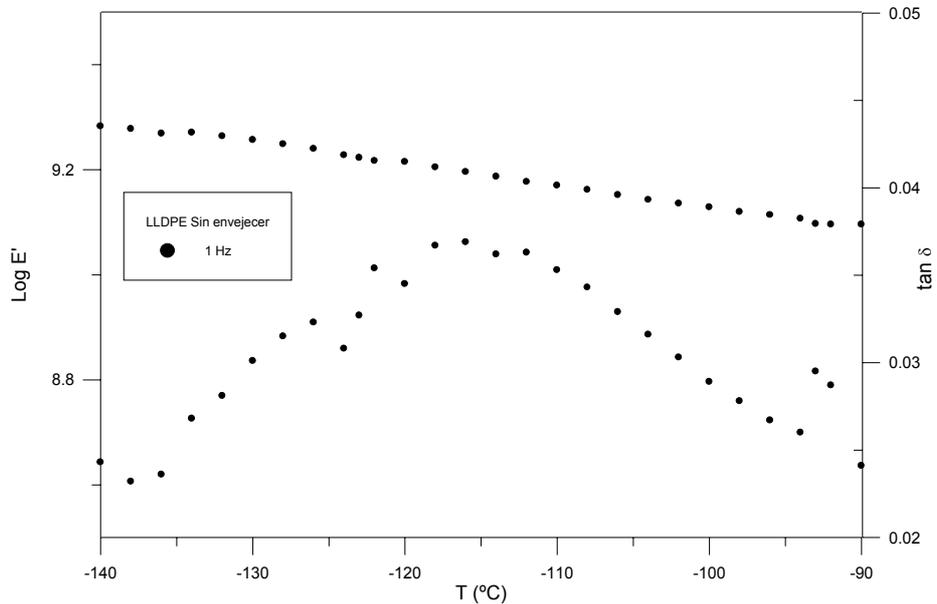


Figura 5.21 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LLDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

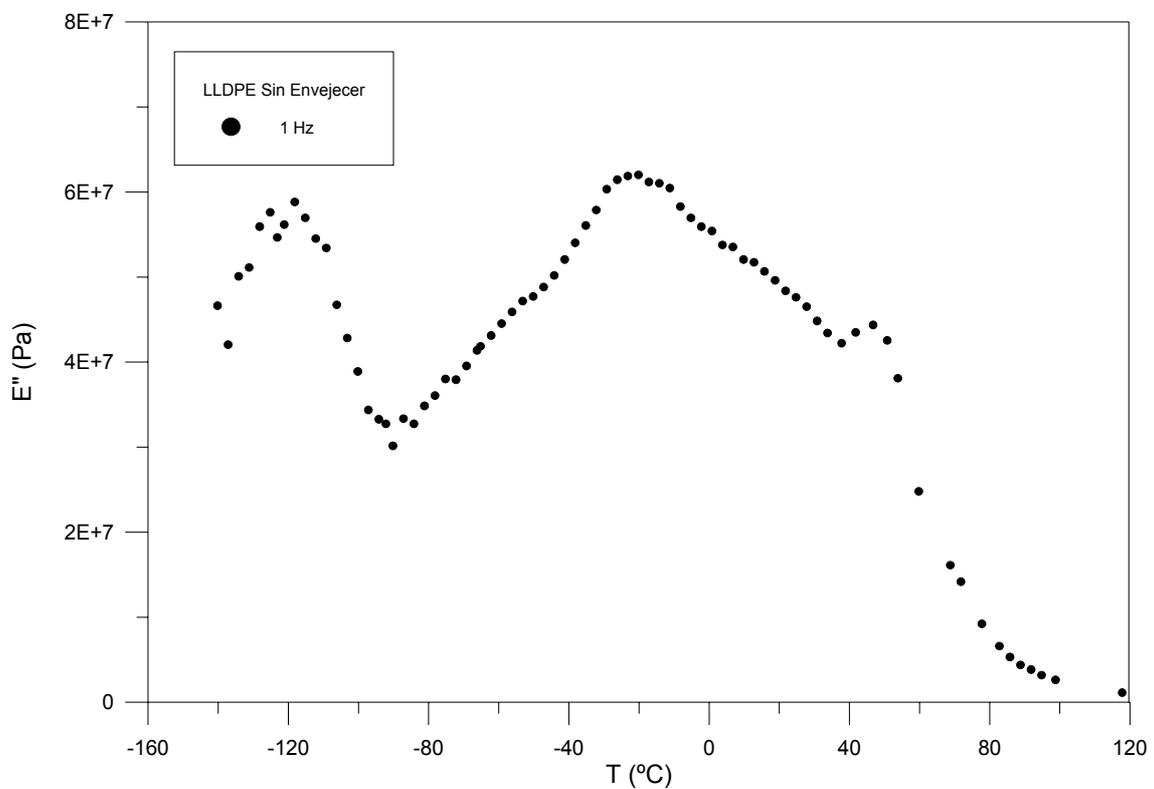


Figura 5.22 Variación de E'' con la temperatura en el LLDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

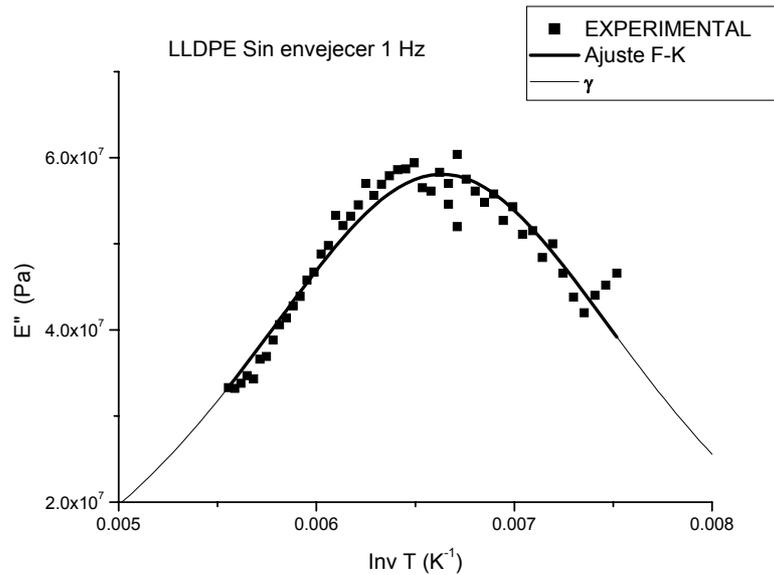


Figura 5.23 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

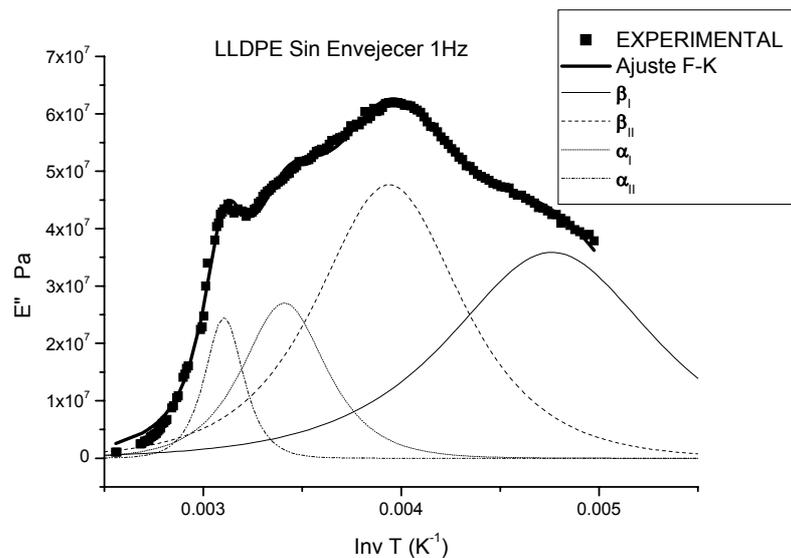


Figura 5.24 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Entre -80 y 120 °C se observa en este tipo de polietileno una zona de relajación compleja formada por la suposición de cuatro relajaciones dos prominentes que corresponderían a la zona β y otros dos de mucha menor intensidad asociadas a la zona α . La caracterización de éstas relajaciones se encuentran resumidas en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LLDPE sin degradar en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}(^{\circ}C)$
β_I	3,6	2168	210,0 / -63,2
β_{II}	4,8	3097	253,9 / -19,3
α_I	2,7	5341	293,3 / 20,1
α_{II}	2,5	11579	322,1 / 48,9
γ	5,8	1069	150,8 / -122,4

5.2.2 EXPUESTO 12 MESES

En el espectro de relajaciones (figura 5.25, 5.26 y 5.27) para la muestra degradada 12 meses aparecen estas zonas α , β , y γ en rangos de temperatura similares al polietileno sin degradar.

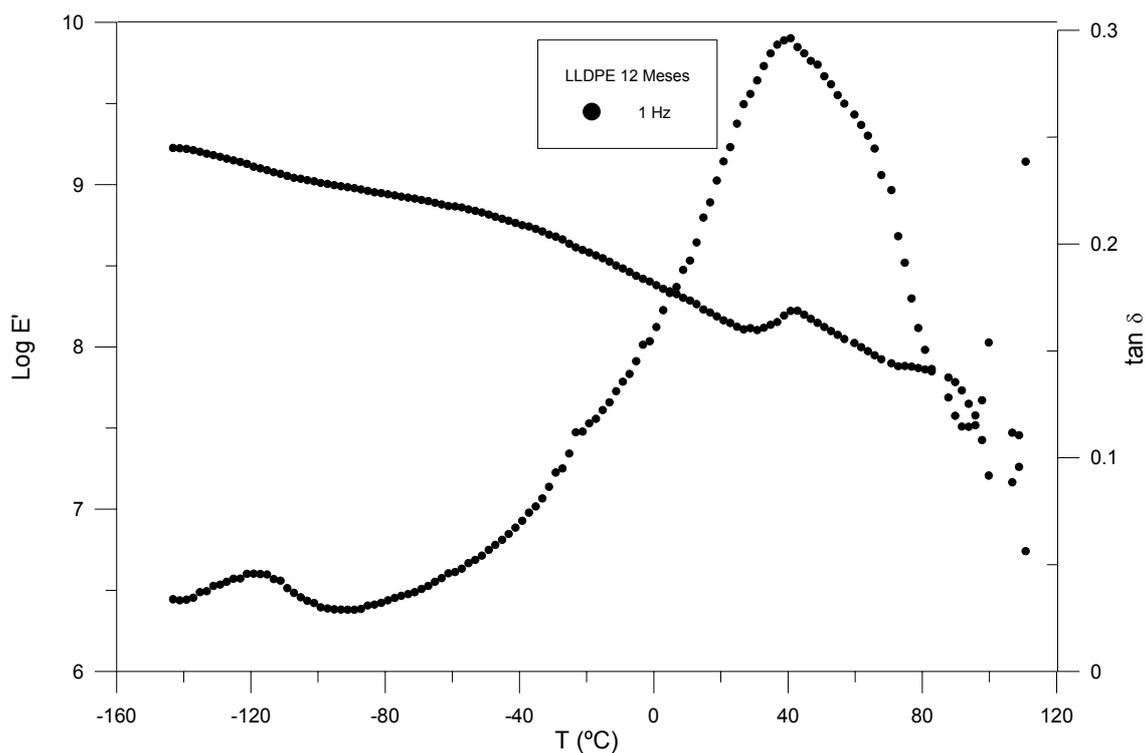


Figura 5.25 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LLDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

A partir de la representación de la $\tan \delta$ frente a la temperatura (figura 5.25) se pueden distinguir de nuevo las tres zonas de relajación. La relajación γ sigue siendo de valores muy pequeños frente a la relajación α por lo que se realiza la ampliación

correspondiente para su observación (figura 5.26). La caída de los valores de E' es lineal en esta zona.

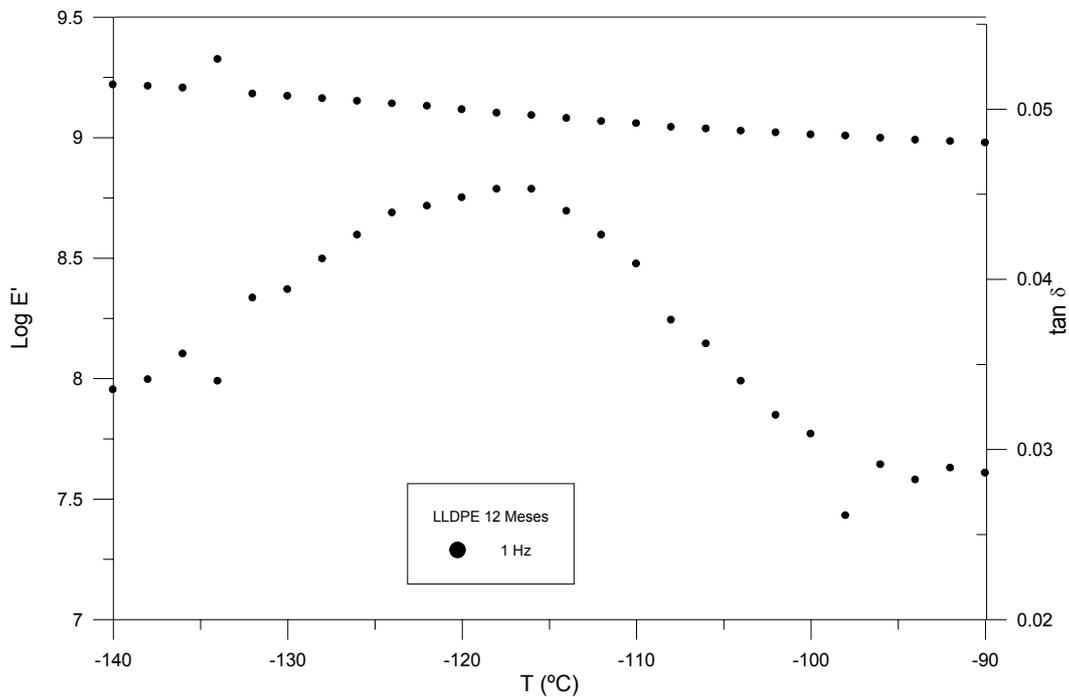


Figura 5.26 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LLDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

La zona α se observa claramente en la figura 5.25 para valores de 40°C , mientras que zona β se adivina en la zona intermedia. En la representación del módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (figura 5.27) se presenta claramente la relajación β principal cuyo pico está situado a -20°C .

Se han caracterizando dichas relajaciones con el modelo de Fuoss-Kirkwood (figuras 5.28 y 5.29), y los resultados obtenidos se exponen en la tabla 5.6.

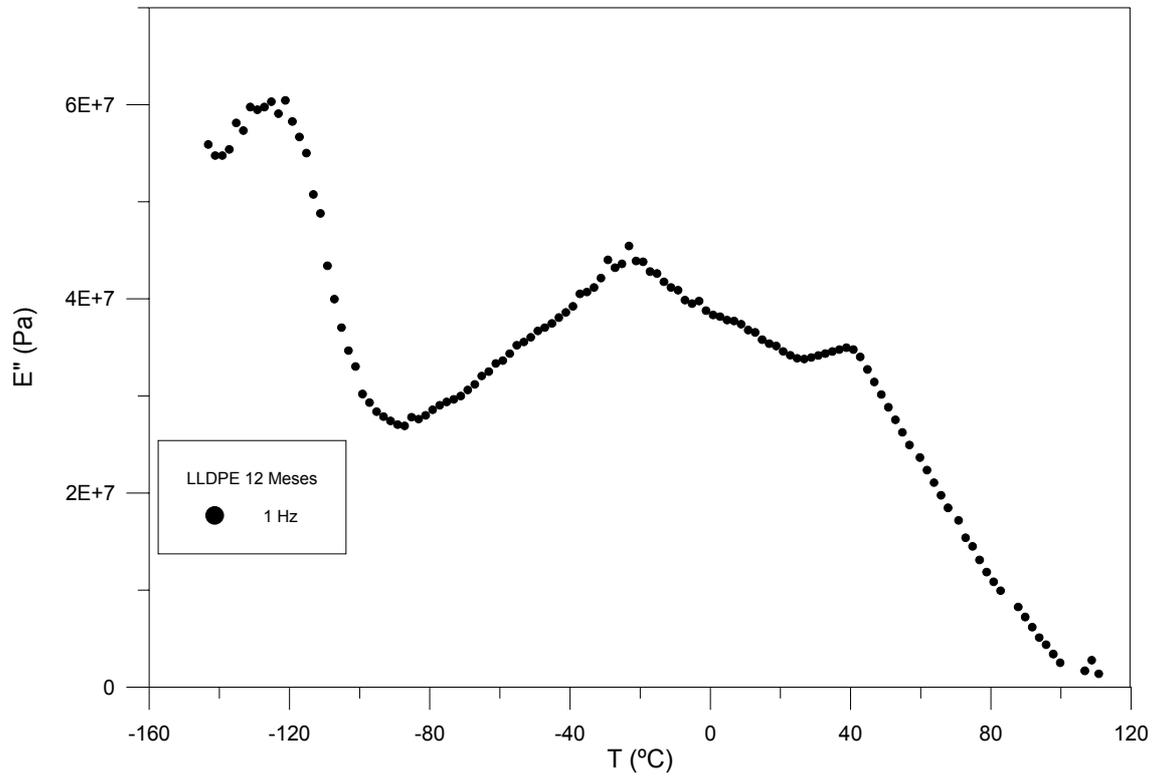


Figura 5.27 Variación de E'' con la temperatura en el LLDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

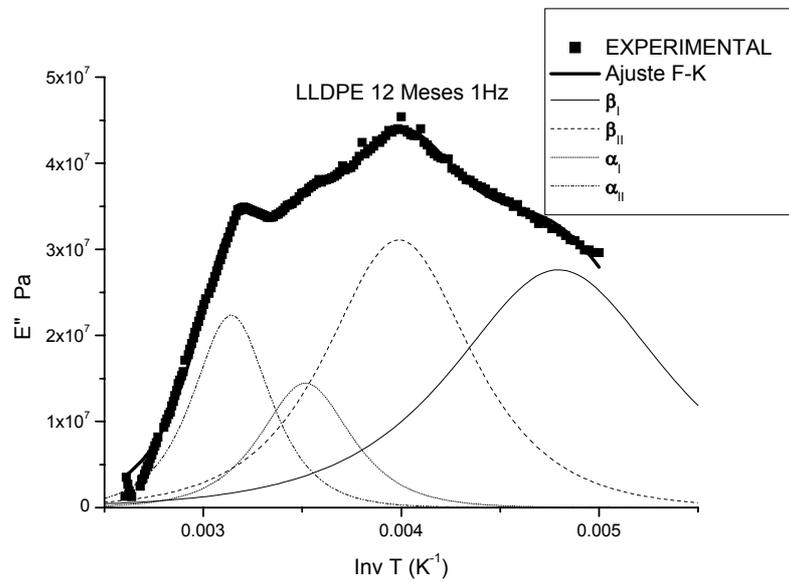


Figura 5.28 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

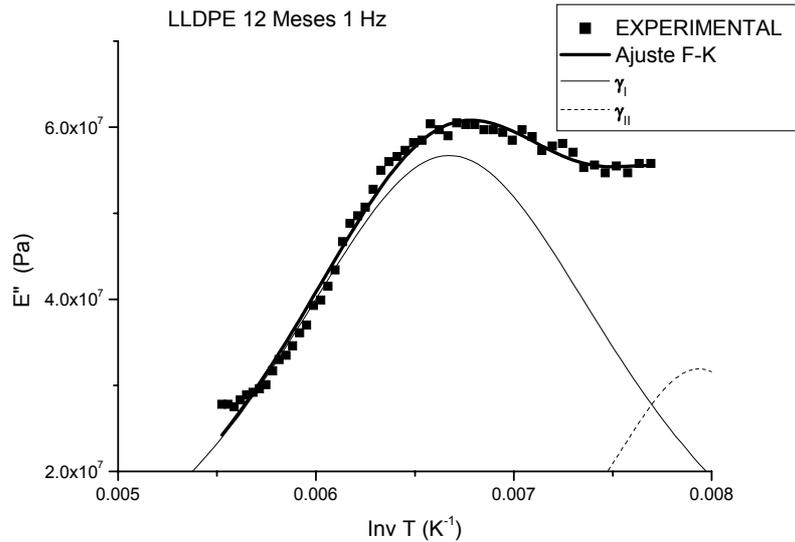


Figura 5.29 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.6 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LLDPE 12 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}(^{\circ}C)$
β_I	2,8	2111	208,6 / -64,4
β_{II}	3,1	3098	250,8 / -22,4
α_I	1,5	4943	284,4 / 11,2
α_{II}	2,2	5817	318,3 / 45,1
γ_I	5,7	1311	149,8 / -123,4
γ_{II}	3,2	2262	126,0 / -147,2

5.2.3 EXPUESTO 24 MESES

El espectro de relajaciones mecánicas del polietileno lineal de baja densidad degradado 24 meses presenta las tres zonas de relajación α , β , y γ que caracterizan los polietilenos (figuras 5.30, 5.31 y 5.32).

En la figura 5.30, para las muestras envejecidas 24 meses, se observa una prominente relajación α cuyo pico se encuentra a 45 °C. La relajación γ se amplía en la figura 5.31. En la figura 5.32 se representa el módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura y en la figura 5.33 se ajusta al modelo de Fuoss-Kirkwood y los datos obtenidos se muestran en la tabla 5.7.

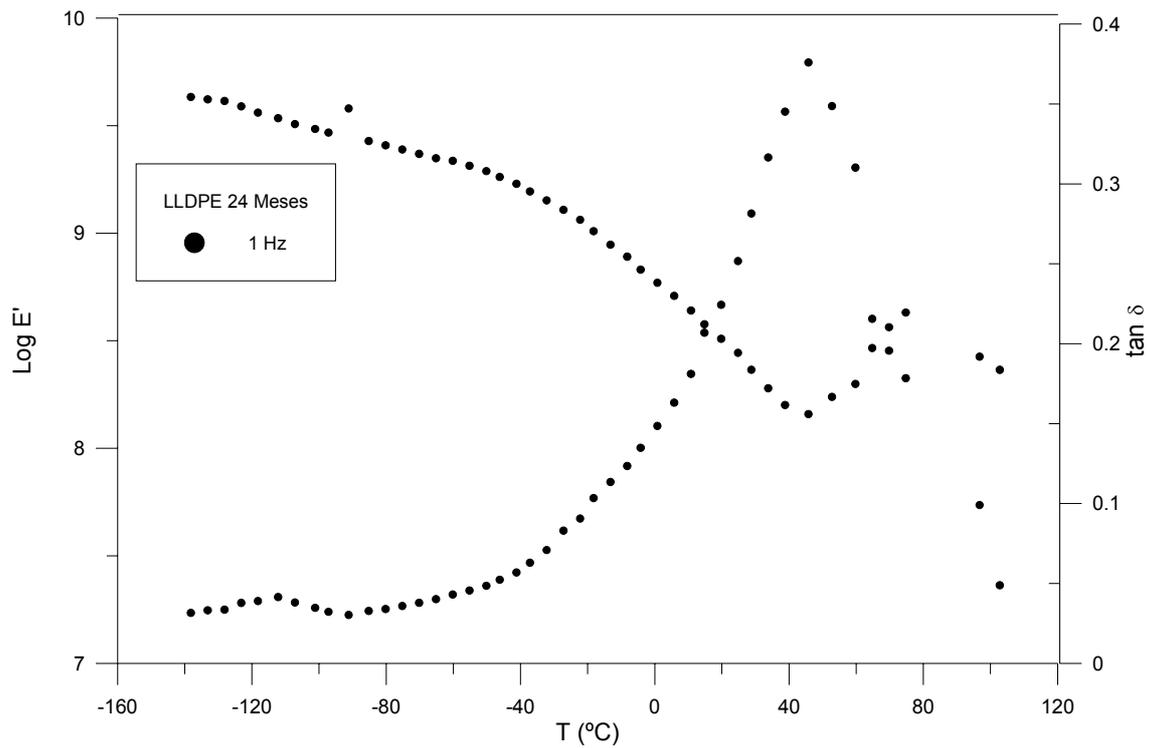


Figura 5.30 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LLDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

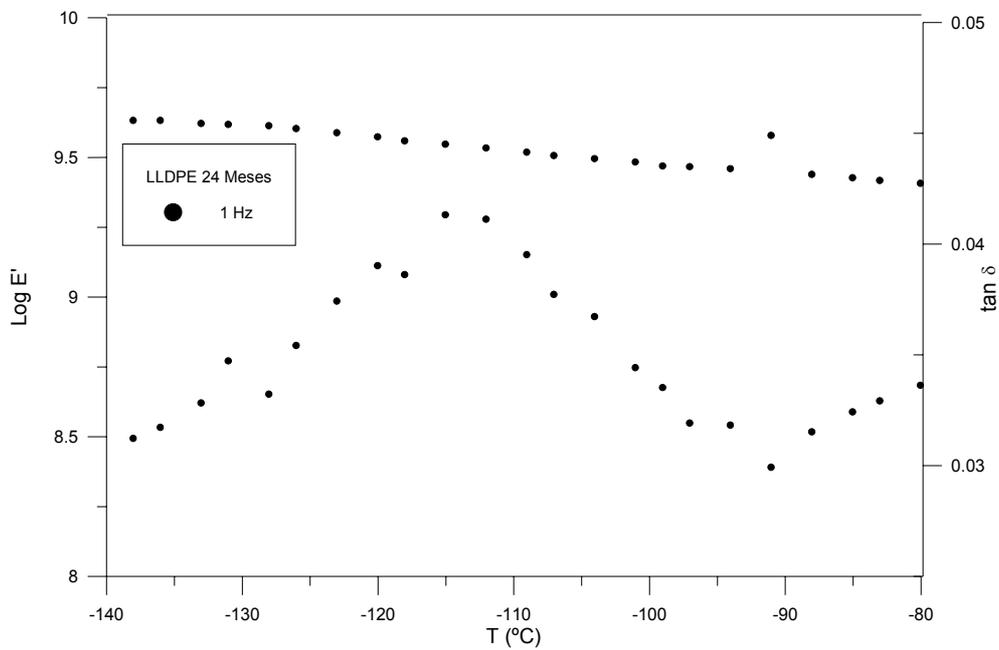


Figura 5.31 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LLDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

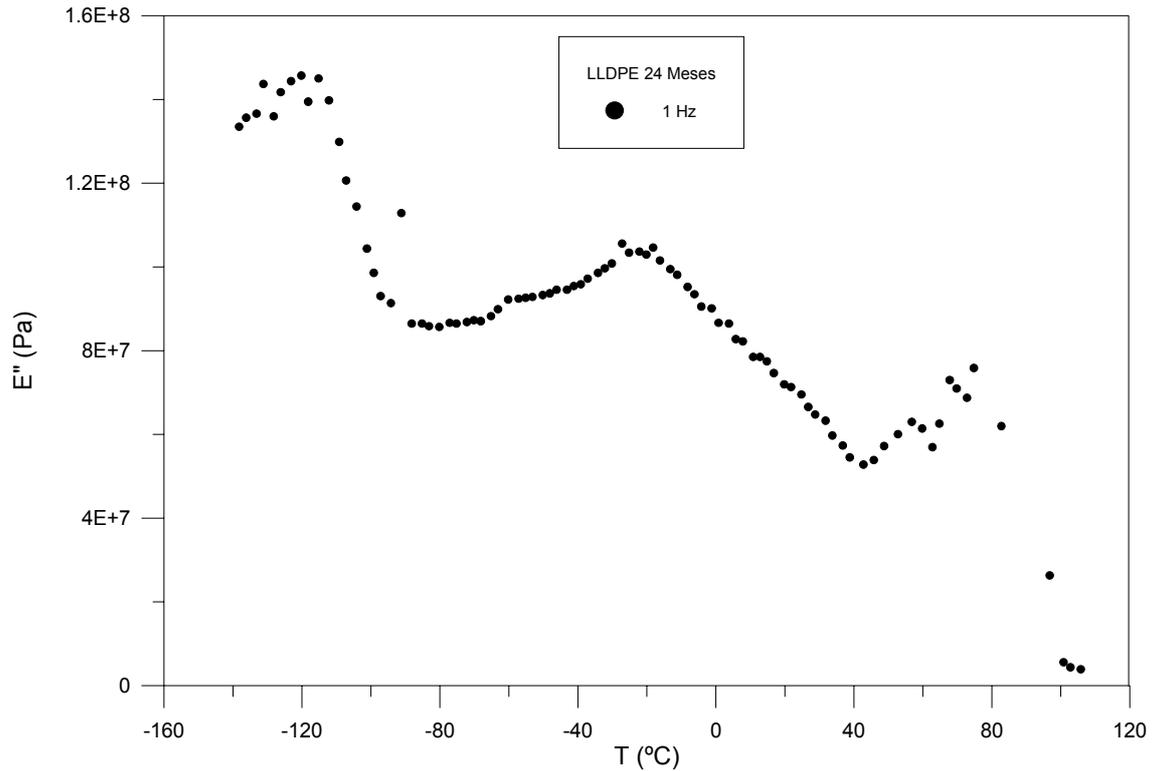


Figura 5.32 Variación de E'' con la temperatura en el LLDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En esta figura 5.32 la relajación prominente corresponde a la zona β , mientras que la zona α queda reducida a una única relajación a temperaturas más altas.

Tabla 5.7 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LLDPE 24 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K)/ T_{\max}^{\circ}C$
β_I	6,6	1874	203,2/ -70
β_{II}	8,4	1913	261,0/ -12,2
α	4,3	12311	344,9/ 71,7
γ	14,7	880	147,7/ -125,5

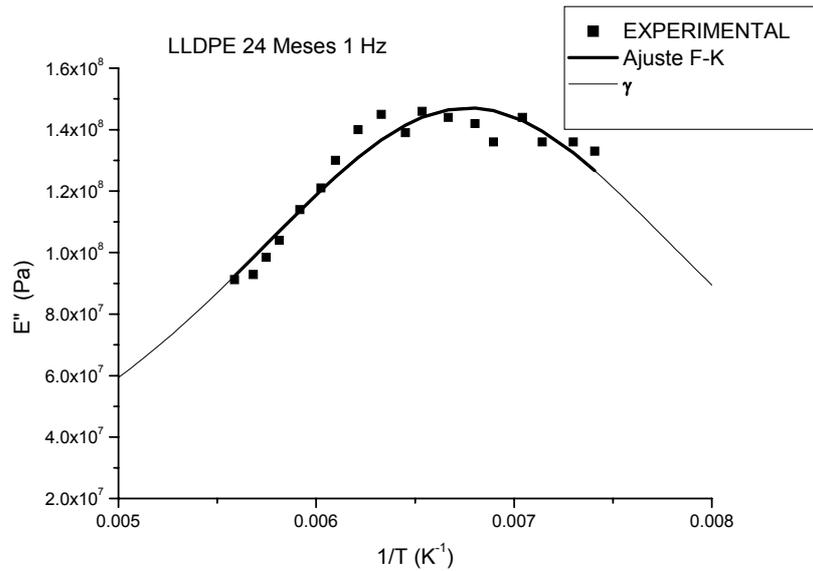


Figura 5.33 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

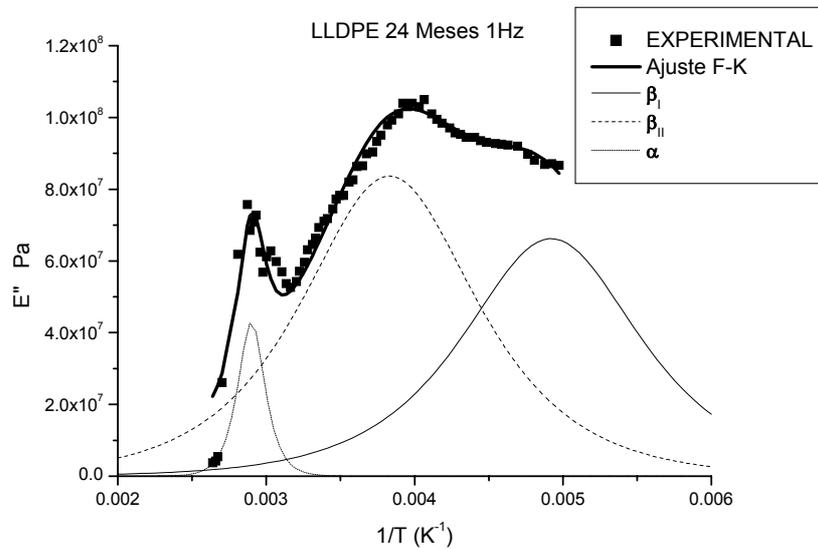


Figura 5.34 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

5.2.4 RESULTADOS LLDPE SEGÚN TIEMPOS DE DEGRADACIÓN

El estudio comparativo de los resultados mecánicos obtenidos con el DMTA para las distintas muestras, de 200 micras de espesor, con tiempos de degradación de 0, 12, 16, 20 y 24 meses se muestran en las figuras 5.35, 5.36, 5.37, 5.38 y en la tabla 5.8.

En la figura 5.35 se representan los valores del módulo de almacenamiento en función de la temperatura y a partir de los resultados obtenidos se observa:

En la zona de bajas temperaturas (-140 a -40 °C) se pone de manifiesto una disminución de la rigidez a los 12 meses que después evoluciona a valores máximos a los 16-20 meses para luego decaer levemente. A continuación las pendientes de caída se diversifican siendo más alta a los 16 meses que en cualquier otro tiempo de degradación. Destaca la singularidad de la muestra expuesta 20 meses. Esta diferencia entre muestra no degradada y muestras degradadas se mantiene en la denominada zona β o de temperaturas medias.

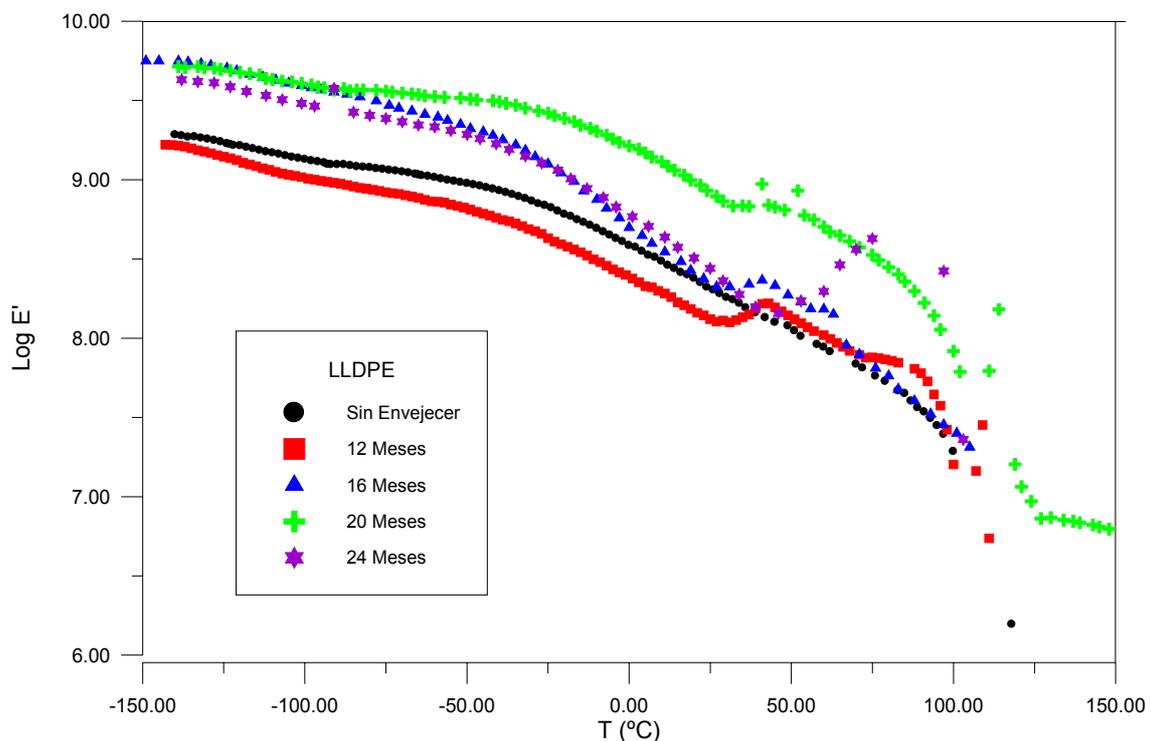


Figura 5.35 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LLDPE con diferentes tiempos de degradación.

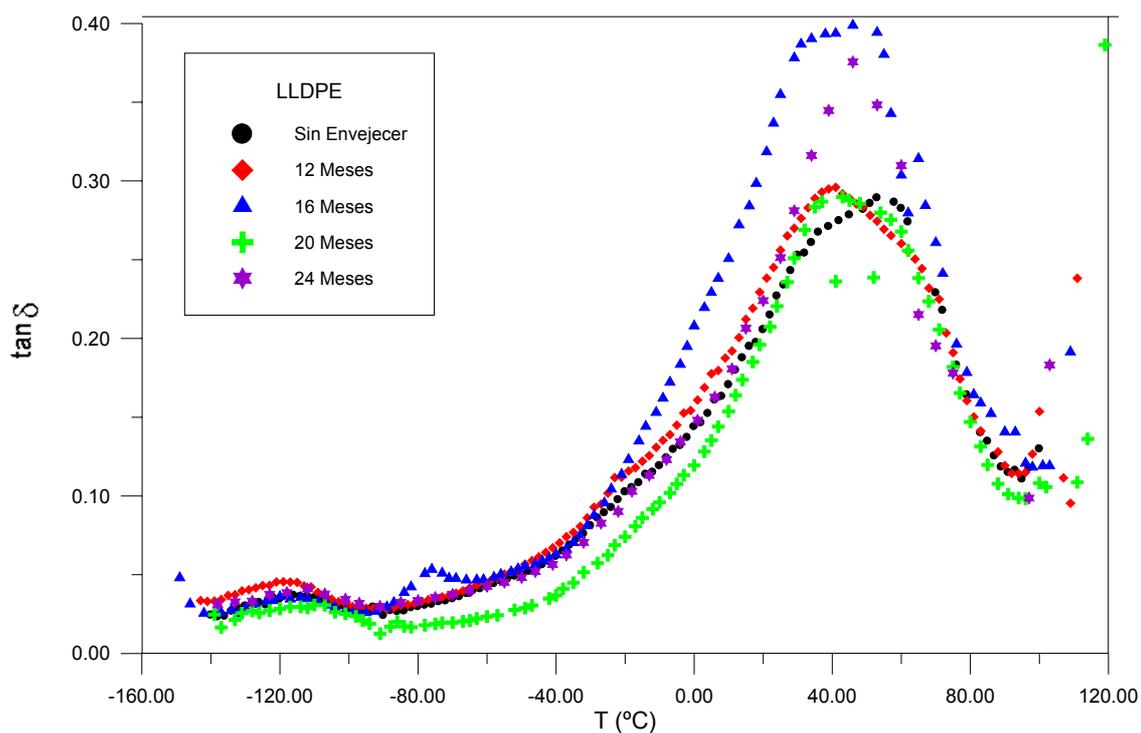


Figura 5.36. Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LLDPE con diferentes tiempos de degradación.

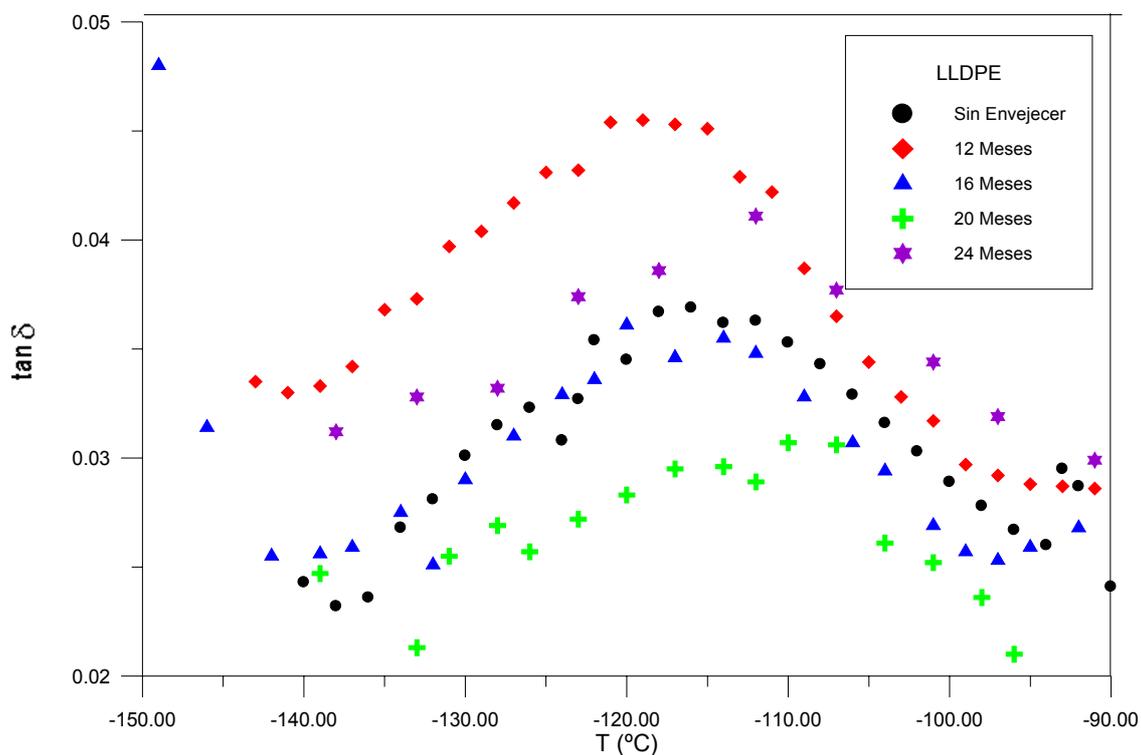


Figura 5.37 Ampliación de la zona γ de la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LLDPE con diferentes tiempos de degradación.

En la figura 5.38 se ha representado el módulo de pérdidas respecto la temperatura. Esta figura muestra una relajación β muy prominente que se descompone en dos relajaciones. En este caso hay que destacar que para el tiempo de exposición de 16 meses aparece claramente una relajación entre las zonas γ y β asociada a la degradación. A partir de este tiempo de exposición las zonas β y α sufren cambios muy significativos debido a las reorganizaciones morfológicas producidas por efecto de la degradación.

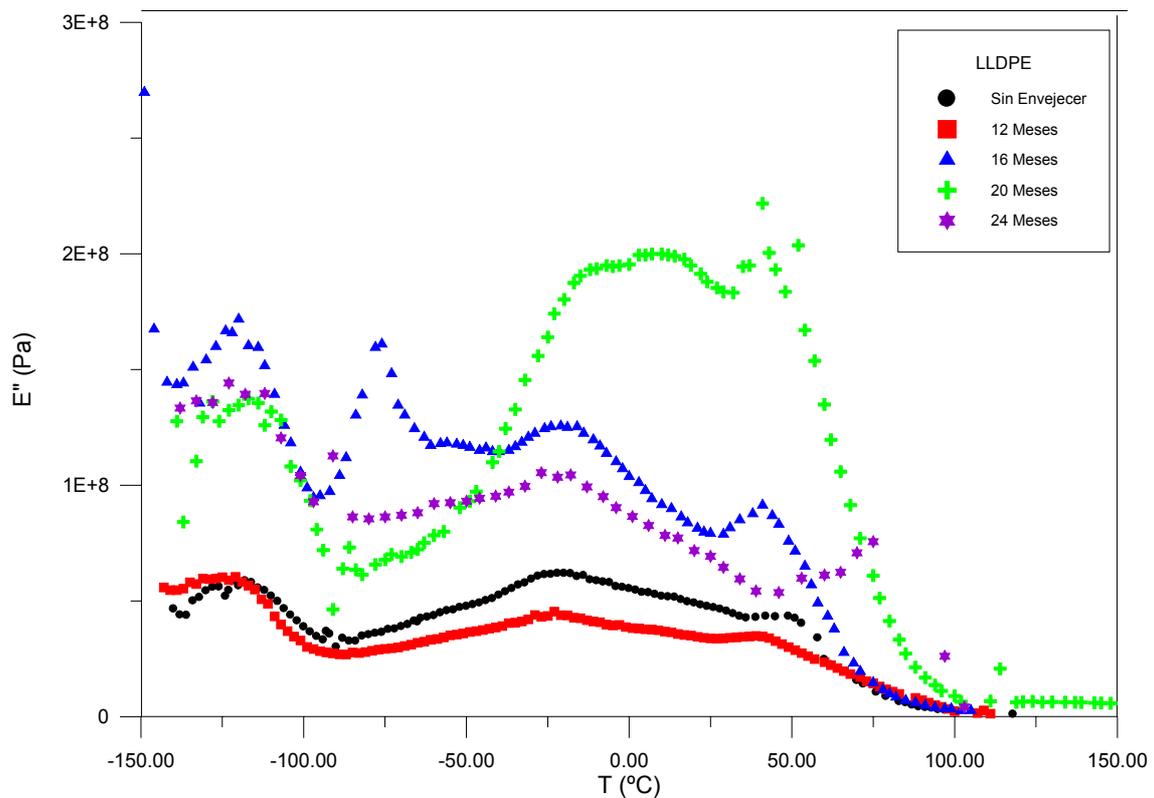


Figura 5.38 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de LLDPE con diferentes tiempos de degradación.

Tabla 5.8. Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LLDPE en films de 200 micras para distintos tiempos de degradación.

Tiempo de envejecimiento (meses)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)
Relajación $\beta_I/\beta_{II}/\beta_{III}$			
0	3,6 / 4,8	2168 / 3097	210,0 / 253,9
12	2,8 / 3,1	2111 / 3098	208,6 / 250,8
16	13,0 / 7,6 / 8,2	2950 / 2309 / 3476	193,0 / 229,3 / 264,8
20	6,3 / 14,5 / 11,3	1766 / 3326 / 5151	200,7 / 255,4 / 288,1
24	6,6 / 8,4	1874 / 1913	203,2 / 261,0
Relajación α/α_{II}			
0	2,7 / 2,5	5341 / 11579	293,3 / 322,1
12	1,5 / 2,2	4943 / 5817	284,4 / 318,3
16	6,3	7772	314,8
20	13,9	8173	320,4
24	4,3	12311	344,9
Relajación γ/γ_{II}			
0	5,8	1069	150,8
12	5,7	1311	149,8
16	13,9 / 12,4	1606 / 1346	156,0 / 124,3
20	12,7	1363	157,3
24	14,7	880	147,7

5.3 BLENDA DE LDPE-LLDPE (85-15)

5.3.1 SIN DEGRADAR

El espectro de relajaciones mecánicas del polietileno lineal de la blenda de LDPE-LLDPE del 85% LDPE presenta las tres zonas de relajaciones α , β , y γ características. En las figuras 5.39, 5.40 y 5.41 se observan dichas relajaciones en rangos de temperaturas similares a los ya descritos.

La zona γ se observa en la figura 5.39 a las temperaturas de -140 a -90°C, ampliada de forma más clara en la figura 5.40. Dicha relajación también se observa en la misma zona en la representación del módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (figura

5.41). Como en todos los casos estudiados, el módulo de almacenamiento E' , disminuye de forma continua en este rango de temperaturas.

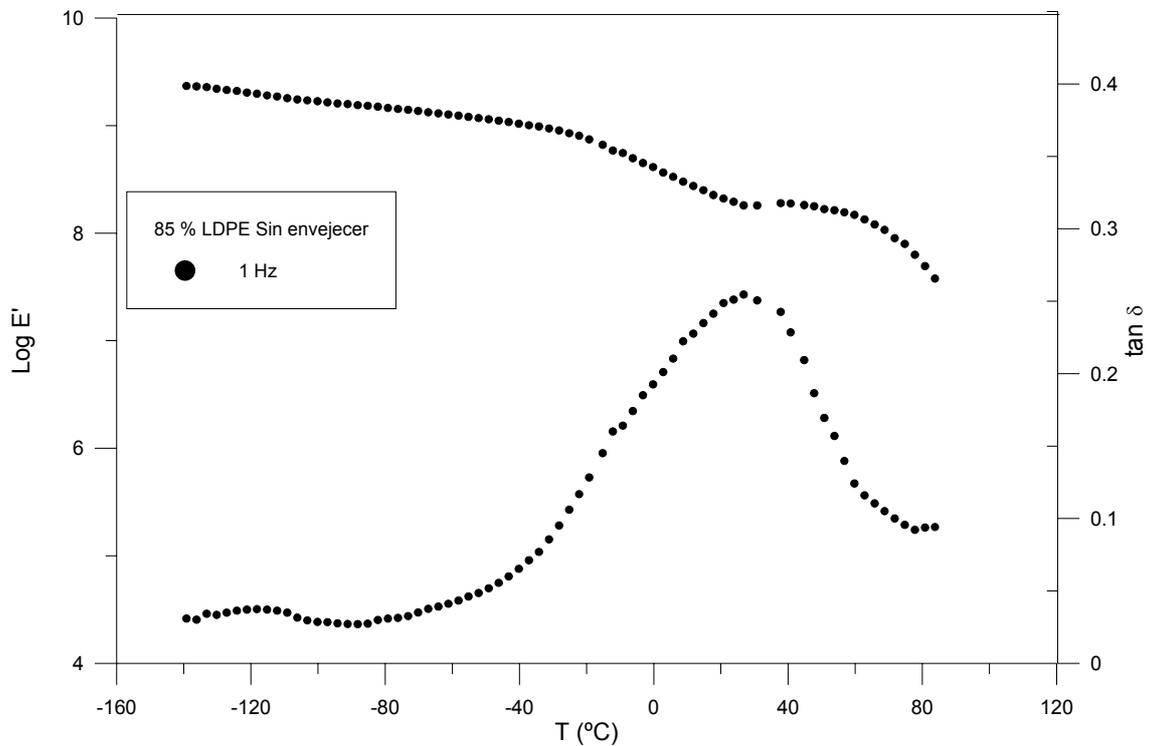


Figura 5.39 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85%LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

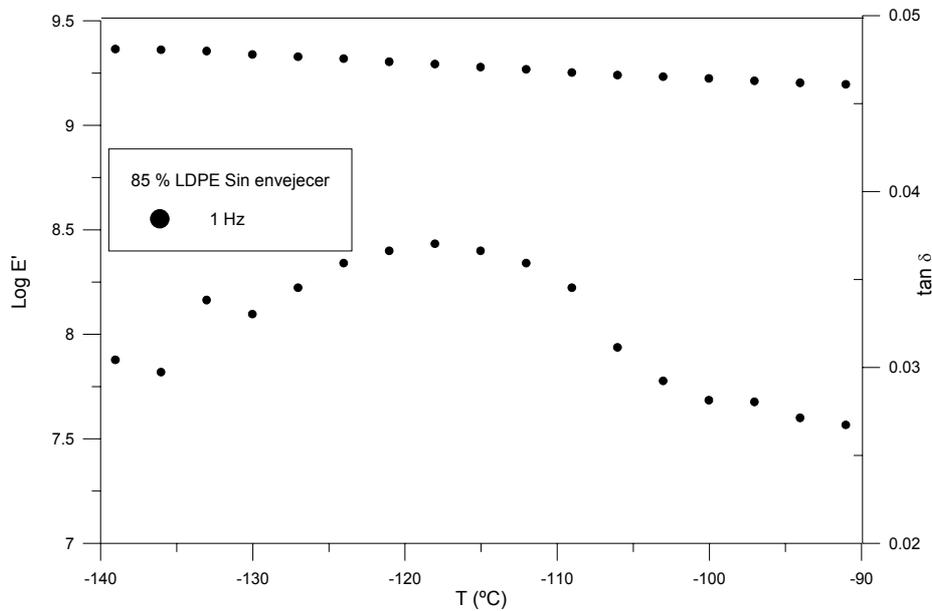


Figura 5.40 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

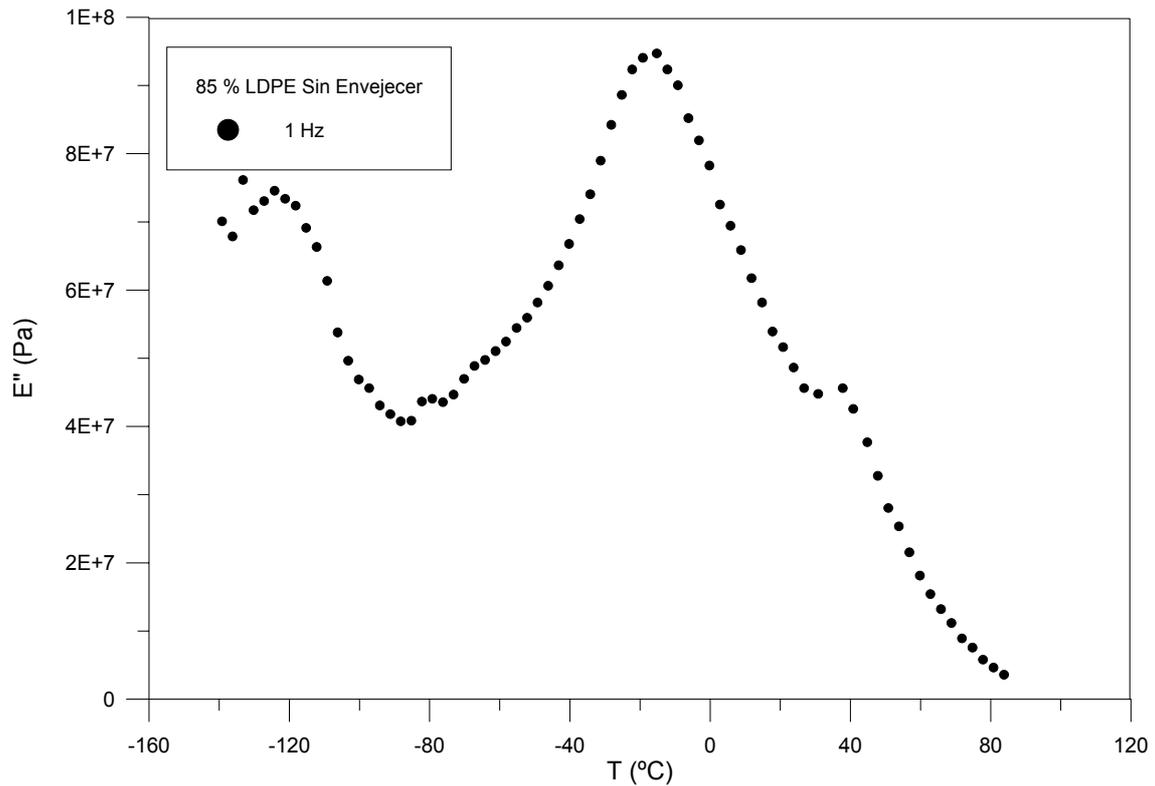


Figura 5.41 Variación de E'' con la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

El estudio de esta relajación mediante el ajuste a la ecuación de Fuoss y Kirkwood (figura 5.42) indica que dicha relajación es única cuyos parámetros se expresan en la tabla 5.9.

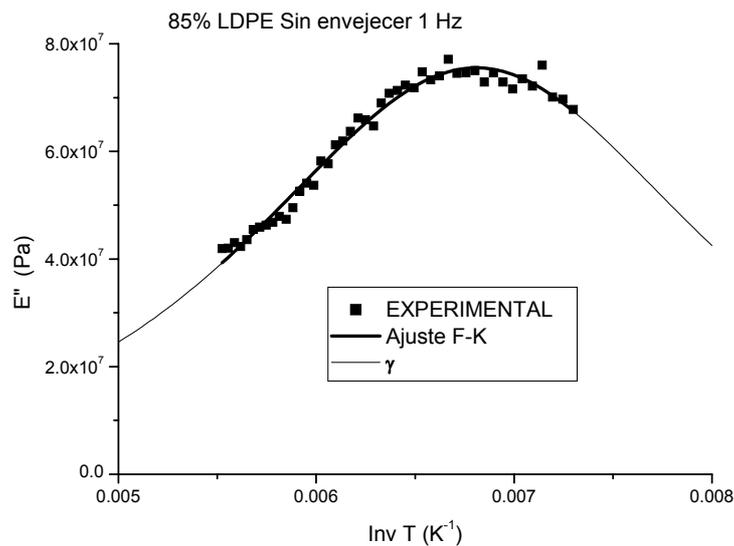


Figura 5.42 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Las zonas de relajación β y α aparecen en el rango de temperaturas de -80 a 80 °C. En la representación de la tangente de pérdidas frente a la temperatura (figura 5.39) se observa como predominante la zona de relajación α . En la representación de módulo de pérdidas frente a la temperatura (figura 5.40) se observa como predominante la zona de relajación β . La zona β se ha ajustado a dos relajaciones β_I y β_{II} (figura 5.43) en la caracterización mediante el modelo de Fuoss – Kirkwood. La zona α a su vez se ha ajustando a una doble relajación en la que α_I está completamente solapada con β_{II} , como se observa en la figura 5.43, mientras que la relajación α_{II} da respuesta al hombro que aparece a 40°C . Los parámetros calculados se encuentran en la tabla 5.9.

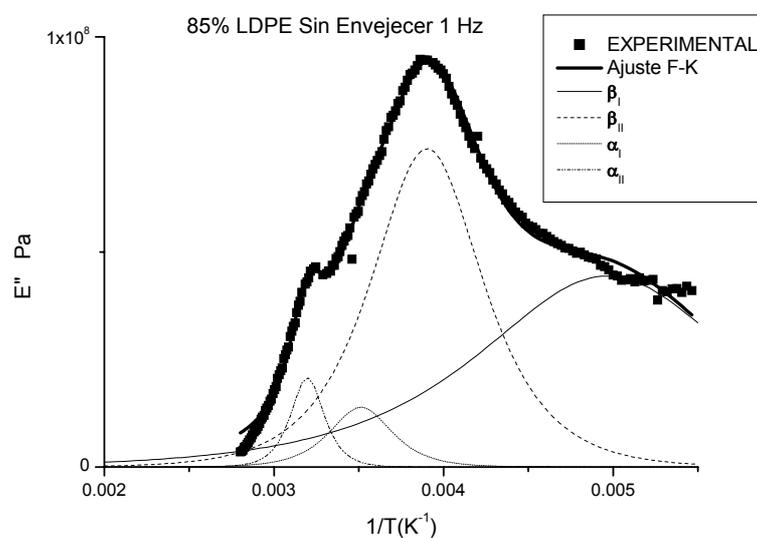


Figura 5.43 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 5.9 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 85% LDPE sin degradar en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	4,4	1471	201,4 / -71,8
β_{II}	7,4	3410	256,2 / -17,0
α_I	1,4	6153	284,7 / 47,5
α_{II}	2,1	11437	312,8 / 39,6
γ	7,6	990	146,9 / -126,3

5.3.2 EXPUESTO 12 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas de la blenda de LDPE-LLDPE (85%LDPE) presentan, como en el resto de las mezclas estudiadas, las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos.

Como ya se ha observado en todas las ocasiones anteriores, a partir de la figura 5.44, se pueden distinguir de nuevo la zona de relajación γ y la zona de relajación α así como un hombro, bien definido, atribuible a la zona β . La relajación γ sigue siendo de valores muy pequeño frente a la relajación α por lo que debemos ampliar el rango de temperaturas entre -140 y -90°C para poderlo observar (figura 5.45). La caída de los valores de E' es lineal en esta zona.

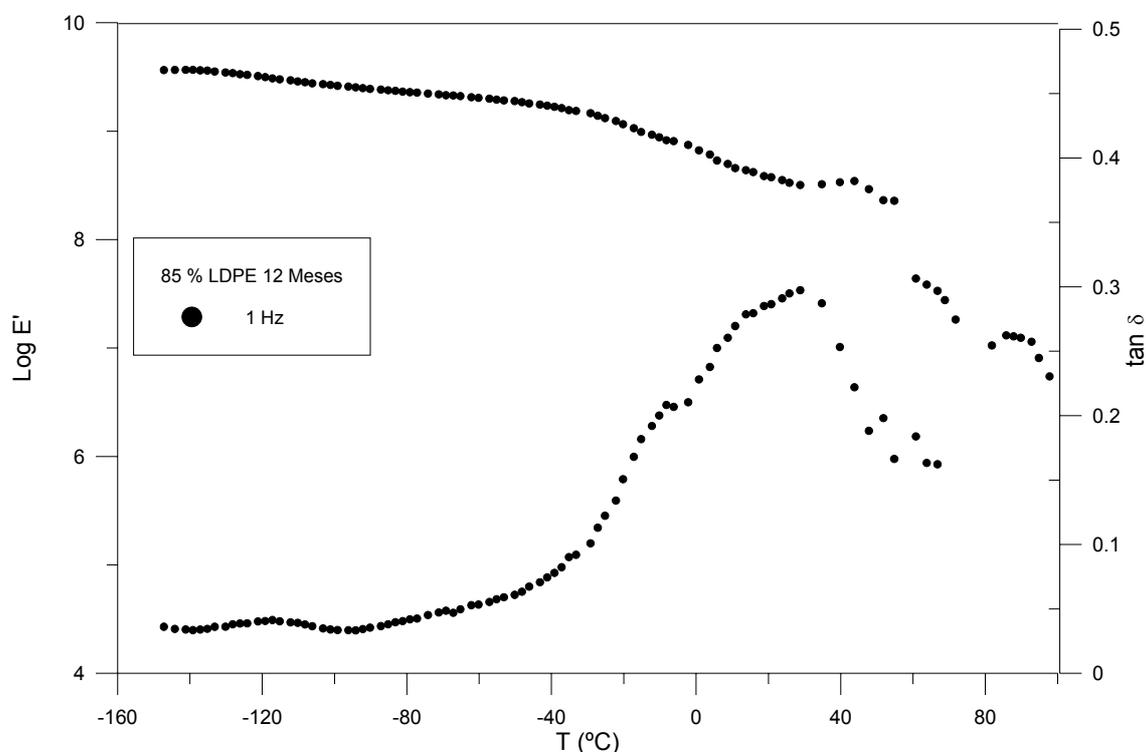


Figura 5.44 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En la representación del módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (figura 5.46) se observa la relajación β bien definida así como la relajación α que aparece también como un hombro a temperaturas superiores.

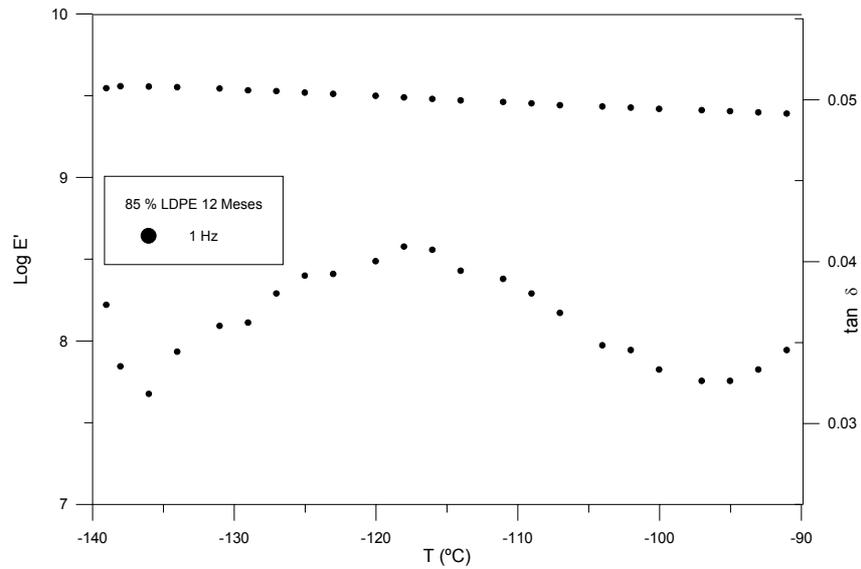


Figura 5.45 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

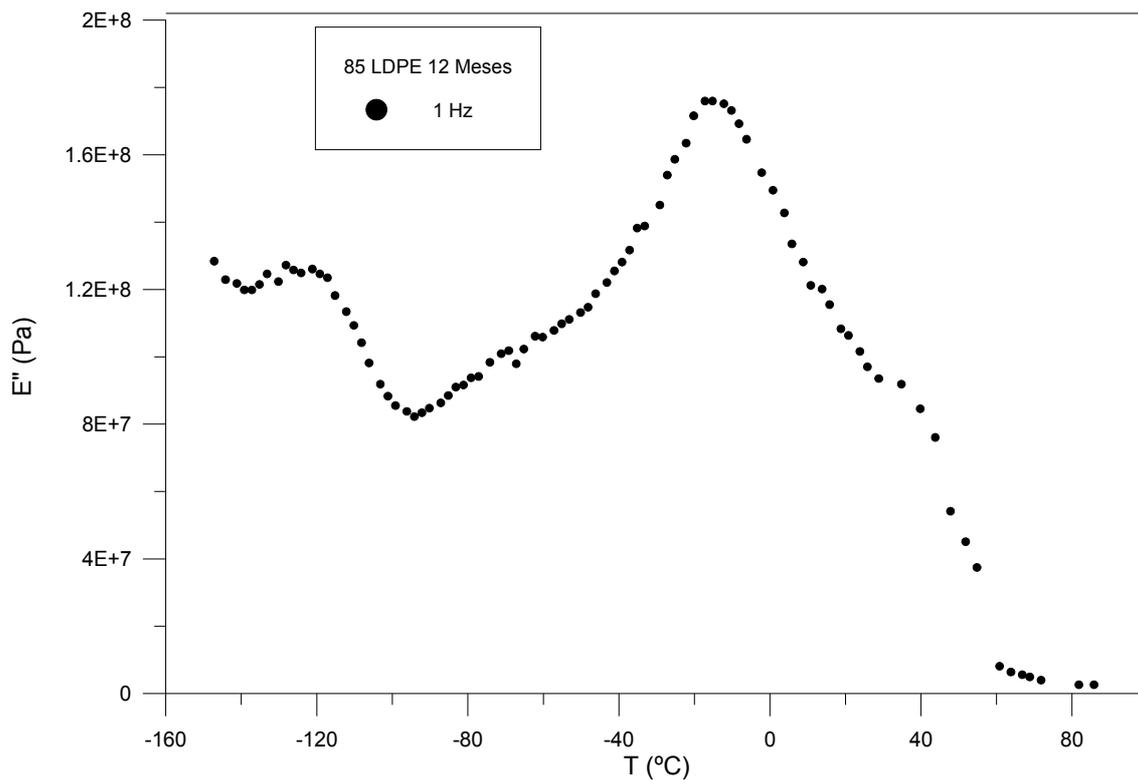


Figura 5.46 Variación de E'' con la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

Mediante el método de deconvolución de Charlesworth y la caracterización con el modelo de Fuoss-Kirkwood, se ha determinado los máximos de las temperaturas a los que se presentan cada relajación, la energía de cada una de ellas y el parámetro de Fuoss-Kirkwood que presenta cada relajación (figuras 5.47 y 5.48), y se exponen en la

tabla 5.10. El análisis nos lleva a la conclusión de en la zona β existe la posibilidad de describirla con dos relajaciones β_I y β_{II} , que son la mejor respuesta a los valores experimentales. La zona de relajación α se describe como la suma de dos relajaciones α_I y α_{II} , solapada totalmente la primera por la relajación β .

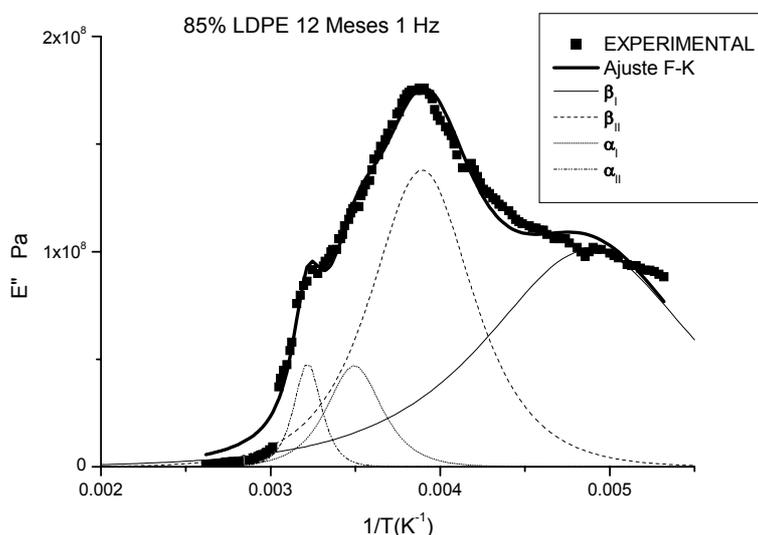


Figura 5.47 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

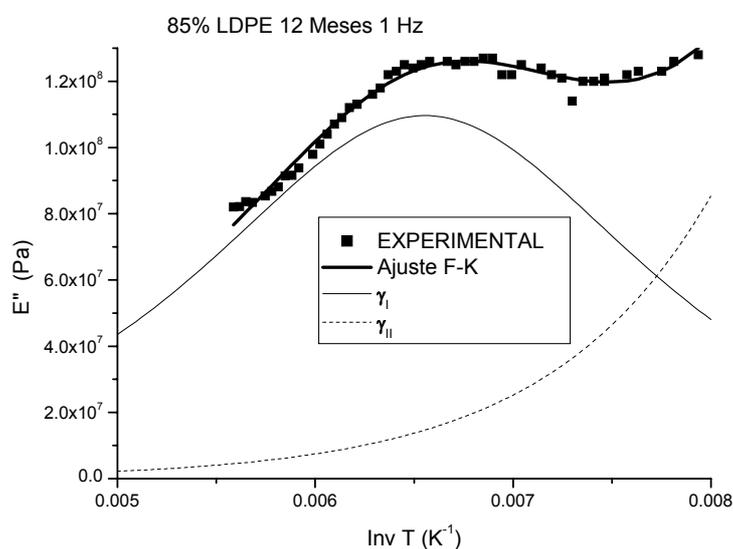


Figura 5.48 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

La relajación γ se describe como una relajación única pero necesita de los valores de otra virtual γ_{II} a temperaturas mucho más bajas, por tanto fuera del rango de medidas lo

cual impide determinar los parámetros correspondientes y caracterizar correctamente la relajación γ_{II} que permite ajustar con la máxima precisión la relajación γ . Los valores de los parámetros se encuentran en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 85% LDPE 12 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	10,1	1830	204,8 / -68,4
β_{II}	13,8	3756	256,8 / -16,4
α_I	4,7	6958	286,2 / 13,0
α_{II}	4,8	13959	310,7 / 37,5
γ	11,0	1013	152,6 / -120,6

5.3.3 EXPUESTO 24 MESES

El espectro de relajaciones mecánicas de la blenda 85% LDPE presenta las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que características. Estas zonas se observan en las figuras 5.49, 5.50 y 5.51:

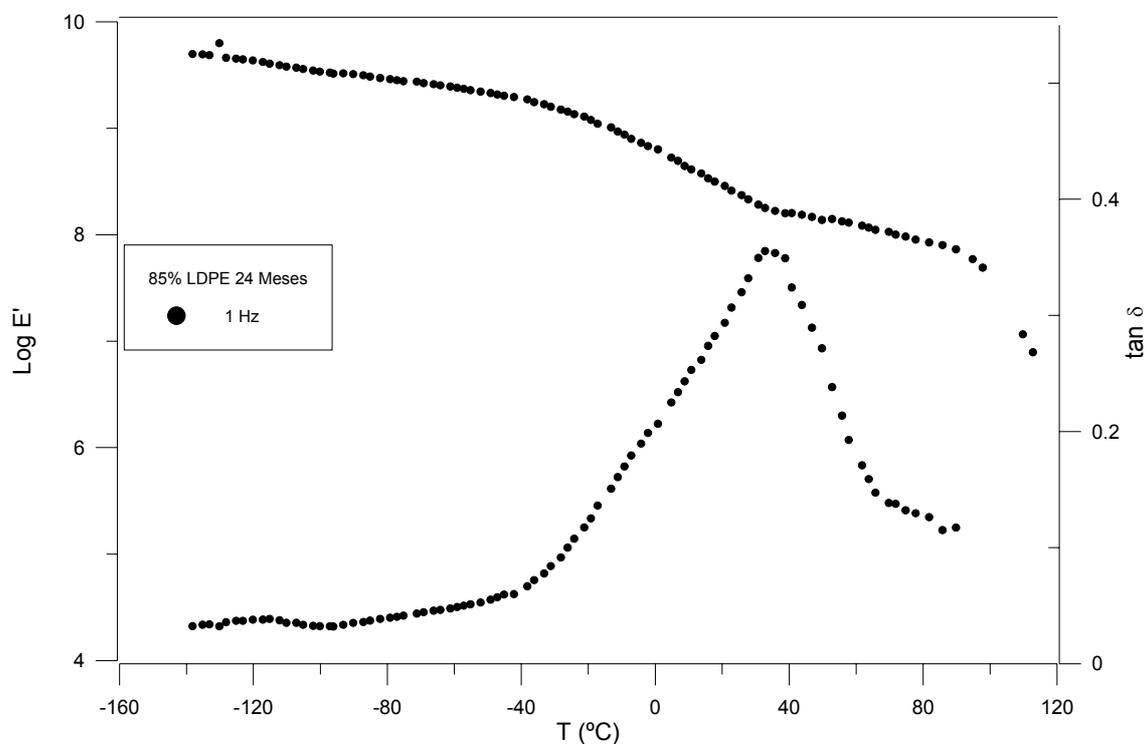


Figura 5.49 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

Particularmente se observan la relajación α y la γ en la figura 5.49, para las muestras envejecidas 24 meses, la primera de ellas con gran nitidez y la segunda necesita de una ampliación (figura 5.50). Se observa una caída lineal de E' en este rango de temperaturas (-140 a -105°C) así como una relajación relativamente ancha que difiere en la forma a las muestras anteriormente estudiadas.

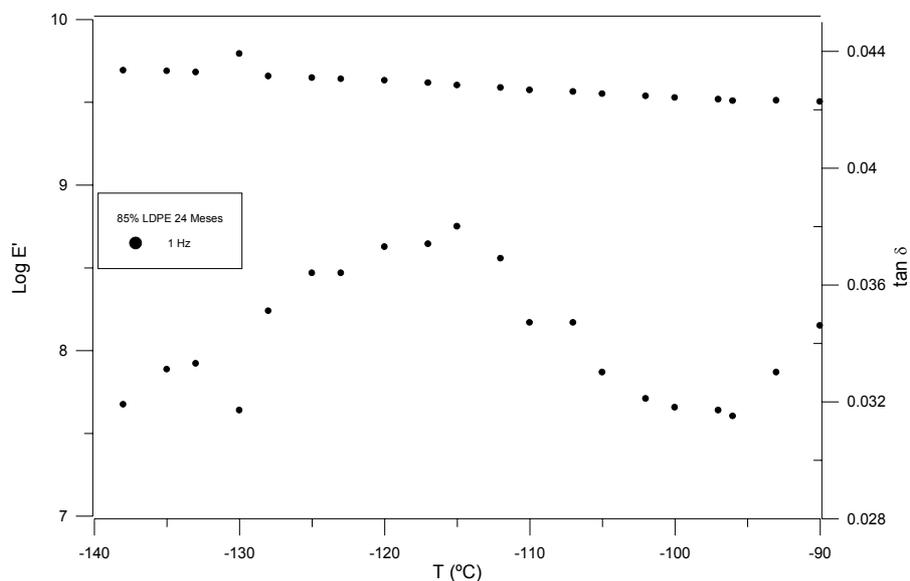


Figura 5.50 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 85 % LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

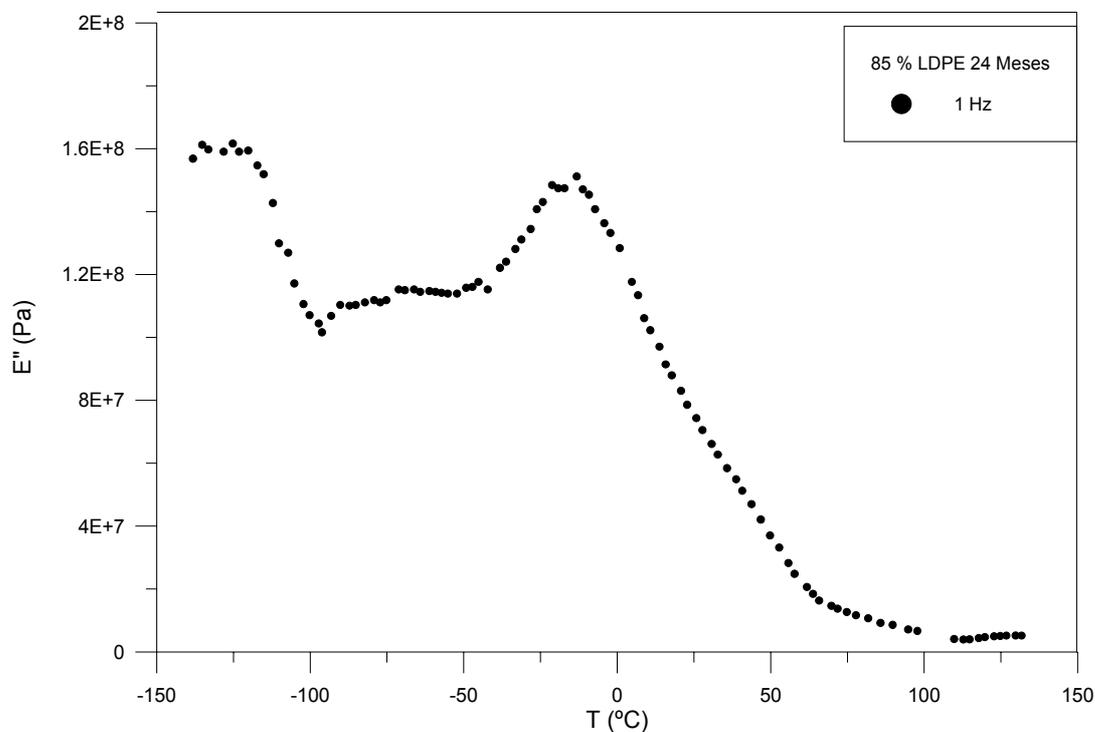


Figura 5.51 Variación de E'' con la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En la figura 5.51 se observa claramente la zona β así como la transición entre la zona γ y la β , donde se encuentra una pequeña relajación que es típica de las muestras degradadas. Asimismo la zona α , que sólo se intuye en esta representación por la existencia de una pequeña deformación α_1 . Los parámetros de estas relajaciones ajustadas a Fuoss-Kirkwood (figuras 5.52 y 5.53) se encuentran en la tabla 5.11.

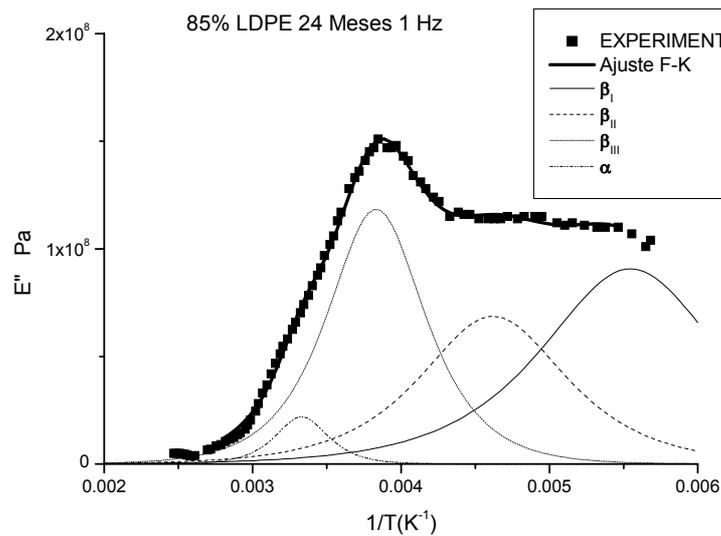


Figura 5.52 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

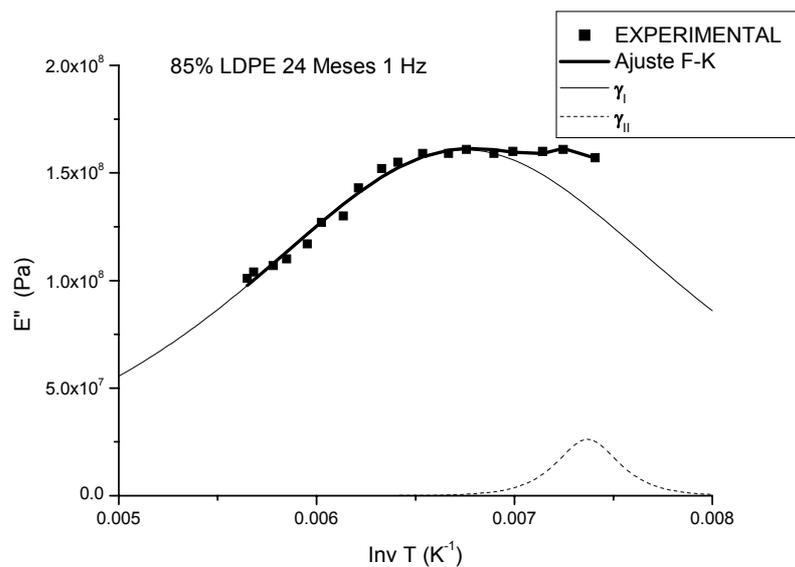


Figura 5.53 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.11. Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 85% LDPE 24 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	9,1	1865	180,3 / -92,9
β_{II}	6,9	2269	216,4 / -56,8
β_{III}	11,8	3407	260,9 / -12,3
α_I	2,2	6308	300,3 / 27,1
γ	16,1	988	148,2 / -125,0

5.3.4 RESULTADOS 85%LDPE SEGÚN TIEMPOS DE DEGRADACIÓN

El estudio comparativo de los resultados mecánicos obtenidos con el DMTA para las distintas muestras, de 200 micras de espesor, con tiempos de degradación de 0, 12, 16, 20 y 24 meses se muestran en las figuras 5.54, 5.55, 5.56 y 5.57.

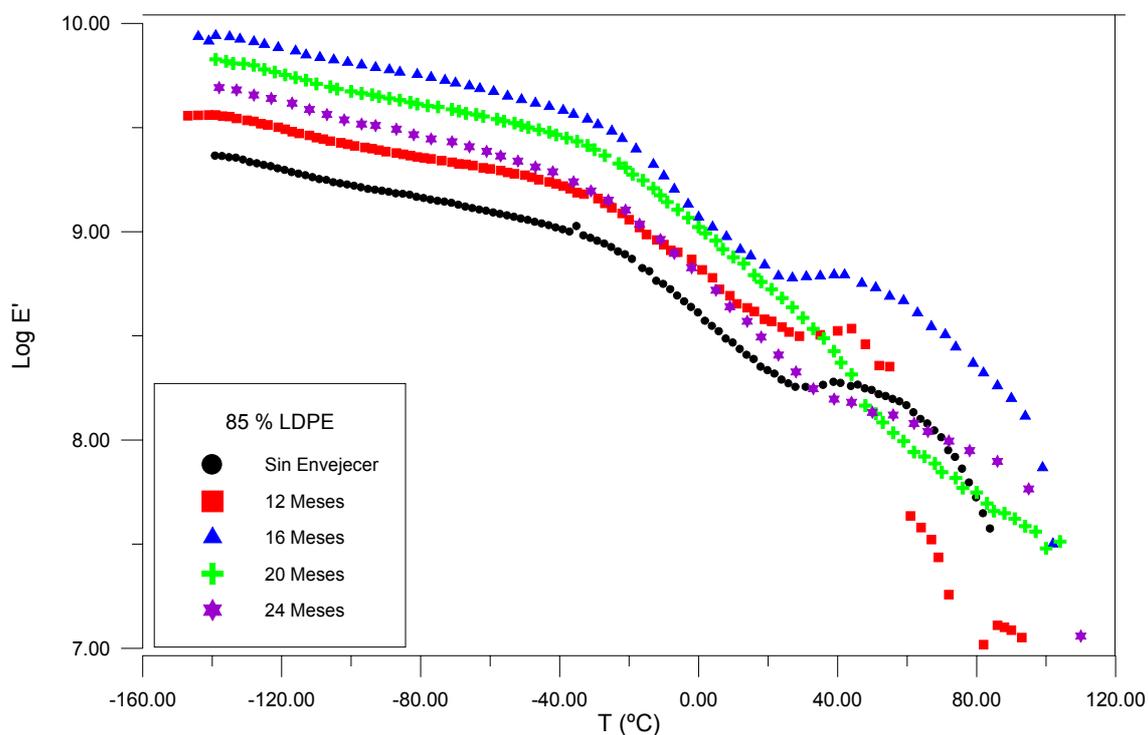


Figura 5.54 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 85% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

Los valores del $\log E'$ que evolucionan de forma similar en un primer tramo correspondiente a las temperaturas inferiores hasta -40°C , excepto para la muestra degradada 24 meses que tiene una pendiente mayor. La inflexión se produce en todas las muestras a temperaturas similares (alrededor de -20°C) y a partir de esta temperatura se observa que la pendiente aumenta con el tiempo de degradación.

