

La demanda del mercado obliga a crear estructuras poliméricas que cumplan requisitos de envases y embalajes cada día más exigentes, con objeto de proteger y dar más valor a los productos que contienen.

Tecnologías de bajo coste y con mínimo impacto ambiental, como la radiación ionizante tipo β (haz de electrones), mejoran las propiedades de los envases y otras aplicaciones de los materiales poliméricos.

La incorporación de este tratamiento en procesos industriales estaría justificada técnica y económicamente, pues permite una mejora de las propiedades con una inversión en equipos ajustada y una mínima modificación de los procesos.

“El desarrollo de polímeros técnicos , un desafío para la industria “



DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE FILMES MULTICAPAS EN BASE POLIETILENO ENTRECruzADO MEDIANTE RADIACIÓN TIPO BETA

Development and characterization of polyethylene multilayer films crosslinked by means of electron beam irradiation

Memoria de tesis doctoral presentada para optar al título de Doctor por la Universidad de Cantabria

Juan Andrés Álvarez Ballesteros

Directoras de la tesis:

Prof. Dra. Ane Miren Urtiaga Mendia

Prof. Dra. María del Rosario Benavente Castro

Santander, Octubre 2018



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos

(BOE núm. 16, de 19 de enero de 2015. RUCT: 5601000)

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE FILMES
MULTICAPAS EN BASE POLIETILENO
ENTRECruzADO MEDIANTE RADIACIÓN TIPO BETA**

**Development and characterization of polyethylene multilayer films
crosslinked by means of beta irradiation**

Memoria de tesis doctoral presentada para optar al título de Doctor por la Universidad de Cantabria

Presentada por:

Juan Andrés Álvarez Ballesteros

Directoras de la tesis:

Prof. Dra. Ane Miren Urtiaga Mendiá

Prof. Dra. María del Rosario Benavente Castro

Santander, Octubre 2018

ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más sincera gratitud a mis directoras de tesis, la Prof. Dra. Ane Miren Urtiaga Mendía y la Prof. Dra. María del Rosario Benavente Castro, por la confianza, el esfuerzo, los consejos, ayuda y el tiempo dedicados para que este trabajo saliera adelante. Gracias por haberme dado la oportunidad de introducirme en el emocionante y atrayente mundo de la investigación universitaria y tener un punto de vista distinto del empresarial.

Particularmente quiero agradecer al Grupo ARMANDO ALVAREZ (GAA) la confianza depositada en mi para desarrollar el puesto de responsable de I+D y animarme a desarrollar esta tesis. De la misma forma, me gustaría especialmente agradecer y reconocer los consejos y labores desempeñados por los Jefes y equipos de R&D y Calidad del GAA, especialmente a Román Florez, Luis Cuartas, Raúl Rivero, Jose M^a L. Madrazo y Vanessa Pelayo de ASPLA; Carlos López y Carlos Alberto Ferrara de SOTRAFA; José M^a Casado de SILVALAC y Antonio Redondo y Francisco Lorente de REYENVAS.

También quiero agradecer tanto al personal del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), especialmente a Quique, como al del departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria.

Quiero expresar mi especial agradecimiento a Esther, mi amiga y compañera de viaje, sin ella nada de mi desarrollo personal y profesional podría haberse dado. A pesar de que cometo muchos errores, siempre encuentro su apoyo, gracias por estar a mi lado y comprender mi manera de ser, se lo agradezco especialmente por tantas ayudas y tantos aportes.

Por ello, a Esther y a mis hijos Esther y Jorge les agradezco por apoyarme incondicionalmente en todas las decisiones tomadas durante mi vida y por sobrellevar la distancia, que nos ha llevado a estar alejados en momentos importantes de nuestra vida.

Por último, agradezco al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte que ha autorizado a la Universidad de Cantabria el desarrollo de Programa de Doctorados industriales, que me ha permitido la elaboración de este trabajo de Tesis Doctoral.

Reconocimiento

El desarrollo de esta tesis doctoral ha contado con la Ayuda para el Desarrollo de Doctorados Industriales 2014 de la Universidad de Cantabria (Convocatoria según Resolución de 1 de octubre de 2014 del Vicerrector de Investigación y Transferencia del Conocimiento por la que se convocan ayudas para el desarrollo del Programa de Doctorados Industriales 2014, CVE-2014-13910, publicada en el Boletín Oficial de Cantabria de 9 de octubre de 2014), que en la Resolución de 19 de Diciembre de 2014, del Vicerrector de Investigación y Transferencia del Conocimiento de la Universidad de Cantabria, otorga la ayuda al proyecto “DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE FILMS MULTICAPA EXTRUÍDOS EN BASE POLIMÉRICA APLICANDO TRATAMIENTO DE ENTRECruzAMIENTO MEDIANTE RADIACIÓN IONIZANTE”, con el objeto de desarrollar la tesis doctoral por parte de D. Juan Andrés Álvarez Ballesteros.

Por todo ello, se expresa el más sincero agradecimiento hacia la Universidad de Cantabria.

RESUMEN

El principal objetivo de esta tesis doctoral ha sido la caracterización de 5 films multicapa comerciales en base a polietileno de distinta densidad (LDPE, LLDPE, HDPE), como componentes mayoritarios y un copolímero de etilen-vinil alcohol (EVOH) o copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), dependiendo de su aplicación final, sometidos a cambios morfológicos y estructurales mediante el empleo de métodos físicos, específicamente la aplicación de radiación ionizante tipo β (haz de electrones), para el desarrollo de productos con propiedades mejoradas para el envasado de alimentos y otras aplicaciones industriales.

Se ha llevado a cabo el análisis de diversos filmes multicapas producidos por co-extrusión, con aplicaciones industriales definidas, basados en mezclas de distintos tipos de polietilenos con un índice de fluidez comprendido entre 0.2 y 4 g/10 min . Estos films han sido sometidos a un tratamiento con radiación ionizante tipo β (haz de electrones) en condiciones de presión y temperatura ambiente, usando un acelerador de 10 Me y corriente de 8 mA, y una velocidad tal que las muestras se expusieron varias veces para alcanzar un nivel de irradiación dentro del rango teórico comprendido entre 25 - 200 kGy.

Para el análisis de los cambios que la radiación ha inducido en los materiales, se ha llevado a cabo la caracterización molecular y estructural mediante la determinación del porcentaje de entrecruzamiento, y técnicas de espectroscopia FTIR, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. Por otra parte, se ha estudiado el efecto de la radiación sobre las propiedades funcionales de los materiales, incluyendo propiedades ópticas, permeabilidad del oxígeno, ensayos mecánicos carga-deformación, respuesta al impacto, punzamiento y rasgado, soldabilidad, migración total y conductividad térmica y eléctrica.

El tratamiento de irradiación beta ha actuado modificando la configuración de la matriz polimérica, y se ha podido comprobar que el aumento de la intensidad de irradiación aumenta el porcentaje de entrecruzamiento, definiendo, en general, un valor máximo a dosis elevadas, dentro del rango estudiado, para después decaer a dosis superiores en las cuales se produce un fenómeno predominante de escisión de cadenas. Se ha comprobado que, en general, el contenido de cristalinidad en los materiales estudiados se mantiene, si bien se observa un cambio significativo de la distribución de poblaciones de tamaños de cristal.

Al aumentar la dosis de radiación los films de polietileno muestran un incremento de las propiedades barrera a la permeación de oxígeno, como resultado de un aumento en el entrecruzamiento, y su probable influencia en la disminución del volumen libre de la matriz polimérica disponible para la permeación de gases. No obstante, en films multicapa de base PE

que incluyen EVOH, la radiación aumenta ligeramente la permeabilidad al oxígeno, si bien los materiales mantienen la elevada barrera necesaria en aplicaciones de envasado de alimentos.

Las propiedades mecánicas también se han visto afectadas de forma clara por la irradiación aplicada, en función de la orientación molecular (dirección máquina o en dirección transversal), que a su vez ha sido condicionada por los parámetros del proceso de extrusión, y en particular por la relación de soplado. En general, para las muestras sin irradiar e irradiadas presentan valores del esfuerzo de fluencia, resistencia a la rotura mayores en la dirección máquina que en dirección transversal. Por otra parte, la elongación y resistencia al rasgado aumentan en la dirección transversal.

Asimismo, como resultado del tratamiento ionizante con irradiación de partículas tipo beta, la soldabilidad la resistencia al punzonado e impacto de los materiales ha aumentado en relación directa con la dosis de radiación recibida.

Finalmente, se ha comprobado que el coste del tratamiento mediante radiación ionizante tipo beta está dentro de los costes estándar del mercado, por lo que su empleo en los procesos industriales estaría justificado técnica y económicamente, pues permite mejorar las propiedades de los envases con una inversión en equipos ajustada y una modificación mínima de los procesos.

CAPITULO I – Introducción.	página
I-1 Introducción.	2
I-2 Polímeros utilizados en envases y embalajes.	11
I-3 Irradiación de materiales poliméricos mediante radiación de haz de electrones.	13
I-4 Efectos del tratamiento con aceleradores de electrones a alta intensidad.	17
I-5 Hipótesis.	18
I-6 Objetivos de la tesis doctoral.	19
Referencias bibliográficas.	20
CAPITULO II - Métodos Experimentales.	
II-1 Introducción.	24
II-2 Muestras utilizadas en el trabajo.	
II-2.1 Obtención de muestras. Proceso de extrusión-soplado.	26
II-2.2 Estructuras y características de las mezclas de polímeros utilizados.	28
II-2.3 Proceso de irradiación.	36
II-2 Caracterización molecular.	
II-2.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de las mezclas poliméricas irradiadas.	38
II-2.2 Determinación del índice de fluidez.	39
II-3 Caracterización térmica.	
II-3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	41
II-3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).	43
II-4 Caracterización estructural.	
II-4.1 Espectroscopía infrarroja.	44
II-5 Caracterización del efecto barrera.	
II-5.1 Permeación de oxígeno.	54
II-6 Caracterización al efecto migración de sustancias a través de la estructura polimérica.	57
II-6.1 Migración global sobre simulantes alimentarios.	58
II-7 Caracterización de propiedades ópticas.	
II-7.1 Determinación de transmisión, turbidez y claridad.	60
II-7.2 Determinación de brillo.	62
II-8 Propiedades mecánicas.	63
II-8.1 Ensayo esfuerzo – deformación. Tracción.	64
II-8.2 Ensayo de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.	67
II-8.3 Ensayo de esfuerzo máximo en rotura.	67
II-8.4 Ensayo de elongación (carga constante y no constante).	68
II-8.5 Ensayo de punzonado.	70
II-8.6 Ensayo de impacto.	72
II-8.7 Ensayo de resistencia al rasgado.	74
II-8.8 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.	75
II-8.9 Soldabilidad.	76
II-9 Propiedades eléctricas y térmicas.	
II-9.1 Resistividad superficial específica.	79
II-9.2 Calor específico y conductividad térmica.	81
Referencias bibliográficas.	85

CAPITULO III – Resultados sobre el efecto de la radiación beta sobre las propiedades de films multicapas de base polietileno.

III-1 Introducción.	90
MUESTRA Ref. 314	
III-2 Caracterización molecular.	
III-2.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	91
III-2.2 Determinación del índice de fluidez.	93
III-3 Caracterización térmica.	94
III-3.1 Calorimetría diferencial de barrido.	95
III-3.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.	101
III-4 Caracterización estructural.	
III-4.1 Espectroscopía infrarroja.	103
III-5 Caracterización del efecto barrera.	108
III-5.1 Permeación de oxígeno.	109
III-6 Caracterización de propiedades ópticas.	110
III-7 Propiedades mecánicas.	114
III-7.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.	116
III-7.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.	117
III-7.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).	118
III-7.4 Ensayos de punzonado.	120
III-7.5 Ensayos de impacto.	121
III-7.6 Ensayos de resistencia al rasgado.	122
III-7.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.	124
III-7.8 Soldabilidad.	124
III-8 Propiedades eléctricas y térmicas.	126
III-8.1 Resistividad superficial específica.	127
III-8.2 Conductividad térmica.	127
III-8.3 Calor específico.	129
III-9 Conclusiones globales de la muestra.	131
MUESTRA Ref. Pdo.119474	
III-10 Caracterización molecular.	
III-10.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	133
III-10.2 Determinación del índice de fluidez.	134
III-11 Caracterización térmica.	
III-11.1 Calorimetría diferencial de barrido.	135
III-11.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.	141
III-12 Caracterización estructural.	
III-12.1 Espectroscopía infrarroja.	143
III-13 Caracterización del efecto barrera.	
III-13.1 Permeación de oxígeno.	147
III-14 Caracterización de propiedades ópticas.	148
III-15 Propiedades mecánicas.	151
III-15.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.	152
III-15.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.	153
III-15.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).	153
III-15.4 Ensayos de punzonado.	155
III-15.5 Ensayos de impacto.	155
III-15.6 Ensayos de resistencia al rasgado.	156
III-15.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.	157
III-15.8 Soldabilidad.	158
III-16 Conclusiones globales de la muestra.	160

MUESTRA Ref. Pdo.806447

III-17 Caracterización molecular.	
III-17.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	162
III-17.2 Determinación del índice de fluidez.	163
III-18 Caracterización térmica.	
III-18.1 Calorimetría diferencial de barrido.	164
III-18.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.	170
III-19 Caracterización estructural.	
III-19.1 Espectroscopía infrarroja.	172
III-20 Caracterización del efecto barrera.	
III-20.1 Permeación de oxígeno.	177
III-21 Caracterización de la migración de sustancias a través de la estructura polimérica.	
III-21.1 Migraciones sobre simulantes alimentarios.	178
III-22 Caracterización de propiedades ópticas.	179
III-23 Propiedades mecánicas.	182
III-23.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.	182
III-23.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.	183
III-23.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).	184
III-23.4 Ensayos de punzonado.	186
III-23.5 Ensayos de impacto.	186
III-23.6 Ensayos de resistencia al rasgado.	187
III-23.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.	188
III-23.8 Soldabilidad.	189
III-24 Propiedades eléctricas y térmicas.	
III-24.1 Resistividad superficial específica.	190
III-24.2 Conductividad térmica.	191
III-25 Conclusiones globales de la muestra.	192

MUESTRA Ref. Pdo.806354

III-26 Caracterización molecular.	194
III-26.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	195
III-26.2 Determinación del índice de fluidez.	196
III-27 Caracterización térmica.	
III-27.1 Calorimetría diferencial de barrido.	196
III-27.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.	203
III-28 Caracterización estructural.	
III-28.1 Espectroscopía infrarroja.	205
III-29 Caracterización del efecto barrera.	
III-29.1 Permeación de oxígeno.	210
III-30 Caracterización de la migración de sustancias a través de la estructura polimérica.	
III-30.1 Migraciones sobre simulantes alimentarios.	212
III-31 Caracterización de propiedades ópticas.	212
III-32 Propiedades mecánicas.	215
III-32.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.	216
III-32.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.	217
III-32.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).	218
III-32.4 Ensayos de punzonado.	219
III-32.5 Ensayos de impacto.	220
III-32.6 Ensayos de resistencia al rasgado.	220
III-32.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.	221
III-32.8 Soldabilidad.	222
III-33 Propiedades eléctricas y térmicas.	
III-33.1 Resistividad superficial específica.	223
III-33.2 Conductividad térmica.	224
III-33.3 Calor específico.	225
III-34 Conclusiones globales de la muestra.	226

MUESTRA Ref. Pdo.805522

III-35 Caracterización molecular.	228
III-35.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	228
III-35.2 Determinación del índice de fluidez.	229
III-36 Caracterización térmica.	
III-36.1 Calorimetría diferencial de barrido.	230
III-36.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.	236
III-37 Caracterización estructural.	
III-37.1 Espectroscopía infrarroja.	238
III-38 Caracterización del efecto barrera.	
III-38.1 Permeación de oxígeno.	244
III-39 Caracterización de propiedades ópticas.	245
III-40 Propiedades mecánicas.	247
III-40.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.	248
III-40.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.	249
III-40.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).	250
III-40.4 Ensayos de punzonado.	251
III-40.5 Ensayos de impacto.	252
III-40.6 Ensayos de resistencia al rasgado.	252
III-41 Conclusiones globales de la muestra.	254
Referencias bibliográficas.	256

CAPITULO IV – Estudio comparativo entre muestras.

IV-1 Introducción.	262
IV-2 Grado de entrecruzamiento de las muestras.	262
IV-3 Comparación de los DSC en las radiaciones de 0 kGy y 125 kGy.	264
IV-4 Comparación de los FTIR en transmitancia en dosis de radiación 0 kGy.	266
IV-5 Caracterización del efecto barrera. Permeación de oxígeno).	268
IV-6 Comparación del esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.	270
IV-7 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.	272
IV-8 Comparación de la resistencia al punzonado.	273
IV-9 Comparación de la resistencia al impacto.	274
IV-10 Comparación de la resistencia al rasgado.	275
IV-11 Resistividad superficial de las muestras.	276
IV-12 Análisis de viabilidad económica.	277
Referencias bibliográficas.	283

CAPITULO V – Conclusiones.

V-1 Conclusiones sobre el efecto de la radiación beta en haz de electrones sobre la estructura molecular.	286
V-2 Conclusiones sobre el efecto de la radiación beta en haz de electrones sobre la estructura cristalina.	287
V-3 Conclusiones sobre el efecto de la radiación beta en haz de electrones sobre las propiedades funcionales de las muestras ensayadas.	288
V-4 Ventajas industriales.	291
V-5 Conclusiones finales y líneas futuras.	291

I-1 Introducción

La evolución del hombre y de la sociedad viene acompañada de los grandes cambios que ha habido a lo largo de la historia desde la edad de piedra a la actualidad.

Al realizar un escáner en la historia de la tecnología nos podemos encontrar con situaciones emocionantes pues nos estaremos enfrentando con aspectos singulares en la evolución de su organización social, de sus creencias, de su filosofía, de su cultura, de su política, de forma que la evolución suministra todo el sistema social, cultural que el hombre ha podido crear.

La tecnología va unida al encuentro de soluciones a un problema. Por tanto, hallaremos que bastantes de estas iniciativas en un principio se han debido a ensayo y error, pero también encontramos entornos especiales que han podido situar el problema sobre el camino de cómo se encontró la solución, y por ese camino el ser humano planificó la ciencia, como principio fundamental de la tecnología. Hoy no aceptamos la tecnología sin este binomio con la ciencia.

La historia contemporánea está relacionada estrechamente con la historia de la ciencia, ya que el número de los hallazgos de nuevos conocimientos ha permitido crear nuevos escenarios, que han dado lugar a nuevos descubrimientos científicos en gran medida gracias al desarrollo de nuevas tecnologías, que han divulgado las opciones de experimentación y adquisición del conocimiento.

Durante el desarrollo de la historia, la técnica ha llevado a cabo un rol principal en la conformación de la vida material y cultural de los pueblos. En buena lógica, el progreso humano está basado en la invención de pautas para la resolución de problemas concretos del devenir cotidiano. Desde las primeras técnicas para el giro de la rueda, hasta las complejas máquinas del mundo moderno, los seres humanos se han beneficiado de desarrollos técnicos cuya aparición ha identificado significativamente las formas de organización social, así como las tradiciones y el sentimiento cultural de la sociedad.