El seguimiento de tangente de pérdidas en función de la temperatura para las distintas muestras degradadas del 85% LDPE nos lleva a analizar en primer lugar la zona γ que ha sido convenientemente ampliada en la figura 5.56. No se observa grandes diferencias en la forma aunque la amplitud parece mayor en las muestras menos degradadas. También existe pocas diferencias en la zona α aunque destaca la forma diferente del pico en la muestra expuesta 24 meses a degradación ambiental cuyo pico es más agudo.

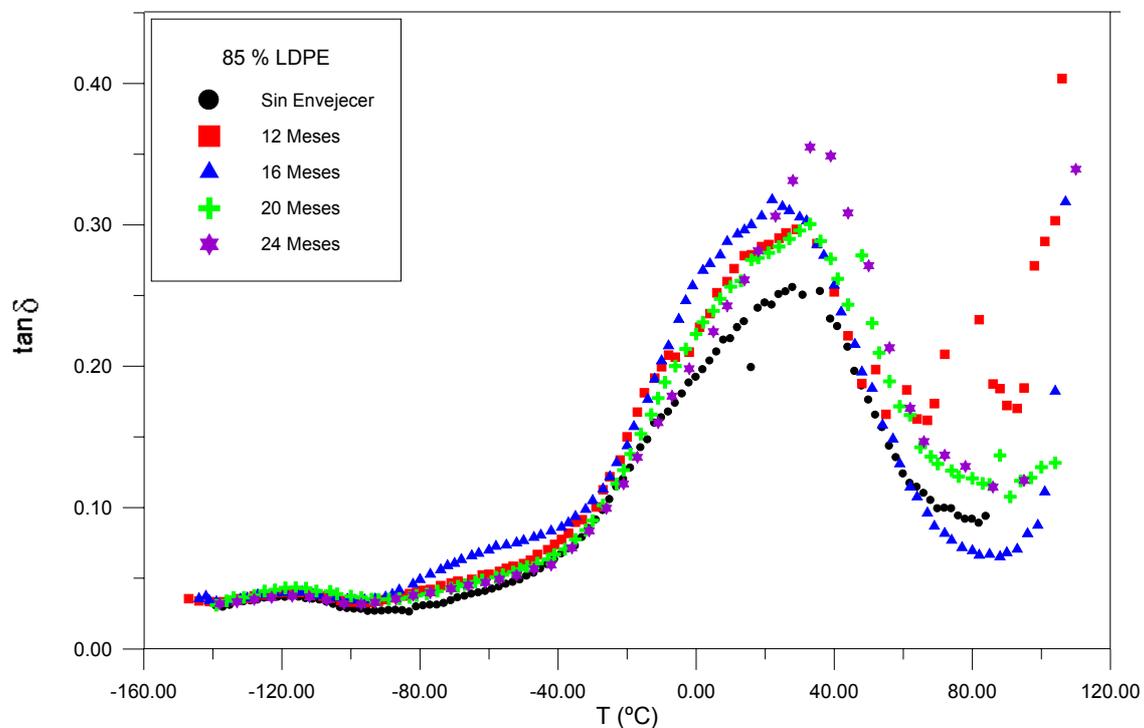


Figura 5.55 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 85% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

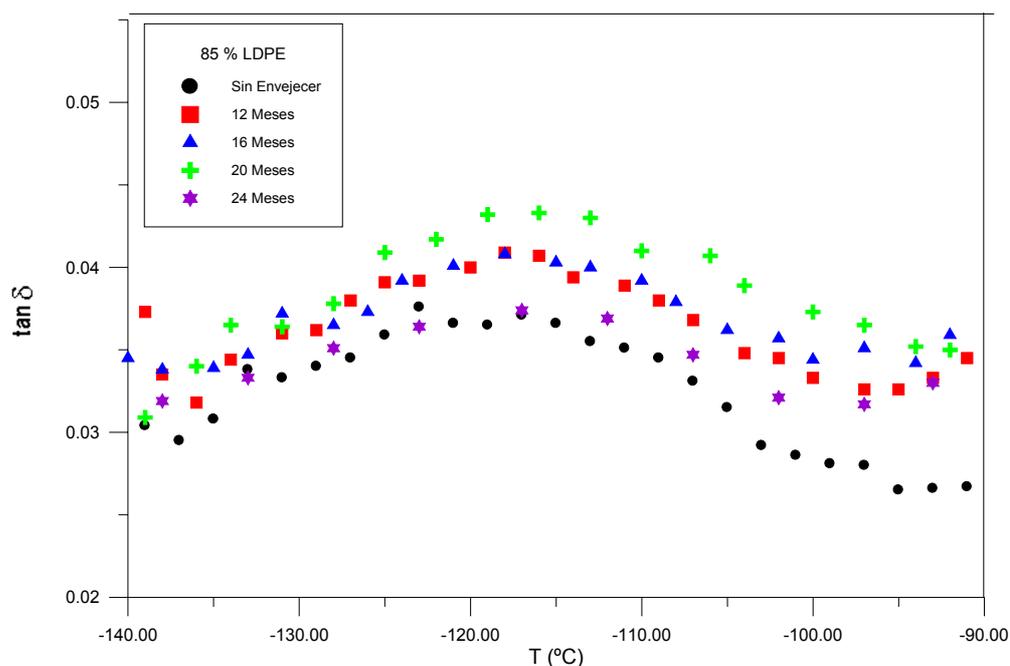


Figura 5.56 Ampliación de la zona γ de la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 85% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

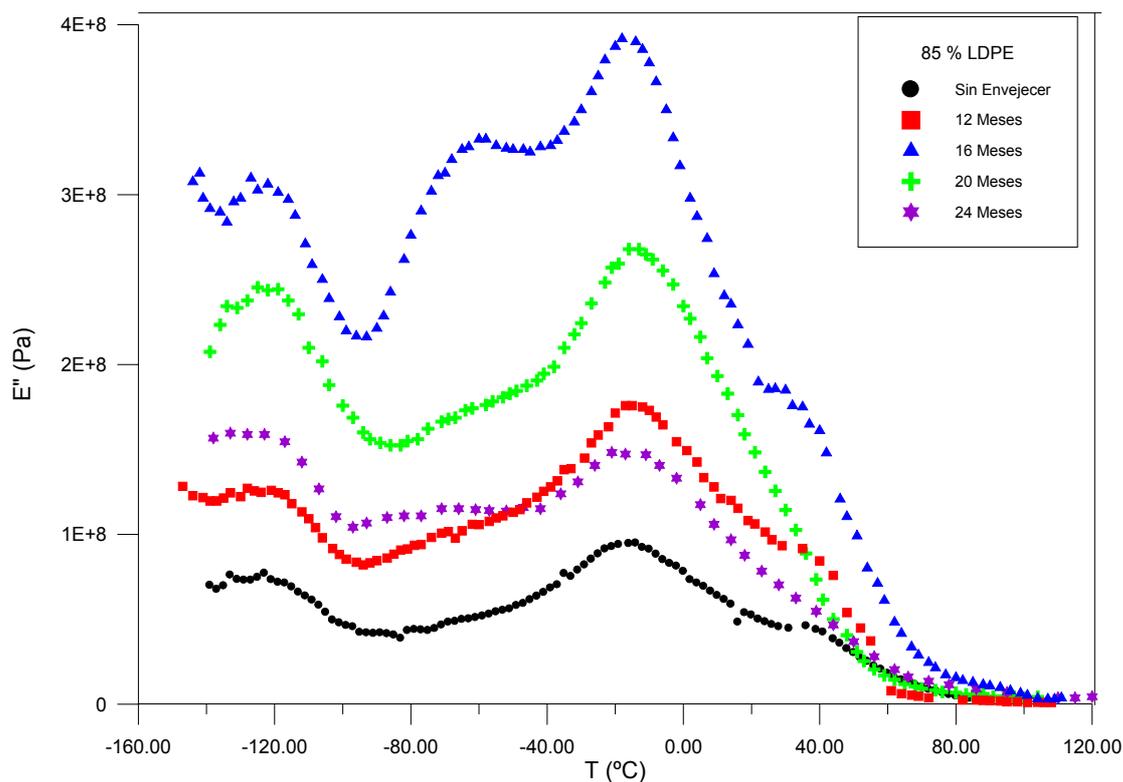


Figura 5.57. Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 85% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

En la figura 5.57 se representa la evolución del módulo de pérdidas E'' respecto la temperatura. La transición de la zona γ a la β presenta la evolución característica observada en los polietilenos LDPE y LLDPE y que en este trabajo se relaciona con la degradación de la muestra. El hombro que representa la relajación α desaparece en las muestras degradadas 20 y 24 meses.

Tabla 5.12 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 85% LDPE en films de 200 micras para distintos tiempos de degradación.

Tiempo de envejecimiento (meses)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	$T_{\max}(K)$
Relajación $\beta_I / \beta_{II} / \beta_{III}$			
0	4,4 / 7,4	1471 / 3410	201,4 / 256,2
12	10,1 / 13,8	1830 / 3756	204,8 / 256,8
16	9,0 / 6,9 / 11,9	1956 / 2273 / 3401	181,4 / 216,7 / 261,0
20	13,5 / 11,4 / 20,9	2085 / 2807 / 4314	189,8 / 225,9 / 261,1
24	9,1 / 6,9 / 11,8	1865 / 2269 / 3407	180,3 / 216,4 / 260,9
Relajación α_I / α_{II}			
0	1,4 / 2,1	6153 / 11437	284,7 / 312,8
12	4,7 / 4,8	6958 / 13959	286,2 / 310,7
16	2,2	6327	300,4
20	7,4	7015	291,0
24	2,2	6308	300,3
Relajación γ			
0	7,6	990	146,9
12	11,0	1013	152,6
16	30,6	819	148,0
20	24,5	854	148,2
24	16,1	988	148,2

5.4 BLENDA DE LDPE-LLDPE (68-32)

5.4.1 SIN DEGRADAR

En los espectros de relajaciones mecánicas de la blenda de LDPE-LLDPE del 68% LDPE se presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos. Estas zonas se analizan a continuación a partir de las figuras 5.58, 5.59, y 5.60.

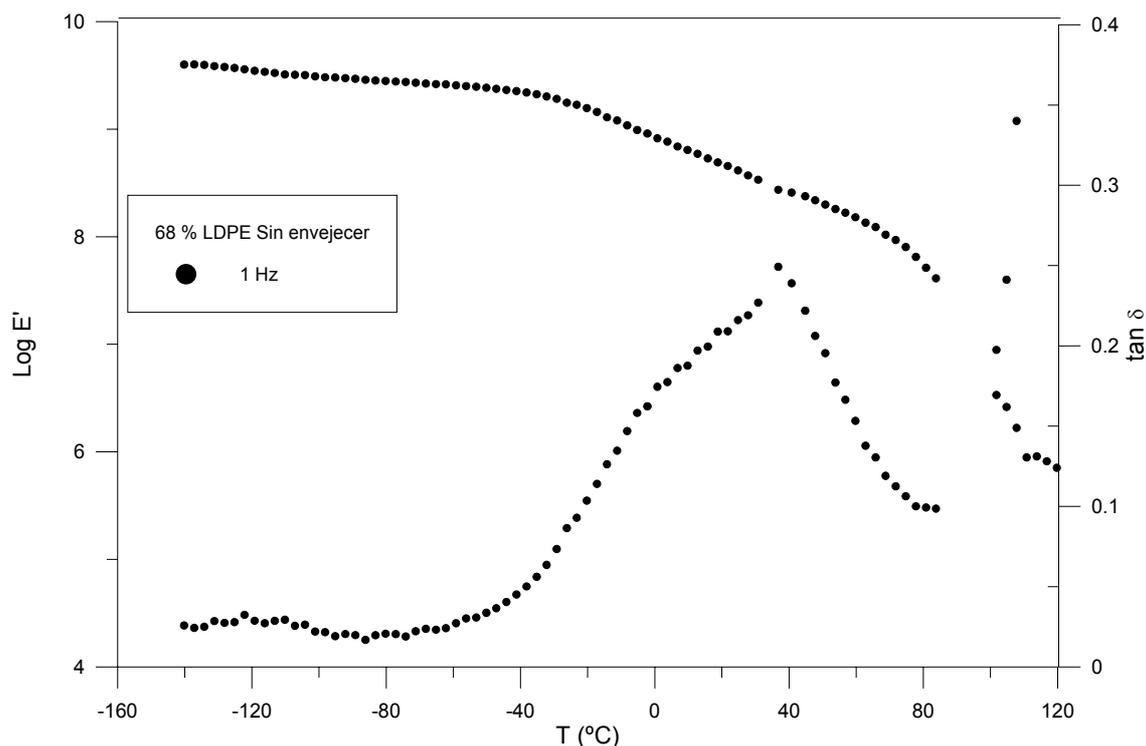


Figura 5.58 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68%LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

En la figura 5.58 se observa la existencia de la zona gamma γ (-140 a -90°C) aunque para observarla mejor se recurre a la figura 5.59 donde se encuentra ampliada. El módulo de almacenamiento E' , disminuye de forma continua en este rango de temperaturas tal como se puede observar en las figuras 5.59 y 5.60. El ajuste a la ecuación de Fuoss y Kirkwood se muestra en la figura 5.61 y los parámetros obtenidos en la tabla 5.13.

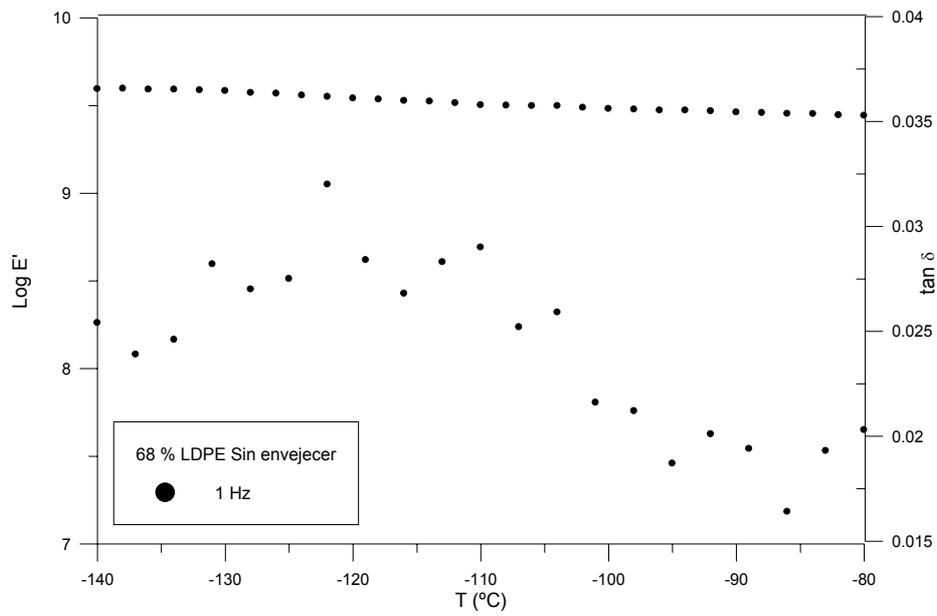


Figura 5.59 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

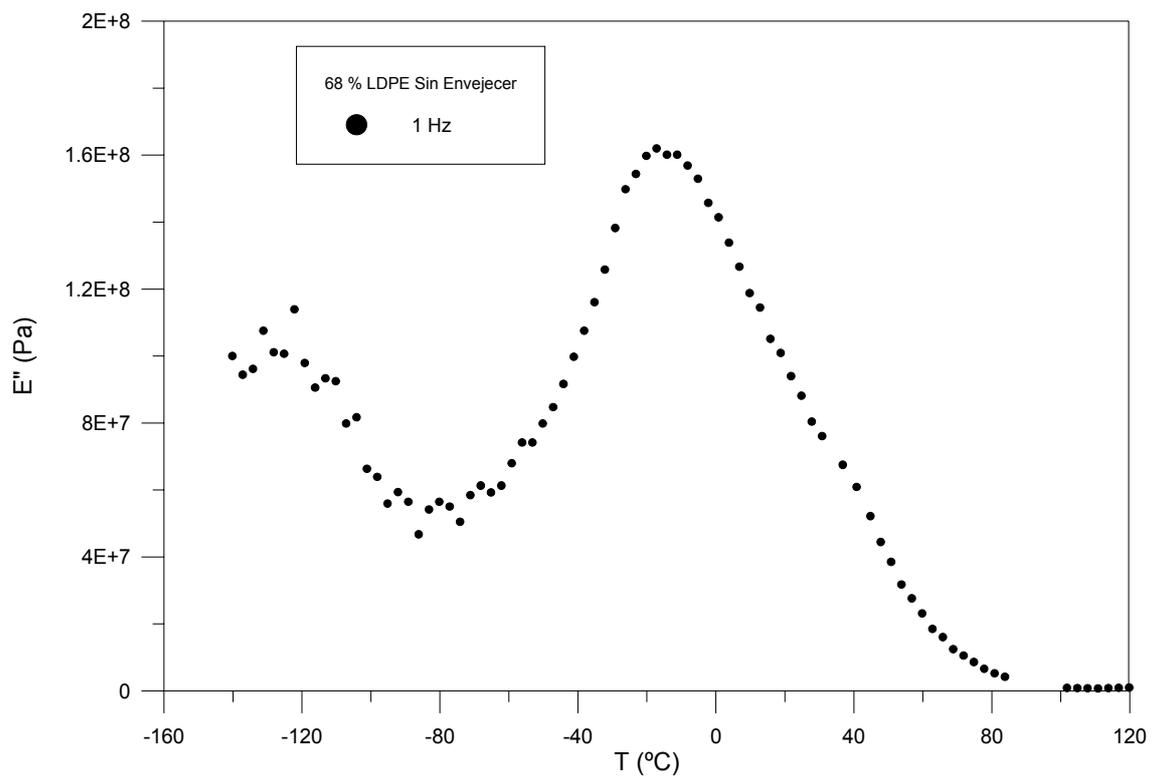


Figura 5.60 Variación de E'' con la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

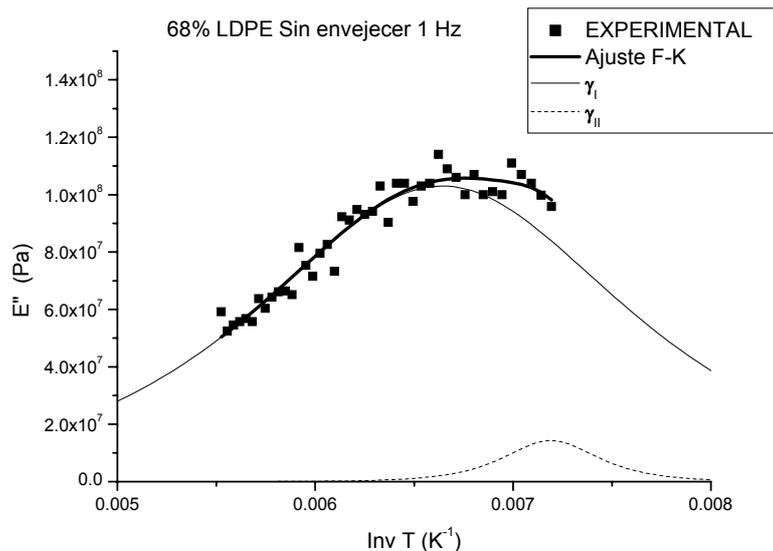


Figura 5.61 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

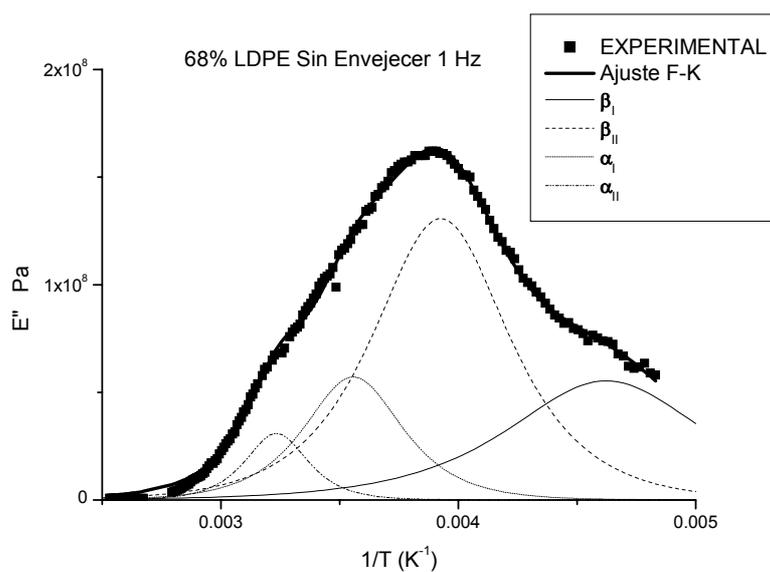


Figura 5.62 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

En el rango de temperaturas de -80 a 80 °C se encuentra la zona de relajación β - α . En la figura 5.58 se observa la relajación α . En la figura 5.60 se observa la relajación β . La zona β se ha ajustado a dos relajaciones β_I y β_{II} (figura 5.62) en la caracterización mediante el modelo de Fuoss – Kirkwood. La zona α a su vez se ha ajustando a una

doble relajación como se observa en la figura 5.62. Los parámetros calculados aparecen en la tabla 5.13:

Tabla 5.13 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 68% LDPE sin degradar en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	5,5	2668	216,3 / -56,9
β_{II}	13,1	3924	254,7 / -18,5
α_I	5,7	5404	281,1 / 7,9
α_{II}	3,1	8557	309,2 / 36,0
γ	10,3	1203	150,6 / -122,6

5.4.2 EXPUESTO 12 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas del polietileno de baja densidad presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos (figuras 5.63, 5.64 y 5.65).

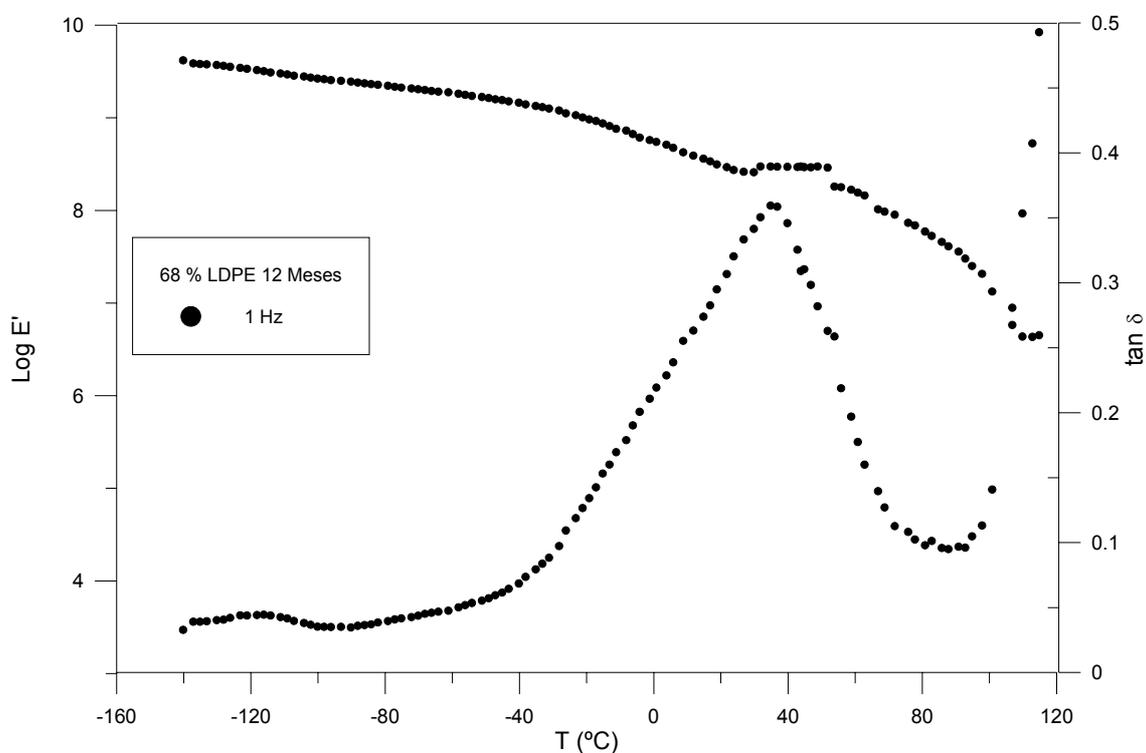


Figura 5.63 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

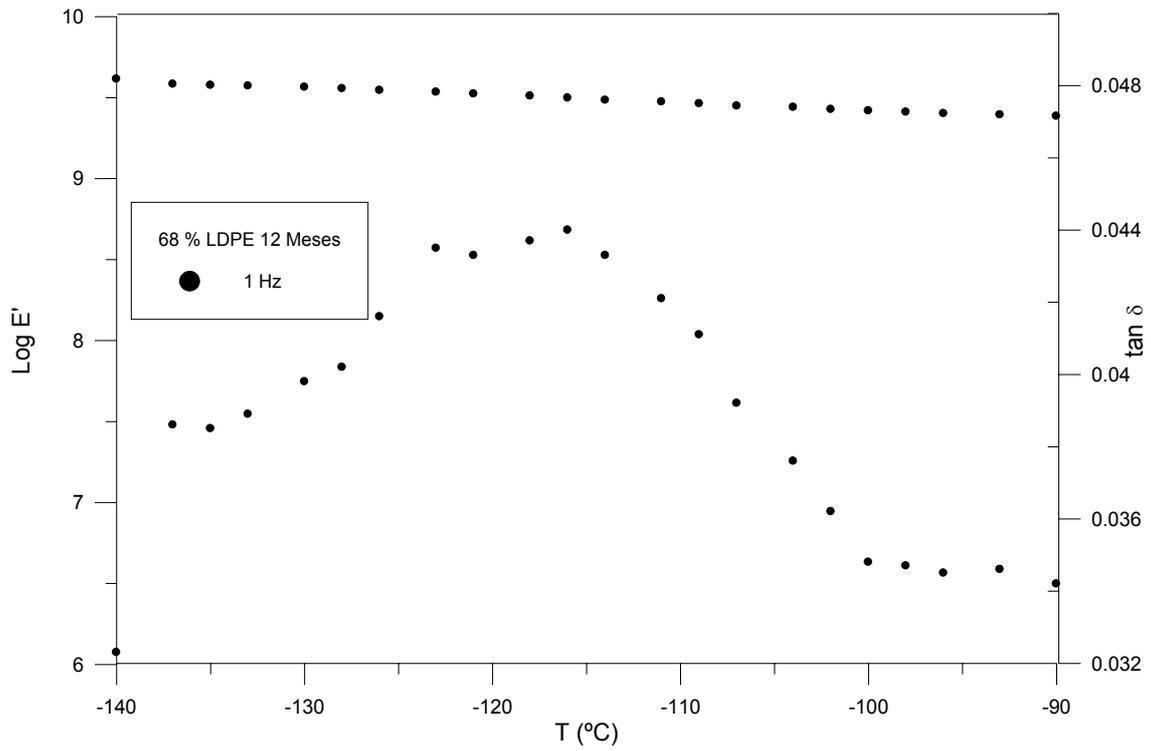


Figura 5.64 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

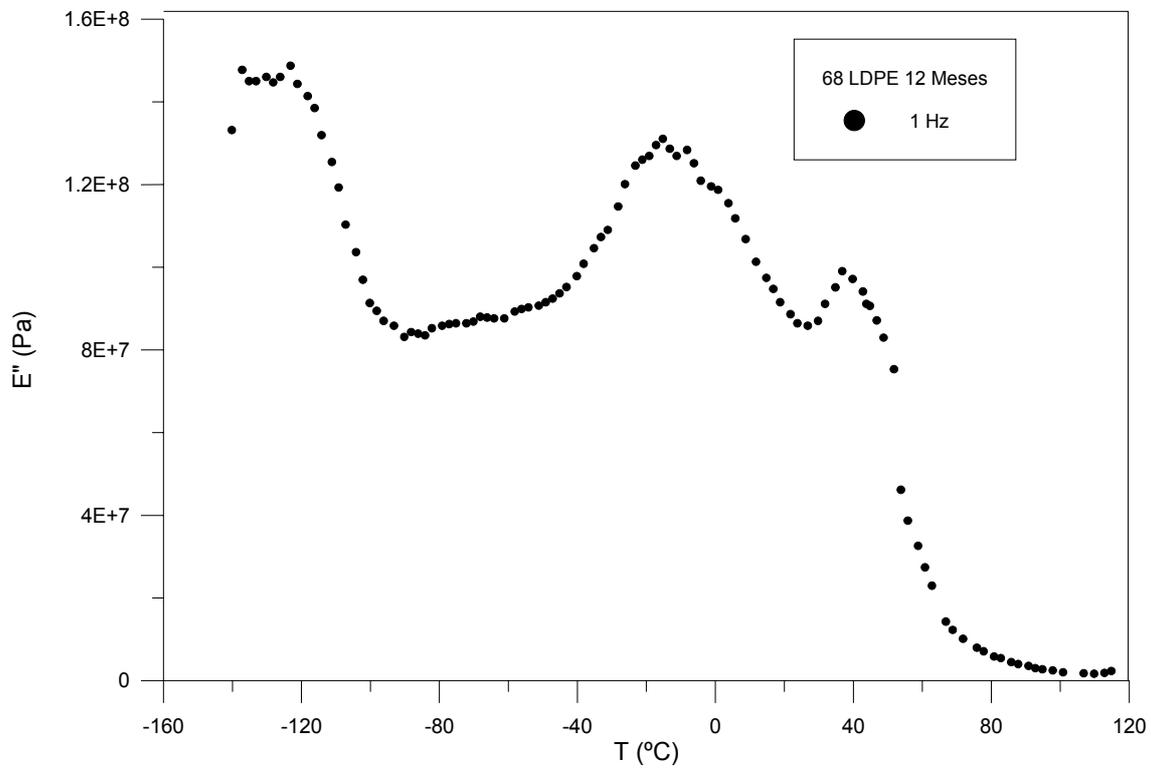


Figura 5.65 Variación de E'' con la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

Se han caracterizado dichas relajaciones con el modelo de Fuoss-Kirkwood (figuras 5.66 y 5.67), y los resultados se exponen en la tabla 5.14. La relajación β se descompone en dos relajaciones β_I y β_{II} como era de esperar. En la transición entre la zona γ y β para este tiempo de exposición no se observa la relajación característica de las muestras degradadas. La zona de relajación α se describe como la suma de dos relajaciones α_I y α_{II} .

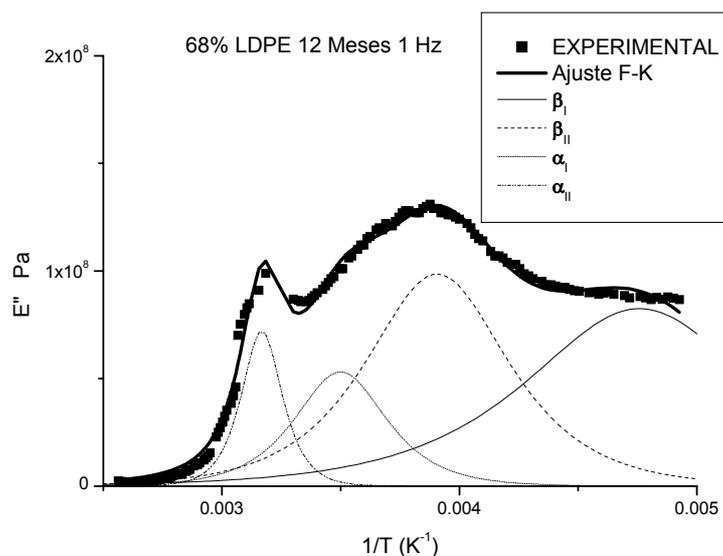


Figura 5.66 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

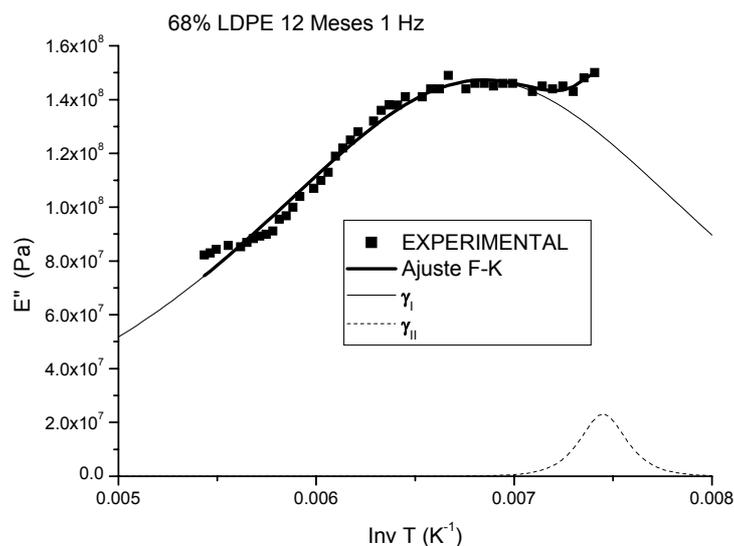


Figura 5.67 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

La relajación γ se describe como una relajación única pero necesita de los valores de otra virtual γ_{II} a temperaturas inferiores. Los parámetros de la relajación γ se encuentran en la tabla 5.14.

Tabla 5.14 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 68% LDPE 12 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	8,2	2347	210,2 / -63,0
β_{II}	9,9	3738	256,0 / -17,2
α_I	5,3	5801	285,8 / 12,6
α_{II}	7,2	13011	315,7 / 42,5
γ	14,7	928	146,2 / -127,0

5.4.3 EXPUESTO 24 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas del polietileno de baja densidad presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos (figuras 5.68, 5.69 y 5.70).

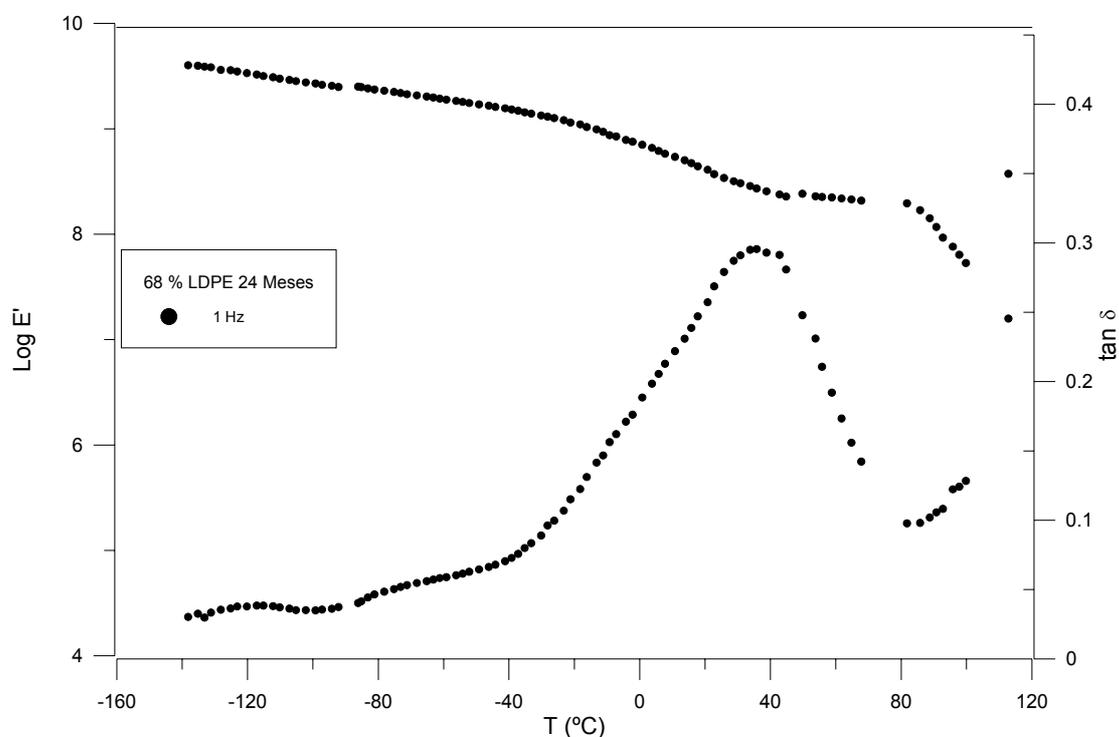


Figura 5.68 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En la figura 5.68 la relajación α destaca como relajación principal. Sin embargo necesitamos ampliar la zona γ (figura 5.69) para observar mejor como se produce esta última relajación. Se observa una caída lineal de E' en este rango de temperaturas (-140 a -90°C).

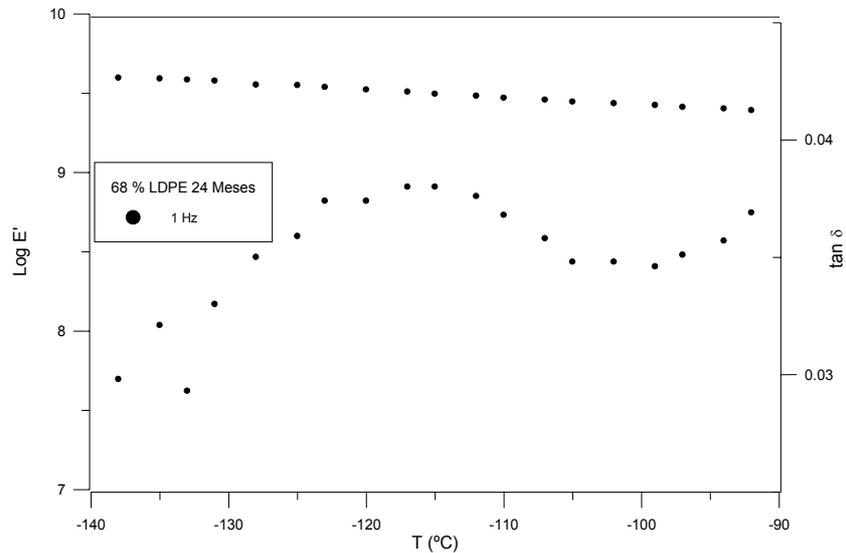


Figura 5.69 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 68 % LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

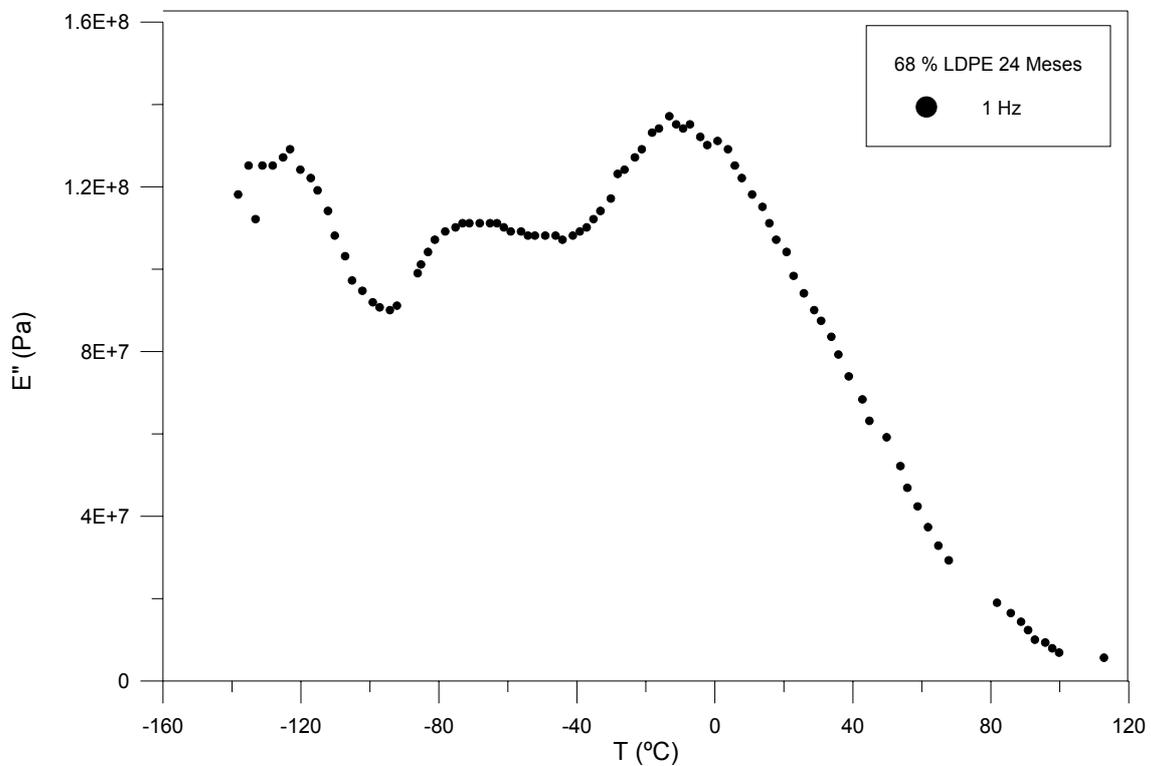


Figura 5.70 Variación de E'' con la temperatura en el 68% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

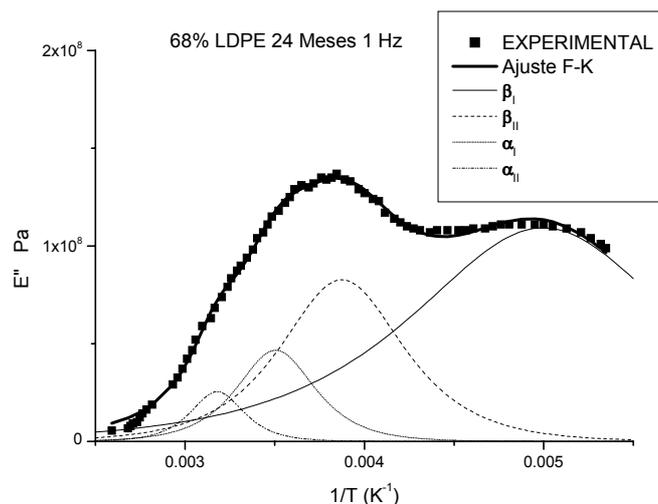


Figura 5.71 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68 % LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

En la figura 5.70 se representa el módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura. En este caso la relajación más prominente es la relajación β . En la zona de transición entre la relajación γ y la β se observa claramente una nueva relajación como consecuencia de la degradación que se identifica como β_I . Asimismo la zona α se resuelve con dos relajaciones α_I y α_{II} .

El ajuste en zona γ (figura 5.72), supone la existencia de una única relajación γ principal. Todos los parámetros de estas relajaciones se encuentran en la Tabla 5.15.

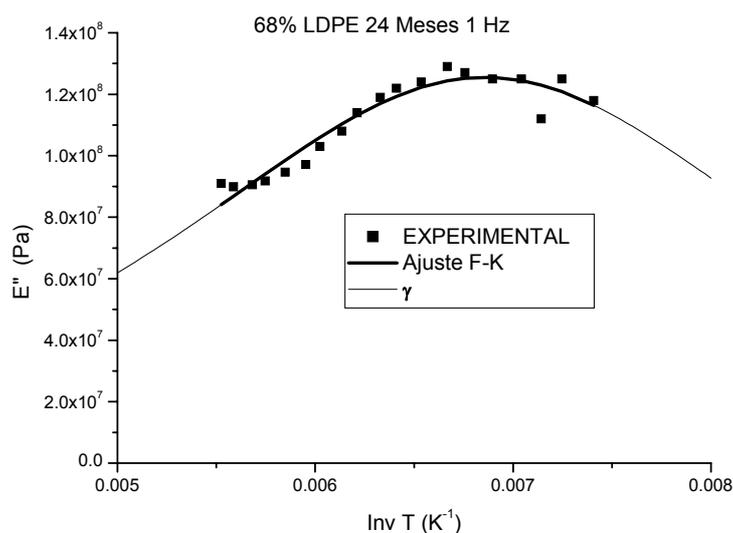


Figura 5.72 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68 % LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.15 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 68% LDPE 24 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	10,9	1533	200,1 / -73,1
β_{II}	8,3	3284	258,1 / -15,1
α_I	4,7	5172	285,2 / 12,0
α_{II}	2,6	7565	314,6 / 41,4
γ	12,5	717	145,8 / -127,4

5.4.4 RESULTADOS 68% LDPE SEGÚN TIEMPOS DE DEGRADACIÓN

El estudio comparativo de los resultados mecánicos obtenidos con el DMTA para las distintas muestras, de 200 micras de espesor, con tiempos de degradación de 0, 12, 16, 20 y 24 meses se muestran en las figuras 5.73, 5.74, 5.75 y 5.76.

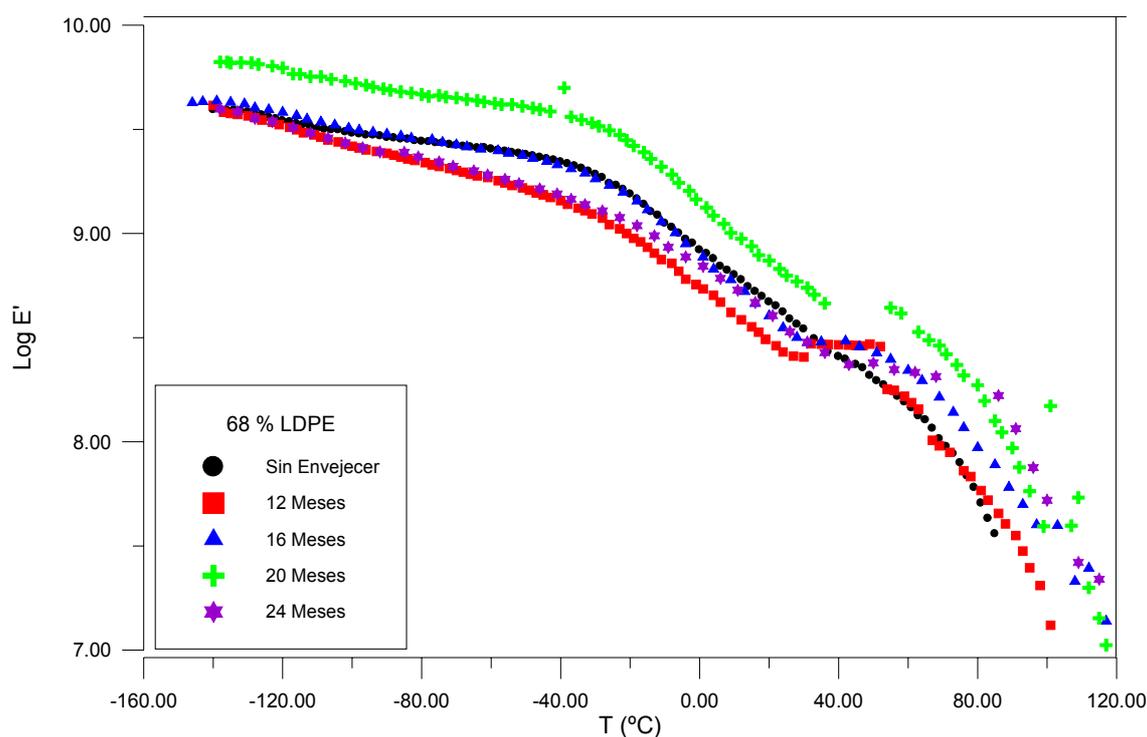


Figura 5.73 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 68% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

En este caso hay que destacar que los valores del $\log E'$ evolucionan de forma similar en todo el rango de temperaturas. Con el tiempo de exposición aumenta el valor del

módulo de almacenamiento. La muestra que presenta mayor rigidez es la expuesta 20 meses, a partir de este tiempo de exposición el módulo disminuye.

El seguimiento de tangente de pérdidas en función de la temperatura para las distintas muestras degradadas del 68% LDPE lleva a analizar, en primer lugar, la zona γ que ha sido convenientemente ampliada en la figura 5.75. No se observa grandes diferencias en la forma aunque la amplitud parece mayor en las muestras menos degradadas. También existe pocas diferencias en la zona α . Las muestras degradadas 20 y 24 meses presentan el pico α a temperaturas mayores que la muestras no degradada y las degradadas 12 y 16 meses.

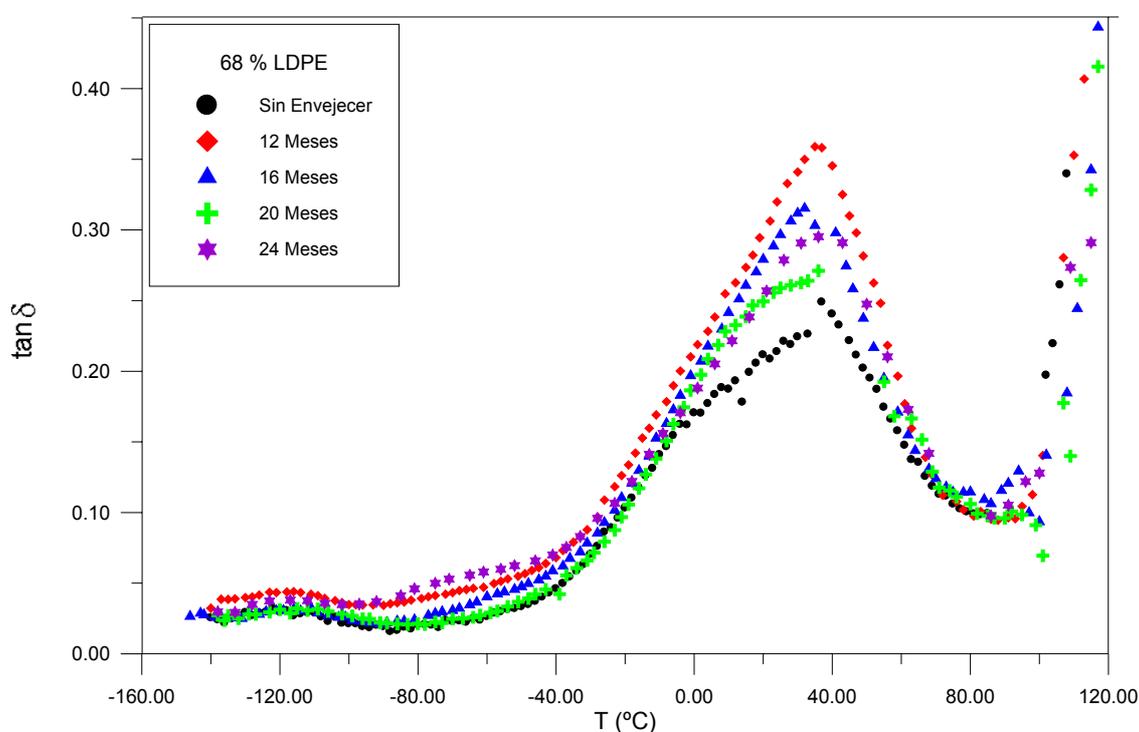


Figura 5.74 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 68% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

En la figura 5.76 se ha representado la evolución de las distintas muestras con el tiempo de exposición. Los mayores cambios se observan en la zona de relajación β , como reflejan los parámetros de la tabla 5.16, pero son menos significativos que en las blendas precedentes.

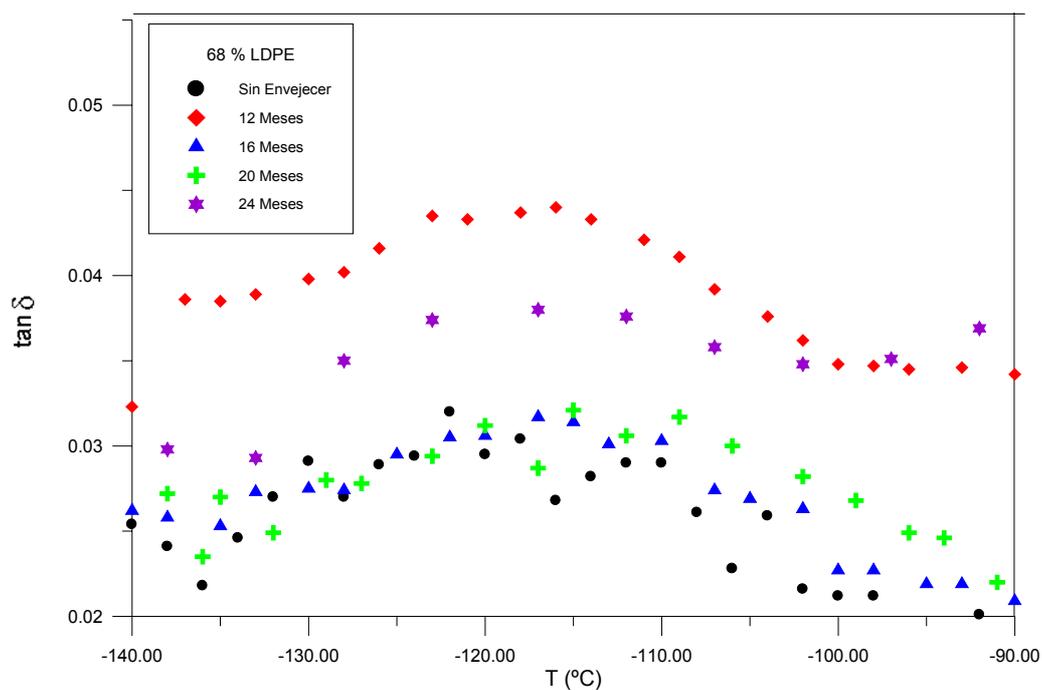


Figura 5.75 Ampliación de la zona γ de la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 68% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

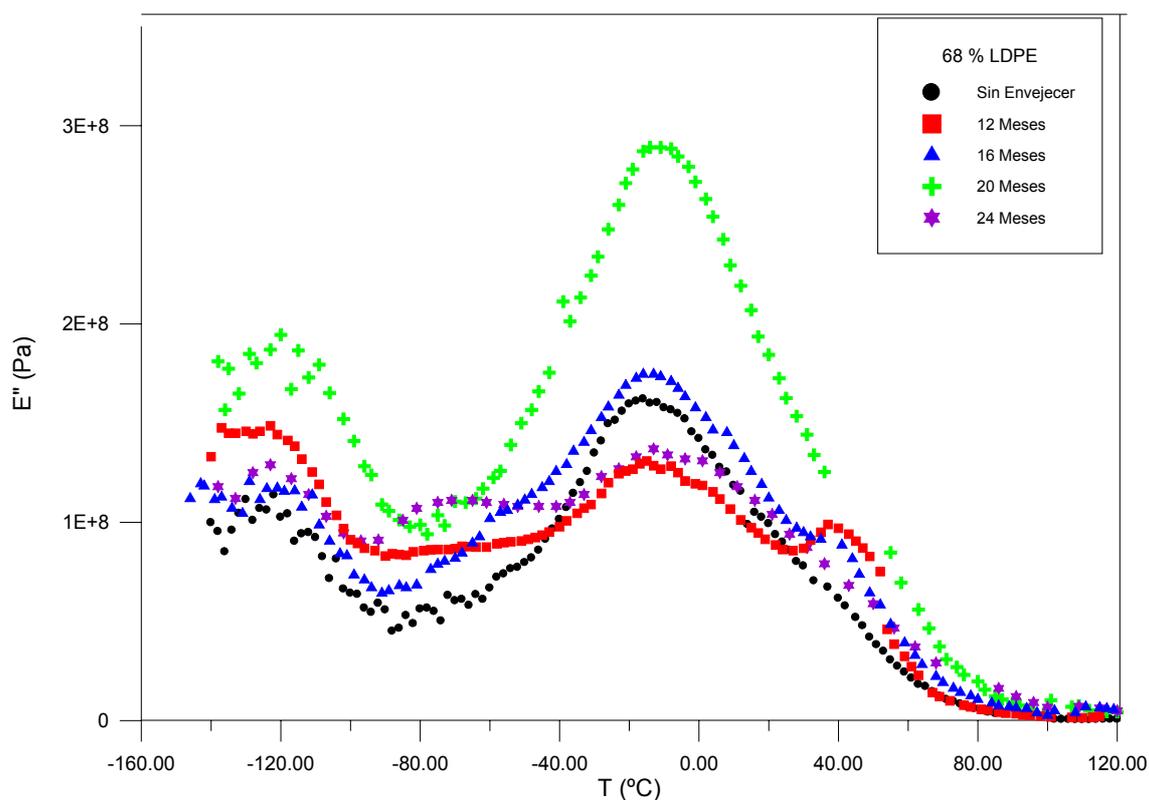


Figura 5.76 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 68% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

Tabla 5.16 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 68% LDPE en films de 200 micras para distintos tiempos de degradación.

Tiempo de envejecimiento (meses)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)
Relajación $\beta_I / \beta_{II} / \beta_{III}$			
0	5,5 / 13,1	2668 / 3924	--/ 216,3 / 254,7
12	8,2 / 9,9	2347 / 3738	--/ 210,2 / 256,0
16	8,4 / 12,7	1610 / 3512	--/ 208,1 / 256,1
20	9,5 / 23,4	1893 / 3249	--/ 205,6 / 256,6
24	10,9 / --/ 8,3	1533 / 3284	200,1 / --/ 258,1
Relajación α			
0	5,7 / 3,1	5404 / 8557	281,1 / 309,2
12	5,3 / 7,2	5801 / 13011	285,8 / 315,7
16	5,3 / 4,3	6018 / 11387	284,2 / 314,0
20	8,6 / 5,8	5474 / 12534	284,0 / 318,1
24	4,7 / 2,6	5172 / 7565	285,2 / 314,6
Relajación γ			
0	10,3	1203	150,6
12	14,7	928	146,2
16	11,2	1146	152,7
20	14,6	1233	159,5
24	12,5	717	145,8

5.5 BLENDA DE LDPE-LLDPE (50-50)

5.5.1 SIN DEGRADAR

En el espectro de relajaciones mecánicas de la blenda del 50% LDPE se encuentran las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos. Estas zonas se analizan a continuación a partir de las siguientes figuras 5.77, 5.78 y 5.79.

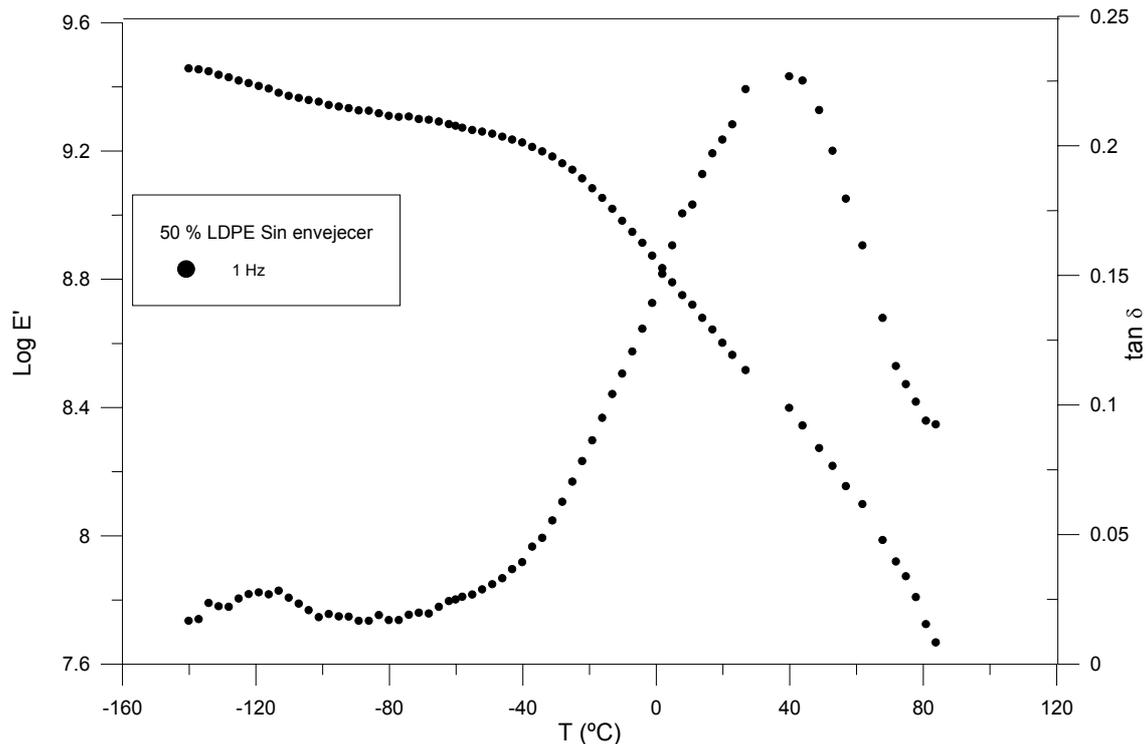


Figura 5.77 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 50%LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

En la representación de $\tan\delta$ con la temperatura (fig. 5.77), la zona γ se observa entre -140 a -90°C como una relajación de valores relativamente pequeños, por lo que se amplía convenientemente en la figura posterior (fig. 5.78). El módulo de almacenamiento E' , disminuye de forma continua en este rango de temperaturas. En la representación de los valores de E'' frente a la temperatura (figura 5.79) también observamos dicha relajación. A partir de esta representación se realiza el ajuste a la ecuación de Fuoss y Kirkwood (figura 5.80) y los parámetros obtenidos se reflejan en la tabla 5.17. Se ha observado una única relajación γ aunque se ha supuesto en principio una subrelajación γ_{II} , como en casos anteriores, para describir los valores experimentales con más exactitud.

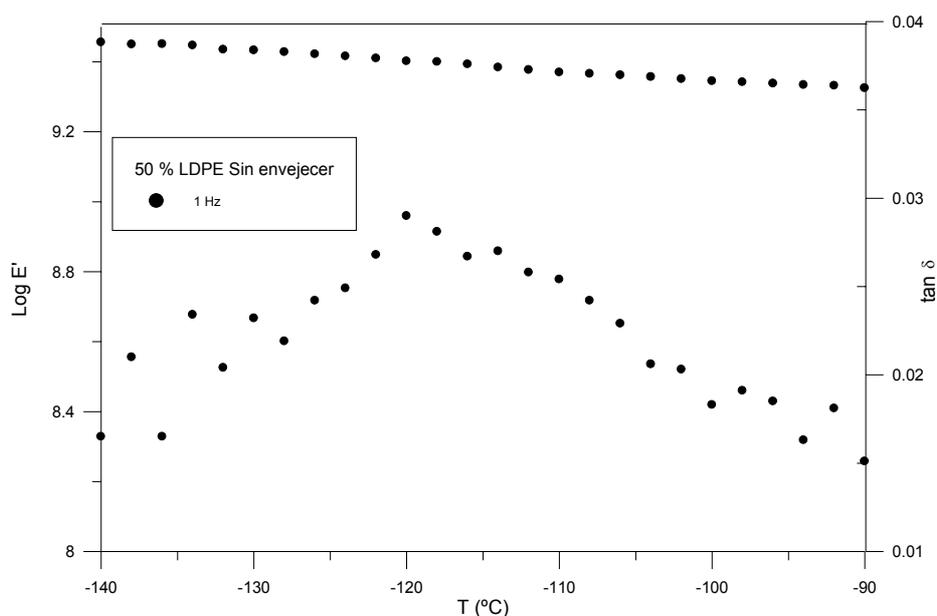


Figura 5.78 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 50% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

Las zonas de relajación β y α se presentan en el rango de temperaturas de -80 a 80 °C. La relajación β que no se observa en la representación de $\tan \delta$ frente a la temperatura (figura 5.77), sin embargo es prominente en la representación de los valores de E'' frente a la temperatura (figura 5.79). Por el contrario, la relajación α , que si es prominente en la representación de $\tan \delta$ frente a la temperatura (figura 5.77), no se puede observar claramente en la representación del módulo de pérdidas (figura 5.79), ya que se encuentra totalmente solapada con la relajación β . Se han caracterizado ambas relajaciones mediante el modelo de Fuoss – Kirkwood ajustando en ambos casos a una sola relajación principal, aunque se ha supuesto una relajación β_1 , tal como se observa en la figura 5.81, para poder explicar el devenir de la representación gráfica en dicha zona. Los parámetros calculados aparecen en la Tabla 5.17.

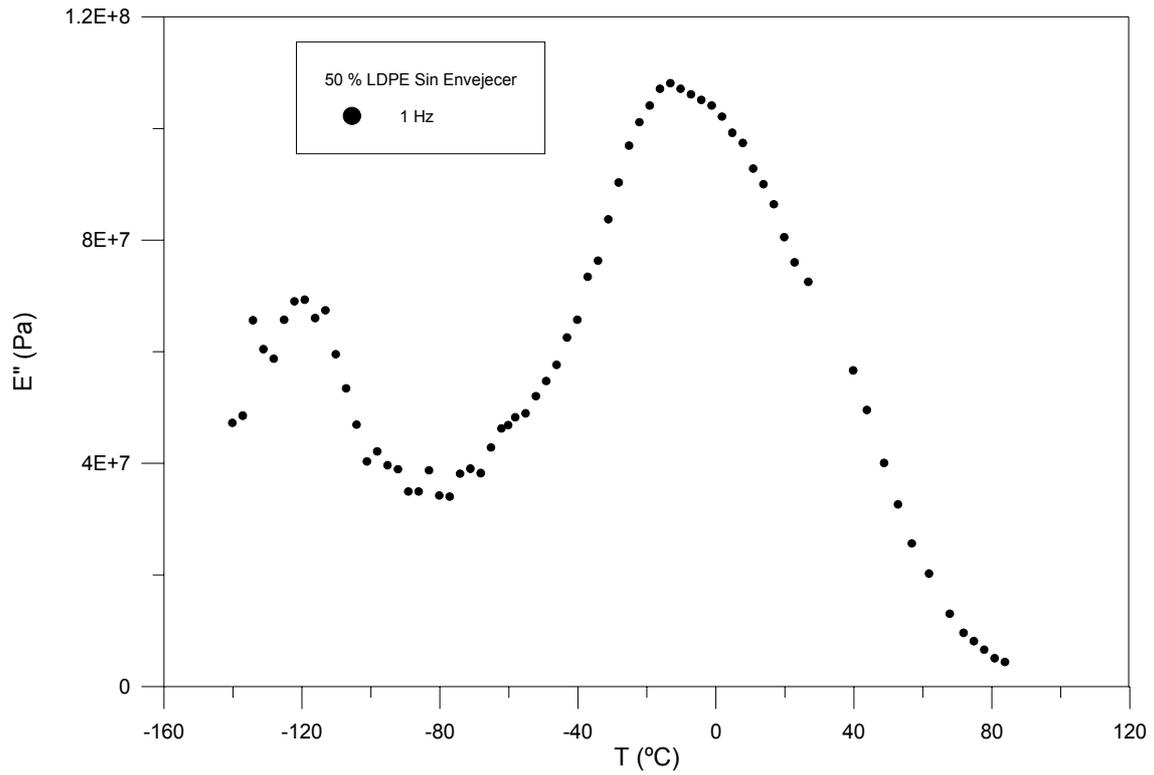


Figura 5.79 Variación de E'' con la temperatura en el 50% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

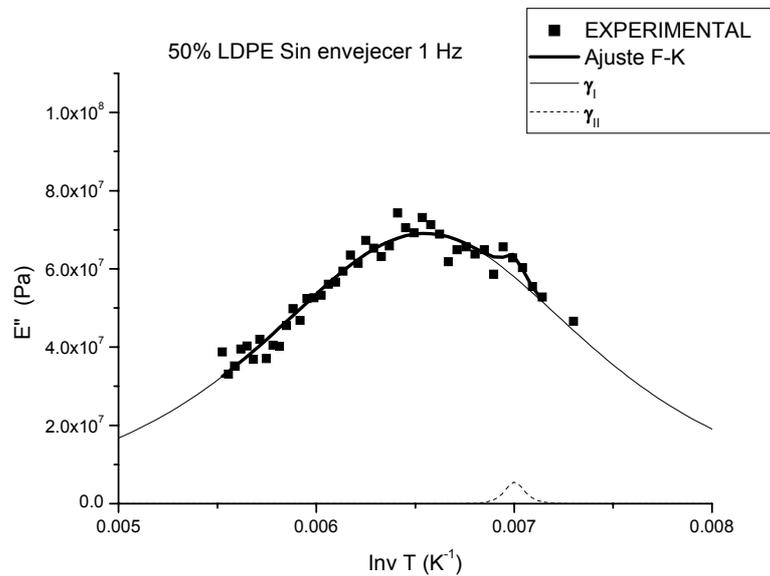


Figura 5.80 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

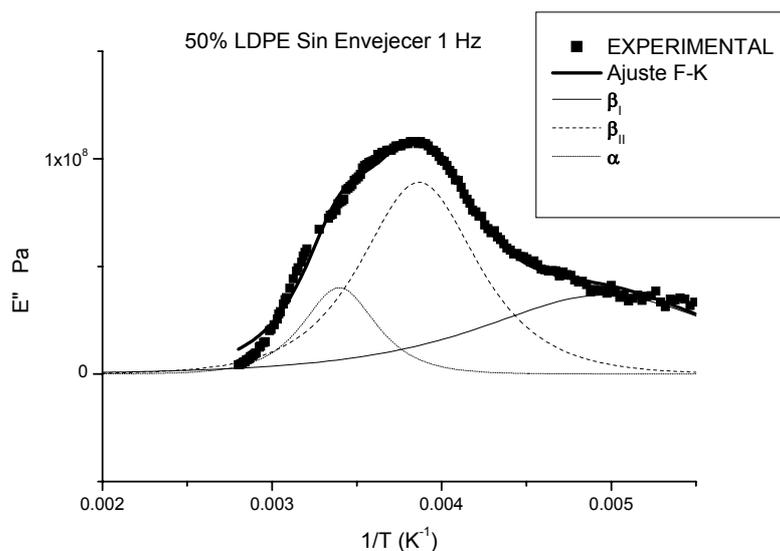


Figura 5.81 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 5.17 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 50% LDPE sin degradar en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	3,7	1533	201,6 / -71,6
β_{II}	8,9	3287	258,6 / -14,6
α	4,0	5261	294,4 / 21,2
γ	6,9	1352	152,7 / -120,5

5.5.2 EXPUESTO 12 MESES

El espectro de relajaciones mecánicas de la blenda del 50% LDPE, presenta las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos. Estas zonas aparecen en las figuras 5.82, 5.83 y 5.84 en sus rangos de temperatura característicos.

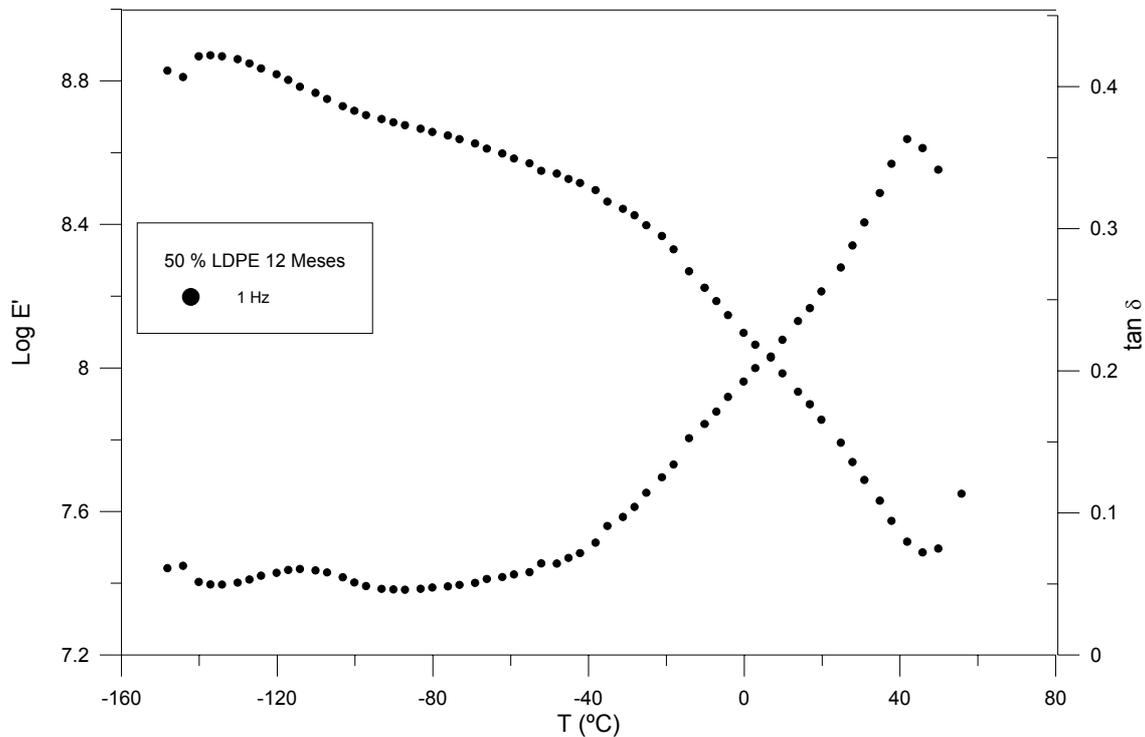


Figura 5.82 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En la representación de la $\tan \delta$ frente a la temperatura (figura 5.82) la relajación γ sigue siendo de valores muy pequeños frente a la relajación α por lo que debemos ampliar dicha representación (figura 5.83). En esta zona la caída de los valores del módulo de almacenamiento E' es lineal. En la representación del módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (figura 5.84), se observa claramente la relajación β mientras que la relajación α se presenta solapada.

A partir de las figuras 5.85 y 5.86 se han analizado estas relajaciones por el método de deconvolución de Charlesworth y caracterizando dichas relajaciones con el modelo de Fuoss-Kirkwood y se expresan dichos valores en la tabla 5.18. El análisis nos lleva a la conclusión de que existe la posibilidad de desglosar la relajación β en dos relajaciones β_I y β_{II} , que dan respuesta a la relajación principal así como a la incipiente que se insinúa hacia temperaturas inferiores. La relajación α se supone como una subrelajación totalmente solapada a la β y es necesaria para describir correctamente los resultados

experimentales. También destaca que aparece un nuevo desglose en la relajación γ que da respuesta a los valores de E'' a temperaturas inferiores al pico principal.

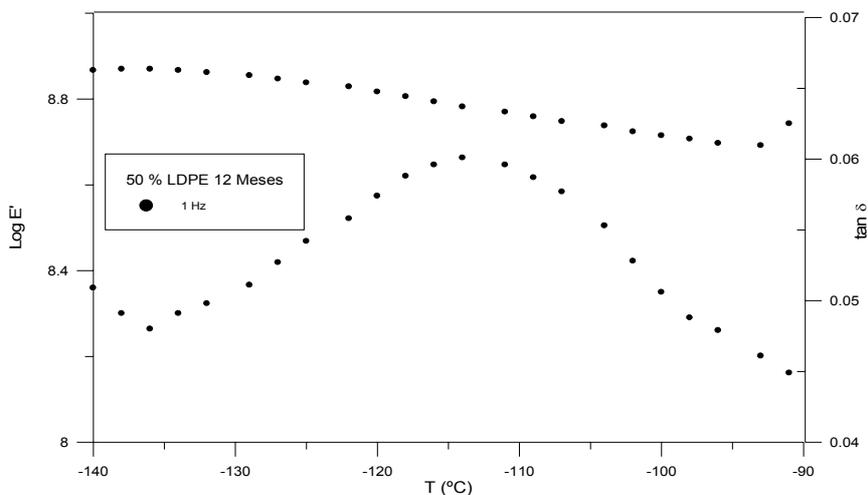


Figura 5.83 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

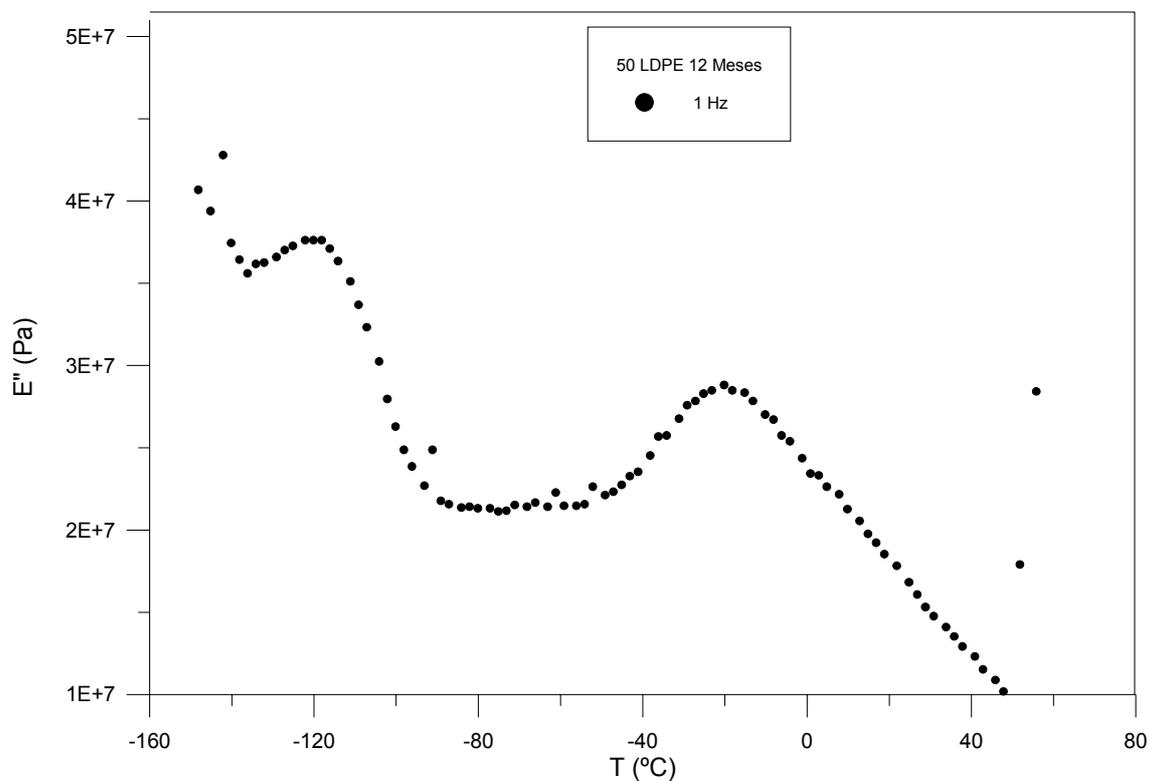


Figura 5.84 Variación de E'' con la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

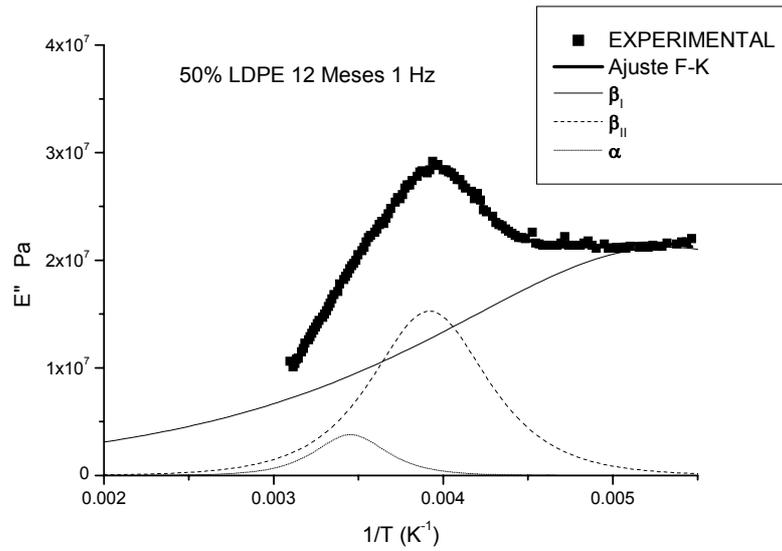


Figura 5.85 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

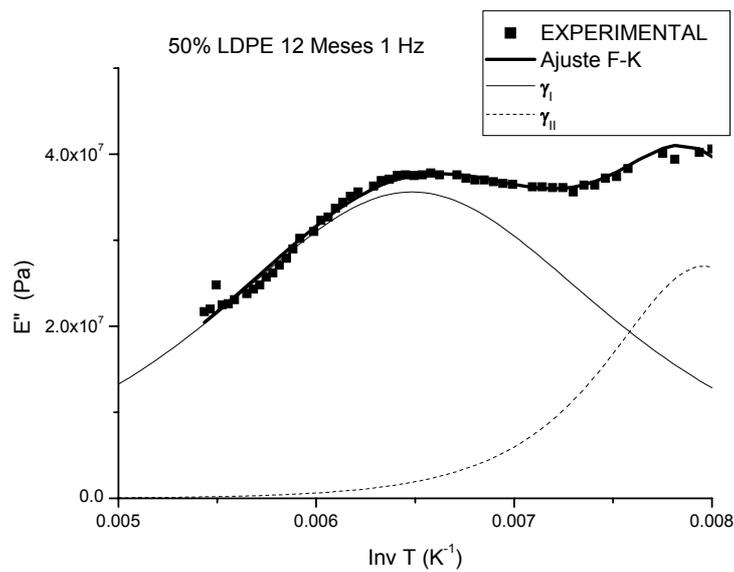


Figura 5.86 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.18 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 50% LDPE 12 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	2,1	786	187,9 / -85,3
β_{II}	1,5	3292	255,2 / -18
α	0,3	5333	289,6 / 16,4
γ_I	3,6	1108	154,2 / -119,0
γ_{II}	2,7	2276	125,6 / -147,6

5.5.3 EXPUESTO 24 MESES

El espectro de relajaciones mecánicas de la blenda 50% LDPE, que se representa mediante las figuras 5.87, 5.88 y 5.89, presenta las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos.