No obstante, entender la naturaleza del desarrollo tecnológico en polímeros no es una tarea fácil. Esto se debe a que el estudio del papel desempeñado por la técnica en la historia no se termina en el análisis de las bases teóricas de la configuración de las poliolefinas, ni en el examen del funcionamiento de sus reacciones de polimerización concretas. Bajo este marco, y para entender la naturaleza del desarrollo tecnológico de los polímeros es preciso considerar las condiciones sociales de aparición de las demandas que originan desarrollos técnicos, con el problema consabido de su impacto en la sociedad y en la cultura.

Hoy podemos decir que estamos en plena edad de los materiales plásticos obtenidos a partir de polímeros. No nos podríamos imaginar un mundo sin ellos. Además, los cambios y sus avances son continuos a través de la introducción de mejoras tanto en sus materias primas, como en las etapas de síntesis macromolecular, la transformación en materiales plásticos y las

modificaciones mediante aditivos u otros medios, entre los que se incluyen los procesos de radiación.

Los plásticos están presentes en todos los aspectos de la sociedad. Los desarrollos obtenidos en los últimos 30 años no habrían sido posibles sin este material, que es fundamental en sectores como la agricultura, la industria, la alimentación, la medicina, las telecomunicaciones o el transporte.

Son útiles para multitud de aplicaciones y usos, con larga vida útil, con una buena relación coste/eficacia, seguros y ligeros, y todas esas propiedades los han convertido en la opción elegida por fabricantes de diferentes áreas. Entre los requerimientos actuales se incluye también la necesidad de encontrar un balance entre esas ventajas y la protección del medio ambiente.

La utilización de los materiales poliméricos en todas las aplicaciones de la vida ha supuesto un gran desarrollo en el bienestar de la sociedad y en especial en el campo de la alimentación, ya que ha permitido una mejor y más duradera conservación de los alimentos, evitando la pérdida de estos y favoreciendo su uso en países en vía de desarrollo.

Desde el descubrimiento de Ziegler (1) de la polimerización de etileno con catalizadores de $TiCl_4 / AlCl$ en 1953, seguido poco después del descubrimiento de Natta (2) de la polimerización estéreo selectiva de propileno, la polimerización de olefinas ha supuesto un gran desarrollo de la industria.

La producción mundial de plásticos fue de 335 millones de toneladas en el año 2016, según datos de la asociación empresarial Plastic Europe (su fuente: "Plastics: the Facts 2017"), y en la actualidad, a pesar de que se intenta reducir su consumo, la producción sigue creciendo aunque más lentamente que en épocas pasadas recientes.

Además de los catalizadores Ziegler-Natta (Z-N), hay otros sistemas iniciadores de radicales libres o catalizadores Philips, que en la industria se limitan a producir solo unos pocos tipos de poliolefinas. En cambio, los catalizadores Z-N, han ido evolucionando y permitiendo obtener una gran variedad de polímeros como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno isotáctico (iPP), polipropileno sindiotáctico (sPP), etc.

Los catalizadores Z-N se compone de una sal de un metal de transición de los grupos IV al VIII (catalizador) y un alquilo de un metal de los grupos I a III (cocatalizador o activador). Los más usados a nivel industrial se basan en sales de titanio y aluminio-alquilos, soportados sobre sales de magnesio, y tratados con aditivos como bases de Lewis a fin de aumentar su actividad de polimerización. Los avances más actuales en los catalizadores Z-N se dirigen a la introducción de nuevos tipos de donadores de electrones basados en succinato o diéteres que

permiten la obtención de polipropileno (PP) con un mayor control de la isotacticidad y con distribución de pesos moleculares más estrechas, contribuyendo a la quinta generación de los catalizadores Z-N. (3)

A pesar de los avances y ventajas que presentan este tipo de catalizadores Z-N, sus centros activos no son completamente uniformes por lo que presentan reactividades diferentes produciendo polímeros con distribuciones de pesos moleculares muy anchas, no demasiado buen control de la microestructura y dificultan la introducción de diferentes tipos de comonómeros o grupos funcionales en la polimerización. (4)

En 1952, se obtuvo la estructura del ferroceno, cuya forma espacial se asemejaba a un sándwich, lo que incitó especialmente el interés académico por el análisis de la química organometálica, pero no su uso industrial. (5)

Este fenómeno fue ampliamente estudiado por investigadores que descubrieron que el sistema libre de halógeno ciclopentadienil imida de titanio (Cp_2TiMe_2) / trimetil aluminio (AlMe_3), inactivo en polimerización, se convertía en altamente activo por la adición de trazas de agua al sistema.

A partir de este momento, se desarrollaron amplios estudios relativos al cocatalizador responsable de la activación, que permitieron el aislamiento del metilaluminoxano (MAO) en 1977, un componente en el que el aluminio y el oxígeno están posicionados de manera alternada y cuyas valencias libres están ocupadas por grupos metilo. Desde esta forma los metallocenos se muestran como complejos que, combinados con (MAO), dan como resultado un catalizador que polimeriza olefinas más eficazmente que los sistemas Ziegler-Natta convencionales.

En los años 1980 surgieron una nueva familia de catalizadores, denominados metallocenos, también llamados de centro activo único, catalizadores que venían a resolver estos inconvenientes. Su desarrollo e impulso se deben a Kaminsky, Sin y colaboradores. (6) Estos catalizadores se pueden considerar como una nueva generación de catalizadores Z-N asociados a un co-catalizador de tipo (MAO). Se componen principalmente de Cp_2MCl_2 (donde M es un metal de transición del grupo IV (titanio o zirconio) y Cp es un ciclopentadieno) y un nuevo cocatalizador, el MAO perteneciente a la familia de compuestos oligómeros con enlaces de Al-O-Al. El comienzo de un mejor control en la obtención de PP vino con la utilización en 1984 por Britzinger y Kaminsky del *rac*- $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$, con el que lograron iPP mostrando la relación entre la participación de centros quirales y la estereoespecificidad de las polimerizaciones. (7)

Más tarde, se descubría que metallocenos de un metal de transición en combinación con alquilos de aluminio, tales como AlMe_2Cl , podían ser utilizados para la polimerización de olefinas. Estos catalizadores tenían una actividad muy baja por lo que los metallocenos

únicamente se empleaban en ensayos teóricos. Posteriormente se comprobó que adicionando pequeñas cantidades de agua a un sistema de titanocenos se obtuvo un aumento muy llamativo en la actividad en polimerización. (8)

Los catalizadores metallocénicos, de centro único, permiten un buen control del peso molecular, microestructura y estereoquímica, lo que hace posible correlacionar la estructura química del polímero con las propiedades mecánicas del material plástico manufacturado a partir de dicho polímero, en estado sólido. (9)

En el caso concreto del polietileno (PE) la utilización de catalizadores metallocénicos ha supuesto un importante avance pues no solo es posible obtener HDPE con un peso molecular controlado y una distribución estrecha de pesos moleculares sino que ha hecho posible introducir alfa-olefinas de diferentes longitudes de una forma controlada y distribuidas homogéneamente a lo largo de las cadenas. (10)

Las ventajas de los catalizadores homogéneos de centro activo único, y en particular de los metallocenos, frente a los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta habituales son las siguientes:

- La naturaleza homogénea de estos catalizadores suministra sitios activos a todas las moléculas en disolución, manifestando su gran actividad. Esta puede ser hasta 100 veces mayor que la obtenida en catálisis convencional Ziegler-Natta o en la catálisis Philips (CO_3/SiO_2).
- La formación de polímeros y co-polímeros con una estrecha distribución de pesos moleculares.
- Debido a la existencia de un solo centro activo estos catalizadores homogéneos valen como patrones para el análisis de los procesos de reacción involucrados en la polimerización de olefinas.
- Los metallocenos disponen de un control único sobre la estereo selectividad química, así como sobre la cantidad y tipo de comonómero incorporado, al contrario de lo que ocurre para los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta tradicionales, los cuales incorporan pequeñas cantidades de comonómero y de manera heterogénea en los diferentes centros activos de que constan. Dichos comonómeros, tanto de cadena corta como larga, con una distribución homogénea del comonómero, que influyen en las propiedades mecánicas, en el comportamiento reológico y sobre el procesado de los polímeros obtenidos.
- El control de la insaturación vinílica en el polímero elaborado. La terminación de la cadena puede desarrollarse a través de la eliminación de un átomo de hidrógeno. Esto proporcionará conseguir un doble enlace al final de la cadena del polímero, el cual

puede ser utilizado posteriormente para funcionalizaciones y para la consecución de nuevos y complejos materiales elastoméricos.

- La heterogenización de estos catalizadores causa lugares activos distintos a los existentes en disolución y puede tener una gran consecuencia en la actividad catalítica y en las propiedades de la poliolefina elaborada. (11)

En esta tesis doctoral se estudiará poliolefinas de tipo PE cuyo proceso de síntesis será tanto a partir de catalizadores Z-N tradicionales, como a partir de catalizadores metalocénicos de última generación.

Como ya se ha comentado anteriormente, el PE junto al PP son las poliolefinas de mayor consumo. En la actualidad, el PE ocupa una posición predominante en la fabricación de plásticos para usos en la agricultura y en envasado de alimentos, pero debido a su baja propiedad barrera a la permeación de oxígeno se utiliza en combinación con otros materiales, como son el etil-vinil alcohol (EVOH) y el etil-vinil-acetato (EVA) con los que se combina en estructuras de multicapa.

Con respecto a las propiedades físicas, el PE es un polímero termoplástico que consiste en largas cadenas de hidrocarburos. Dependiendo del peso molecular, del grado de cristalinidad en estado sólido, el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea, las propiedades funcionales pueden variar fuertemente con el tipo de PE.

El PE se clasifica en varias categorías, en base especialmente a su densidad y ramificación.

El polietileno se obtiene a partir del monómero etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, que al polimerizar se convierte en una cadena larga de átomos de carbono, como se muestra en la Figura I- 1, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. (12)

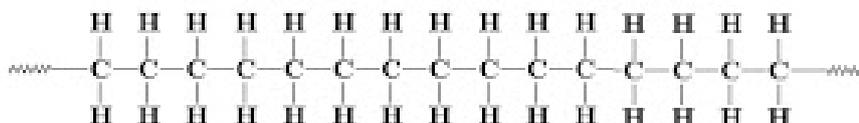


Figura I-1 Molécula de polietileno.

El PE es generalmente una mezcla de compuestos orgánicos similares que difieren en el valor n , es decir, el número de unidades de etileno en la cadena.

A menudo, con el fin de abreviar la escritura se representa como se indica en la Figura I- 2:

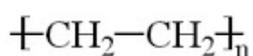


Figura I-2 Molécula de polietileno – abreviatura.

Este tipo de polietileno formado por cadenas largas y lineales se denomina HDPE, polietileno de alta densidad, debido a su alta capacidad de organizarse y plegarse para formar estructuras altamente cristalinas y por tanto de alta densidad.

Dependiendo del tipo de proceso utilizado en su obtención, catalizador, presión y temperatura de reacción se pueden producir ramificaciones de cadena, Figura I- 3, en las que los átomos de carbono, en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno. A esto se le denomina polietileno ramificado, o de baja densidad (LDPE). La presencia de ramificaciones dificulta el proceso de empaquetamiento y cristalización en el paso del material fundido a su estado sólido.

Cuando se pone en el medio de reacción un monómero diferente del etileno, tipo 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc., se introducen ramificaciones de cadena corta modificando la capacidad de organización del PE y dando lugar a los denominados polietilenos lineales de baja densidad, LLDPE. Esta nueva familia de PE surgió en los años 80 y con la aparición de los catalizadores metallocenos, se puede controlar la incorporación, contenido, y su distribución a lo largo de la cadena, haciendo posible obtener polímeros a medida, controlando su grado de cristalinidad y por tanto su densidad y propiedades finales. (13)

La elección de un tipo de PE se realizará en función de las propiedades mecánicas que requiera la aplicación y a igualdad de propiedades se tendrá en cuenta su coste, teniendo en cuenta que el polietileno ramificado es más barato y más fácil de fabricar. (14)

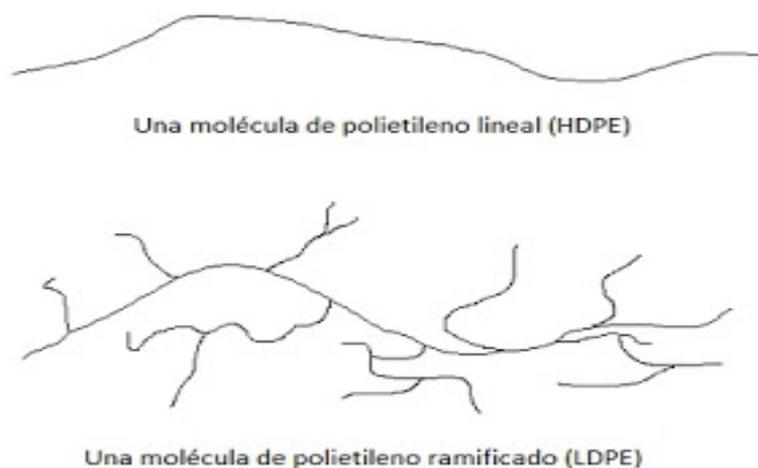


Figura I-3 Estructura de la molécula de polietileno de alta densidad (HDPE) y de baja densidad (LDPE).

La capacidad de organizarse y empaquetarse en unidades ordenadas y dar lugar a la formación en estado sólido de estructuras cristalinas depende entre otros factores de la flexibilidad de las cadenas, presencia de ramificaciones o defecto e interacción entre las cadenas. Por tanto, las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su

complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas o semicristalinas con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo.

En la región amorfa surgen cadenas desordenadas, característica muy común debido a las torsiones y pliegues de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena. Esta zona es la responsable de la ductilidad del material. El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino, hasta llegar a un 95%. Las zonas cristalinas son las responsables de la resistencia mecánica y las amorfas están asociadas a la flexibilidad y elasticidad del material.

Por lo que respecta a las propiedades químicas, la mayoría de los grados de polietilenos de baja, media y alta densidad tienen una magnífica resistencia química, lo que simboliza que no es degradado por ácidos fuertes o bases fuertes. Así mismo, el PE es resistente a los oxidantes y agentes reductores. Por otra parte, el PE se puede disolver a temperaturas elevadas en hidrocarburos aromáticos tales como tolueno o xileno, o en disolventes clorados tales como tricloroetano o triclorobenceno.

La mayoría de los polímeros y más concretamente el PE, cristalizan formando esferulitas, mediante el plegamiento de las cadenas. Como su nombre indica, cada esferulita crece en forma de esfera. Las esferulitas son un agregado de láminas, denominadas lamelas, formadas por la cadena de PE plegada de aproximadamente 10 nm de espesor que se originan desde un núcleo central y que pueden presentar unas dimensiones que van desde unas pocas micras hasta varios milímetros. Las esferulitas de los polímeros equivalen a los granos de los metales policristalinos. Sin embargo, cada esferulita está formada por zonas cristalinas laminares y por material amorfo

En la estructura de la esferulita se supone que los cristales laminares están separados por material amorfo. Por lo tanto, cabe la posibilidad de que las macromoléculas individuales unan las regiones amorfas y cristalinas. De esta forma, algunas cadenas empiezan en una lamela, cruzando la región amorfa y finalmente se juntan a otra lamela. Dichas cadenas reciben el nombre de moléculas vínculo.

A medida que la cristalización de las esferulitas se completa, los extremos de las esferas contiguas se tocan constituyendo límites más o menos planos. Dentro de cada esferulita aparece una característica cruz de malta.

El tamaño de las esferulitas puede controlarse con la velocidad o temperatura de cristalización. La solidificación a baja temperatura da lugar a esferulitas de pequeño tamaño porque la velocidad de nucleación es alta y la de crecimiento baja.

Recíprocamente, la solidificación a alta temperatura da lugar a esferulitas de gran tamaño porque la velocidad de nucleación es baja y con relación a la de crecimiento.

Asimismo, el grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. En general, cuanto menor es la velocidad de enfriamiento mayor es la cristalinidad. Inversamente, si el enfriamiento es más rápido, la cristalinidad será menor. Existe un compromiso entre la velocidad de cristalización y la formación de cristales. A temperaturas próximas a la de fusión la cristalización es muy lenta, al igual que a temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea (temperatura asociada con la fase amorfa), siendo la velocidad máxima de cristalización a temperaturas intermedias. La cristalización ocurre más rápidamente a una temperatura alrededor del 80 % del punto de fusión. (15)

El PE cristaliza desde el estado fundido muy rápidamente mediante la formación de esferulitas y cristaliza en la forma ortorrómbica y bajo condiciones especiales de presión y temperatura puede cristalizar en el sistema monoclinico.

Mediante la introducción de otro tipo de monómeros es posible modificar las propiedades de los polímeros, en general, y en particular en el polietileno. En esta tesis doctoral nos centraremos en los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico, conocidos con EVA y (EVOH), respectivamente.

La copolimerización del etileno con el acetato de vinilo da lugar a la formación de copolímeros denominados EVA (16). Generalmente, se obtiene mediante polimerización de radicales libres, presión y temperaturas elevadas, obteniéndose un copolímero blando y pegajoso, lo que hace difícil su manipulación.

La incorporación de acetato de vinilo al PE conduce a la obtención de copolímeros de cristalinidad menor que el PE y menor temperatura de fusión como consecuencia de la presencia de los grupos acetato voluminosos que son considerados como un defecto en la cadena y son excluidos del cristal en formación. Por tanto, dependiendo del contenido en acetato podemos obtener polímeros prácticamente amorfos, de mayor transparencia, mejor resistencia a la ruptura y al impacto mecánico pero menor estabilidad térmica. También son más permeables al oxígeno, al vapor de agua y al dióxido de carbono.

En el campo del PE para usos en la agricultura, especialmente en la cubierta de invernadero, suelen usarse entre un 6 y un 12% de acetato de vinilo y su aplicación ha supuesto un gran beneficio. El copolímero EVA permite un mejor control térmico en el interior del invernadero que los polietilenos, al tener un mayor apantallamiento de la zona infrarroja del espectro de luz solar, y una mayor transmisión de la luz.

Cuando el etileno se copolimeriza con acetato de vinilo y su posterior hidrólisis se obtiene el copolímero denominado etilen vinil alcohol (EVOH). El EVOH ofrece propiedades de interés para su aplicación en la industria del empaquetado o envases de alimentos debido a su baja

permeabilidad al oxígeno. El copolímero de EVOH presenta diferente comportamiento según la fracción molar de etileno (17). En este sentido, los contenidos elevados de etileno disminuyen la estabilidad térmica, por el contrario a bajos contenidos de etileno se desfavorecen las propiedades barrera que introduce la presencia del EVOH. En general, se utilizan industrialmente los copolímeros EVOH que tienen entre un 30 a un 45% de etileno.