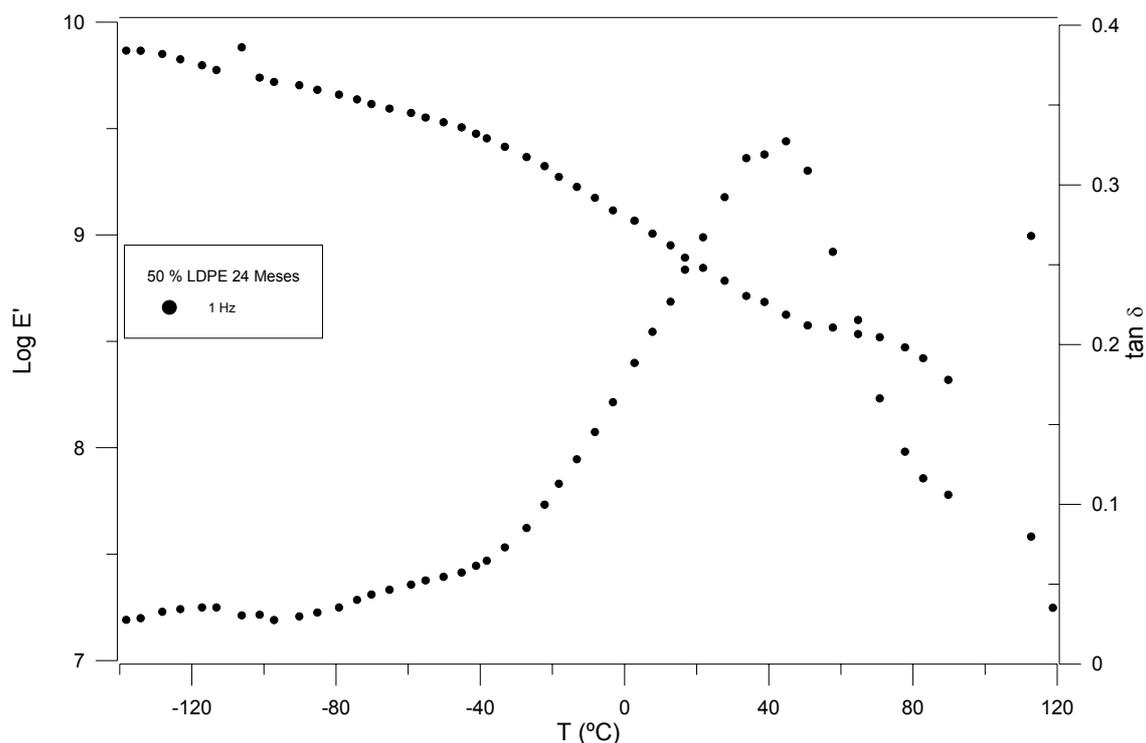


Figura 5.87 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En la figura 5.87 se observa tanto la relajación α como la γ , aunque esta última se amplía en la figura 5.88. En la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 5.89), también se observa esta última relajación.

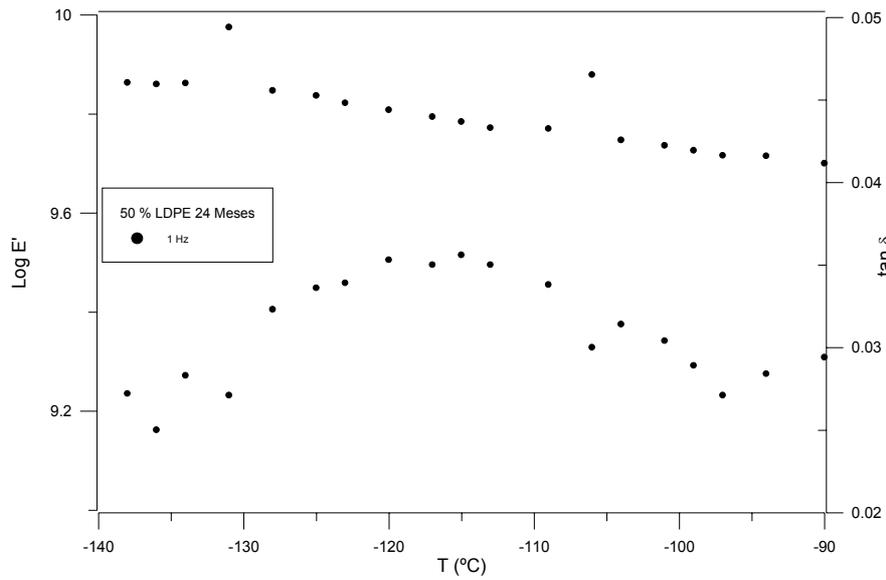


Figura 5.88 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 50 % LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

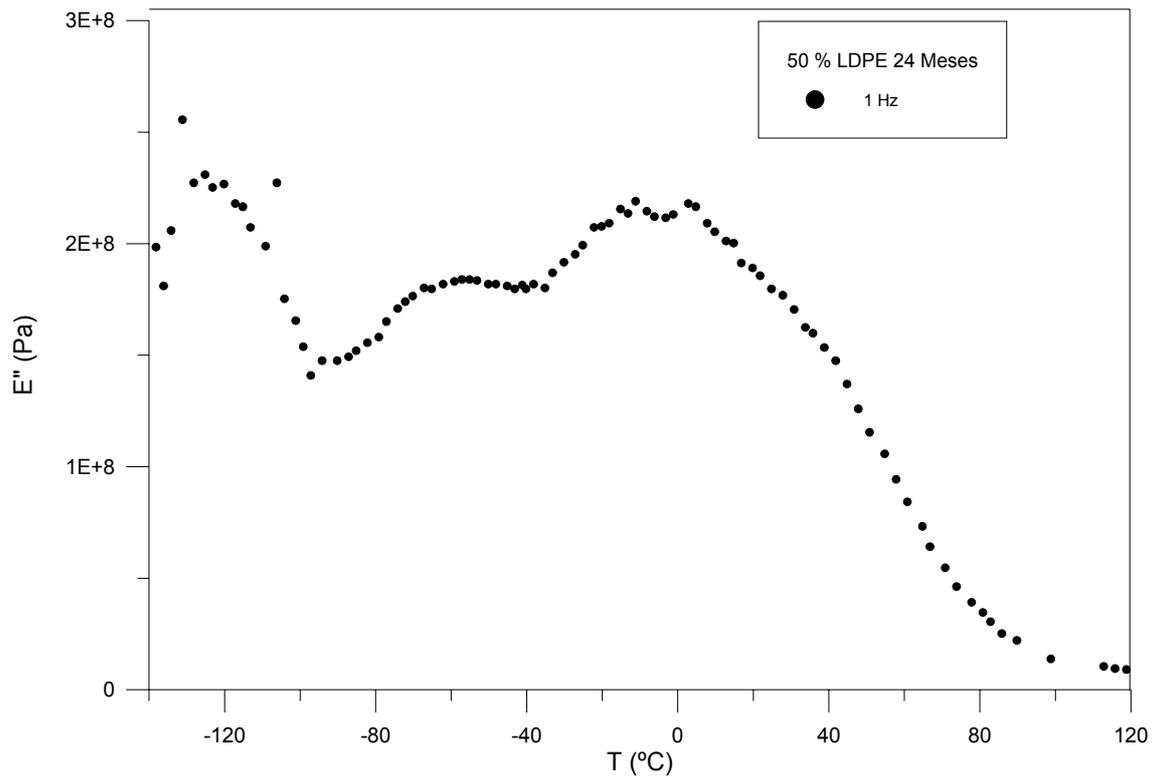


Figura 5.89 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

La zona β se observa en la figura 5.89 presentando dos relajaciones diferenciadas. La relajación α correspondiente se supone que está solapada a la relajación β_{II} . Todas estas

relajaciones se han caracterizado al igual que las que ya se han descrito anteriormente y sus parámetros se expresan en la tabla 5.19.

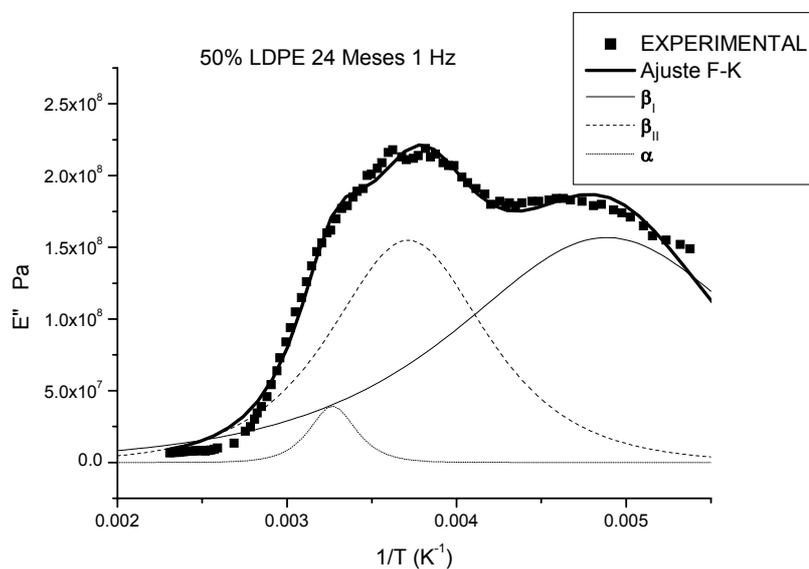


Figura 5.90 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

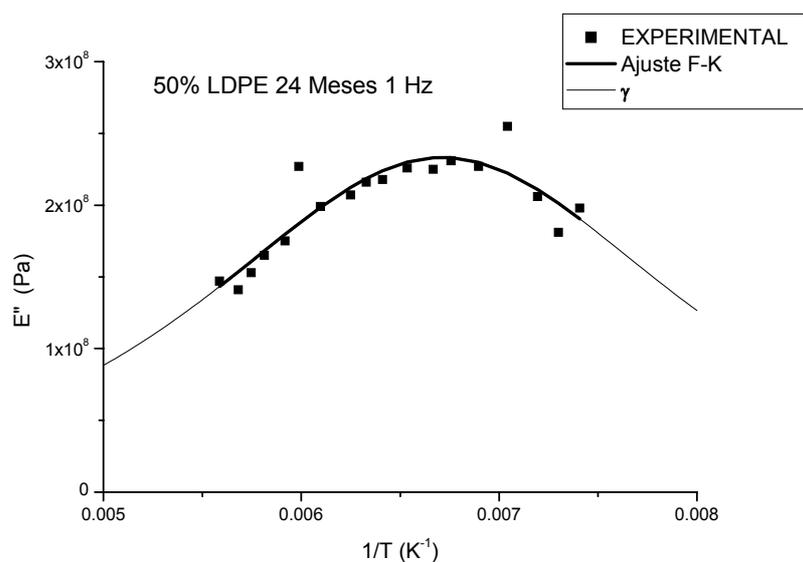


Figura 5.91 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.19 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relaciones obtenidas en el 50% LDPE 24 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	17,7	1629	205,4 / -67,8
β_{II}	15,3	3179	265,5 / -7,7
α	8,7	5499	305,3 / 32,1
γ	23,3	949	149,0 / -124,2

5.5.4 RESULTADOS 50% LDPE SEGÚN TIEMPOS DE DEGRADACIÓN

El estudio comparativo de los resultados mecánicos obtenidos con el DMTA para las distintas muestras, de 200 micras de espesor, con tiempos de degradación de 0, 12, 16, 20 y 24 meses se muestran en las figuras 5.92, 5.93, 5.94 y 5.95.

Los valores del $\log E'$ que evolucionan de forma similar excepto en la zona de mayores temperaturas en las que se observa pendiente distinta para las muestras de mayor tiempo de degradación.

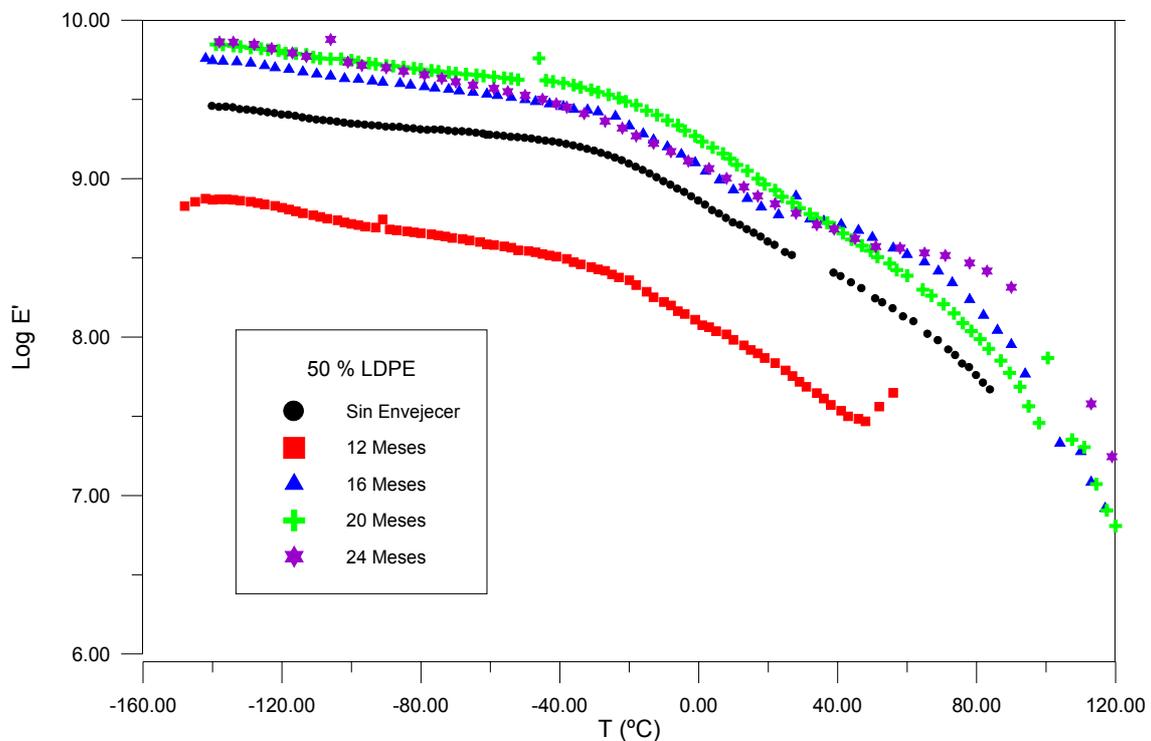


Figura 5.92 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 50% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

El seguimiento de tangente de pérdidas en función de la temperatura (figura 5.93) para las distintas muestras degradadas del 50% LDPE, lleva a analizar en primer lugar la zona γ que ha sido convenientemente ampliada en la figura 5.94. No se observa grandes diferencias en la forma o incluso una tendencia clara en la evolución del máximo, tal como se refleja en la tabla 5.20.

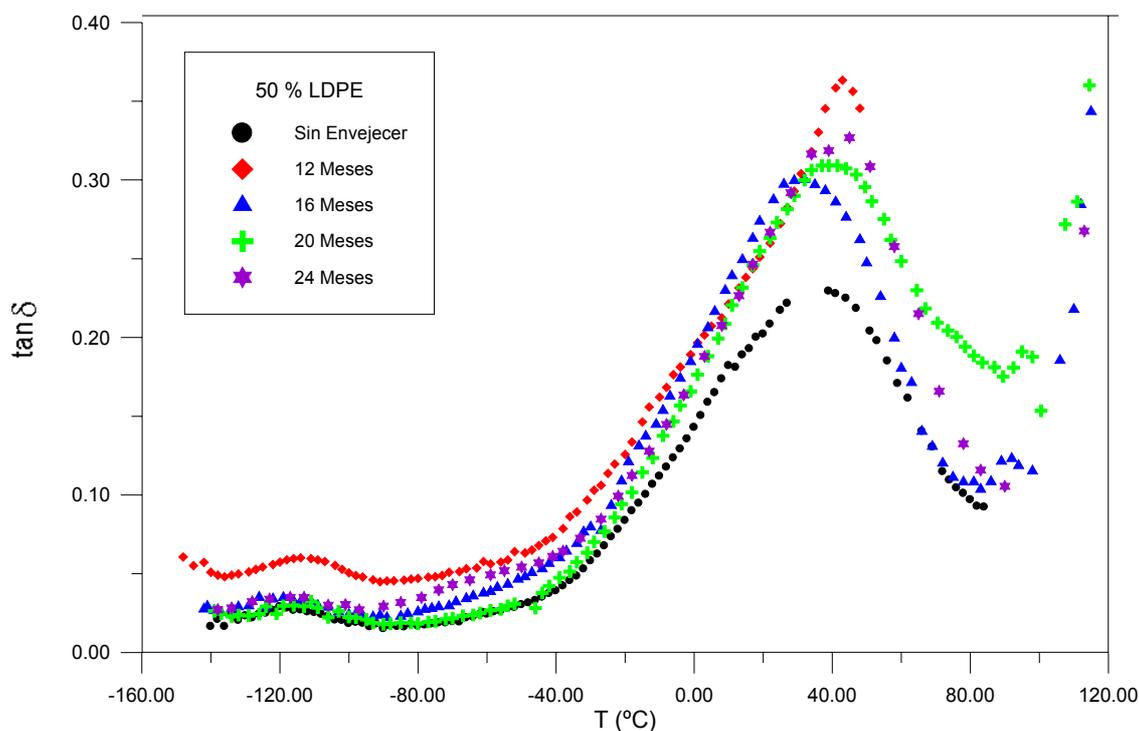


Figura 5.93 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 50% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

En la representación del módulo de pérdidas E'' respecto la temperatura (figura 5.94) se observa cómo evolucionan las distintas muestras de 50% LDPE con el tiempo de relajación. En la muestra sin degradar y la degradada 12 Meses muestran cierta similitud, mientras que las otras parecen no seguir ningún criterio claro. La relajación β_1 que se supone como necesaria para la descripción de las muestras anteriores, aparece como una relajación clara a los 24 Meses de degradación y es la que aparece como característica de este proceso tal y como se indicó en blendas anteriores.

La zona α es claramente visible en la figura 5.92 para todas las muestras pero se sin embargo no se diferencia en la representación de E'' frente a T (figura 5.94). Se detecta su existencia en las todas las muestras, más diferenciada en unos casos que en otros.

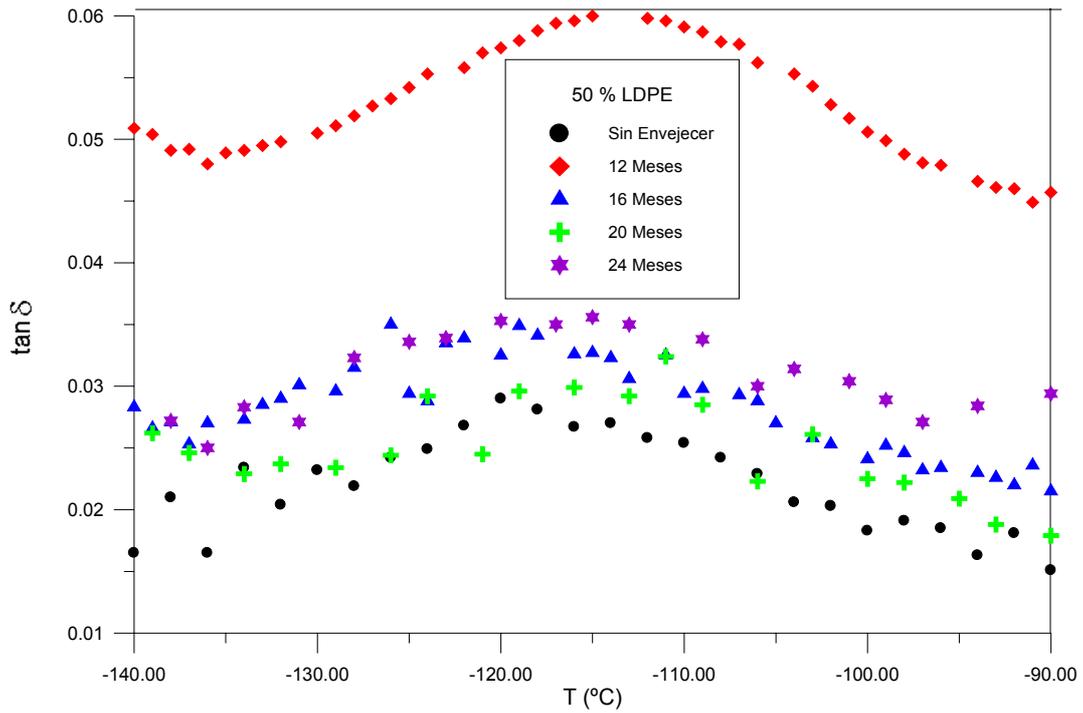


Figura 5.94 Ampliación de la zona γ de la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 50% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

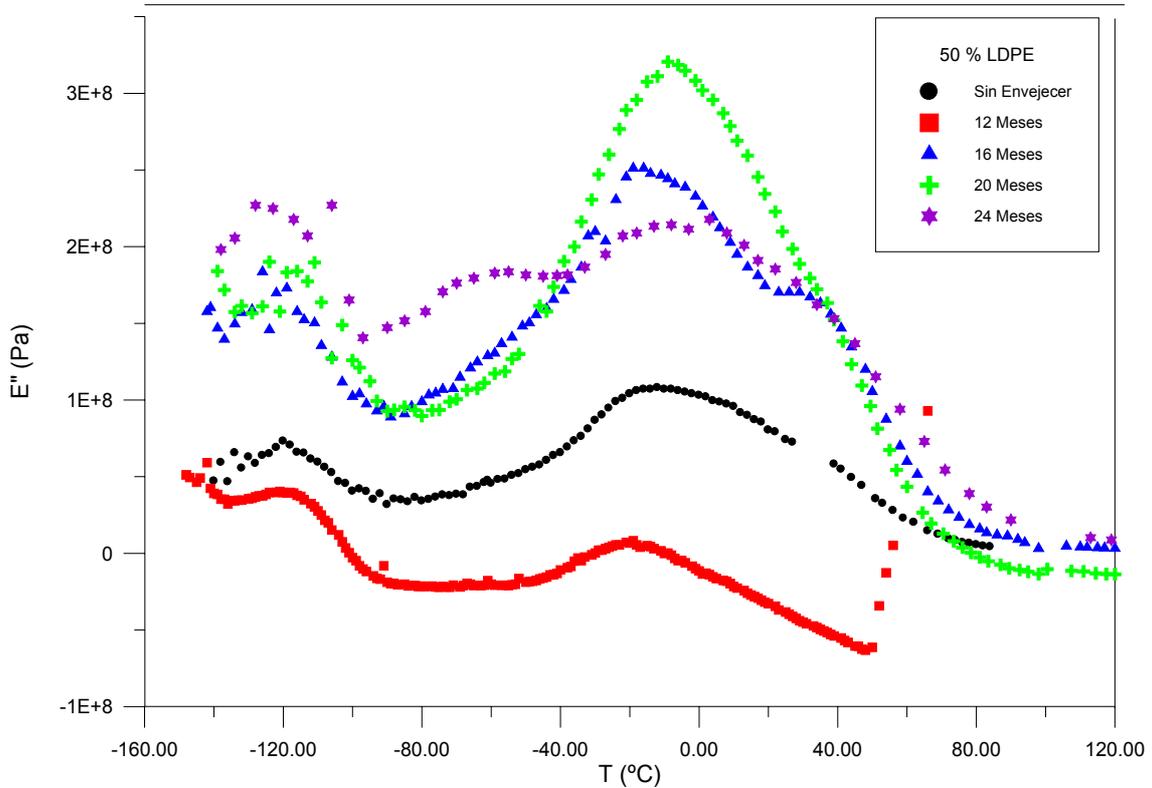


Figura 5.95 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 50 % LDPE con diferentes tiempos de degradación.

Tabla 5.20. Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 50 % LDPE 24 en films de 200 micras para distintos tiempos de degradación.

Tiempo de envejecimiento (meses)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	$T_{\max}(K)$
Relajación β / β_{II}			
0	3,7 / 8,9	1533 / 3287	201,6 / 258,6
12	2,1 / 1,5	786 / 3292	187,9 / 255,2
16	11,1 / 21,8	1717 / 3259	206,1 / 261,3
20	9,3 / 27,1	1573 / 3327	197,4 / 259,3
24	17,7 / 15,3	1629 / 3179	205,4 / 265,5
Relajación α			
0	4,0	5261	294,4
12	0,3	5333	289,6
16	9,0	7909	306,9
20	11,0	5572	292,6
24	8,7	5499	305,3
Relajación γ / γ_{II}			
0	6,9	1352	152,7
12	3,6 / 2,7	1108 / 2276	154,2 / 125,6
16	16,5	988	148,4
20	17,9	1501	157,2
24	23,3	949	149,0

5.6 BLENDA DE LDPE-LLDPE (32-68)

5.6.1 SIN DEGRADAR

Los espectros de relajaciones mecánicas de la blenda de LDPE-LLDPE del 32% LDPE presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos. Estas zonas se analizan a continuación a partir de las figuras 5.96, 5.97 y 5.98:

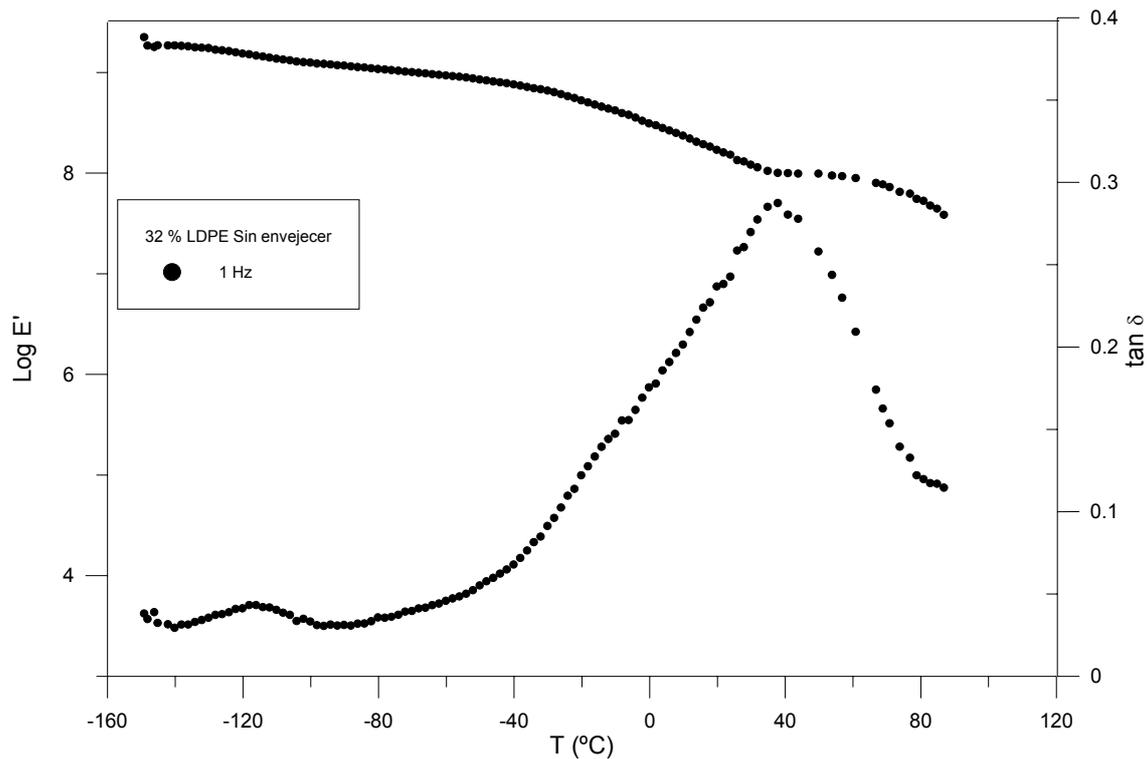


Figura 5.96 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 32%LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

La zona γ (-140 a -90°C) se observa en la figura 5.96. La ampliación de la figura 5.97 ilustra mejor la existencia de dicha relajación. En la figura 5.98 se representa E'' frente a la temperatura. El módulo de almacenamiento E' , disminuye de forma continua en este rango de temperaturas. El ajuste a la ecuación de Fuoss y Kirkwood que se ha realizado para esta relajación, indica la existencia de una relajación γ principal, (γ_{I} en la figura 5.99), así como la posible existencia de otra relajación γ_{II} , que no se ha podido caracterizar como en casos anteriores. Todos los resultados se muestran en la tabla 5.21.

En el rango de temperaturas de -80 a 80°C de las figuras 5.96 y 5.98, se observan las zonas de relajación β y α . En la figura 5.96 la zona de relajación α es la más importante. Sin embargo, al representar los valores del módulo de pérdidas E'' frente a la

temperatura, la relajación más importante es la β . Los parámetros calculados aparecen en la tabla 5. 21.

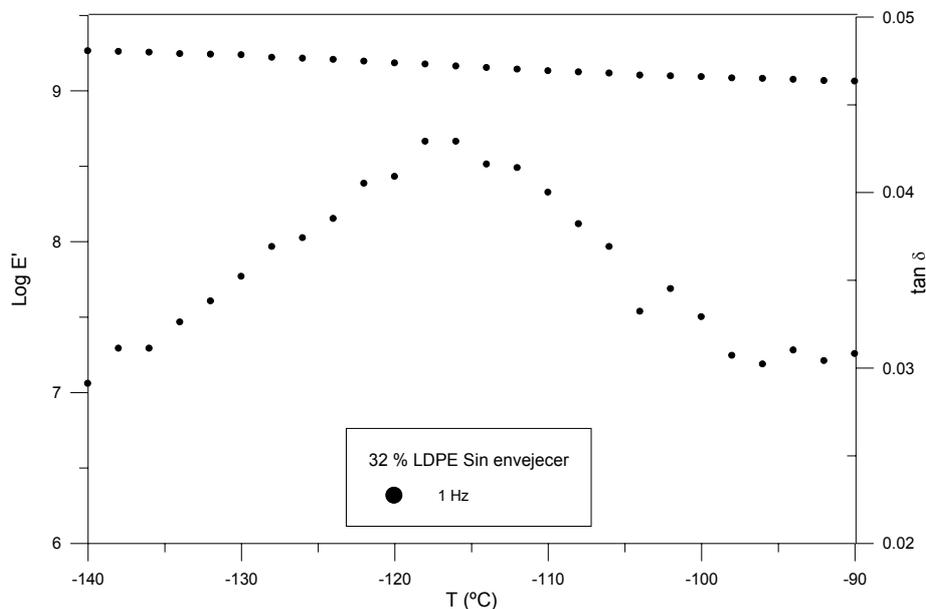


Figura 5.97 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

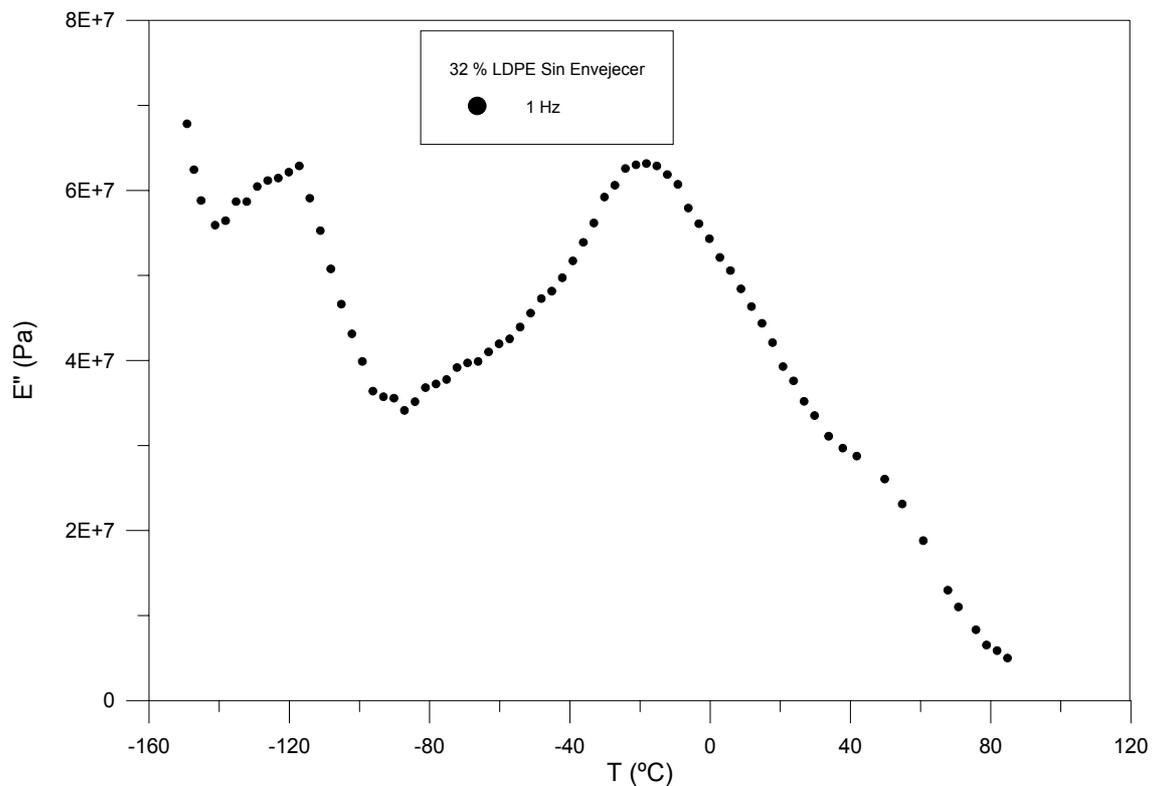


Figura 5.98 Variación de E'' con la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

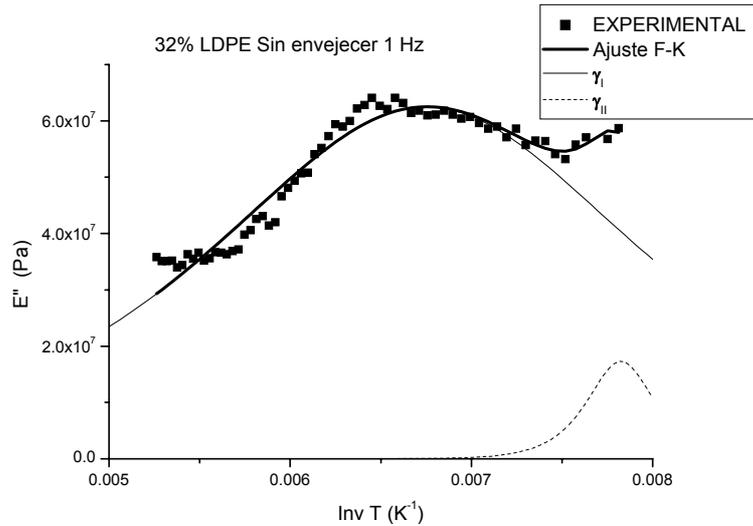


Figura 5.99 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

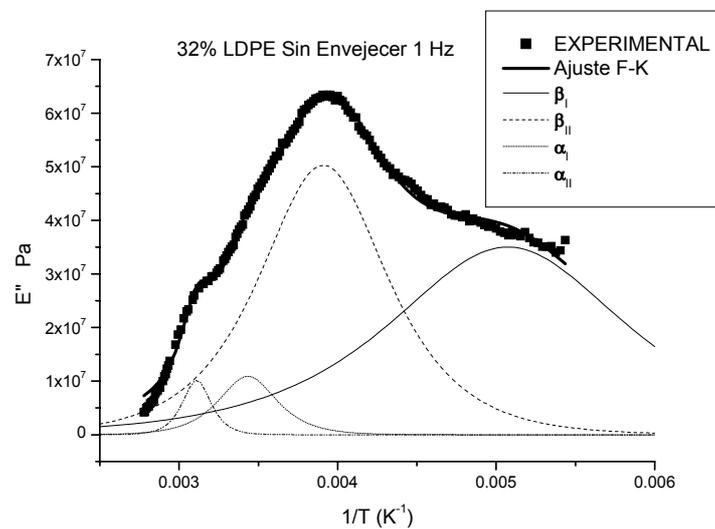


Figura 5.100 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 5. 21 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 32% LDPE sin degradar en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	3,5	1497	197,2 / -76,0
β_{II}	5,0	2779	255,8 / -17,4
α_I	1,1	6126	291,3 / 18,1
α_{II}	1,0	12704	321,5 / 48,3
γ	6,2	935	148,2 / -125,0

5.6.2 EXPUESTO 12 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas del polietileno de baja densidad presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos. Estas zonas aparecen en los siguientes rangos de temperatura (figura 5.101):

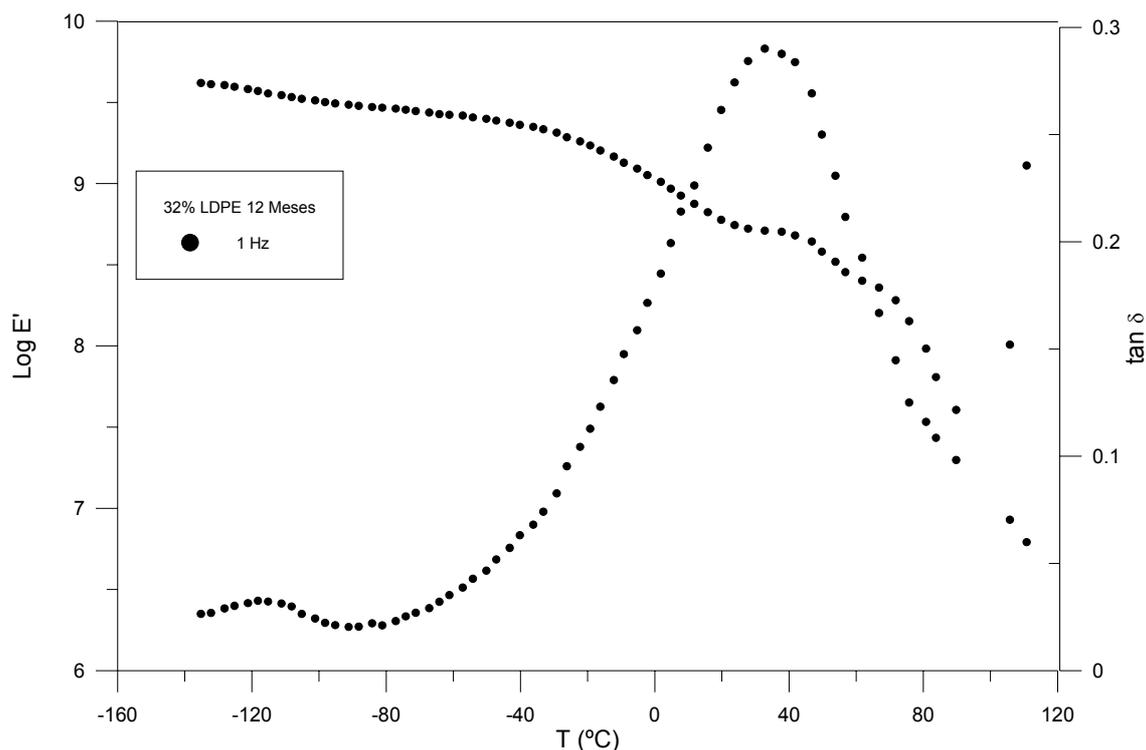


Figura 5.101 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En la figura 5.101 se observan las relajaciones α y γ . La relajación γ tiene valores muy pequeños frente a la relajación α por lo que debemos ampliar el rango entre las temperaturas de -140 y -90°C (figura 5.102). La caída de los valores de E' es lineal en esta zona. Las zonas α se observa completa en esta figura para valores de 40°C,

mientras que zona β se adivina como un pequeño hombro a la temperatura de -20°C . En la representación del módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (figura 5.103) se presenta claramente la zona β en la zona intermedia de temperaturas y destaca también la presencia de la relajación α a la temperatura indicada.

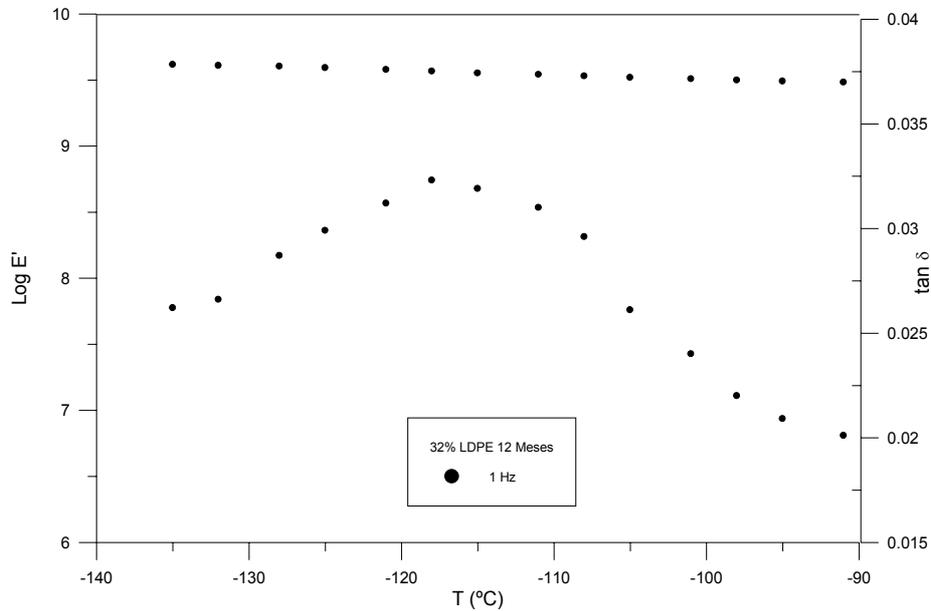


Figura 5.102 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

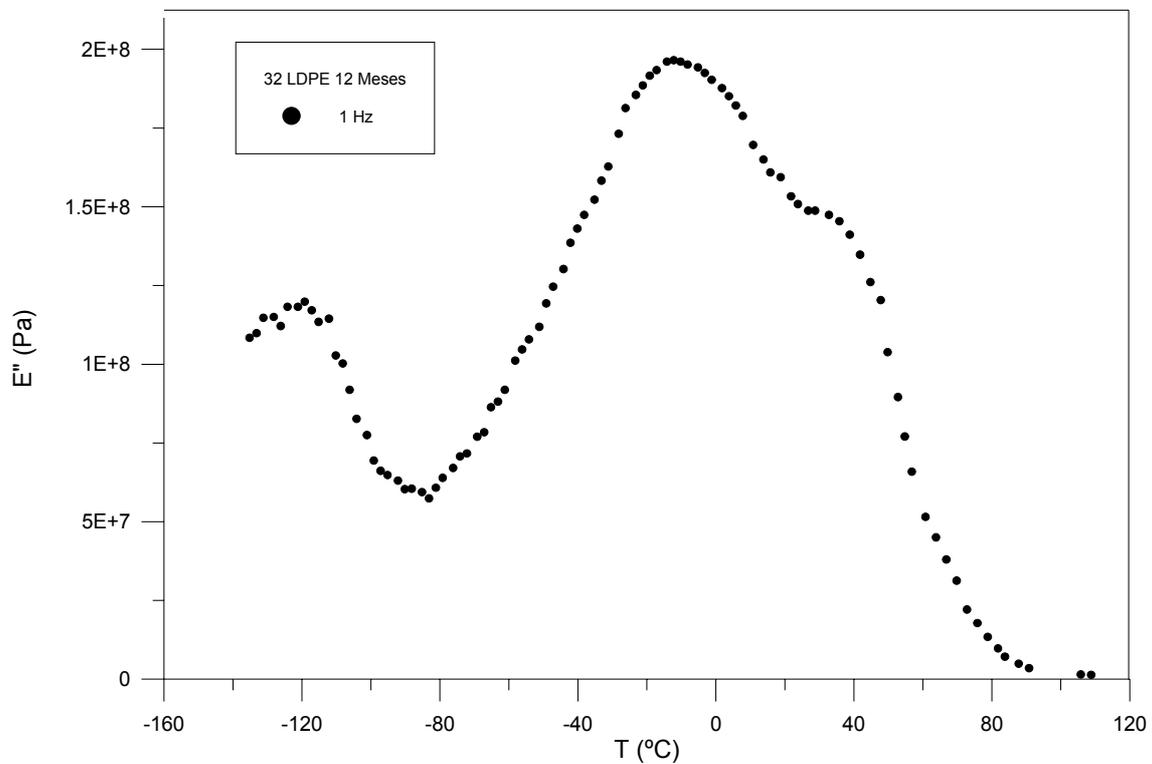


Figura 5.103 Variación de E'' con la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

Entre las zonas γ y β se observa una zona de relajación que solo se presenta en las muestras degradadas. El análisis de la zona lleva a la conclusión de que existe la posibilidad de desglosar esta zona en tres relajaciones β_I , β_{II} y β_{III} , que son la mejor respuesta a los valores experimentales y suponen una evolución respecto a la muestra no envejecida. Los máximos para estas relajaciones se indican en la tabla 5.22 y aparecen a las temperaturas de $-80,3$, -37 y -3 °C respectivamente. La relajación α aparece como un pico a 38 °C.

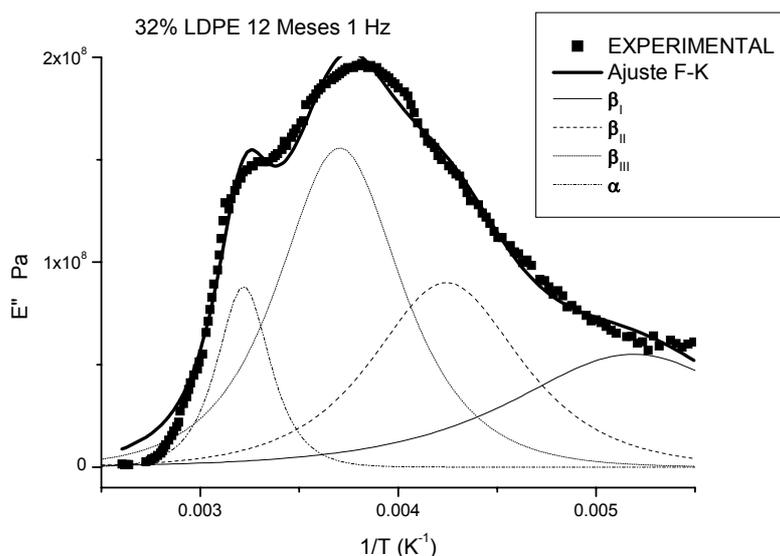


Figura 5.104 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

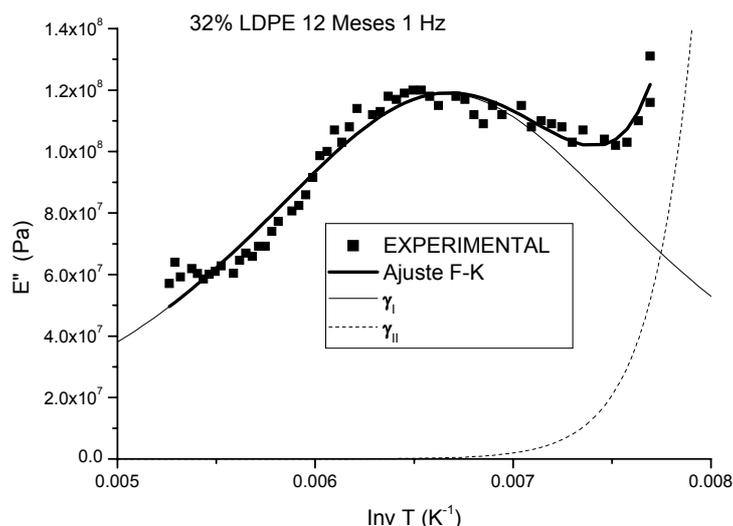


Figura 5.105. Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

La relajación γ se describe como una relajación única pero necesita de los valores de otra relajación γ_{II} .

Tabla 5.22 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 32% LDPE 12 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	5,5	1837	192,7 / -80,5
β_{II}	9,0	3001	235,7 / -37,5
β_{III}	1,6	3650	269,9 / -3,3
α	8,8	8447	310,7 / 37,5
γ	8,2	837	148,3 / -124,9

5.6.3 EXPUESTO 24 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas del polietileno de baja densidad presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos (figuras 5.106, 5.107 y 5.108):

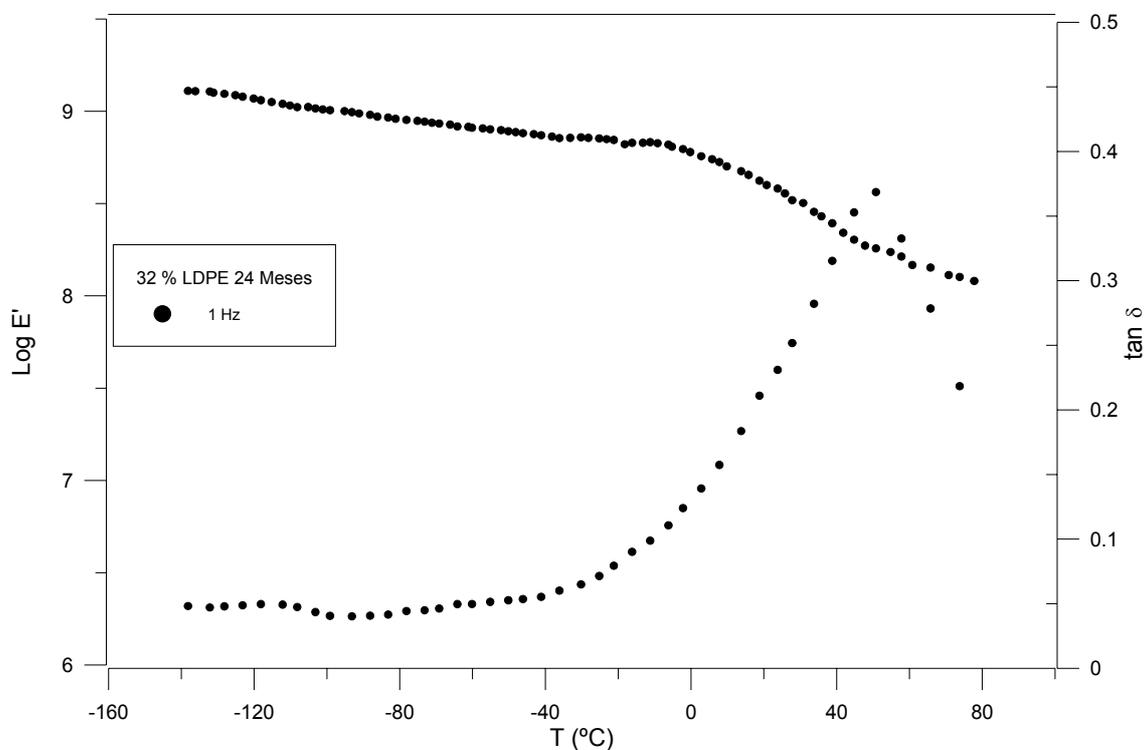


Figura 5.106 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

En la figura 5.106 se observa la zona α con gran nitidez y con cierto desplazamiento respecto las muestras no envejecidas y envejecida una año. Sin embargo se necesita ampliar la zona γ en la figura 5.107 en el rango de temperaturas -140 a -90°C , para analizar esta relajación. También se observa la relajación γ en la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 5.108) aunque de forma incompleta pues presenta valores muy altos a baja temperaturas.

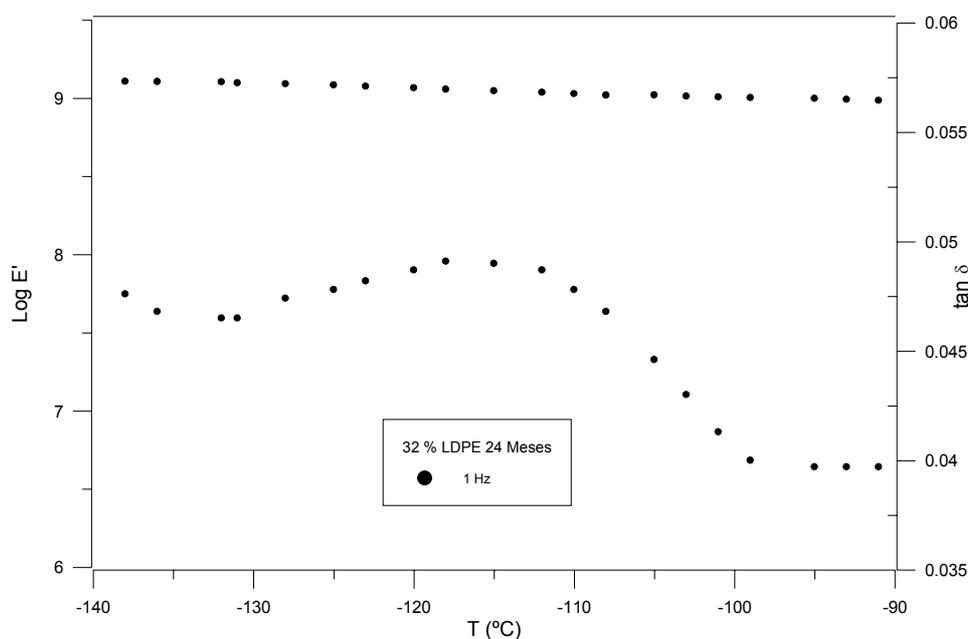


Figura 5.107 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 32 % LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

Es en esta figura 5.108 donde sí que se observa claramente la zona β - α completamente solapadas y de gran anchura. Las relajaciones β_I , β_{II} y β_{III} definidas en la muestra degradada un año se estima como una única relajación β y asimismo la zona α se resuelve con un sola relajación. La zona β se caracteriza pues por esta doble relajación que si bien se insinúa en la muestra degradada durante un año aquí parece que existe como tal. La relajación β por el ajuste a Fuoss-Kirkwood (figura 5.109) y presenta el pico a temperatura de -11°C (Tabla 5.23). La relajación α se puede caracterizar por una relajación cuyo pico se presenta a la temperatura de 30°C .

De la figura 5.110 deducimos de la existencia de una única relajación γ (o γ_I) principal cuya temperatura de máximo se encuentra a -119°C así como de otra posible relajación que conformaría la curva experimental pero de la que se carece de datos reales como en los casos precedentes.

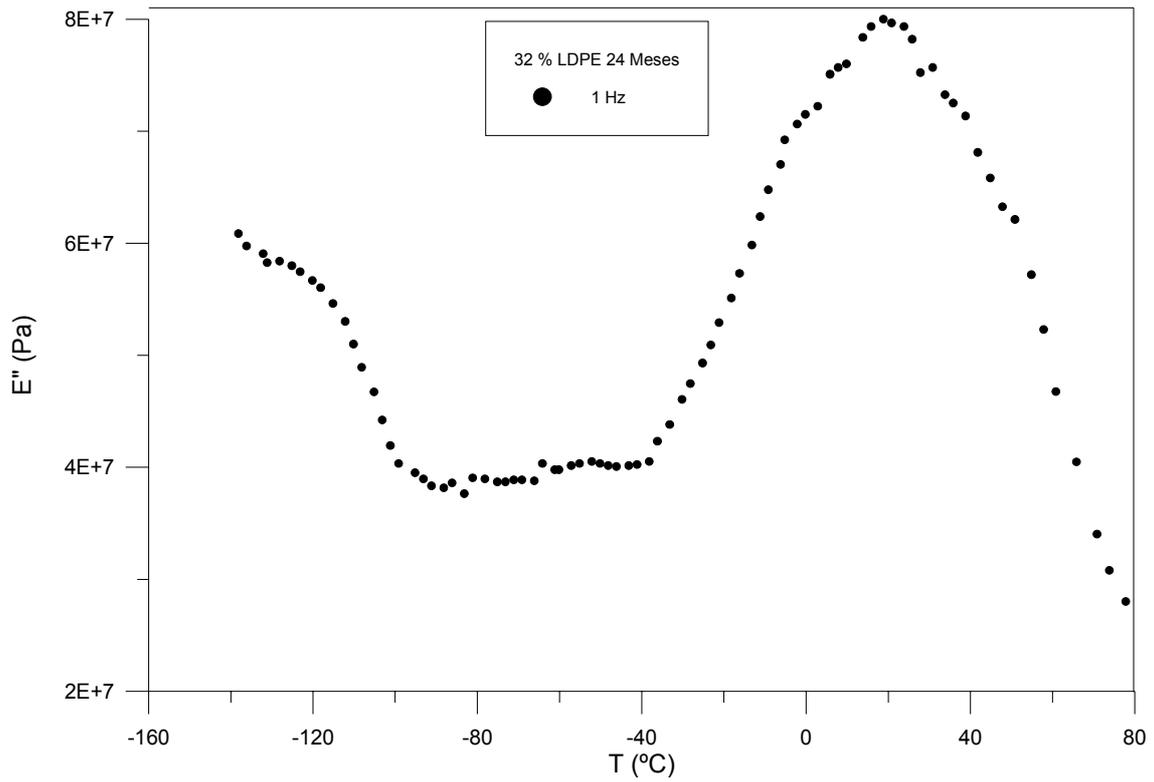


Figura 5.108 Variación de E'' con la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

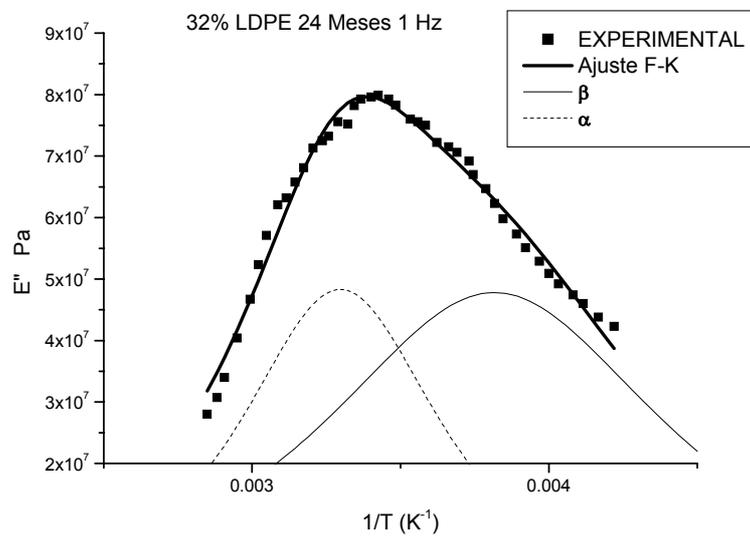


Figura 5.109 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

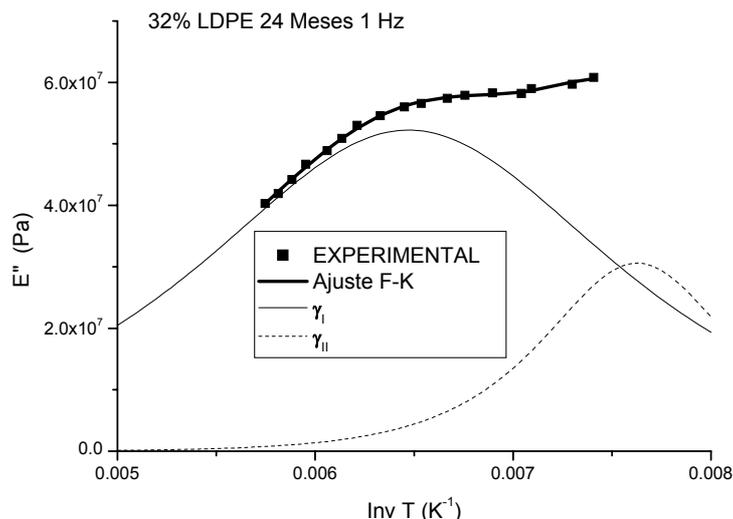


Figura 5.110 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.23 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 32% LDPE 24 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β	4,8	2065	262,0 / -11,2
α	4,8	3529	303,3 / 30,0
γ	5,2	1079	154,5 / -118,7

5.6.4 RESULTADOS 32% LDPE SEGÚN TIEMPOS DE DEGRADACIÓN

El estudio comparativo de los resultados mecánicos obtenidos con el DMTA para las distintas muestras, de 200 micras de espesor, con tiempos de degradación de 0, 12, 16, 20 y 24 meses se muestran en las figuras 5.111 , 5.112, 5.113 y 5.114.

Los valores del $\log E'$ que evolucionan de forma similar en un primer tramo correspondiente a las temperaturas inferiores hasta $-40^{\circ}C$. La pendiente es menor para la muestra degradada 12 y 24 meses. Se observa en todos los casos un cierto hombro en las temperaturas superiores de $70^{\circ}C$, cuya magnitud es distinta según la muestra.

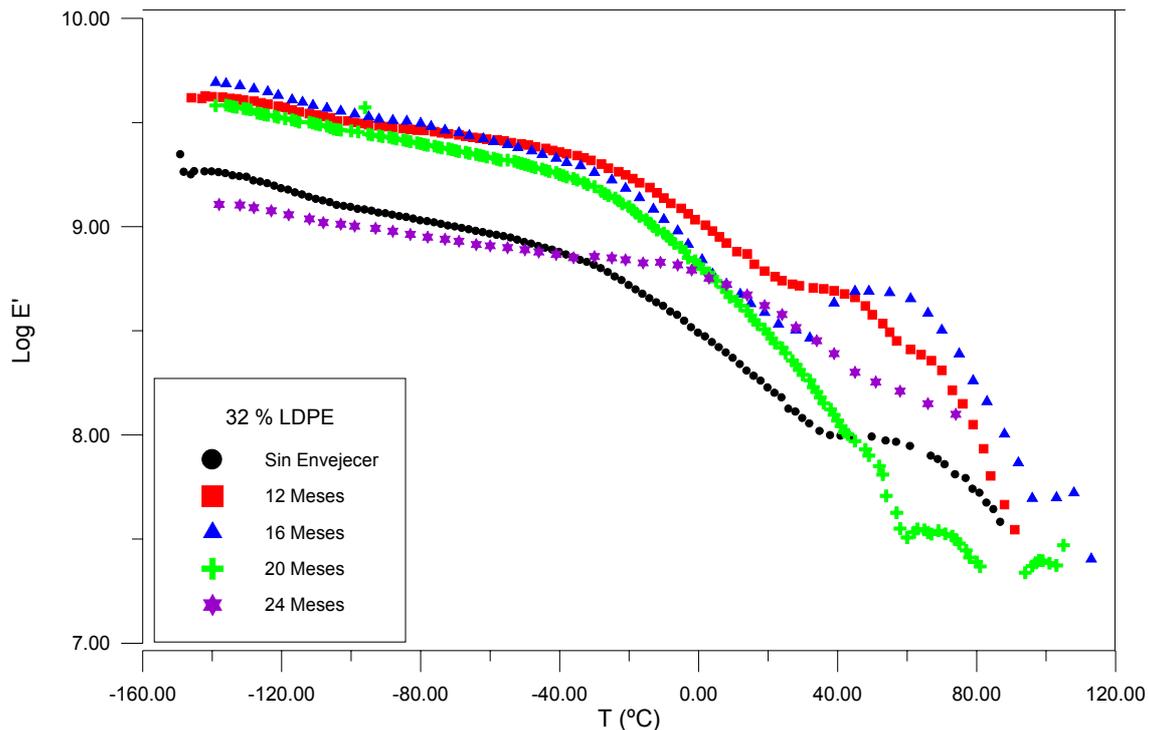


Figura 5.111 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 32% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

El seguimiento de tangente de pérdidas en función de la temperatura para las distintas muestras degradadas del 32% LDPE lleva a analizar en primer lugar la zona γ que ha sido convenientemente ampliada en la figura 5.113.

No se observa grandes diferencias en la forma, pero existe diferencia básica en la posición del máximo en función de la temperaturas de zona α en las que las muestras degradadas 20 y 24 meses tienen el pico a temperaturas mayores que las muestras no degradadas y las degradadas 12 y 16 meses.

En la representación del módulo de pérdidas E'' respecto la temperatura (figura 5.114) se observa cómo evolucionan las distintas muestras de 32% LDPE con el tiempo de relajación. En todos los casos se encuentran diferenciadas la relajación γ pero sin embargo la zona α - β evoluciona bastante de unas muestras a otras. En la muestra sin degradar observamos dos picos diferenciados. Esta situación se mantiene en las muestras degradadas 1 año y 16 meses, pero cuando la muestra tiene 20 meses de degradación comienza la disgregación de la zona β en dos picos y encontramos a los 24 meses una pérdida del pico de la zona β apareciendo una relajación α muy grande. En la evolución de esta zona β - α se puede suponer la existencia de una nueva relajación debida al envejecimiento.

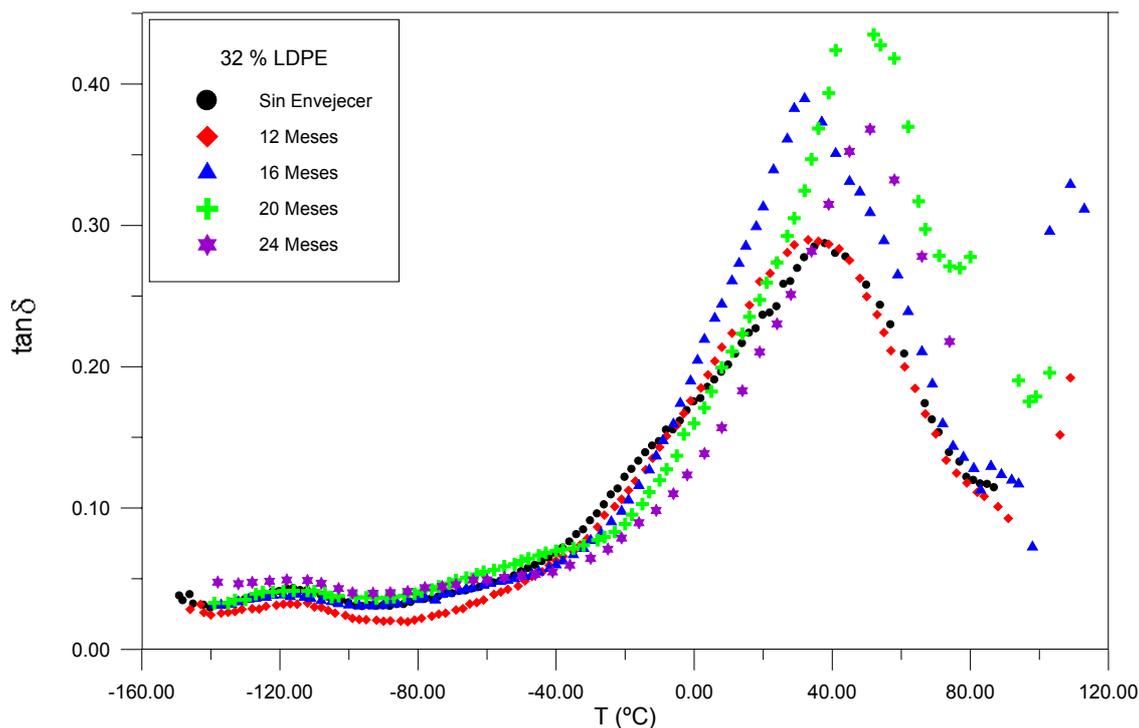


Figura 5.112 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 32% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

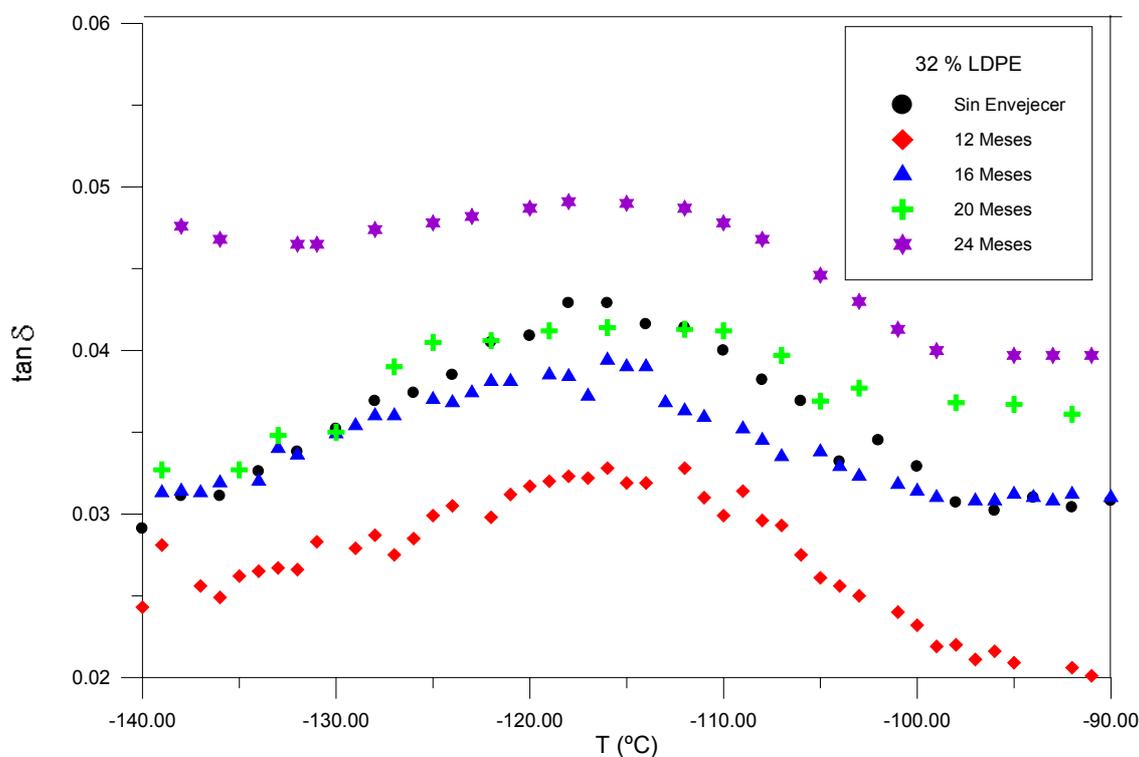


Figura 5.113 Ampliación de la zona γ de la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 32% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

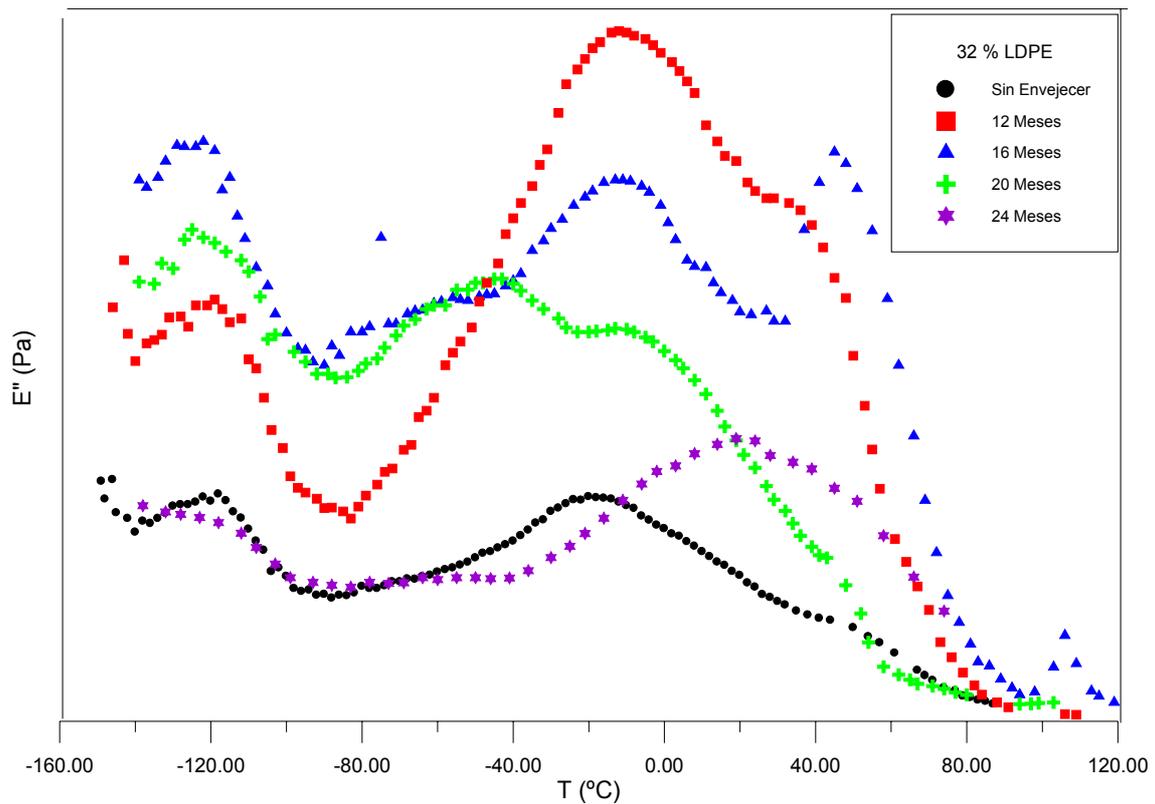


Figura 5.114. Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 32% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

Tabla 5.24 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 32% LDPE en films de 200 micras para distintos tiempos de degradación.

Tiempo de envejecimiento (meses)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m (Ea/R)$	$T_{\max}(K)$
	Relajación $\beta_I / \beta_{II} / \beta_{III}$		
0	3,5 /.. / 5,0	1497/.. / 2779	197,2 /.. / 255,8
12	5,5 / 9,0 / 15,6	1837 / 3001 / 3650	192,7 / 235,7 / 269,9
16	10,7 / 7,0 / 9,9	1796/ 2884 / 3718	194,8 / 240,6 / 272,9
20	8,4 / 9,2 / 6,5	1780 / 2515 / 4460	187,4 / 229,3 / 271,5
24	/4,8	/ 2065	/ 262,0

Relajación α			
0	1,1 / 1,0	6126 / 12704	291,3 / 321,5
12	8,8	8447	310,7
16	12,8	9395	320,6
20	2,4	7558	301,9
24	4,8	3529	303,3
Relajación γ			
0	6,2	935	148,2
12	8,2	837	148,3
16	16,5	841	145,3
20	17,7	1081	155,2
24	5,2	1079	154,5

5.7 BLENDA DE LDPE-LLDPE (15-85)

5.7.1 SIN DEGRADAR

Los espectros de relajaciones mecánicas de la blenda de LDPE-LLDPE del 15% LDPE presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos. Estas zonas se analizan a continuación a partir de las figuras 5.115, 5.116, y 5.117:

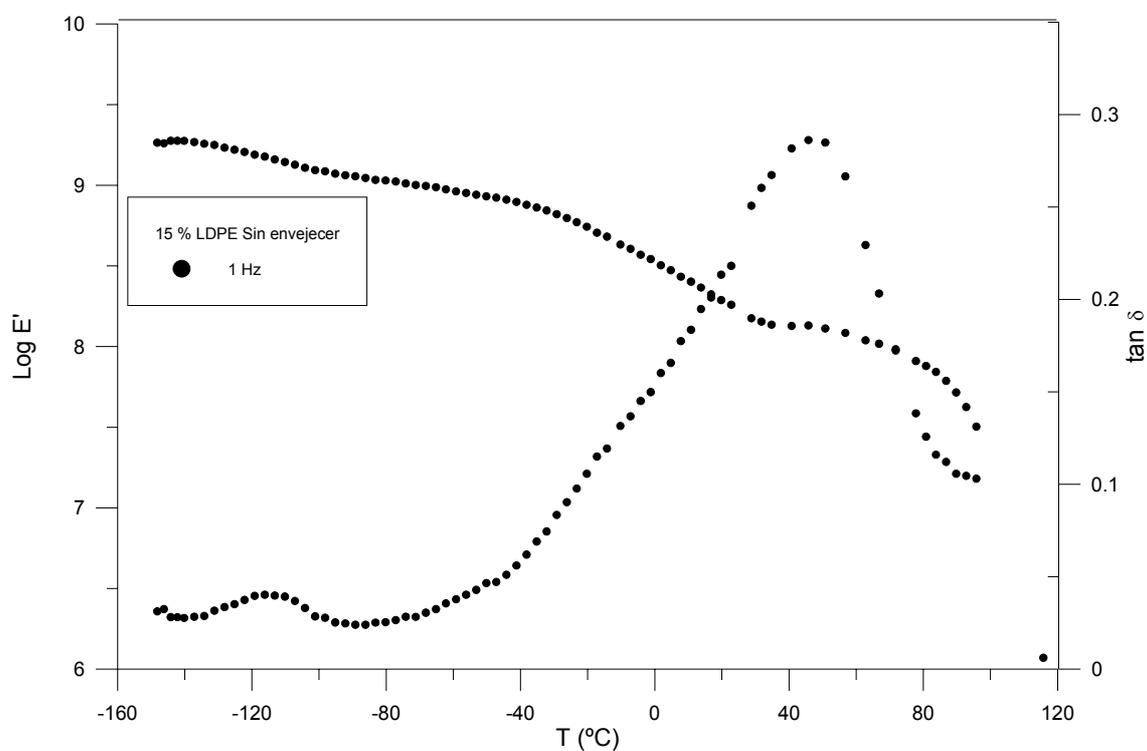


Figura 5.115 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

La zona γ se observa en el rango de temperaturas (-140 a -90°C) como una relajación de valores relativamente pequeños. El módulo de almacenamiento E' , disminuye de forma continua en este rango de temperaturas. La ampliación de este gráfico se observa en la figura 5.116. En la representación de los valores de E'' frente a la temperatura (figura 5.117) también observamos dicha relajación. El ajuste a la ecuación de Fuoss y Kirkwood (figura 5.118) que se ha realizado para esta relajación indica la existencia de una relajación γ (γ_I en la figura 5.118) principal así como la posible existencia de otra relajación γ_{II} , sin datos experimentales contrastados, necesario para la deconvolución, como ocurre en los casos anteriores.

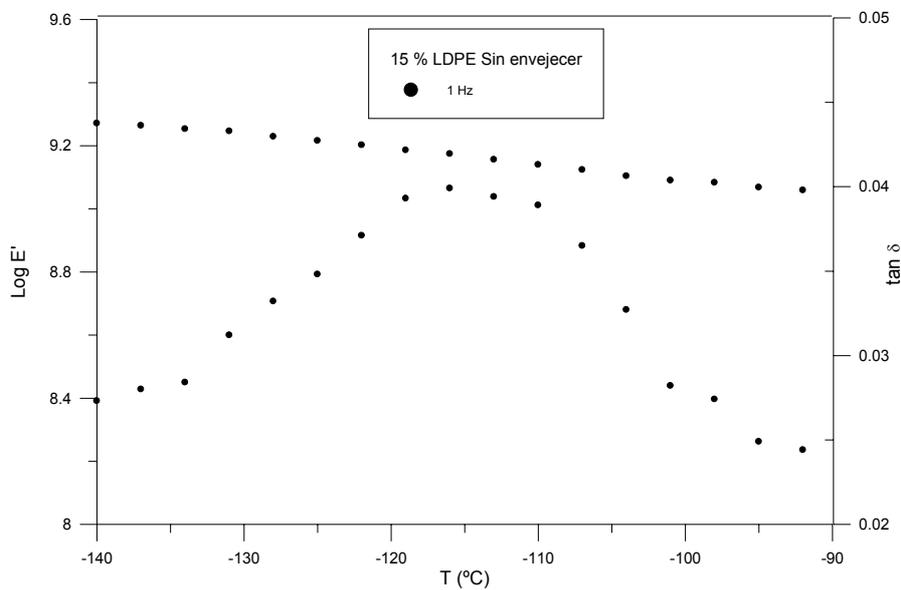


Figura 5.116 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

Las zonas de relajación β y α se presentan en el rango de temperaturas de -80 a 80 °C. En la figura 5.115 es prominente la relajación α . En la figura 5.117 la relajación prominente es la β . Destaca la transición entre la zona γ y la β como una pendiente bien definida por lo que en la caracterización mediante el modelo de Fuoss – Kirkwood se ha ajustando en ambos casos a una sola relajación principal como se observa en la figura 5.119. Los parámetros calculados aparecen en la tabla 5.25.

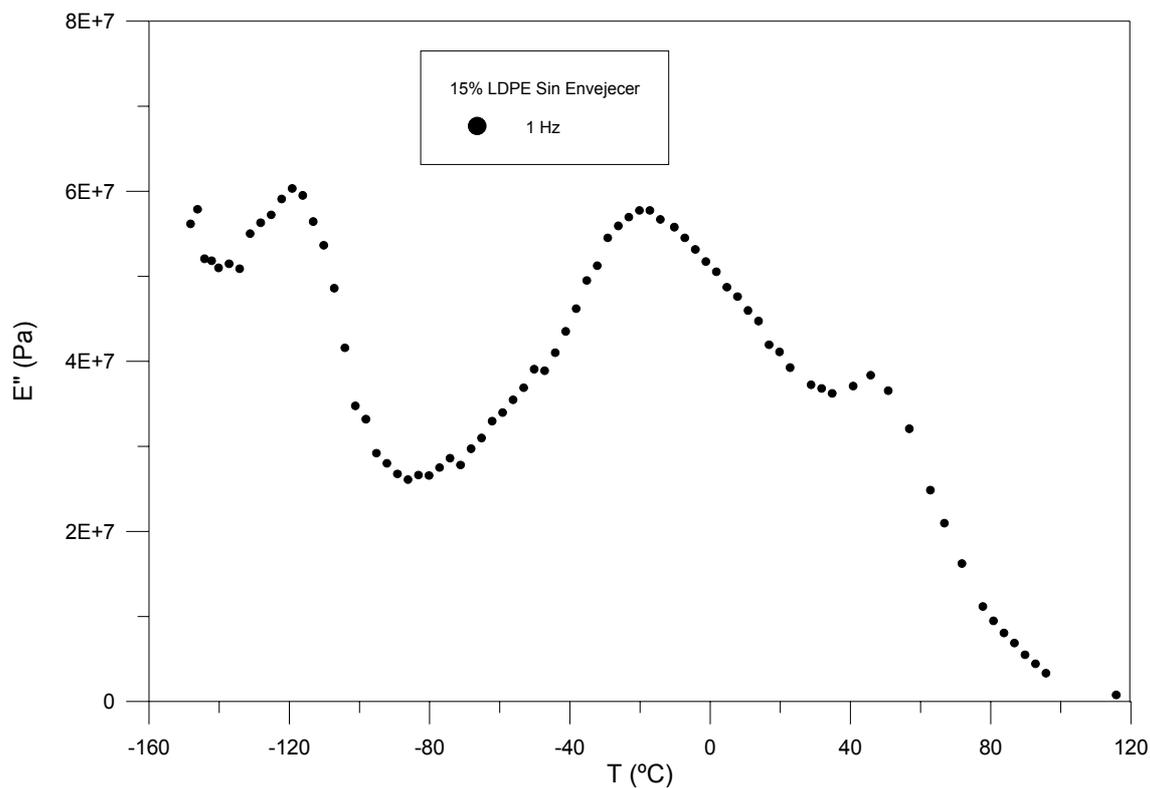


Figura 5.117 Variación de E'' con la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz.

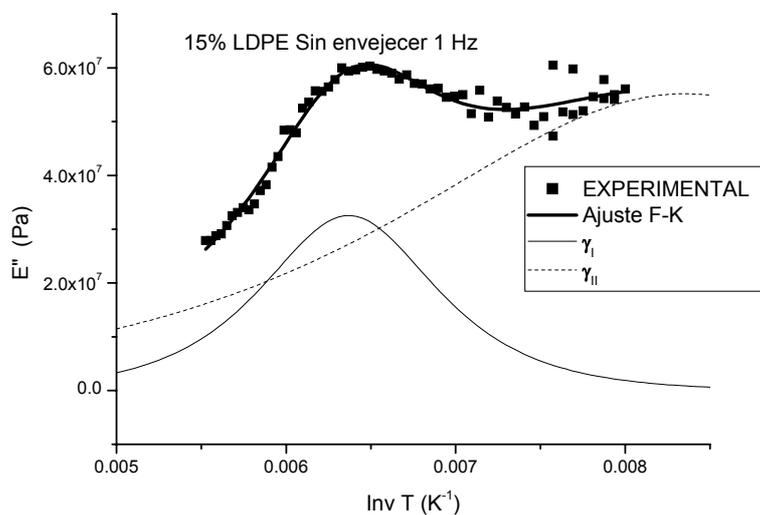


Figura 5.118 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

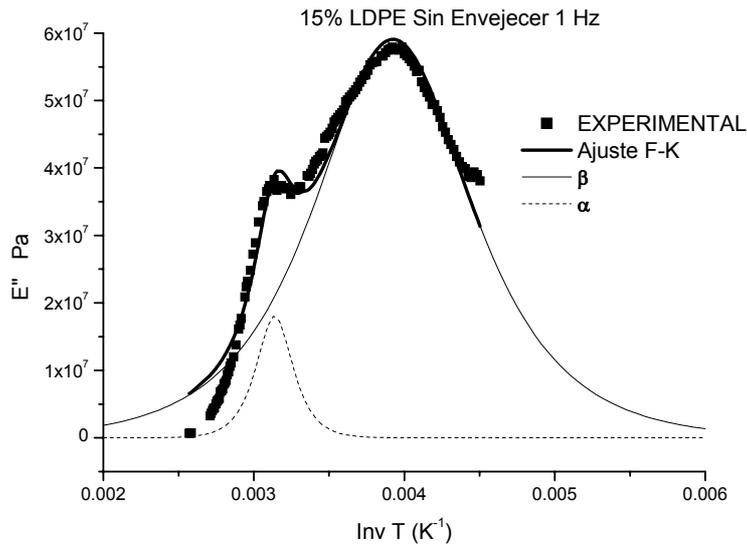


Figura 5.119 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 5.25 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 15% LDPE sin degradar en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β	5,9	2154	254,8 / -18,4
α	1,8	9202	318,7 / 45,5
γ	3,3	2175	157.0 / -116,2

5.7.2 EXPUESTO 12 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas del polietileno de baja densidad presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos.