El EVOH tiene el inconveniente de la afinidad química con el agua, lo que afecta grandemente a sus propiedades barrera en presencia de humedad ambiental, ya que el agua absorbida actúa como plastificante aumentando la movilidad de las cadenas y por tanto la permeabilidad a los gases. Esta es la razón, por la que industrialmente los copolímeros EVOH se utilizan generalmente, en filmes multicapa, donde la capa interna que aporta las propiedades barrera a la permeación de oxígeno es el EVOH y las capas externas son de PE, que ofrece alta impermeabilidad a la permeación de vapor de agua, con el fin de proteger de la humedad al EVOH. (18- 20)

Las buenas propiedades barrera al oxígeno y al dióxido de carbono hacen que los copolímeros EVOH sean excelentes para proteger el sabor y el aroma de los alimentos así como un mayor tiempo de conservación de los alimentos como consecuencia de la ausencia de oxígeno que previene condiciones oxidantes y el crecimiento de microorganismos.

El EVOH es un polímero semicristalino que cristaliza en el sistema monoclinico, mientras que el PE cristaliza, como ya se ha comentado previamente en el sistema ortorrómbico. La presencia de irregularidades en la cadena generalmente, conduce a una disminución del contenido en cristalinidad así como del tamaño de los cristales formados. No obstante, los copolímeros EVOH cristalizan en todo el intervalo de composiciones. El grupo -OH es lo suficientemente pequeño para incorporarse a la red cristalina del PE. (16, 17)

Las propiedades de un material EVOH dependen del contenido de etileno. Normalmente no tiene altos contenidos en etileno y cristalizan en la misma forma cristalina que el polialcohol vinílico, PVOH.

Los copolímeros de etileno con vinil alcohol (VOH) cristalizan en todo el rango de composiciones, cosa poco habitual en copolímeros. El hecho se debe a que si el componente mayoritario es el etileno (composiciones entre el 20-60% de VOH el sistema co-cristaliza en la forma pseudo hexagonal).

El comportamiento no es sólo función de la composición sino también de la historia térmica, según sea el proceso de cristalización se pueden favorecer diferentes formas cristalinas. (17, 21).

I-2 Polímeros utilizados en envases y embalajes

Los plásticos son la base de un material ideal para envases y embalajes para todo tipo de usos comerciales e industriales.

Se diseñan y fabrican para necesidades muy definidas utilizando su adaptabilidad casi sin límites, son esenciales para elaborar, almacenar, transportar, proteger y mantener los productos.

El sector de fabricación de envases y embalajes es el mayor consumidor de plásticos; más del 50% de todos los productos europeos están envasados y embalados en plásticos, si bien, en peso, estos plásticos suponen únicamente un 17% de todos los envases y embalajes. Se ha alcanzado una eficiencia muy importante, de forma que el peso medio del envase para un determinado producto se ha reducido alrededor de un 28% durante los últimos 10 años.

Algunas de las ventajas que ofrecen los envases y embalajes de plástico son:

- **Conservan y mantienen los alimentos**

Los plásticos protegen y mantienen los alimentos perecederos durante más tiempo, lo que reduce los residuos de productos fuera de uso y previene o reduce sustancialmente la utilización de conservantes alimentarios, al tiempo que mantienen el sabor y el valor nutritivo de los alimentos envasados.

- **Cómodos e innovadores**

El mercado demanda que los envases y embalajes tengan una identificación y etiquetado claros y que sean fáciles de abrir y utilizar. Cada año, los envases y embalajes de plástico evolucionan para satisfacer las demandas de la sociedad.

- **Seguros e higiénicos**

Los envases y embalajes de plástico protegen contra la contaminación a los alimentos y medicamentos. Ayudan a evitar que se propaguen los gérmenes durante la elaboración, la distribución y en el comercio.

Los cierres herméticos suministran una protección y seguridad añadidas. Los envases y embalajes de plástico permiten que se pueda ver los productos sin tener que tocarlos, cortarlos, arañarlos o provocarles otros desperfectos.

Para que los plásticos puedan albergar dichas ventajas demandadas por la sociedad, deben ser tratados y procesados especialmente mediante una serie de modificaciones químicas o físicas especialmente dirigidas al fin demandado.

Hoy en día se buscan sistemas para modificar los polímeros, con el objeto de obtener una mejora en sus propiedades, de forma que se pueda ampliar su espectro de aplicación con un coste cada vez más reducido. (22)

La modificación de las propiedades de los polímeros, se pueden llevar a cabo mediante dos tipos de procesos;

- **Procesos químicos**

Un proceso químico es un conjunto de acciones químicas ordenadas a la transformación de unas materias originales en productos finales distintos. Un producto es diferente de otro cuando tenga distinta composición, esté en un estado distinto o hayan modificado sus condiciones. Es decir, son cambios que sufren las sustancias de variada particularidad, logrando ser transformadas por otras sustancias o por variaciones en las condiciones en que se encuentran inicialmente. En el ámbito de la poliolefinas, en este grupo englobamos a los copolímeros de alfa olefinas con el etileno LLDPE y copolímeros EVOH y EVA, entre otros.

- **Procesos físicos**

En este tipo de procesos se emplean diferentes tipos de radiaciones: ultravioleta, radiaciones de alta energía (rayos beta y gamma), que actúan variando la configuración de la superficie y también se pueden incluir grupos funcionales.

En los procesos de radiación el mecanismo básico es la formación de iones y radicales libres, que luego provocan reacciones químicas de recombinación. Éstas pueden dar lugar a enlaces cruzados o reticulación, que produce cambios en las propiedades del polímero.

También es posible mediante radiación producir la degradación o escisión de macromoléculas, dando lugar a que los tipos de enlace pueden cambiar, por ejemplo, de enlaces sencillos a dobles, y si hay presencia de oxígeno se produce oxidación. (23).

Últimamente, hay otros tratamientos que han adquirido relevancia, entre otros, la tecnología de plasma, que permite generar radicales en las superficies de los materiales poliméricos, a los que hace más reactivos a los procesos de imprimación. Hoy en día, el método con plasma es uno de los procesos más exitosos desde el punto de vista de variación de la superficie de los materiales poliméricos. Consiste en aplicar una descarga eléctrica entre dos electrodos en presencia de un gas. Como consecuencia, de las reacciones de interacción entre las especies ionizadas presentes en el plasma y la superficie del polímero, admiten cambios significativos en las propiedades de la superficie del polímero.

Sin embargo, este tratamiento tiene limitaciones por el tamaño del reactor en cuyo interior deben situarse las piezas a tratar, dado que se efectúa a presiones cercanas al vacío y

mediante un emisor de radio-frecuencia, que debe estar aislado electrónicamente en el interior de un reactor, cuyas paredes actúan como masa o toma de tierra. Es decir, son necesarias unas condiciones extremas de control de parámetros de proceso, además de ser influenciadas por la presencia de oxígeno y humedad. (24, 25)

I-3 Irradiación de materiales poliméricos mediante radiación de haz de electrones

Las técnicas físico-químicas como la irradiación mediante haces de electrones acelerados, neutrones o radiaciones gamma, poseen un elevado potencial dentro del campo de las modificaciones de los polímeros. (26, 30) Con respecto a los procesos de radiación se han aumentado de manera significativa en campos de carácter industrial y en determinadas áreas de investigación, como un método seguro, inocuo para el medio ambiente, real y de bajo coste.

La absorbancia y la penetración, son prácticamente independientes del material irradiado, dependiendo únicamente de la energía de activación. (31) Hay que diferenciar entre tratamientos de baja intensidad y tratamientos de alta intensidad, determinando como alta intensidad cuando las muestras se han tratado a dosis superiores a 50 kGy. Cuando los niveles de radiación son de baja intensidad, se produce la esterilización de los artículos tratados, utilizados en envasado de alimentación.

Las radiaciones, atendiendo a su energía, se clasifican en radiaciones ionizantes y no ionizantes. Las radiaciones no ionizantes son aquellas que no poseen suficiente energía para arrancar un electrón del átomo, es decir, no son capaces de producir ionización. (25)

Las radiaciones ionizantes son las de mayor energía (menor longitud de onda) dentro del espectro electromagnético. En el tratamiento mediante radiación ionizante, su energía es lo suficientemente alta para desalojar a los electrones de los átomos y moléculas y convertirlos en partículas cargadas eléctricamente, que se denominan iones. Sin embargo, no es suficiente como para producir cambios en los núcleos de los átomos, por lo que el producto nunca se hace radiactivo.

Actualmente, las radiaciones ionizantes tienen aplicaciones importantes en:

- La ciencia ⇒ Se utilizan como agente de iniciación de procesos químicos.
- La medicina ⇒ Se utilizan para realizar diagnósticos y tratamientos.
- La industria ⇒ Las radiaciones ionizantes pueden ser útiles especialmente en la esterilización de alimentos ya que pueden producir cambios ventajosos y deseados en ciertas propiedades de los productos tratados, como la configuración o el nivel

bacteriológico de dichos productos, evitando el crecimiento de microorganismos y por tanto, eliminando su capacidad infecciosa.

La gran mayoría de estas aplicaciones se efectúan por medio de fuentes radiactivas de baja intensidad.

El gran reto para la industria del plástico es poder controlar la aplicación de radiaciones con intensidades más elevadas sobre los polímeros, con el objeto de regular la creación de nuevos radicales en las moléculas de los polímeros. Su formación da lugar a centros activos que permitirán su posterior reticulación con otras cadenas poliméricas próximas o la inserción de nuevos grupos funcionales. Este efecto provoca que las cadenas de los polímeros queden enlazadas unas a otras en los puntos donde se entrecruzan, por lo que resulta que una gran masa de material polimérico quede transformada en un número muy reducido de moléculas. Se trataría pues, de modular la radiación para focalizar el fortalecimiento de determinadas propiedades en función de la aplicación a la que vaya destinada el material.

Las radiaciones ionizantes son de varios tipos, según se muestra en la Figura I- 4.

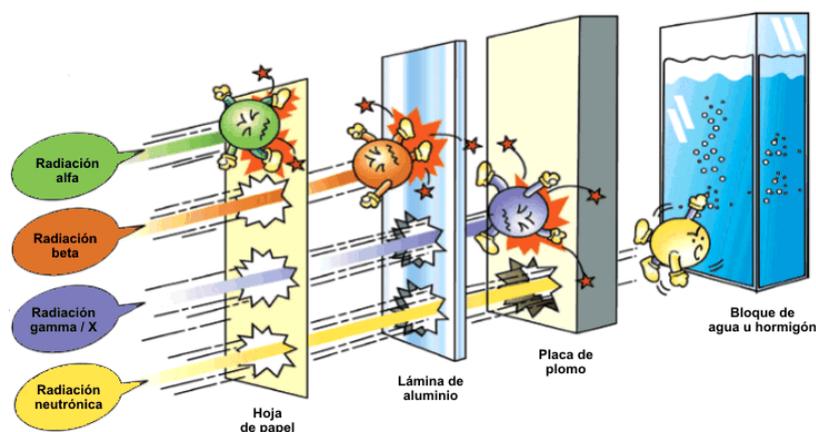


Figura I-4 Tipos de radiaciones Ionizantes (Ref. Imagen tomada de: <https://goo.gl/ajJID2>).

Partículas alfa (α). Son núcleos de helio (formados por dos protones y dos neutrones). Las partículas alfa son las radiaciones ionizantes con mayor masa, por lo que su capacidad de penetración en la materia es limitada, no pudiendo atravesar una hoja de papel o la piel de nuestro cuerpo.

Partículas beta (β). Son electrones o positrones y poseen una masa mucho menor que las partículas alfa, por lo que tienen mayor capacidad para penetrar en la materia. Una partícula

beta puede atravesar una hoja de papel, pero será detenida por una fina lámina de metal o metacrilato y por la ropa.

Rayos gamma (γ). Son radiaciones electromagnéticas, que poseen un gran poder de penetración en la materia. Para detenerlas es necesaria una capa gruesa de plomo o una pared de hormigón. Los rayos gamma y los rayos X tienen las mismas propiedades, diferenciándose únicamente en su origen. Mientras que los rayos gamma se producen en el núcleo del átomo, los rayos X proceden de las capas externas del átomo, donde se encuentran los electrones.

Existe un cuarto tipo de radiación ionizante, los **neutrones**, si bien hay que saber que éstos no son ionizantes por sí mismos, es decir cuando interaccionan con la materia no arrancan electrones. Sin embargo, cuando chocan con un núcleo atómico pueden activarlo o hacer que éste emita una partícula cargada o un rayo gamma, por lo que son ionizantes de forma indirecta. Los neutrones son las radiaciones ionizantes con mayor capacidad de penetración, por lo que para detenerlos hace falta una gruesa pared de hormigón.

La radiación ionizada se emplea con el fin de favorecer reacciones químicas en la cadena polimérica y así modificar sus propiedades. El efecto inmediato de la radiación es producir macroradicales que favorezcan la formación de ramificaciones de cadena larga, la reticulación y la degradación de las cadenas. Estos procesos de rotura de cadenas y recombinación son habitualmente competitivos y predominará uno u otro tipo dependiendo de la dosis de radiación, temperatura y condiciones ambientales de radiación así como la naturaleza del polímero. (26)

Las variaciones que se producen al aplicar un proceso de ionización son básicamente dos:

- Modificación del grado de polimerización: se puede aumentar el nivel de polimerización o bien la irradiación puede inducir una disminución del mismo, en función de la clase de polímero que se trate. (27)
- Generación de nuevos radicales en la molécula. Esto implica la presencia de centros activos que consentirán su posterior reticulación con otras cadenas poliméricas colindantes o la inclusión de nuevos grupos funcionales.

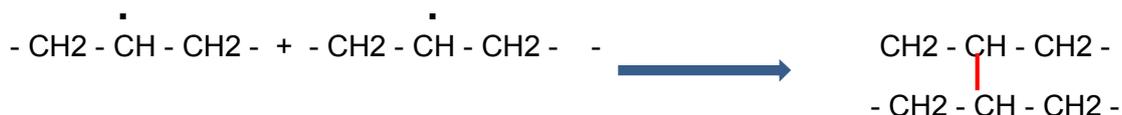
Estas reacciones se describen a continuación para el caso del PE. (28)

REACCIÓN I- 1.- En la Reacción I- 1, se indica una reacción de formación de radicales en una molécula de polietileno.



Reacción I-1 - De formación de radicales.

REACCIÓN I- 2.- En la Reacción I- 2, se aprecia la reticulación entre dos macrorradicales de PE



Reacción I-2 - De reticulación.

REACCIÓN I-3.- En la Reacción I-3, hay una reacción derivada de la Reacción I- 1 y alternativa a la Reacción I- 2.



Reacción I-3 - Alternativa a la reticulación.

REACCIÓN I- 4.- Cuando se forman macrorradicales de PE en presencia de oxígeno, éste puede reaccionar con el macro radical dando como punto final la rotura de cadenas, y por tanto disminución del peso molecular y formación de grupos funcionales oxigenados, como se indica en la Reacción I-4



Reacción I-4 - De rotura de cadena en presencia de oxígeno.

A continuación, en la Figura I- 5, se representa el comportamiento descrito anteriormente sobre el efecto de la radiación sobre las cadenas de PE.

La influencia de la radiación sobre las propiedades del PE estriba de la susceptibilidad del mismo a este tipo de tratamientos, característica que es congénita al polímero y concretamente a la estructura base de la poliolefina. (31)

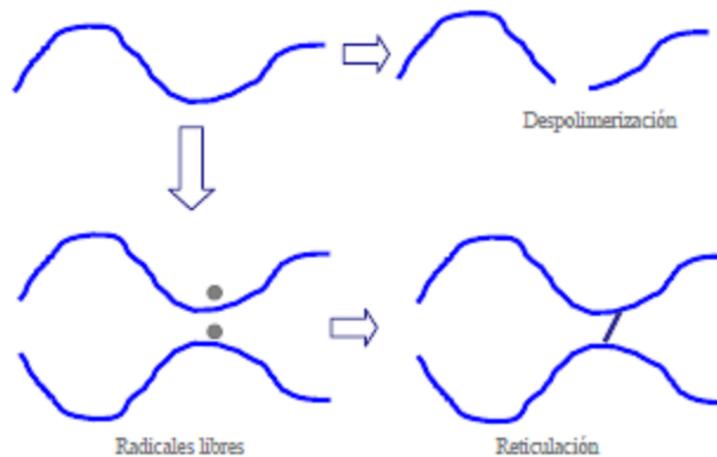


Figura I-5 - Efecto de la radiación sobre cadenas poliméricas.

Acorde al grado de escisión y al grado reticulación, el polímero dispondrá de un comportamiento predominante (29), distinguiéndose dos rangos principales:

- $(\text{Grado de escisión}/\text{Grado reticulación}) > 1 \Rightarrow$ predomina el efecto de escisión y se produce una disminución de la longitud de las cadenas poliméricas.
- $(\text{Grado de escisión}/\text{Grado reticulación}) < 1 \Rightarrow$ predomina el efecto de reticulación o cross-linking.

I-4 Efectos del tratamiento con aceleradores de electrones a alta intensidad

El desarrollo de este método se fundamenta en someter al film de material polimérico en base PE a un tratamiento de haces de electrones, a través del cual se pueden obtener: (32, 33)

El efecto teórico que la escisión o despolimerización produce sobre el polímero se traduce en:

- Disminución del peso molecular.
- Mejora en la capacidad de reducir el tamaño de las partículas hasta obtener polvo.
- Disminución de la viscosidad del polímero fundido.
- Disminución de las propiedades mecánicas.
- Aumento de la reactividad química, que puede dar lugar a reticulación (cross-linking).

El efecto teórico que la reticulación produce sobre el polímero se traduce en:

- Incremento del peso molecular y formación de una red.
- Incremento de la estabilidad térmica
- Mejora en el comportamiento mecánico

El tipo de polímero tratado condiciona el comportamiento del mismo frente a la aplicación de radiación ionizante, pudiéndose citar las siguientes consideraciones generales (34, 35):

- A mayor peso molecular mayor resistencia al proceso de irradiación.
- Cuando la estructura molecular contiene anillos aromáticos en su cadena la resistencia al efecto de la irradiación se incrementa frente a polímeros en los que predominan las cadenas alifáticas.
- Los materiales amorfos son más resistentes a la radiación que los materiales con mayor porcentaje de zona cristalina.
- La presencia de elevadas concentraciones de antioxidantes potencia la resistencia a la radiación.
- Materiales de poca densidad son más resistentes que los de alta densidad.
- Los compuestos con bajo porcentaje de oxígeno en la molécula son más resistentes a la irradiación.

I-5 Hipótesis

Conociendo que las radiaciones (β) beta son ionizantes, poco penetrantes y están formadas por un haz de electrones, se pretende evaluar la influencia de la radiación beta sobre diferentes materiales poliméricos de base PE empleados industrialmente para aplicaciones concretas de los envases y embalajes, para usos agrícolas y alimentarios. Partiendo de que el grado de penetración, y en consecuencia su efecto sobre los materiales, depende de la energía de la radiación aplicada, se estudiará la influencia de la dosis de radiación beta en un amplio rango de valores, indicados a continuación:

25 kGy, 50 kGy, 75 kGy, 100 kGy, 125 kGy, 150 kGy, 175 kGy y 200 kGy

La irradiación, y su capacidad de generar la reticulación de cadenas, pueden provocar una mejora susceptible en determinadas propiedades del polímero tratado que van a conferir al mismo un valor extra en el concepto de la aplicación para la cual están determinados. Así mismo, también puede producirse la degradación por rotura de cadenas y por oxidación de grupos funcionales, efectos que aumentarán a medida que aumenta la dosis de irradiación, y que en general, dan lugar a una pérdida de propiedades funcionales. (36, 37)

Por otra parte, el PE sometido a irradiación beta probablemente mostrará un incremento de la cristalinidad ya que cuanto más cortas son las cadenas, mayor es su movilidad y por tanto, existe una mayor tendencia a la formación de estructuras cristalinas en el paso del estado fundido al estado sólido. (36)

I-6 Objetivos de la tesis doctoral

El objetivo científico-técnico de este proyecto de tesis doctoral consiste en el estudio de los cambios químicos, morfológicos y estructurales, así como la evolución de diferentes propiedades de filmes multicapa que conforman las diferentes estructuras de envases y embalajes estudiados, en función de la dosis de irradiación aplicada a materiales poliméricos de tipo Polietileno de Baja Densidad (LDPE).

En una primera fase se aplica radiación ionizante tipo β sobre films extruidos en base LDPE y/o mezclas con polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) para generar un entrecruzamiento en la matriz polimérica de los films producidos.

En la segunda fase se analiza la influencia de la radiación sobre las propiedades del film plástico, ya que ésta influye directamente en el grado de modificación de la matriz polimérica, debido a la susceptibilidad del mismo a este tipo de tratamientos altamente energéticos, que pueden provocar una degradación, a no ser que se controlen adecuadamente las condiciones de la trabajo. Por tanto, se trata de ajustar las distintas propiedades, de forma específica, a la aplicación final de dicho film.

Se profundiza en el estudio del efecto producido por la radiación en las propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y eléctricas, así como en la influencia sobre la permeación a gases y migración de sustancias a través de la matriz polimérica de las diferentes muestras, en función de la distinta composición de materiales que conforman sus formulaciones y de la aplicación industrial final de las mismas.

Los resultados obtenidos permitirán evaluar el coste del tratamiento de entrecruzamiento (*crosslinking*) mediante procesos de irradiación, y analizar la viabilidad de su incorporación a un proceso industrial de extrusión de materiales poliméricos que permita ajustar sus propiedades a las demandas del mercado.

Referencias bibliográficas.

1. K. Ziegler. "Consequences and development of an invention". Rubber Chem. Techn. (1965) **38**, 23-36.
2. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio. "Crystalline high polymers of α -olefins". J. Am. Chem. Soc. (1955), **77**, 1708-1710.
3. S. Caveda. "Copolímeros y terpolímeros de polipropileno. Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas". Tesis doctoral Universidad Rey Juan Carlos. Departamento: Tecnología Química y Ambiental (2012)
4. "Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts"; Eds L.S. Baugh, J.A.M. Canich, CRC Press: London (2007).
5. W. Kaminsky "New polymers by metallocene catalysis". Macromol Chem. Phys. (1996) **197**, 3907-3945.
6. W. Kaminsky. "Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization". J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1998), **121**, 1413–1418.
7. "Principles of Coordination Polymerisation" Ed by W. Kuran, John Wiley & Sons Ltd. New York (2001).
8. "Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications" Ed.: E.P. Moore, Jr. Hanser Gardner, Publishing Cincinnati (1996).
9. J. Boor, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations"; Academic Press, New York (1979).
10. "Metallocene-Based Polyolefins, Preparation, Properties and Technology". Vol. 2. Ed by J. Scheirs, W. Kaminsky, ed. J. Wiley and Sons, New York (2000).
11. R. Benavente, E. Pérez. "Desarrollo sostenible de la industria del polipropileno: propiedades controladas a medida y optimización del consumo energético y de la degradación" Red Ibero Americana: Promoción del desarrollo industrial. Publicación del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo CYTED. Editorial: CYTED (2016). ISBN 978-84-15413-37-0
12. R. Quijada, A. Narváez, R. Rojas, F.M. Rabagliati, G. Barrera Galland, R. Santos Mauler, R. Benavente, E. Pérez, J.M. Pereña, A. Bello, "Synthesis and characterization of copolymers of ethylene and 1-octadecene using the *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO catalyst system." Macromol. Chem. Phys. (1999) **200**, 1306-1310.
13. R. A. Pérez, A. Torres, M. V. Candal. "Efecto de las variables del proceso de extrusión sobre la relación estructura – propiedades de películas tubulares de PEBD". Rev. Iberam. Polymer. (2013) **14**, 257-274.
14. D.G. Callister, W.D. Rethwisch. "Ciencia e Ingeniería de los Materiales". 2ª ed. Ed. Reverté. Barcelona (2016).

15. F.W. Billmeyer, "*Ciencia de los Polímeros*". Ed. Reverte, Barcelona (1975).
16. K. K. Mokwena, J. Tang. "*Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods*" Crit Rev Food Sci Nutr. (2012) **52**, 640-50.
17. M.L. Cerrada, E. Pérez, J.M. Pereña, R. Benavente, "A wide-angle X-ray diffraction study of the phase behavior of vinyl alcohol-ethylene copolymers" *Macromolecules* , (1998) **31**, 2559-2564.
18. J.M. Lagaron, A.K. Powell, G. Bonner. "*Permeation of water, methanol, fuel and alcohol containing fuels in high barrier ethylene vinylalcohol copolymer*". *Polymer Testing*.(2001) **20**, 569-577.
19. J.M. Lagaron, R. Catala, R. Gavara, "*Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials*". *Materials Science and Technology*.(2004) **20**, 1-7.
20. A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron. "Improving the Resistance to Humid Heat Sterilization of EVOH Copolymers Through Blending". *J. Appl. Polym. Sci.* (2008) **109**, 174-181.
21. A. Ares, C. Marco, M. Gómez, G. Ellis, M. J. Abad, L. Barral. 2009. "Influencia de la compatibilización sobre la actividad nucleante en mezclas de polipropileno y copolímero de etileno-alcohol vinílico". *Rev. Iberam. Polymr* (2009) **10**, 297-309.
22. "*Theory and applications*". Ed T.L. Richadson, E. Lokensgard. Delmar Publishers Industrial Plastics (1996).
23. Y. Mathon. "*Envases y embalajes Instituto Nacional de Tecnología Industrial INTI*". 1ª edición, San Martín (2012). ISBN 978-950-532-171-1.
24. "*Polymer Extrusion*" Eds. G. P. Lafleur, B. Vergnes. Ed. Wiley-ISTE (2014), ISBN: 978-1-84821-650-1.
25. C. Rauwendaal. "*Polymer Extrusion*", fifth edition, Ed. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG (2014), ISBN: 978-1-56990-516-6.
26. M.E. Martínez-Pardo, R. Vera-Graziano, "*Gamma radiation induced crosslinking of polyethylene/ethylene-vinyl acetate blends*". *Radiat. Phys. Chem.* (1995) **45**, 93-102.
27. K. Makuuchi, S. Cheng. "Radiation processing of polymer materials and its industrial applications", John Wiley & Sons INC first edition (2012).
28. J.G. Drobný. "*Radiation Technology for Polymers*", CRC Press Boca Raton, London, 2ª ed. (2010)
29. M.R. Cleland. 2005 "*Industrial Applications of Electron Accelerators*", IBA Technology. Presented at the CERN Accelerator School Accelerator Course. Zeegse, The Netherlands (2005)
30. "*Taller para el desarrollo de estrategias planes de negocios empleando irradiación gamma y haces de electrones*", IBTEN. Conferencias MIAS ININ, La Paz, Bolivia (2014)
31. F. Ziaie, F. Anvari, M. Ghaffari, M. Borhani. "*Dose rate effect on LDPE cross-linking induced by electron beam irradiation*", *NUKLEONIKA* (2005) **50**, 125-127.

32. E. H. Lee “*Ion-beam modification of polymeric materials - fundamental principles and applications*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (2008) **151**, 29-41
33. C.V. Chaudhari, K.A. Dubey , Y.K. Bhardwaj , G. Naxane , K.S.S. Sarma , S. Sabharwal., “*Effect of electron beam radiation on the polypropylene/ polyethylene blends: Radiation stabilization of polypropylene*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (2007) **263**, 451-457.
34. A.J. Berejka. “*Electron Beam Grafting of Polymers*”, Advances in radiation chemistry of polymers. International Atomic Energy Agency (IAEA), Viena (2003). ISBN 92-0-112504-6
35. Z.S. Kalkan-Sevinc, C.T. Strobel, “*Material Characterization of Heat Shrinkable Film,*” Journal of Testing and Evaluation, (2015) Vol. **43**, No. 6, , pp. 1531–1539, ISSN 0090-3973.
36. S. V. Nablín, 1987, “*Electron Beam Irradiation sterilization process*”, Patent nº 4652763 USA.
37. R. Chércoles Asensio, M. San Andrés Moya. J.M. de la Roja, M. Gómez. “*Analytical Characterization of Polymers Used in Conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy*” Anal. Bioanal. Chem. (2009), 395, 2081-2096.

II-1 Introducción.

En la fabricación de laminados de plástico, que denominaremos films, dentro del sector del envase y el embalaje, se usan muchos tipos de resinas termoplásticas, casi siempre polímeros de variado peso molecular que presentan diferente comportamiento en el flujo newtoniano en el proceso de extrusión, que confieren diferentes propiedades del film a fabricar.

En este proyecto de tesis doctoral se han utilizado principalmente las siguientes resinas:

Polietileno de baja densidad (LDPE), Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), Polietileno de alta densidad (HDPE) y Polietileno de tipo metalocénico (mLLDPE), cuyas principales características ya han sido comentadas en el capítulo de Introducción.

Sin embargo, en algunas mezclas se han utilizado otros materiales que confieren al film determinadas características idóneas para la aplicación a la que son destinados.

El **Etilen-Vinil-Alcohol**, comúnmente abreviado como **(EVOH)**, es un copolímero termoplástico utilizado ampliamente en la industria de embalajes para alimentos.

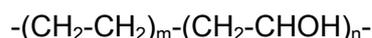


Figura II-1 Estructura del Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH).

Su estructura química se compone por un copolímero de etileno y vinil-alcohol que se obtiene a partir del monómero tautómero acetaldehído polimerizado con etileno y vinil acetato seguido de hidrólisis.

El copolímero (EVOH) se clasifica según su fracción molar de etileno: un bajo contenido de etileno provee mejores propiedades de barrera a la permeación de oxígeno y altos contenidos de etileno disminuyen su temperatura de procesamiento. En la industria, se encuentran formulaciones donde el copolímero tiene entre 27 y 44% molar de etileno.

Es un material higroscópico, por lo tanto sus propiedades de barrera tienden a variar en función de la humedad presente en el ambiente.

La principal característica de este material es su propiedad de barrera a la permeación de gases, principalmente se emplea como barrera al oxígeno, con objeto de preservar el alimento y alargar su tiempo de caducidad, debido a que sus propiedades de barrera evitan el ingreso de oxígeno al interior del empaque, se retardan las reacciones de degradación por oxidación del alimento. (1-3)

Los rangos en los cuales se encuentran las propiedades de barrera al oxígeno son:

- La tasa de transmisión de oxígeno, o permeabilidad al O_2 , (O_2TR), medida en condiciones de 25 °C de temperatura y de humedad relativa (RH) del 0%, el valor O_2TR está comprendido entre 0.016 y 0.031 cc / m² día (para un film de 25 μm de espesor).

Otro material utilizado en las mezclas estudiadas es el etilvinilacetato (EVA). Es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo (VA). Es un material que combina con cualquier accesorio o producto de aplicación directa o superpuesta.

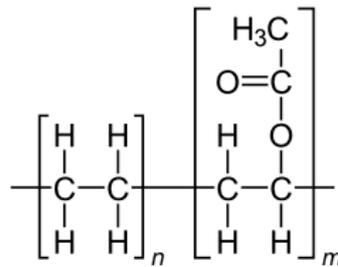


Figura II-2 Estructura de etilvinilacetato (EVA).

La incorporación del acetato de vinilo en el proceso de polimerización del etileno produce un copolímero con una cristalinidad más baja que la del homopolímero de etileno común. Por lo tanto estas resinas de menor cristalinidad, tienen temperaturas de fusión y temperaturas de termosellado más bajas, y además de reducir la rigidez y la resistencia a la tracción y dureza, son más transparentes, más flexibles a baja temperatura y más resistentes a la ruptura y al impacto. No obstante, sus propiedades, especialmente las mecánicas, a altas temperaturas son menores que las del LDPE.

También el EVA es más permeables al oxígeno, al vapor agua y al óxido de carbono que el LDPE, sin embargo el EVA tiene una resistencia química es similar al de (LDPE), pero las resinas de EVA con mayor contenido de VA tienen una resistencia un poco mayor a los aceites y grasas.

Por otra parte, los films plásticos que se encuentran en la intemperie están expuestos a la radiación ultravioleta, en el rango de 295 a 400 nm de longitud de onda. La radiación UV es la causa principal de degradación en estos materiales, mediante un proceso de oxidación, que comienza con la etapa de iniciación, donde la luz incide en los enlaces poliméricos (R-H) lo que conlleva al estado de excitación, con la consecuente rotura de enlaces, lo que ocasiona la creación de radicales libres. Durante la etapa de propagación se experimentan sucesivos procesos de oxidación y se generan peróxidos e hidroperóxidos inestables.

Para evitar dicha degradación se añaden, a la estructura multicapa de algunos filmes tratados en esta tesis, unos aditivos que contrarrestan este proceso, se trata de foto-estabilizadores a base de derivados de aminas (aditivos HALS), cuya función es la de retardar la degradación de

los polímeros “capturando” los radicales libres, generados durante el proceso de oxidación, y evitando la reacción química entre ellos.

Los estabilizadores a la luz tipo HALS permiten al polímero conservar el color, brillo y propiedades físicas bajo exposición a la luz UV a largo plazo, representando una solución eficaz para evitar la degradación del polímero causada por la luz de alta energía. (4-6)

II-2 Muestras utilizadas en el trabajo.

II-2.1 Obtención de muestras. Proceso de extrusión-soplado.

El proceso de extrusión soplado para la fabricación de film plástico, conforme a la Figura II- 3, utiliza un extrusor equipado con un cabezal de salida circular por el que es extruída una o varias resinas, junto con distintos aditivos para formar un tubo que una vez enfriado constituirá el producto final. Un extrusor típico consta de un mecanismo de transmisión y potencia, de un cilindro, de un tornillo, de una malla filtrante (opcional) y de los apropiados controles de presión, temperatura y velocidad. En el proceso se usan materiales poliméricos de diverso peso molecular debido a que mantienen la forma extruída durante el enfriamiento pero antes de utilizarlos deben prepararse mediante el mezclado de diversos aditivos que le dan las características que desea impartirse al producto final o que ayudan a su procesamiento adecuado.

El extrusor va a fundir, comprimir, mezclar y bombear el material polimérico a la sección de elaborado. La sección de elaborado es usualmente un cabezal con una boquilla de salida que da al material fundido la forma que se desea obtener mediante un proceso continuo, como son: filmes, tubos, y otros. En las subsiguientes etapas se utiliza esta forma inicial como base para dar al producto su forma final.

Un motor ya sea de velocidad variable o fija, hace dar vueltas a un tornillo dentro de un cilindro calentado eléctricamente por medio de resistencias. El material plástico se alimenta por gravedad en una tolva a través de una abertura en el cilindro. El polímero se transporta por el tornillo y absorbe calor, tanto del cilindro, como del esfuerzo friccionante. Conforme el material polimérico se va fundiendo, el canal del tornillo se va estrechando, lo que incrementa la presión interna forzando al material a salir por la boquilla. Una vez que el material fundido tiene la forma básica deseada se pasa a la sección de formado final. (7)



Figura II-3 Maquina de Extrusión Soplado.

En el proceso de película soplada, conforme la resina se extruye a través del orificio circular, se introduce aire por el cabezal para inflar el material plástico para formar algo similar a una gran burbuja (ver fases de la Figura II-4). La formación de la burbuja estira y adelgaza el material fundido hasta alcanzar la medida y el espesor deseados. Conforme el plástico se enfría, se endurece y después de un enfriado suficiente, la burbuja es colapsada por la calandra, es decir entre dos rodillos, y esto da lugar a que el film sea embobinado en forma de bobina o rollo. Esta forma de producto es normalmente conocida como película tubular. Posteriormente, se puede cortar la bobina a lo largo para dar lugar a películas o filmes planos con mayor utilidad práctica en la fabricación de distintos productos o empaques diversos, o a lo ancho para formar filmes sueltos. Todo el proceso se realiza de manera continua. (8)

Fase 1 Extrusión



Fase 2 Relación Soplado



Fase 3 Enfriado



Fase 4 Tubo plegado al bobinador



Figura II-4 Proceso de Extrusión Soplado.

Las características principales del proceso de extrusión soplado utilizadas sobre las muestras analizadas son las indicadas sobre la Tabla II-1:

Tabla II-1 Condiciones del proceso de Extrusión Soplado.

CARACTERÍSTICAS DE PROCESO		
Sistema de Tolvas	Con control gravimétrico	
Cabezal	3-7 capas	
Diámetro de Hilera	800 mm	
Cabezal : zonas calentamiento	5 zonas: entre 160 °C – 220°C	
Anillo enfriamiento	Doble labio	
Producción	500 - 1000 kg/h	
Ancho máximo	Hasta 3400 mm	
Bobinador	Doble. Velocidad bobinado de 5 a 200 m/min	
Relación Soplado (BUR blown-up-ratio) Indica del grado de orientación del film (0.637 x Ancho total del film (se le añade 30 mm de seguridad)) / Diámetro de la hilera	Muestra	BUR
	Ref. 314	1.91
	Ref. Pdo. 119474	2.38
	Ref. Pdo. 806447	2.87
	Ref. Pdo. 806354	2.23
Ref. Pdo. 805522	2.37	
Entrehierro	Entre 1.8 – 1.5 mm	
Velocidad de tiro	Entre 40 - 110 m/min	

II-2.2 Estructuras y características de las mezclas de polímeros utilizados.

En este trabajo se seleccionan cinco filmes multicapa obtenidos mediante extrusión soplado, cuyas características se muestran en la Tabla II-2 se muestran las diferentes referencias seleccionadas, indicando la composición de cada una de ellas, así como las aplicaciones y propiedades más significativas de polímeros elegidos para analizar sus propiedades en la presente tesis doctoral.

PE – Polietileno. LDPE – Polietileno de baja densidad LLDPE- Polietileno lineal mLLDPE- Polietileno lineal metaloceno (Tie) - Adhesivo (MB)- Masterbatch. AdUV-Aditivo Ultravioleta. PIB- Poliisobutileno.

Tabla II-2 Muestras a ensayar con sus composiciones.