La relajación γ sigue siendo de valores muy pequeños frente a la relajación α por lo que se debe ampliar el rango de temperaturas entre -140 y $-90^{\circ}C$ (figura 5.121). La caída de los valores de E' es lineal en esta zona. Las zonas α se observa completa en esta figura para valores de $50^{\circ}C$, mientras que zona β se adivina un pequeño hombro a la temperatura de $-20^{\circ}C$. En la representación del módulo de pérdidas E'' frente a la temperatura (figura 5.122) se presenta claramente la relajación β en la zona intermedia

de temperaturas y destaca también la presencia de la relajación α a la temperatura indicada.

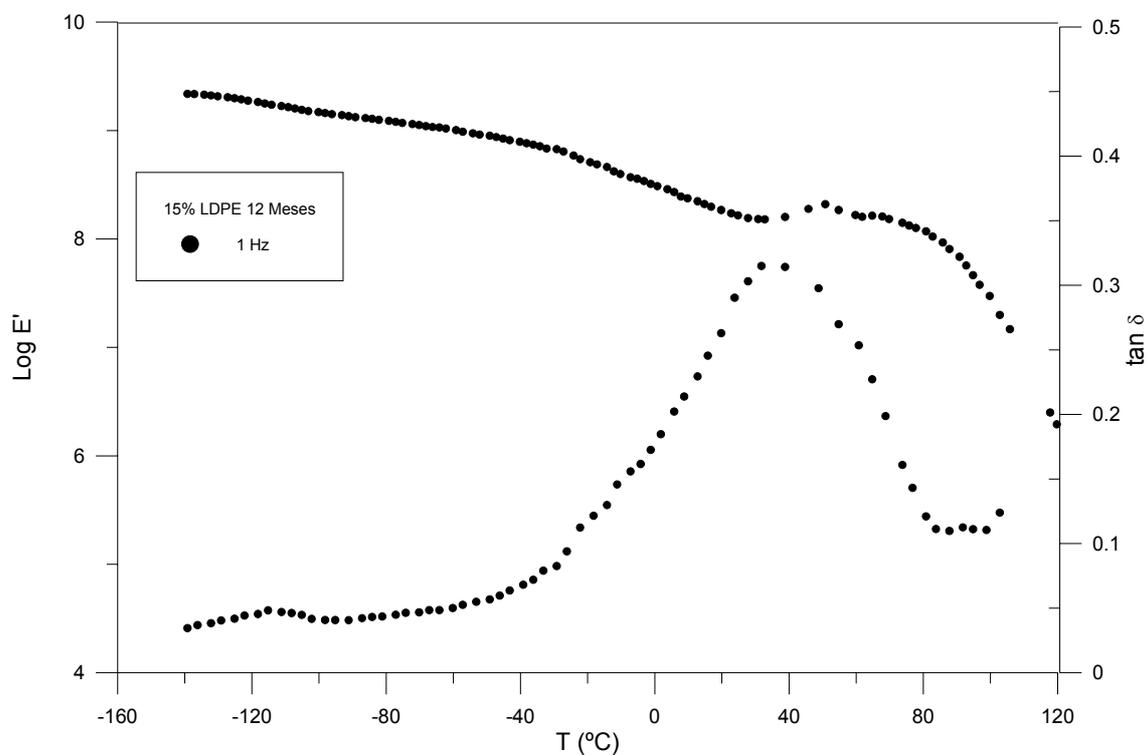


Figura 5.120 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 15% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

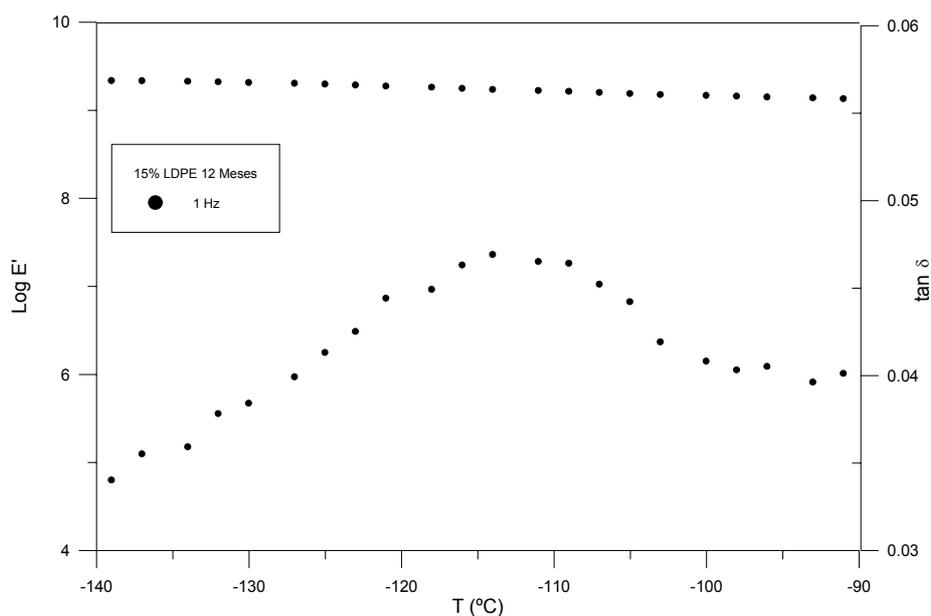


Figura 5.121 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 15% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

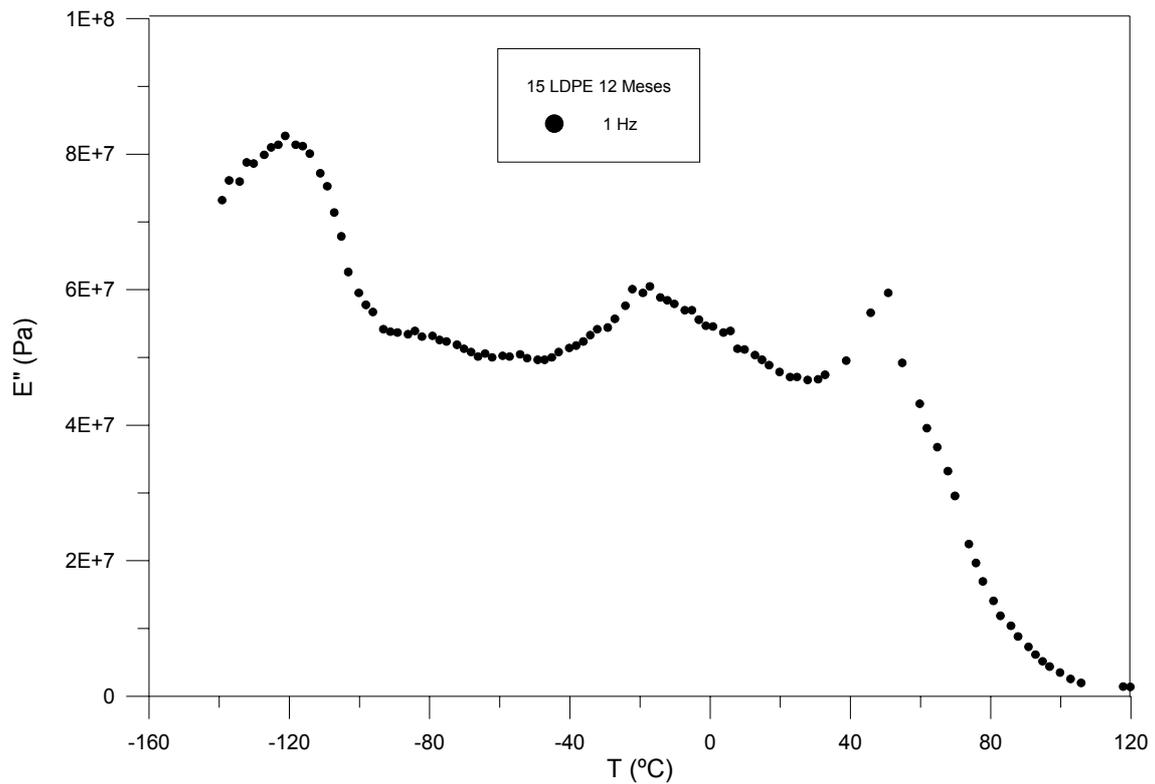


Figura 5.122 Variación de E'' con la temperatura en el 15% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

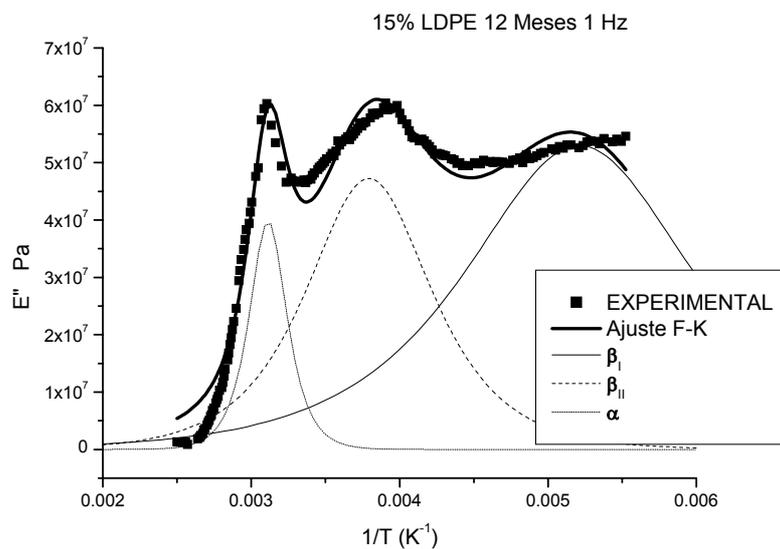


Figura 5.123 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

El análisis nos lleva a la conclusión de que existe la posibilidad de desglosar la relajación β en dos relajaciones β_I y β_{II} , que dan respuesta a la relajación principal β_{II} así como a la incipiente β_I que se insinúa hacia temperaturas inferiores de -85 a -40 °C, y cuyo máximo ha sido calculado para -81 °C. La relajación α aparece como un pico a 48 °C. La relajación γ se describe de forma sencilla como una relajación única

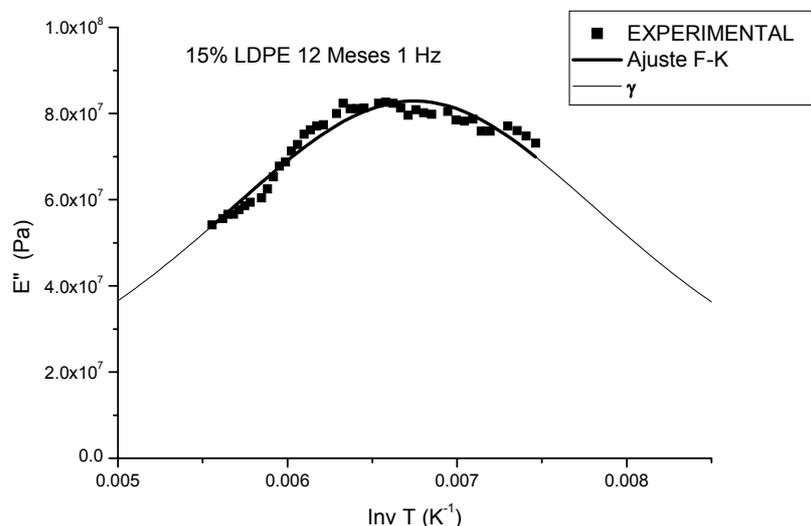


Figura 5.124 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.26 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 15% LDPE 12 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	5,3	1465	191,9 / -81,3
β_{II}	4,7	2657	263,6 / -9,6
α	4,0	8810	321,2 / 48,0
γ_I	8,2	837	148,3 / -124,9

5.7.3 EXPUESTO 24 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas del polietileno de baja densidad presentan las tres zonas de relajaciones α , β , y γ que caracterizan los polietilenos (figuras 5.125, 5.126 y 5.127).

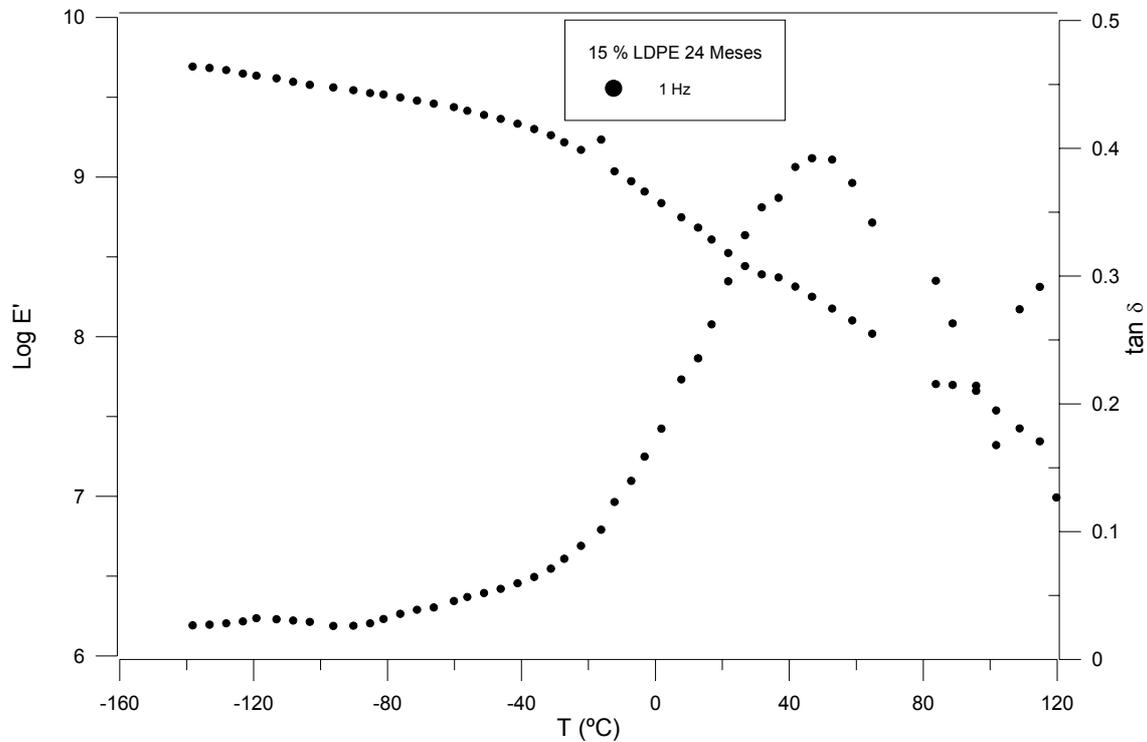


Figura 5.125 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 15% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

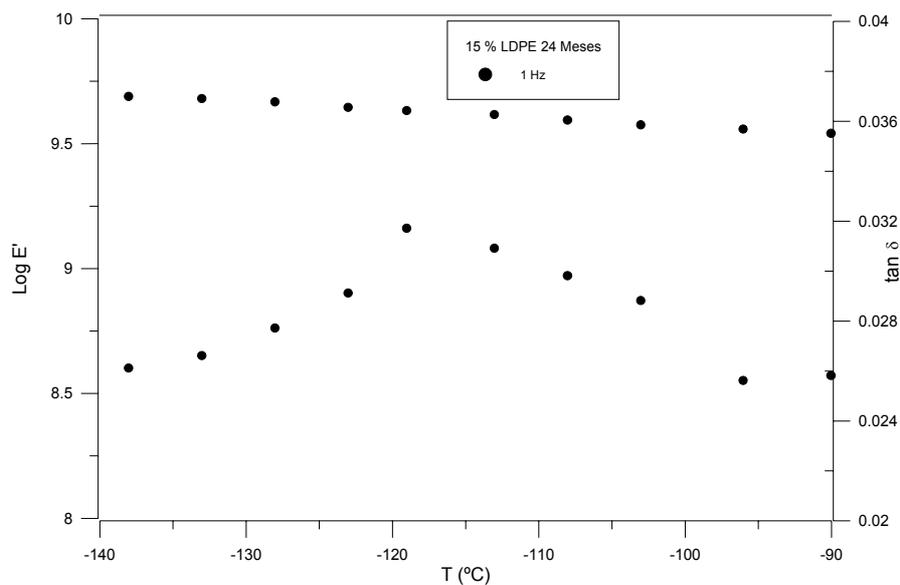


Figura 5.126 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 15% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ

En la figura 5.125 la relajación prominente es la α . Sin embargo necesitamos ampliar la zona γ (figura 5.126) en este rango de temperaturas (-140 a -90°C). El módulo disminuye linealmente en dicho rango.

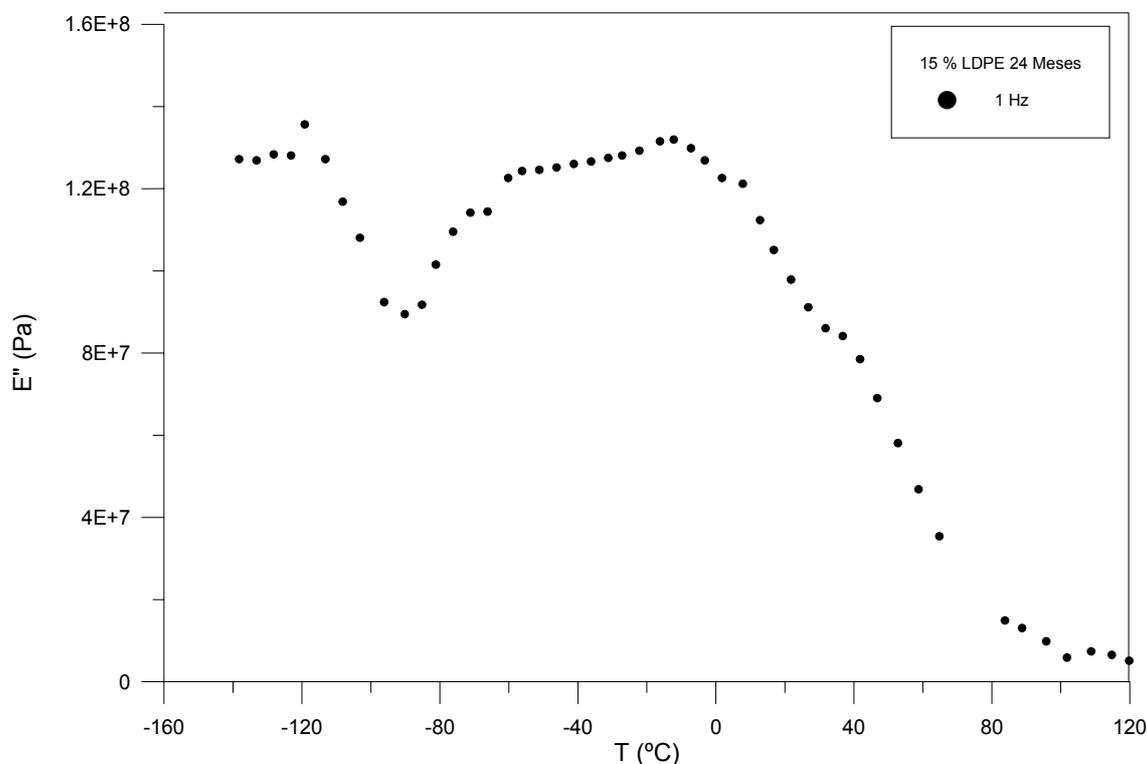


Figura 5.127 Variación de E'' con la temperatura en el 15%LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz.

Es en esta figura 5.127 donde se observa la zona β - α completamente solapadas y de gran anchura. Claramente las relajaciones β_I , β_{II} y α han conformado un gran relajación con el incremento considerable de β_I , típica de los materiales degradados tal y como se comprueba en las blendas hasta ahora estudiadas. La zona β se caracteriza pues por esta doble relajación que si bien se comenzaba a insinuar en la muestra degradada durante un año aquí parece que existe como tal. Esta relajación se ha caracterizado por ajuste a Fuoss-Kirkwood (figura 5.128) y presenta el pico a temperatura de $-66,7^{\circ}\text{C}$ (Tabla 5.27). La relajación β_{II} aparece a -10°C . La zona α sólo se puede caracterizar por una relajación cuyo pico se presenta a la temperatura de $33,4^{\circ}\text{C}$.

De la figura 5.129 se deduce la existencia de una única relajación γ principal cuya temperatura de máximo se encuentra a -111°C así como de otra posible relajación que conformaría la curva experimental pero de la que se carece de datos reales, como en casos anteriores.

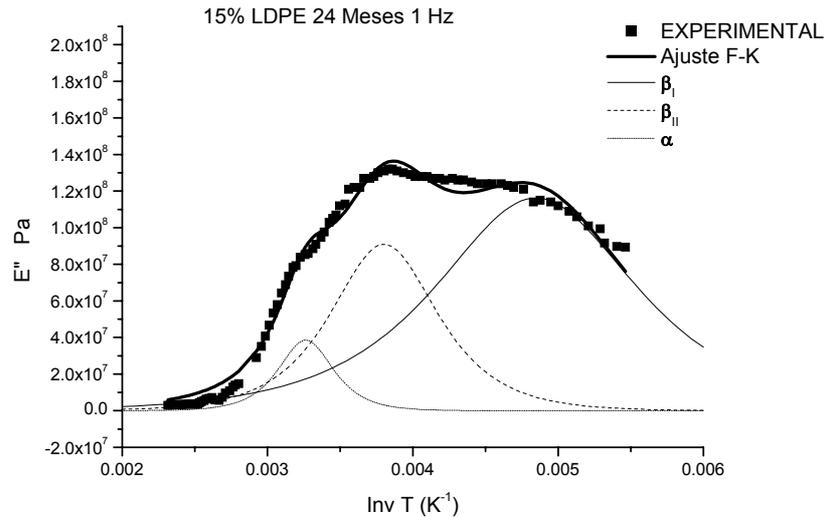


Figura 5.128 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

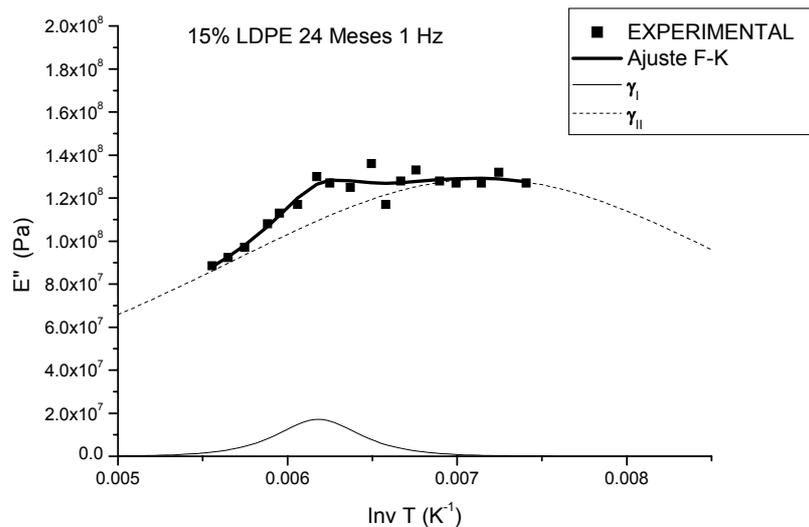


Figura 5.129 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 1 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 5.27 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 15 % LDPE 24 Meses en films de 200 micras.

Relajación	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	$m(Ea/R)$	$T_{\max}(K) / T_{\max}^{\circ}C$
β_I	11,6	1631	206,3 / - 66,9
β_{II}	9,1	3060	263,0 / -10,2
α	3,9	5949	306,4 / 33,2
γ	1,7	4586	161,8 / -111,6

5.7.4 RESULTADOS 15% LDPE SEGÚN TIEMPOS DE DEGRADACIÓN

El estudio comparativo de los resultados mecánicos obtenidos con el DMTA para las distintas muestras, de 200 micras de espesor, con tiempos de degradación de 0, 12, 16, 20 y 24 meses se muestran en las figuras 5.130, 5.131, 5.132 y 5.133.

Los valores del log E' que evolucionan de forma similares aunque la pendiente de la muestra no degradada es algo menor que las muestras degradadas. En general las muestras degradadas presentan valores superiores del módulo de almacenamiento.

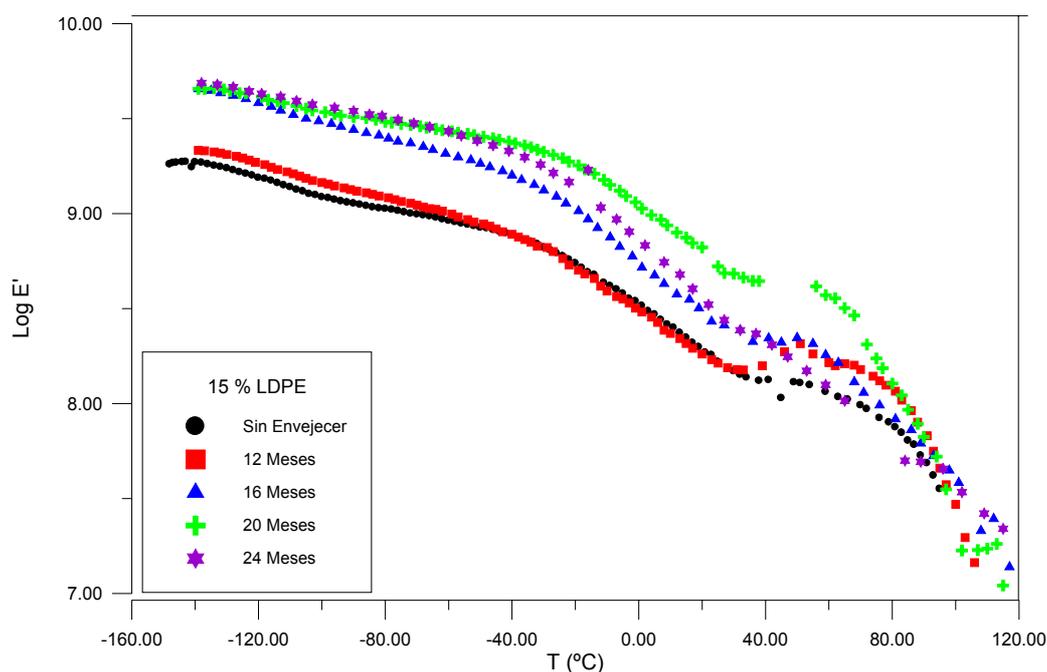


Figura 5.130 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 15% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

El seguimiento de tangente de pérdidas en función de la temperatura para las distintas muestras degradadas del 15% LDPE nos lleva a analizar en primer lugar la zona γ que ha sido convenientemente ampliada en la figura 5.132. No se observa grandes diferencias en la forma o incluso una tendencia clara en la evolución del máximo, tal como se refleja en la tabla 5.24.

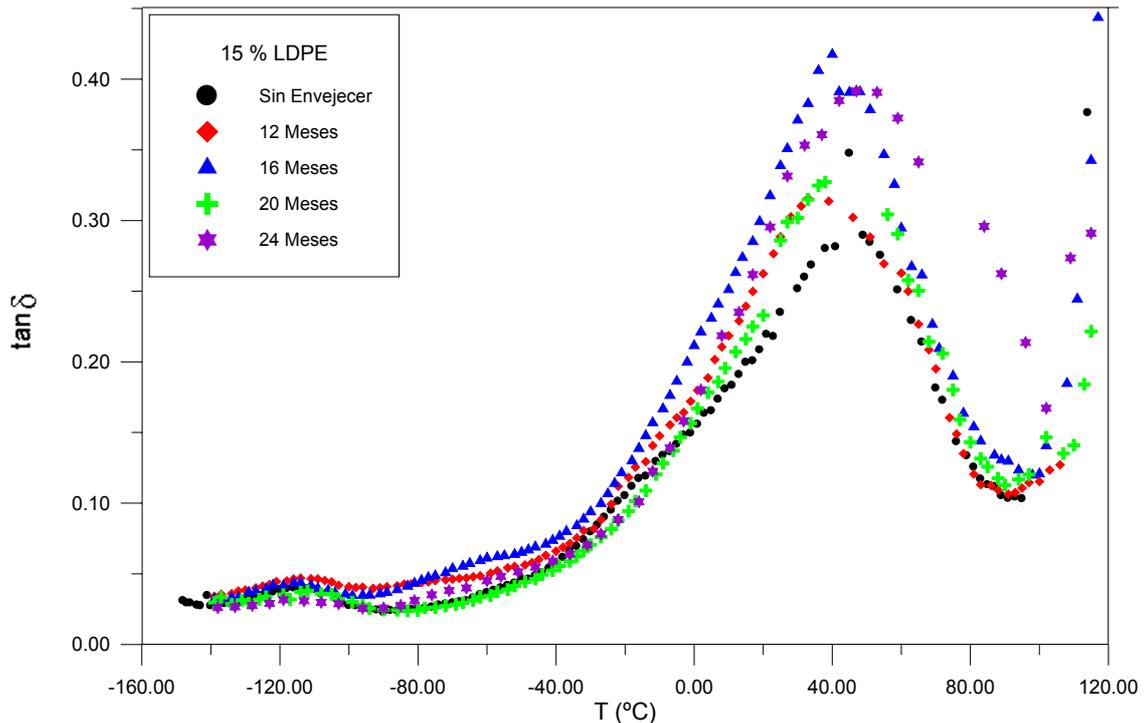


Figura 5.131 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 15% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

En la representación del módulo de pérdidas E'' respecto la temperatura (figura 5.133) se observa cómo evolucionan las distintas muestras de 15% LDPE con el tiempo de degradación. En la muestra sin degradar y la degradada 12 Meses se encuentran claramente diferenciadas las tres relajaciones básicas y muestra cierta similitud su comportamiento. A los 16 meses se observa claramente la existencia de la relajación β_1 situación que se hace también clara a los 24 meses donde se solapan ya ambas relaciones de la zona β .

La zona α sufre también una evolución con el tiempo de degradación, pues si en la muestra no degradada está claramente diferenciada, sin embargo se solapa con la β conforme aumenta el tiempo de degradación como se muestra en la figura 5.133. En esta representación podemos observar como casi desaparece dicha relajación con una disminución de la temperatura de su máximo que se mantenía bastante constante (Tabla 5.28).

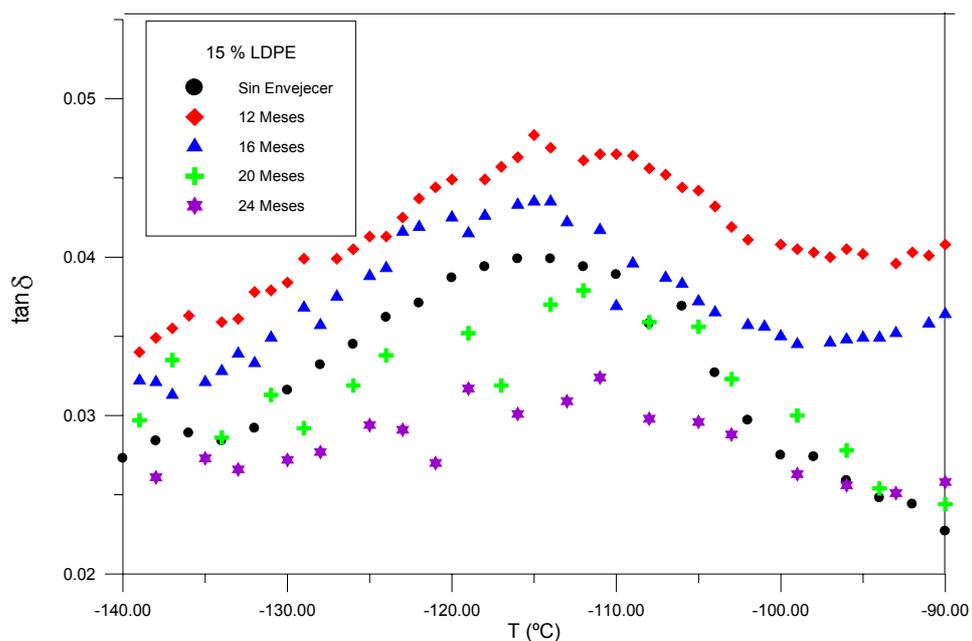


Figura 5.132 Ampliación de la zona γ de la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 15% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

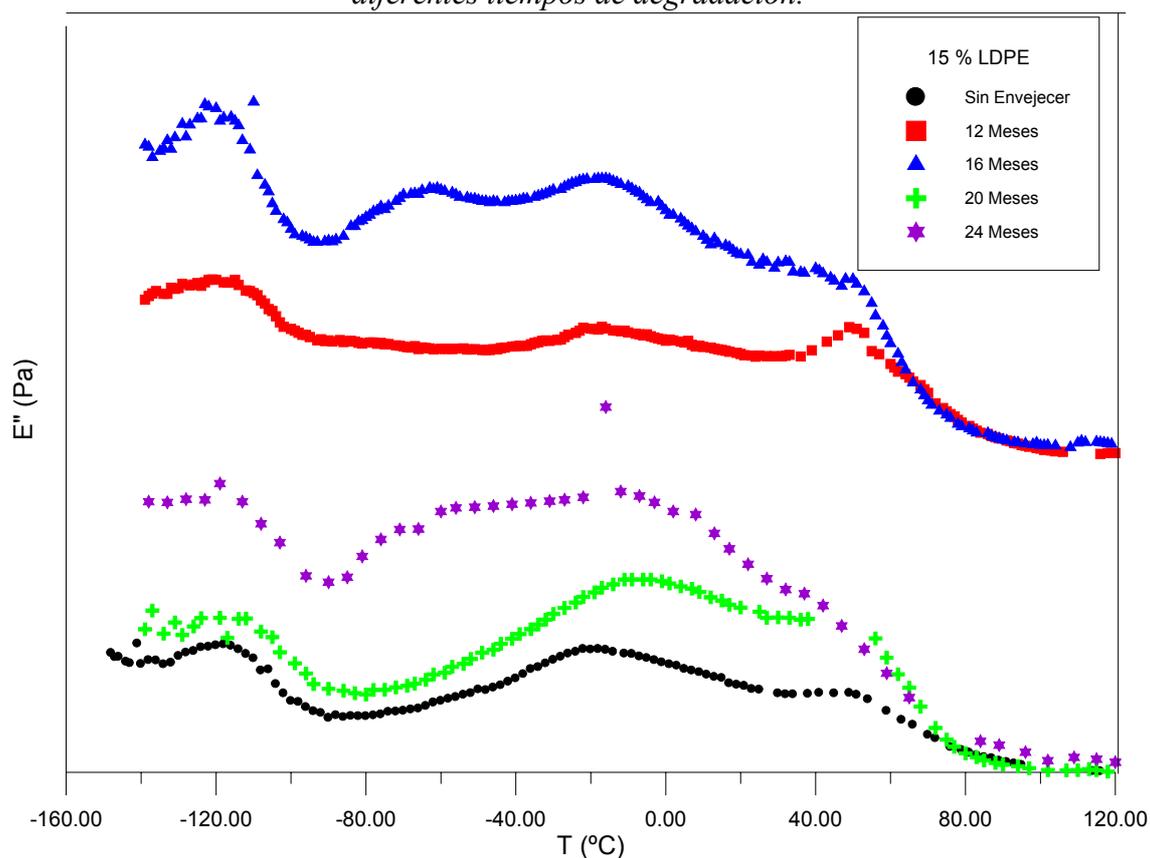


Figura 5.133 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de 15% LDPE con diferentes tiempos de degradación.

Tabla 5.28 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 15% LDPE en films de 200 micras para distintos tiempos de degradación.

Tiempo de envejecimiento (meses)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	$T_{\max}(K)$
Relajación β_I / β_{II}			
0	5,9	2154	254,8
12	5,3 / 4,7	1466 / 2657	191,9 / 263,6
16	11,9 / 9,3	1680 / 2961	203 / 262,8
20	18,3	2053	264,6
24	11,6 / 9,1	1631 / 3060	206,3 / 263,0
Relajación α			
0	1,8	9202	318,7
12	4,0	8810	321,2
16	5,0	7978	313,8
20	6,5	9982	320,5
24	3,9	5949	306,4
Relajación γ			
0	3,3	2174	157,0
12	8,3	837	148,3
16	5,7	2468	154,6
20	3,2	3917	162,8
24	1,7	4586	161,8

5.8 ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS DISTINTAS BLENIDAS DE POLIETILENOS PARA UN DETERMINADO TIEMPO DE EXPOSICIÓN.

En esta sección se han reagrupado los resultados expuestos anteriormente, pero ahora atendiendo la composición de la mezcla-blenda, con el fin de indagar en qué medida las diferencias morfológicas, causadas por la composición de la blenda, afectan al proceso de envejecimiento.

Este estudio complementa los anteriores en los que se establecía un estudio comparativo de cada blenda en función del tiempo de degradación. Se ha realizado a partir de las representaciones de tangente de pérdidas $\tan\delta$, el módulo de almacenamiento E' y el módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura. Las muestras utilizadas eran sin degradar y las degradadas 12 meses, 16 meses, 20 meses y 24 meses.

Para una correcta visualización de los resultados se han modificado los datos experimentales, multiplicando por coeficientes normalizadores y se han sumado cantidades diferenciadoras para alcanzar una exposición más idónea. Por este motivo no aparecen los valores correspondientes de los ejes de ordenadas pues son irrelevantes para lo que se pretende analizar.

5.8.1 MUESTRAS SIN DEGRADAR

La figura 5.134 muestra la representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura para las distintas composiciones de las blendas. La zona α de relajación es la más prominente y la que mejor representa la evolución de todas las blendas entre los dos comportamientos extremos que correspondería al LLDPE puro y LDPE puro. La zona β se insinúa como pequeño hombro presente en la muestra LDPE y en menor medida en las blendas del 85% LDPE y 68% LDPE.

La representación del módulo de almacenamiento E' frente a la temperatura (figura 5.135) indica una cierta simetría de todas las muestras en las zonas de temperaturas entre los valores de -140 a -40°C donde se produce la primera inflexión. En las mezclas del 50% y del 68 % se observa una pendiente ligeramente menor que el resto. En el siguiente tramo hasta la temperatura de 40°C las pendientes son también similares excepto en el caso del LDPE puro que es ligeramente menor. En el último tramo hasta la temperatura de 120°C , el valor del módulo de almacenamiento aumenta ligeramente para bajar, posteriormente, en el LDPE puro y las blendas de composición 15%, 32% y 85%. Este aumento puede tener su origen en un proceso de recristalización que se

produce durante la medida o sencillamente en una deformación residual que modifica el valor del módulo medido experimentalmente debido a la geometría de la probeta.

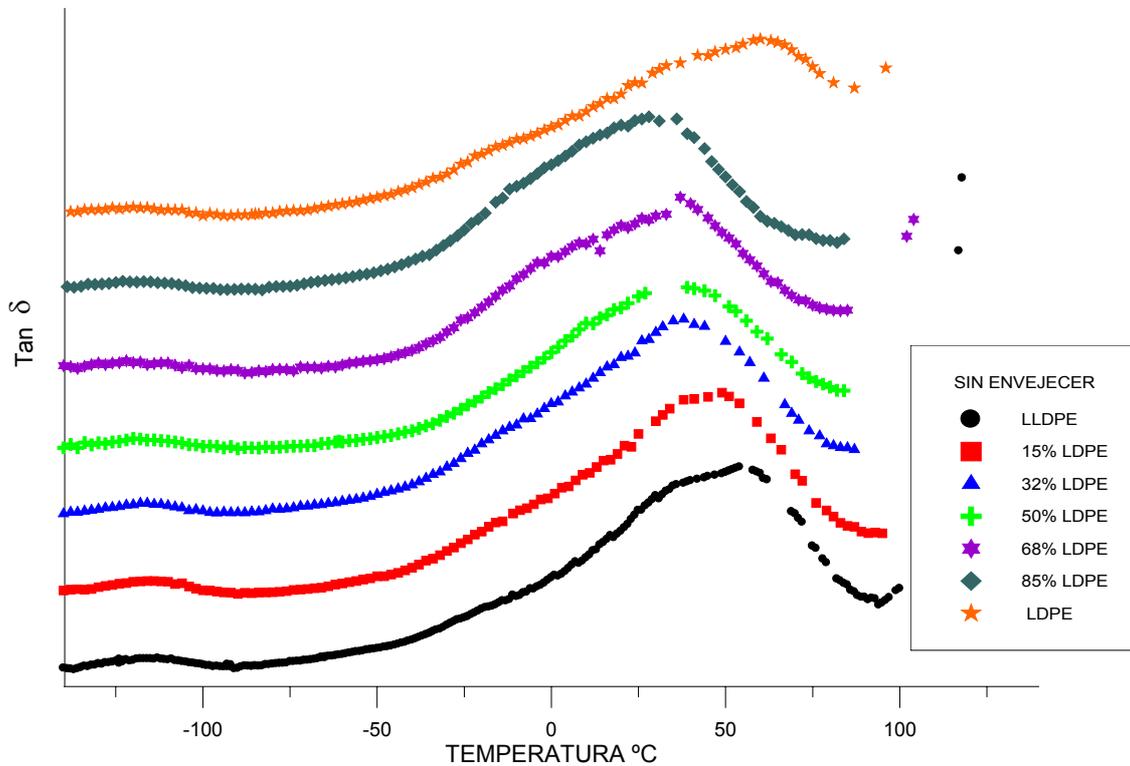


Figura 5.134 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE sin degradar.

En la representación del módulo de pérdidas E'' en función del tiempo de exposición (figura 5.136) se distinguen las tres zonas α , β y γ . La zona γ es muy similar en todas las muestras y no parece tener influencia el porcentaje de mezcla de ambos polietilenos. La zona β presenta un pico característico que en el LLDPE es más prominente y se presenta a temperaturas más altas. La zona α , que en esta representación se presenta como un codo del pico β , es la que más se modifica por los porcentajes de cada polietileno. Se observa claramente para los porcentajes del 100, 85, 15% LDPE y LLDPE, mientras que se encuentra solapado a la relajación β para el 68, 50 y 32% LDPE.

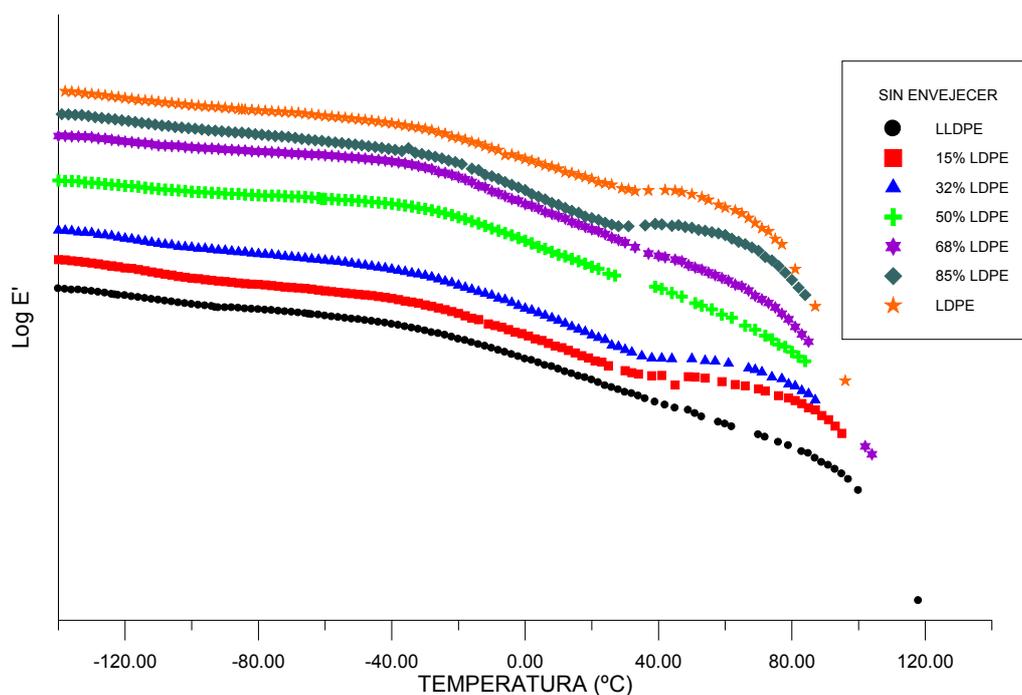


Figura 5.135 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE sin degradar.

Tabla 5.29 Temperaturas de los picos α , β y γ para las distintas muestras sin degradar

Muestra	TEMPERATURA DEL MÁXIMO (K)		
	RELAJACIÓN γ	RELAJACIÓN β	RELAJACIÓN α
LLDPE	150,8	210,0 / 253,9	293,3 / 322,1
15%LDPE	157,0	/ 254,8	318,7
32% LDPE	148,2	197,2 / 255,8	291,3 / 321,5
50% LDPE	152,7	201,6 / 258,6	294,4
68% LDPE	150,6	216,3 / 254,7	309,2
85% LDPE	146,9	201,4 / 256,2	312,8
LDPE	144,6	/ 252,2	319,4

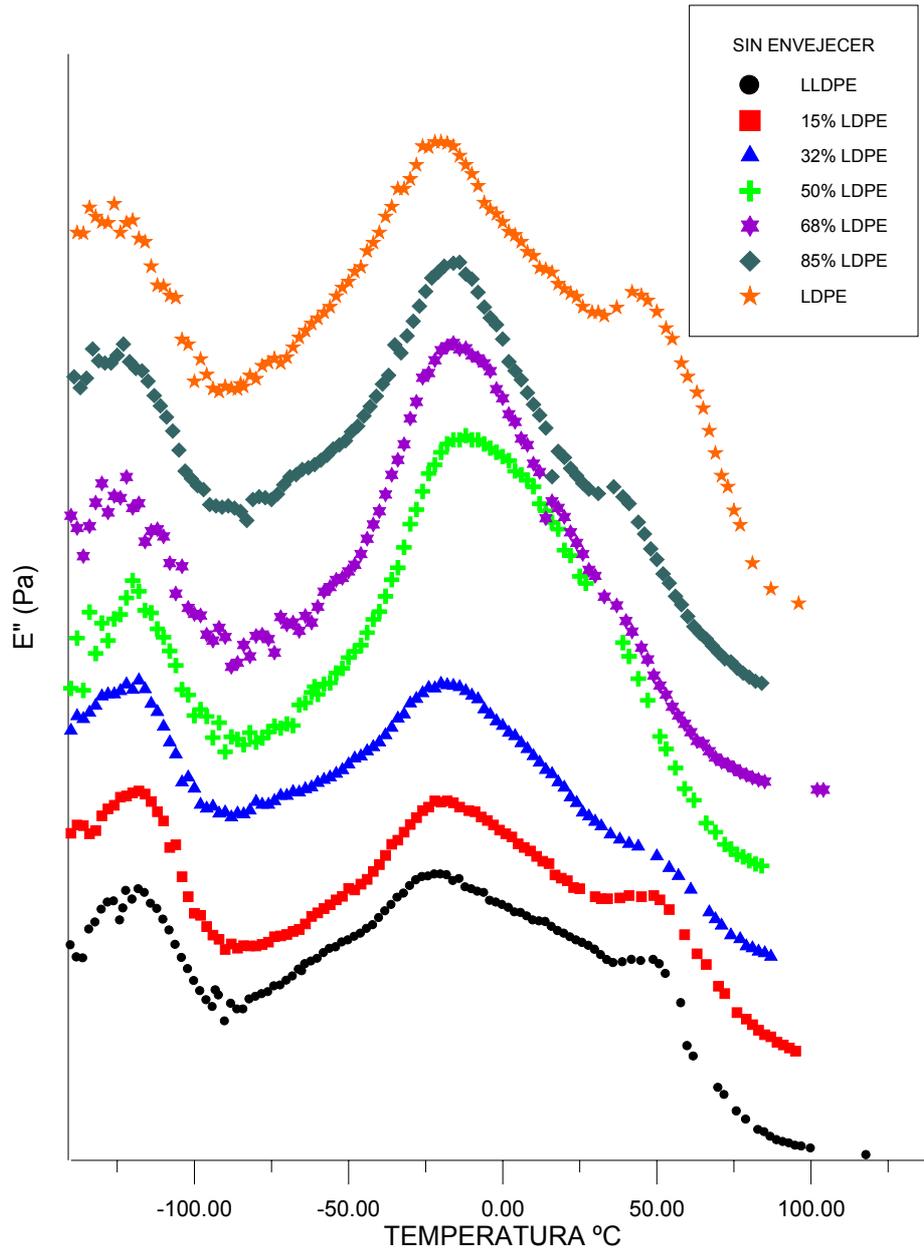


Figura 5.137 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE sin degradar.

En la tabla 5.29 se indican los valores de las temperaturas de los máximos de cada relajación.

5.8.2 MUESTRAS EXPUESTAS 12 MESES

La representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura para las muestras de blendas de LDPE- LLDPE de 200 micras de espesor envejecidas 12 meses (figura 5.138), indica una evolución similar a las muestras sin degradar. Cabe destacar el desplazamiento del máximo de la relajación α del LDPE respecto del resto de muestras. La relajación γ presenta una evolución similar y la zona β presenta un pequeño hombro apreciable en la muestra del LDPE a las temperaturas de -20°C .

El estudio y observación de la evolución del módulo de almacenamiento E' en función de la temperatura (figura 5.139) indica la similitud existente en el primer tramo de -140 a -40°C donde la pendiente de la blanda del 32% es la menor y la inflexión del segundo tramo se realiza a temperaturas más bajas en el LDPE. A partir de 40°C , al igual que para muestras sin degradar, los valores aumentan de forma anómala y se observa una dispersión de los valores registrados.

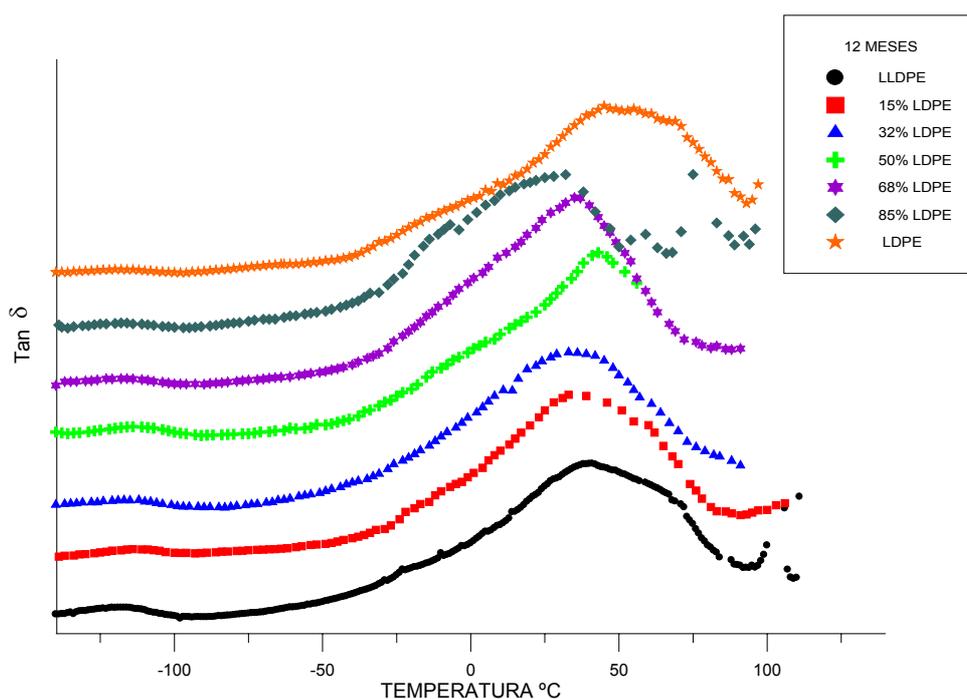


Figura 5.138 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 12 meses.

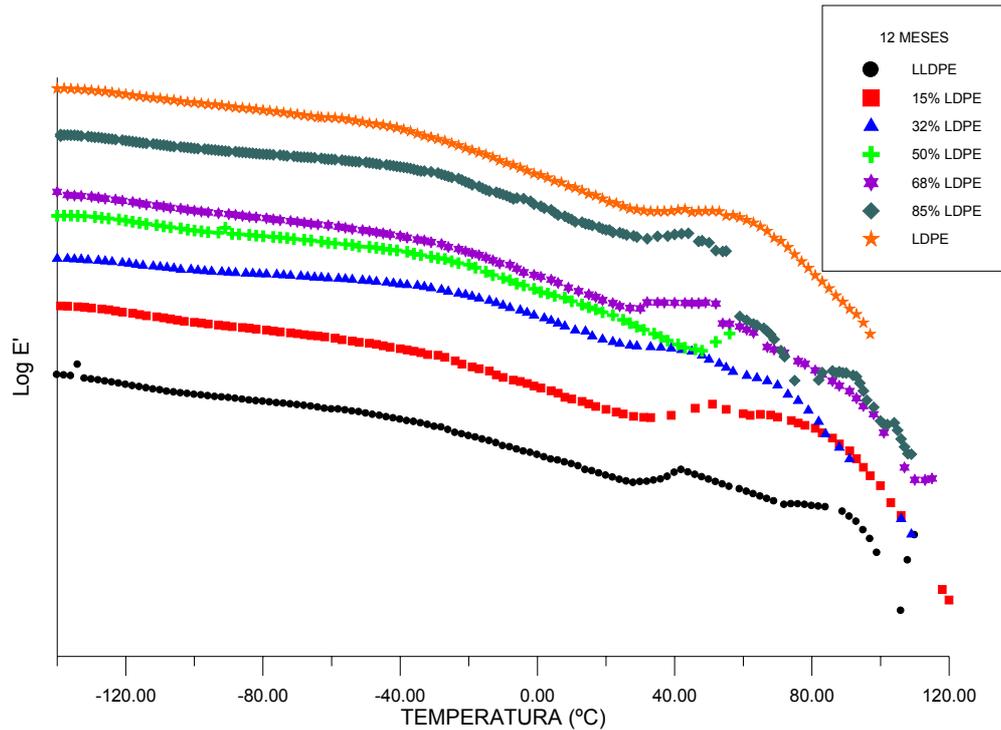


Figura 5.139 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 12 meses.

De la representación de del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 5.140) se puede destacar que la relajación α aparece claramente diferenciada de la relajación β para todos los porcentajes. El pico principal β y el γ son muy similares en todos los casos. En la muestra de LDPE se observa que entre la zona γ y la zona β , aparece un nuevo pico, que no se observaba en las muestras sin envejecer, atribuible al efecto de la degradación.

En la tabla 5.30 se indican todas las temperaturas de los picos que aparecen en la figura 5.140, calculadas mediante la caracterización por ajuste a Fuoss-Kirkwood

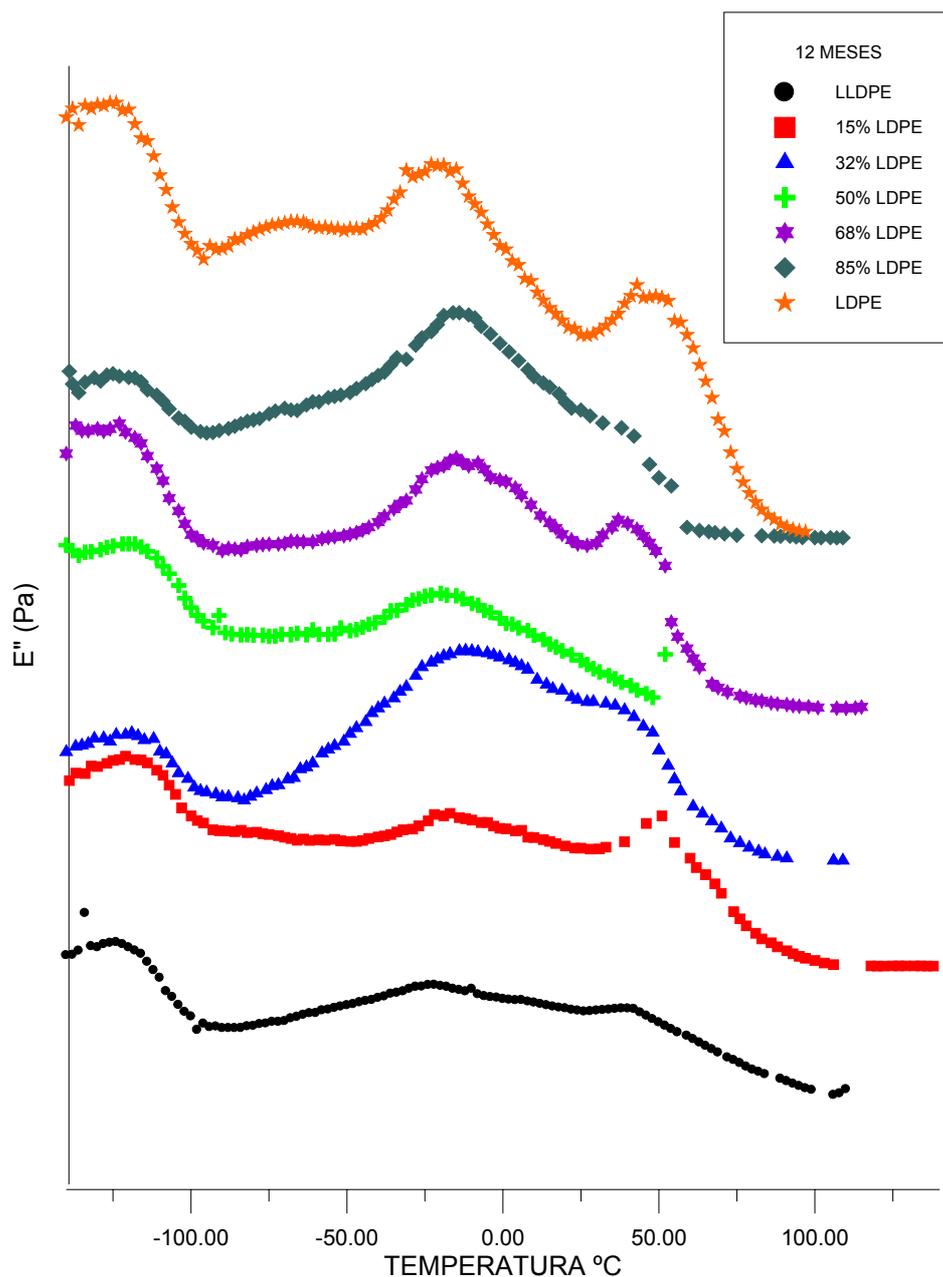


Figura 5.140 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 12 meses.

Tabla 5.30 Temperaturas de los picos α , β y γ para las distintas muestras degradadas 12 meses.

Muestra	TEMPERATURA DEL MÁXIMO (K)		
	RELAJACIÓN γ	RELAJACIÓN β	RELAJACIÓN α
LLDPE	149,8	208,6 / 250,8	284,4 / 318,3
15%LDPE	148,3	191,9 / 263,6	321,2
32% LDPE	148,3	192,7 / 235,7	272,9 / 310,7
50% LDPE	154,2	187,9 / 255,2	289,6
68% LDPE	146,2	210,2 / 256,0	285,8 / 315,7
85% LDPE	152,6	204,8 / 256,8	286,2 / 310,7
LDPE	146,7	196,9 / 256,8	321,0

5.8.3 MUESTRAS EXPUESTAS 16 MESES

Las representaciones de la tangente de pérdidas y del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura se encuentran en las figuras 5.141 y 5.142 respectivamente. Se puede observar una evolución muy semejante a las muestras degradadas 12 meses.

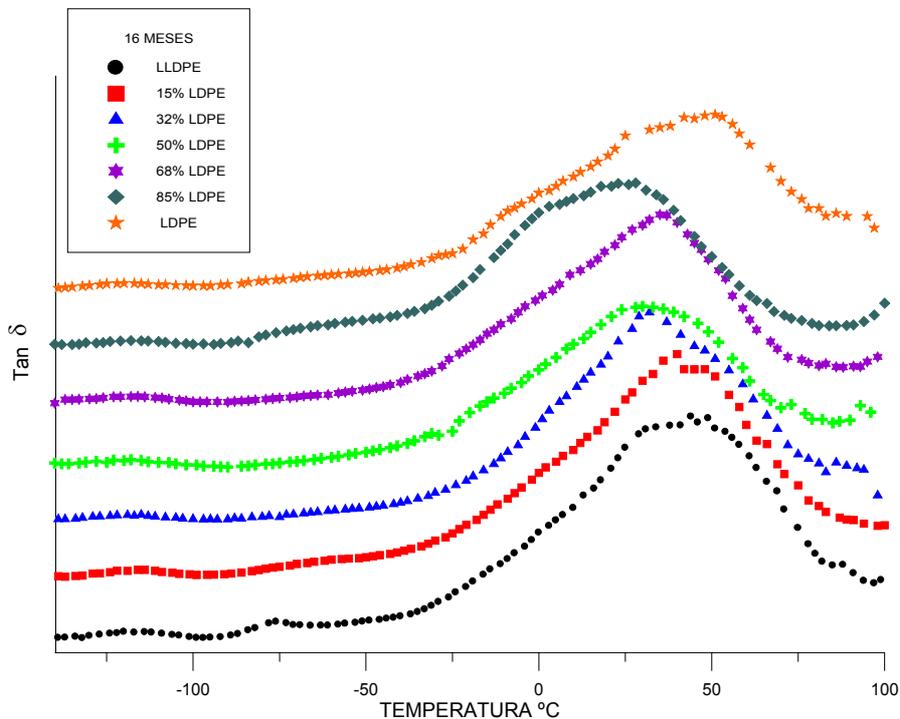


Figura 5.141 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 16 meses

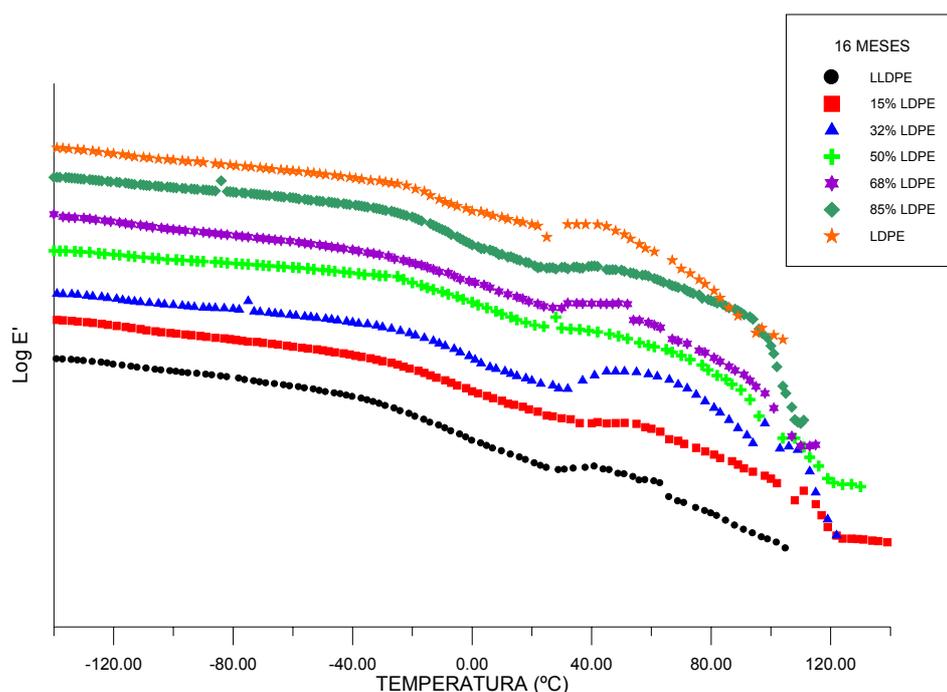


Figura 5.142 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 16 meses.

El módulo de almacenamiento aumenta en todas las muestras a partir de 30 °C especialmente en la blanda del 32%, si bien se observa menos dispersión en los valores experimentales.

De la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 5.143), se observa que :

- La relajación α aparece claramente diferenciada de la relajación β en todas las muestras.
- En el LDPE la altura de la relajación denominada β_{II} disminuye al mismo tiempo que aumenta la anchura de dicha relajación.
- El pico intermedio entre las relajaciones γ y β se observa claramente diferenciado para la muestra de LLDPE y en la blanda de composición 85% en LDPE. Sigue observándose en la muestra de LDPE pero con menor altura que para el tiempo de degradación de 12 meses. Se insinúa en la blanda del 15%LDPE.

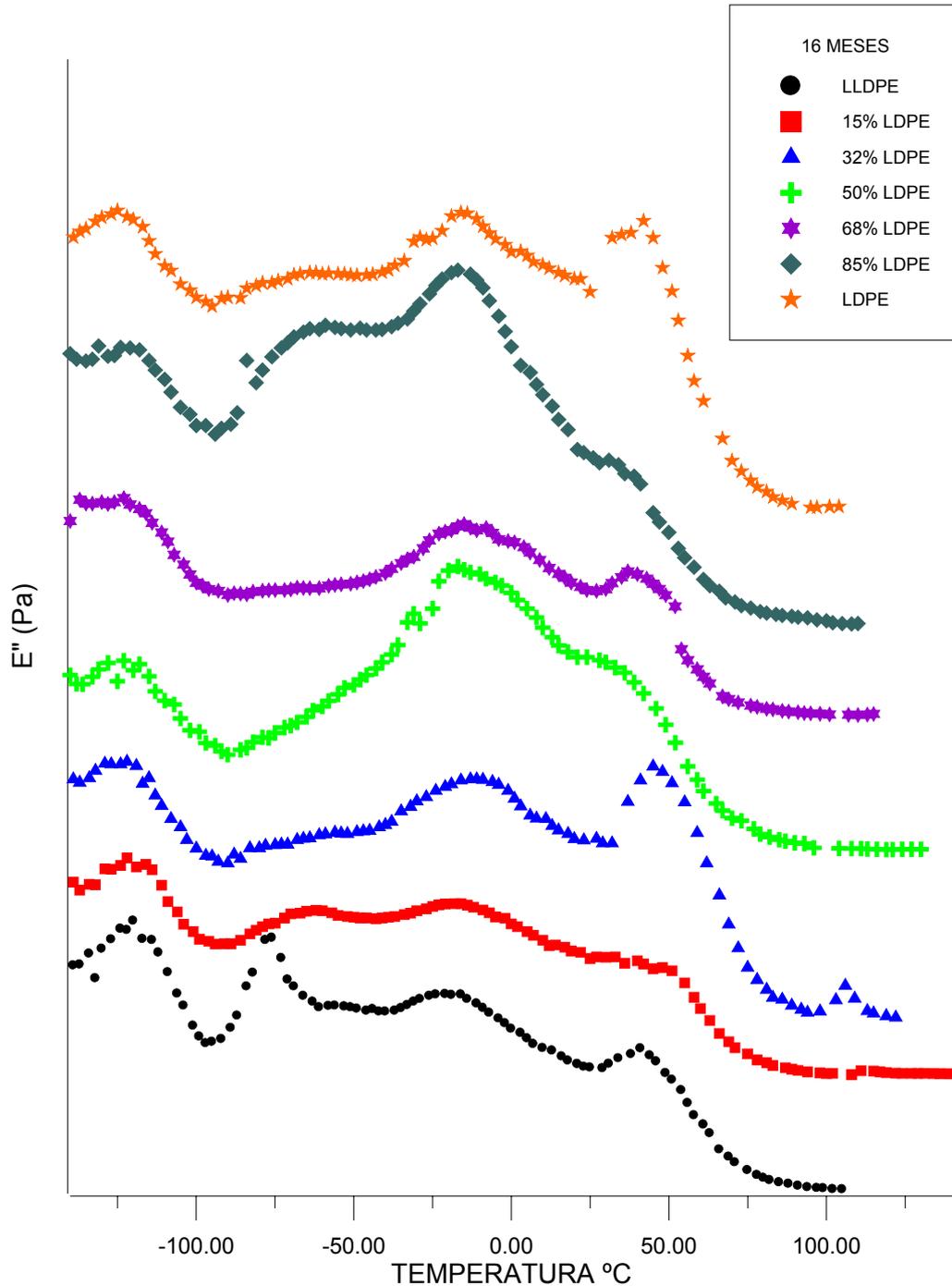


Figura 5.143 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 16 meses.

En la tabla 5.31 se indican todas las temperaturas de los picos que aparecen en la figura 5.143, calculadas mediante la caracterización por ajuste a Fuoss-Kirkwood.

Tabla 5.31 Temperaturas de los picos α , β y γ para las distintas muestras degradadas 16 meses.

Muestra	TEMPERATURA DEL MÁXIMO (K)		
	RELAJACIÓN γ	RELAJACIÓN β	RELAJACIÓN α
LLDPE	156,0	193,0 / 229,3 / 264,8	314,8
15%LDPE	154,6	203,0 / 262,8	313,8
32% LDPE	145,3	194,8 / 240,6 / 272,9	320,6
50% LDPE	148,4	206,1 / 261,3	306,9
68% LDPE	152,7	208,1 / 256,1	314,0
85% LDPE	148,0	180,4 / 216,7 / 261,0	300,4
LDPE	145,0	200,0 / 262,6	312,7

5.8.4 MUESTRAS EXPUESTAS 20 MESES

El espectro mecánico de las muestras envejecidas 20 meses tiene similitud con el realizado para las muestras envejecidas 16 meses. En la figura 5.144 se representa la tangente de pérdidas en función de la temperatura y en ella observamos una evolución similar al observado en las muestras envejecidas un año (figura 5.142).

La representación del módulo de almacenamiento E' (figura 5.145) indica una evolución muy similar a bajas temperaturas (hasta -40°C) aunque las muestras del 32% LDPE, 85% LDPE y LDPE puro presenta pendiente menor. A partir de esta temperatura, más o menos, aparece una inflexión con mayor pendiente, siendo menor en el caso del 15% LDPE y del LLDPE. A partir de los 40°C se observa, como en todos los casos anteriores, una cierta dispersión excepto en la blenda de composición 50% LDPE.

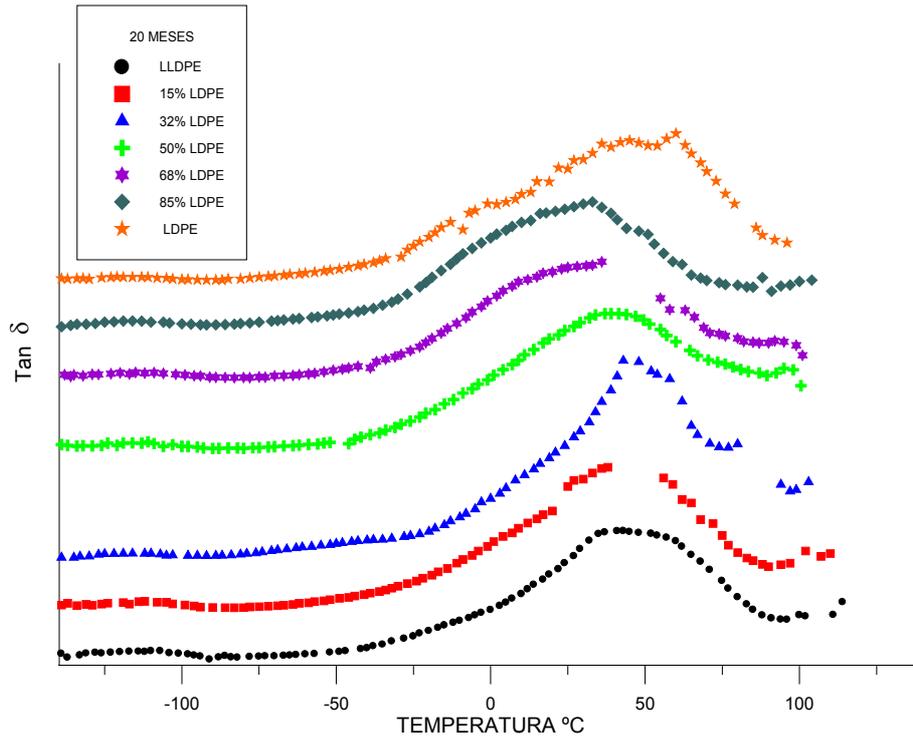


Figura 5.144 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 20 meses.

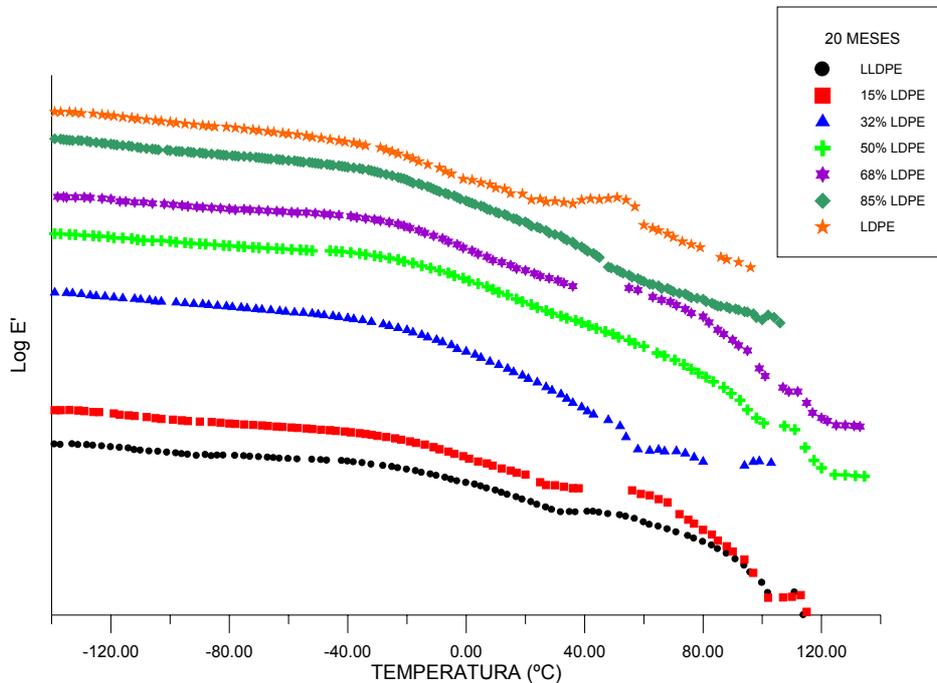


Figura 5.145 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 20 meses.

La evolución del módulo de pérdidas E'' con la temperatura para cada una de las mezclas se muestran en la figura 5.146 y podemos realizar las siguientes observaciones:

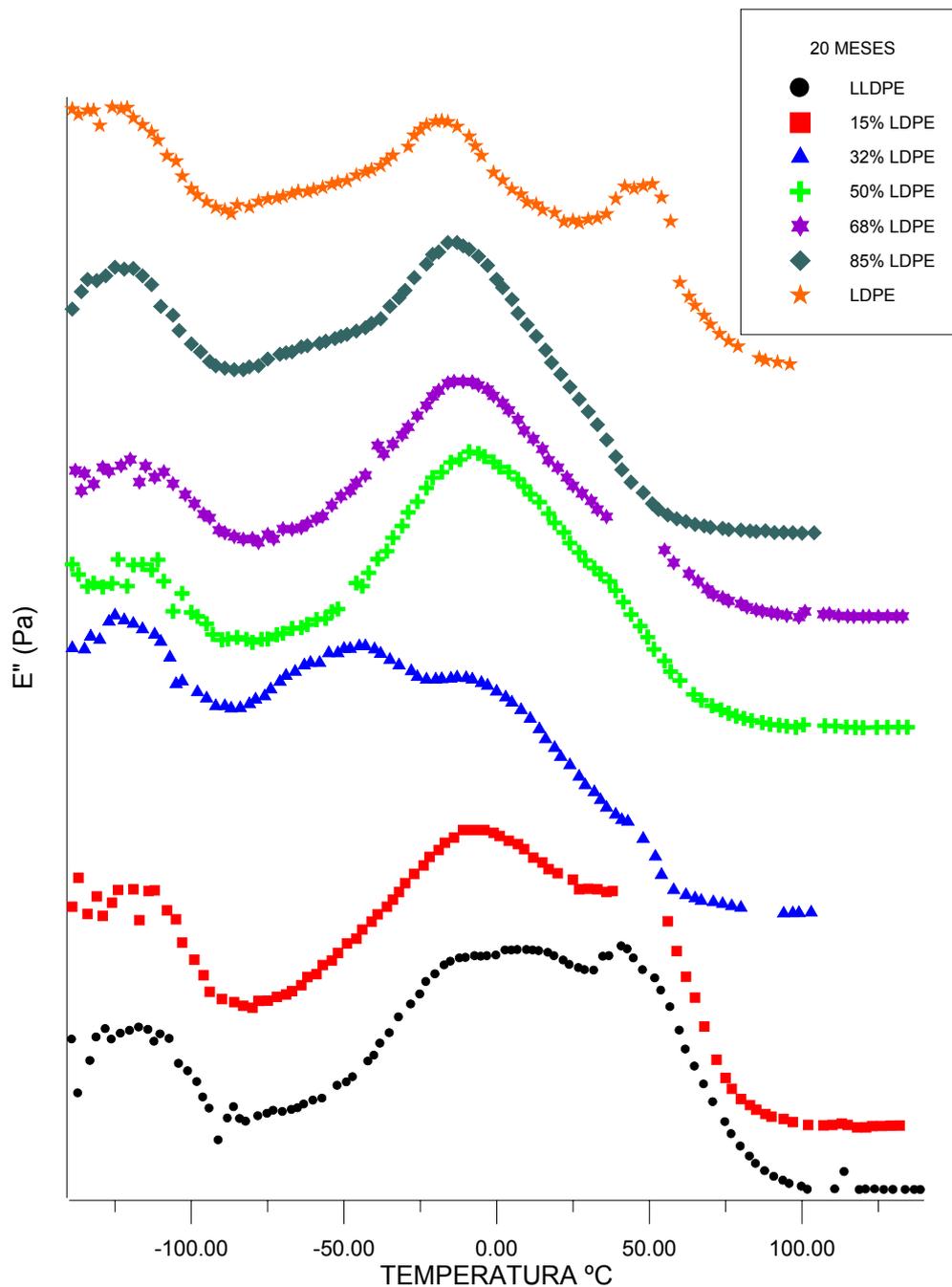


Figura 5.146 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 20 meses.

- La zona γ no presenta evolución específica en función de la composición de la mezcla presentando picos a temperaturas similares así como formas bastante similares.
- La zona de relajación β es la más prominente pero en las muestras con mayor proporción en LLDPE presenta una forma muy compleja. Se intuye que esta zona de relajación es el resultado de la yuxtaposición de movimientos de moléculas que forman parte de distintos entornos. Para este tiempo de exposición la blenda del 32%LDPE muestra una amplia e intensa relajación que se ha denominado β_I y que se asocia al proceso de degradación. Para esta muestra esta relajación es más intensa que la relajación β_{II} y la zona α .
- La presencia de la relajación α va disminuyendo entre el LLDPE y el 32% LDPE. En las muestras del 32%, 50%, 68% y del 85% LDPE no aparece pues está totalmente solapada y de nuevo se observa en la muestra del LDPE.

En la tabla 5.32 se indican todas las temperaturas de los picos que aparecen en la figura 5.146, calculadas mediante la caracterización por ajuste a Fuoss-Kirkwood. Los valores que aparecen entre paréntesis corresponden a la relajación β_{II} caracterizada, que no es observada como pico.

Tabla 5.32 Temperaturas de los picos α , β y γ para las distintas muestras degradadas 20 meses.

Muestra	TEMPERATURA DEL MÁXIMO (K)		
	RELAJACIÓN γ	RELAJACIÓN β	RELAJACIÓN α
LLDPE	157,3	200,7 / 255,4 / 288,1	320,4
15%LDPE	162,8	264,6	320,5
32% LDPE	155,2	187,4 / 229,3 / 271,5	301,9
50% LDPE	157,2	197,4 / 259,3	292,6
68% LDPE	159,5	205,6 / 256,6	318,1
85% LDPE	148,2	189,8 / 225,9 / 261,1	291,0
LDPE	146,0	200,1 / 258,2	319,1

5.8.5 MUESTRAS EXPUESTAS 24 MESES

La figura 5.147 muestra la representación de la tangente de pérdidas respecto de la temperatura para los componentes puros y las blendas. La evolución es similar a la observada para los otros tiempos de exposición.

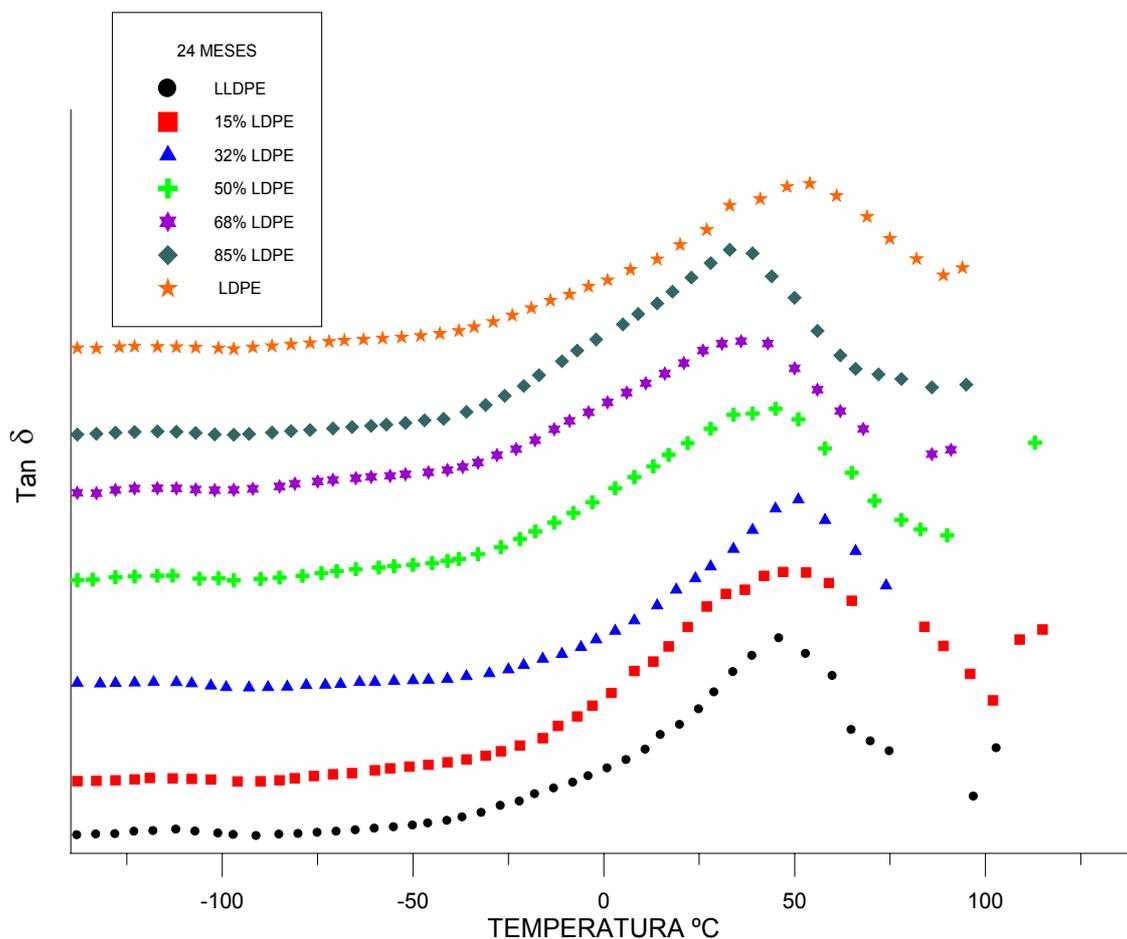


Figura 5.147 Representación de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 24 meses.