Referencia	Medidas	Materiales	Aplicación	Propiedades Significativas de análisis
Ref.314 "Blanco"	500mm x 50 µm	5 capas (LDPE)	Se utilizará como referencia o "Blanco"	Resina (LDPE) 2008F suministrada por REPSOL
Ref. Pdo. 119474	720 mm x 50 µm	3 capas (LDPE)+(LLDPE) (LDPE)+(HDPE)/ (LDPE)+(LLDPE)	Film Retráctil de Agrupación Cliente: Pascual (Agua Bezoya)	Prop. mecánicas, prop. retracción y prop. ópticas
Ref. Pdo .806447	885 mm x 27 µm	3 capas (LDPE)+ (LLDPE)/ (mLLDPE)+(HDPE)/ (LDPE)+ (LLDPE)	Bolsa de Pan de Molde Cliente: Siro	Punzonado, barrera O ₂ , resistencia al impacto y prop. ópticas.
Ref. Pdo. 806354	774mm x 70 µm	7 capas mLLDPE+LDPE/ mLLDPE/ Tie/ (EVOH)/ Tie/ mLLDPE/ mLLDPE+LDPE	Aplicación de Bag in Box. Cliente: Smurfit Material BARRERA	Punzonado y barrera O ₂
Ref. Pdo. 805522	750 mm x 25 µm	5 capas (LDPE)+AdUV+PIB/ (LLDPE)+MB+PIB/ (LLDPE)+MB+PIB/ (LLDPE)+MB+PIB / EVA +AdUV+PIB	Film estirable agrícola	Prop. mecánicas y barrera O ₂ y duración a la intemperie.

A continuación se detalla la estructura y formulación de cada muestra estudiada.

El total de capas definidas supone el 100% del film o lamina extruida. Es decir, cada capa supondrá un porcentaje de su estructura y será proporcional al espesor total del film o lámina fabricada.

✓Muestra Ref. 314.

Esta muestra se toma como referencia, por lo que se fabrica con un solo tipo de polímero, polietileno de baja densidad (LDPE). Para la obtención de la muestra se utilizó una maquina extrusora multicapa (5 capas) de uso en laboratorio para desarrollos (Extr. Lab. GAA de 5 capas), que se muestra en la Figura II- 5. Tal como se muestra en la Tabla II-3, todas las capas tienen la misma formulación y espesor, utilizándose el polímero LDPE 2805F suministrado por la empresa Repsol. Se elige por ser un material muy común, dentro de los LDPE, que se utilizan prácticamente todas las estructuras y composiciones de aplicaciones industriales.



Figura II-5 Extrusora de laboratorio utilizada en la fabricación de la muestra REF314 (izquierda) y forma final de la muestra (derecha).

Tabla II-3 Estructura y Formulación de materiales de la muestra Ref. 314.

Ref. Pdo. 314 de 500 mm Ancho x 50 μm de espesor			
Capa (estructura)	Espesor (μm)	% capa	Materiales
A (20%)	10	100	(LDPE) 2805F (IF=0.55 g/10min; d=0.928 g/m ³) de Repsol
B (20%)	10	100	
C (20%)	10	100	
D (20%)	10	100	
E (20%)	10	100	

✓ **Muestra Ref. Pdo. 119474.**

Esta muestra corresponde a una aplicación industrial que se ha fabricado con una mezcla de los siguientes polímeros: LDPE, LLDPE y HDPE. El film multicapa presenta 3 capas según se detalla en la Tabla II- 4. La capa primera y última lleva una mezcla de resinas de tipo LDPE y LLDPE en las proporciones que se indican y la capa central lleva LDPE junto a HDPE.

Cabe destacar la presencia de aditivos tipo anti-block y slip para evitar el boqueo de la bobina y favorecer el deslizamiento del film en el proceso de envasado respectivamente.

En esta formulación cabe destacar la presencia de HDPE que introduce una mejora en las propiedades térmicas, ya que es un polímero de alta densidad, y por tanto alta cristalinidad, con el fin de inducir una mejor resistencia a las bajas temperaturas.

Además, se encuentra presente en la mezcla de formulación, el polietileno lineal de baja densidad o LLDPE tipo 1-hexeno, es decir, es un polímero con un esqueleto lineal con ramificaciones laterales muy cortas y uniformes, que hacen que su temperatura de fusión sea

superior a la del LDPE. La longitud y posición de las cadenas laterales también afecta las propiedades del producto.

En esta formulación todos los polietilenos utilizados son convencionales, es decir sintetizados con catalizadores Ziegler-Natta.

Esta muestra se ha fabricado en una maquina multicapa (3 Capas) de uso Industrial ASPLA. Su selección se hace por sus buenas propiedades mecánicas, retracción y propiedades ópticas. En la Figura II-6 se muestra como queda el film una vez procesado y su aplicación para film retráctil utilizado en el empaquetado de botellas de agua.



Figura II-6 Película del filme obtenido para la muestra 119474 y su aplicación final.

Tabla II-4 Estructura y Formulación de materiales de la muestra Ref. Pdo. 119474.

Ref. Pdo. 119474. Dimensiones: 720 mm x 50 µm de espesor fabricado en ancho 1466 mm			
Capa (estructura)	Espesor capa (µm)	Porcentaje capa	Materiales
A (20%)	10	58.8	(LDPE) Escorene LD 171 BA (IF=0.55 g/10min d=0.929 g/cm ³) no contiene aditivos, de Exxon
		40	(LLDPE) C6 LL 1201 XG de alto brillo (IF=0.7 g/10min d=0.925 g/cm ³). Antiblock: 750 ppm; Slip: 1250 ppm
		0.7	Aditivo antiestático Cesa stat 3104 (son compuestos cuaternarios de amonio o bien ésteres fosfóricos, o ésteres de polietilenglicol)
		0.5	AB antiblock PE 9917 (20% de sílice sintética)
B (60%)	30	80	(LDPE) Escorene LD 171 BA (IF=0.55 g/10min d=0.929 g/cm ³) no contiene aditivos, de Exxon
		19.3	(HDPE) HTA 108 (IF=0.7 g/10min d=0.961 g/cm ³) no contiene aditivos, de Exxon
		0.7	Aditivo antiestático Cesa stat 3104
C (20%)	10	58.8	(LDPE) Escorene LD 171 BA (IF=0.55 g/10min d=0.929 gr/cm ³) no aditivos de Exxon
		40	(LLDPE) C6 LL 1201 XG de alto brillo (IF=0.7 g/10min d=0.925 g/cm ³) Antiblock: 750 ppm; Slip: 1250 ppm
		0.7	Aditivo antiestático Cesa stat 3104
		0.5	AB antiblock PE 9917 (20% de sílice sintética)

✓ **Muestra Ref. Pdo. 806447.**

Esta muestra se ha fabricado con mezclas de LDPE, LLDPE y HDPE.

La composición de la mezcla de materiales de esta muestra se puede observar en la Tabla II-5. Esta muestra es parecida en composición a la ref. Pdo 119474, ya que ambas incluyen los mismos tipos de PE. Conviene destacar que en las capas externas lleva una mezcla de LLDPE con 1-octeno suministrado por Dowlex con LDPE suministrado por Exxon. Sin embargo, en la capa central lleva una mezcla de mLLDPE junto con una de HDPE. La resina de mLLDPE con 1-hexeno fue suministrada por la casa EXXON y es sintetizada con catalizadores metalocénicos. La característica más importante de este último material es una mejor distribución del co-monómero en las cadenas de polietileno debido a una distribución de pesos moleculares más estrecha. Además, en este caso el co-monómero utilizado es 1-hexeno de menor longitud de cadena que el co-monómero 1-octeno. La influencia de la longitud de cadena no es relevante, en ningún caso entra a formar parte de la red cristalina, siendo más importante el contenido en co-monómero. (9)

La presencia de HDPE da lugar a mejores propiedades térmicas que el LDPE, debido a su mayor densidad. Además es resistente a las bajas temperaturas, impermeable, inerte, con estabilidad dimensional y no tóxico.

Esta muestra se ha fabricado en una máquina multicapa (3 Capas) de uso Industrial, ASPLA. Seleccionada por sus propiedades de punzonado, resistencia y propiedades barrera al O₂. Una de sus aplicaciones es para el envasado de pan de molde (Figura II-7)



Figura II-7 Película del filme obtenido para la muestra 806447/00 y su aplicación final.

Tabla II-5 Estructura y formulación de materiales de la muestra Ref. Pdo. 806447.

Ref. Pdo. 806447 Bolsa natural 225x400+360+2x55 x 27 micras de espesor			
Capa (estructura)	Espesor capa (μm)	Porcentaje capa	Materiales
A (22.22%)	6	88	LLDPE C8 Dowlex 5056.01 (IF=1.1 g/10min d=0.921 g/cm ³) suministrado por DOW
		10	LDPE Escorene LD150AC (IF=0.75g/10min d=0.923 g/cm ³) Antiblock: 450 ppm; Slip: 500 ppm de EXXON
		1	AP ayuda de proceso PE 6830 Fluorelastómero
		1	AB antiblock PE 9917 (20% de sílice sintética)
B (55.56%)	15	60.8	mLLDPE C6 Exceed 1018 HA (IF=1 g/10min d=0.918 g/cm ³) sin aditivos de Exxon
		35	HDPE (HTA 108 (IF=0.7 g/10min d=0.961 g/cm ³) sin aditivos de Exxon
		4.2	Slip PE 846 Eurocamida
C (22.22%)	6	88	LLDPE C8 Dowlex 5056.01 de DOW
		10	LDPE Escorene LD150AC (IF=0.75g/10min d=0.923 g/cm ³) Antiblock: 450 ppm; Slip: 500 ppm de EXXON
		1	AP ayuda de proceso PE 6830 Fluorelastómero
		1	AB antiblock PE 9917 (20% de sílice sintética)

✓ **Muestra Ref. Pdo. 806354.**

La composición de la muestra se detalla en la Tabla II-6. Esta muestra se ha fabricado en una estructura multicapa, con una mezcla de polímeros: una primera capa de LDPE más mLLDPE de origen metalocénico en proporción mayoritaria, una segunda capa de mLLDPE, un adhesivo para pegar una capa de EVOH con un 29% de etileno y de nuevo una capa de adhesivo, mLLDPE más LDPE con mLLDPE. Al ser el polietileno y el copolímero EVOH compuestos incompatibles, se deben juntar con un adhesivo que es en base polietileno modificado con un grupo de anhídrido.

Los copolímeros de EVOH se utilizan como materiales barrera debidos a su alta cristalinidad y a la presencia de los grupos OH que introducen fuertes interacciones intermoleculares reduciendo el espacio entre las cadenas e impidiendo el paso de las moléculas de oxígeno a su través.(10).

Esta muestra se ha fabricado en una máquina multicapa (7 Capas) de uso industrial en Aspla. Presenta buenas propiedades de punzonado y propiedades barrera. La forma final del film se indica en la Figura II-8 junto con algunas de sus aplicaciones, especialmente en el envasado de alimentos.



Figura II-8 Forma final del film 806354 y ejemplo de sus aplicaciones.

Tabla II-6 Estructura y Formulación de materiales de la muestra Ref. Pdo.806354.

Ref. Pdo. 806354 de 774 mm Ancho x 70 µm de espesor			
Capa (estructura)	Espesor capa (µm)	Porcentaje capa	Materiales
A (22.9 %)	16	88	mLLDPE C6 Lumicene M1811 (IF=1g/10min d=0.918 g/cm ³) con 750 ppm slip y 2500 ppm AB de Total Petrochemical
		8	LDPE Escorene LD150AC (IF=0.75g/10min d=0.923 g/cm ³) Antiblock: 450 ppm; Slip: 500 ppm de EXXON
		3.5	CaCO ³ Granic 422 (80% carbonato + 20% LLDPE C8)
		0.5	AP ayuda de proceso (fluorelastómero) PEL 9939
B (17.9 %)	12.5	99.5	mLLDPE C6 Lumicene M1811 (IF=1g/10min d=0.918 g/cm ³) con 750 ppm slip y 2500 ppm AB de Total Petrochemical
		0.5	AP ayuda de proceso (fluorelastómero) PEL 9939
C (5.7 %)	4	100	Tie layer Admer NF 408 E Adhesivo basado en injerto de anhídrido maleico de Mitsui
D (7 %)	5	100	EVOH Soarnol DT 2904 RB con el 29% de etileno de Nippon Gohsei
E (5.7 %)	4	100	Tie layer Admer NF 408 E
F (17.9 %)	12.5	99.5	mLLDPE C6 Lumicene M1811 (IF=1g/10min d=0.918 g/cm ³) con 750 ppm slip y 2500 ppm AB de Total Petrochemical
		0.5	AP ayuda de proceso (fluorelastómero) PEL 9939
G (22.9 %)	16	88	mLLDPE C6 Lumicene M1811 (IF=1g/10min d=0.918 g/cm ³) con 750 ppm slip y 2500 ppm AB de Total Petrochemical
		8	LDPE Escorene LD150AC (IF=0.75g/10min d=0.923 g/cm ³) Antiblock: 450 ppm; Slip: 500 ppm de EXXON
		3.5	CaCO ₃ Granic 422 (80% carbonato + 20% LLDPE C8)
		0.5	AP ayuda de proceso (fluorelastómero) PEL 9939

Muestra Ref. Pdo. 805522.

Esta muestra se ha fabricado con mezclas de LDPE polietilenos lineales de baja densidad LLDPE, Poliisobutileno (PIB), que es un polímero vínicico, de estructura muy similar al PE excepto que uno de los carbonos está sustituido por dos grupos metilo, además la mezcla lleva etileno-vinil-acetato (EVA). Como aditivos, esta muestra lleva incorporados compuestos

formados por aminas impedidas estéricamente (HALS) para evitar la degradación por radiación solar, así mismo lleva colorante tipo masterbatch (blanco en este caso) basados en dióxido de titanio (TiO₂). La composición de la mezcla de materiales de esta muestra se puede observar en la siguiente Tabla II-7.

Esta muestra se ha fabricado en una maquina multicapa (7 Capas) de uso Industrial. La forma final del film se indica en la Figura II- 9, junto con algunas de sus aplicaciones, especialmente en los sectores agrícola y ganadero. Conviene destacar que este film es asimétrico en sus capas. La primera y la última no son iguales como se observa en la Tabla II-8. Por una cara la última capa es de LDPE y por la otra es de copolímero EVA.



Figura II-9 Forma final del film 805522 y ejemplos de su aplicación.

Tabla II-7 Estructura y Formulación de materiales de la muestra Ref. Pdo.805522.

Ref. Pdo. 805522 de 750 mm Ancho x 25 µm de espesor			
Capa (estructura)	Espesor capa (µm)	Porcentaje capa	materiales
A (10 %) Int.	2.5	92.9	LDPE 015 (IF=1 g/10min, d=0.921 gr/cm ³) de Repsol
		4	PIB Poliisobuteno Indopol H300 (Ineos)
		8.10	Aditivo Ultravioleta cesa light 7103 (20% de Hostavin N-30) de Clariant
B (17.6 %)	4.4	83.5	LLDPE-C8 - Dowlex SL2103G (IF=0.7 g/10min, d=0.917 g/cm ³) de DOW
		8.5	Masterbatch blanco PE 1646-A
		8	PIB Poliisobuteno Indopol H300 (Ineos)
C (44.4 %)	11.1	75.3	LLDPE-C8 - Dowlex 2045G (IF=1 g/10min d=0.922 g/cm ³) de DOW
		13	Regranceado (del propio proceso)
		8.5	Masterbatch Blanco PE 1646-A
		3.2	PIB Poliisobuteno Indopol H300 (Ineos)
D (18%)	4.5	83.5	LLDPE-C8 - Dowlex SL2103G (IF=0.7 g/10min d=0.917 g/cm ³) de DOW
		8.5	Masterbatch Blanco PE 1646-A
		8	PIB Poliisobuteno Indopol H ³ 00 (Ineos)
E (10 %) Ext.	2.5	93.4	EVA PA 538 (18% etileno) de Repsol
		4.5	PIB Poliisobuteno Indopol H300 (Ineos)
		2.1	Aditivo Ultravioleta cesa light 7103 (20% de Hostavin N-30) de Clariant

II-2.3 Procesos de irradiación.

Los materiales elegidos se sometieron a un proceso de radiación beta ionizante en las instalaciones de IONISOS IBERICA en Tarancón (Cuenca). La energía generada es de 10 MeV con una intensidad de 8 mA y un cono de 110 cm. Los haces de electrones que conforman la radiación beta se forman en un equipo conocido como "acelerador". Los tiempos de a la irradiación continua son de unos pocos segundos y la energía aplicada a las muestras es función de la velocidad de paso de la cinta transportadora de las bandejas sobre las que se colocan las muestras, bajo el haz de electrones, así como del número de pasos bajo el haz de electrones. La energía se absorbe por el material como efecto del paso de éste por la posición donde se proyecta el haz de electrones acelerados.

Al exponer materiales al tratamiento de haz de electrones, se emplean medidas y unidades que relacionan energía y materia, con denominaciones propias, en vista de lo cual, se definen a continuación los términos más comunes.

La cantidad de energía recibida también conocida como dosis, equivale a la energía recibida por unidad de materia y se expresa como J/kg denominándose Gy (grey). (11)

La energía del electrón se mide en electrón voltios, eV, siendo 1 eV equivalente a la energía que adquiere un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 Voltio, por tanto, 1 eV equivale a 1.6×10^{-19} J, a partir de lo cual se define una correspondencia directa entre la dosis y la energía del haz de electrones.

Cuanto menor es la energía que se aplica al electrón, menor será el nivel de penetración de la radiación que se puede lograr. (12, 13) La Figura II-10, muestra una relación entre el nivel de penetración y los tipos de radiación.

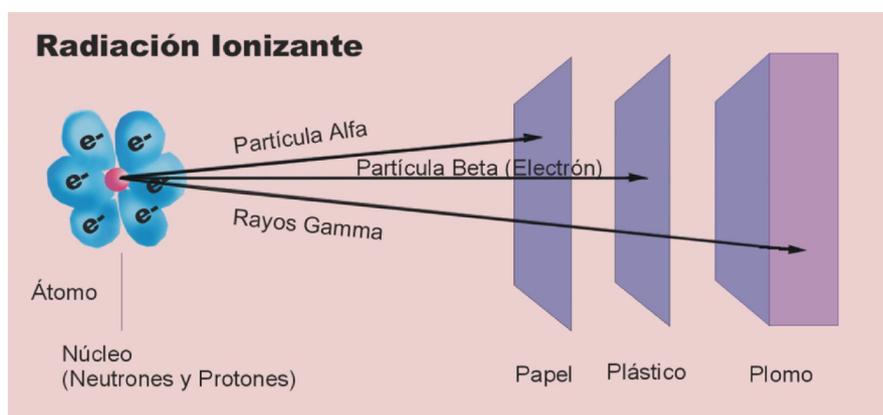


Figura II-10 Efecto en una muestra la relación entre el nivel de penetración con los distintos tipos de radiación (Ref. AECAT).

El acelerador de electrones comercial utilizado en esta tesis se dispone en planta de acuerdo al esquema indicado en la Figura II-11, y pueden encontrarse con rangos de energías comprendidos entre los 3 MeV y los 12 MeV.

PLANTA BETA O ELECTRONES



Figura II-11 Planta de Radiación (Ref. imagen Jornada técnica: Reticulación de polímeros mediante radiación ionizante (e-beam) IONISOS-2011).

La determinación de la dosis de radiación absorbida se realiza aplicando la Ecuación 1:

$$D = \frac{dE}{dm}$$

Ecuación II-1 Dosis de radiación absorbida.

Donde dE es la energía media impartida a la muestra de material plástico por la radiación ionizante y dm es la masa de la materia irradiada. La unidad correspondiente en el sistema internacional es el gray. (1Gy=1 J/kg), y la unidad convencional es el rad (1 rad=100 erg/g). Por lo tanto, 1 Gy es igual a 100 rad.