La figura 5.148 muestra la representación del módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura. También como en los casos anteriores el módulo presenta un comportamiento anómalo a partir de 40°C. Este comportamiento se manifiesta especialmente en el LLDPE y LDPE.

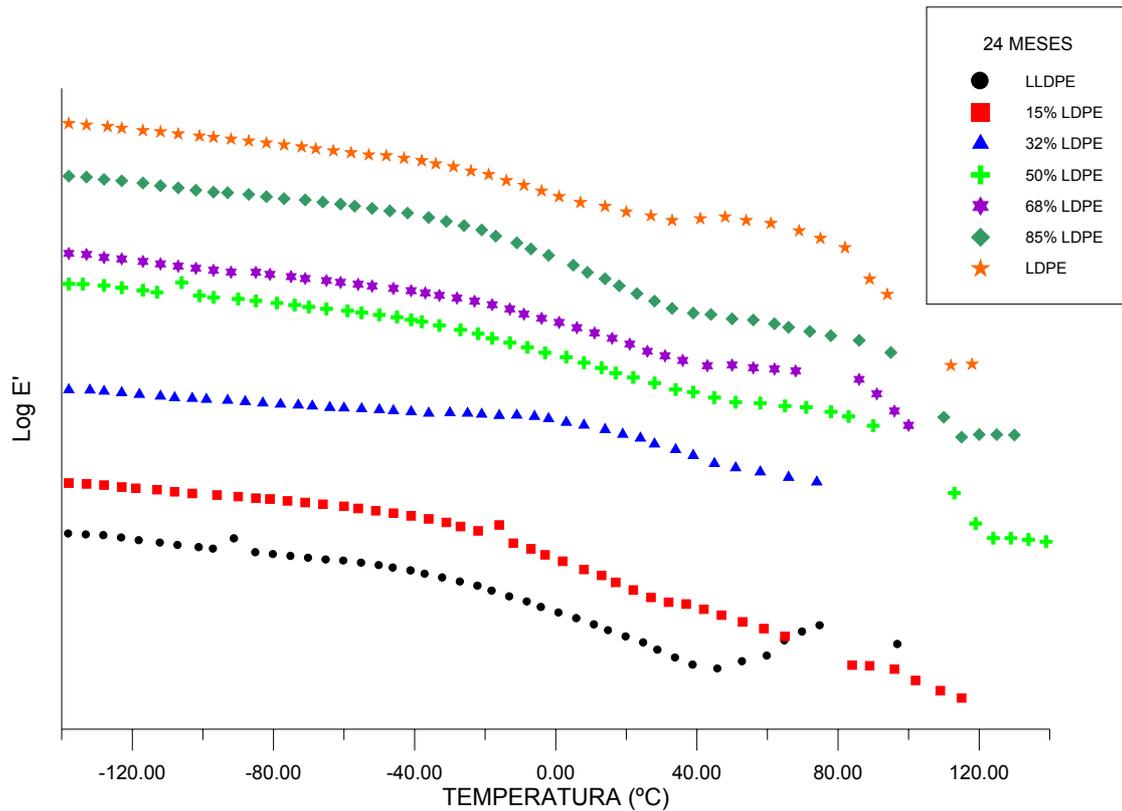


Figura 5.148 Representación del módulo E' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 24 meses.

En la figura 5.149 se encuentra la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura y en ella se puede observar que la relajación γ es similar para todas las blendas.

Entre las zonas de relajación γ y β se observa la presencia de una nueva relajación asociada al proceso de degradación. Esta relajación, ya descrita en anteriores tiempos de degradación, sufre modificaciones en las distintas muestras apareciendo claramente para las blendas del 50%, 68% y LDPE, y de forma solapada en el resto de blendas.

La relajación α , para este tiempo de degradación, permanece solapada a la relajación β , o simplemente desaparece en algunas de las blendas. Sólo se puede distinguir con claridad en el LDPE. La forma que presenta esta relajación depende de la composición de la blanda.

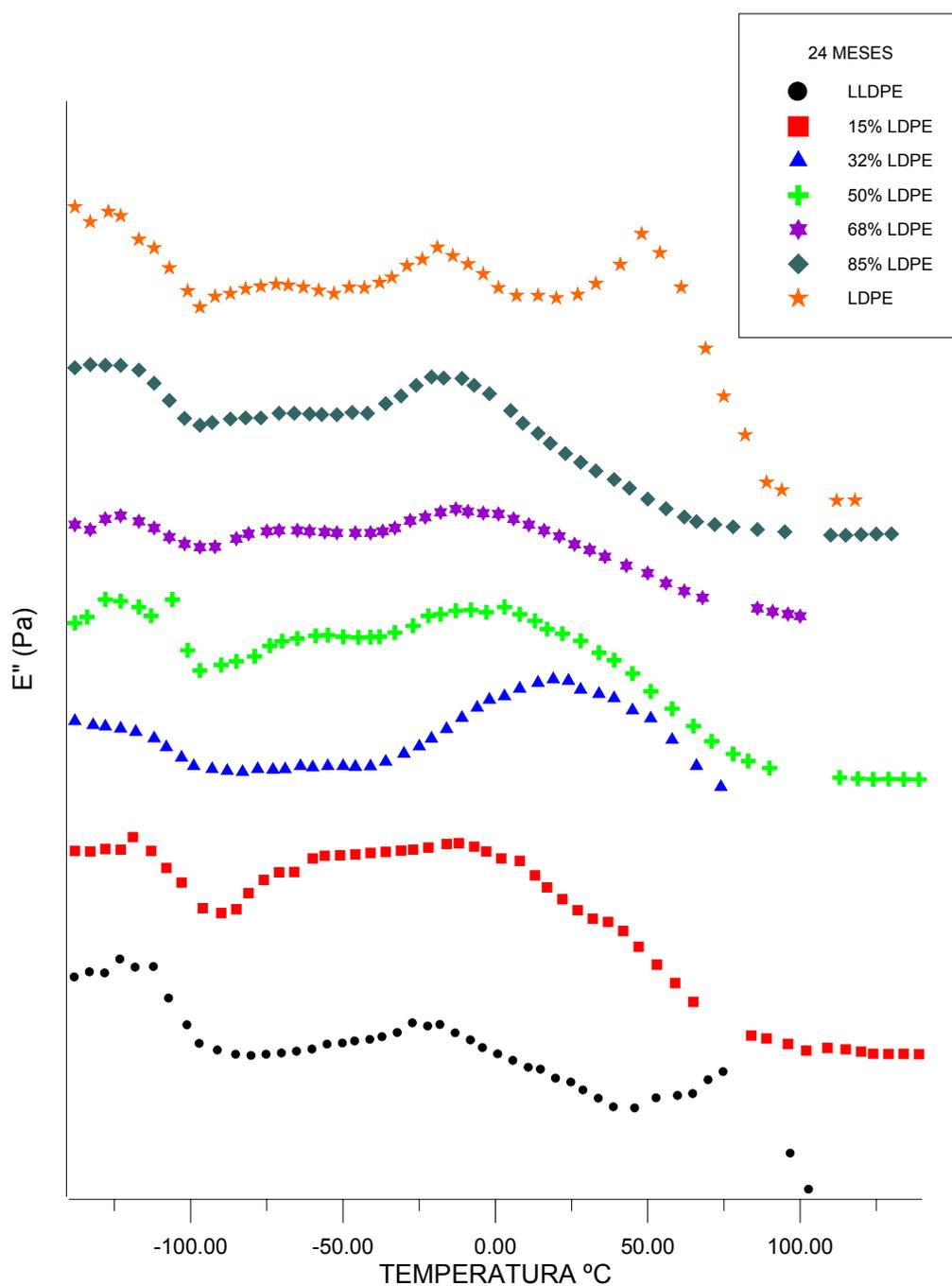


Figura 5.149 Representación del módulo E'' en función de la temperatura, a la frecuencia de 1 Hz, para muestras de las blendas de LLDPE-LDPE de composiciones de 0, 15, 32, 50, 68, 85 y 100% LDPE envejecidas 24 meses.

En la tabla 5.33 se indican todas las temperaturas de los picos que aparecen en la figura 5.149, calculadas mediante la caracterización por ajuste a Fuoss-Kirkwood. Los valores que aparecen entre paréntesis corresponden a la relajación α caracterizada, que no es observada como pico.

Tabla 5.33 *Temperaturas de los picos α , β y γ para las distintas muestras degradadas 24 meses.*

Muestra	TEMPERATURA DEL MÁXIMO (K)		
	RELAJACIÓN γ	RELAJACIÓN β_1	RELAJACIÓN α
LLDPE	147,7	203,2 / 261,0	344,9
15%LDPE	161,8	206,2 / 263,0	(306,4)
32% LDPE	154,5	262,0	(303,3)
50% LDPE	149,0	205,4 / 265,5	(305,3)
68% LDPE	145,8	200,1 / 258,1	285,2 / (314,6)
85% LDPE	148,2	180,3 / 216,4 / 260,9	(300,3)
LDPE	144,6	195,3 / 261,6	322,0

**6. RESULTADOS MECÁNICOS
DE LOS FILMS DE 600 MICRAS
DE ESPESOR**

6.1 JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Para completar este estudio se ha analizado el comportamiento mecánico de los films de 600 μm de espesor. El motivo de estudiar el comportamiento de muestras de este espesor radica en la necesidad de profundizar, con mayor número de medidas y datos, en las características observadas para las muestras descritas en el capítulo 5.

Para realizar las medidas mecánicas es muy importante tener en cuenta la geometría de la muestra. Al estudiar films de 200 μm de espesor, la constante geométrica se encuentra al límite del funcionamiento del DMTA. Si se miden a todas las frecuencias 0,3 ; 1 ; 3 ; 10 y 30 Hz, el material sufre un proceso simultáneo de fluencia que impide tomar bien la medida. Este fue el motivo de programar las medidas únicamente a una o dos frecuencias. Como contrapartida fue imposible caracterizar cada relajación determinando su energía de activación y estudiar la evolución de la misma en función del tiempo de degradación y la composición de las blendas. Por otro lado en las muestras de 200 μm la fluencia es más acusada a temperaturas más altas, donde se observa más dispersión o ruptura en las medidas realizadas.

Las muestras de 600 μm presentan una constante geométrica en las condiciones de funcionamiento óptimo del DMTA y ha ido posible realizar los ensayos a varias frecuencias. Ahora bien, se debe tener en cuenta que la degradación que experimentan las muestras sometidas a degradación ambiental depende del espesor de las mismas, por lo tanto los datos de degradación obtenidos a 200 μm no son completamente equivalentes a las muestras de 600 μm . Sin embargo se puede analizar la evolución de la energía de activación y por tanto aportar más información y nuevas conclusiones que complementan el estudio anterior.

El esquema de trabajo es idéntico al del capítulo anterior. Se ha realizado un estudio de cada polietileno (LDPE y LLDPE), así como de cada una de las blendas en idénticas proporciones de 15, 32, 50, 68 y 85% a las preparadas para los films de 200 μm . Sólo se exponen los resultados para las muestras sin degradar y las degradadas 12 y 24 meses. Se ha analizado la evolución del módulo de almacenamiento, del módulo de pérdidas así como de la tangente de pérdidas en función de la temperatura, y además se ha caracterizado dichas relajaciones mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood. Asimismo se ha determinado la energía de activación de las relajaciones mediante la ecuación de Arrhenius. También se ha realizado los estudios comparativos de distintos parámetros en función del tiempo de degradación así como de la proporción de la blenda.

6.2 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

6.2.1 SIN DEGRADAR

El espectro de relajaciones mecánicas de los films de 600 micras se ha realizado a las frecuencias de 1, 3, 10 y 30 Hz. Dichos espectros se muestran en las figuras 6.1 y 6.2. Las figuras 6.3 y 6.4 muestran el ajuste de las relajaciones γ , β y α al modelo de Fuoss-Kirkwood. La Tabla 6.1 muestra los parámetros obtenidos en dicho ajuste. Se ha calculado la energía de activación de cada relajación aplicando la ecuación de Arrhenius, tal como indica la figura 6.5. En la tabla 6.2 se muestran todos los resultados.

La relajación β se observa como la relajación más prominente entre las temperaturas de -8 a -18 °C y se ha caracterizado como una relajación única (figura 6.4) cuya energía de activación es de 45,9 kcal/mol (Tabla 6.1). Esta relajación se correspondería, por su posición en el eje de temperaturas, con la que se ha designado como relajación β_{II} en los films de 200 micras.

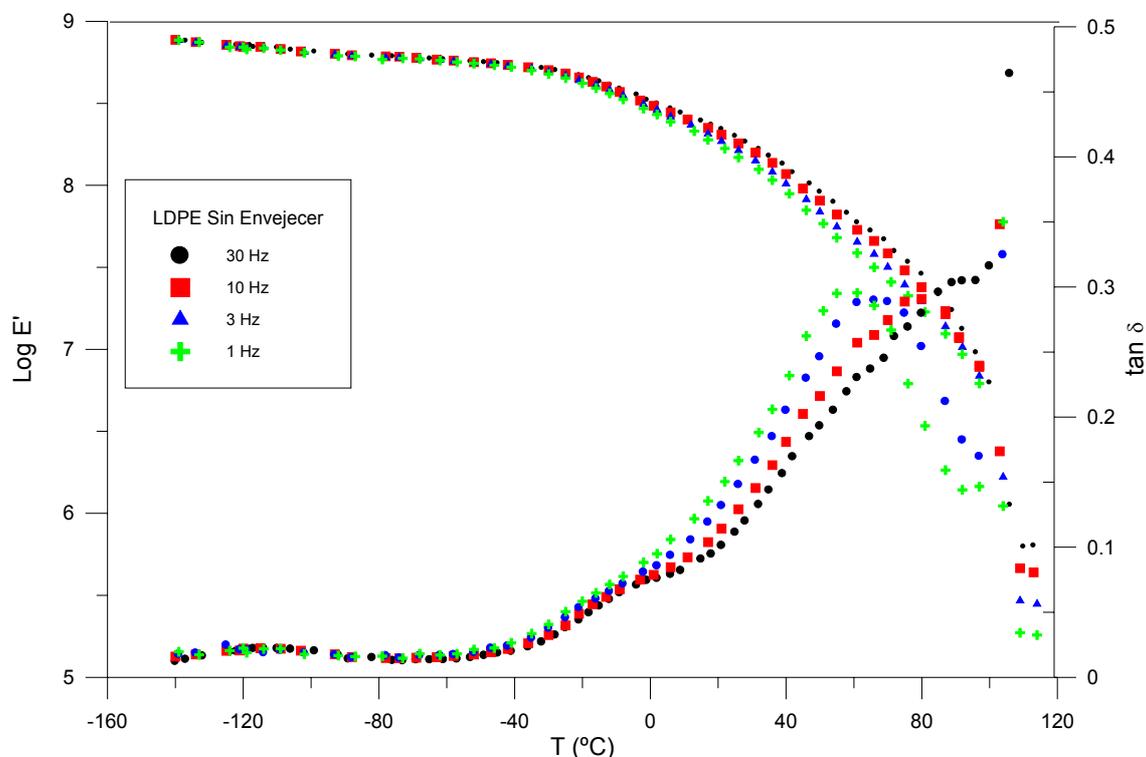


Figura 6.1 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

La zona α se ha podido separar en dos relajaciones α_I y α_{II} (figura 6.4) cuyas temperaturas están comprendidas entre 38-20 °C y 65-45 °C respectivamente. Los valores de la energía de activación obtenidos por aplicación de la ecuación de Arrhenius son 35,9 y 37,7 kcal/mol para cada una de ellas (Tabla 6.1).

La relajación γ se ha caracterizado como una sola relajación (figura 6.4) comprendida entre -115 a -125 °C. La energía de activación calculada es de 12,9 kcal/mol.

Los valores obtenidos son los predichos por otros autores [20-22, 56, 90-91, 94, 113, 138, 159, 173-176]

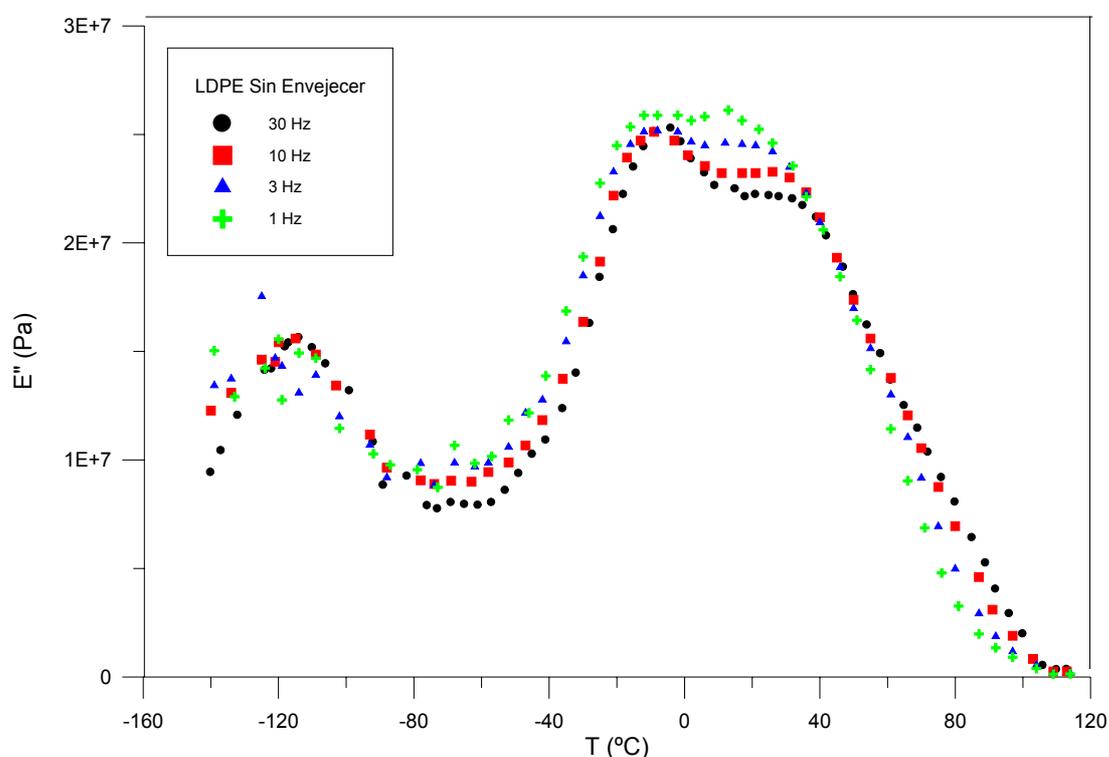


Figura 6.2 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

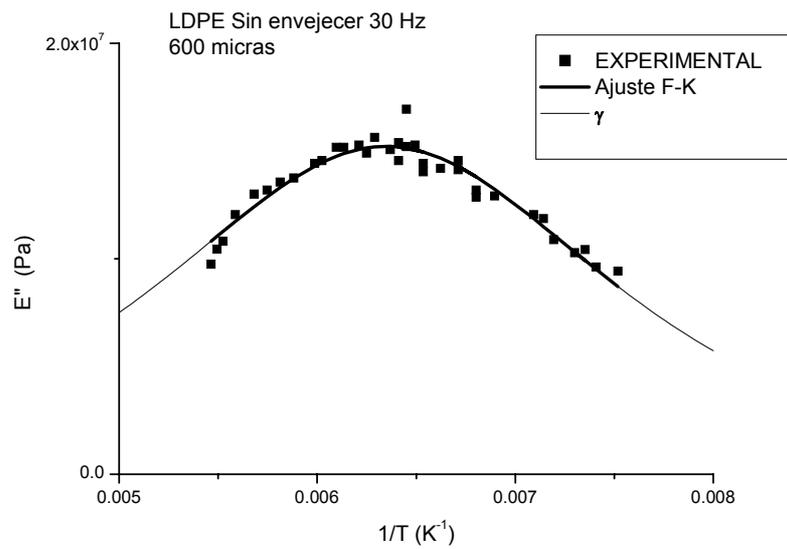


Figura 6.3 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

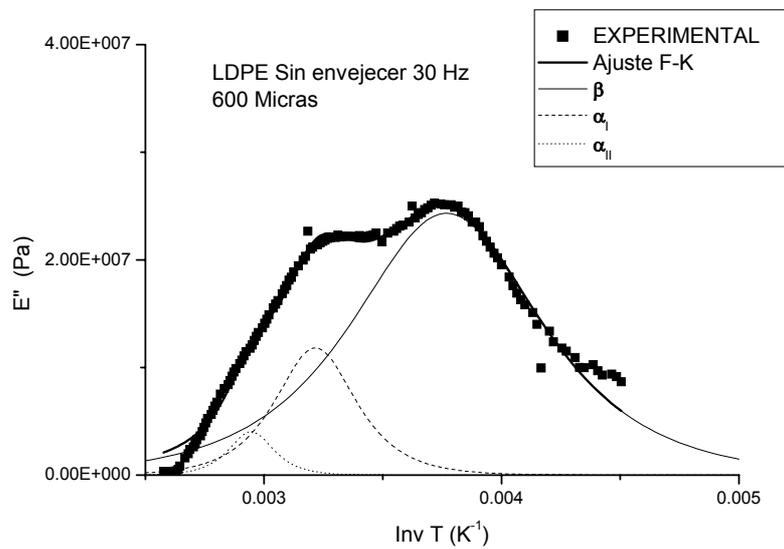


Figura 6.4 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

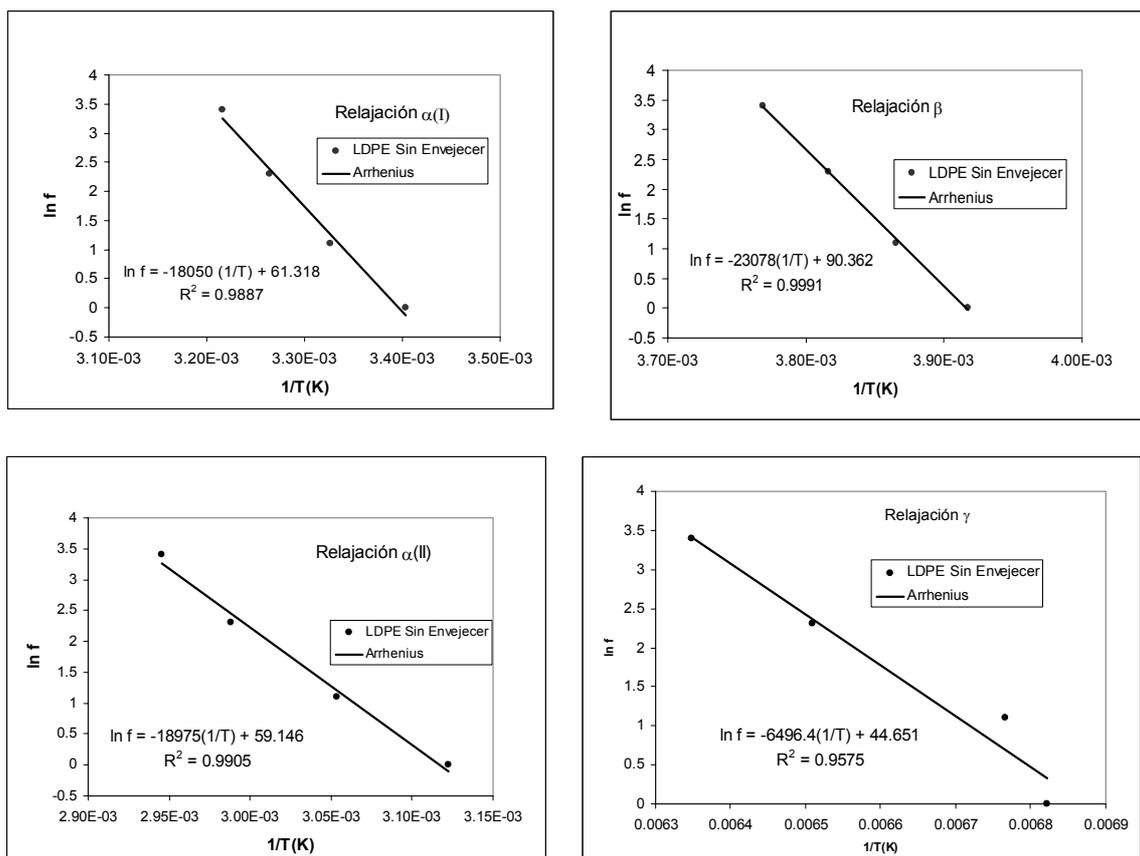


Figura 6.5 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ , del LDPE sin degradar. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.1 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LDPE sin degradar en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β				
30	2,4	2834	265,3	0,12
10	2,4	2790	262,0	0,12
3	2,4	2794	258,7	0,12
1	2,4	2897	255,3	0,13
Relajación α_I				
30	1,2	6622	310,9	0,37
10	1,3	6294	306,3	0,35
3	1,4	5973	300,6	0,33
1	1,5	5526	293,8	0,31

Relajación α_{II}					
30	0,4	12045	339,5	0,63	
10	0,5	11729	334,6	0,62	
3	0,6	10582	327,5	0,56	
1	0,8	9371	320,3	0,49	
Relajación γ					
30	1,5	988,4	157,5	0,15	
10	1,6	900,1	153,6	0,14	
3	1,5	724,4	147,5	0,11	
1	1,3	629,6	146,6	0,10	

Tabla 6.2 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del LDPE sin degradar para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	45,9
α_I	35,9
α_{II}	37,7
γ	12,9

6.2.2 EXPUESTO 12 MESES

Las figuras 6.6 y 6.7 muestran los espectros de relajaciones mecánicas en términos de E' , $\tan\delta$ y E'' .

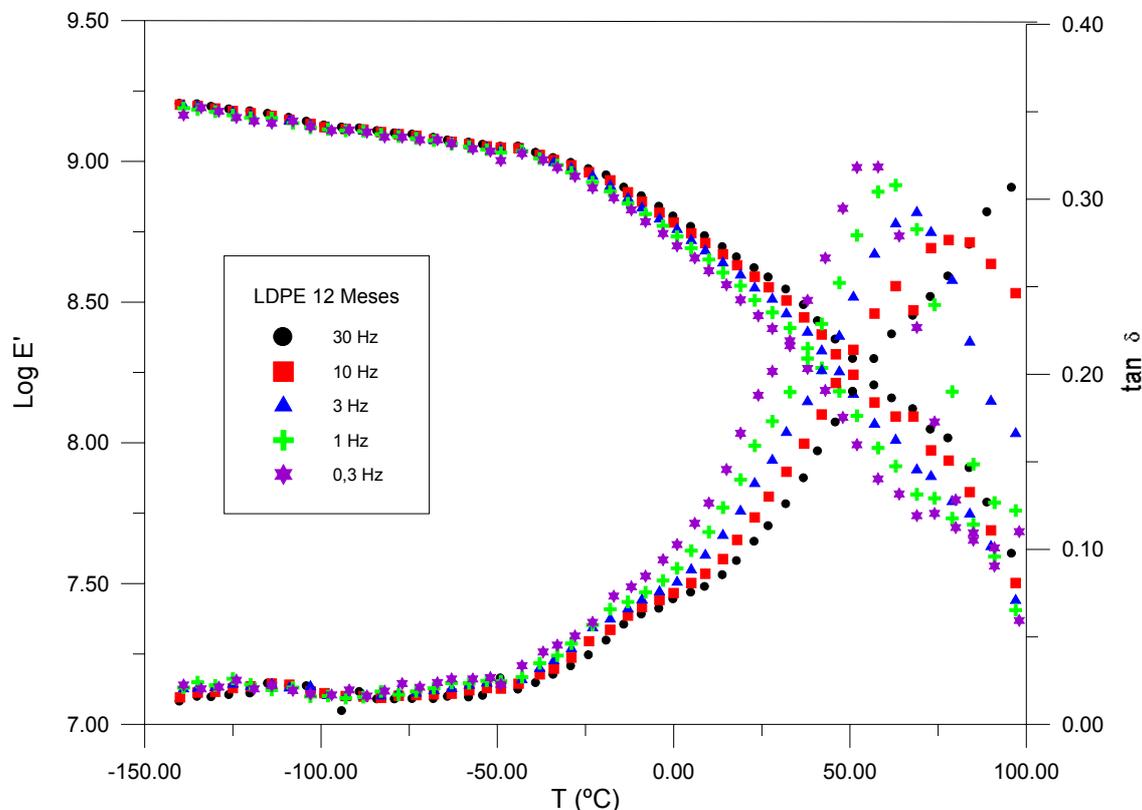


Figura 6.6 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

Los resultados obtenidos indican la existencia de la relajación γ que se puede observar, tanto en la figura 6.6 como en la figura 6.7 a temperaturas entre -140 a -90 $^{\circ}\text{C}$. Los valores obtenidos para esta relajación han sido bastante dispersos debido a la rigidez de la muestra, por lo que no se ha podido caracterizar correctamente. Para unas frecuencias se podía suponer la contribución de dos subrelajaciones γ_{I} y γ_{II} (figura 6.8) mientras que para otras frecuencias aparecía una única relajación como mejor respuesta.

En el caso de la zona de relajación α y β si que se ha caracterizado bastante bien obteniendo una única relajación β y dos relajaciones α_{I} y α_{II} . La tabla 6.3 muestra los parámetros de caracterización.

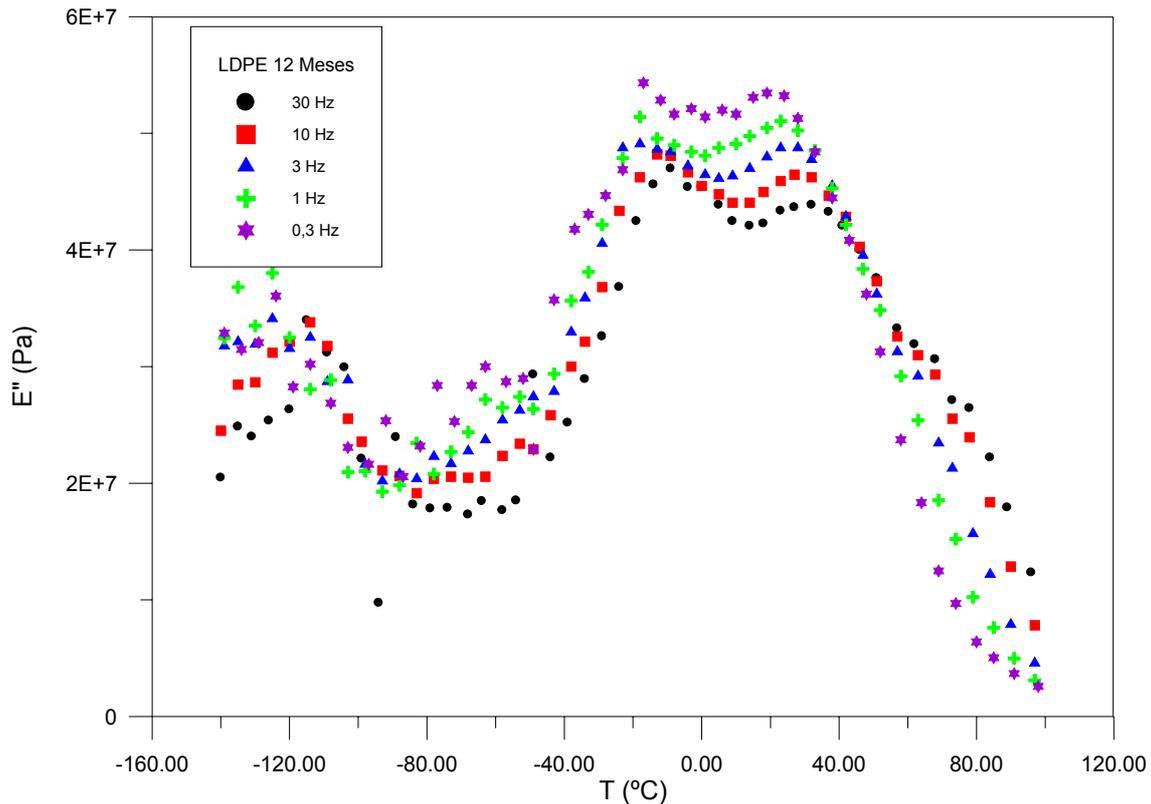


Figura 6.7 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

La zona de relajación β aparece en el rango de temperaturas -70 a 20 $^{\circ}C$ y presenta, en este caso, una relajación prominente que se correspondería con la relajación β_{II} de los films de 200 μm . También presenta una zona de relajación muy dispersa alrededor de -70 $^{\circ}C$ que correspondería a la relajación β_I de los films de 200 μm , que en este caso no se ha podido caracterizar. La relajación β_{II} presenta una energía de activación aparente de 44,5 kcal/mol (figura 6.9 y tabla 6.3).

Las relajaciones α se presenta en el intervalo 20 - 80 $^{\circ}C$. La relajación α_I tiene sus máximos a las temperaturas comprendidas en el intervalo de 40 y 20 $^{\circ}C$ y se le ha calculado una energía de activación de 40,1 kcal/mol. La relajación α_{II} tiene sus máximos de temperatura en el intervalo de 43 a 73 $^{\circ}C$ y su energía de activación es de 31,0 kcal/mol.

Comparando con la muestra sin degradar, las temperaturas máximas se mantienen constantes o muy similares para la relajación β y sin embargo son hasta seis grados centígrados menores en las relajaciones de la zona α .

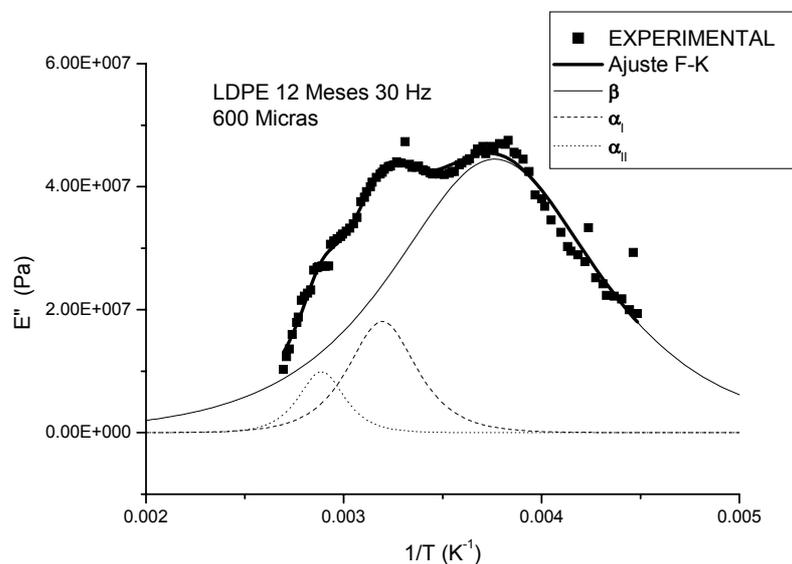


Figura 6.8 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

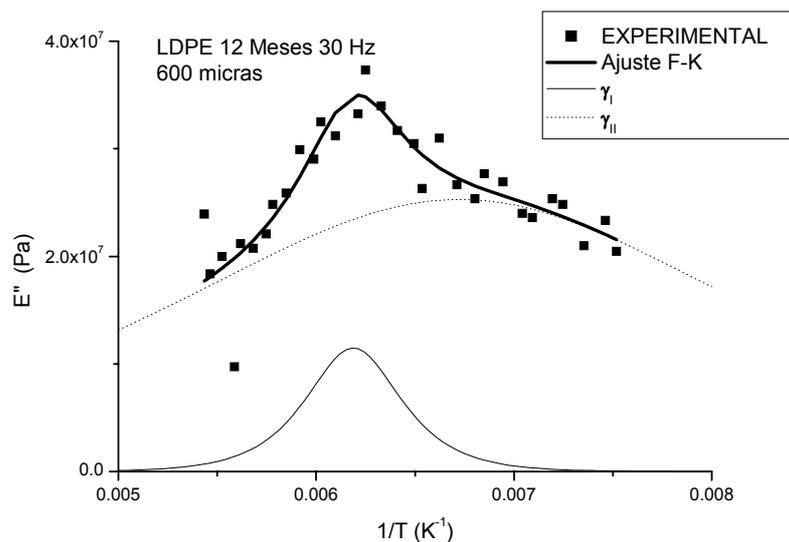


Figura 6.9 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 6.3 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LDPE 12 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max}(K)	m
Relajación β				
30	4,4	2158	265,7	0,10
10	4,6	2165	261,6	0,10
3	4,7	2268	257,2	0,10
1	4,7	2431	254,8	0,11
0,3	4,9	2539	252,2	0,11
Relajación α_I				
30	1,8	6552	313,0	0,32
10	2,2	5966	310,8	0,30
3	2,7	5690	306,4	0,28
1	2,8	5732	299,5	0,28
0,3	2,9	5679	293,3	0,28
Relajación α_{II}				
30	1,0	9852	346,3	0,63
10	0,9	13012	343,2	0,83
3	0,8	14372	336,4	0,92
1	1,2	10256	324,9	0,66
0,3	1,6	9986	316,6	0,64

Tabla 6.4 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del LDPE 12 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	44,5
α_I	40,1
α_{II}	31,0

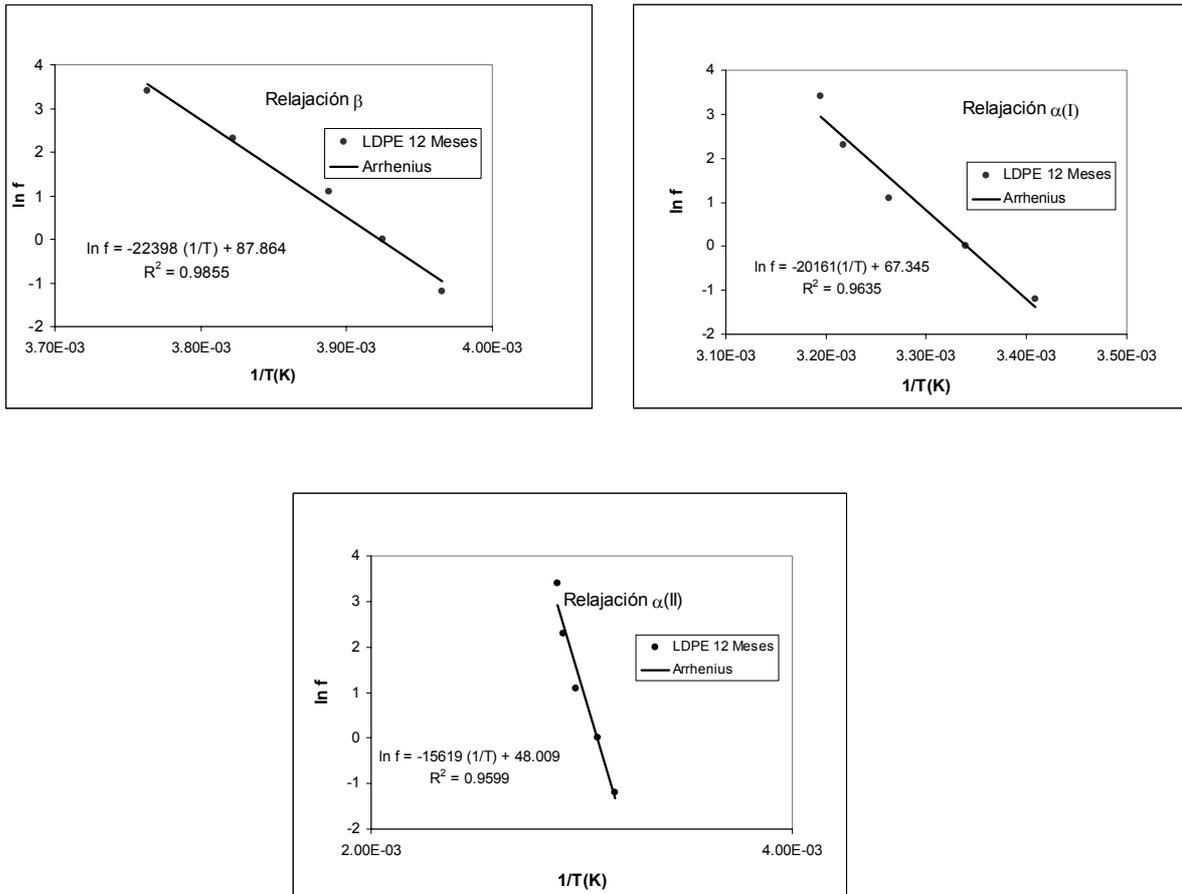


Figura 6.10 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β , del LDPE 12 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

6.2.3 EXPUESTO 24 MESES

Las figuras 6.11 y 6.12 muestran los espectros de relajaciones mecánicas.

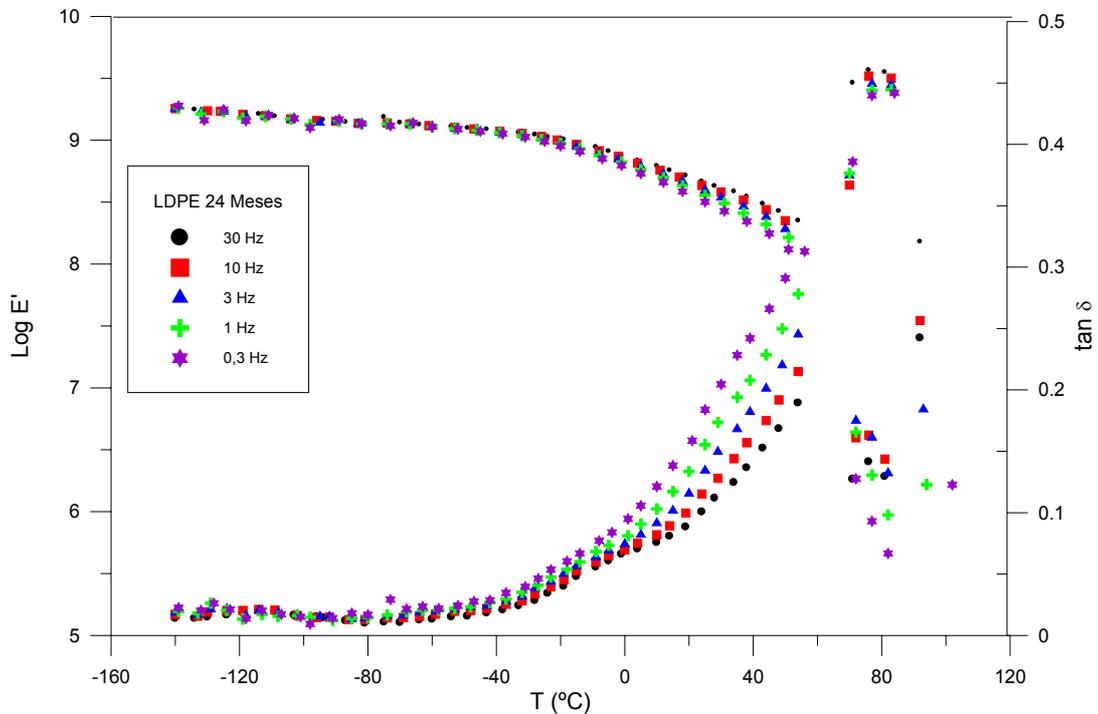


Figura 6.11 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

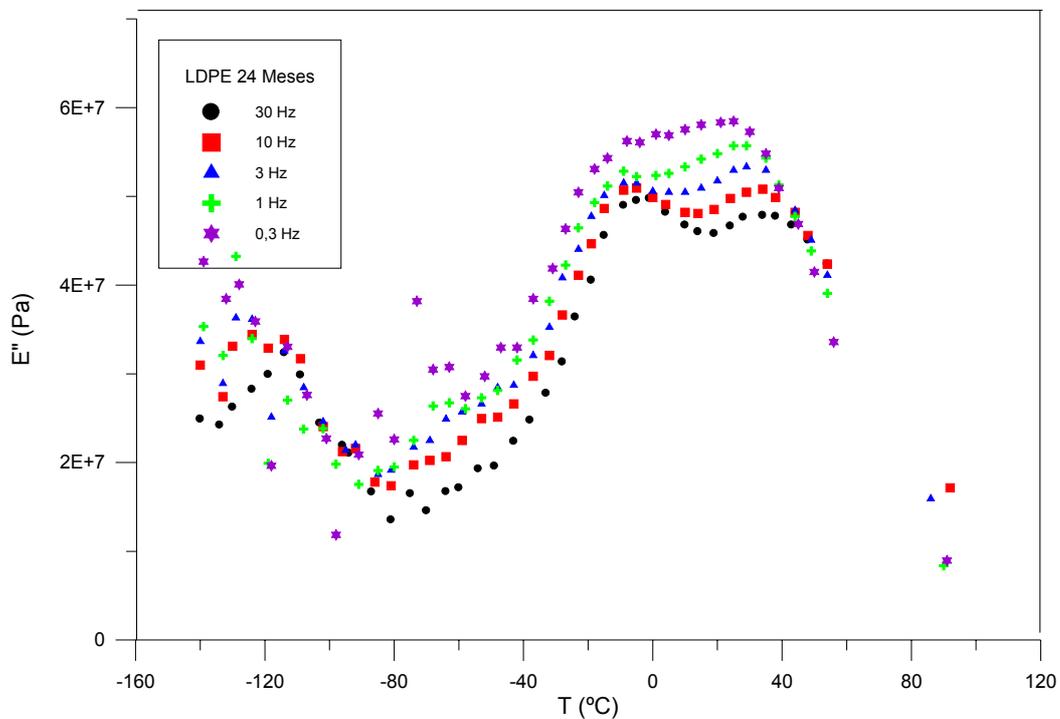


Figura 6.12 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

El estudio de dichas relajaciones se ha realizado mediante las técnicas ya descritas anteriormente y se han encontrado una única relajación α y otra β para describir el comportamiento de la muestra (figura 6.13).

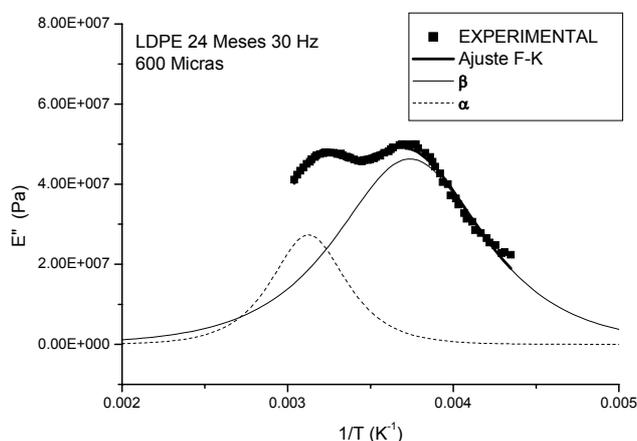


Figura 6.13 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

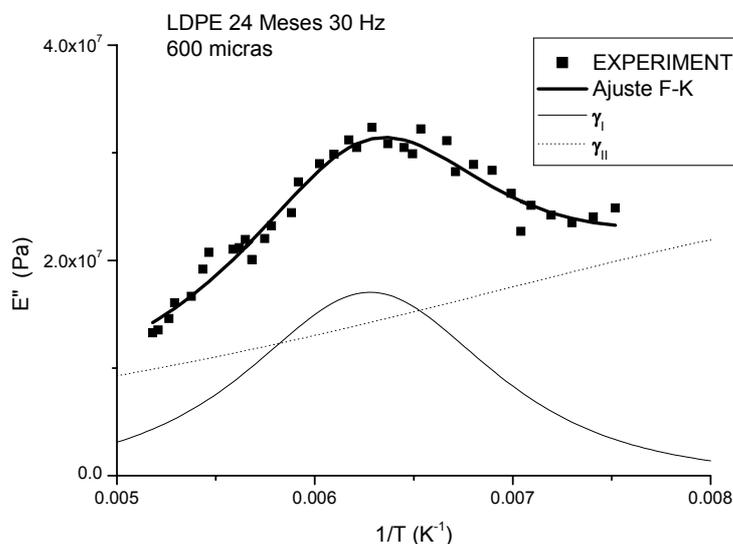


Figura 6.14 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

En la figura 6.14 observamos el estudio por deconvolución de la zona γ y se puede optimizar el resultado por la superposición de dos relajaciones, una clara con pico descrito en la zona analizada y otra que se sugiere necesaria pero que aparecería a

temperaturas inferiores a las de trabajo. Dado que para frecuencias inferiores dicha relajación γ_{II} tiene una presencia difusa, se ha omitido de cara a la caracterización cuantitativa. En la tabla 6.5 se reflejan todos los parámetros obtenidos por el ajuste a Fuoss-Kirkwood. En la tabla 6.6 se encuentran las energías de activación obtenidas por la relación de Arrhenius a partir de las representaciones de las figura 6.15.

La temperaturas de los máximos oscila entre 260 y 268 K para la relajación β_{II} , de 305 a 320 K para la relajación α_I . Estos rangos de temperatura son ligeramente superiores a los que aparecen en las muestras sin degradar o con degradación de 12 meses.

Tabla 6.5 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LDPE 24 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	4,6	2544	267,5	0,06
10	4,7	2280	264,8	0,06
3	4,8	2166	263,1	0,05
1	4,8	2233	260,7	0,06
0,3	5,1	2169	259,7	0,05
Relajación α_I				
30	2,7	5023	319,9	0,17
10	2,7	4851	316,8	0,16
3	2,7	5069	312,4	0,17
1	3,0	4878	308,6	0,16
0,3	2,9	4880	305,1	0,16
Relajación γ_I				
30	1,7	1865	159,2	0,27
10	1,4	2129	156,6	0,30
3	1,1	2077	152,2	0,30
1	0,9	2877	148,2	0,41
0,3	0,6	3689	144,4	0,53

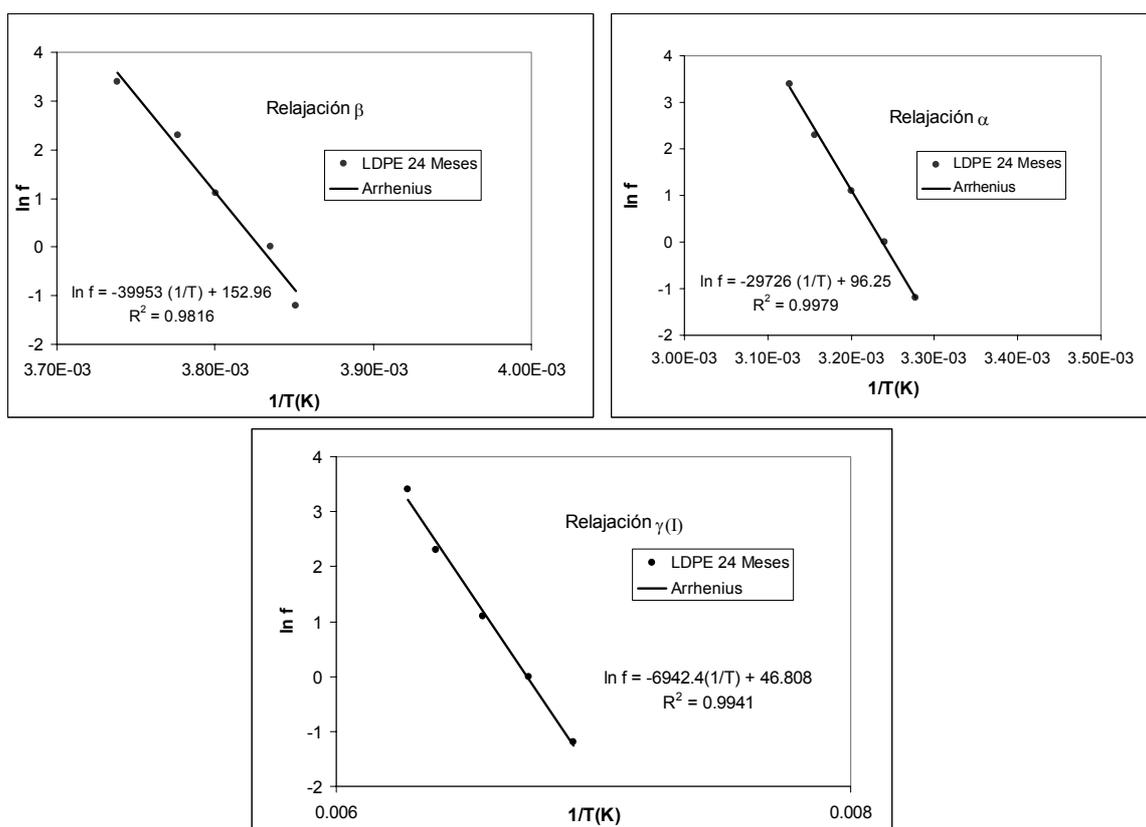


Figura 6.15 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β y γ , del LDPE 24 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.6 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del LDPE 24 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	79,4
α_I	59,1
γ_I	13,8

Los resultados obtenidos indican que con el tiempo de exposición se produce un aumento de las energías de activación de todas las relajaciones, especialmente para las relajaciones β_{II} y α_I , debido, probablemente, a las reorganizaciones cristalinas que produce la ruptura de cadenas moleculares como consecuencia del proceso de degradación.

6.3 POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD

6.3.1 SIN DEGRADAR

Las figuras 6.16, 6.17, 6.18 y 6.19 muestran los espectros de relajaciones mecánicas y los ajustes de cada zona de relajación. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 6.7. La relajación β_{II} presenta su pico a las temperaturas de -11 a -18 °C y se ha caracterizado como una relajación única (figura 6.19) cuya energía de activación es de 61,3 kcal/mol (Tabla 6.7). La zona α también se presenta como una relajación única (figura 6.19) cuya temperatura de máximo oscila entre 35 a 50 °C. El valor de la energía de activación obtenido por aplicación de la ecuación de Arrhenius es 48,9 kcal/mol (Tabla 6.7). La relajación γ también se ha caracterizado como una superposición de dos relajaciones γ_I y γ_{II} (figura 6.18) aunque ésta última tiene un carácter virtual, pero necesario, para describir la curva experimental. Para la relajación γ se obtienen picos a las temperaturas comprendidas entre -107 a -114 °C. La energía de activación calculada es de 21,9 kcal/mol que resulta ser excesivamente alta, y dado que el factor de correlación del ajuste es muy bajo por la dispersión de resultados, este valor no se considerará.

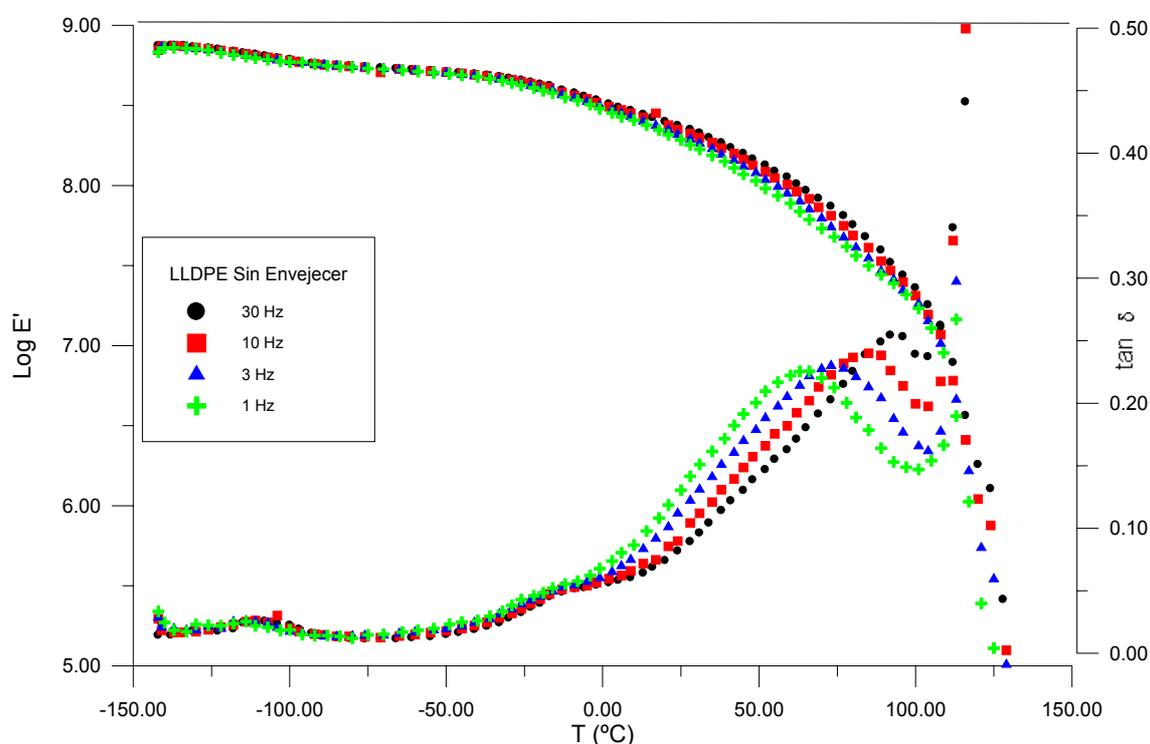


Figura 6.16 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LLDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

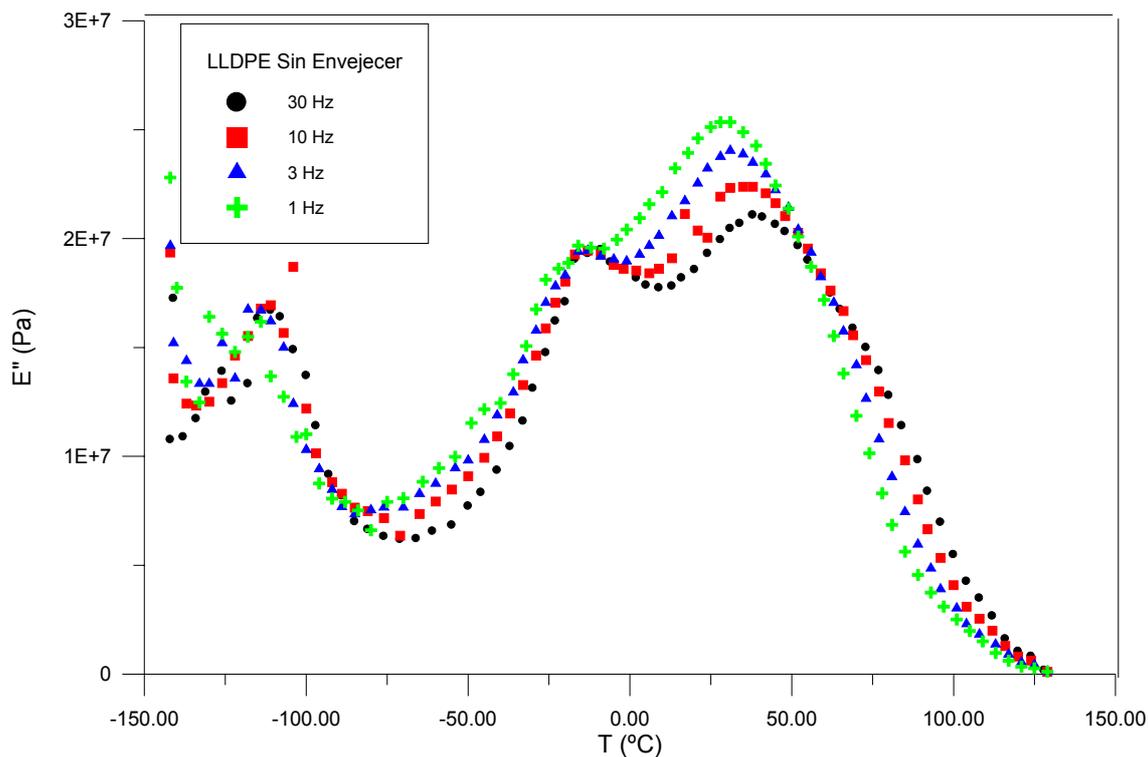


Figura 6.17 Variación de E'' con la temperatura en el LLDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

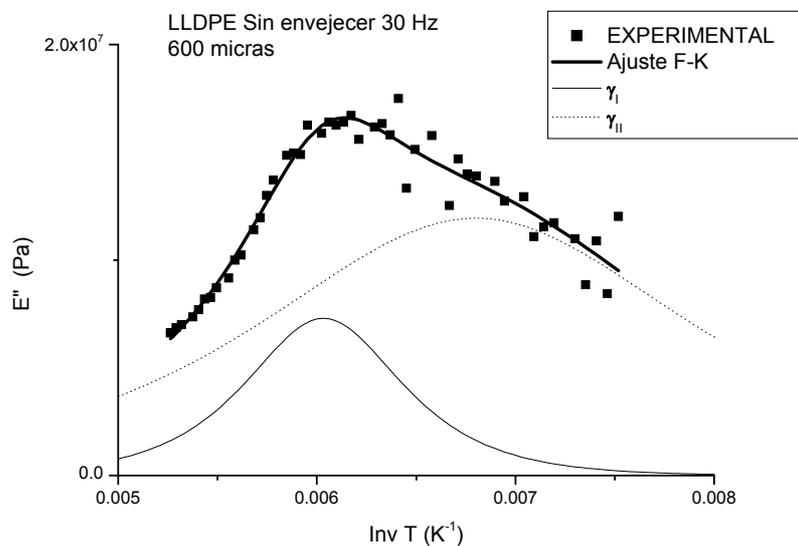


Figura 6.18 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

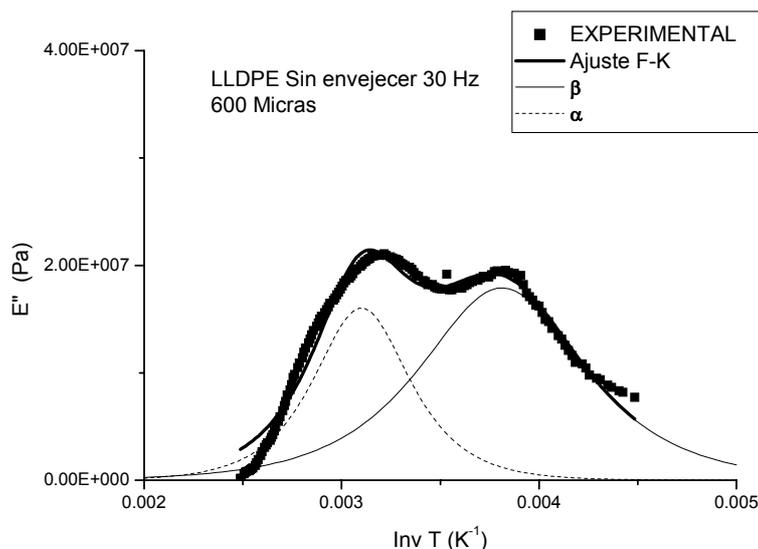


Figura 6.19 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 6.7. Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LLDPE sin degradar en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	1,8	2710	262,3	0,09
10	1,8	2599	259,0	0,08
3	1,8	2537	256,7	0,08
1	1,8	2532	255,0	0,08
Relajación α_I				
30	1,6	4616	322,4	0,19
10	1,7	4658	317,9	0,19
3	1,9	4736	313,1	0,19
1	2,0.	4798	308,6	0,20
Relajación γ_I				
30	0,7	2838	165,7	0,26
10	1,0	2463	160,7	0,22
3	0,8	2783	159,3	0,25
1	0,6	3258	158,6	0,29

De los resultados obtenidos y aplicando la ecuación de Arrhenius como se indica en la figura 6.20, se han calculado las energías de activación de cada relajación cuyos valores se expresan en la tabla 6.8:

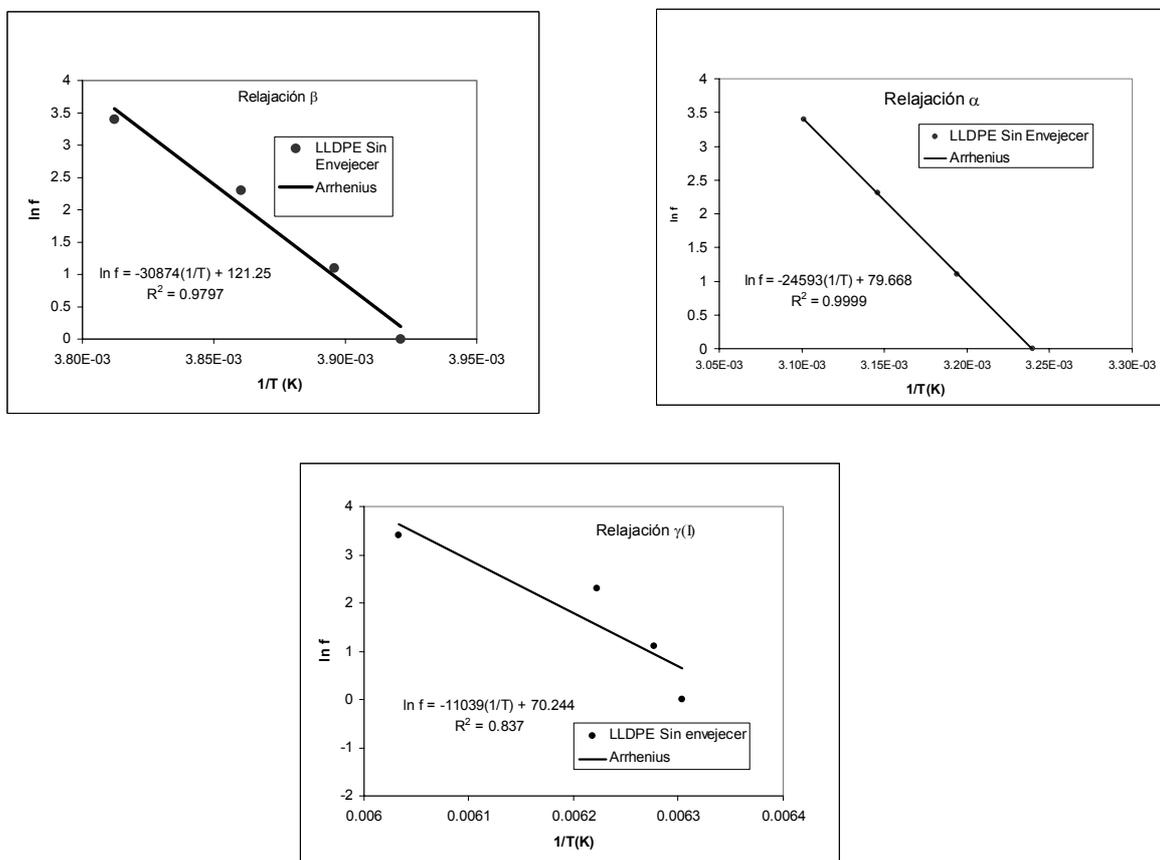


Figura 6.20 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ del LLDPE sin degradar. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.8 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del LDPE sin degradar para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	61,3
α_I	48,9
γ	21,0

6.3.2 EXPUESTO 12 MESES

Las figuras 6.21 y 6.22 muestran los espectros de relajaciones mecánicas para el LLDPE expuesto 12 meses.

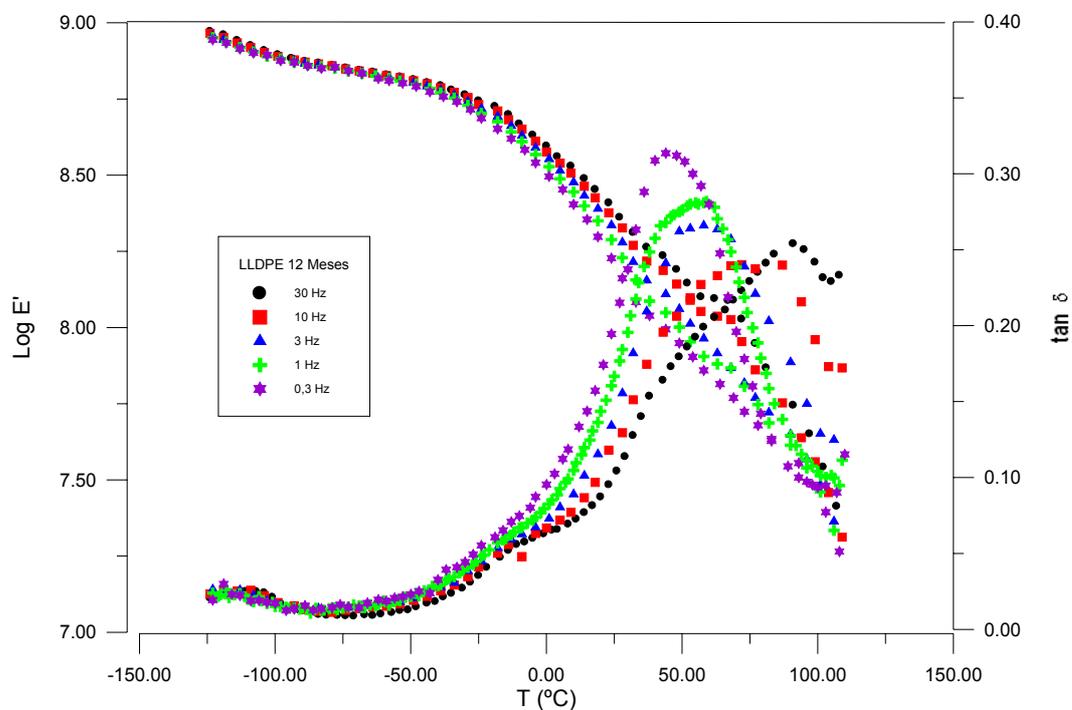


Figura 6.21 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

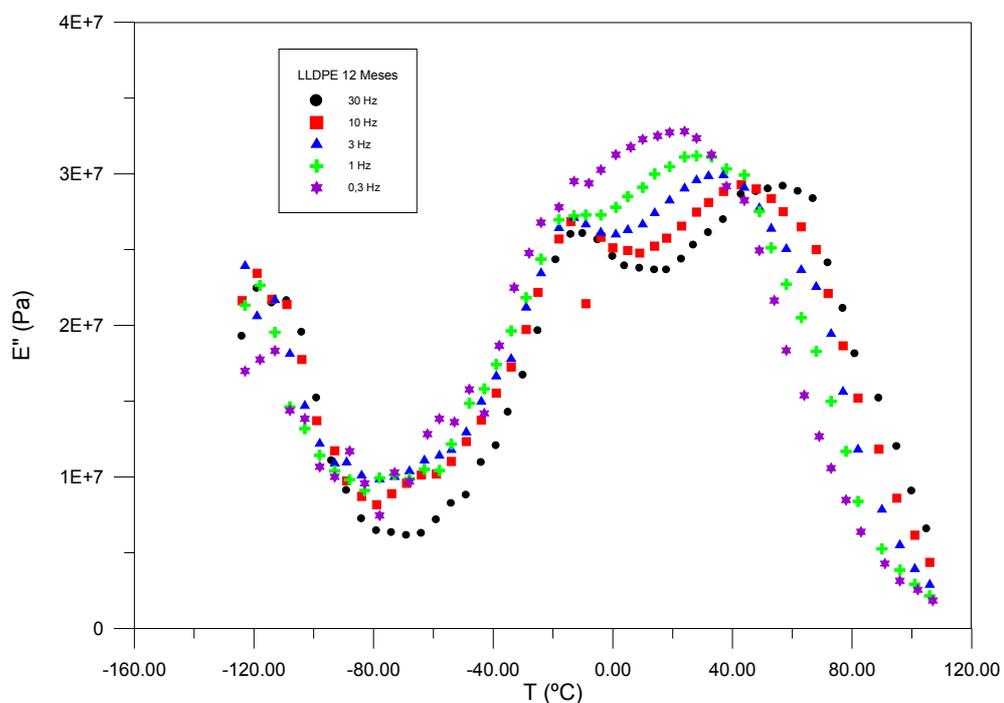


Figura 6.22 Variación de E'' con la temperatura en el LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

Los resultados obtenidos indican la existencia de la relajación γ que se puede observar en la figura 6.21 como en la figura 6.22 a temperaturas entre -140 a -90 °C. El estudio de esta relajación nos lleva a suponer la superposición dos subrelajaciones γ_I y γ_{II} (figura 6.23) de la que en realidad sólo consideramos la primera de ellas pues la otra se supone que tiene los valores máximos fuera de los datos experimentales. En el caso de la zona de relajación α y β si que se ha caracterizado bastante bien obteniendo una única relajación β_{II} y otra relajación α_I . Aplicando el método de deconvolución y ajustando a Fuoss y Kirkwood se han obtenido los parámetros para estas relajaciones tal como se indican en la tabla 6.9.

Si se comparan los resultados con la muestra sin degradar, las temperaturas máximas se mantienen similares para la relajación β y son levemente mayores para la relajación α . La relajación γ se presenta a temperaturas menores.

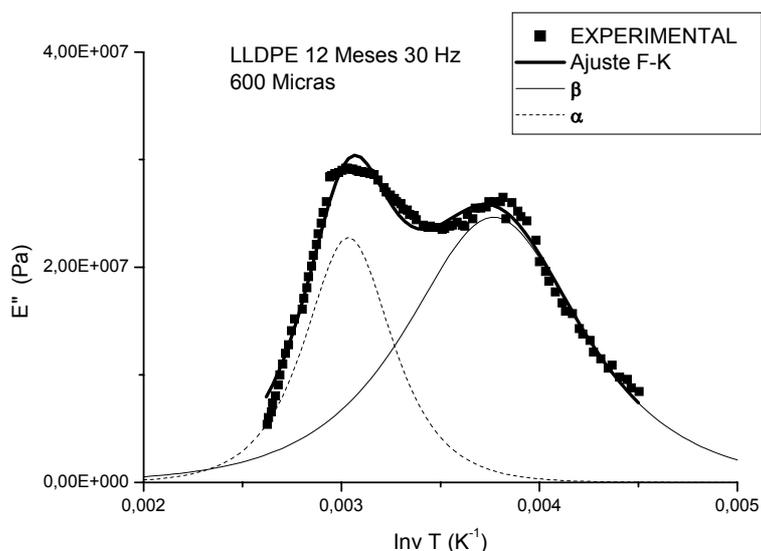


Figura 6.23 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 12Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

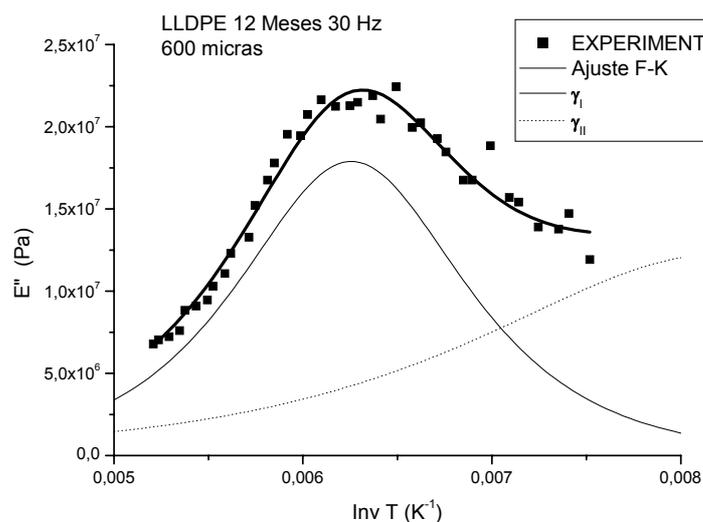


Figura 6.24 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 6.9 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LLDPE 12 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	2,5	2564	265,3	0,07
10	2,5	2342	262,3	0,07
3	2,6	2393	260,0	0,07
1	2,6	2409	258,5	0,07
0,3	2,7	2458	256,3	0,07
Relajación α_I				
30	2,3	5115	329,4	0,28
10	2,1	5076	324,2	0,28
3	2,1	4802	317,4	0,26
1	2,2	4899	311,3	0,27
0,3	2,2	4768	304,4	0,26
Relajación γ_I				
30	1,8	1870	159,8	0,19
10	1,8	1602	156,1	0,16
3	1,2	1894	153,5	0,19
1	1,0	1524	151,5	0,16

Tabla 6.10 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del LDPE 12 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	70,0
α_I	35,8
γ_I	19,5

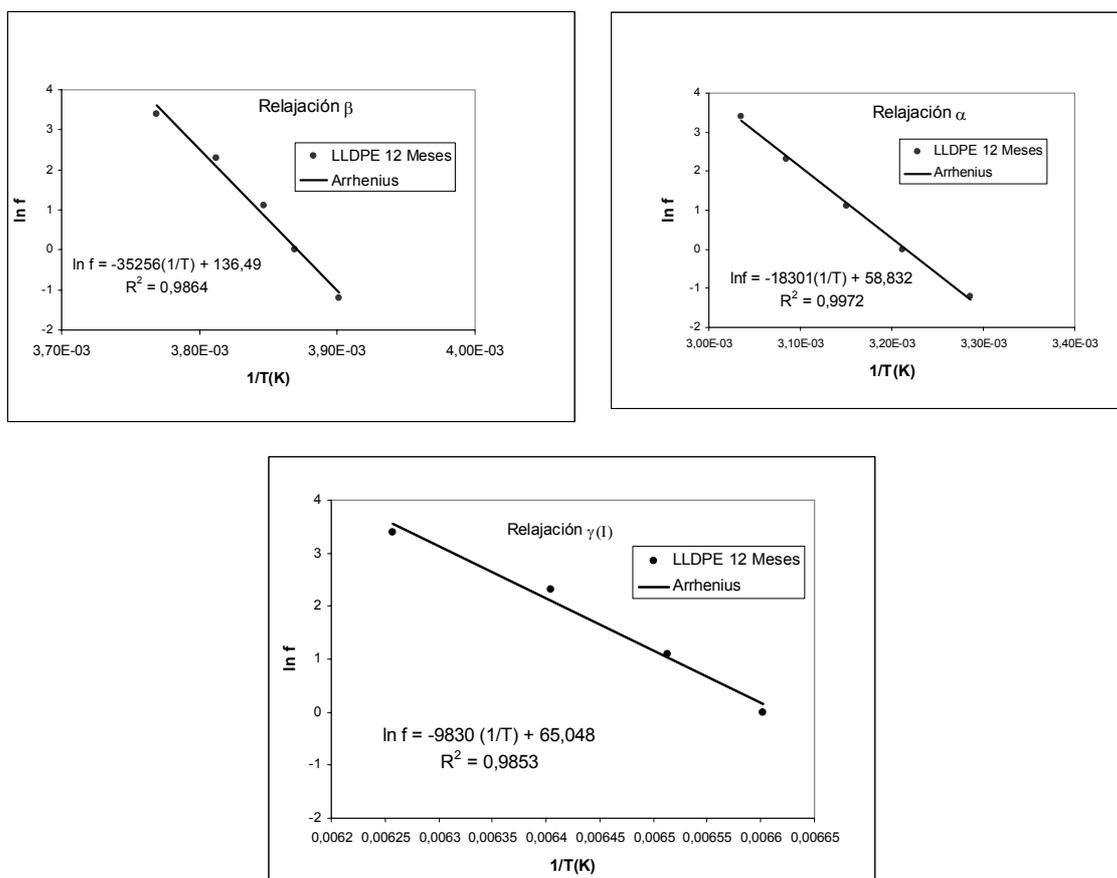


Figura 6.25 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β y γ , del LLDPE 12 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

6.3.3 EXPUESTO 24 MESES

Las figuras 6.26 y 6.27 muestran los espectros de relajaciones mecánicas del LLDPE expuesto 24 meses.

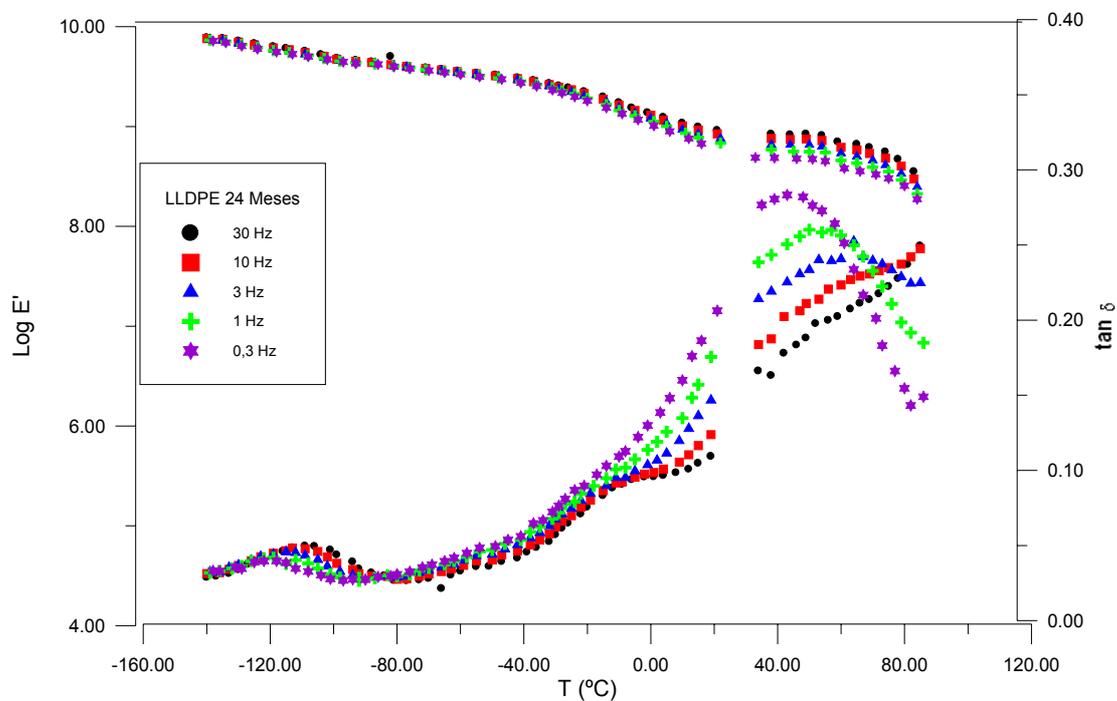


Figura 6.26 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el LLDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

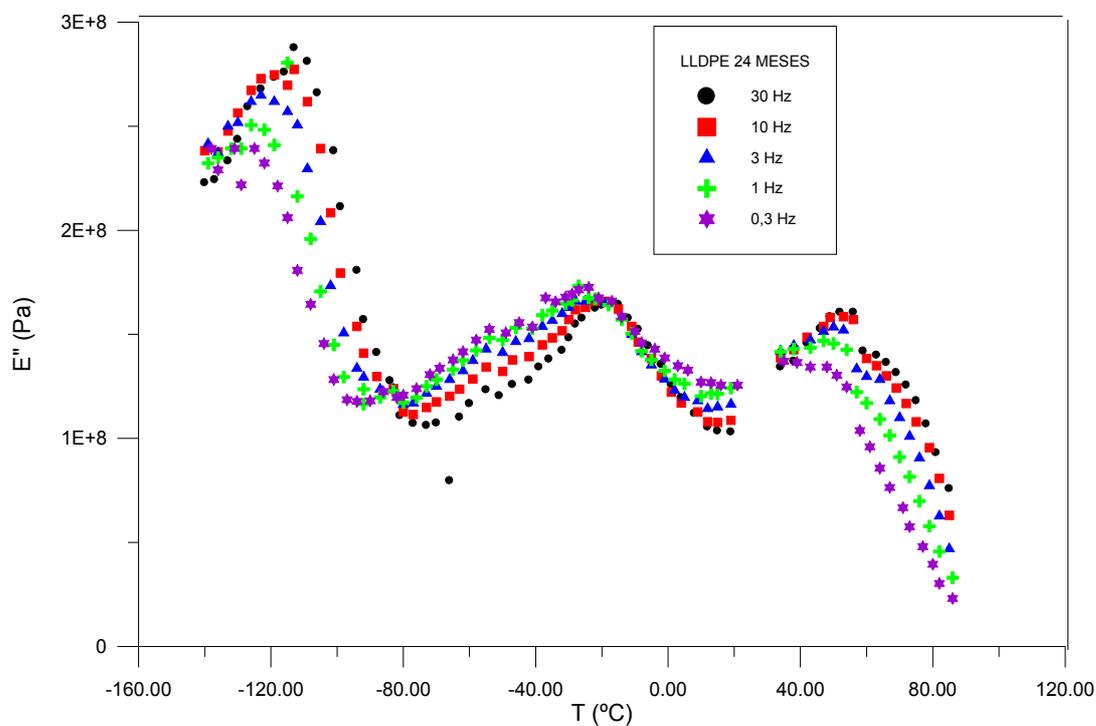


Figura 6.27 Variación de E'' con la temperatura en el LLDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

La relajación γ se presenta en el intervalo de temperaturas de -140 a -80°C . Las relajaciones β y α se puede ver claramente diferenciadas en la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 6.27).