La irradiación de las muestras se realizó en la fecha 22/06/2015. Posteriormente las muestras se sellaron a vacío y se almacenaron en ausencia de luz.

Las distintas dosis nominales aplicadas a las muestras van desde 25 kGy hasta 200 kGy en pasos sucesivos de 25 kGy para evitar la generación de un calor excesivo sobre la superficie de las muestras. Las películas irradiadas llevan incorporados unos dosímetros para calcular la dosis real aplicada. La Tabla II-8 muestra las dosis de radiación nominales y las correspondientes a la lectura dosimétricas.

Tabla II-8 Certificación de la dosis de radiación real alcanzada sobre todas las muestras analizadas.

Dosis nominal (kGy)	Dosis experimental (kGy)
25	27.2
50	55.4
75	82.6
100	109.3
125	137.1
150	165.2
175	192.7
200	220.7

II-2 Caracterización molecular.

A continuación se describe la planificación de ensayos para la caracterización del efecto de las diversas dosis de radiación tipo haz de electrones sobre las muestras objeto de estudio en la presente tesis.

II-2.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de las mezclas poliméricas irradiadas.

La radiación ionizante de alta energía, tal como la radiación electromagnética de partículas aceleradas (electrones, protones, iones), se utiliza en la industria desde hace décadas para modificar las propiedades físicas y químicas de algunos materiales poliméricos. (14)

Dependiendo de la dosis de radiación se pueden producir diversos procesos. A bajas dosis se utiliza para esterilizar muestras, produce la muerte bacteriana. A dosis más altas se produce la ionización y excitación en el material irradiado para producir radicales libres, que son especies altamente reactivas (15) y que pueden dar lugar a reacciones de entrecruzamiento o reticulación y degradación del polímero bien por formación de grupos aldehídos, cetonas y peróxidos o mediante la rotura de cadenas, dando lugar a una disminución del peso molecular.

Así mismo, obedeciendo a la estructura del polímero, y de la cantidad de energía absorbida por unidad de masa (dosis), de la concentración y de las condiciones de irradiación: atmósfera inerte o aire y de la temperatura a la cual se efectúa la irradiación, se favorece alguno de esos efectos. (16- 21)

El estudio y determinación del grado de reticulación (% de contenido en gel) se ha determinado siguiendo la norma EN 579. El equipo utilizado se muestra en la Figura II-12. Brevemente, en un soxhlet se introduce la muestra de film, previamente pesada, y disuelta en xileno a la temperatura de reflujo del disolvente de 145 °C durante 8 h. En este tiempo se produce la

disolución del polímero no entrecruzado, que pasa a la disolución, mientras que la fracción de polímero entrecruzada no se disuelve. Una vez transcurridas 8 h, la muestra se extrae del soxhlet y se introduce en una estufa a vacío a 140 °C durante 2 horas para eliminar el xileno restante. El ensayo se realiza por duplicado. (17, 19, 20)

El porcentaje de polímero entrecruzado se calcula teniendo en cuenta los pesos inicial y final que quedan en cada soporte, según la siguiente Ecuación II-2.

$$\% \text{ Reticulación} = (((S+M)_f - S_i)/M_i) \times 100$$

Ecuación II-2 Grado de reticulación del polímero sometido a radiación

Siendo: S_i = peso del soporte vacío (g)

M_i = peso inicial de la muestra troceada (g)

$(S+M)_f$ = peso final del soporte con la muestra (g)

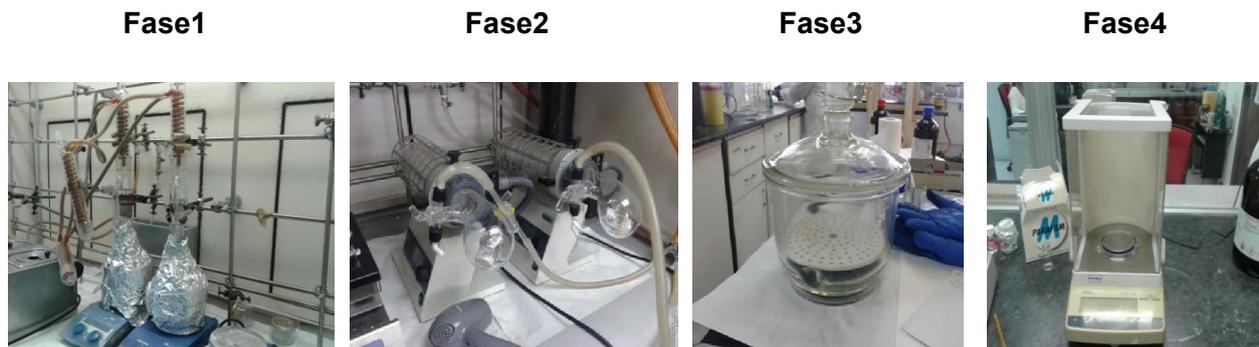


Figura II-12 Fases y elementos del equipamiento de la medida del grado de entrecruzamiento.

II-2.2 Determinación del índice de fluidez.

El índice de fluidez, IF, es una prueba reológica que suministra información de la viscosidad y peso molecular del polímero. Es un parámetro de alta importancia para seleccionar las poliolefinas, según el método de fabricación para su aplicación final. Se define como la cantidad de material (medido en gramos) que fluye a través del orificio capilar en 10 minutos, manteniendo constantes presión y temperatura estándares. (14)

El equipo utilizado es Plastómetro *RAY – RAN* de la marca Metrotec (Figura II-13). Se trabaja bajo la norma UNE-EN ISO 1133/2001. Se programa una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg. Se utilizan aproximadamente 5 g de muestra.



Figura II-13 Equipo de análisis del Índice de fluidez.

El ensayo se realiza con la recogida manual del material que atraviesa el orificio. La recogida de las muestras debe empezarse una vez que se aprecie la extrusión del filamento exento de burbujas.

Se pone en marcha el cronómetro y se cortan muestras de extruido a intervalos iguales de tiempo, de forma que su longitud no sea inferior a 10 mm. Se separan los extruidos que presenten burbujas y se deja enfriar el resto. Una vez fríos se pesan estos extruidos, calculándose a continuación su masa media. Para este cálculo han de utilizarse como mínimo tres extruidos. Si la diferencia entre los valores máximo y mínimo de las pesadas individuales supera en un 15% al valor medio, se desecha el resultado y se repite el ensayo con otra muestra. El tiempo entre la carga del cilindro y la última medición no debe exceder de 25 min.

Los valores del índice de fluidez los expresaremos en g/10 min, calculándose con la siguiente expresión.

$$\text{Índice de Fluidez} = \text{MFI}(\theta, m_{\text{nom}}) = \frac{P \times 600}{t}$$

Ecuación II-3 Cálculo del índice de fluidez.

P : Media de los pesos de las muestras en gramos.

t :Tiempo de corte expresado en segundos.

Θ :Temperatura del ensayo en °C.

m_{nom} :Carga nominal en kg.

La sensibilidad de medida del equipo es de ± 0.15 g/10min.

II-3 Caracterización térmica.

El término "análisis térmico" reúne al conjunto de técnicas que analizan la variación de alguna propiedad física o química de un material o mezcla con la temperatura, o bien con el tiempo, mientras se somete a un programa de variación de la temperatura definido previamente. Entre estas técnicas se encuentra la calorimetría diferencial de barrido, DSC, y el análisis termogravimétrico, TGA.

II-3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, acrónimo del inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica que permite el análisis de las distintas transiciones de fase en los materiales plásticos, lo que es de gran importancia a la hora de establecer las condiciones de extrusión; además permite realizar el estudio de la cristalización, tanto en condiciones isotermas como dinámicas.(22)

En todos los ensayos DSC realizados, el polímero se somete a un calentamiento (primera fusión), seguida de un enfriamiento (cristalización) y un nuevo calentamiento (segunda fusión), llevando a cabo todos los procesos, por lo general, a una velocidad de 10 °C/min.

La estimación de la entalpía de fusión de la muestra se hace a partir del área bajo la curva de fusión entre 30 °C y una temperatura superior a la de fusión, de modo que conocida la entalpía del polímero 100% cristalino es posible determinar el grado de cristalinidad (f_c^{DSC}) de la muestra mediante la Ecuación II-4.

$$f_c^{DSC} = \frac{(\Delta H_u)_{ap}}{(\Delta H_u)_{100\%}}$$

Ecuación II-4 Grado de cristalinidad de la muestra

Donde los valores de la entalpía de fusión del polietileno y del PVOH 100% cristalinos, $(\Delta H_u)_{100\%}$, son de 290 y de 156.1 J/g, respectivamente y $(\Delta H_u)_{ap}$ es la entalpía de fusión aparente de la muestra que se ensaya. (1, 23)

La determinación de la entalpía de cristalización se realiza tanto en la primera fusión como en la segunda entre 30 °C y una temperatura de fusión $T_m+20^\circ\text{C}$, dependiendo del polímero de que se trate. Los valores de la primera fusión se utilizarán para estudiar las propiedades mecánicas e interpretación de los resultados mientras que los resultados de la segunda fusión nos servirán para ver el efecto que tiene la radiación sobre la estructura del polímero y evitar cualquier influencia de tratamiento térmico.

El equipo utilizado en los ensayos DSC es un equipo de Mettler modelo DSC-1 STAR System equipado con un sistema de enfriamiento (Figura II-14). El calorímetro se calibra con diferentes patrones estándar como el In y el Zn.



Figura II-14 Equipo de análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido disponible en ASPLA.

El peso de las cápsulas con muestra de polímero osciló entre 8 y 10 mg, y las temperaturas de las principales transiciones, de fusión (T_m) y de cristalización (T_c), se han determinado a partir de los puntos máximos y mínimos de las correspondientes endotermas o exotermas, respectivamente. La temperatura de transición vítrea (T_g) se toma como la temperatura a la que se alcanza la mitad de la diferencia de calor específico existente entre el estado amorfo vítreo y el amorfo elastómero.

Cuando el polímero es transferido desde una temperatura superior a la de fusión a la temperatura de cristalización, hay un periodo que no se observa cristalización y que está relacionado con la dificultad para la formación de los núcleos. A partir de este periodo de tiempo la cristalización transcurre a una velocidad acelerada, hasta alcanzar finalmente el equilibrio de cristalización. (24)

El desarrollo de la cristalización, para cualquier sistema, está constituido por dos procesos, uno es la nucleación y otro el crecimiento de los cristales. La nucleación es el proceso por el cual una nueva fase se inicia dentro de una fase madre, formando pequeñas entidades estructurales llamadas núcleos. Estos núcleos se pueden formar bien homogéneamente, por

medio de fluctuaciones estadísticas en la fase madre, o bien por la presencia de heterogeneidades apropiadas; aditivos, cargas, etc...

Un hecho de gran importancia y común para todos los polímeros es la dependencia de la velocidad de cristalización con la temperatura de cristalización. Así, a temperaturas próximas a la de fusión, o lo que es lo mismo, bajos subenfriamientos, la velocidad de cristalización resulta ser muy lenta; y a medida que disminuye la temperatura de cristalización se observa un aumento en la velocidad hasta alcanzar un máximo, a partir del cual la velocidad de cristalización disminuye.

El conocimiento de la temperatura de cristalización suministra información sobre los cambios estructurales que tienen lugar en el polímero de forma más sensible que en el proceso de fusión, por lo que su determinación a la velocidad de 10 °C/min es importante.

A partir de la forma, número y posición de los picos observados en un diagrama de energía vs. temperatura, se obtiene información de los cambios producidos en el material mediante la identificación de las diferentes transiciones térmicas. Por otro lado, el área encerrada por estos picos es proporcional al calor que participa en los distintos procesos y, por lo tanto, proporciona resultados cuantitativos

La sensibilidad de medida del equipo es de ± 0.3 °C

II-3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

El conocimiento de la estabilidad térmica de los materiales en función de la temperatura y el tiempo bajo una atmósfera específica, así como, el efecto que tiene la incorporación de cargas, aditivos y la modificación mediante irradiación se puede cuantificar mediante análisis termogravimétrico, TGA, (acrónimo del inglés *Thermal Gravimetric Analysis*).

En la técnica de análisis termogravimétrico, se mide la variación de masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, mientras se somete a un programa cambio de temperatura controlado en una atmósfera específica. El análisis termogravimétrico permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como: descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción, etc.

En esta técnica muestra las curvas de pérdida de peso y la derivada en función de la temperatura. Así mismo, se pueden analizar las temperaturas, $T_{2\%}$, $T_{50\%}$ y T_{final} que corresponden a la pérdida de peso del 2%, y del 50% de peso y temperatura final de la degradación determinada por el método de las tangentes en la curva de pérdida de peso. La velocidad máxima de degradación se determina en la derivada de pérdida de peso con la temperatura así como la temperatura de pérdida de peso de las diferentes etapas. (25)

En el equipo de TGA utilizado (Figura II-15), se puede trabajar en atmósfera inerte de N_2 , o en atmósfera oxidante de aire desde 25 °C a 900 °C. También se puede trabajar con atmósferas de mayor conductividad térmica como el Helio o comenzar el ensayo en una atmósfera inerte y finalizar en atmósfera oxidante para determinar el contenido en cargas.

Esta técnica se aplica al estudio de:

- a) degradación térmica de muestras de polímeros (cinética y mecanismo).
- b) estabilidad térmica de muestras de polímeros.
- c) degradación oxidativa.
- d) reacciones de estado sólido.



Figura II-15 a) Equipo TGA b) Vista de horno y pocillos de porta muestras de dicho equipo

El equipo utilizado es un TGA de TA instruments modelo Q500 en atmósfera de nitrógeno que permite variar la temperatura desde 25 a 800 °C a 10 °C/min.

La sensibilidad de medida del equipo es de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ y $\pm 0.019 \mu\text{g}$.

II-4 Caracterización estructural.

II-4.1 Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, acrónimo en inglés *Fourier-transform infrared*) es una herramienta muy útil para el estudio de materiales plásticos, tanto cualitativo como cuantitativo, y proporciona información sobre sus conformaciones, estructura estereoquímica, cristalinidad y orientación.

La reflectancia total atenuada (ATR, acrónimo en inglés *Attenuated total reflection*) es un dispositivo que permite estudiar la reflexión total de la radiación IR y cuya utilización implica una pequeña penetración de dicha radiación en la muestra, constituyendo por tanto una técnica de evaluación de superficies de materiales. (26, 27)

Los ensayos se realizan en transmisión y en ATR para hacer el seguimiento de los cambios producidos por efecto de la radiación. Estos pueden haberse producido tanto en el exterior como en el interior de los filmes. Se han registrado en un espectrómetro Perkin Elmer FTIR-ATR Spectrum One de Transformada de Fourier con un módulo de reflectancia total atenuada. (18). Se realizan 4 barridos consecutivos con una resolución 1 cm^{-1} para cada muestra y se realizan en el intervalo espectral de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.



Figura II-16 Equipo de medida de FTIR.

La espectroscopia infrarroja se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Es decir, la energía del espectro IR produce vibraciones moleculares.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura II-17 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares. Cada tipo de enlace químico, vibra a una frecuencia específica de manera natural, de forma que cuando la frecuencia de la luz IR alcanza la frecuencia de vibración del enlace, se produce la absorción. La cantidad de energía absorbida es proporcional a la fortaleza del enlace. Cada material tiene un espectro IR único, de manera que un espectro IR puede servir como una huella dactilar de un compuesto.

Para la Interpretación de espectros IR, tenemos que tener en cuenta que las moléculas suelen ser poliatómicas, con diversos grados de vibración. Cada modo de vibración viene representado por una curva de energía potencial diferente y da lugar a una banda fundamental y sus correspondientes sobretonos en el infrarrojo. Los modos de vibración que se pueden producir incluyen: cambios en la distancia de enlace, cambios en el ángulo de enlace, o producen una serie de simétricas o asimetrías con el plano del enlace.

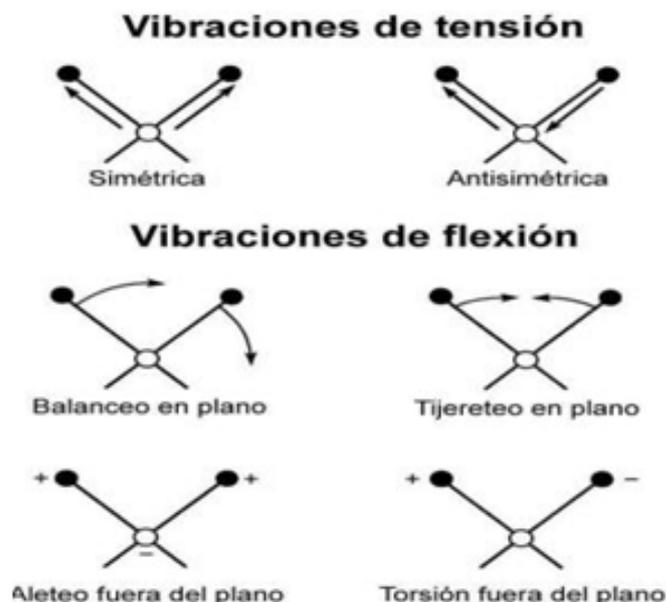


Figura II-17 Diferentes tipos de vibraciones moleculares.

Las diferentes medidas que se pueden medir en un infrarrojo son absorción, transmisión y reflexión. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (P_T) es menor que la intensidad incidente (P_0). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado (P_R), mientras que otra parte ha sido absorbida por la sustancia (P_A). Figura II-18

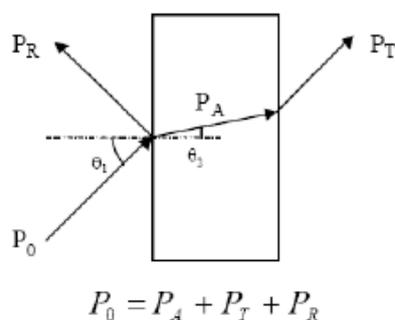


Figura II-18 La radiación IR incide en la muestra, esta puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión.

La medida más frecuente en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida).

Luego, acorde a la Figura II-17, siendo (T) transmitancia y la intensidad de absorción de la luz, absorbancia (A) es:

$$A = -\text{Log } T = \text{Log } \frac{P_0}{P_T}$$

o bien;

$$A = 2 - \log (\%T)$$

Ecuación II-5 Cálculo de Absorbancia.

El análisis de espectroscopía infrarroja se utiliza para hacer seguimiento de los cambios producidos por la irradiación: formación de dobles enlaces, formación de grupos carbonilos, peróxidos etc. Así como detectar la presencia de aditivos. En la Tabla II-10 se muestran algunas de las bandas más relevantes en poliolefinas y en aquellos grupos que se pueden generar durante el tratamiento de radiación.

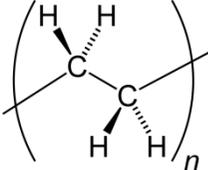
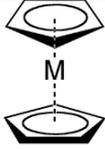
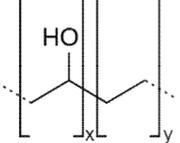
La sensibilidad de medida del equipo es de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

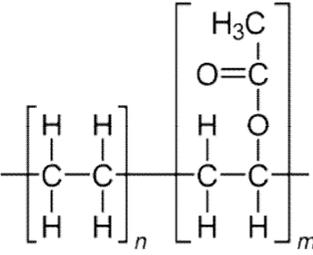
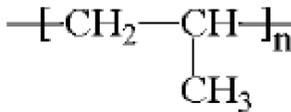
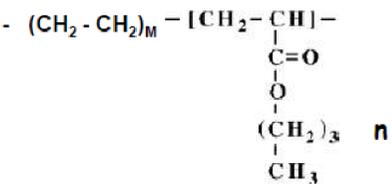
Con todo lo comentado anteriormente, para interpretar los espectros IR hay que tener en cuenta:

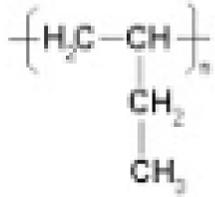
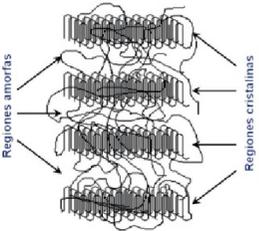
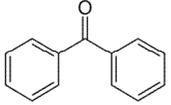
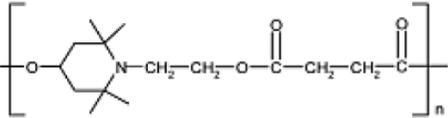
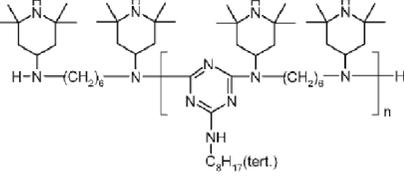
- ✓La frecuencia que absorben los grupos funcionales corresponden a la fortaleza del enlace, cuanto más fuerte es el enlace, absorbe a frecuencias más altas, y viceversa.
- ✓Cada grupo funcional absorbe a una determinada frecuencia, de manera que es posible elucidar la estructura química del material con su espectro IR.

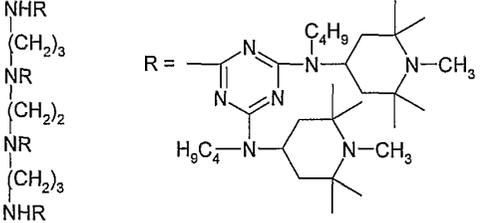
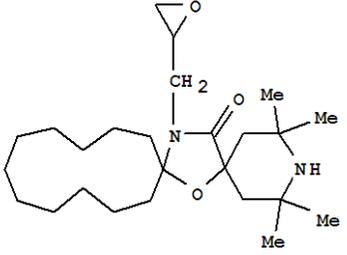
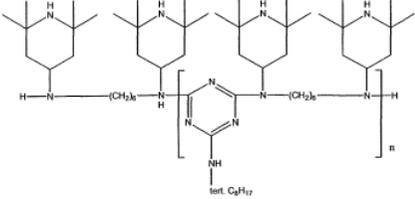
Cada uno de los elementos a identificar tiene unos picos característicos, cuyas referencias se pueden apreciar en la siguiente Tabla II-9.

Tabla II-9 Picos característicos de IR para poliolefinas, aditivos, etc..

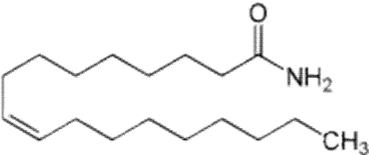
Familia	Tipo	Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)
Poliolefinas	<p style="text-align: center;">LDPE</p> 		<p style="text-align: center;">720-729 cm⁻¹</p> <p>720 cm⁻¹ (enlaces de 4 o más CH₂ seguidos).</p>
			<p style="text-align: center;">1362-1470 cm⁻¹</p>
			<p style="text-align: center;">2890-3000 cm⁻¹</p>
			<p>2.900 -3.000 cm⁻¹ (enlaces C-H) banda ancha</p> <p>1.464 cm⁻¹ (enlaces CH₂-CH₂)</p>
	<p style="text-align: center;">LLDPE</p> 		<p style="text-align: center;">1367 cm⁻¹</p> <p>(enlaces CH₃ -CH₂)</p> <p>diferencia entre (LDPE) y (LLDPE)</p>
<p style="text-align: center;">mLLDPE</p> 			
<p style="text-align: center;">EVOH</p>  <p style="text-align: center;">-(CH₂-CH₂)_m-(CH₂-CHOH)_n-</p>		<p style="text-align: center;">3315-3340 cm⁻¹</p> <p style="text-align: center;">1090-1118 cm⁻¹</p>	

Familia	Tipo	Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)
	EVA	 <p>The diagram shows two repeating units of a copolymer. The first unit is a polyethylene segment: $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$. The second unit is a polyacrylate segment: $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{H} & \text{O} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_m$.</p>	3.480 cm ⁻¹
			1740-1742 cm ⁻¹ 1735 cm ⁻¹ pico más ancho
			1240 cm ⁻¹
			607-650 cm ⁻¹
			1020 cm ⁻¹
PP	 <p>The diagram shows the repeating unit of polypropylene: $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$.</p>	1.456 – 1.377 – 1.1167 – 957 – 972 – 841 cm ⁻¹	
EBA	 <p>The diagram shows the repeating unit of ethyl acrylate: $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_m - \left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n$.</p>	1740 cm ⁻¹	
1180-1190 cm ⁻¹			

Familia	Tipo	Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)
	PIB Poliisobutileno		1387 cm ⁻¹
	Zona cristalina		Uniones CH ₂ 1419 cm ⁻¹
	Zona amorfa		Uniones CH ₂ 1303-1307 cm ⁻¹
Aditivos ultravioletas	BENZOFENONA		1620 cm ⁻¹
	Tinuvin 622		1700-1782 –1736 cm ⁻¹
	Chimasorb 944		<p>Dos picos</p> <p>1530 – 1567 cm⁻¹</p>

Familia	Tipo	Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)
	Chimasorb 119		1700- 1750 cm⁻¹
	Tinuvin 494		
	Hostavin N 30		1657-1729 cm⁻¹
			1702 cm⁻¹
			1685 cm⁻¹
	Chimasorb 2020		1511-1573 cm⁻¹

Familia	Tipo	Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)
Grupos Químicos	Grupo vinilo o vinil	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}- \\ \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	910-909 cm ⁻¹
	Grupo aldehído	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad // \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$	1730 cm ⁻¹
	Grupo anhídrido	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ // \quad \quad // \\ \text{R}-\text{C} \quad \quad \text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	1795 cm ⁻¹
	Grupo éster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	1745-1740 cm ⁻¹
	Grupos cetonas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{R}^2 \end{array}$	1718-1718 cm ⁻¹
	Grupos ácidos carboxílicos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	1710-1700 cm ⁻¹

Familia	Tipo	Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)
ADITIVOS Cargas y Slip	Carbonato	CaCO₃	1400- 1420 cm⁻¹ mayor
			875 cm⁻¹ mediano (donde mejor se manifiesta)
			710-720 cm⁻¹ pequeña
	Eurocamida		1620 cm⁻¹ 3.307 cm ⁻¹ para oleamida
Sílices (AB)	SiO₂	1.086 cm ⁻¹ 1198-794-619-472 cm⁻¹	
Masterbatch Blanco	Dióxido de titanio	TiO₂	Sobre 637 cm⁻¹ 700 /650 / 600 cm ⁻¹

II-5 Caracterización del efecto barrera.

II-5.1 Permeación de oxígeno.

El transporte de gases a través de estructuras de film poliméricas es un campo de estudio de los materiales polímeros que tuvo un gran auge en los años 80 y que está creciendo en los últimos años, especialmente en el campo de las aplicaciones en alimentación, biomédicas y para agricultura. (28, 29)

El estudio de permeación de diferentes gases o de vapor de agua depende del tipo de material utilizado como estructura polimérica, así como de la aplicación buscada para el producto final.

La estructura de tipo film polimérico actúa como una barrera, la cual separa y restringe el transporte de diferentes especies de manera selectiva. Los materiales barrera se pueden clasificar según su origen: naturales o sintéticos y según su morfología.

La transferencia de materia en fase gas a través del material poroso puede ser de tipo Knudsen o de flujo viscoso. El mecanismo de separación predominante dependerá del tamaño de las moléculas que permean, así como del tamaño de poro de la estructura polimérica diseñada. En cambio, en los materiales barrera que son densos dicha transferencia tiene lugar a través de un mecanismo de disolución difusión. Es necesario que exista una afinidad entre la substancia permeante y el material polimérico, es decir, las moléculas a permear primero se disuelven en la superficie del material barrera para después difundir a través de este mediante movimientos moleculares a través del volumen libre. En este caso, la solubilidad del gas en el polímero, la estructura química del material y los movimientos moleculares del material barrera polimérica determinarán el grado de eficacia del film para permitir o evitar el paso de gases.

La primera ley de Fick relaciona el flujo difusivo con la concentración bajo la asunción de un estado estacionario. Esta ley postula que el flujo va desde una región de alta concentración a las regiones de baja concentración, con una magnitud que es proporcional al gradiente de concentración (derivada espacial). En una única dimensión espacial, la ley de Fick toma la forma:

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Ecuación II-6 Primera ley de Fick.

Dónde:

J ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) es el flujo difusivo, del cual el análisis dimensional nos muestra que se trata de cantidad de soluto por unidad de área y por unidad de tiempo.

D ($m^2 s^{-1}$) es el coeficiente de difusión o difusividad. Su dimensión es de área por unidad de tiempo. D depende de la temperatura, viscosidad del medio a través del que se produce la difusión y del tamaño de las partículas.

∂ es el gradiente de concentración, cuya dimensión es de masa de sustancia por unidad de volumen.

x (m) es la posición, dada en dimensiones de longitud.

La aplicación de algunos de los materiales seleccionados en este trabajo de tesis requiere una reducción de la cantidad de oxígeno que permea a su través, para lo que se añaden a los materiales multicapa resinas de baja permeabilidad al oxígeno, como con el EVOH. En la Tabla II-10 se definen los conceptos de relacionados con transferencia de oxígeno, denominados permeabilidad y velocidad de transferencia.

Para su determinación se sigue el procedimiento descrito en la norma: ASTM D-3985, con humedad relativa 0% y ASTM F-1927, con humedad relativa variable.

Tabla II-10 Conceptos de media de la transferencia de O_2 que atraviesa una sustancia.

Concepto	Definición	Cálculo	Unidades
Velocidad de transferencia de oxígeno (OTR)	Cantidad de oxígeno (m) que atraviesa una película de espesor (e) por una unidad de área de transferencia (A) y por unidad de tiempo (t)	OTR= $m/(A t)$ para un film de espesor e (mm)	$cm^3/(m^2 día)$

La industria utiliza como medida estandar para la comparación de OTR el film de 25 μm de espesor.

Los ensayos de permeación de oxígeno a través de los films objeto de estudio se han realizado en un equipo OX-TRAN® 2/21, de MOCON, mostrado en la Figura II-19, preparado para ensayar muestras en configuración de película plana (28)

El sistema OX-TRAN Modelo 2/21 utiliza un sensor coulombimétrico (Coullox ®) de alta sensibilidad para detectar y cuantificar el oxígeno que atraviesa la muestra, en una corriente formada por un gas de arrastre (nitrógeno), al que se incorpora el oxígeno resultante de la permeación a través de la muestra de film plástico. Los intervalos de permeabilidad que es posible medir con este equipo están comprendidos entre 0.1 a 200 $cm^3/(m^2 \times día)$.

El equipo se calibra con un gas de prueba que es oxígeno de riqueza 99.9%. Este O_2 es introducido en la cámara externa o de alimentación de la celda de difusión. Las moléculas de

oxígeno difunden a través de la película plástica que divide la celda en dos cámaras, hasta la cámara interior o de permeado, desde donde se transportan al sensor por el gas portador. El gas portador es una mezcla del 98% de nitrógeno y 2% de hidrógeno. Estos porcentajes no son críticos, y el porcentaje de hidrógeno real puede variar de 1% a 3%.

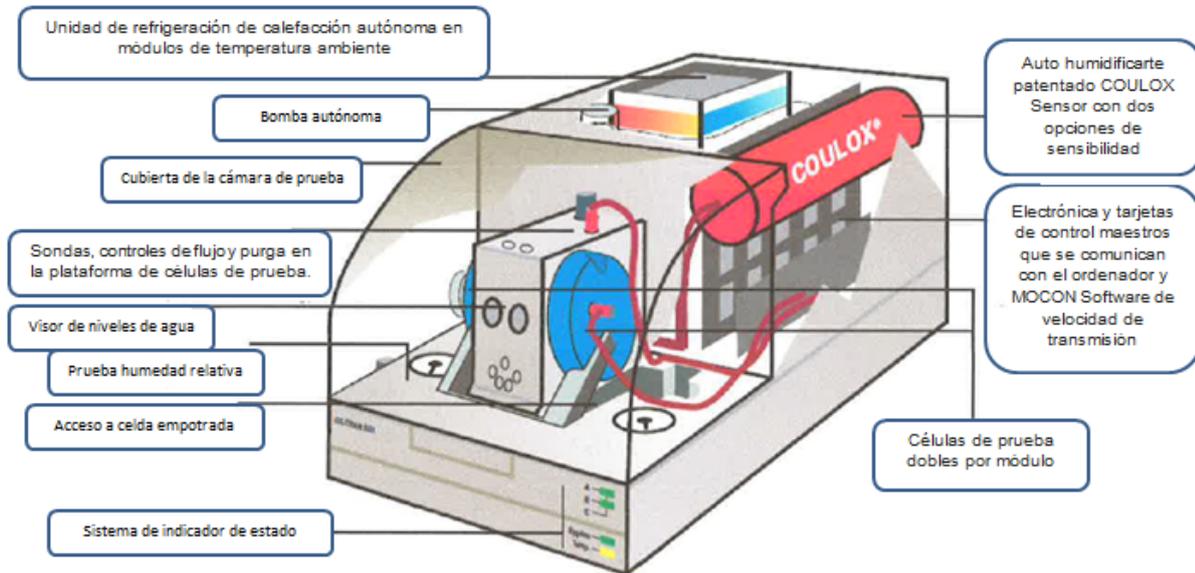


Figura II-19 Elementos del equipo MOCON OX-TRAN Modelo 2/21.

El OX-TRAN Modelo 2/21 puede ser utilizado con una o dos celdas de permeación simultáneamente. El sensor coulombimétrico no puede medir las dos células al mismo tiempo. Sin embargo, la disponibilidad de dos celdas paralelas es beneficiosa, ya que es necesario un largo periodo de ensayo para conseguir que cada muestra estabilice el flujo de oxígeno a su través, casi siempre debido a la necesidad de desgasificar la muestra y el ambiente de muestreo, todo ello asociado a los bajos flujos de oxígeno esperados en los materiales barrera. Por otra parte, el sensor necesita de un tiempo para aclimatar su respuesta a los diferentes niveles de O_2 procedentes de la corriente de permeado obtenida en una célula de ensayo. El tiempo que se toma el equipo para realizar el ensayo es el suficiente para permitir que el sensor se estabilice completamente y para obtener resultados precisos. En total el tiempo estimado de ensayo de transmisión de O_2 a través de una película o film polimérico es:

- Proceso de *waiting*: lo hace el propio equipo, suele ser de 1 hora
- Proceso de “cero individual”: unas 8 horas por muestra, destinado a desgasificar la muestra y eliminar todo el contenido de oxígeno residual del interior del sistema de medida
- Acondicionamiento para aclimatación del equipo: 3 horas (valor fijado)
- Temperatura de test: 23°C

-Test OTR: unas 5 horas, pero dependiendo de la muestra, el equipo continúa realizando el test hasta encontrar valores estables. Esto puede alargar sensiblemente el tiempo de ensayo.

La medida de la OTR se traducirá en un gráfico como el mostrado a modo de ejemplo en la Figura II-20:

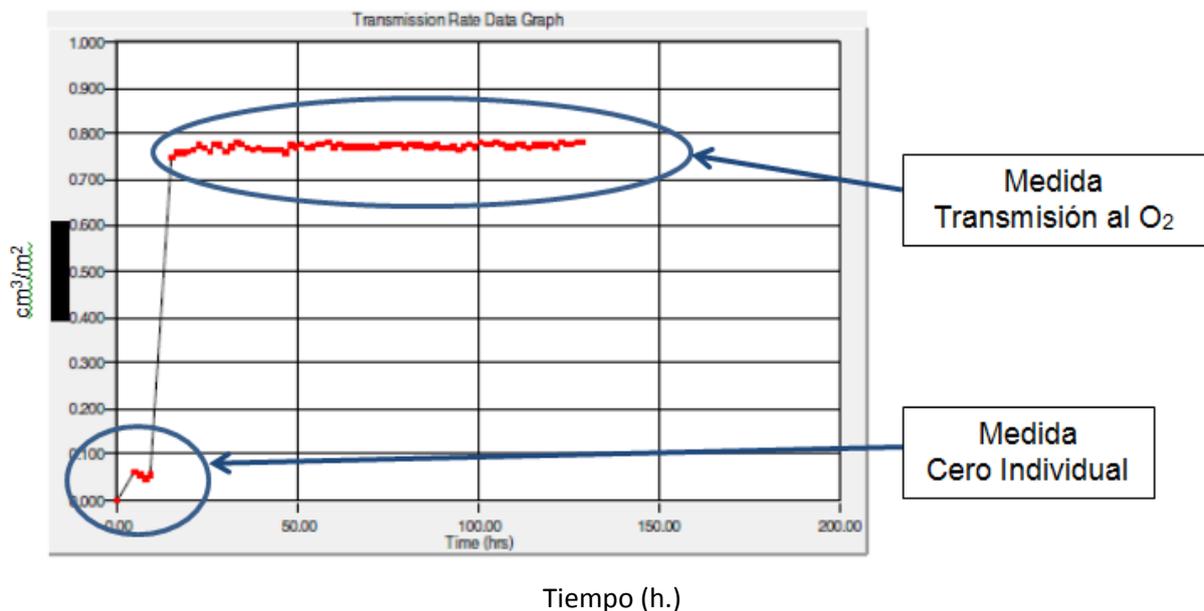


Figura II-20 Informe de Transferencia de O₂ Equipo MOCON OX-TRAN Modelo 2/21.

La sensibilidad de medida del equipo es de $\pm 0.01 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{día}$.

II-6 Caracterización al efecto migración de sustancias a través de la estructura polimérica

La seguridad de los envases para alimentos y otros materiales que entran en contacto con los alimentos es de importancia fundamental.