El estudio de dichas relajaciones se ha realizado mediante las técnicas ya descritas anteriormente y se han encontrado una única relajación α , sin embargo por la posición en la que aparece, deberá asociarse a la relajación α_{II} . Como su energía de activación es excesivamente alta no se considera. En la zona β se describen dos relajaciones β_I y β_{II} , siendo ya típica la primera como una relajación que aparece ligada al proceso de degradación (figura 6.28). La zona de relajación β es la más afectada por la degradación ambiental. Esta relajación ya se observó en los films de 200μ . Su caracterización mediante la ecuación de Arrhenius muestra que su energía de activación es $24,1$ kcal/mol.

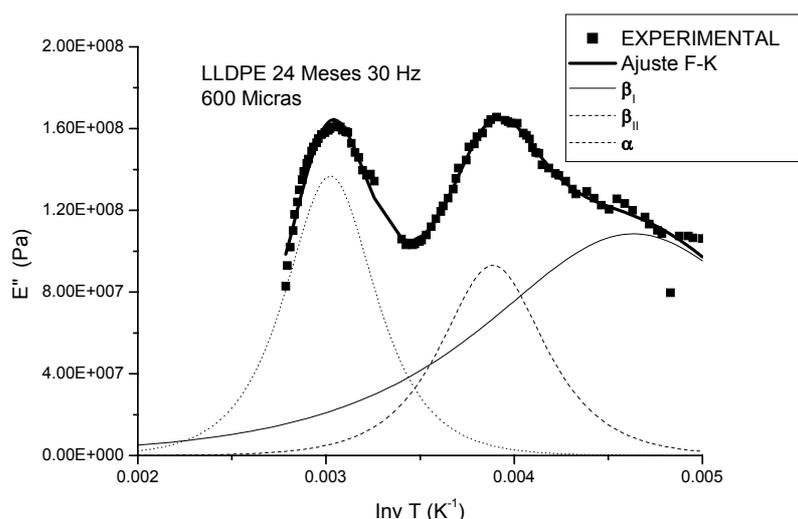


Figura 6.28 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

En la figura 6.29 observamos el estudio por deconvolución de la zona γ y se puede optimizar el resultado por la superposición de dos relajaciones, una clara con pico descrito en la zona analizada (γ_I) y otra (γ_{II}) que se sugiere necesaria pero que aparecería a temperaturas inferiores a las de trabajo.

En la tabla 6.11 se reflejan todos los parámetros obtenidos por el ajuste a Fuoss-Kirkwood. En la tabla 6.12 se encuentran las energías de activación obtenidas por la relación de Arrhenius a partir de las representaciones de las figura 6.30.

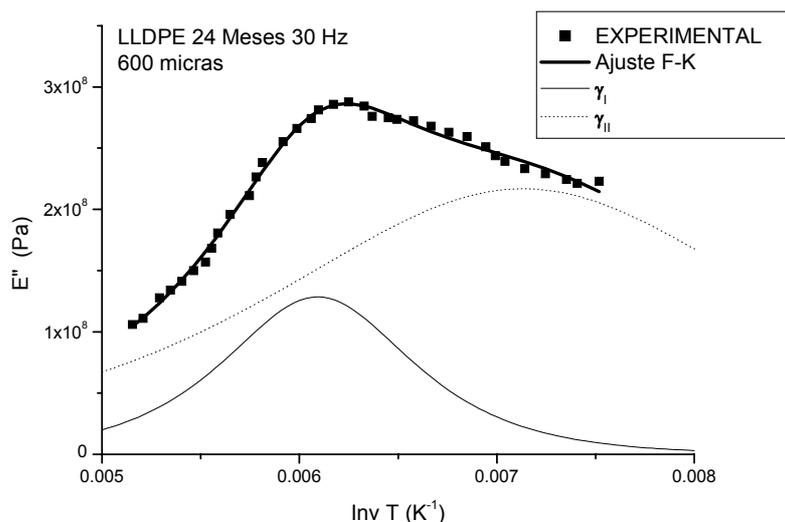


Figura 6.29 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LLDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 6.11 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el LLDPE 24 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_I				
30	10,8	1425	215,8	0,12
10	11,7	1557	211,4	0,13
3	10,9	1818	206,6	0,15
1	9,9	1974	203,9	0,16
0,3	9,6	2008	199,3	0,17
Relajación β_{II}				
30	9,3	4091	257,3	0,10
10	9,8	3585	255,4	0,09
3	11,8	2723	253,0	0,07
1	13,2	2281	251,6	0,05
0,3	14,0	2066	250,3	0,05
Relajación α_{II}				
30	13,7	4701	330,8	0,11
10	13,6	4638	328,4	0,11
3	12,7	4819	326,1	0,11
1	10,9	5169	323,4	0,12
0,3	8,5	5089	319,5	0,12

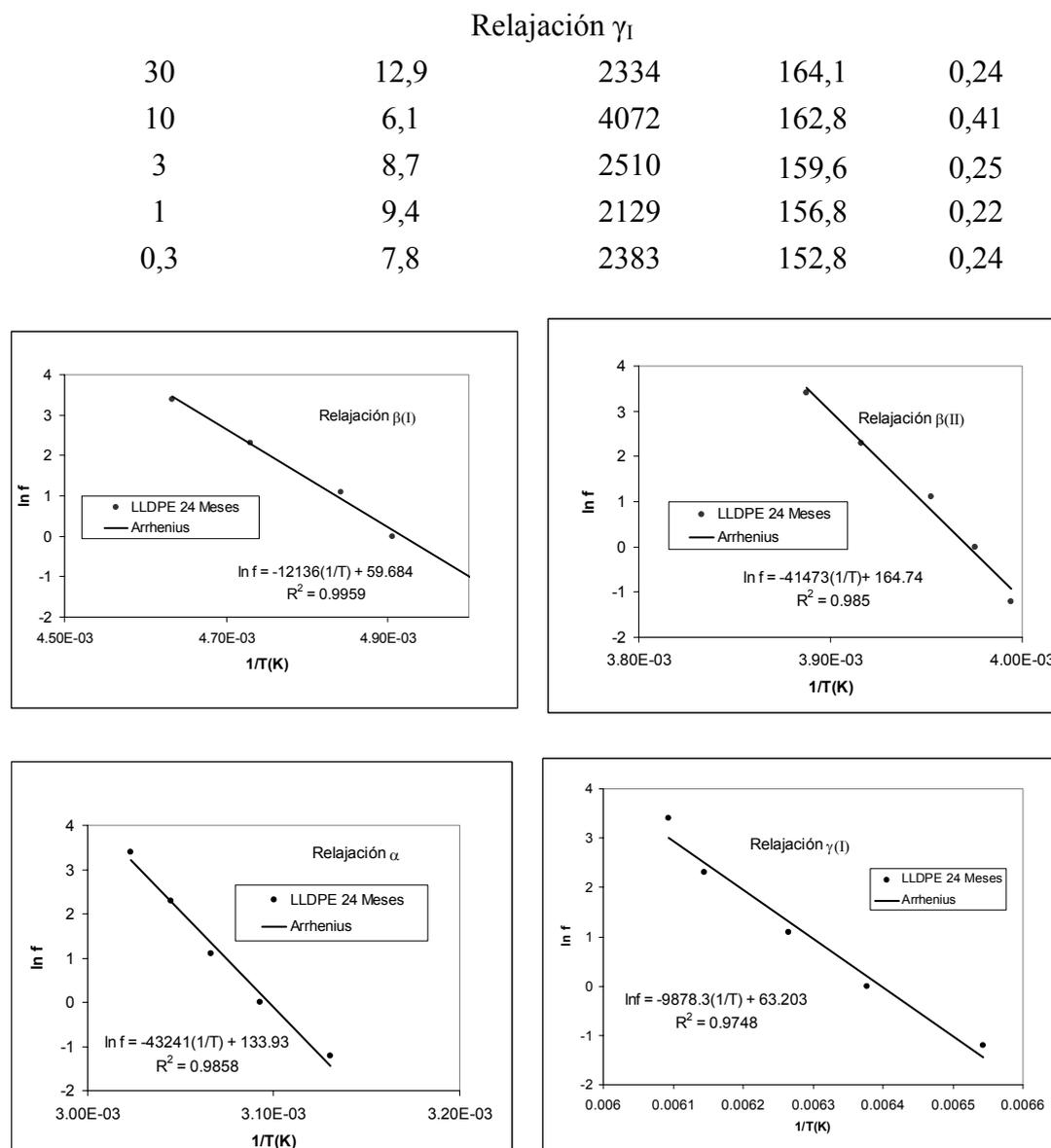


Figura 6.30. Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β y γ , del LLDPE 24 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.12 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del LLDPE 24 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_I	24,1
β_{II}	82,4
α_{II}	85,9
γ_I	19,6

6.4 BLENDA DE LDPE-LLDPE (85-15)

6.4.1 SIN DEGRADAR

Las figuras 6.31 ,6.32 ,6.33 y 6.34 muestran los espectros de relajaciones mecánicas y los ajustes de Fuoss-Kirkwood y Arrhenius.

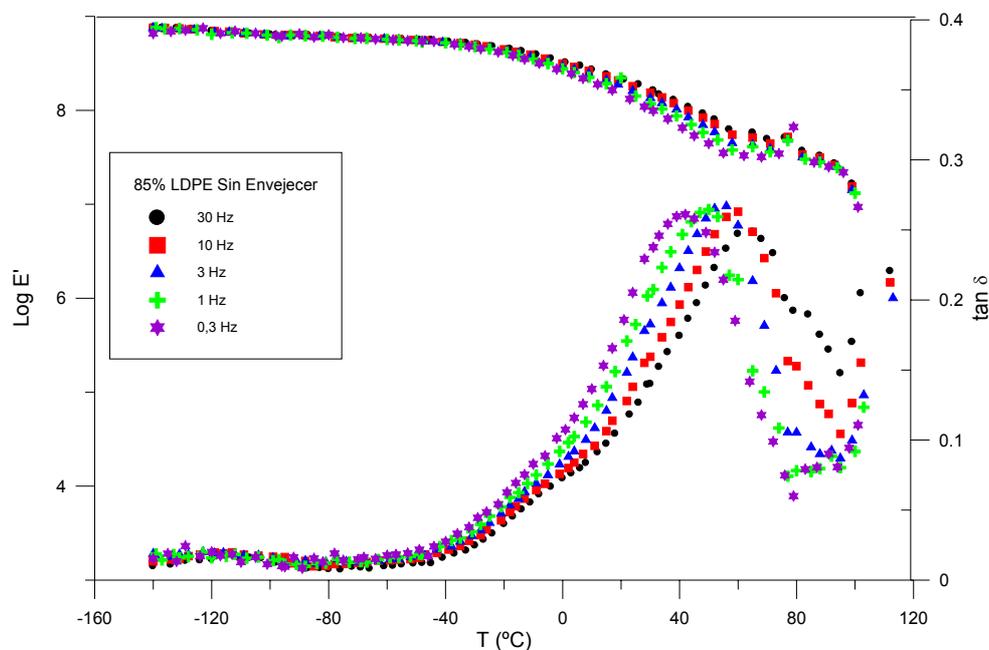


Figura 6.31 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

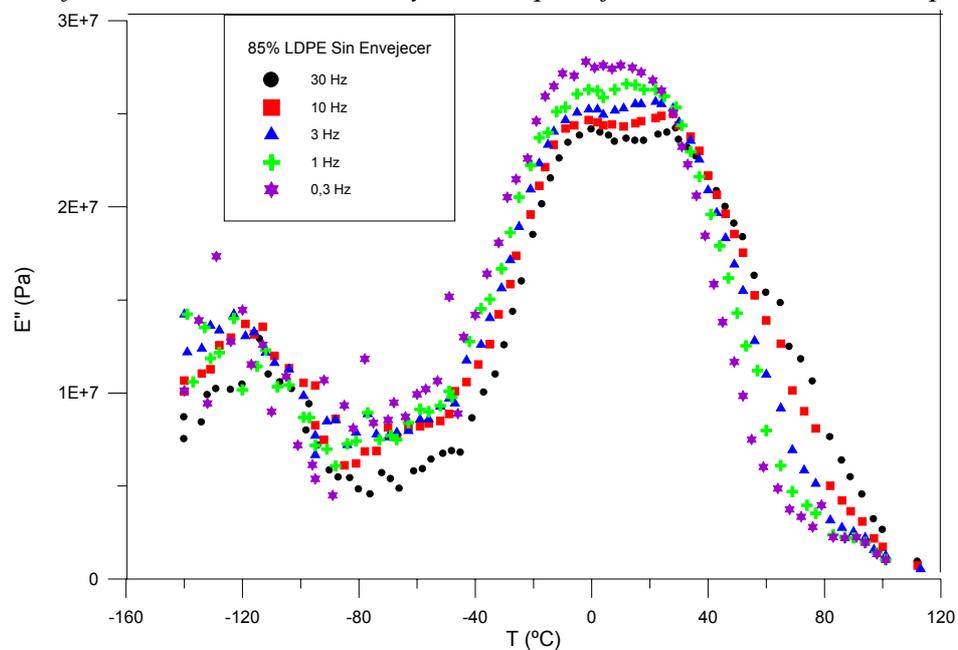


Figura 6.32 Variación de E'' con la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1, 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

En la tabla 6.13 se recogen los resultados del ajuste a Fuoss- Kirkwood para cada una de las zonas de relajación. La zona de relajación β se presenta como una única relajación que se asocia a la relajación β_{II} . La zona de relajación α se presenta como una zona compleja, pero en todos los casos se ha separado en dos relajaciones. Si se analiza su posición en el eje de temperaturas y el valor del parámetro m , se observa un cambio brusco de tal manera que no parece que se trate siempre de la misma relajación por lo que se refleja la complejidad del proceso. Los valores obtenidos para las relajaciones α_I y α_{II} son demasiado bajos para ser considerados.

La zona γ se ha resuelto mediante dos relajaciones γ_I y γ_{II} (figura 6.34) en la que la segunda encubre a la primera y sólo se ha tenido en cuenta la primera ya que la segunda, si bien aparece como necesaria, sin embargo carece de valores experimentales que la apoyen. Los máximos de E'' para la γ_I se obtienen a las temperaturas comprendidas entre -123 a -112°C . La energía de activación aparente calculada es de $19,3$ kcal/mol.

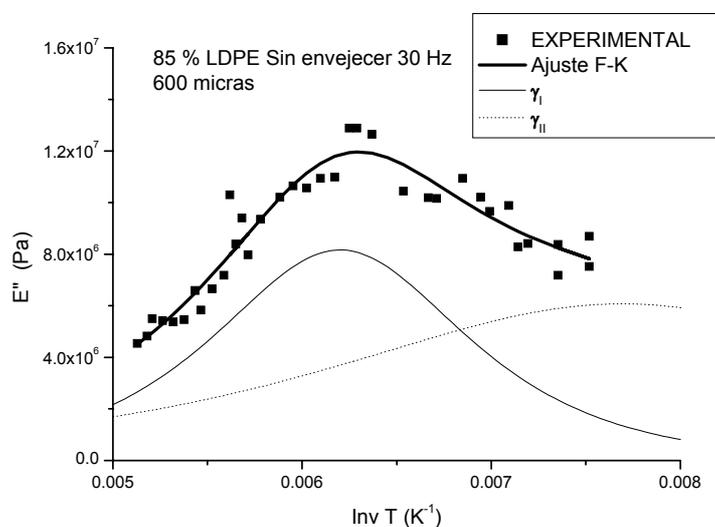


Figura 6.33 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

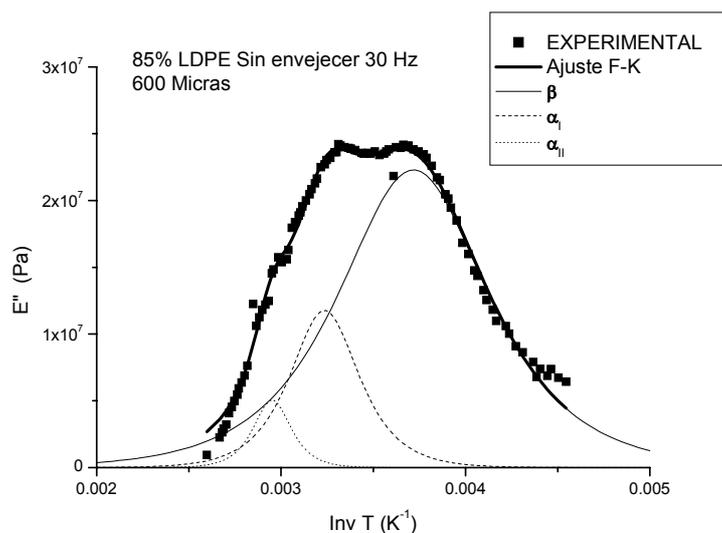


Figura 6.34 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

Tabla 6.13 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 85% LDPE sin degradar en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	2,2	2777	268,9	0,22
10	2,3	2650	265,1	0,21
3	2,2	2693	261,5	0,21
1	1,9	2801	254,2	0,22
0,3	1,5	2606	245,9	0,20
Relajación α_I				
30	1,2	5999	309,1	0,60
10	1,2	6205	303,4	0,62
3	1,2	6083	296,8	0,61
1	1,2	4681	282,2	0,47
0,3	1,6	4075	272,9	0,41
Relajación α_{II}				
30	0,5	11038	338,8	0,92
10	0,5	10175	328,6	0,85
3	0,6	9849	318,2	0,82
1	1,2	7328	307,2	0,61
0,3	1,4	7221	301,1	0,60

		Relajación γ			
30	0,8	1667	161,3	0,17	
10	1,0	1348	158,2	0,14	
3	0,4	2000	154,5	0,21	
1	0,4	2726	152,6	0,28	
0,3	0,4	4557	149,8	0,47	

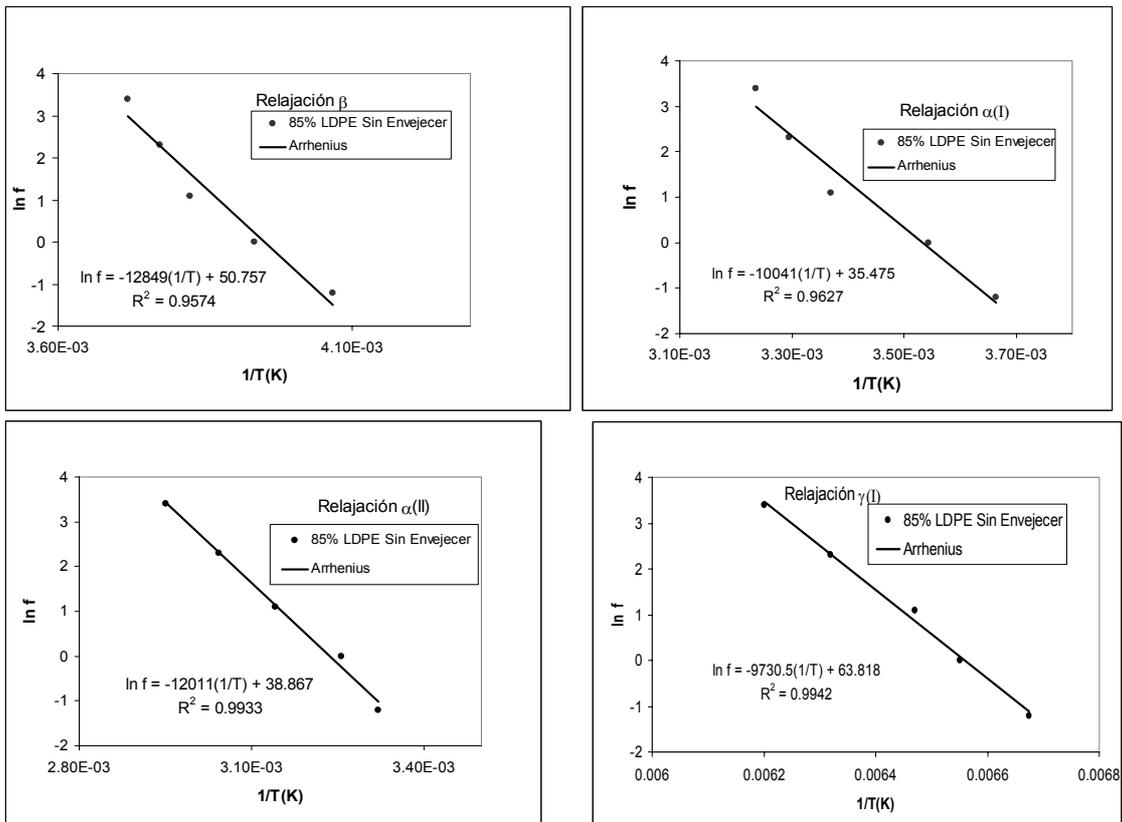


Figura 6.35 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ , del 85% LDPE sin degradar. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.14 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 85% LDPE sin degradar para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	25,5
α_I	20,0
α_{II}	23,9
γ	19,3

6.4.2 EXPUESTO 12 MESES

Las figuras 6.36 y 6.37 muestran los espectros de relajaciones mecánicas. Las figuras 6.38, 6.39 y 6.40 se encuentran los ajustes a Fuoss-Kirkwood y Arrhenius. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 6.16.

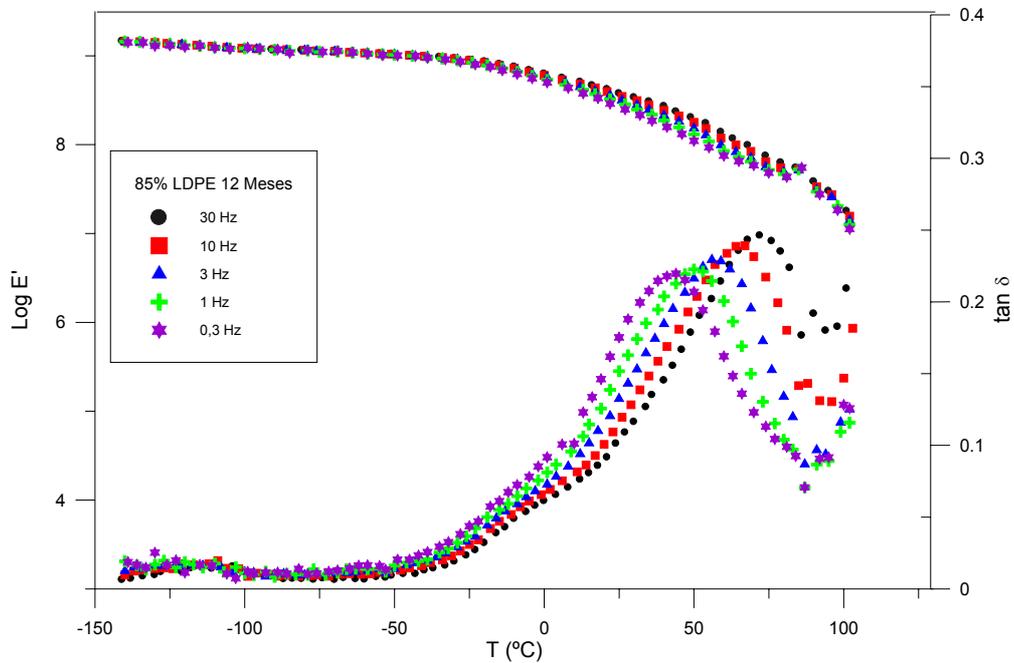


Figura 6.36 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

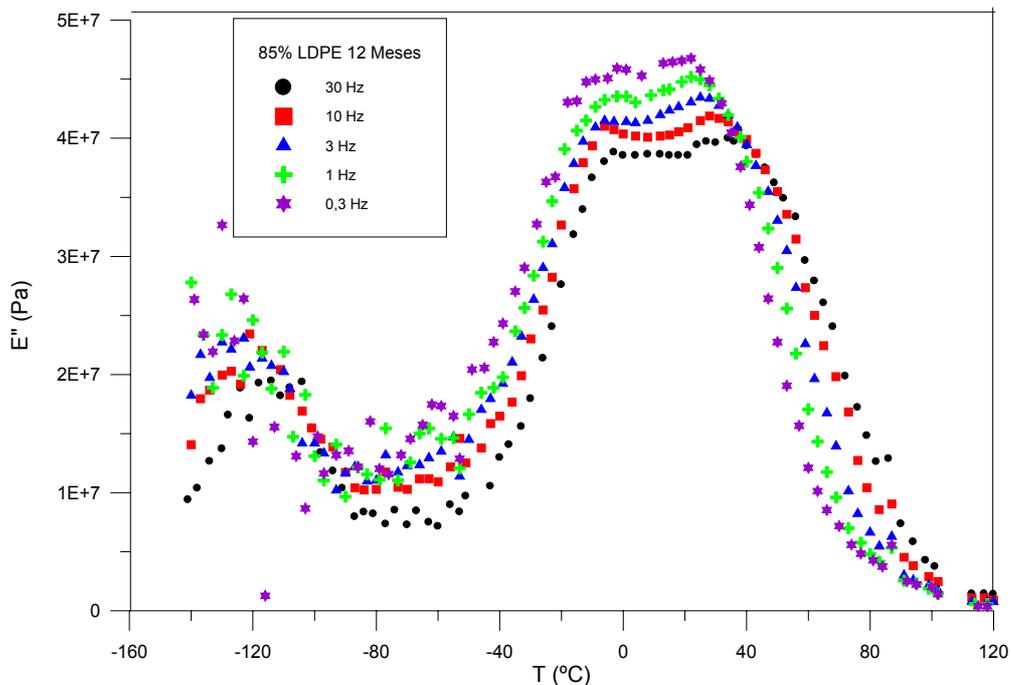


Figura 6.37 Variación de E'' con la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

En las figuras 6.36.y 6.37 se observa la dispersión de los resultados obtenidos para la zona de relajación γ , especialmente a frecuencias más bajas y por ello la caracterización se ha realizado para las frecuencias de 30, 10, 3, y 1 Hz. En todos estos casos se ha supuesto que existe la contribución de una relajación γ_I y otra sobrepuesta γ_{II} (figura 6.39) como mejor respuesta. De la primera se indican sus valores de máximo entre -122 a -107°C y su energía de activación aparente es de $10,6$ kcal/mol, ligeramente inferior al valor esperado.

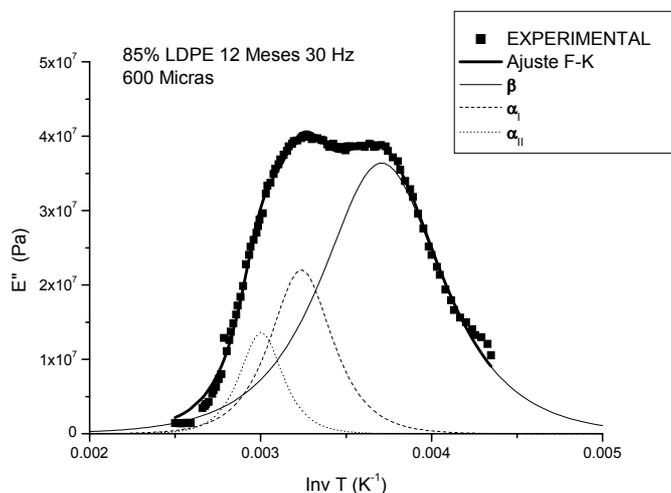


Figura 6.38 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

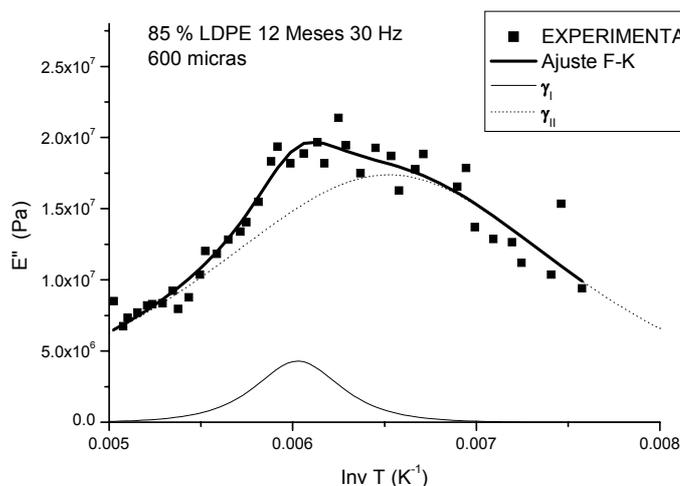


Figura 6.39 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 6.15 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 85% LDPE 12 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	3,6	3242	269,6	0,12
10	3,8	3211	265,7	0,12
3	3,8	3033	262,8	0,11
1	4,0	3197	261,1	0,12
0,3	4,0	3064	257,3	0,11
Relajación α_I				
30	2,2	6246	308,8	0,29
10	2,3	6288	304,0	0,30
3	2,4	6436	300,0	0,30
1	2,5	6474	296,6	0,31
0,3	2,2	5969	288,8	0,28
Relajación α_{II}				
30	1,4	9035	333,0	0,44
10	1,5	9323	327,4	0,46
3	1,6	10308	321,8	0,51
1	1,6	10372	317,5	0,51
0,3	1,9	8882	309,1	0,48
Relajación γ				
30	0,4	4848	165,9	0,91
10	0,7	2899	156,9	0,54
3	0,5	2796	152,9	0,52
1	0,4	2978	150,9	0,56

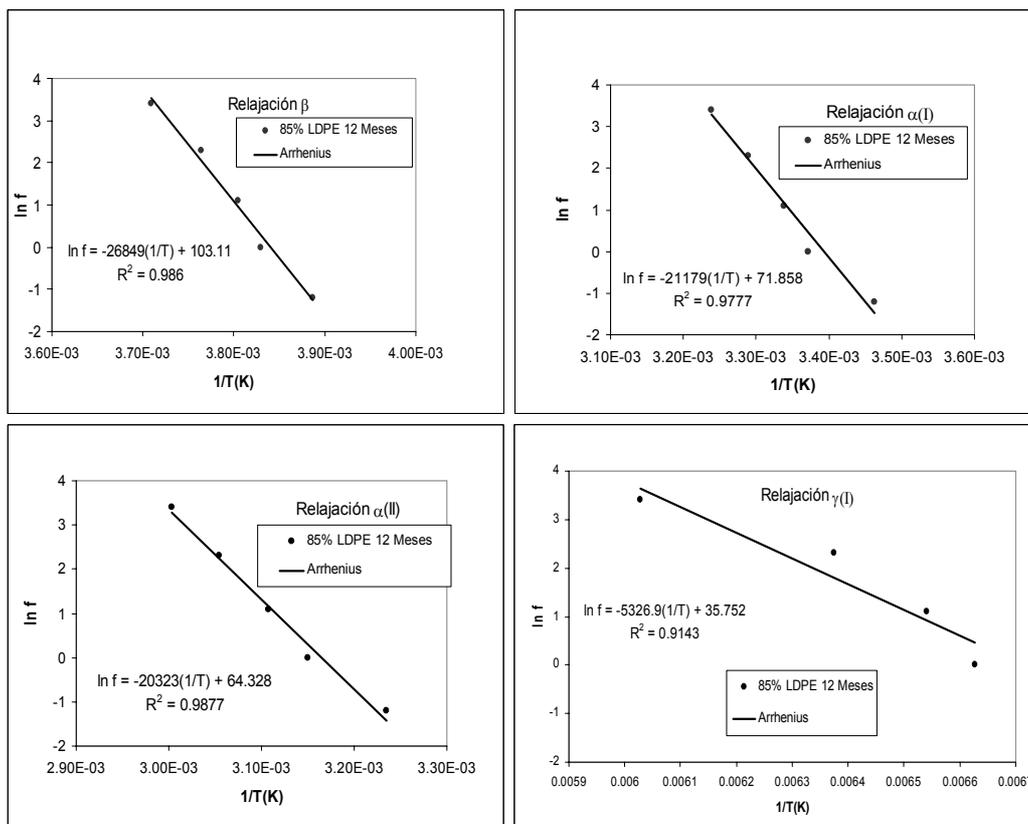


Figura 6.40 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β , del 85% LDPE 12 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.16 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 85 % LDPE 12 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	53,3
α_I	42,1
α_{II}	40,4
γ	10,6

6.4.3 EXPUESTO 24 MESES

En la figura 6.41 se representa tanto el módulo de almacenamiento E' como la tangente de pérdidas $\tan \delta$ en función del tiempo.

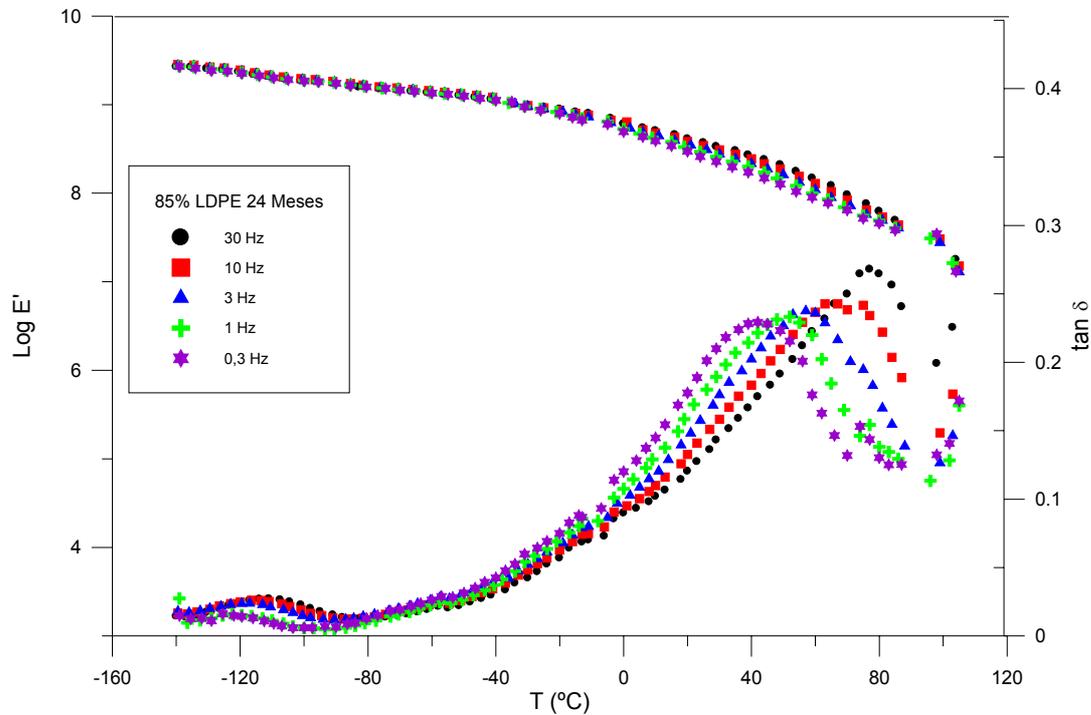


Figura 6.41 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

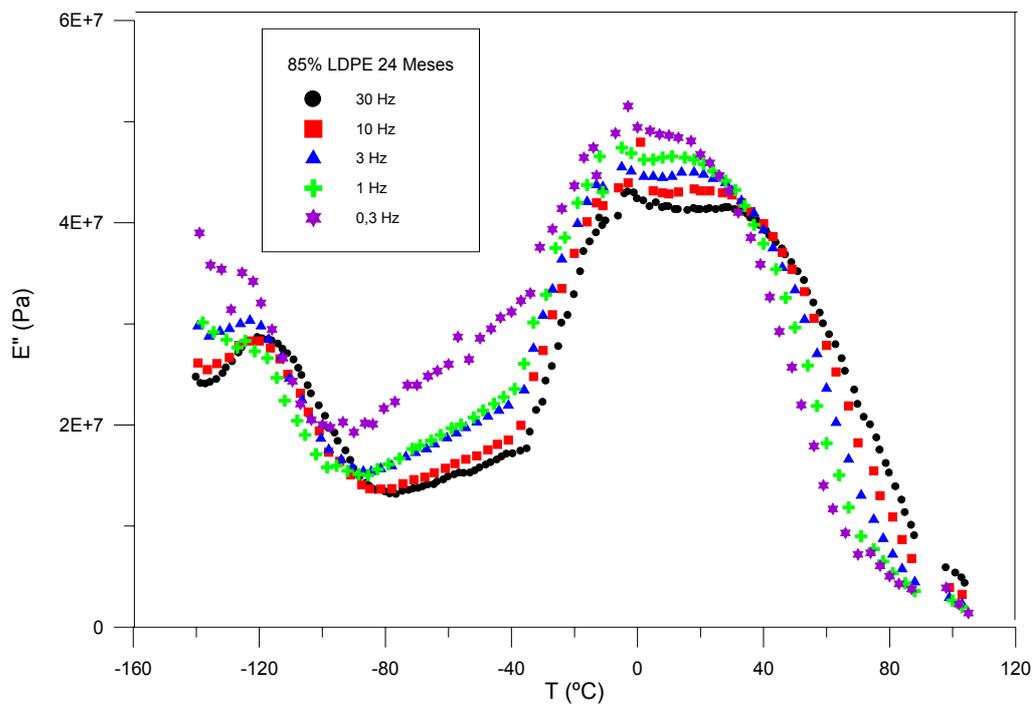


Figura 6.42 Variación de E'' con la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

En ella se observa la relajación γ en el intervalo de temperaturas de -140 a -80°C . Las zonas de relajación β y α se puede ver claramente en la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 6.42).

El estudio de dichas relajaciones se ha realizado mediante las técnicas ya descritas anteriormente y se han encontrado que tanto la zona α como la β se desdoblán en dos relajaciones (figura 6.43).

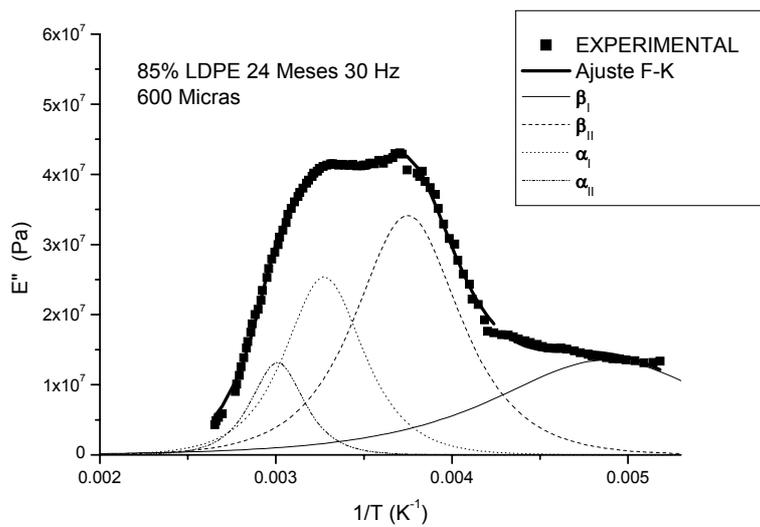


Figura 6.43 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

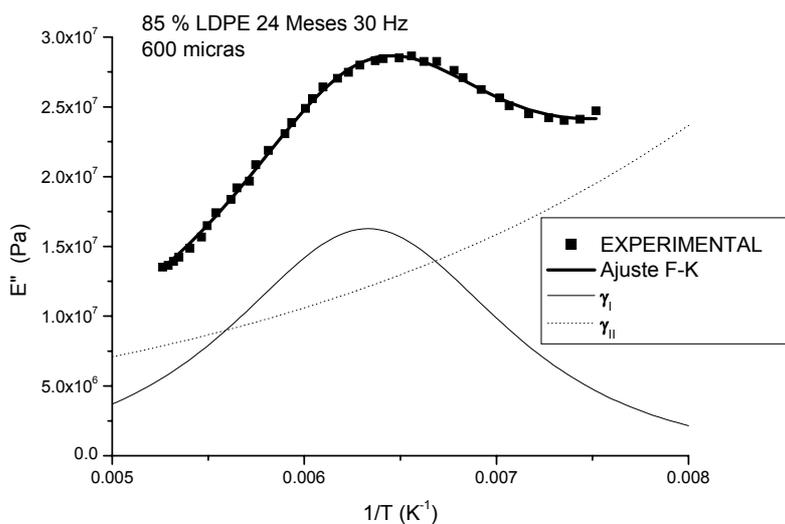


Figura 6.44 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 85% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

En la figura 6.44 observamos el estudio por deconvolución de la zona γ y se puede optimizar el resultado por la superposición de dos relajaciones, una clara con pico descrito en la zona analizada y otra que se sugiere necesaria pero que aparecería a temperaturas inferiores a las de trabajo. Dado que para frecuencias inferiores dicha relajación γ_{II} no tienen soporte experimental, se ha omitido de cara a la caracterización cuantitativa. En la tabla 6.17 se reflejan todos los parámetros obtenidos por el ajuste a Fuoss-Kirkwood.

La zona de relajación β se puede separar en dos relajaciones:

La relajación β_I cuyo pico está alrededor de 203 K y cuya energía de activación da un valor excesivamente alto.

La relajación β_{II} común a todos los polietilenos pero cuya energía de activación es considerablemente alta, si bien valores similares fueron encontrados para polietilenos sometidos a 20 Mrds de radiación γ procedente de una fuente de cobalto-60 [90-91].

La zona de relajación α presenta dos relajaciones que se han asociado a las relajaciones α_I y α_{II} .

Tabla 6.17 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 85% LDPE 24 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_I				
30	1,4	1744	204,9	0,02
10	1,4	1753	204,1	0,02
3	1,7	1683	203,9	0,02
1	1,7	1774	203,4	0,02
0,3	2,4	1535	202,9	0,02
Relajación β_{II}				
30	3,4	3812	266,8	0,09
10	3,7	3500	264,9	0,08
3	3,7	3486	264,1	0,08
1	3,8	3492	262,3	0,08
0,3	3,3	3428	259,1	0,08
Relajación α_I				
30	2,5	5081	305,4	0,22
10	2,5	5562	302,2	0,24
3	2,5	6020	299,2	0,26
1	2,5	5932	295,5	0,25
0,3	2,4	5895	288,0	0,25
Relajación α_{II}				
30	1,3	7520	332,4	0,34
10	1,5	8496	327,4	0,38
3	1,5	9761	323,2	0,44
1	1,5	9621	318,0	0,43
0,3	1,7	9093	310,7	0,41
Relajación γ_I				
30	1,6	1622	158,0	0,10
10	1,2	1948	155,0	0,12
3	1,0	2210	153,3	0,14
1	0,9	2463	151,2	0,16
0,3	0,8	3718	150,0	0,23

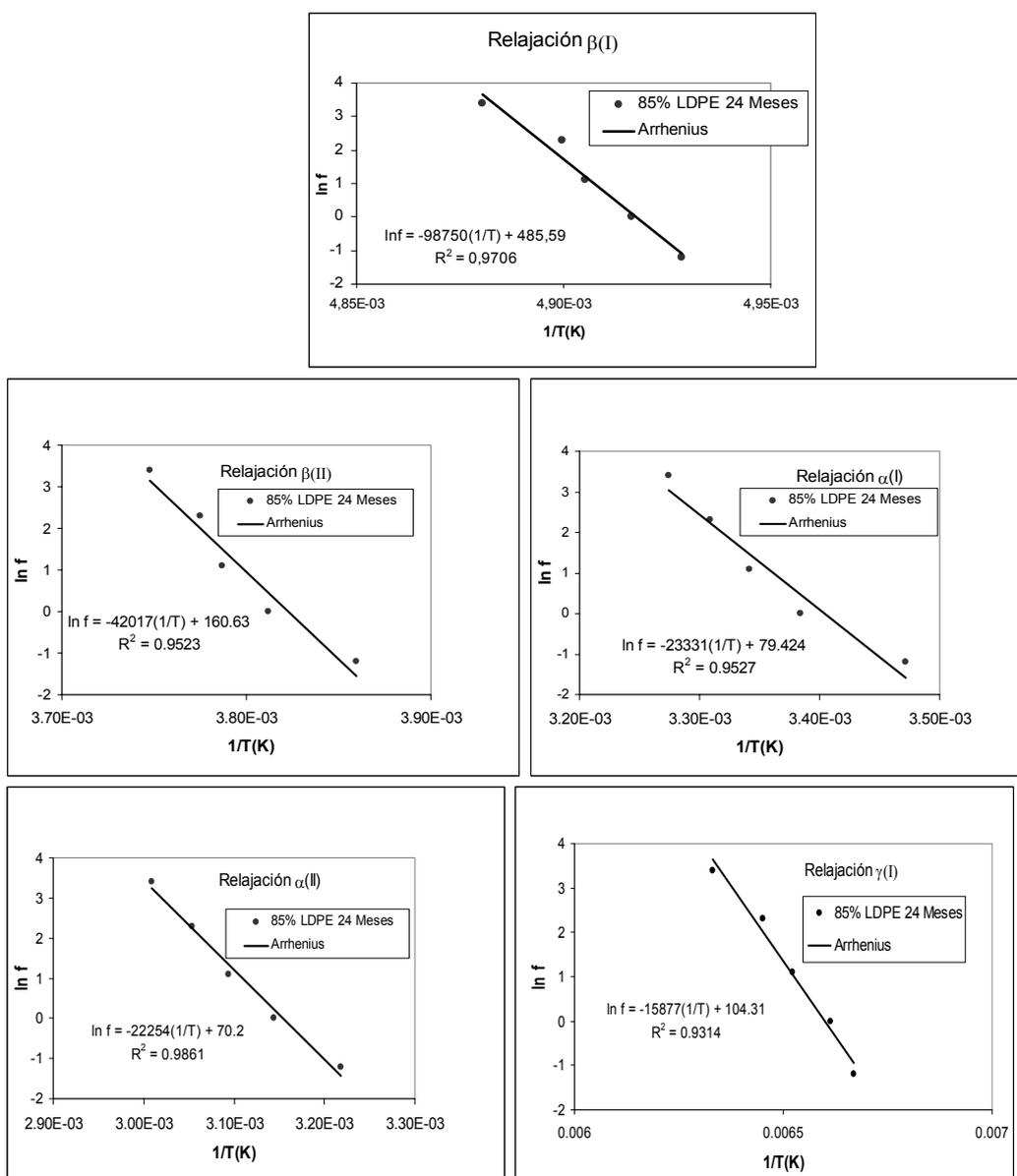


Figura 6.45. Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β y γ , del 85% LDPE 24 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.18 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 85% LDPE 24 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_I	
β_{II}	83,5
α_I	46,4
α_{II}	44,2
γ_I	

6.5 BLENDA DE LDPE-LLDPE (68-32)

6.5.1 SIN DEGRADAR

El estudio mecánico de estas blendas se puede observar en las figuras 6.46, 6.47, 6.48 y 6.49. El ajuste a Fuoss- Kirkwood de cada una de las relajaciones estudiadas α , β y γ se indican en la tabla 6.19. La zona de relajación β se ha ajustado a un único pico a las temperaturas de -19 a -8 °C y se ha caracterizado como una relajación única (figura 6.49) cuya energía de activación aparente se ha calculado mediante la fórmula de Arrhenius (figura 6.50) y su valor estimado es de 53,6 kcal/mol (Tabla 6.20). La zona α se ha podido separar en dos relajaciones (figura 6.49) y las temperaturas de máximo oscilan entre 13 y 36 °C para α_I y de 36 y 65 °C para α_{II} (Tabla 6.19). Los valores de la energía de activación obtenidos por aplicación de la ecuación de Arrhenius (figura 6.50) son de 35,3 y 32,2 kcal/mol respectivamente (Tabla 6.20). La zona γ se ha resuelto mediante dos relajaciones γ_I y γ_{II} (figura 6.49) en la que la segunda encubre a la primera y sólo se ha tenido en cuenta la primera ya que la segunda si bien aparece como necesaria sin embargo carece de valores experimentales que la apoyen. Los máximos de E'' para la γ_I se obtienen a las temperaturas comprendidas entre -121 a -113 °C. La energía de activación aparente calculada es de 16,8 kcal/mol.

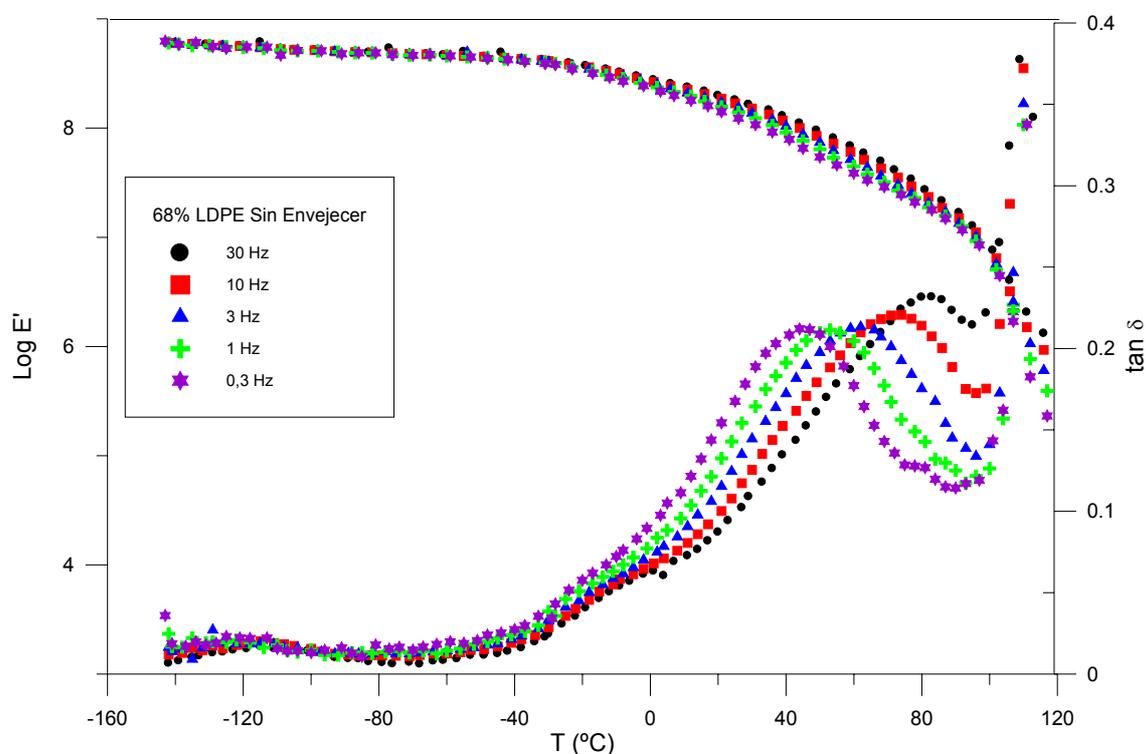


Figura 6.46 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

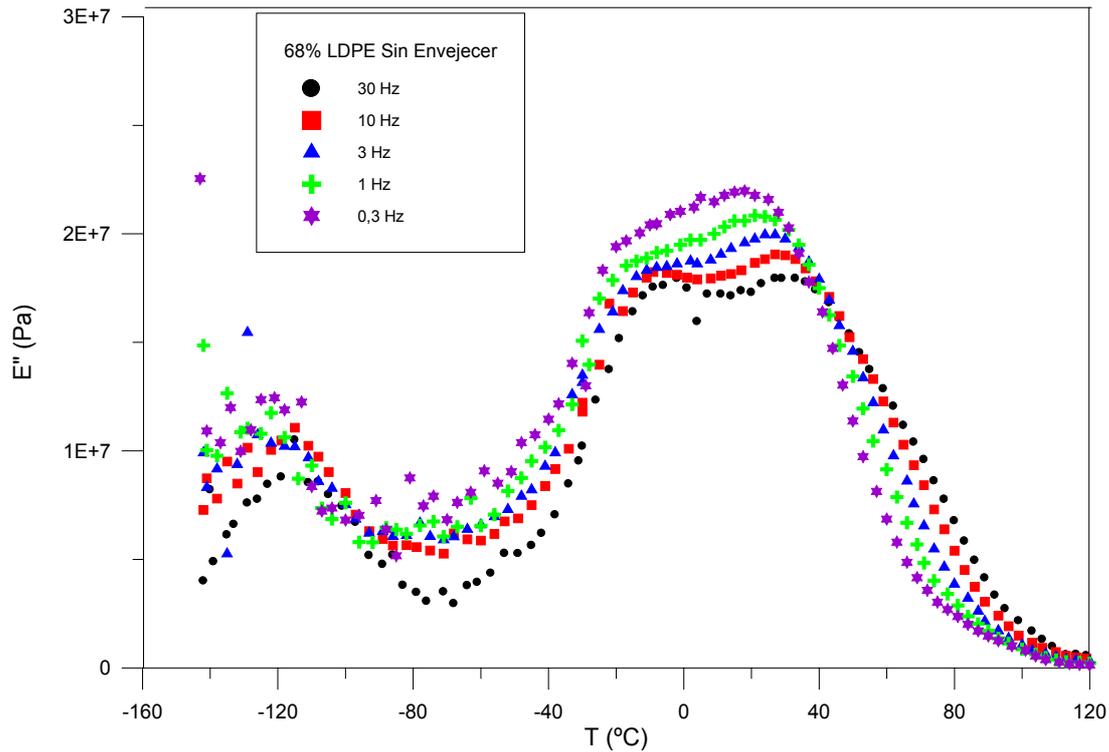


Figura 6.47 Variación de E'' con la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1, 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

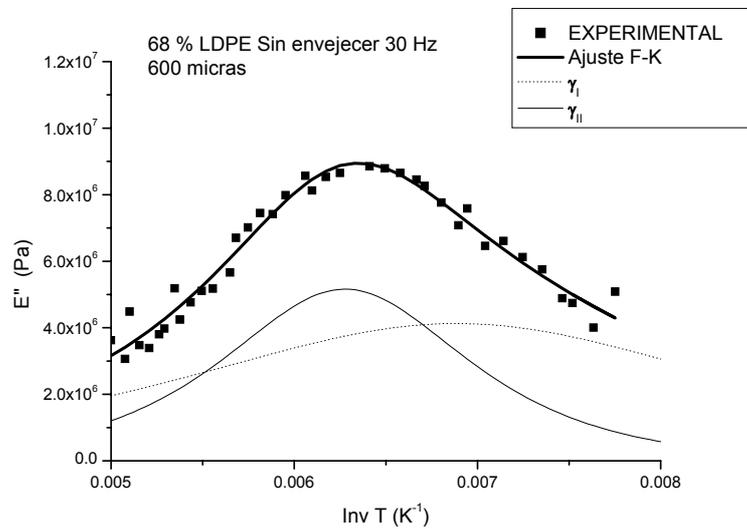


Figura 6.48 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

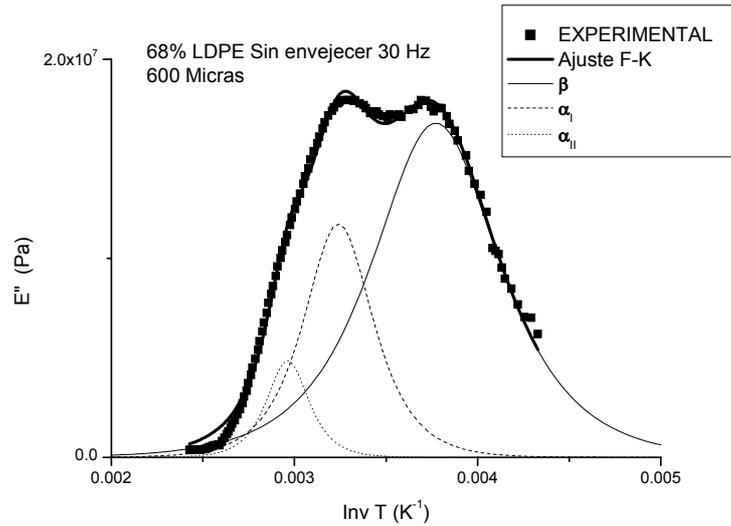


Figura 6.49 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

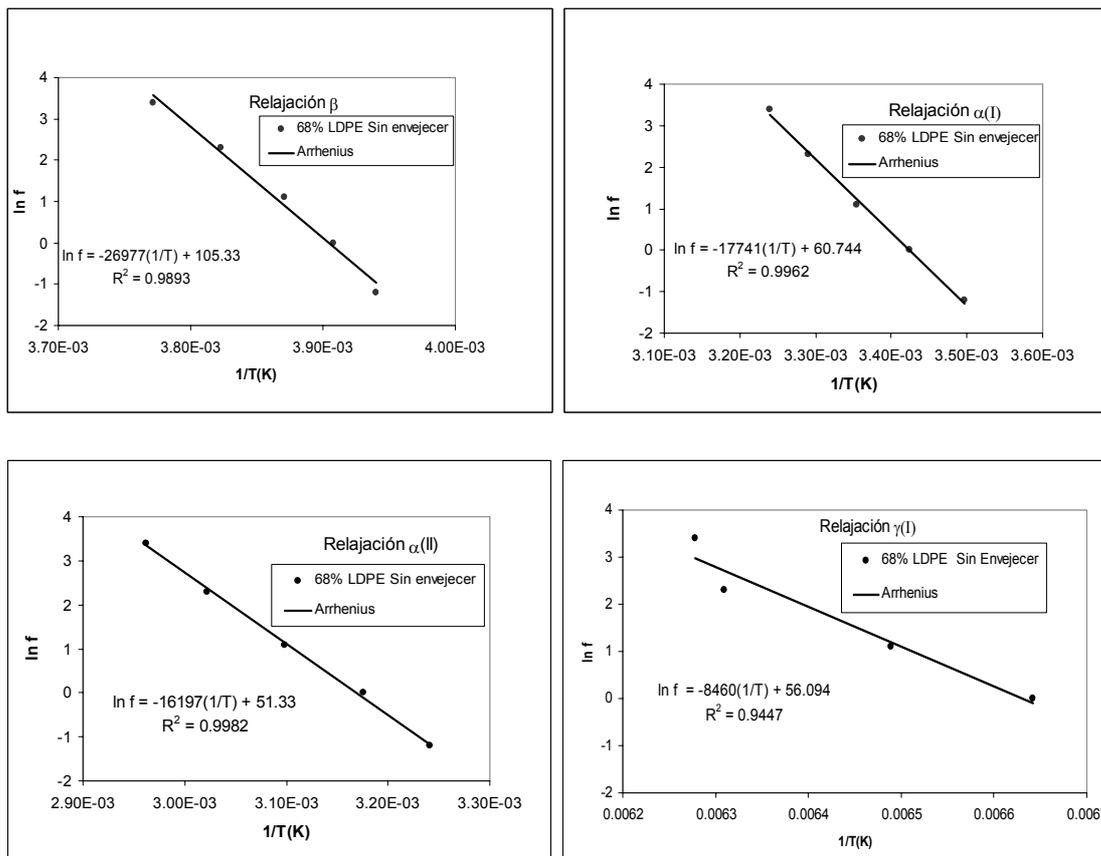


Figura 6.50 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ , del 68% LDPE sin degradar. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.19 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 68% LDPE sin degradar en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	1,7	3240	265,1	0,12
10	1,7	3163	261,6	0,12
3	1,7	3191	258,3	0,12
1	1,7	3122	255,9	0,12
0,3	1,7	3143	253,8	0,12
Relajación α_I				
30	1,2	5897	308,6	0,33
10	1,2	5829	303,9	0,33
3	1,2	5677	298,2	0,32
1	1,1	5579	292,0	0,31
0,3	1,1	5470	286,0	0,31
Relajación α_{II}				
30	0,5	9776	337,5	0,60
10	0,5	9138	330,9	0,56
3	0,7	8257	322,7	0,51
1	0,8	7687	314,9	0,47
0,3	1,0	7457	308,6	0,46
Relajación γ				
30	0,5	1672	159,3	0,20
10	0,5	1881	158,5	0,22
3	0,7	1211	154,1	0,14
1	0,6	1703	150,6	0,20
0,3	0,3	3717	152,4	0,44

Tabla 6.20 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 68% LDPE sin degradar para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	53,6
α_I	35,3
α_{II}	32,2
γ	16,8

6.5.2 EXPUESTO 12 MESES

El estudio dinámico-mecánico de estas blendas se muestra en las figuras 6.51, 6.52, 6.53 y 6.54.

La zona de relajación β se ha ajustado a una única mientras que la zona α se ha ajustado a las relajaciones α_I y α_{II} . Los parámetros que caracterizan a estas relajaciones se presentan en tabla 6.21.

Los resultados obtenidos indican la existencia de la relajación γ que se puede observar en la figura 6.51 así como en la figura 6.52 en el rango de temperaturas de -140 a -90 °C. Los valores obtenidos para esta relajación han sido un poco dispersos, especialmente a frecuencias más bajas y por ello la caracterización se ha realizado para las frecuencias de 30, 10, 3, y 1 Hz. En todos estos casos se ha supuesto que existe la contribución de una relajación γ_I y otra sobrepuesta γ_{II} (figura 6.54) como mejor respuesta. De la primera se indican sus valores de máximo entre -119 a -110 °C y su energía de activación aparente es de 20,1 kcal/mol.

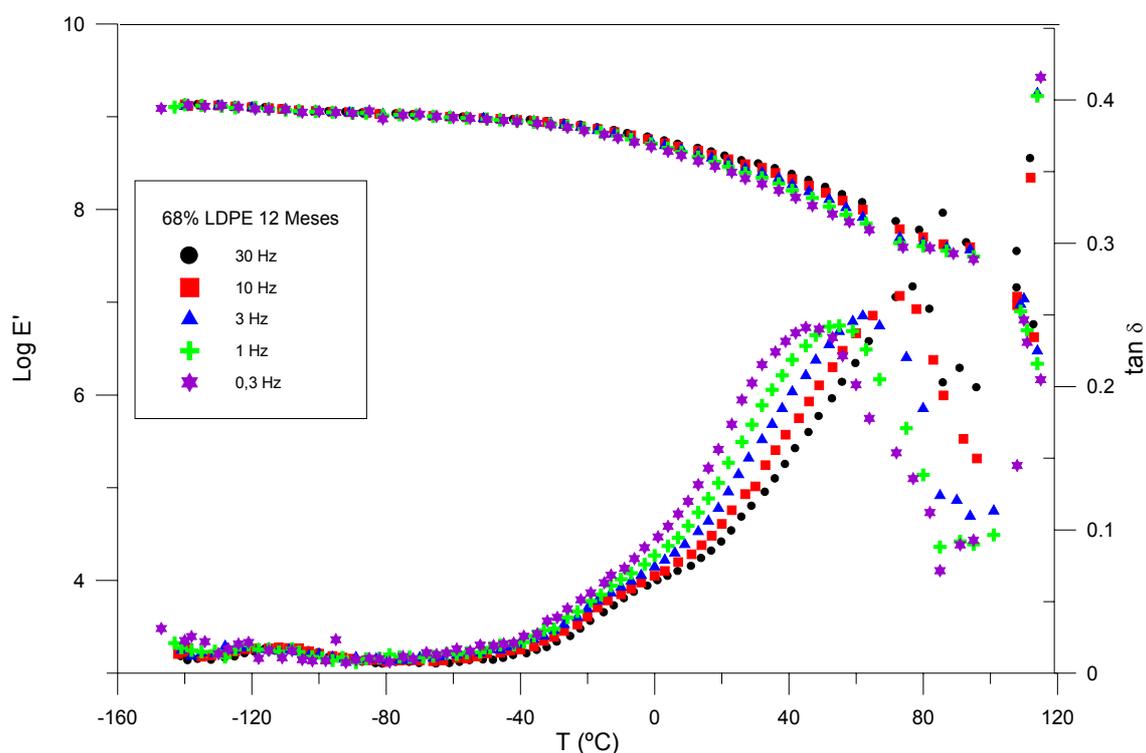


Figura 6.51 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

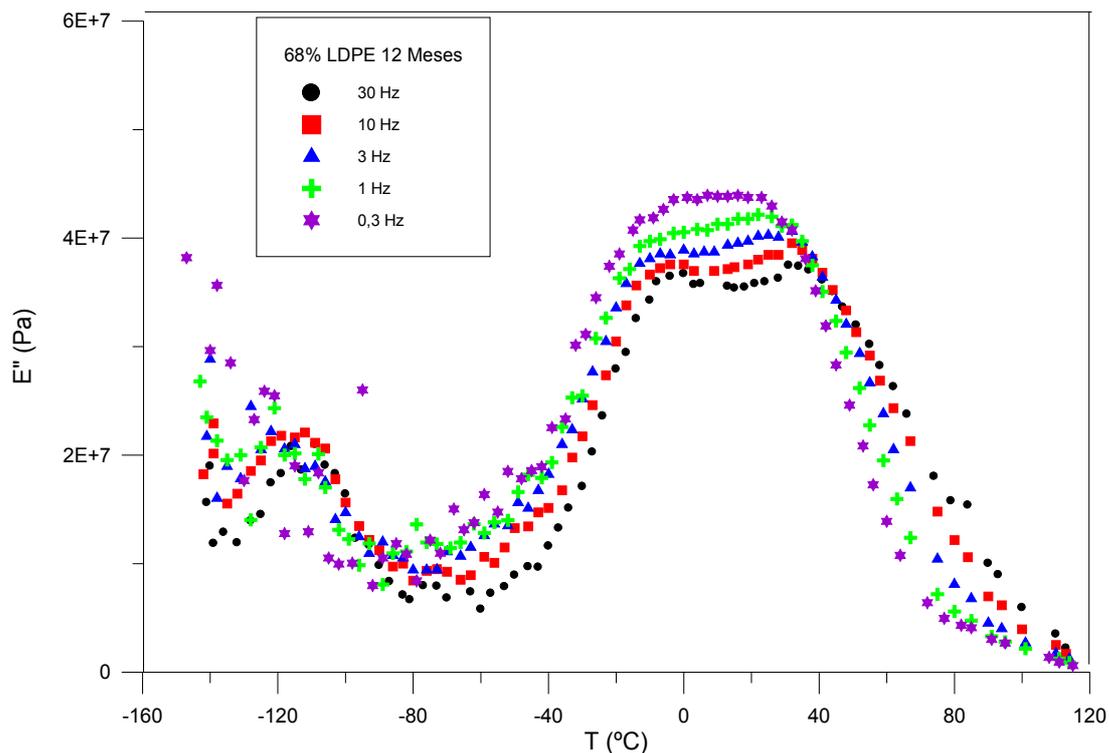


Figura 6.52 Variación de E'' con la temperatura en el 68%LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

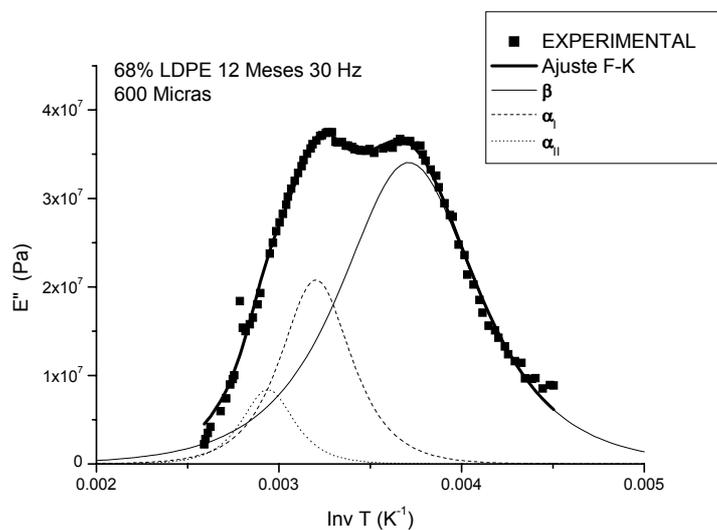


Figura 6.53 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

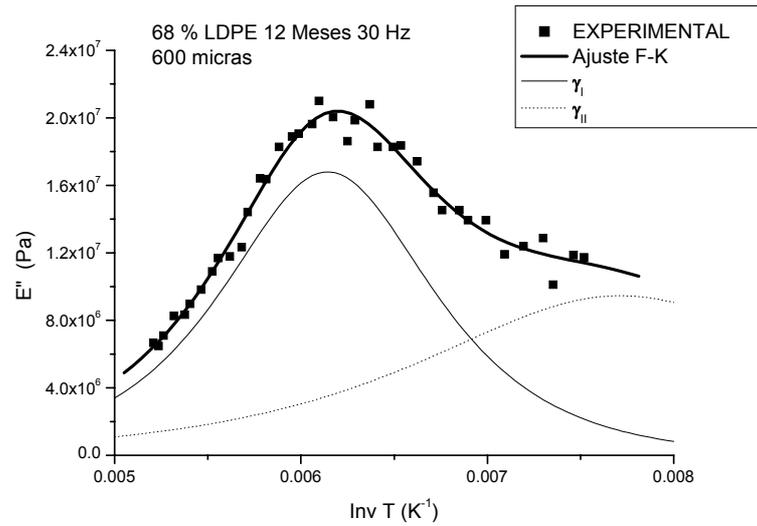


Figura 6.54 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

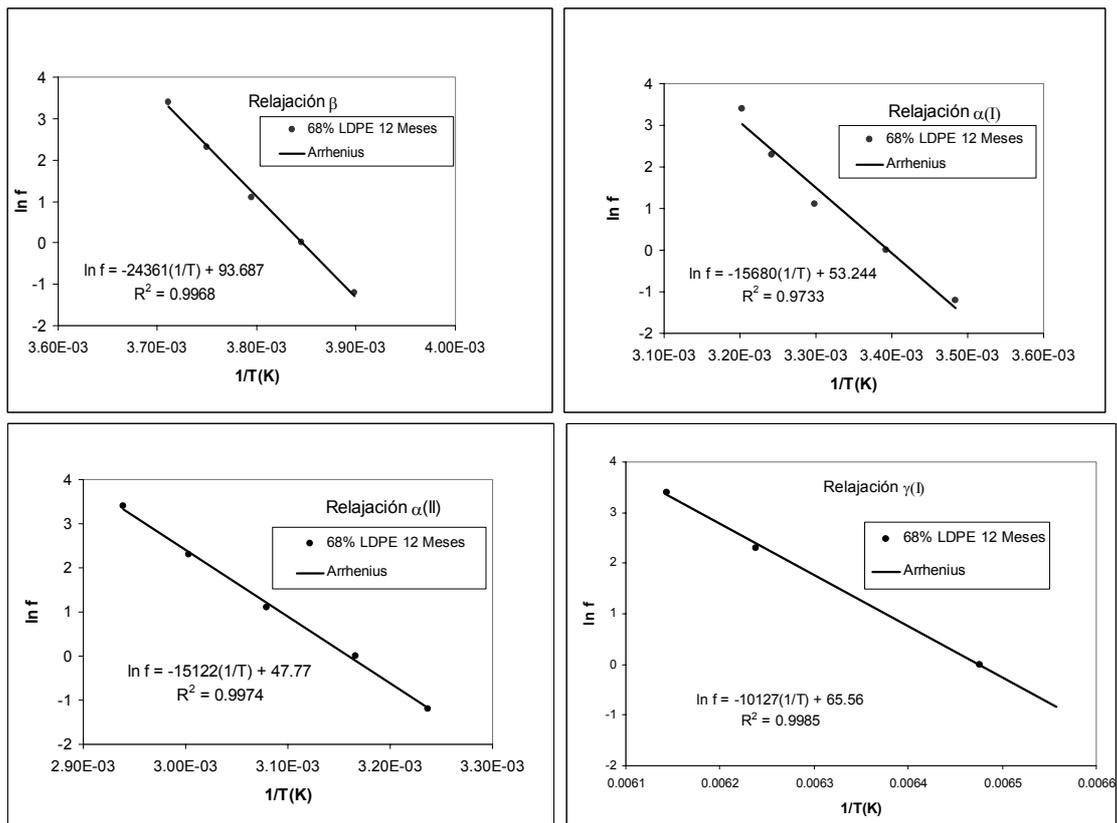


Figura 6.55 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas γ , α y β , del 68% LDPE 12 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.21 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 68% LDPE 12 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	3,4	3028	269,5	0,12
10	3,5	2837	266,7	0,12
3	3,6	2814	263,5	0,12
1	3,6	2908	260,0	0,12
0,3	3,6	3077	256,5	0,13
Relajación α_I				
30	2,1	5861	312,2	0,37
10	2,2	6231	308,4	0,40
3	2,2	6268	303,1	0,40
1	2,0	5877	294,7	0,37
0,3	2,0	5505	287,0	0,35
Relajación α_{II}				
30	0,8	7905	340,2	0,52
10	0,9	10065	333,0	0,67
3	1,0	10467	324,7	0,69
1	1,5	8609	315,8	0,57
0,3	2,0	7817	308,9	0,52
Relajación γ				
30	1,7	1998	162,8	0,20
10	1,1	2352	160,3	0,23
3	1,3	1520	152,5	0,15
1	0,6	2322	154,4	0,23

Tabla 6.22 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 68% LDPE 12 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	48,4
α_I	31,2
α_{II}	30,0
γ	20,1

6.5.3 EXPUESTO 24 MESES

En la figura 6.56 se representan tanto el módulo de almacenamiento E' como la tangente de pérdidas $\tan\delta$ en función de la temperatura. De ella se observa la relajación γ en el intervalo de temperaturas de -140 a -80°C . Las zonas de relajación β y α se puede ver claramente en la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura de la figura 6.57.

El estudio de dichas relajaciones se ha realizado mediante las técnicas ya descritas anteriormente. La diferencia con las muestras anteriores, sin degradar y degradada 1 año se encuentra en la disgregación en dos picos tanto para la zona de relajación β como para la zona de relajación α .

En la figura 6.59 observamos el estudio por deconvolución de la zona γ y se puede optimizar el resultado por la superposición de dos relajaciones, una clara con pico descrito en la zona analizada y otra que se sugiere necesaria pero que aparecería a temperaturas inferiores a las de trabajo. Dado que para frecuencias inferiores dicha relajación γ_{II} no tienen soporte experimental, se ha omitido de cara a la caracterización cuantitativa.

En la tabla 6.23 se reflejan todos los parámetros obtenidos por el ajuste a Fuoss-Kirkwood. En la tabla 6.24 se encuentran las energías de activación obtenidas por la relación de Arrhenius a partir de las representaciones de las figura 6.60.

La energía de activación aparente para la relajación β_I , relajación que sólo aparece en las muestras degradadas 24 meses, es $21,8$ kcal/mol, mientras que el valor obtenido para la relajación β_{II} es demasiado elevado. En el caso de la relajación α_I y de la α_{II} también se observa un fuerte aumento respecto la muestra degradada un año y la muestra sin degradar ya que sus valores calculados son de $90,1$ y $55,8$ kcal/mol (Tabla 6.24).

Las relajaciones β_{II} , α_I y α_{II} , presentan unos valores muy altos respecto a las muestras no degradadas o degradadas 12 meses, sin embargo los ajustes indican que la correlación establecida es buena, desde el punto de vista matemático (pues $r > 0,99$). Este resultado indica que se producen reajustes morfológicos en el material como consecuencia del proceso de degradación, que quedan reflejados en los cambios significativos de la energía de activación aparente calculada.

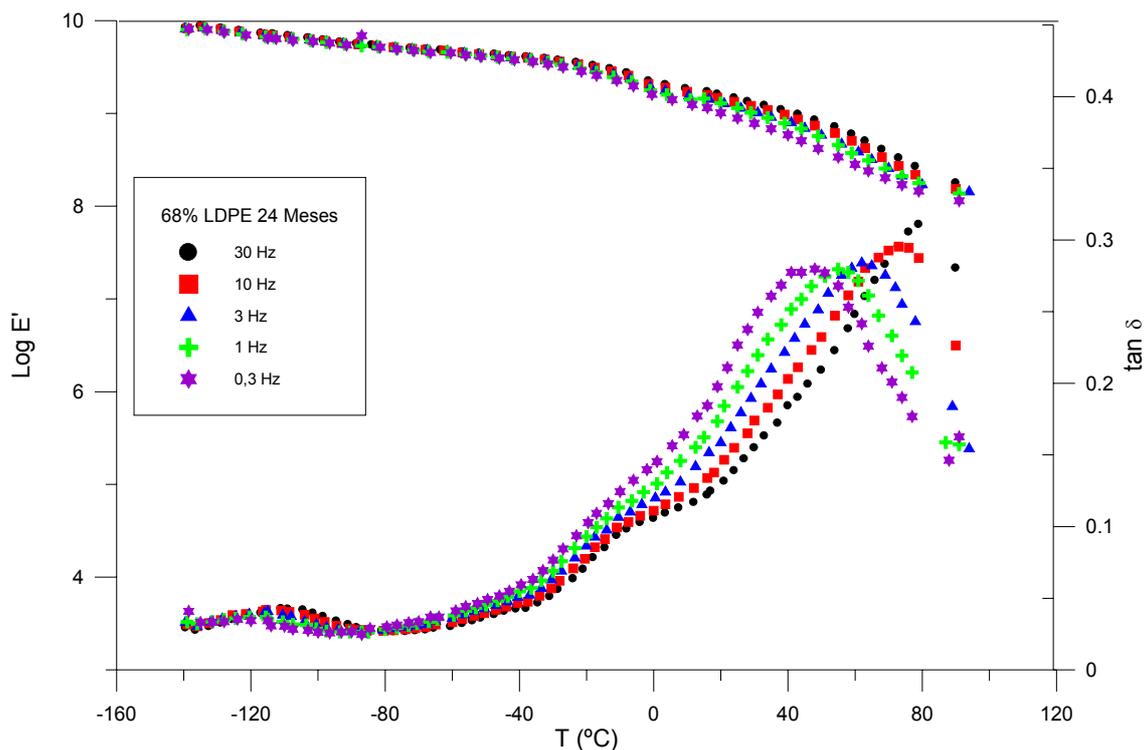


Figura 6.56 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 68% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

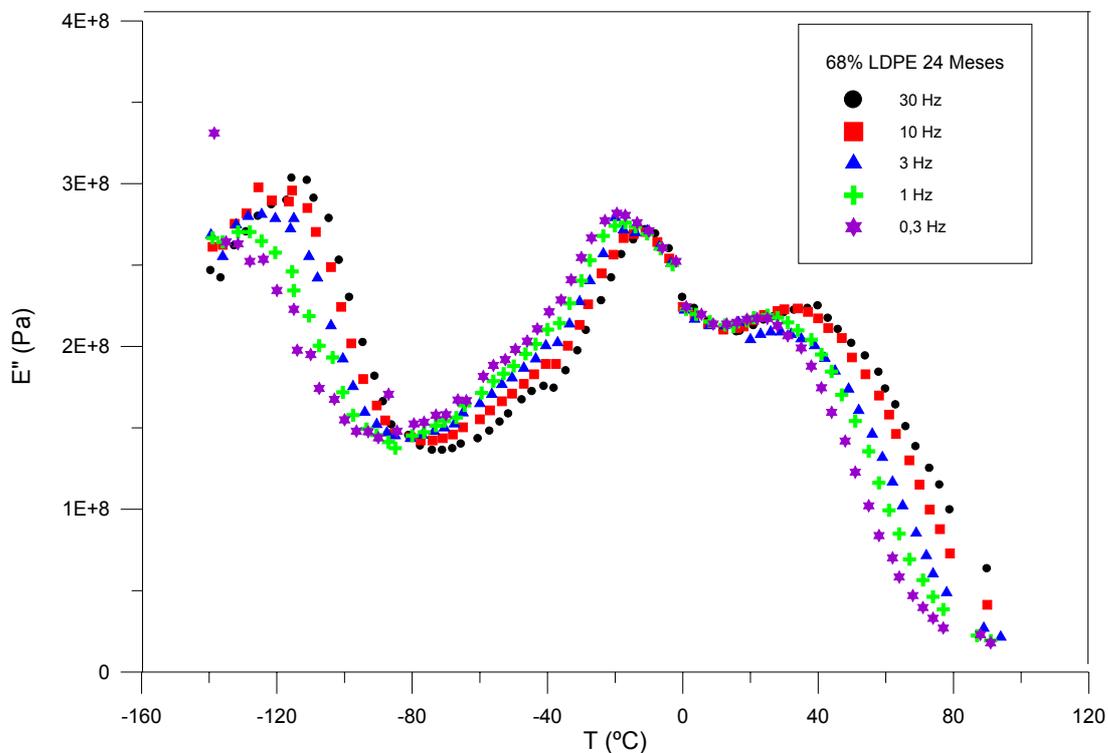


Figura 6.57 Variación de E'' con la temperatura en el 68% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

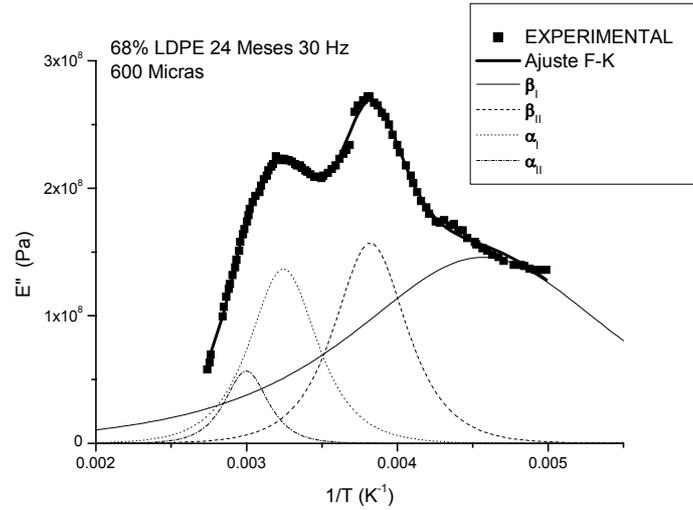


Figura 6.58 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

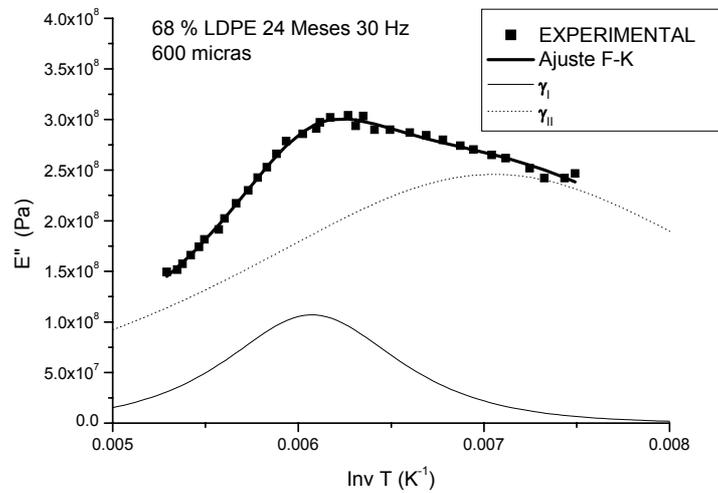


Figura 6.59 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 68% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

Tabla 6.23 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 68% LDPE 24 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	E''_{max}·10⁻⁷	m (Ea/R)	T_{max}(K)	M
Relajación β_I				
30	14,6	1290	218,8	0,12
10	14,9	1506	213,9	0,14
3	15,0	1743	211,9	0,16
1	14,8	1459	203,8	0,13
0,3	15,2	1470	201,7	0,13
Relajación β_{II}				
30	15,7	4715	261,7	0,07
10	17,9	4062	260,2	0,06
3	20,0	3648	259,2	0,06
1	20,9	3218	258,0	0,05
0,3	21,9	3109	256,8	0,05
Relajación α_I				
30	13,7	5038	308,2	0,11
10	14,0	5555	305,9	0,12
3	11,9	5878	303,1	0,13
1	11,2	7289	301,4	0,16
0,3	10,2	7966	298,8	0,18
Relajación α_{II}				
30	5,7	7962	333,6	0,28
10	6,7	8821	330,3	0,31
3	6,6	9480	325,1	0,34
1	6,6	11257	321,3	0,40
0,3	5,9	12496	316,5	0,45
Relajación γ_I				
30	10,71	2446	164,7	0,36
10	8,2	2487	162,9	0,36
3	4,9	3292	159,1	0,48
1	7,4	2040	152,4	0,30
0,3	4,2	2890	150,0	0,42

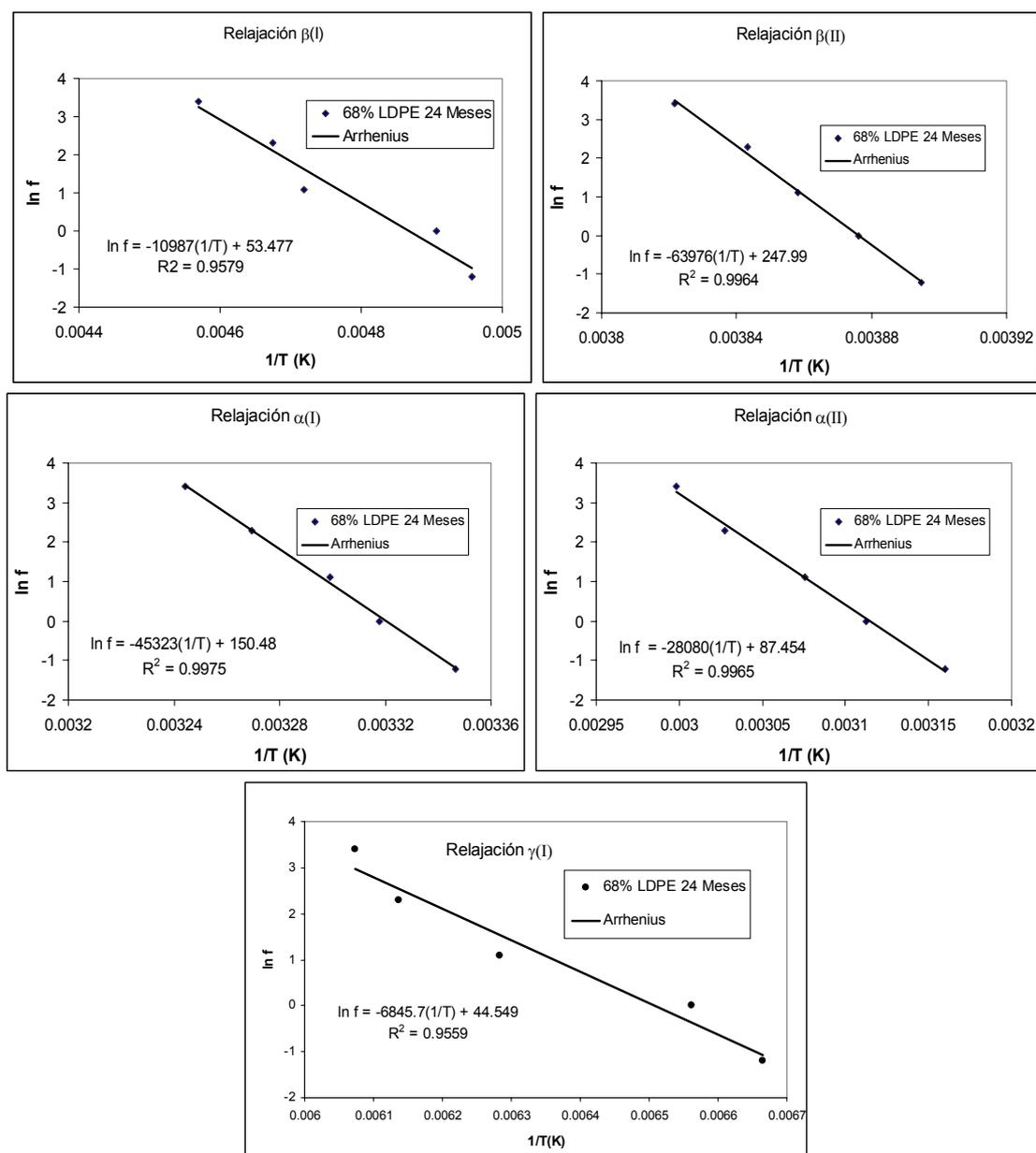


Figura 6.60 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β y γ , del 68% LDPE 24 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.24 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 68% LDPE 24 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_I	21,8
β_{II}	127,1
α_I	90,1
α_{II}	55,8
γ_I	13,6

6.6 BLENDA DE LDPE-LLDPE (50-50)

6.6.1 SIN DEGRADAR

En las figuras 6.61, 6.62 se representa el espectro de relajaciones mecánicas de las blendas de 50% LDPE. El ajuste a Fuoss- Kirkwood de cada una de las relajaciones estudiadas α , β y γ , se representa en las figuras 6.63 y 6.64 y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 6.25. La zona de relajación β presenta un único pico a las temperaturas de -10 a -22 °C (figura 6.64) cuya energía de activación es de 45,7 kcal/mol (Tabla 6.26). La zona α se ha podido separar en dos relajaciones α_I y α_{II} (figura 6.64). Los valores de la energía de activación obtenidos por aplicación de la ecuación de Arrhenius tienen valores de 34,5 y 33,0 kcal/mol respectivamente (Tabla 6.26). La zona γ se ha resuelto en dos relajaciones γ_I y γ_{II} (figura 6.63) aunque sólo se ha tenido en cuenta la primera ya que la segunda aparece como relajación virtual sin valores experimentales que la apoyen. La energía de activación calculada es de 11,3 kcal/mol.

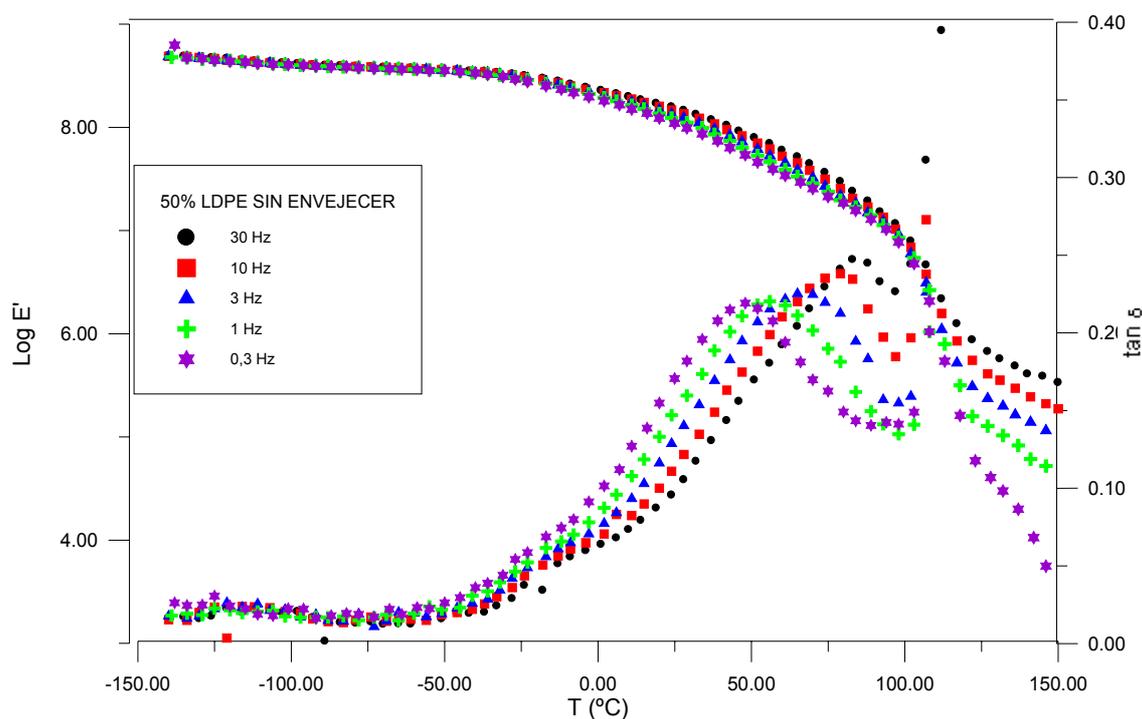


Figura 6.61 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 50 % LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

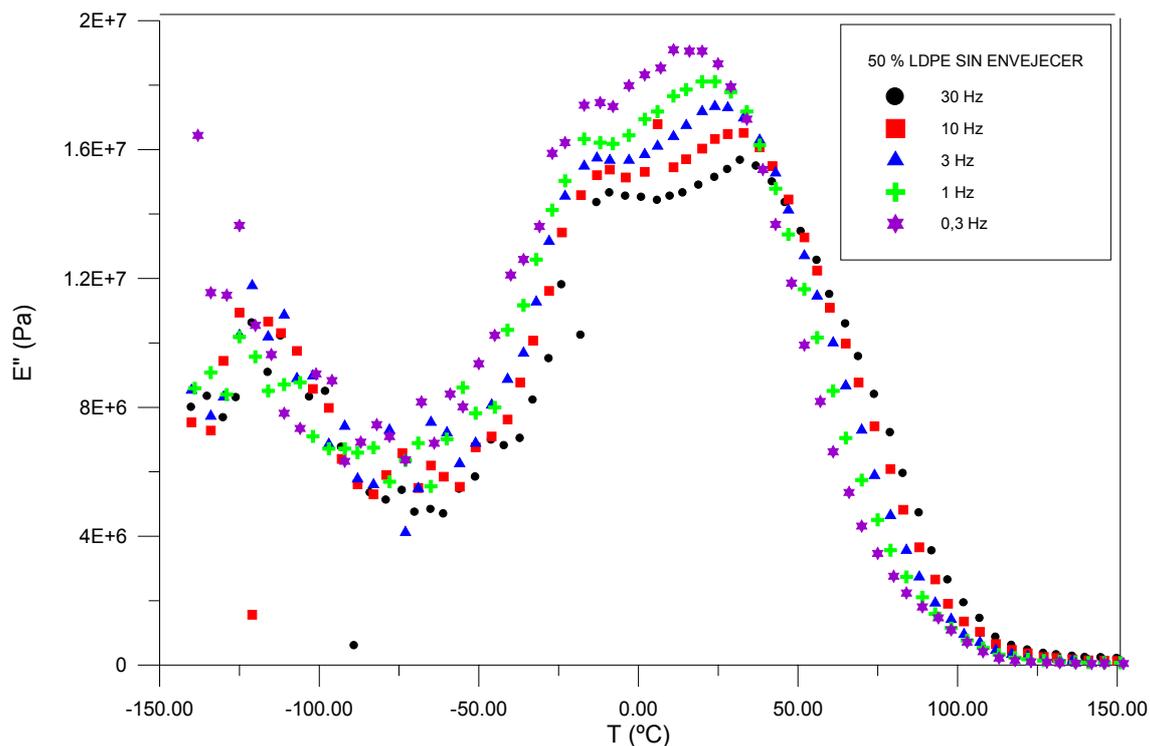


Figura 6.62 Variación de E'' con la temperatura en el 50% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

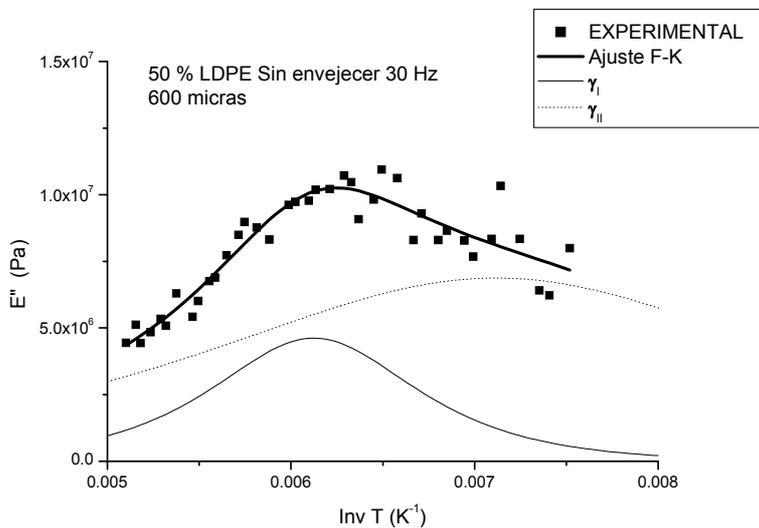


Figura 6.63 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

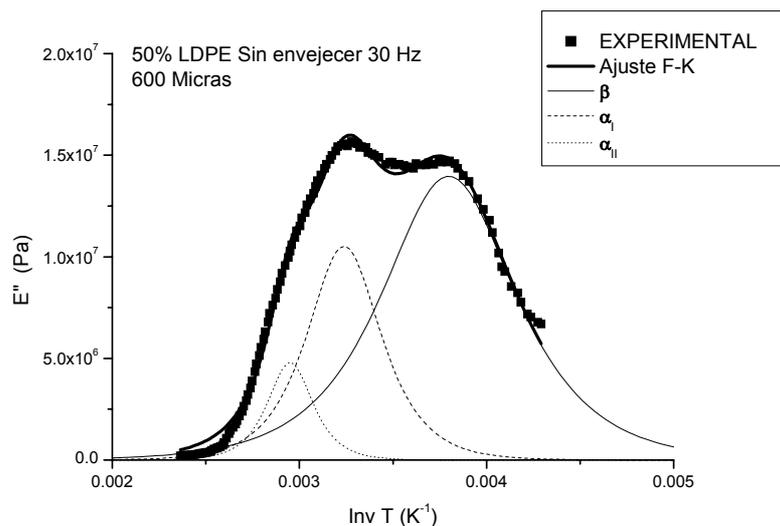


Figura 6.64 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

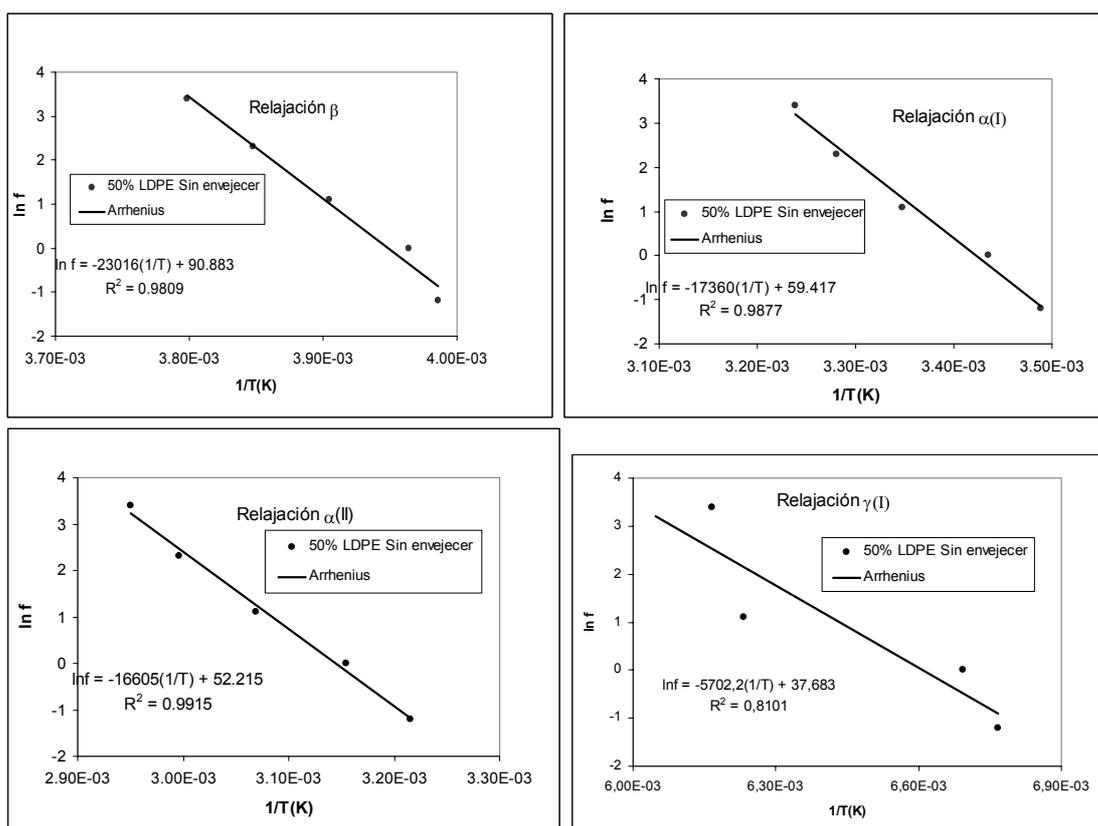


Figura 6.65. Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ , del 50 % LDPE sin degradar. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.25 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 50 % LDPE sin degradar en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	1,4	3143	263,3	0,14
10	1,5	2988	259,9	0,13
3	1,5	3068	256,1	0,13
1	1,4	3118	252,3	0,14
0,3	1,5	3215	250,9	0,14
Relajación α_I				
30	1,1	5668	308,8	0,33
10	1,1	5596	304,8	0,32
3	1,1	5420	298,7	0,31
1	1,1	5142	291,1	0,30
0,3	1,1	5137	286,6	0,30
Relajación α_{II}				
30	0,5	9286	338,9	0,56
10	0,5	9396	333,8	0,57
3	0,6	8092	325,8	0,49
1	0,8	7041	317,0	0,42
0,3	0,8	6756	311,1	0,41
Relajación γ				
30	0,5	2009	163,3	0,35
3	0,4	4737	160,5	0,83
1	0,3	2635	149,4	0,46
0,3	0,3	5168	147,8	0,91

Tabla 6.26 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 50% LDPE sin degradar para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	45,7
α_I	34,5
α_{II}	33,0
γ	11,3

6.6.2 EXPUESTO 12 MESES

Las blendas de LLDPE/LDPE al 50% expuesto 12 meses se puede observar en las figuras 6.66, 6.67, 6.68 y 6.69. Los resultados obtenidos indican la existencia de la relajación γ (figuras 6.66 y 6.67). Los valores obtenidos para esta relajación han sido bastante dispersos, pero se puede suponer la contribución de una relajación γ_I y otra sobrepuesta γ_{II} (figura 6.69) como mejor respuesta. La energía de activación aparente para la relajación γ_I es de 19,9 Kcal/mol. Para la zona de relajación α y β se ha resuelto mediante una única relajación β y dos relajaciones α_I y α_{II} . Aplicando el método de deconvolución y ajustando a Fuoss y Kirkwood se han obtenido los parámetros para estas relajaciones tal como se indican en la tabla 6.27.

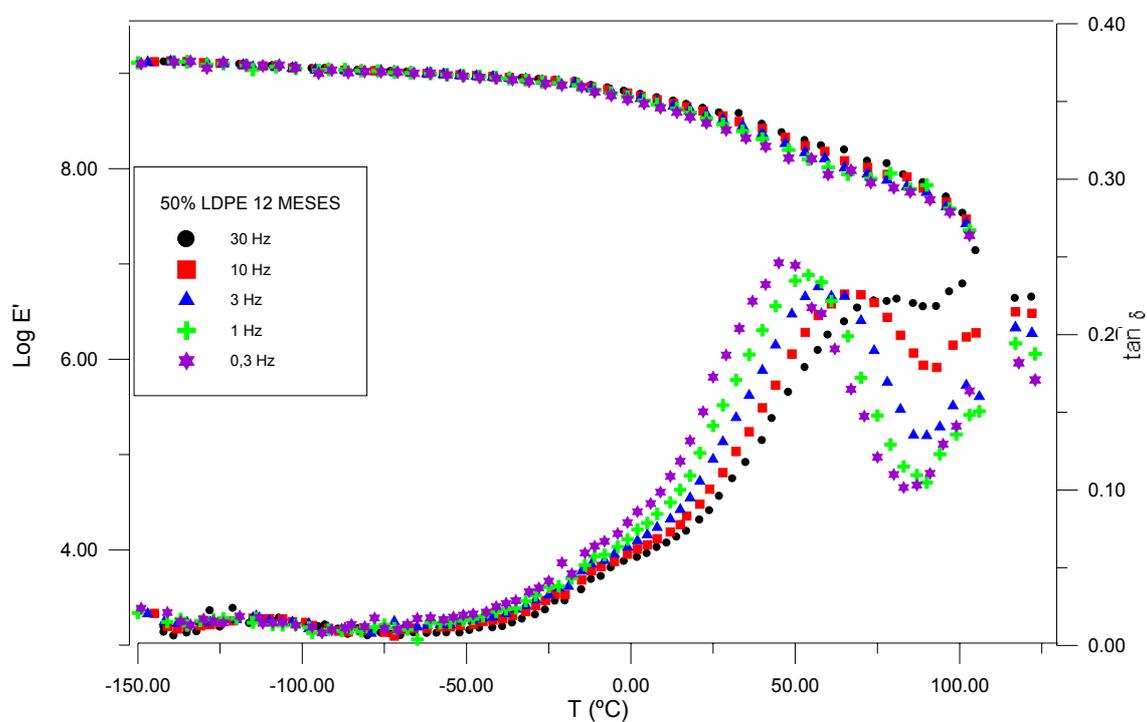


Figura 6.66 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

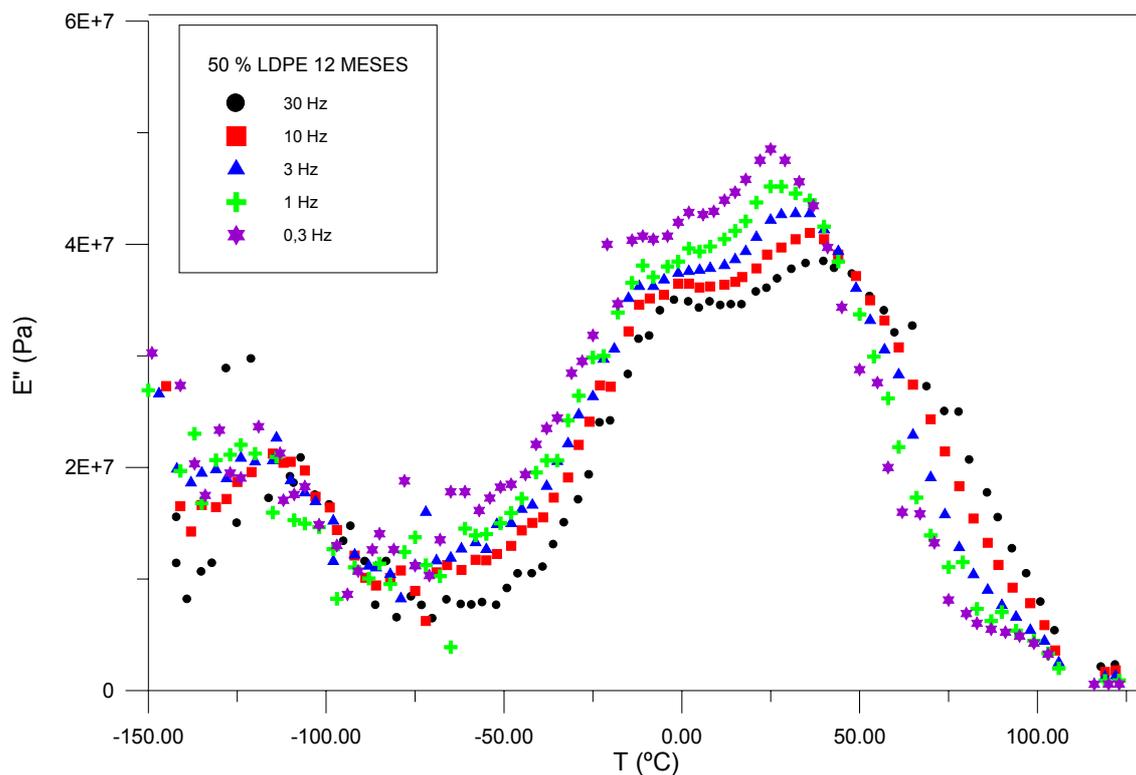


Figura 6.67 Variación de E'' con la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

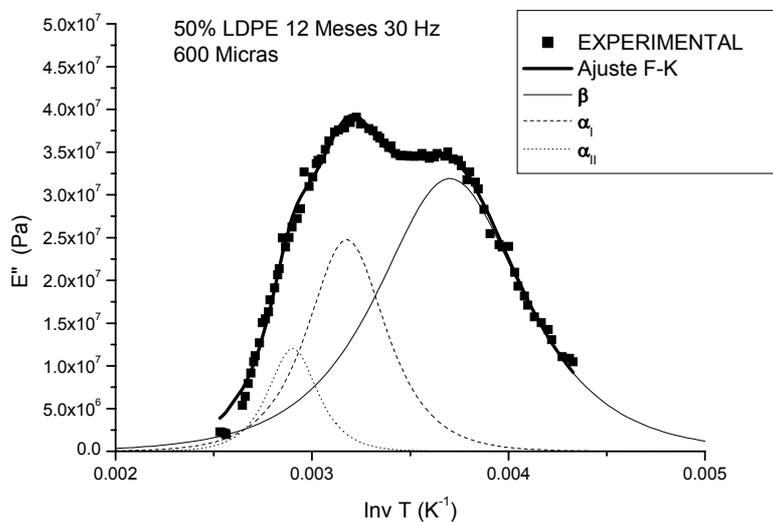


Figura 6.68 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

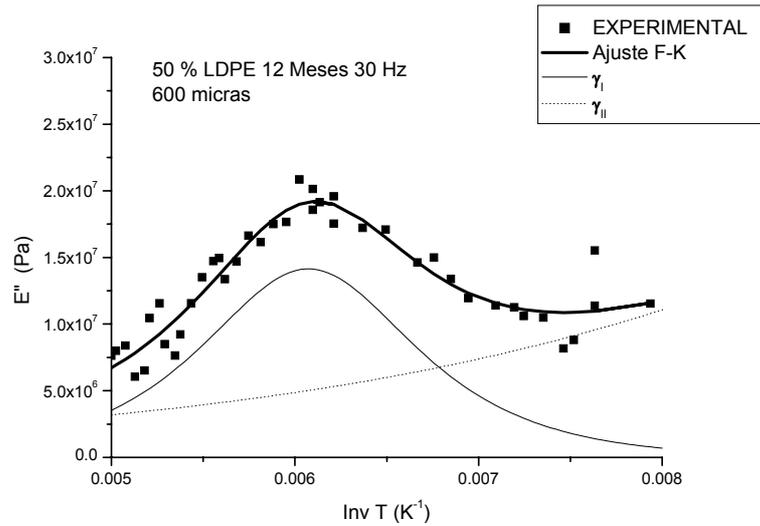


Figura 6.69 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

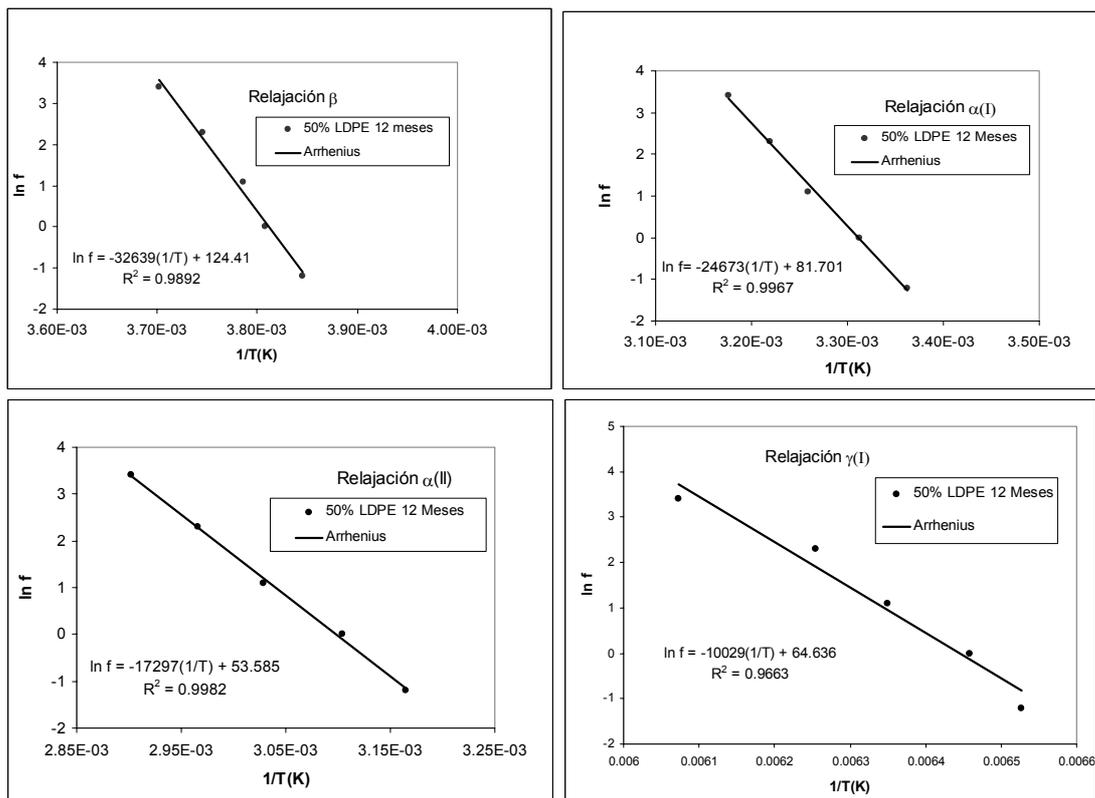


Figura 6.70 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β , del 50% LDPE 12 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.27 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 50% LDPE 12 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	3,2	3062	270,1	0,09
10	3,3	2818	267,0	0,09
3	3,4	2745	264,1	0,08
1	3,5	2774	262,6	0,08
0,3	3,6	2610	260,0	0,08
Relajación α_I				
30	2,5	5681	314,8	0,23
10	2,5	5832	310,6	0,24
3	2,6	6047	306,8	0,25
1	2,5	6154	301,9	0,25
0,3	2,5	6185	297,4	0,25
Relajación α_{II}				
30	1,2	9057	344,6	0,52
10	1,1	8981	337,2	0,52
3	1,0	10217	330,1	0,59
1	1,2	9623	322,1	0,56
0,3	1,3	9760	316,0	0,56
Relajación γ				
30	1,4	1924	164,6	0,19
10	1,1	2307	159,9	0,23
3	0,8	2862	157,5	0,29
1	0,7	2864	154,8	0,29
0,3	0,6	4156	153,2	0,41

Tabla 6.28 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 50% LDPE 12 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	64,3
α_I	49,0
α_{II}	34,4
γ	19,9

6.6.3 EXPUESTO 24 MESES

Las figuras 6.71 y 6.72 representan el espectro de relajaciones mecánicas de las blendas de LDPE al 50% expuestas 24 meses. En la primera figura se representan tanto el módulo de almacenamiento E' como la tangente de pérdidas $\tan\delta$ en función de la temperatura. Las relajaciones β y α se puede ver claramente en la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 6.72). El estudio de dichas relajaciones se ha realizado mediante las técnicas ya descritas anteriormente y se han encontrado una doble relajación α y una única relajación β (figura 6.73).

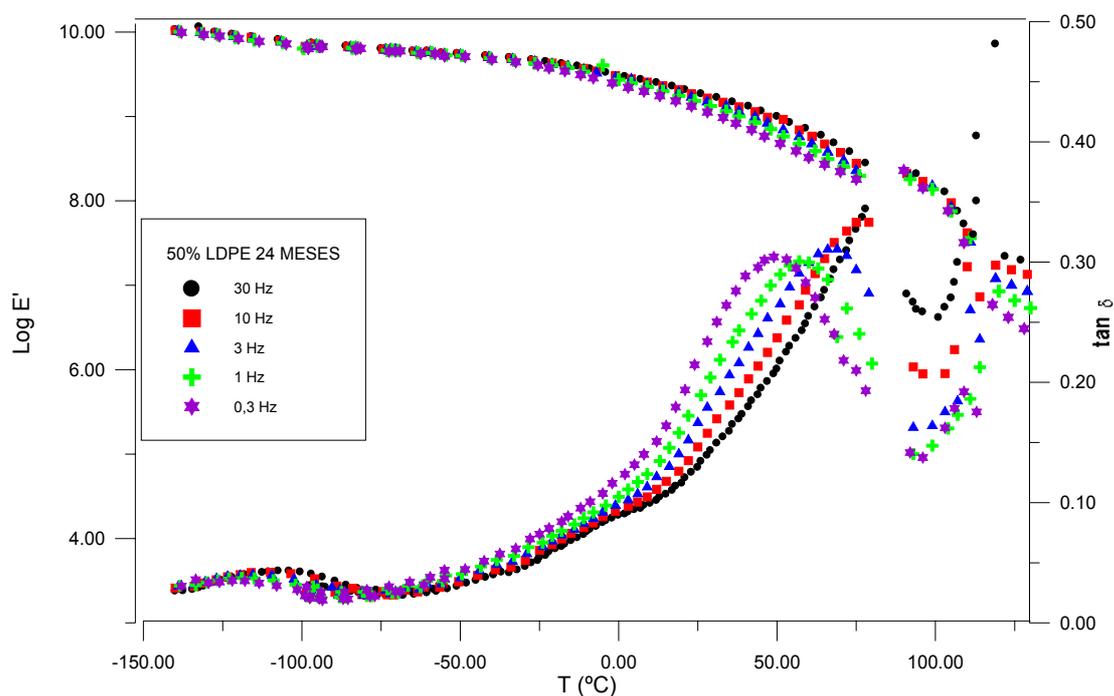


Figura 6.71 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

En la figura 6.74 observamos el estudio por deconvolución de la zona γ y se puede optimizar el resultado por la superposición de dos relajaciones, una clara con pico descrito en la zona analizada y otra que se sugiere necesaria pero que aparecería a temperaturas inferiores y se ha omitido de cara a la caracterización cuantitativa. El valor de la energía de activación aparente para la relajación γ es de 13,3 kcal/mol. En la tabla 6.29 se muestran todos los parámetros obtenidos por el ajuste a Fuoss-Kirkwood y en la tabla 6.30 se encuentran las energías de activación obtenidas por la relación de Arrhenius a partir de las representaciones de las figura 6.75.

Aunque aparezca una supuesta relajación β_1 , dicha relajación, según los datos que se obtienen, tiene una evolución atípica y no es posible determinar su energía de activación.

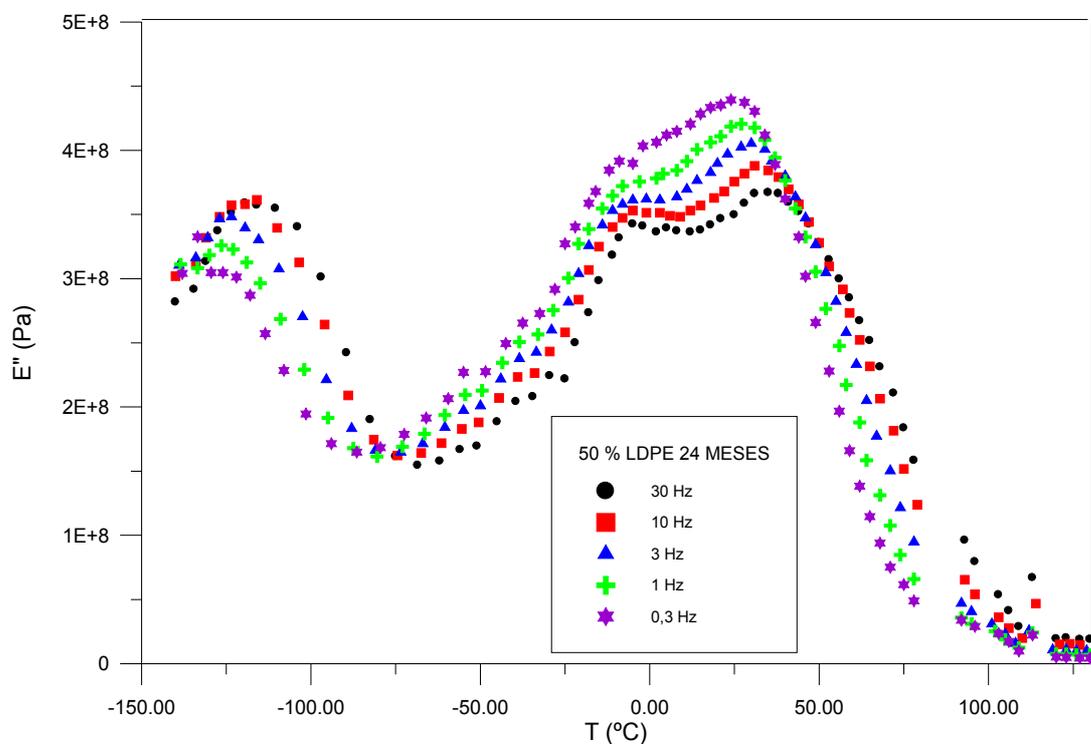


Figura 6.72 Variación de E'' con la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

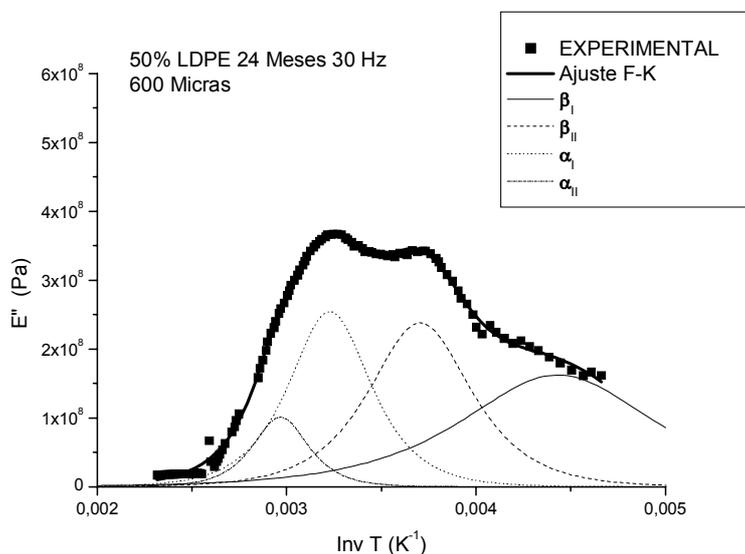


Figura 6.73 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 50% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

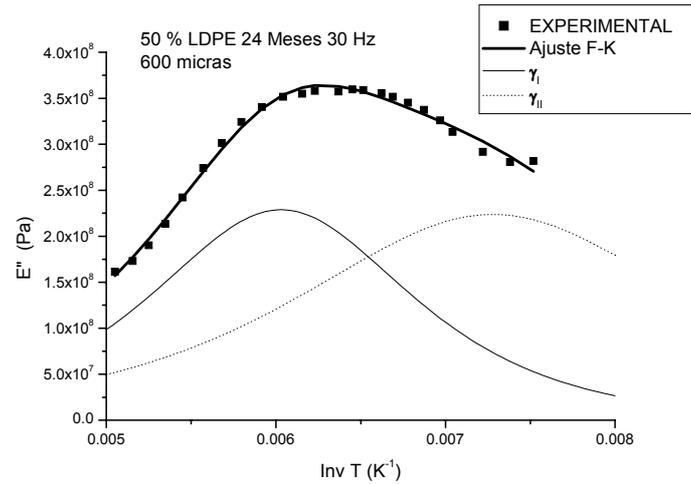


Figura 6.74 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

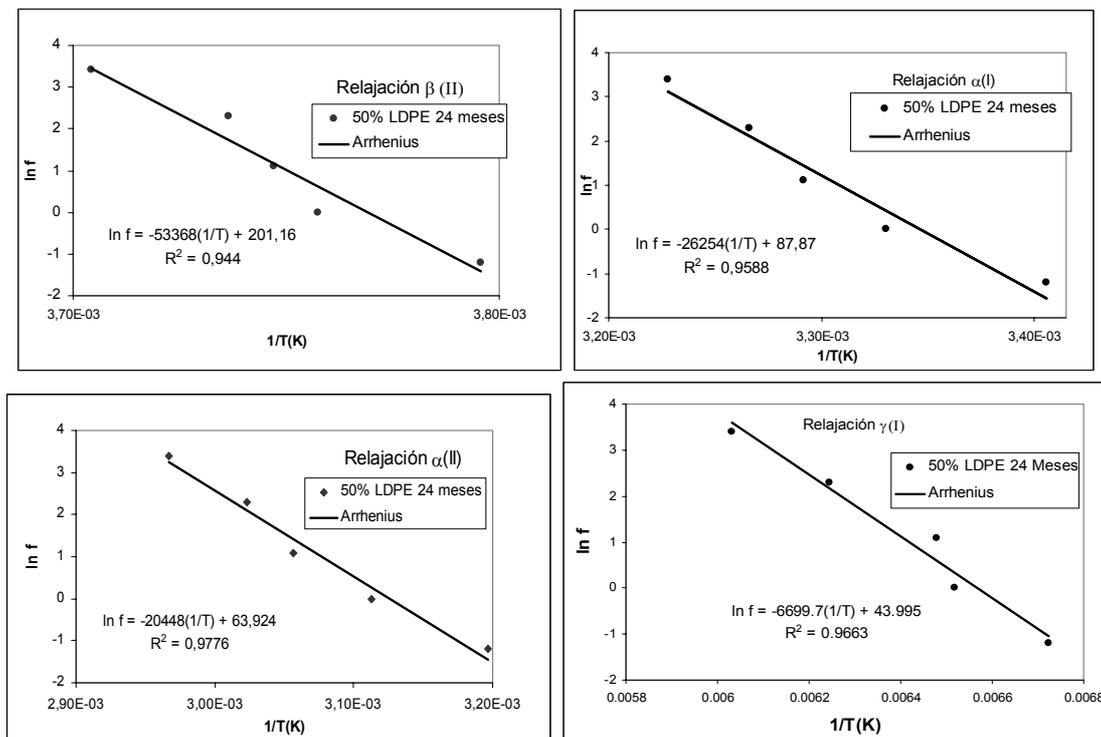


Figura 6.75 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β y γ , del 50% LDPE 24 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.29 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 50% LDPE 24 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	23,8	4153	269,9	0,08
10	28,0	3684	267,6	0,07
3	28,3	3674	266,9	0,07
1	28,7	3760	266,1	0,07
0,3	29,1	3892	263,5	0,07
Relajación α_I				
30	25,5	5191	309,8	0,20
10	24,8	5565	306,2	0,21
3	26,6	5831	303,8	0,22
1	26,2	5997	300,3	0,23
0,3	23,6	5789	293,6	0,22
Relajación α_{II}				
30	10,1	7625	337,1	0,37
10	12,5	7978	330,8	0,39
3	11,8	9103	327,1	0,45
1	13,0	8849	321,2	0,43
0,3	18,0	7865	312,8	0,38
Relajación γ_I				
30	22,9	1443	165,8	0,22
10	19,8	1371	160,1	0,20
3	16,2	1561	154,3	0,23
1	12,3	1786	153,4	0,27
0,3	11,7	1667	148,7	0,25

Tabla 6.30 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las del 50% LDPE 24 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	106,2
α_I	52,1
α_{II}	40,1
γ_I	13,3

6.7 BLENDA DE LDPE-LLDPE (32-68)

6.7.1 SIN DEGRADAR

El estudio mecánico-dinámico de las blendas con un 32%LDPE se muestra en las figuras 6.76, 6.77, 6.78 y 6.79. Los ajustes a la ecuación Fuoss- Kirkwood de cada una de las relajaciones estudiadas α , β y γ han dado los resultados indicados en la tabla 6.31. La zona de relajación β se ha caracterizado como una única relajación (figura 6.79) cuya energía de activación aparente se ha calculado mediante la fórmula de Arrhenius (figura 6.80) y su valor estimado es de 97,4 kcal/mol (Tabla 6.32). La zona α se ha podido separar en dos relajaciones (figura 6.79). Los valores de la energía de activación obtenidos por aplicación de la ecuación de Arrhenius (figura 6.80) son de 96,5 y 86,9 kcal/mol respectivamente (Tabla 6.32). Estos valores son excesivamente altos por lo que el modelo aplicado no da buenos resultados. La zona γ se ha resuelto mediante dos relajaciones γ_I y γ_{II} (figura 6.79) en la que la segunda encubre a la primera. La energía de activación aparente calculada es de 13,5 kcal/mol.

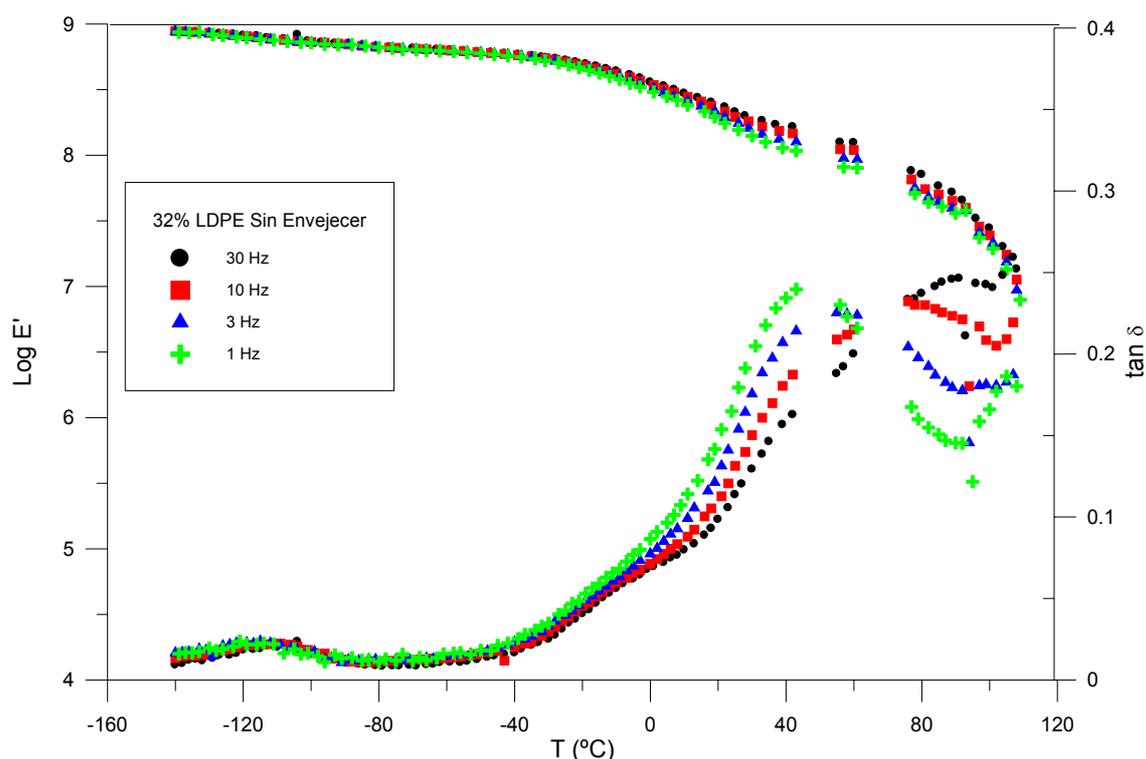


Figura 6.76 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

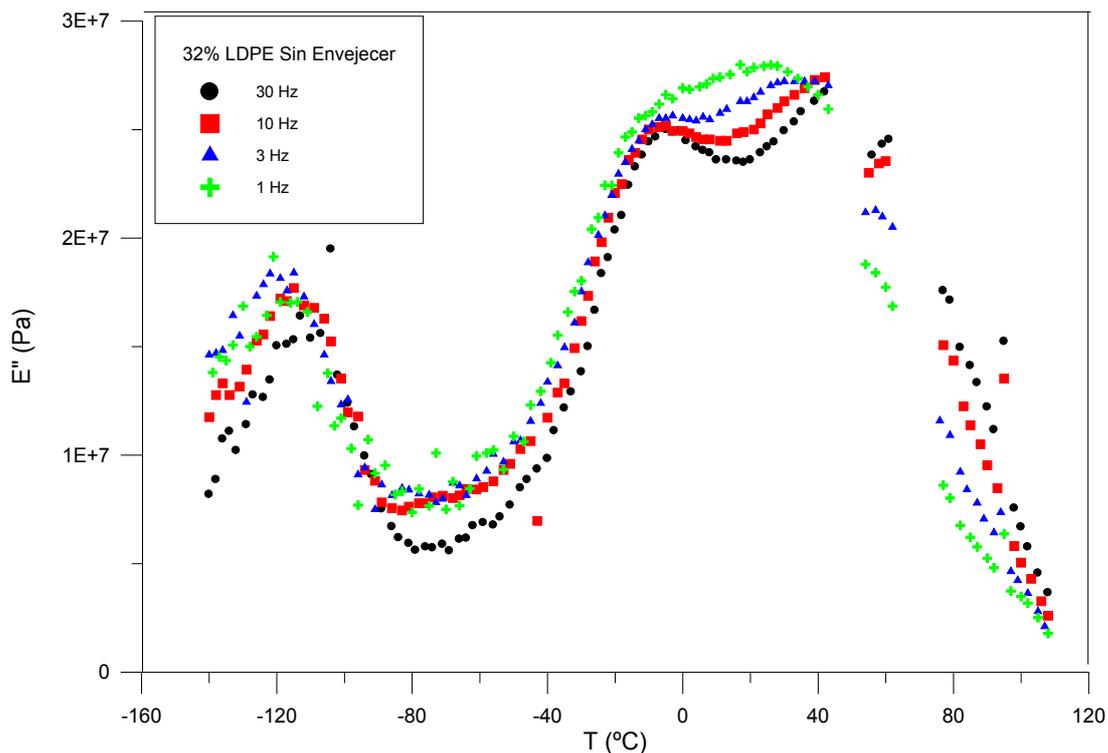


Figura 6.77 Variación de E'' con la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

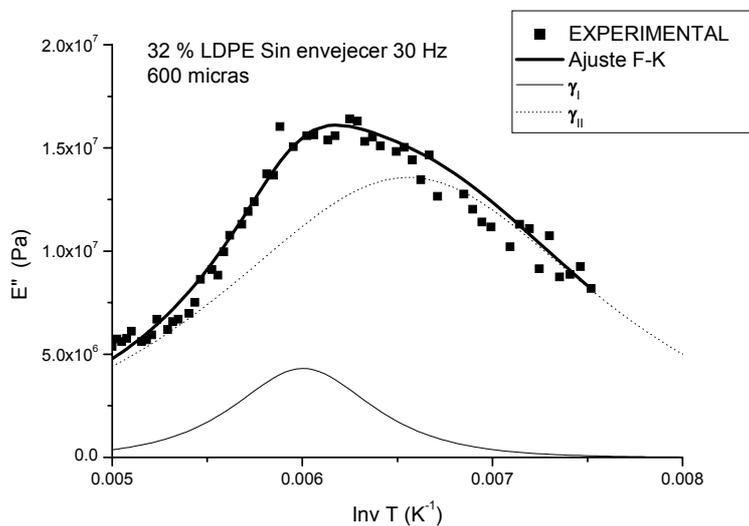


Figura 6.78 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

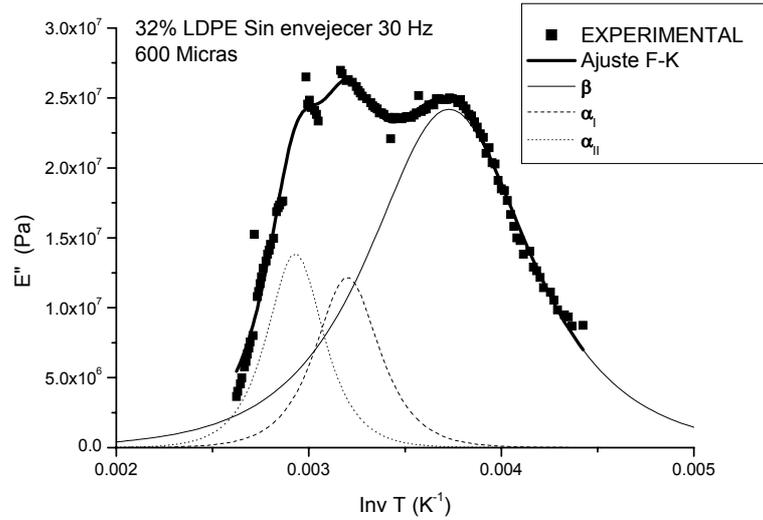


Figura 6.79 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

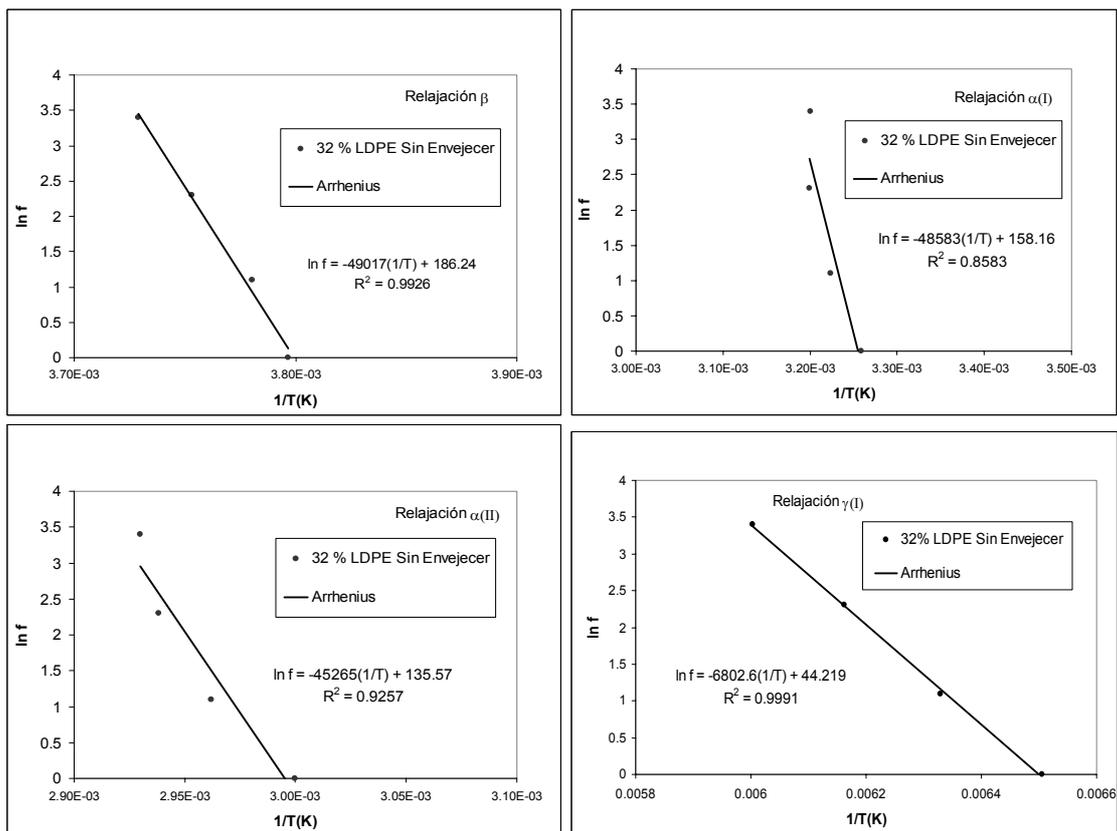


Figura 6.80. Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ , del 32% LDPE sin degradar. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.31 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 32% LDPE sin degradar en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	2,4	2750	268,2	0,06
10	2,4	2509	266,4	0,05
3	2,4	2499	264,5	0,05
1	2,5	2439	263,4	0,05
Relajación α_I				
30	1,2	6822	312,5	0,14
10	1,4	6183	312,6	0,13
3	1,6	5590	310,2	0,12
1	1,5	5643	306,8	0,12
Relajación α_{II}				
30	1,4	7658	341,3	0,17
10	0,9	9396	340,3	0,21
3	0,7	13245	337,6	0,29
1	0,4	18715	333,4	0,41
Relajación γ				
30	0,4	3133	166,6	0,46
10	0,7	2584	162,3	0,38
3	0,7	2629	158,0	0,39
1	0,6	2411	153,7	0,35

Tabla 6.32 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 32% LDPE sin degradar para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	97,4
α_I	96,5
α_{II}	89,9
γ	13,5

Los resultados obtenidos de las energías de activación para las zonas α y β son excesivamente altos, lo cual refleja la complejidad de medir correctamente estas zonas de relajación y ajustar correctamente los resultados experimentales. Estos resultados parecen indicar la heterogeneidad de la blenda formada con la composición 32%LDPE-68%LLDPE, que le infiere un comportamiento mecánico peculiar respecto al resto de blendas estudiadas.

6.7.2 EXPUESTO 12 MESES

Los espectros de relajaciones mecánicas del polietileno 32% LDPE degradado 12 meses se muestra en las figuras 6.81 y 6.82.

La zonas de relajación α y β se muestran como una zona compleja en la que incluso podría ajustarse a cinco relajaciones completamente superpuestas, se ha caracterizado obteniendo una única relajación β y dos relajaciones α_I y α_{II} . Aplicando el método de deconvolución se han obtenido los parámetros de las ecuaciones de Fuoss-Kirkwood para estas relajaciones tal como se indican en la tabla 6.33.

Los resultados obtenidos indican la existencia de la relajación γ que se puede observar en la figura 6.81 así como en la figura 6.82. Los valores obtenidos para esta relajación han sido un poco dispersos. La caracterización se ha realizado suponiendo, en todos los casos, que existe la contribución de una relajación γ_I y otra sobrepuesta γ_{II} (figura 6.84) como mejor respuesta.

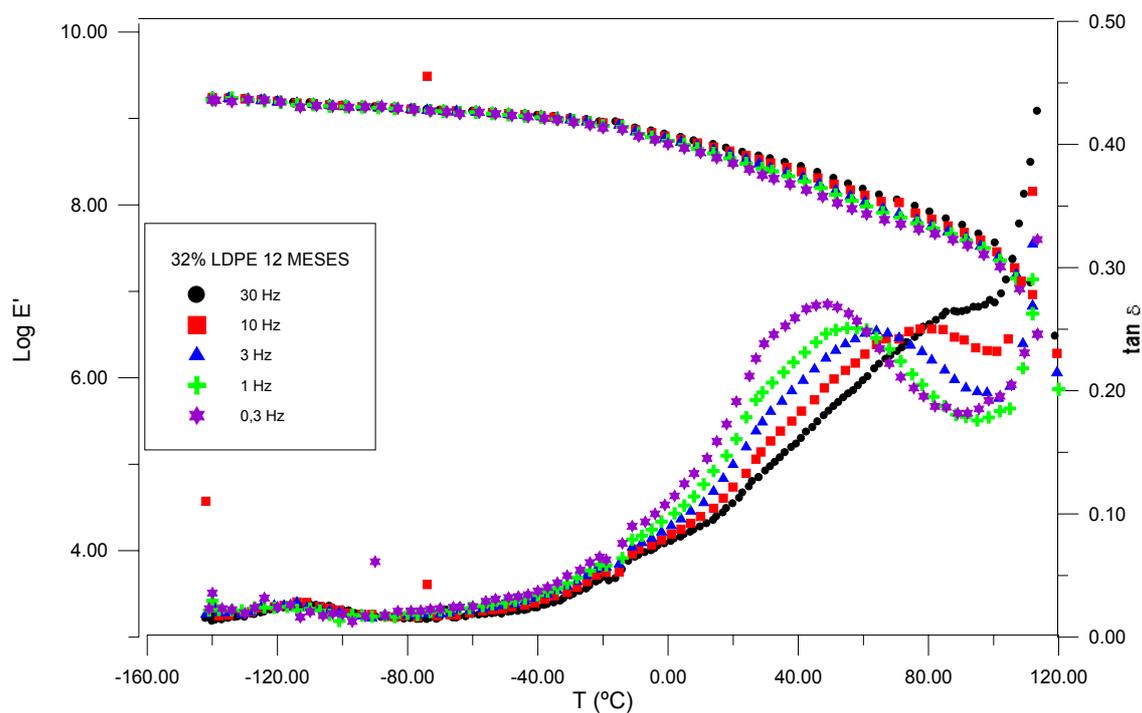


Figura 6.81 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

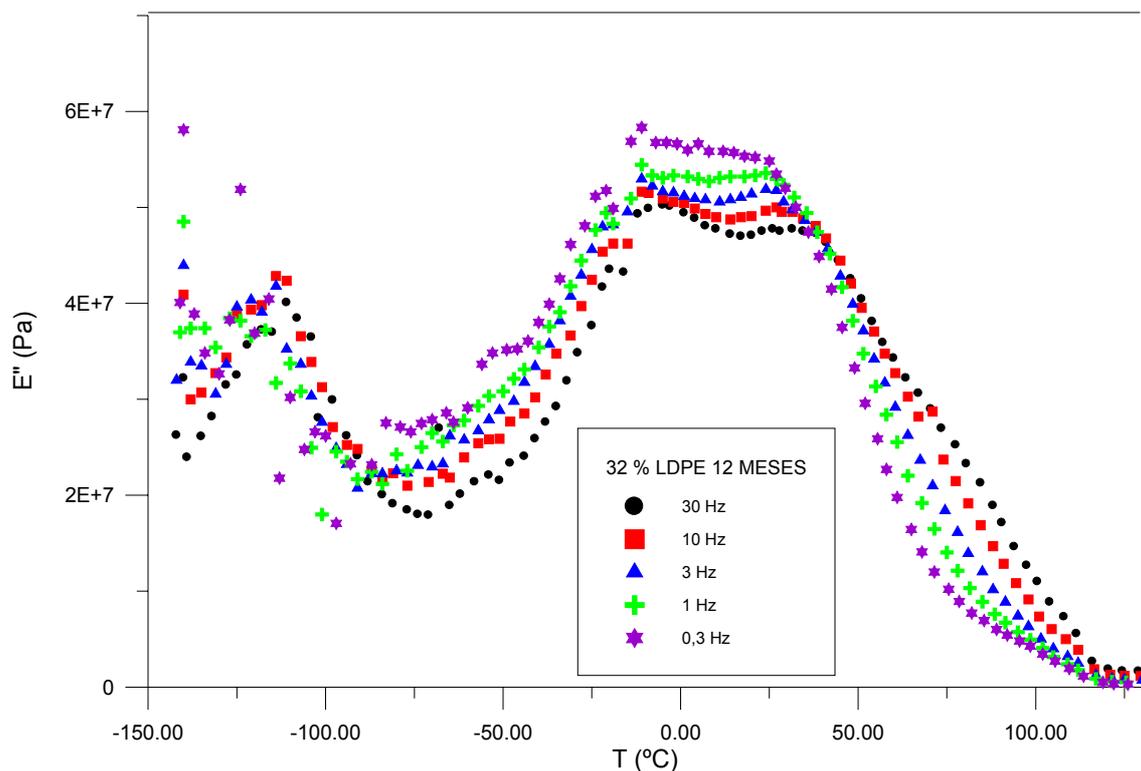


Figura 6.82 Variación de E'' con la temperatura en el 32%LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

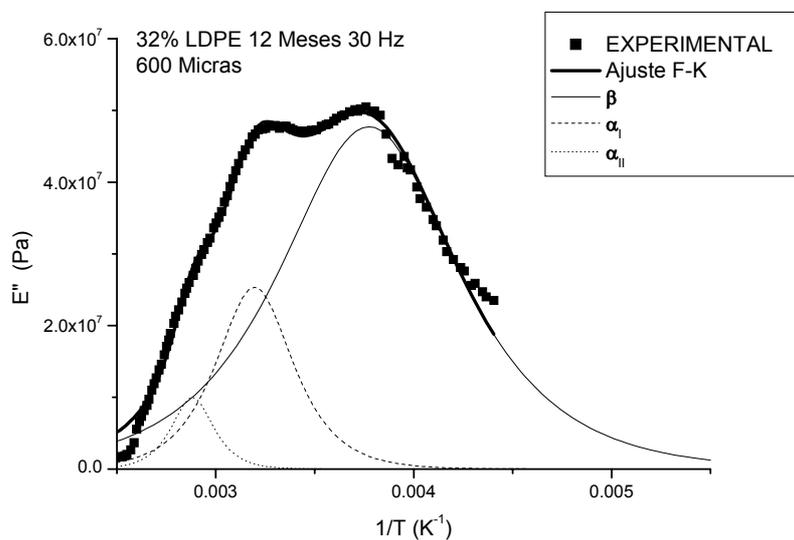


Figura 6.83 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

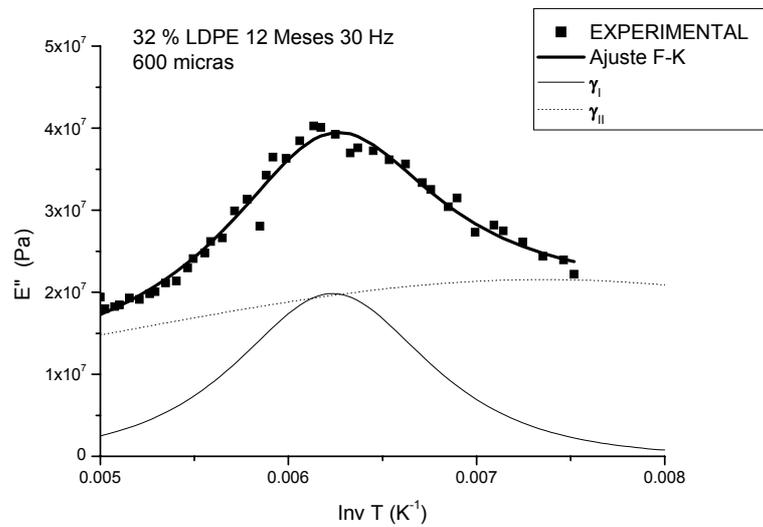


Figura 6.84 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

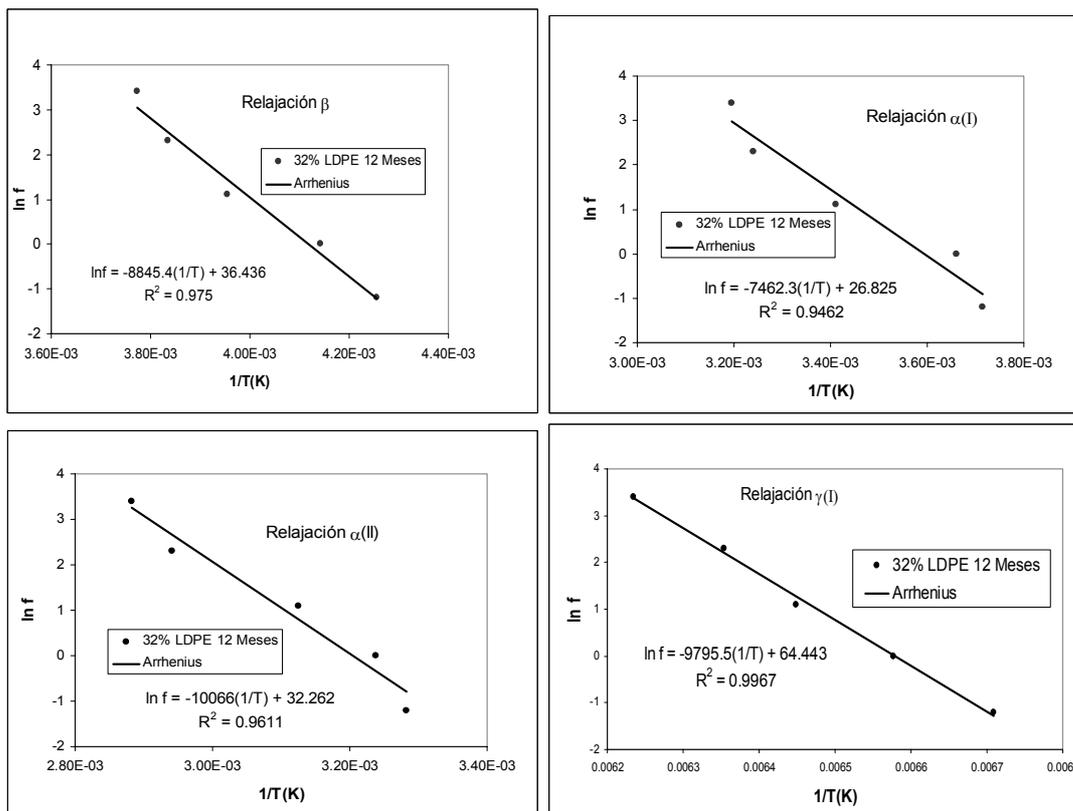


Figura 6.85 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β , del 32% LDPE 12 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.33 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 32% LDPE 12 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β				
30	4,8	2513	265,0	0,28
10	4,8	2534	260,7	0,29
3	4,5	2403	252,8	0,27
1	3,3	3016	241,4	0,34
0,3	3,2	2776	235,0	0,31
Relajación α_I				
30	2,5	5791	312,9	0,78
10	2,8	5470	308,6	0,73
3	2,5	4775	293,2	0,64
1	3,3	3956	273,1	0,53
0,3	3,9	3802	269,1	0,51
Relajación α_{II}				
30	1,0	10619	347,0	-
10	0,9	10395	340,1	-
3	1,8	6894	320,0	0,69
1	3,4	5372	308,9	0,54
0,3	3,4	5620	304,6	0,56
Relajación γ				
30	1,9	2239	160,4	0,23
10	2,3	2039	157,4	0,21
3	1,8	1775	155,1	0,18
1	1,8	1575	152,1	0,16
0,3	2,1	1575	149,1	0,16

Tabla 6.34 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 32% LDPE 12 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β	17,6
α_I	15,2
α_{II}	20,0
γ	19,5

6.7.3 EXPUESTO 24 MESES

En la figura 6.86 se representan tanto el módulo de almacenamiento E' como la tangente de pérdidas $\tan \delta$ en función de la temperatura. Las relajaciones β y α se puede ver claramente en la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figura 6.87).

En la figura 6.89 observamos el estudio por deconvolución de la zona γ y se puede optimizar el resultado por la superposición de dos relajaciones, una clara con pico descrito en la zona analizada y otra que se sugiere necesaria pero que aparecería a temperaturas inferiores a las de trabajo. Dado que para frecuencias inferiores dicha relajación γ_{II} no tienen soporte experimental, se ha omitido de cara a la caracterización cuantitativa. En la tabla 6.35 se reflejan todos los parámetros obtenidos por el ajuste a Fuoss-Kirkwood. En la tabla 6.36 se encuentran las energías de activación obtenidas por la relación de Arrhenius a partir de las representaciones de las figura 6.90.

La energía de activación aparente para la relajación β es 82,7 kcal/mol. En el caso de la relajación α_I y de la α_{II} también se observa un aumento respecto la muestra degradada un año ya que sus valores calculados son de 42,9 y 32,9 kcal/mol (Tabla 6.36). El valor para la relajación γ es 26,7 kcal/mol que es excesivamente alto para representar la energía de activación de la relajación γ_I , mayor que la muestra degradada un año y la que no ha sido envejecida.

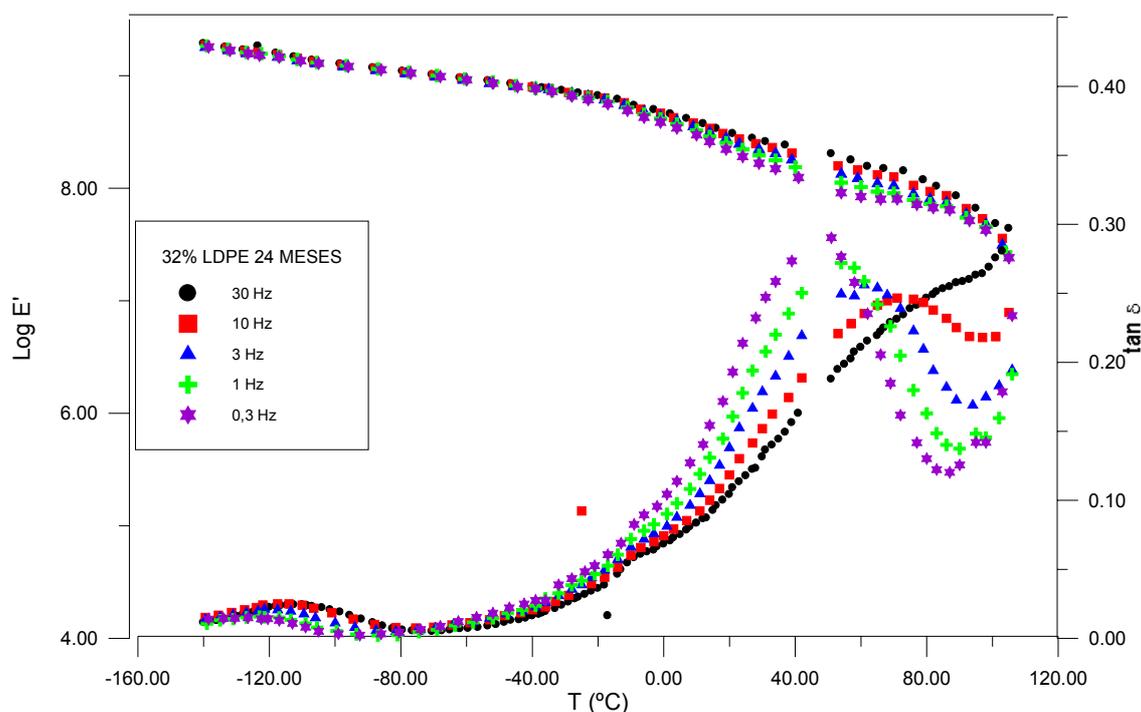


Figura 6.86 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

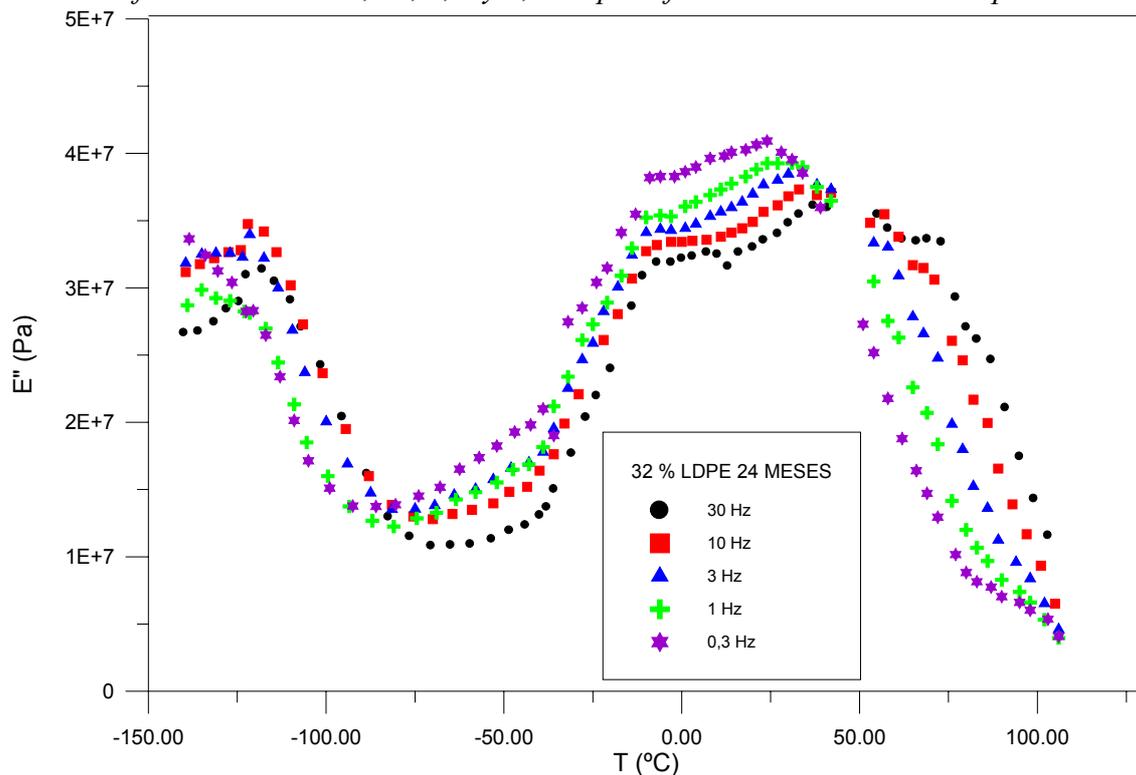


Figura 6.87 Variación de E'' con la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

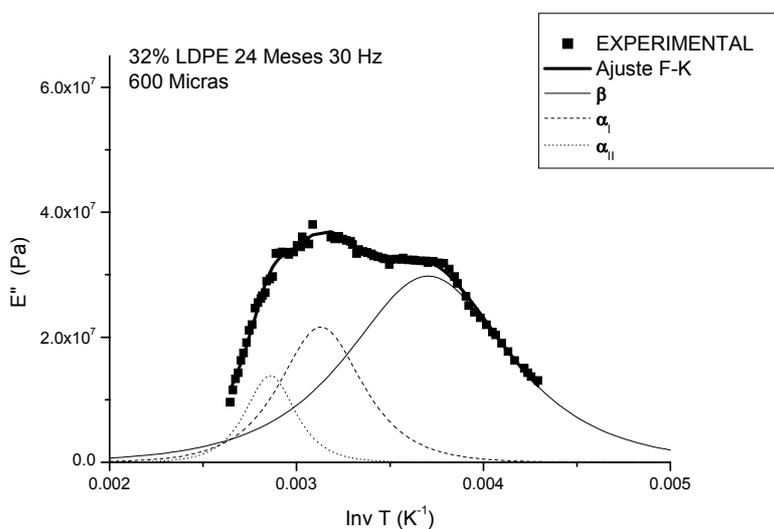


Figura 6.88 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

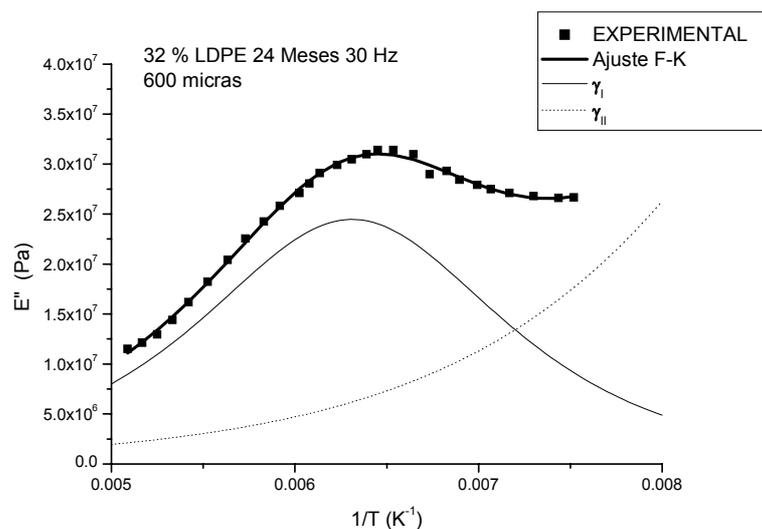


Figura 6.89 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 32% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

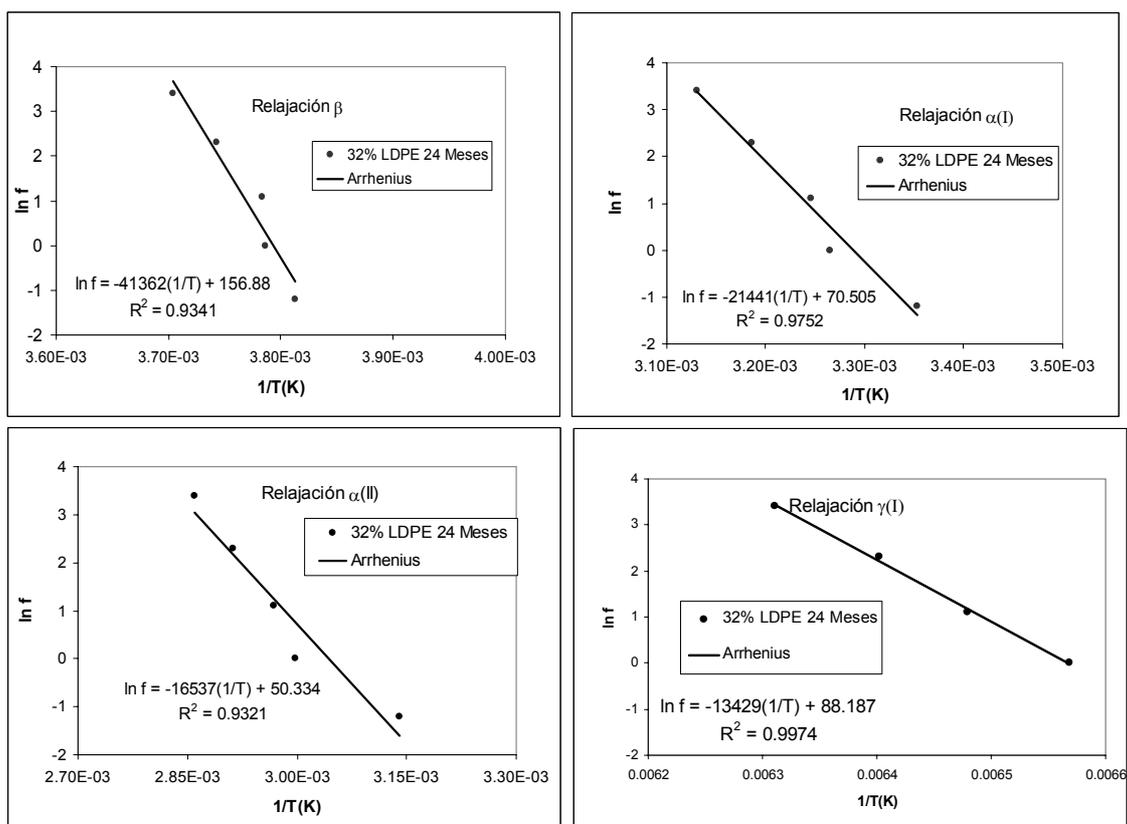


Figura 6.90 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β y γ , del 32% LDPE 24 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.35 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 32% LDPE 24 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	3,0	2636	270,0	0,06
10	3,1	2473	267,2	0,06
3	3,1	2498	264,3	0,06
1	3,2	2515	264,1	0,06
0,3	3,4	2501	262,3	0,06
Relajación α_I				
30	2,2	5097	319,4	0,24
10	2,1	5174	313,9	0,24
3	2,1	5243	308,1	0,24
1	2,2	5412	306,3	0,25
0,3	1,7	5326	298,2	0,25
Relajación α_{II}				
30	1,4	8472	349,6	0,51
10	1,4	9295	343,3	0,56
3	1,2	9408	336,9	0,57
1	0,9	11731	333,6	0,71
0,3	1,0	8015	318,4	0,48
Relajación γ_I				
30	2,4	1359	158,5	0,10
10	1,4	2216	156,2	0,16
3	1,2	2163	154,3	0,16
1	1,0	2185	152,2	0,16
0,3	0,9	2156	151,8	0,16

Tabla 6.36 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 32% LDPE 24 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	82,7
α_I	42,6
α_{II}	32,9
γ_I	26,7

6.8 BLENDA DE LDPE-LLDPE (15-85)

6.8.1 SIN DEGRADAR

Las figuras 6.91 y 6.92 representan los espectros de relajaciones mecánicas de las blendas de 15% LDPE sin degradar. El ajuste a Fuoss- Kirkwood de cada una de las relajaciones estudiadas se muestran en las figuras 6.93 y 6.94 y los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 6.37. Destaca un valor completamente excesivo para la energía de activación calculada para la relajación β_{II} , el cual se ha desestimado. En la tabla 6.38 se indican las energías de activación aparentes para cada relajación. La zona γ se ha resuelto en dos relajaciones γ_I y γ_{II} (figura 6.94) aunque sólo se ha tenido en cuenta la primera ya que la segunda aparece como relajación virtual sin valores experimentales que la apoyen. La energía de activación aparente calculada es de 13,4 kcal/mol.

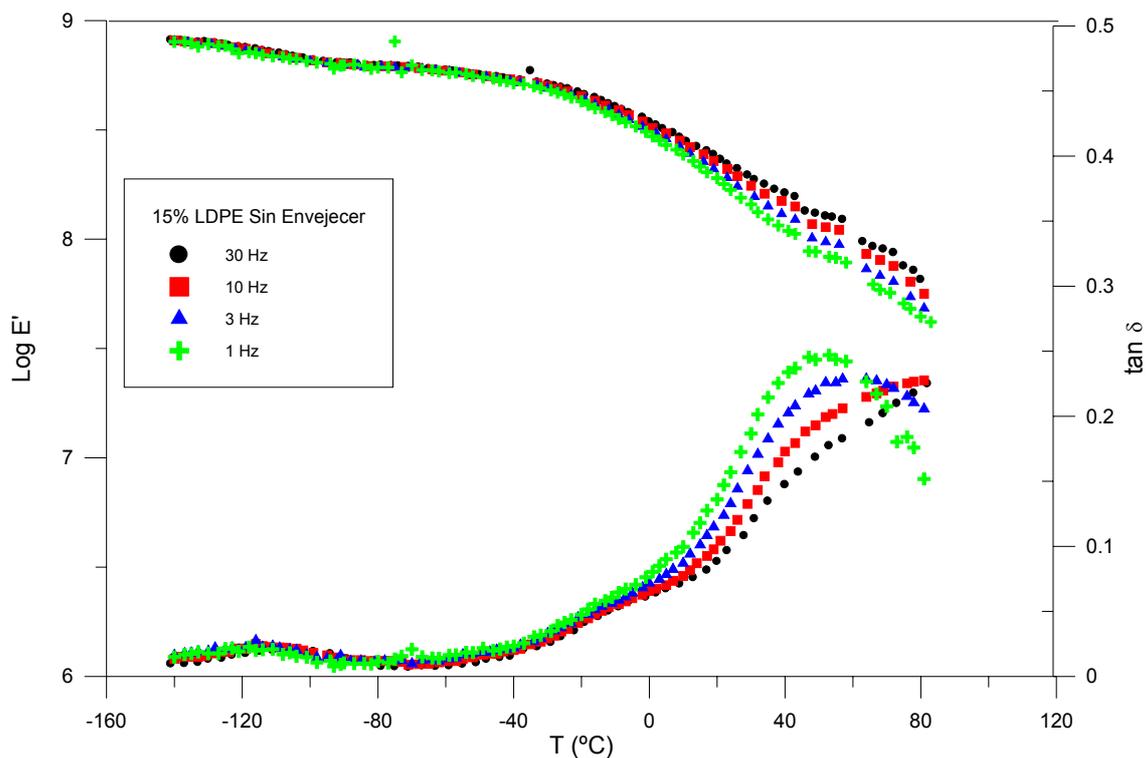


Figura 6.91 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 15 % LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

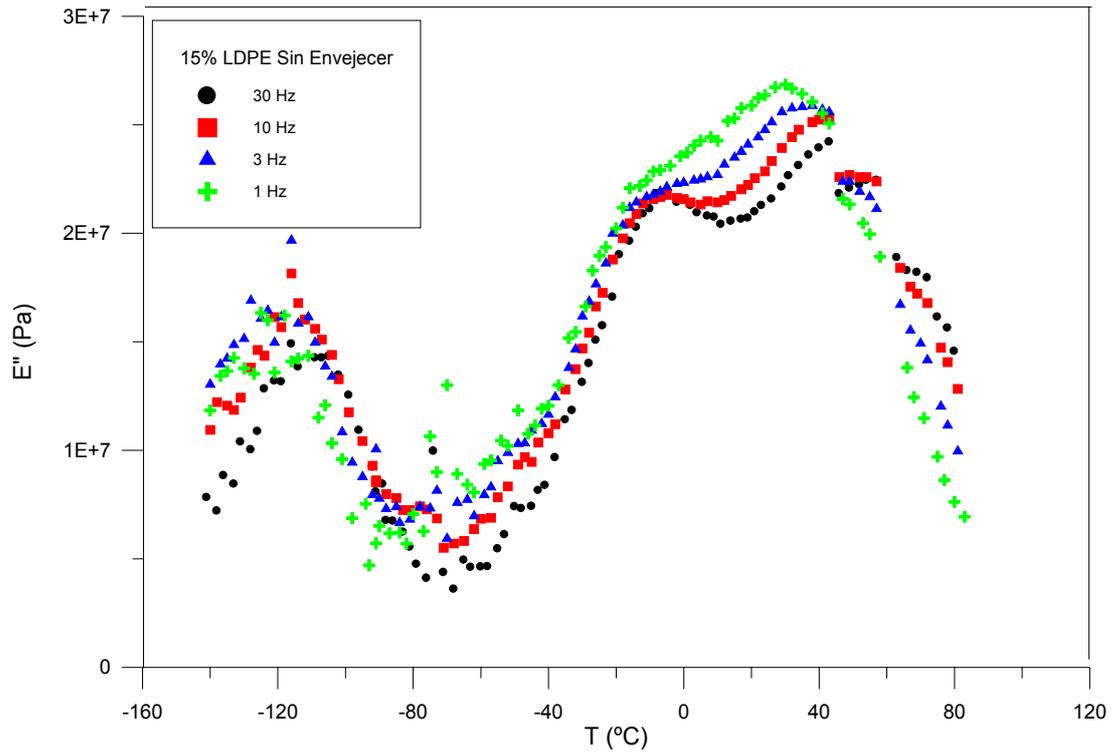


Figura 6.92 Variación de E'' con la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 Hz para films de 600 micras de espesor.

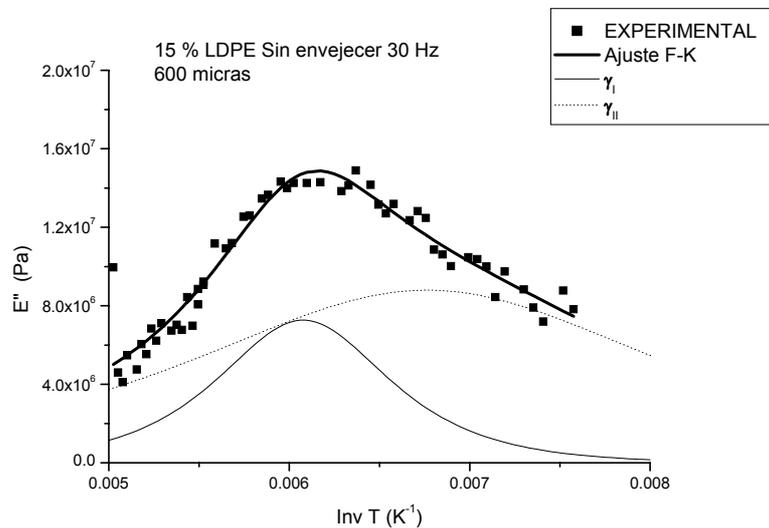


Figura 6.93 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

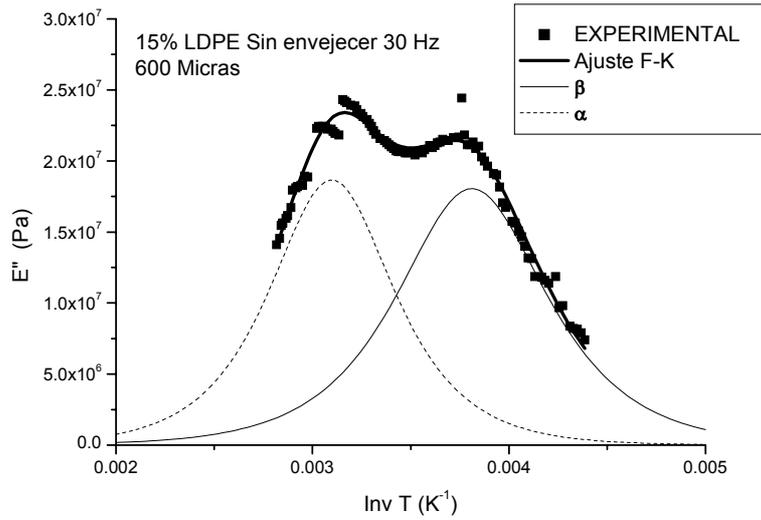


Figura 6.94 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE sin degradar a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

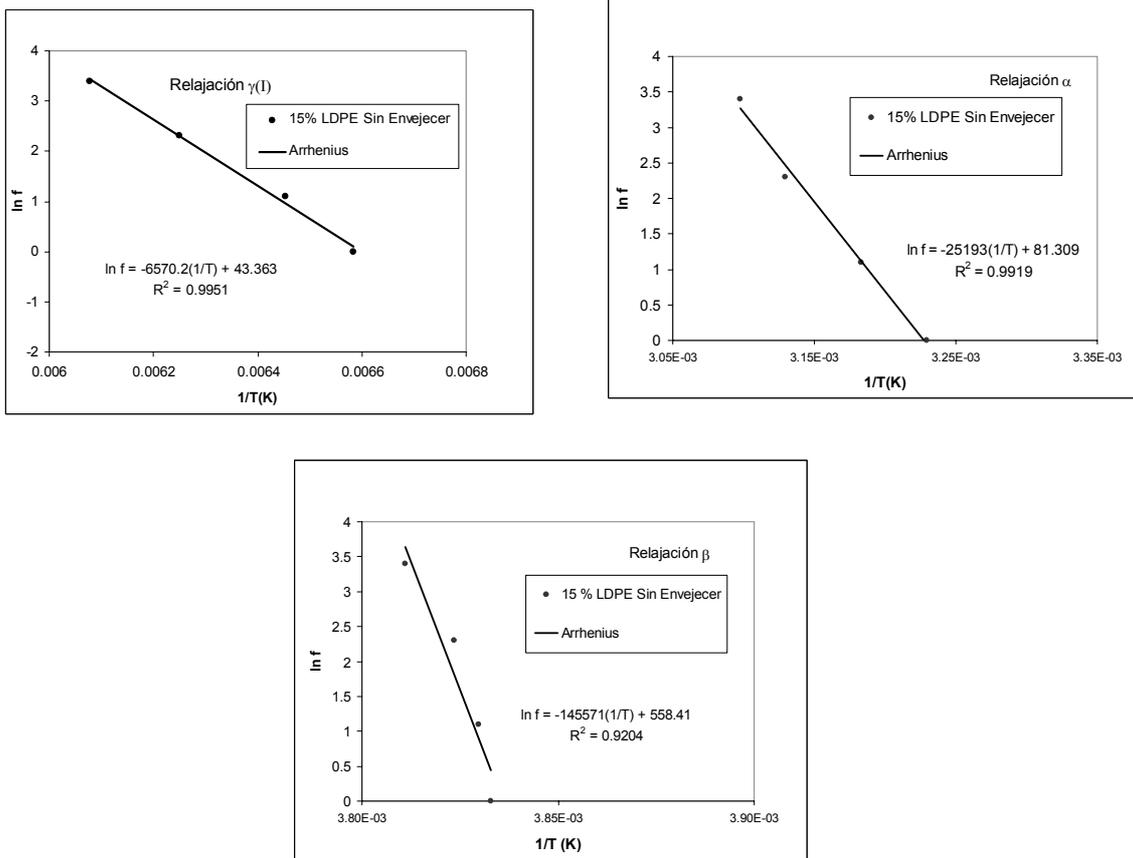


Figura 6.95 . Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ , del 15 % LDPE sin degradar. Ajuste a la ecuación de Arrhenius

Tabla 6.37 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 15 % LDPE sin degradar en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	1,8	2948	262,4	0,02
10	1,9	2529	261,6	0,02
3	1,9	2425	261,1	0,02
1	2,0	2429	260,9	0,02
Relajación α				
30	1,9	3551	322,8	0,14
10	1,8	3920	319,6	0,16
3	1,8	4263	314,2	0,17
1	1,7	4632	309,6	0,18
Relajación γ				
30	0,7	2357	164,6	0,36
10	0,8	2290	160,0	0,35
3	1,6	1337	154,9	0,20
1	1,5	1333	151,9	0,20

Tabla 6.38 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 15% LDPE sin degradar para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	
α	50,1
γ	13,4

6.8.2 EXPUESTO 12 MESES

El espectro de relajaciones mecánicas de las blendas al 15% LDPE degradadas 12 meses se puede observar en las figuras 6.96 y 6.97.

Los resultados obtenidos indican la existencia de la relajación γ que se puede observar ciertamente difuminada, tanto en la figura 6.96 como en la figura 6.97. Los valores obtenidos para esta relajación han sido un poco dispersos pero la caracterización se ha realizado correctamente, suponiendo en todos los casos que existe la contribución de una relajación γ_I y otra sobrepuesta γ_{II} (figura 6.98) como mejor respuesta. El valor de la energía de activación obtenido para γ_I es excesivamente alto y no es admisible.

LA zona de relajación α y β si que se ha caracterizado con una única relajación β y dos relajaciones α_I y α_{II} (figura 6.99). Aplicando el método de deconvolución y ajustando a Fuoss y Kirkwood se han obtenido los parámetros para estas relajaciones tal como se indican en la tabla 6.39. La energía de activación aparente ha sido calculada a partir de la ecuación de Arrhenius (figura 6.100 y tabla 6.40).

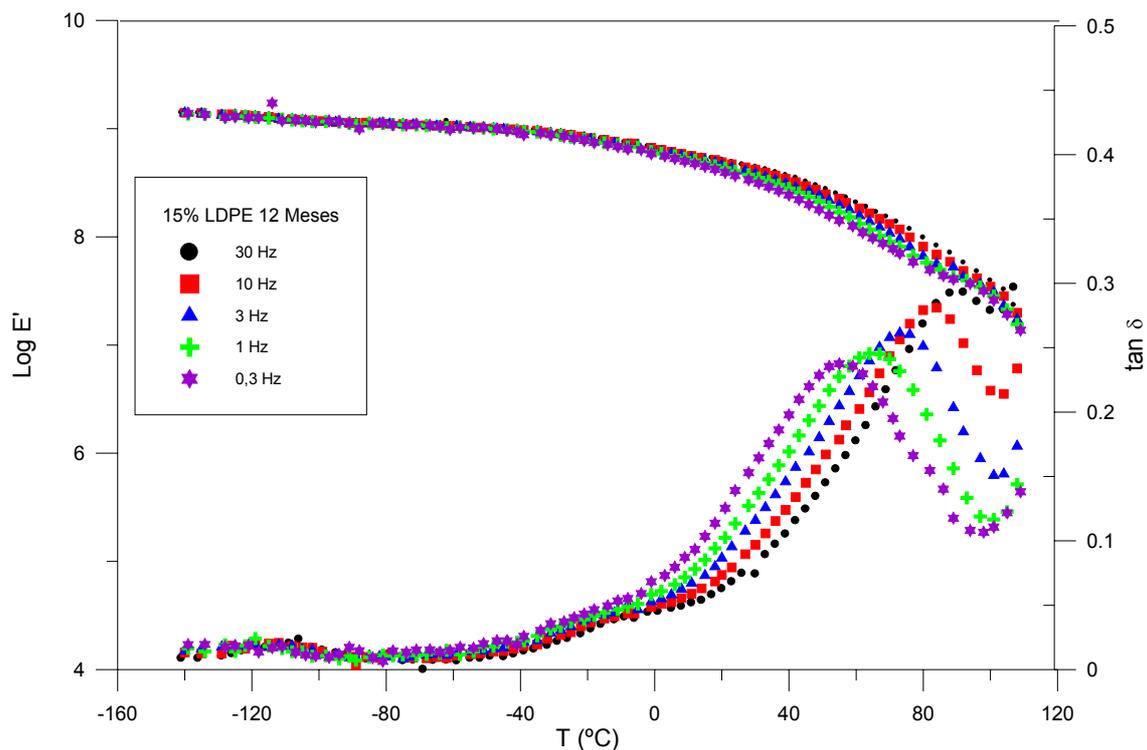


Figura 6.96 Variación de E' y $\tan \delta$ con la temperatura en el 15% LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

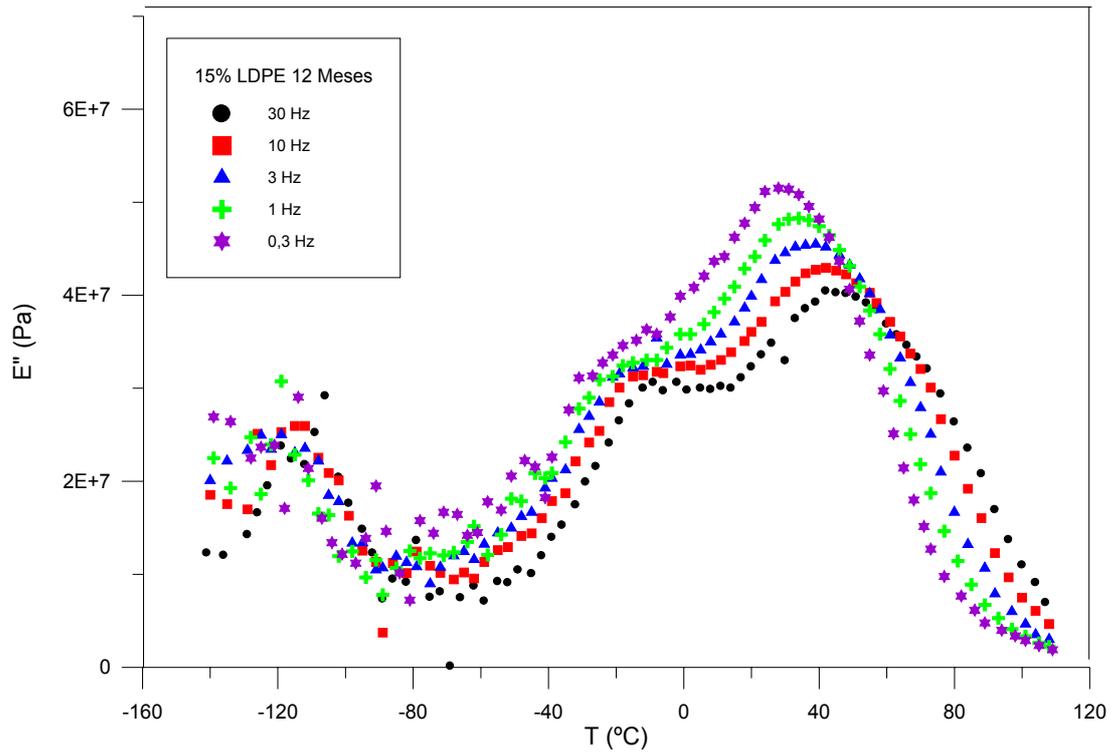


Figura 6.97 Variación de E'' con la temperatura en el 15%LDPE 12 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

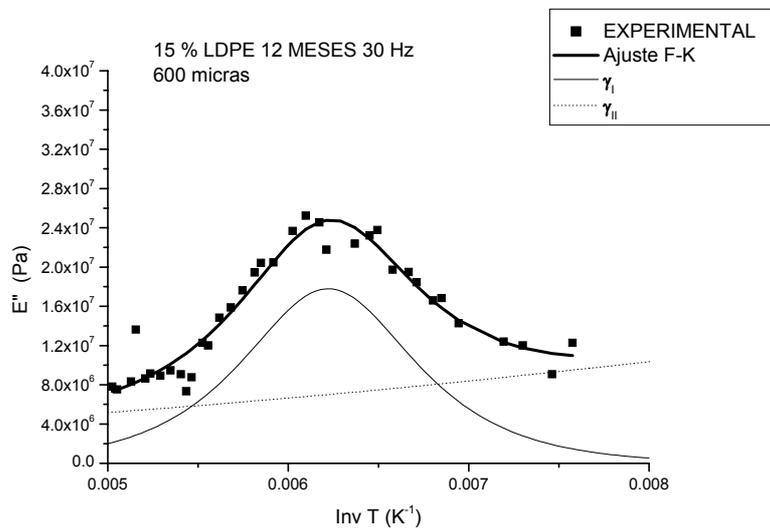


Figura 6.98 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

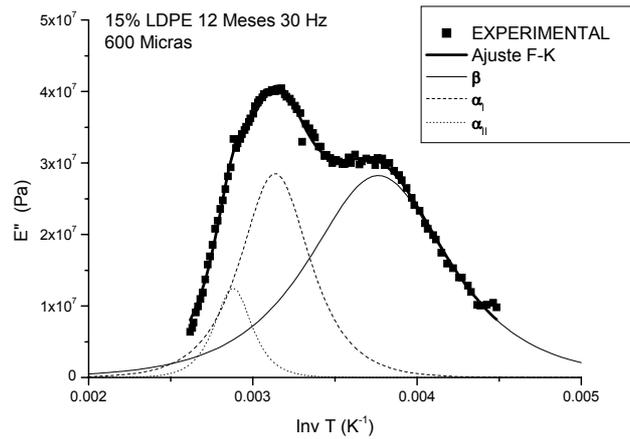


Figura 6.99 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE 12 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood.

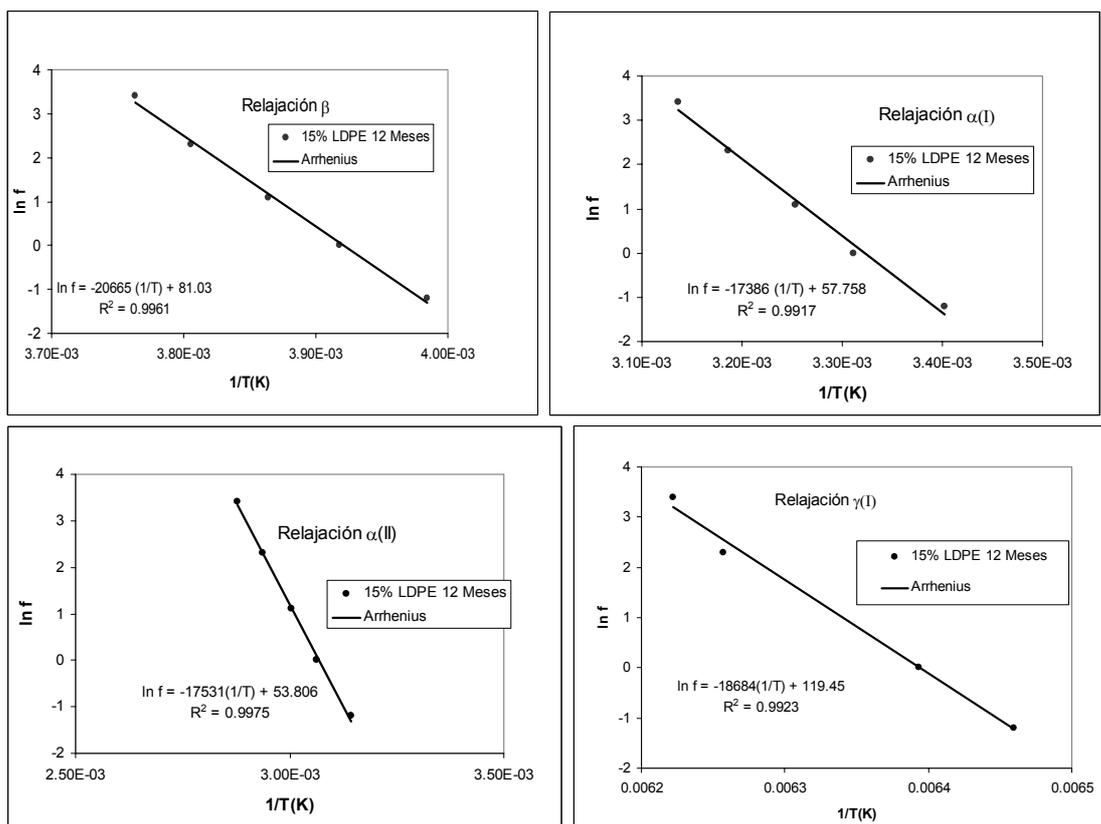


Figura 6.100 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α y β , del 15% LDPE 12 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.39 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 15% LDPE 12 Meses en films de 600 micras.

F (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	M
Relajación β_{II}				
30	2,8	2674	265,7	0,13
10	3,0	2486	262,8	0,12
3	3,1	2457	258,8	0,12
1	3,1	2466	255,3	0,12
0,3	3,1	2996	251,0	0,14
Relajación α_I				
30	2,9	5358	318,9	0,31
10	2,9	5645	313,8	0,32
3	3,0	5781	307,4	0,33
1	3,2	5643	302,0	0,32
0,3	3,3	5054	294,0	0,29
Relajación α_{II}				
30	1,3	9944	347,3	0,57
10	1,4	10068	340,5	0,57
3	1,7	9715	332,9	0,55
1	1,9	9558	326,5	0,55
0,3	2,4	7893	318,1	0,45
Relajación γ				
30	1,8	2356	160,7	0,13
10	1,8	2358	159,8	0,13
3	1,1	2203	155,5	0,12
1	0,8	3845	156,4	0,21
0,3	0,5	5327	154,8	0,29

Tabla 6.40 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 15 % LDPE 12 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	41,1
α_I	34,5
α_{II}	34,8
γ_I	

6.8.3 EXPUESTO 24 MESES

Las figuras 6.101 y 6.102 muestran los espectros de relajación mecánicas de las blendas de polietileno al 15% LDPE degradado 24 meses. En la primera figura se representan tanto el módulo de almacenamiento E' como la tangente de pérdidas $\tan\delta$ en función de la temperatura. Las zonas de relajación β y α se puede ver claramente en la representación del módulo de pérdidas E'' en función de la temperatura (figuras 6.102 y 6.103). La energía de activación obtenida para la relajación β_{II} es demasiado alta y no es admisible.

En la figura 6.104 observamos el estudio por deconvolución de la zona γ y se puede optimizar el resultado por la superposición de dos relajaciones, una clara con pico descrito en la zona analizada y otra que se sugiere necesaria pero que aparecería a temperaturas inferiores a las de trabajo. Dado que para frecuencias inferiores dicha relajación γ_{II} no tienen soporte experimental, se ha omitido de cara a la caracterización cuantitativa. En la tabla 6.41 se reflejan todos los parámetros obtenidos por el ajuste a Fuoss-Kirkwood. En la tabla 6.42 se encuentran las energías de activación obtenidas por la relación de Arrhenius a partir de las representaciones de las figura 6.105.

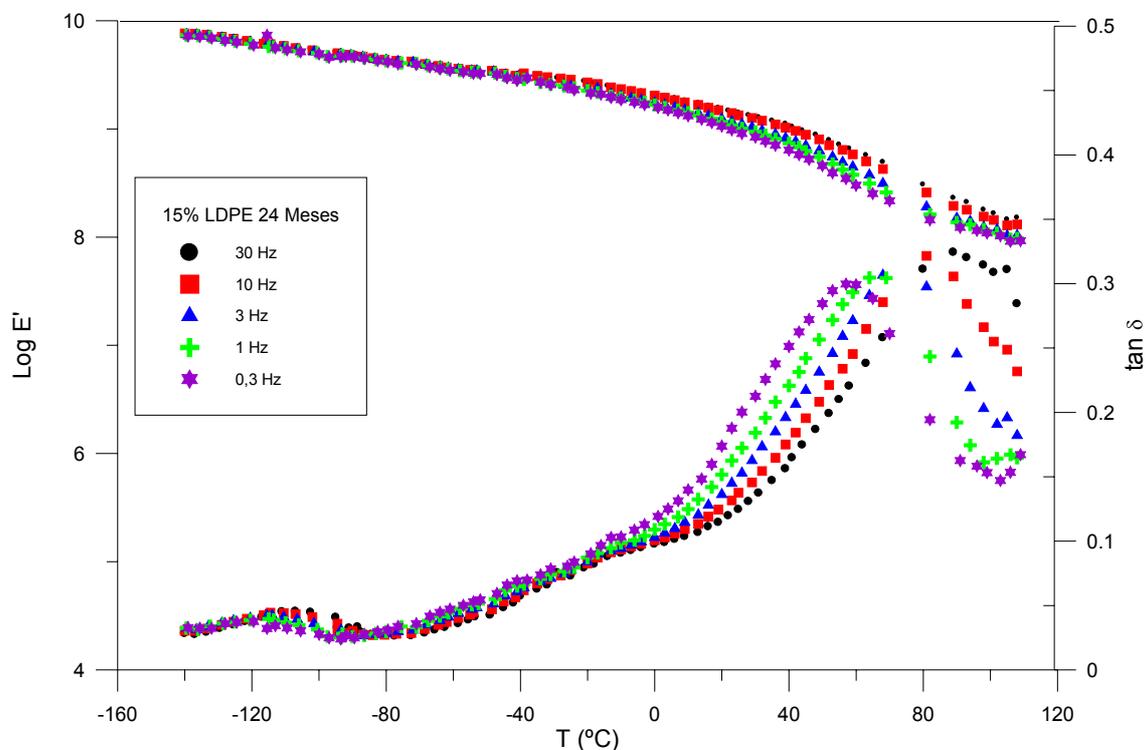


Figura 6.101 Variación de E' y $\tan\delta$ con la temperatura en el 15% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

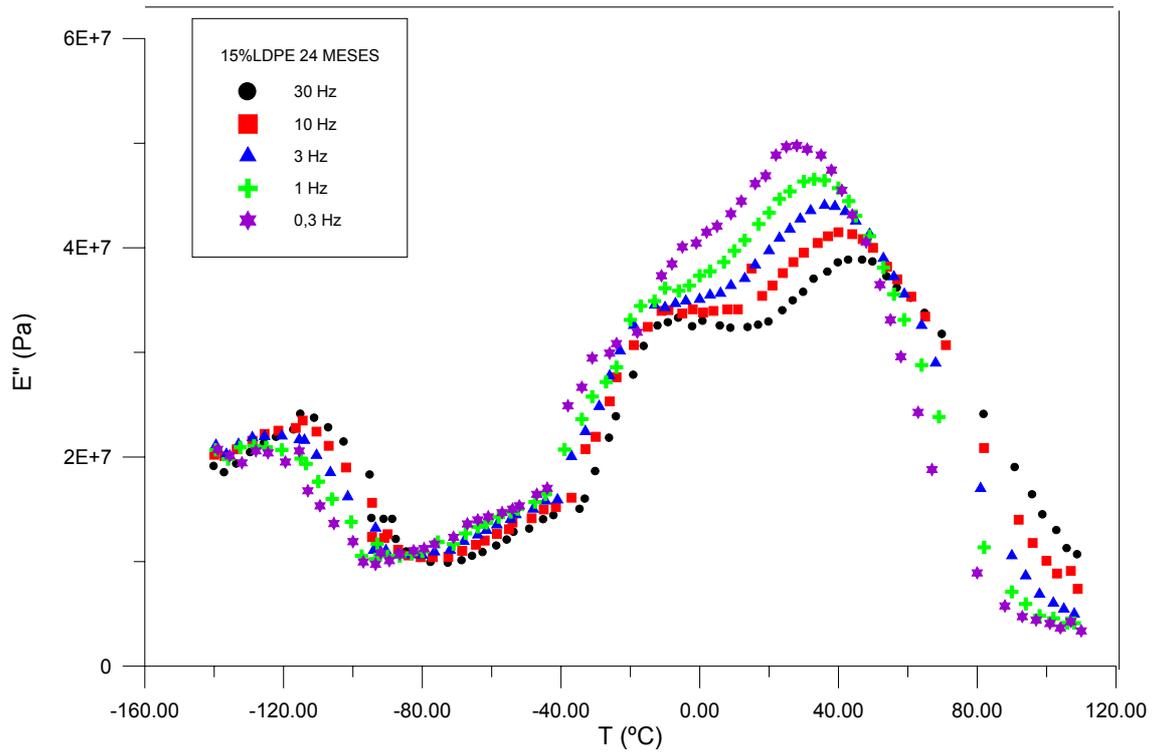


Figura 6.102 Variación de E'' con la temperatura en el 15% LDPE 24 Meses a las frecuencias de 30, 10, 3, 1 y 0,3 Hz para films de 600 micras de espesor.

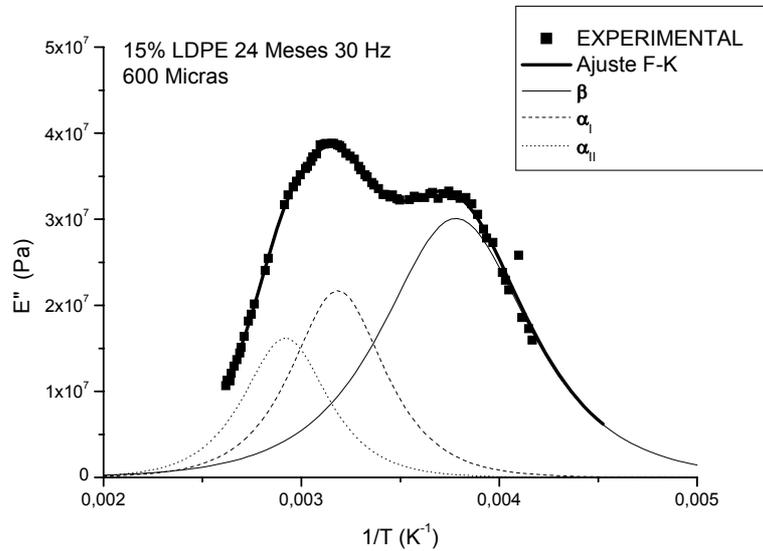


Figura 6.103 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona β y α . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

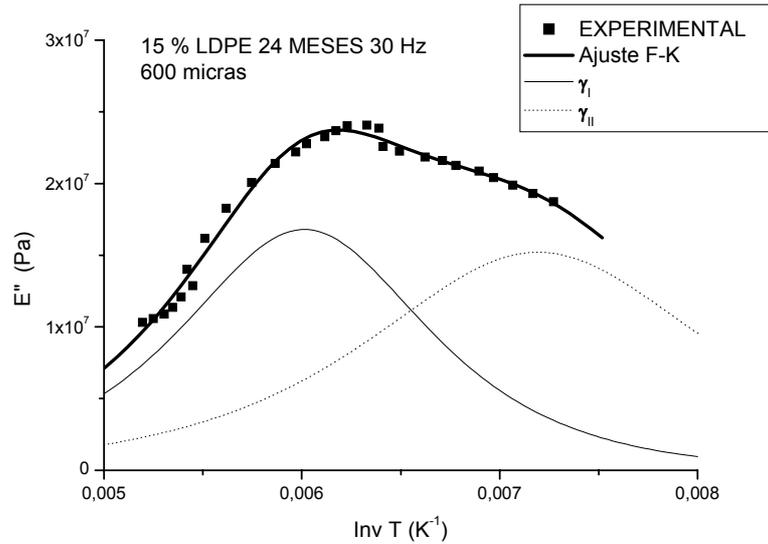


Figura 6.104 Variación de E'' con la inversa de la temperatura en el 15% LDPE 24 Meses a la frecuencia de 30 Hz. en la zona γ . Ajuste a Fuoss y Kirkwood

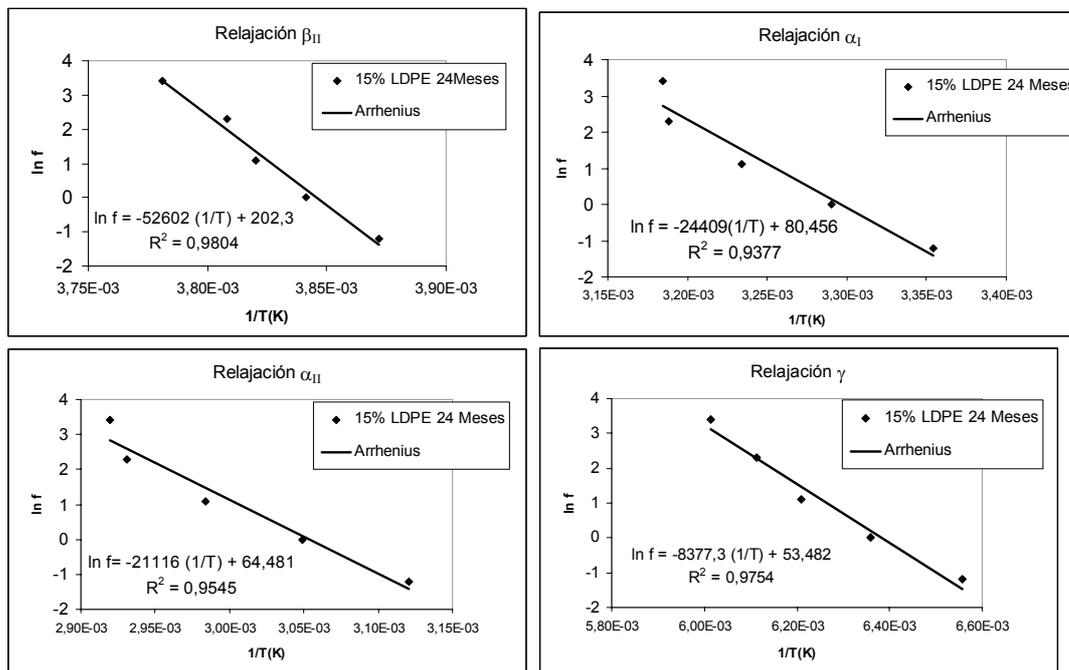


Figura 6.105 Relación de los tiempos de relajación con la temperatura en las zonas α , β y γ , del 15% LDPE 24 Meses. Ajuste a la ecuación de Arrhenius.

Tabla 6.41 Caracterización mediante el modelo de Fuoss-Kirkwood de las relajaciones obtenidas en el 15% LDPE 24 Meses en films de 600 micras.

f (Hz)	$E''_{\max} \cdot 10^{-7}$	m (Ea/R)	T_{\max} (K)	m
Relajación β_{II}				
30	3,0	3060	264,5	0,06
10	3,1	2859	262,6	0,05
3	3,2	2670	261,8	0,05
1	3,3	2738	260,3	0,05
0,3	3,3	2636	258,3	0,05
Relajación α_I				
30	2,2	4826	314,0	0,20
10	2,9	4792	313,7	0,20
3	3,0	5342	309,2	0,22
1	3,0	5490	303,9	0,22
0,3	2,9	5445	298,1	0,22
Relajación α_{II}				
30	1,6	5356	342,5	0,25
10	1,2	8321	341,2	0,39
3	1,3	9810	335,1	0,46
1	1,5	9004	328,0	0,42
0,3	1,8	8779	320,5	0,42
Relajación γ_I				
30	1,7	1790	166,3	0,21
10	1,1	1803	163,6	0,22
3	0,5	2397	161,1	0,29
1	0,2	4100	157,2	0,49
0,3	0,7	2531	152,5	0,30

Tabla 6.42 Energías de activación aparentes E_a estimadas para las relajaciones del 15% LDPE 24 Meses para films de 600 micras de espesor.

Relajación	Energías de activación (kcal/mol)
β_{II}	
α_I	48,5
α_{II}	42,0
γ_I	16,6

7 CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado, mediante distintas técnicas de Análisis Térmico, el efecto de la degradación ambiental o weathering sobre polietilenos comerciales de baja densidad (LDPE), lineal de baja densidad (LLDPE) y blendas de ambos componentes en proporciones 15%, 32%, 50%, 68% y 85% en LDPE estabilizados con un protector ultravioleta comercial, Chimassorb 119. Las blendas de LDPE/LLDPE se emplean para fabricar cubiertas de invernaderos. Para la preparación de los films se siguió el protocolo de fabricación industrial.

□ El análisis calorimétrico se ha realizado determinando los siguientes parámetros calorimétricos: la temperatura de los máximos de las endotermas de fusión, el índice de cristalinidad o contenido cristalino total y la distribución de espesores lamelares de los films de 200 micras de espesor.

◆ Del análisis de los films sin degradar se concluye:

1. Los films de LDPE presentan una ancha pero única endoterma de fusión cuya temperatura máxima está alrededor de 107°C

2. Los films de LLDPE exhiben un proceso de fusión multietapas, cuyas temperaturas oscilan alrededor de dos máximos. Uno a temperaturas más altas ($\approx 121^\circ\text{C}$) asociado a la fusión de las lamelas que contienen poca o ninguna ramificación y por tanto con mayor espesor lamelar. El otro pico, mucho más distribuido, cuya temperatura de fusión es menor ($\approx 108^\circ\text{C} \div 110^\circ\text{C}$) que se atribuye a la fusión de las lamelas que contienen incorporadas cadenas ramificadas y por tanto con menor espesor lamelar.

3. Los films preparados con blendas de LDPE/LLDPE se caracterizan por presentar múltiples endotermas de fusión cuyas temperaturas oscilan alrededor de los picos de fusión del LLDPE ($\approx 121^\circ\text{C}$) y LDPE ($\approx 107^\circ\text{C}$). Este segundo pico asociado al LDPE se presenta en los dominios del pico de fusión de bajas temperaturas del LLDPE lo que dificulta identificar y discernir la contribución de cada componente a la formación de las lamelas.

4. La temperatura de fusión del pico asociado al LLDPE en las blendas apenas se modifica con la proporción de LDPE presente en la blanda, lo que indica en la formación de este agregado cristalino no intervienen las cadenas de LDPE, es decir se forma fundamentalmente a partir de las cadenas más largas y menos ramificadas del LLDPE.

5. Se observa una limitada miscibilidad del componente LDPE en las cadenas de LLDPE porque el índice de cristalinidad total en las blendas del 50%, 68% y 85% LDPE es mayor que el predicho por una ley de aditividad. Este resultado indica que las cadenas ya cristalizadas de LLDPE actúan de agentes nucleantes y aumentan la cristalinidad total de las blendas

6. La temperatura de fusión del pico asociado al LDPE/LLDPE en las blendas se modifica con la proporción de LLDPE presente en la blenda, lo que confirma la contribución de cada componente a la endoterma de fusión. Sin embargo excepto para la blenda de composición 50% LDPE, las temperaturas de fusión de las otras blendas no siguen una ley de aditividad y sus comportamientos son antagónicos, debido a mayor influencia del componente que se encuentra en mayor proporción.

7. La distribución de espesores lamelares obtenida para las blendas no sigue una ley de aditividad. La distribución lamelar no presenta una segregación de agregados cristalinos claramente definida, sino una evolución suave entre los distintos espesores lamelares más probables.

◆ Por otra parte al comparar los resultados calorimétricos de los films sometidos a degradación ambiental o weathering y los films sin degradar se puede concluir:

8. Los parámetros elegidos para analizar los resultados calorimétricos no presentan la misma sensibilidad para evaluar el efecto de la degradación de los films en función de tiempo de exposición. La temperatura máxima de los picos endotérmicos de fusión y el índice de cristalinidad permiten análisis cuantitativos y entre ellos el contenido cristalino manifiesta cambios cuantitativamente mayores que la temperatura de fusión. Por otra parte el estudio de la distribución de espesores lamelares permite valorar de una forma cualitativa las reestructuraciones morfológicas que se producen durante el tiempo de exposición.

9. Siguiendo la metodología propuesta por Hamid and col. para estudiar las pérdidas de propiedades mecánicas en muestras degradadas, se ha analizado la variación de los parámetros temperatura de fusión e índice de cristalinidad total frente al tiempo de exposición. Los valores obtenidos se han ajustado a ecuaciones polinómicas, en este caso de tercer grado. Estos resultados señalan que el proceso de degradación se desarrolla a distintas velocidades y por tanto se produce en varias etapas o fases como indica A.C. Albersson and col. Si bien no se aprecian variaciones cuantitativamente

importantes (excepto para las blendas de composición 15% y 32% en LDPE) para tiempos de exposición inferiores a los 24 meses. Estos resultados muestran que el protector ultravioleta, añadido a los films durante el proceso de preparación, actúa durante este tiempo de exposición (24 meses) y suaviza el efecto de la degradación ambiental.

10. La temperatura de fusión del pico asociado al LLDPE en el polietileno puro y en las blendas apenas se modifica con el tiempo de exposición, excepto la blanda de composición 32%. Estos resultados denotan la estabilidad, frente a la degradación ambiental, de los cristales con mayor espesor lamelar. La propia estructura cristalina dificulta la difusión del O₂ y por tanto la ruptura de las cadenas moleculares que forman este agregado cristalino. En el caso de la blanda de composición 32% los cambios observados señalan una degradación a mayor escala, para tiempos de exposición superiores a 24 meses.

11. La temperatura de fusión de la endoterma del LDPE puro y la endoterma asociada al LDPE/LLDPE en las blendas, sufre cuantitativamente mayores modificaciones que la endoterma asociada al LLDPE puro. Los valores de la máxima temperatura de fusión asociados a la endoterma LDPE/LLDPE aumentan o disminuyen, es decir evolucionan con el tiempo de exposición, pero lo hacen a distinta velocidad, dependiendo fundamentalmente de la composición de la blanda. En las blendas de composición 15% y 32% se observan mayores cambios que en las muestras de composición 68% y 85%. La blanda al 50% es la que sigue en cualquier caso la ley de aditividad y apenas modifica su temperatura de fusión para cualquier tiempo de exposición analizado.

12. Durante el proceso de degradación ambiental la zona cristalina sufre modificaciones siguiendo un proceso por etapas.

En la *primera etapa* se realizan reajustes moleculares en las cadenas moleculares más largas y ramificadas hasta alcanzar una morfología de equilibrio. Una tendencia general para todas las muestras es que durante esta etapa la cristalinidad primero aumenta ligeramente para después bajar. El tiempo que cada muestra emplea para recorrer esta etapa depende de su composición. Para la blanda de composición 50% en LDPE su contenido cristalino apenas se modifica con el tiempo de exposición. Las modificaciones también son muy pequeñas en los films de LLDPE. Los films de LDPE y blendas al 85% en LDPE necesitan alrededor de 16 meses para superar esta etapa. La blanda de composición 68% en LDPE necesita aproximadamente 20 meses. La blanda de composición 15% en LDPE necesita casi 12 meses. La blanda que cubre esta etapa

con mayor celeridad es la blenda de 32% en LDPE que solo necesita cerca de 5 meses de exposición.

Durante la *segunda etapa* se produce un aumento del contenido cristalino total de la muestra como consecuencia de la ruptura de las cadenas moleculares que forman la fase amorfa e interlamelar. La fase amorfa limita el crecimiento de las zonas cristalinas. La ruptura de dichas cadenas favorece los procesos de plegado y como consecuencia se observa un aumento del contenido cristalino total. Todas las muestras se encuentran en esta etapa para el tiempo de exposición estudiado, excepto la muestra de composición 32% que la cubre en 21 meses de exposición. Las otras blendas siguen el siguiente aumento del contenido cristalino total a los 31 meses de exposición.

$$50\% < \text{LLDPE} < \text{LDPE} < 68\% < 85\% < 15\%$$

La *tercera etapa* se produce cuando el proceso de degradación está muy avanzado y se asocia al desmoronamiento de la estructura cristalina del polímero. Solo la blenda de composición 32% inicia esta etapa a partir de los 21 meses de exposición. Las otras blendas no han iniciado esta etapa antes de los 31 meses de exposición.

13. Las reorganizaciones y ajusten moleculares, descritos durante la primera etapa del proceso de degradación ambiental, quedan reflejados al analizar la distribución de espesores lamelares. Las muestras con bajo contenido en LDPE modifican significativamente su distribución lamelar y se observan segregados de cristalitas con distintos espesores a medida que aumenta el tiempo de exposición. Sin embargo las muestras con porcentajes superiores modifican su distribución pero no se producen segregados cristalinos. La blenda de composición 50% en LDPE mantiene su distribución original a lo largo de todo el tiempo de exposición pero se observan algunos reajustes que los otros parámetros morfológicos no permiten detectar.

□ Del Análisis Termogravimétrico realizado se extraen las siguientes conclusiones

14. La temperatura a la que el LLDPE, LDPE y sus blendas presentan la máxima velocidad de termodegradación está comprendida entre 459 °C – 465 °C. Las diferencias encontradas no están relacionadas directamente con la composición. Sin embargo, para las muestras expuestas a la degradación ambiental, la temperatura del pico es ligeramente superior.

15. El *porcentaje* de residuo en todas las muestras sin degradar es inferior al 2%. Dicho porcentaje aumenta hasta un 3% al aumentar el tiempo de exposición.

16. El estudio de las energías de activación se ha realizado mediante el método integral de Reich-Levi y el método diferencial de Hirata. El método diferencial permite discernir claramente dos etapas en el proceso de degradación

La primera etapa se produce a temperaturas más bajas (350-420°C) y su energía de activación está alrededor de 50-60 kcal/mol. El tiempo de degradación ambiental no afecta a todas las mezclas por igual:

- Para las blendas con menor porcentaje de LDPE, la energía de activación disminuye.
- Para blendas con mayor porcentaje de LDPE la energía de activación aumenta.
- Para la blenda del 50% de LDPE la energía de activación no se modifica.

Los puntos de ramificación de la cadena principal son puntos preferenciales para el inicio de esta primera etapa de termodegradación. La formación de peróxidos durante el proceso de degradación ambiental favorece la termodegradación.

La segunda etapa se produce inmediatamente después de la primera (420-470°C) y presenta una energía de activación más alta, (90-100 kcal/mol). La energía de activación de la segunda etapa disminuye continuamente al aumentar el porcentaje de LDPE. Esta tendencia no cambia con el tiempo de degradación ambiental. Durante esta etapa se produce la termodegradación de la cadena principal que no se ha visto afectada por la fotooxidación y por tanto, esta energía de activación no estaría ligada al proceso de ruptura inicial de cadenas que produce la degradación ambiental o “weathering”.

17. Los productos volátiles que se detectaron mediante la Espectrometría de masas consisten en diferentes fracciones de hidrocarburos, además de hidrógeno, carbono, agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Esto indica que el proceso de despolimerización no es significativo porque no se detecta gran cantidad de monómero. Las reacciones dominantes son las de transferencia intramolecular.

□ El análisis termo-mecánico-dinámico se ha realizado determinado el espectro de relajaciones mecánicas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el módulo de almacenamiento E' y el módulo de pérdidas E'' . Dichos espectros muestran las tres zonas de relajación complejas características de este tipo de poliolefinas, denominadas α , β y γ en orden decreciente de temperaturas. Para resolver la complejidad de estas

zonas de relajación se ha aplicado el método de deconvolución de Charlesworth y se han ajustado todas las relajaciones al modelo fenomenológico de Fuoss-Kirwood.

18. La representación del módulo de almacenamiento frente a la temperatura indica que tanto los films de polietilenos puros LDPE y LLDPE como las blendas tienen un comportamiento similar. De $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ disminuye en módulo de almacenamiento de forma continua de ($\log E' \approx 9.5$ a 9.2). Alrededor de -40°C y hasta 40°C se produce la disminución mucho más brusca ($\log E' \approx 9.2$ a 8). A partir de 40°C el módulo aumenta de forma anómala, debido a la geometría de la propia probeta. El espesor de los films (200 micras) es demasiado bajo y excede los límites de funcionamiento óptimo del equipo.

19. La degradación no produce variaciones significativas en las representaciones del módulo de almacenamiento frente a la temperatura. Dichas representaciones siguen teniendo las mismas zonas representativas descritas en el apartado anterior, tanto en los films de polietilenos puros LDPE y LLDPE como en las blendas. La tendencia observada es coherente con los resultados calorimétricos. El módulo aumenta ligeramente con el tiempo de exposición (etapas 1 y 2 descritas en los resultados calorimétricos) disminuyendo para tiempos mayores (etapa 3). El valor más alto del módulo de almacenamiento se obtiene:

- En la blanda del 50% LDPE a los 24 meses
- En el LDPE, LLDPE, y las blendas de composición 68% LDPE y 15% LDPE a los 20 meses.
- En las blendas de composición 85% LDPE y 32% LDPE a los 16 meses.

El contenido cristalino de la blanda de composición 50% LDPE aumenta más lentamente que el resto de blendas y por tanto también aumentará su módulo de almacenamiento más lentamente. Por otra parte la blanda de 32% LDPE presenta una disminución del contenido cristalino muy significativo a partir de los 21 meses de exposición, lo cual justifica que el valor del módulo de almacenamiento sea también mucho más bajo que el resto de blendas a los 24 meses de degradación.

20. La zona de relajación γ , estudiada en términos del módulo de pérdidas, se intuye que puede estar formada por al menos dos relajaciones solapadas. La relajación a más bajas temperaturas ($\approx -140^{\circ}\text{C}$) no se ha determinado con precisión porque no se dispone de resultados experimentales a tales temperaturas. Se presenta como un codo de la relajación más prominente, que en este estudio se ha denominado como relajación γ . Esta se observa alrededor de ($\approx -129^{\circ}\text{C}$) para los films de LDPE sin degradar y alrededor de ($\approx -120^{\circ}\text{C}$) para los films de LLDPE sin degradar. La temperatura del

máximo de la relajación γ para las blendas sin degradar no sigue una ley de mezclas excepto para la blanda 32% LDPE, en todos los demás films las temperaturas son superiores a lo que indica una ley de mezcla.

21. La degradación ambiental modifica las temperaturas a las que se presenta la relajación γ . Por tanto si esta relajación se asocia a movimientos de las cadenas moleculares que forman la fase amorfa estas modificaciones confirmarían los cambios producidos por efecto de la degradación. Aunque en cualquier caso se mantiene la tendencia que las temperaturas a las que se presenta el pico de relajación γ de las blendas son superiores a las que señala una ley de composición ideal.

22. La zona de relajación β estudiada en términos del módulo de pérdidas, es una zona de relajación muy compleja que se puede separar en dos o incluso, en algunos casos, a tres relajaciones superpuestas. El LDPE puro sin degradar presenta una única relajación β alrededor de ($\approx -20^\circ\text{C}$) que se le ha asignado el símbolo de β_{II} . El LLDPE puro sin degradar presenta una zona de relajación compleja que se ha separado en dos relajaciones, una relajación β alrededor de ($\approx -20^\circ\text{C}$) como en el caso del LDPE, que también se le ha asignado el símbolo de β_{II} y otra relajación β comprendida entre ($-60^\circ\text{C} \div -50^\circ\text{C}$) que se le ha asignado el símbolo de β_{III} . Las blendas presentan como relajación prominente la relajación β_{II} y una pequeña relajación β_{III} cuya intensidad no se puede establecer que dependa exclusivamente del contenido en LLDPE.

23. La zona de relajación β , estudiada también en términos del módulo de pérdidas, sufre diferentes modificaciones según el grado de degradación.

El cambio más significativo es la presencia de una nueva relajación que se le ha asignado el símbolo de β_I que se presenta a temperaturas más bajas que las relajaciones β_{II} y β_{III} ($-85^\circ\text{C} \div -70^\circ\text{C}$) y que evoluciona con el tiempo de exposición incluso llega a desaparecer. Todas las blendas presentan una evolución común pero en escalas de tiempo distintas.

En el LDPE aparece a los 12 meses (figura 5.140).

En el LLDPE, 15% LDPE y 85% LDPE aparece a los 16 meses (figura 5.143) y además en el 15% LDPE se modifica significativamente toda la zona β .

En el 32% LDPE aparece a los 20 meses (figura 5.146) pero se modifica significativamente toda la zona de relajación β , de modo que la relajación β_I es la más prominente.

En el 65% LDPE y 50% LDPE aparece a los 24 meses (figura 5.149)

24. La relajación β_{II} se observa alrededor de ($\approx -20^\circ\text{C}$) tanto en el LDPE, en el LLDPE como en todas las blendas degradadas y su posición en el eje de temperaturas apenas se modifica durante todo el tiempo de exposición. Sin embargo la altura del pico de esta relajación aumenta y disminuye durante el tiempo de exposición. Todos los films alcanzan el valor máximo a los 20 meses de exposición excepto el LDPE que lo alcanza a los 24 meses y la blanda de composición 32% en LDPE que lo alcanza a los 12 meses de exposición. El LDPE, el LLDPE y las blendas de composición 15% LDPE y 32% LDPE presentan en general menores valores de E'' máximo que otras blendas. El orden de menor a mayor es

LDPE ($E''_{\text{max}} \approx 11 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) < LLDPE ($E''_{\text{max}} \approx 14 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) < 32% LDPE ($E''_{\text{max}} \approx 15 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) < 15% LDPE ($E''_{\text{max}} \approx 18 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) < 85% LDPE ($E''_{\text{max}} \approx 20 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) < 68% LDPE ($E''_{\text{max}} \approx 23 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) < 50% LDPE ($E''_{\text{max}} \approx 27 \cdot 10^7 \text{ Pa}$)

25. La zona de relajación α que es prominente en términos de $\tan\delta$, sin embargo se debe caracterizar en términos del módulo de pérdidas y por tanto se encuentra solapada a la zona de relajación β . Se trata también de una de relajación muy compleja que se puede separar en una o dos relajaciones superpuestas, dependiendo de la composición del film. El LDPE puro sin degradar presenta una única relajación α alrededor de ($\approx 45^\circ\text{C}$) que se le ha asignado el símbolo de α_I . El LLDPE puro sin degradar presenta una zona de relajación compleja que se ha separado en dos relajaciones, una relajación comprendida ($20^\circ\text{C} \div 30^\circ\text{C}$) que se le ha asignado el símbolo de α_I y otra relajación α comprendida entre ($50^\circ\text{C} \div 60^\circ\text{C}$) que se le ha asignado el símbolo de α_{II} . Las blendas presentan una zona de relajación α todavía más compleja que en la que resulta prácticamente imposible discernir si el fenómeno de relajación observado corresponde a las cadenas moleculares del LDPE o LLDPE.

A la complejidad de esta zona de relajación se une el hecho que a partir de 40°C el módulo de almacenamiento aumenta de forma anómala. Por lo tanto esta zona se ha ajustado a una o dos relajaciones siguiendo el criterio para obtener el valor óptimo en el método de regresión. Se observa que los valores de las temperaturas de los máximos oscilan según el tiempo de degradación. Se intuyen las modificaciones que las degradación imponen sobre esta zona de relajación, sin embargo no se ha intentado establecer ninguna correlación. Este estudio de las zonas de relajación α y β se realizó sobre los films de 600 micras. Como el espesor de los films no es el mismo, el efecto total de la degradación tampoco es el mismo para un mismo tiempo de exposición, pero

permite estudiar de forma cuantitativa la evolución del proceso de degradación en una escala de tiempos distinta.

26. La zona de relajación γ se ha caracterizado determinando el parámetro de Fuoss-Kirwood, cuyos valores oscilan entre (0.15 \div 0.20). Aunque para algunas blendas y determinadas frecuencias se obtienen valores demasiado altos resultado de la dificultad de obtener resultados experimentales suficientemente precisos. Se ha determinado la energía de activación aparente, cuyos valores están comprendidos entre (11 \div 20 Kcal/mol). Se ha observado que, en general, las energías de activación aparentes inicialmente aumentan con el tiempo de degradación para después disminuir, pero no se ha podido establecer una clara relación entre dichos valores, la composición de la blenda y el tiempo de exposición.

27. La zona de relajación β estudiada en términos del módulo de pérdidas en los films de 600 micras está formada por una relajación prominente que se ha denominado β_{II} , unida a la relajación α_I . La altura relativa entre ambas relajaciones depende de la composición de la blenda. Para el LDPE y las blendas de composición 85% LDPE y 65% LDPE la altura relativa de la relajación β_{II} *es mayor* que la altura de la relajación α_I . Esta relación se mantiene o magnifica con el tiempo de degradación. Sin embargo para el LLDPE y las blendas de composición 50% LDPE, 32% LDPE y 15% LDPE la altura relativa de la relajación β_{II} *es menor* que la altura de la relajación α_I . Esta relación también se mantiene o magnifica con el tiempo de degradación para las blendas de composición 50% LDPE y 15% LDPE pero se invierte para la blenda de composición 32% LDPE, lo que demuestra el efecto de la degradación sobre las cadenas moleculares que dan origen a estas zonas de relajación.

28. Todas las blendas presentan la relajación β_{II} . Esta relajación se ha caracterizado determinando el parámetro de Fuoss-Kirwood, cuyo valor está alrededor de 0.12. Se ha determinado su energía de activación aparente y sus valores están comprendidos entre (50 \div 65 Kcal/mol).

Se ha observado que la energía de activación aparente aumenta con el tiempo de degradación. Los valores la energía de activación aparente para la blenda de composición 32% en LDPE a los 12 meses de exposición es más alta que para los 24 meses lo que demuestra la degradación de esta blenda.

En aquellas blendas que acusan más el efecto de la degradación y aparece la relajación β_I , el parámetro de Fuoss-Kirwood de la relajación β_{II} disminuye hasta valores comprendidos entre (0.05 \div 0.07) y la energía de activación aparente aumenta hasta alcanzar valores muy altos 127 Kcal/mol. Valores tan elevados para la relajación β_{II} se

han descrito para polietilenos degradados con radiación γ o tratados con ácidos y han conducido a otros autores como R.Boyd a asociar dicha relajación con la transición vítrea. Los valores del parámetro de Fuoss-Kirwood para la relajación β_{II} vuelven a su valor original de 0.12 cuando la relajación β_I desaparece.

29. El polietileno LLDPE y las blendas de composición 85% LDPE, 68% LDPE, 32% LDPE y 15% LDPE se ha observado y caracterizado la relajación β_I asociada al proceso de degradación. El valor del parámetro de Fuoss-Kirwood es de 0.12 similar al asignado a la relajación β_{II} . Sin embargo la energía de activación aparente calculada para esta relajación es mucho más baja al estar comprendida entre (22÷26 Kcal/mol). Estos resultados indican la distinta naturaleza de las dos relajaciones β . La relajación β_I se asociará a los movimientos moleculares de las cadenas de moléculas que han sufrido algún tipo de ruptura y todavía no se han plegado, mientras que la relajación β_{II} estará asociada a los movimientos moleculares de las cadenas que forman la interfase. Como esta fase está atenazada por la zona cristalina y necesita mucha energía de activación, si bien estos movimientos son los precursores de las relajaciones de la zona α asociadas a movimientos de las cadenas moleculares que forman la fase cristalina.

30. La zona de relajación α en términos del módulo de pérdidas está formada por dos relajaciones, la relajación α_I junto a la relajación β_{II} y la relajación α_{II} que se presenta como un codo unido a la relajación α_I .

La relajación α_{II} se caracteriza por un parámetro de Fuoss-Kirwood cuyos valores están comprendidos entre (0.60÷0.70) y una energía de activación aparente comprendida entre (40÷45 Kcal/mol). No se ha podido establecer una clara relación entre las diferencias observadas en dichos valores, la composición de la blenda y el tiempo de exposición.

La relajación α_I se caracteriza por un parámetro de Fuoss-Kirwood cuyos valores están comprendidos entre (0.30÷0.37) y una energía de activación aparente comprendida entre (35÷45 Kcal/mol). Se observa que la energía de activación aparente aumenta con el grado de degradación y el parámetro de Fuoss-Kirwood presenta valores anómalos para alguna de las frecuencias estudiadas. Este resultado pone de manifiesto la dificultad de separar las relajaciones β_{II} , α_{II} y α_I , lo cual dificulta su correcta caracterización.

31. Las técnicas de Análisis Térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido, Termogravimetría y Análisis Termo-Mecánico-Dinámico utilizadas en esta tesis doctoral han demostrado ser útiles y complementarias para el estudio de la degradación ambiental sobre films de poliolefinas.

□ Respecto a la influencia del HALS introducido

32. Se ha demostrado que el aditivo fotoestabilizante añadido durante el procesado de los films actúa durante los dos primeros años de exposición, puesto que los films no sufren una pérdida total de sus propiedades mecánicas hasta los 31 meses de exposición. Ahora bien los films preparados con blendas de composiciones en LDPE comprendidas entre 15-35% se degradarán en tiempos de exposición menores. Los films preparados con blendas de composiciones de LDPE superiores al 60% se degradarán en tiempos de exposición más largos. Los films preparados con blendas con composiciones cercanas al 50% en LDPE son las más estables frente a la degradación ambiental.

Por todo ello se puede concluir que las mezclas al 50% en LDPE son las más adecuadas para la fabricación de cubiertas de invernaderos.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] Brit. Pat.471,590 (Sept. 6, 1937) E. W. Fawcett, R.O. Gibson, M.H. Perrin, J.G. Paton and E.G. Williams (to Imperial Chemical Industries, Ltd.)
- [2] K. Ziegler, *Kunststoffe* 45, 506 (1955)
- [3] Belg. Pat. 533,362 (May 5, 1955) K. Ziegler.
- [4] Chem. Eng. News 55, 21 (Nov21, 1977); Chem. Eng. 84, 111 (Nov 21,1977)
- [5] U.S. Pat. 4,011,382 (E.P. Appl. 11-308) (Mar 8, 1977), I.J. Levine and F.J. Karol (to Union Carbide Corp.).
- [6] N.Platzer, Proceedings IUPAC, 28th Macromolecular Symposium, Amherst, Mass., July 12-16, 1982, IUPAC, Oxford, UK, 1982, p.221.
- [7] L.I. Chriswell, Chem. Eng. Prog. 79, 84 (1983)
- [8] R.Hoseman, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North Holland: Amsterdam, 1962.
- [9] C.W. Bunn, Fibres from synthetic polymers, R. Hill Elsevier: Amsterdam, 1953.
- [10] B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 1, 388, Academic Press: New York, 1973.
- [11] Basset D.C. "Principles of Polymer Morphology" Cambridge University Press (1981)
- [12] A. Keller, *Phil Mag.*, 2, 1171 (1957).
- [13] A. Keller, *Makromol Chem.*, 34,1 (1957).
- [14] A. Keller, *J. Polym. Sci.*, 39, 151 (1959).
- [15] A. Keller, Grow and perfection of crystals, R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, Wiley Interscience: Chichester, 1958.
- [16] H.D. Keith, Phys. and Chem. of the Organic Solid State. Chichester. Wiley Intersciencie. (1963)
- [17] Y. Sato; T. Yashiro, *J. Appl. Polym. Sci* 22, 2141 (1978).
- [18] R.H. Boyd; S.M. Breitling, *Macromolecules* 7, 855 (1974).
- [19] R.H. Ashcraft; R.H. Boyd, *J. Polym. Phys.* ed. 14, 2153 (1976).
- [20] R.H. Boyd, *Polymer* 26, 323 (1985).
- [21] Y. Sato, *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 27 (1981).
- [22] Y. Sato, *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 649 (1982).
- [23] J.D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, *J. Polym. Sci. C.14*, 173 (1966).
- [24] K.H. Illers, *Koll. Z.Z. Polym. Sci.* 251, 394, (1973).
- [25] K.H. Illers, *Coll. Polym. Sci.* 252, 1 (1974).

- [26] K.H. Illers, *Koll. Z.Z. Polym.* 231, 622 (1969).
- [27] M. Kakizaki, T. Hideshima, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 8, 367 (1973).
- [28] S. Fukui, T. Hideshima, *Jap. J. Appl. Phys.* 16, 159, (1977).
- [29] S. Fukui, T. Hideshima, *Jap. J. Appl. Phys.* 16, 497 (1977).
- [30] W. Pechhold, *Koll. Z.Z. Polym.* 228, 1, (1968).
- [31] W. Pechhold, B. Stoll, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 74, 887 (1970).
- [32] W. Pechhold, *J. Polym. Sci.* 32, 123 (1971).
- [33] R. W. Gray; N.G. Mccrum, *J. Polym. Sci. A-2*, 7, 1329 (1969).
- [34] F.C. Stheling; L. Mandelkern, *Macromolecules* 3, 242, (1970).
- [35] J.M. Crissman ; E. Passaglia, *J. Appl. Phys.* 42, 4636 (1971)
- [36] A. H. Willbour, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 717 (1958).
- [37] R.H. Boyd, *Polymer* 26, 1123 (1985).
- [38] J. Heijboer, *Koll. Z-Z Polym* 201, 20 (1956).
- [39] T.F. Schatzki, *J. Polym. Sci. part. C* 14, 139 (1966).
- [40] R. F. Boyer, *Rubber Chem. Tech.* 34, 1303 (1963).
- [41] V.K. Schmieder, K. Wolf, *Kolloid-Z. Polym.* 134. 149 (1953)
- [42] L.E. Nielsen, *J. Polym. Sci.* 42, 357 (1960).
- [43] D.E. Kline; J.A. Sauer, A.E. Woodwars, *J. Polym. Sci* 22, 455 (1956).
- [44] E.A. Cole; D.R. Holmes, *J. Polym. Sci.* 46, 245 (1960).
- [45] M. Takayanagi, T. Matsuo, *J. Macromol. Sci Phys* 1, 407 (1967).
- [46] K.M. Sinnot, *J. Polym. Sci.* 3 , 945 (1965).
- [47] T.S. Moore; S. Matsuoka, *J. Polym. Sci* 5, 163 (1963).
- [48] W. Pechhold; Y. Eisele ; G. Kamuss, *Kolloid Z-Z. Polym* 196, 27 (1964).
- [49] J.W. Cooper; N.G. Mccrum, *J. Mater. Sci* 7, 1221 (1972).
- [50] K. Popli; L. Mandelkern, *Polym. Buil* 9, 260 (1983).
- [51] R.F. Boyer, *J. Macromol. Sci. Phys* 8, 503 (1973).
- [52] F.B. Enns, R. Simha, *J. Macromol. Sci. Phys.* 13, 25 (1977).

-
- [53] Z.H. Stachurski; I.M. Ward, *J. Polym. Sci.* 6, 1083 (1968).
- [54] J.J. Dechter; D.E. Axelson; A. Dekmezian; M. Glotin; L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 12, 641 (1982).
- [55] D.E. Axelson; L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 16, 1135 (1978).
- [56] R. Popli; M. Glotin; L. Mandelkern; R.S. Benson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 22, 407 (1984).
- [57] B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.* 24, 201, (1952).
- [58] H.G. Olf; A. Peterlin, *J. Appl. Phys.* 35, 3180 (1964).
- [59] M. Kakizaki; T. Hideshima, *Rep. Prog. Polym. Phys.* 8, 367 (1973)
- [60] J.M. Crissman; F. Passaglia, *J. Res. Ntl. Bur. Stand.* 70, 225 (1966).
- [61] J.M. Pereña; J.M.G. Fatou, *Anales de Física* 68 207, (1972).
- [62] J.A. Sauer; G.G. Richardson; D.R. Marrow, *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.* 9, 149 (1973)
- [63] M. Takayanagi; M. Imada; A. Nagal, *J. Polym. Sci.* 16, 867 (1967).
- [64] K.M. Sinnott, *J. Appl. Phys.* 37, 3385 (1966).
- [65] Y. Wada; K. Tsuge, *J. Appl. Phys.* 1, 64 (1962).
- [66] M. Kakizaki; T. Hideshima, *Rep. Prog. Polym. Phys.* 14, 447 (1971).
- [67] S. Matsuoka; R.J. Roe; H.F. Cole, "Dielectric properties of polymers". Plenum press New York (1971).
- [68] Y. Ishida; K. Yamafuji, *Koll. Z.Z. Polym.* 202, 26 (1965).
- [69] L. Kakudate; M. Kakizaki; T. Hideshima, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 23, 787 (1985).
- [70] L. Kakudate; M. Kakizaki; T. Hideshima, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 23, 809 (1985).
- [71] M. Kakizaki; Y. Morita; K. Tsuge; T. Hideshima, *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan.* 10, 397 (1967).
- [72] S. Nagou; M. Fujiyama, *J. Macromol. Sci. Phys.* 16, 469 (1979).
- [73] S. Nagou, *J. Macromol. Sci. Phys.* 10, 115 (1974).

- [74] W. Pechhold; S. Blasenbrey, *Koll. Z.Z Polym.* 189, 14 (1963).
- [75] C.A.F. Tuijman, *Polymer* 4, 259 (1963).
- [76] M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. Phys.* 9, 391, (1974).
- [77] T. Kajiyama; M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. Phys.* 10, 131 (1974).
- [78] M. Takayanagi; J. T. Matsno, *J. Macromol. Sci. Phys.* 1, 407 (1967).
- [79] T. Kajiyama; T. Okada; A. Sakoda; M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. Phys.* 7, 583 (1973)
- [80] N.G. Mccrum; E.L. Morris, *Proc. R. Soc. London Ser.* 292 , 506 (1966).
- [81] G. Williams; J.J. Lauritzen; J.D. Hoffman, *J. Appl. Phys.* 38, 4203 (1967).
- [82] Z.H. Stachurki; J.M. Ward, *J. Macromol. Sci. Phys.* 3, 445 (1969).
- [83] R.H. Boyd, *Macromolecules* 17, 903 (1984).
- [84] R. H. Boyd, P. J. Phillips, *The Science of Polymer Molecules*, Cambridge Solid State Science Series, D. Clarke, E. A. Davis, I. M. Ward: Cambridge University Press: Cambridge, 1993.
- [85] M. Mansfield; R.H. Boyd, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 16, 1227 (1978).
- [86] J.M Crissman, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* 13, 1407 (1975).
- [87] N.G. Mccrum, "Molecular basis of transitions and relaxations" D.J. Meier. Ed. Midland Macromolecular Institute Monographs nº 4 (1978).
- [88] D.H. Reneker, *J. Polym. Sci.* 59, 539 (1962).
- [89] H.G. Olf; A. Peterling, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 8, 791 (1970).
- [90] A. Ribes Greus; R. Diaz Calleja, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2549-2562 (1989).
- [91] A. Ribes Greus; R. Diaz Calleja, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1127-1143 (1989)
- [92] R. J. Meakins "Progress in Dielectrics", Keywood, London (1961).
- [93] C. A.F. Tuijnam, *Polymer* 4, 259 (1963).
- [94] E. Riande, R. Díaz-Calleja, M. G. Prolongo, R. M. Masegosa, C. Salom, *Polymer Viscoelasticity . Stress and Strain in Practice*, Marcel Dekker Inc., N.Y., Basel, 2000.
- [95] T. Takayanagi; Z.H. Stachurski; I. M. Ward, *J. Polym. Sci.*, 6, 1083 (1968)

-
- [96] W. Pechhold; S. Blasenbrey; S. Woerner, *Koll. Z-Z Polym.* 189, 14 (1963).
- [97] M. Kryszevski; *Polymer Blends. Processing, Morphology and Properties.* Chap. 1, E. Martuscelli, R. Palumbo and M. Kryszevski: Plenum Press, 1980
- [98] L.A. Utracki; *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology:* Hanser Publishers, 1990.
- [99] D.R. Paul; *Polymer Blends.* Vol. 1, Chap. 1, D.R: Paul and S. Newman, Ed., Academic Press (1978)
- [100] A. Hale and H.E. Bair; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1, Chap. 4 (p.745-812), E.A. Turi: Academic Press, 1997.].
- [101] ICI Alkatuff and Alkathene Polyethene, Booklet nº 3; ICI Australia Pty. L.,1992
- [102] Schlund, B. Utracki, L.A. *J.Polym. Eng. Sci.* 1987, 27,359.
- [103] Müller, A.J. ; Balsamo, V. ; Rosales, C.M. *Polym Networks Blends*, 2 , 215, 1992.
- [104] Hill, M.J.; Puig, C.C. *J.Appl Polym*, 65, 1921, 1997
- [105] Kyu, T. ;Hu,S.-R.; Stein, R.S., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 25, 89, 1987.
- [106] Joskowicz, P. L.; Muñoz, A. ; Barrera, J.; Müller, A. *J. Macromol. Chem Phys* 1995, 196, 385.
- [107] Tsukame, T; Ehara, Y.; Shimizu, Y.; Kutsuzawa, M.; Sayito, H.; Shibasaki, Y. *Thermochim. Acta* 1997, 299, 27.
- [108] Prasad, A. *J. Polym. Eng. Sci.* 1998, 38, 1716.
- [109] Morgan, R.L. ; Hill, M.J. ; Barham, P. *J. Polymer* 1999 , 40, 337
- [110] Ree, M ; Kyu, T. ; Stein, R.S. *J. Polym Sci. Part B Polym Phys* 1987, 25, 105
- [111] Lee, H ; Cho, K ; Ahn, T. ; Choe, S. ; Kim, I ; Park, I ; Lee, B.H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1997, 35, 1633
- [112] Masayuki Yamaguchi, Shigehico Abe, *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 3160, 1999
- [113] N.G.McCrum, B.E.Read, and G.Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York, 1976
- [114] L. Mandelkern, M. Glotin, and R. Popli , *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 435 (1981)
- [115] W. Schnabel, *Polymer Degradation Principles and Practical Applications.* Hanser Publishers Munich 1992.
- [116] E.G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*, Plenum Press, New York London, 1970, p.125)
- [117] V.Ya.Shlyanpintokh and V.B.Ivanov in *Developments in Polymer Stabilisation-5*, G.Scott,ed., Applied Science Publishers, Barking, 1982, Chapter3, p41.

-
- [118] A.B.Shapiro, L.P. Lebedeva, V.I. Suskina, G.N. Antipina, L.N. Smirnov, P.I. Levin, and E.G. Rozantsev, *Polym. Sci. USSR*, 15 (1973) 3034.
- [119] F.Gugumus, *Polym.Deg. and Stab.*, 34 (1991) 205
- [120] V.W. Bowry and K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4992
- [121] E.T.Denisov, *International Symposium on Degradation and Stabilisation of Polymers, Bruxelles, 1974* p.137
- [122] Yu. B. Shilov and E.T. Denisov, *Vysokomol. Soedin*, A16 (1974) 2313.
- [123] D.W. Grattan, D.J. Carlsson, J.A. Howard and M. Wiles, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 2834
- [124] G.A. Kovtun, A.L. Aleksandrov and V.A. Golubev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1974) 2197)
- [125] T.A.B.M. Bosman, A.P. Blok and T.H.G. Frinjs, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 97 (1978) 313
- [126] K.B. Chakraborty and G. Scott, *Polymer* 21 (1980) 252
- [127] P.P. Klemchuc and M. Gande, *Polymer Degr. Stab.*,22 (1988) 241
- [128] P.P. Klemchuc and M. Gande, *Macromol.Chem.,Macromol. Symp.*, 28 (1989)117
- [129] P.P. Klemchuc, M. Gande and E. Cordola, *Poly. Deg. and Stab.*,27 (1990)65)
- [130] F.Gugumus, in *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilitation*, G. Scott, ed Elsevier Applied Science, London and New York, 1990, p.169
- [131] F. Gugumus, 10th *International Conference on Advances in the Stabilitation and Controlled Degradation of polymers*, Lucerne, Switzerland, 1988
- [132] Gugumus, *Macromol. Chem., Macrol. Symp.*27 (1989) 25-84)
- [133] F.Gugumus in *Development in Polymer Stabilisation-1*, G.Scott ed., Applied. Sci. Publishers, London 1979 p.261
- [134] P.Gijsman, J. Hennekens and D.Tummers, *Polym. Deg. Stab.*,39 (1993) 225
- [135] P.Gijsman, J. Hennekens and D.Tummers, 15th *International Conference on Advances in the Stabilitation and Degradation of Polymers*, Luzern, Switzerland, June 2-4, 1993.
- [136] Watson,E.S.,O'Neill,M.J., Justin,J. and Brenner,N (1964). *Anal. Chem.*36, 1233
- [137] O'Neill,M.J. (1964). *Anal. Chem.*,36, 1238
- [138] E. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Tomo I y II, Academic Press, 1997.
- [139] Wlochowicz A, Eder M. *Polymer*, 1984, vol. 25, pág 1268.
- [140] L. Lu, R.G. Alamo, L. Mandelkern, *Macromolecules*, 27, 22, 6571-6576 (1994)

-
- [141] T. Hirata y K.E. Werner, *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, vol. 33. pág. 1533.
- [142] E.S. Freeman y B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 1958, vol. 62, pág. 394.
- [143] Friedman, *J. Polym. Sci. C.*, 1964, vol. 6, pág. 183.
- [144] W.L. Chang *J. Appl. Polym. Sci.* .53, 1759, (1994)
- [145] L.Reich and D.W.Levi *Makromol. Chem.* 66, 106 (1963)
- [146] Broido *J. Polym. Sci. Part A-2* 7, 1761 (1969)
- [147] W.Coats and J.P.Redfern. *Nature*201, 68, (1964)
- [148] H.E.Kissinger *Anal.Chem.*.29,1702 (1957)
- [149] J.H.Flynn and L.A.Wall, *J. Polym. Sci. B*, 4, 323 (1966)
- [150] La Norma ASTM E 698-79(1984).Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials.
- [151] J.Ferry, “Viscoelastic Properties of Polymers” Second Edition, J Wiley and Sons. New York 1970.
- [152] P.Debye. “Polar Molecules” Chem. Catalog Co. New York (1929)
- [153] K.S.Cole; R.M. Cole. *J. Chem Phys.* 9, 341 (1941)
- [154] R.M. Fuoss ; J.G. Kirkwood. *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 385 (1941)
- [155] P.W. Davidson; R.M. Cole. *J. Chem. Phys.* 18, 1417 (1950)
- [156] S. Havriliak; S. Negami. *J. Polym. Sci.* 14, 99 (1966)
- [157] S. Havriliak; S. Negami. *Polymer* 4 , 161 (1967)
- [158] M. Trojan, A. Daro, R. Jacobs and C. David, *Polymer Degr. Stab.*,20 (1990) 270-287 .
- [159] A. Ribes-Greus, R. Diaz-Calleja ; *J. Appl. Polym. Sci.* 34, 2819-2828 (1987)
- [160] D. Rueda, J. Martínez-Salazar, F.J. Baltá-Calleja ; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 22, 1811 (1984)
- [161] D. Abraham, K.E.George, D. Joseph Francis ; *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 789-797 (1998)
- [162] J.Maxfield, L. Mandelkern *Macromolecules* 10, 1141-1156 (1977)
- [163] I. Voigt-Martin, E.W. Fisher, L. Mandelkern ; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 18, 2347-2360 (1974)
- [164] E.Perez, R. Benavente, A. Bello, J.M. Pereña, C. Aguilar, M.C. Martínez ; *Polymer engineering and science* 31, 1189-1193 (1991)
- [165] R. Kuhn, H. Krömer ; *Colloid and Polym. Sci.* 260, 1083-1092 (1982)

- [166] M.Kaci, T. Sadoun, K. Moussaceb, N. Akroune; J. of Appl. Polym. Sci. 82, 3284-3292 (2001)
- [167] M.Kaci, T. Sadoun, S. Cinmino ; Macromol. Mater. Eng. 278, 36-42 (2000)
- [168] Cap. 7, Weathering Degradation of Polyethylene ,Handbook of Polymer Degradation , ed. S.Halim Hamid, M.B. Amin, A.G. Maadhah. Marcel Dekker. Inc. New York. Basel Honkong
- [169] M.B. Amin, S.H. Hamid , F. Rahman ; J. of Appl. Polym. Sci. 56, 279-284 (1995)
- [170] S.H. Hamid , M.B. Amin ; J. of Appl. Polym. Sci. 56 , 1385-1394 (1995)
- [171] W. Hawking, Polymer Degradation and Stabilisation Spring Verlag Berlin 1984
- [172] K.M. Drummond, J.L. Hopewell, R.A. Shanks ; J. of Appl. Polym. Sci. 78, 1009-1016 (2000)
- [173] L. Contat, A. Ribes-Greus ; Journal of Non Cristalline Solids 235, 670 (1998)
- [174] L. Contat, A. Ribes-Greus ; Journal Appl. Polym. Sci. 78, 1707 , (2000)
- [175] L. Contat, A. Ribes-Greus ; Journal Appl. Polym. Sci. 83, 1683 (2002)
- [176] L. Contat, A. Ribes-Greus ; Journal Appl. Polym. Sci. 83, 1242 (2003)
- [177] R.G. Matthew, A.P. Unwin, I.M. Ward, G Capaccio; J. Macromol. Sci-Phys. B38, 123, (1999)
- [178] Masayuki Yamaguchi, Shigehico Abe; Journal Appl. Polym. Sci. 74, 3153 (1999)