Por tanto, debemos tomar como principio básico que los materiales y objetos fabricados acorde a las buenas prácticas de fabricación para que, en las condiciones normales o previsibles de empleo, no transmitan sus componentes a los alimentos que van a ser envasados en ellos, y no puedan representar:

- Un peligro para la salud humana
- Alterar propiedades de los alimentos envasados
- Inaceptables cambios en la composición

En la actualidad la industria alimentaria está obligada a realizar todos los controles necesarios para garantizar que sus productos son seguros. Los materiales utilizados en alimentación

deben de cumplir el Reglamento (EC) 1935/2004 LG II- 2 regula de manera general a todos los materiales destinados a estar en contacto con alimentos. Esta legislación engloba todos los tipos de materiales como son el papel, la cerámica, los elastómeros y cauchos, las sustancias activas e inteligentes y, por supuesto, los plásticos

Muchos de estos materiales aún no tienen una reglamentación específica a nivel europeo sobre la estandarización de los ensayos de medida, y sólo algunos de ellos tienen legislaciones nacionales o guías de recomendaciones. No es el caso de los materiales plásticos, que poseen un reglamento propio, Reglamento (EC) 10/2011, en el que se determina cuáles son los criterios mínimos a cumplir para poder garantizar la seguridad de un material plástico que va a ser empleado en contacto con alimentos. (30)

La normativa internacional tiene numerosas regulaciones orientadas en el campo de materiales en contacto con alimentos, y en lo que se refiere a materiales plásticos utilizados en envasado, las principales son: Reglamento 1935/2004, Real Decreto 847/2011, Reglamento 10/2011, Reglamento 865/2014 y el Reglamento (UE) 2015/1906, por ello, se trata de analizar y detectar, en los filmes de material polimérico destinado a estar en contacto con alimentos, la migración total y el traspaso de monómeros, aditivos y otras sustancias residuales, a los productos que van a ser envasados.(29-33)

En los ensayos de migración realizados en este trabajo de tesis doctoral, se ha seguido parcialmente lo indicado en la reglamentación: Reglamento (EC) 10/2011, LG II- 1 y Reglamento (EC) 1935/2004, LG II- 2.

II-6.1 Migraciones sobre simulantes alimentarios

Como definición, podemos indicar de forma general que el Límite de Migración Global (Overall Migration Limit, OML), está establecido en 10 mg/dm², se refiere al total de las sustancias que pueden migrar del material en contacto con los alimentos a los propios alimentos.

Aunque la legislación permita hacer el ensayo de migración con alimentos, en general estos ensayos se realizan con una serie de disolventes o mezclas de disolventes, denominados simulantes, que simulan las características del alimento para así tratar de simplificar los métodos analíticos. El límite de migración global tiene relevancia en todos los simulantes.

Los simulantes serán elegidos en bases al tipo de producto alimentario que se vaya a envasar, (30) según lo indicado en la siguiente Tabla II-11.

Tabla II-11 Simulantes para realizar el ensayo de Migraciones Globales.

Tipo de Simulante	Descripción Simulante	Tipos de Alimentos que engloba
Simulante A	Agua destilada	Alimentos hidrofílicos
Simulante B	Ácido acético al 3%	Alimentos hidrofílicos con pH<4.5
Simulante C	Etanol al 10%	Alimentos hidrofílicos con alcohol < 20%
Simulante D1	Etanol al 50%	Alimentos hidrofílicos con alcohol > 20% y aceite en emulsiones acuosas
Simulante D2	Aceite vegetal	Alimentos lipofílicos con grasas libres en la superficies
Simulante E	TENAX	Alimentos secos (solo migración específica)

(*) TENAX: polímero de alta porosidad, poli-óxido de 2,6-difenil-*p*-fenileno, MPPO

El equipo y materiales necesarios para determinar la migración global por inmersión total se detallan a continuación:

- Soporte cruciforme para colocación de la muestra.
- Horno incubadoras controladas térmicamente.
- Desecador.
- Balanza analítica.

Los ensayos de migración específica llevados a cabo en los simulantes considerados como más restrictivos en función de las sustancias ensayadas.

Se han utilizado dos tipos de simulantes: Simulante global D1 (alcohol etílico 50%), y Simulante global D2 (aceite vegetal), para las muestras de ensayo según las condiciones indicadas en la Tabla II-12.

Tabla II-12 Condiciones de ensayo simulante acuso y graso.

Simulante	Tiempo de exposición	Temperatura de exposición	Forma de contacto simulante / muestra
D1 Etanol (50%)	10 días (*)	40°C (*)	Inmersión
D2 Aceite vegetal			

(*)Para un almacenamiento prolongado (incluido el calentamiento hasta 70°C durante un máximo de 2 horas, o el calentamiento hasta 100°C durante un máximo de 15 minutos) a temperatura ambiente o inferior.

El ensayo consiste en sumergir en el simulante alimentario una determinada masa de muestra, durante un tiempo. Tras el que es necesario determinar el cambio de peso.

La relación entre la superficie de contacto con alimentos y el volumen usado en los ensayos para determinar la conformidad de la muestra es de 10 dm²/litro de simulante.

II-7 Caracterización de propiedades ópticas.

II-7.1 Determinación de transmisión, turbidez y claridad.

Las propiedades ópticas se han determinado mediante medidas de transmisión global de la luz, turbidez y claridad, éstas últimas relacionadas con la dispersión que sufre el haz incidente al atravesar la película, de modo que, dependiendo del ángulo de dispersión producido, se habla de una u otra propiedad.

La transparencia de un material polimérico está determinada por el modo en el que se estructura a nivel molecular; así, los polímeros amorfos generalmente son transparentes, mientras que los cristalinos presentan un aspecto translúcido; sin embargo, en éstos es posible, realizando diferentes tratamientos térmicos (enfriamiento) mejorar su transparencia, disminuyendo por ejemplo el tamaño de cristal.

La transparencia de un material es una propiedad relacionada con la percepción de objetos a su través, y por lo tanto, se trata de una propiedad restringida a la región visible del espectro de luz ($400 \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) y normalmente definida como la fracción de luz incidente transmitida a través de la muestra con una desviación estrecha respecto a la dirección normal del haz incidente. Por tanto, para que un material presente una elevada transparencia es necesario que el índice de refracción de la luz a través de la muestra sea similar. (34)

La transmisión global o total de la luz visible, TGLV, se expresa como la relación entre la intensidad de la luz que atraviesa la muestra siguiendo esencialmente la dirección del haz incidente y la intensidad de la luz que incide sobre la muestra. La transmisión global se ve reducida por los fenómenos de reflexión y absorción.

La sensibilidad de medida del equipo de transmisión y transmitancia es de $\pm 0.48\%$

La turbidez se define como el porcentaje de luz transmitida que se desvía de la dirección del haz incidente un ángulo medio superior a 2.5°; está relacionada con la reducción del contraste de los objetos observados a través del material, dándoles una apariencia lechosa.

La sensibilidad de medida del equipo para la turbidez es de $\pm 0.80\%$

La claridad se define, de forma análoga, como el porcentaje de luz transmitida que se desvía un ángulo medio inferior a 2.5°, distorsionando el contorno del objeto observado a través de la muestra, según la Figura II-21 que recoge los principales fenómenos descritos de interacción de la luz con las muestras.

La sensibilidad de medida del equipo para la claridad es de $\pm 0.31\%$

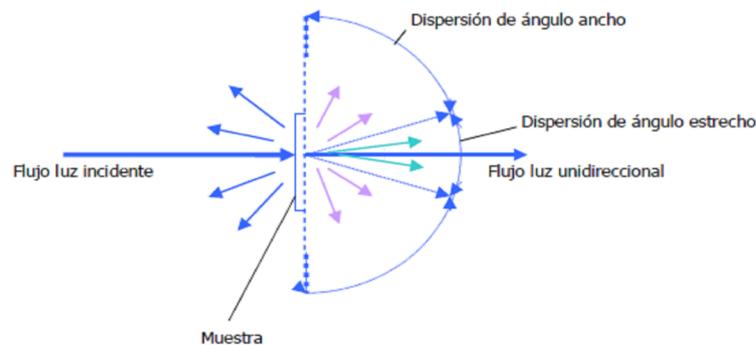


Figura II-21 Dispersión de la luz por un material transparente.

El objeto es determinar la medición de la Transmisión de velo o Turbidez (H), Transmisión / Transmitancia total (T) y Claridad o Nitidez (C), de un film de material polimérico flexible.

La determinación de las propiedades ópticas de los films plásticos se ha realizado en un equipo BYK Gardner, modelo Haze-gard Plus, según Figura II-22. Dicho equipo cumple las características geométricas y fotométricas que indican la Norma ASTM D 1003-A. La medición, en principio, no tiene valores correctos o incorrectos, únicamente permite saber qué tipo de film es y permite comparar diferentes filmes entre sí, o diferentes producciones entre sí. Se realizaron como mínimo tres medidas por muestra, en posiciones diferentes de cada muestra y se tomó el valor medio de las tres medidas para cada característica.

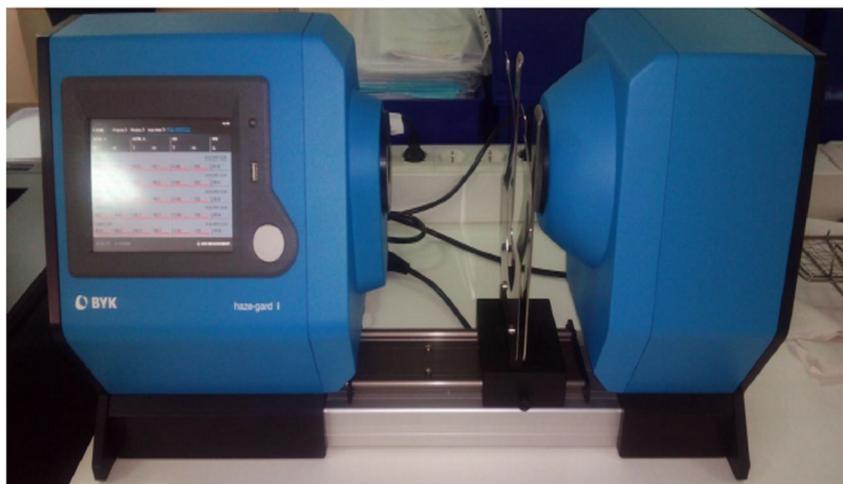


Figura II-22 Equipo de análisis de propiedades ópticas (transmisión global de luz visible, turbidez y claridad) – ASPLA.

II-7.2 Determinación del brillo

El brillo es una percepción visual como resultado de la evaluación de las superficies. Cuanta más luz directa refleja la superficie del film, mayor percepción de brillo se obtiene. Un brillómetro mide la reflexión especular, según Figura II-23, es decir aquella en la que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.



Figura II-23 Medición de la reflexión especular.

En caso de materiales transparentes, los valores de medición pueden verse aumentados debido a una reflexión realizada en múltiples ángulos dentro del material, según Figura II-24.

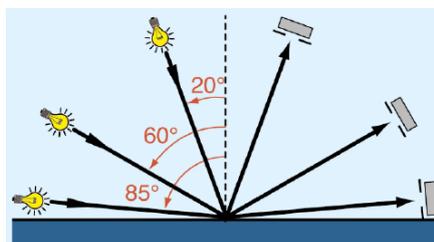


Figura II-24 Distintos ángulos de incidencia de medición en función de la naturaleza del polímero.

El ángulo de incidencia o iluminación influye altamente, según se muestra en Figura II-23. Para poder diferenciar claramente las superficies desde altamente brillantes hasta mates, se normalizaron 3 geometrías, es decir, se definieron 3 rangos y 3 ángulos de medida, según la siguiente Tabla II-13.

Tabla II-13 Geometría de medición en función tipo de material a medir.

Brillo	Valor de 60°	Se mide con
Brillo medio	10 hasta 70	Geometría 60°
Brillo alto	>70	Geometría 20°
Brillo mate	<70	Geometría 85°

El equipo y materiales necesarios para la determinación de las propiedades ópticas de brillo de los polímeros se han realizado en un equipo DYK. Figura II-25, siguiendo la norma ASTM D523.



Figura II-25 Equipo de análisis de Brillo – ASPLA.

Según la norma el valor del reflectómetro se refiere a un estándar de cristal negro con un índice de refracción definido (en general 1.567) que es igual a 100 unidades.

Una vez realizado el auto-diagnóstico, se procede a realizar las medidas, se realizan 5 medidas en 5 puntos diferentes de la muestra y lo más separados posible entre ellos; al final de las 5 mediciones se recoge la media de ellas. El modo de medida es el que recoge el valor del brillo en las tres geometrías 20°, 60° y 85° a la vez.

Esta medición, en principio, no tiene valores correctos o incorrectos, únicamente permite saber qué tipo de superficie es, de brillo bajo, brillo medio o brillo alto y permite comparar diferentes filmes entre sí, o diferentes o diferentes producciones entre sí.

La sensibilidad de medida del equipo para el brillo es de $\pm 0.87\%$

II-8 Propiedades mecánicas.

La selección de un material para una aplicación específica requiere de la consideración de muchos factores como resistencia térmica, química, propiedades eléctricas y mecánicas.

El conocimiento de las propiedades mecánicas de los polímeros es de alta importancia, y refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material (o sea su deformación). Dichas propiedades no sólo son sensibles a la naturaleza del polímero y al peso molecular si no que un mismo material puede tener comportamientos, por ejemplo pasar de ser un elastómero a presentar rigidez y fragilidad, según la temperatura y tiempo de medida. Además, las propiedades mecánicas de un material orientado dependerán de la orientación en que se ejerza el esfuerzo durante el ensayo de medida. El estudio de las propiedades mecánicas, independientemente de la aplicación final del material es fundamental.

En el estudio de las propiedades mecánicas normalmente están implicadas una fuerza y una deformación en la que según sea la variable que se estudie podemos hablar de procesos de

relajación de esfuerzos, como ocurre cuando se aplica una deformación y se estudia la evolución de esfuerzo en el tiempo, y de procesos de fluencia, cuando se aplica un esfuerzo constante y se estudia la evolución de la deformación. Cuando se estudia la evolución del esfuerzo y de la deformación a una velocidad constante se habla de ensayos esfuerzo-deformación y finalmente si se aplica una deformación periódica o esfuerzo periódico y se estudia la evolución del esfuerzo o deformación periódico hablamos de ensayos mecano dinámicos. Cada uno de estos métodos pone de relieve una propiedad característica del material.(19, 35)

Debido al carácter viscoelástico de los polímeros el comportamiento de estos materiales cuando se les aplica un esfuerzo a una velocidad determinada no puede extrapolarse para aplicaciones en los que la carga se aplica durante largos periodos de tiempo.

Las propiedades mecánicas que a continuación se describen, se han llevado a cabo y obtenido resultados sobre el ensayo de tracción, al que se han sometido las muestras, sobre el equipo MAQ.UNIVERSAL H10K-3 HOUNSFIELD.

La sensibilidad de medida del equipo es de ± 0.33 N

Además, se han realizado ensayos de fluencia, a carga constante, en el equipo.

II.8-1 Ensayo esfuerzo – deformación. Tracción.

El ensayo de tracción de un material consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente.

Se sigue parcialmente lo indicado en la normativa UNE EN ISO 527, y en la norma interna de ensayos de ASPLA NI-CCE-025.

La Figura II-26 muestra una curva típica (de un film) esfuerzo-deformación en el que el esfuerzo aplicado varía de forma constante. El primer tramo de la curva, es lineal, a bajas deformaciones, y muestra una proporcionalidad entre el esfuerzo (F/S) y la deformación, cumpliéndose la ley de Hooke.

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

Ecuación II-7 Ley de Hooke de elasticidad.

Donde σ es el esfuerzo, F/S y ε es la deformación. La unidades del módulo de Young, E , son N/m^2 .

La deformación, ε , es:

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_i}{L_i}$$

Donde L_f es la longitud final y L_i es la longitud inicial, de la muestra ensayada.

De la pendiente de la curva en dicho tramo es posible determinar el módulo elástico o módulo de Young que nos da información sobre la rigidez del material, en esta zona de la curva si la fuerza que produce la deformación cesa el material recupera su forma inicial. El segundo tramo se conoce como límite elástico o punto de fluencia (esfuerzo y la deformación en fluencia).

Como se indica en la Figura II-26, la curva esfuerzo-deformación se puede segmentar en varias zonas. El primer segmento corresponde a la zona OA que es lineal y muestra una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, donde el material se comporta siguiendo la ley de Hooke. El punto de partida se denomina Límite de proporcionalidad. Hay que indicar que aunque el segmento AB ya no existe proporcionalidad lineal entre esfuerzo y deformación, el material sigue comportándose como elástico, es decir, la deformación desaparece si cesa el esfuerzo.

Las deformaciones por debajo del punto A son pequeñas y relacionan con los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas poliméricas, como se aprecia en la Figura II-14. Este tipo de deformación es instantánea y recuperable. No se produce desplazamiento de unas moléculas respecto a otras. La deformación entre A y B es debido al estiramiento de las moléculas que se encuentran enrolladas sobre sí mismas. Tampoco en este caso hay desplazamiento de unas moléculas respecto a otras, luego la deformación es recuperable, pero no de forma inmediata.

En la Figura II-26, a partir del punto B, la deformación deja de ser elástica, lo que se denomina punto de fluencia. Los esfuerzos y deformaciones correspondientes a este punto se llaman esfuerzo de fluencia o límite, σ_Y , y deformación de fluencia o límite, ε_Y . Las deformaciones se presentan por encima del límite elástico y dejan de ser recuperables, debido a que estas deformaciones son motivadas por el deslizamiento de unas moléculas sobre otras. De forma que las moléculas que se han desplazado no pueden volver a su posición original, y la deformación es irreversible. El material polimérico en este tramo no es elástico, pasando a comportarse como sólido polímero. El segmento de C hasta D, es como una horizontal, donde el material se hace dúctil y fluye a poco que se modifique el esfuerzo al que es sometido. Después del punto D, para poder seguir deformando el polímero se tenga que aplicar un esfuerzo mayor, debido que el film haya sufrido un reforzamiento, zona de endurecimiento por deformación. El punto D es cuando el polímero rompe, con un esfuerzo de rotura σ_D que se

llama resistencia a la rotura y una deformación ϵ_D que se denomina alargamiento a la rotura. (14, 35, 36)

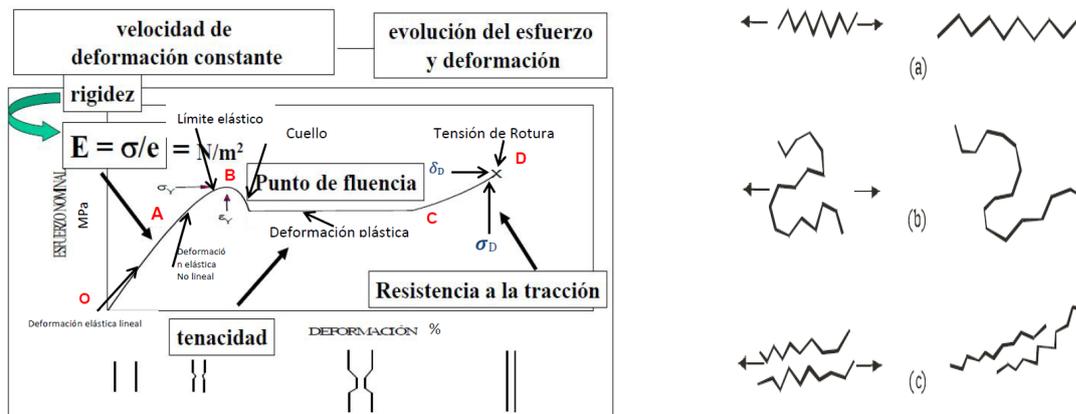


Figura II-26 Curvas tensión-deformación (izquierda) y tipos de deformación de las moléculas (derecha): a) por extensión de enlaces, b) por desenrollamiento de moléculas, c) por desplazamiento.

El equipo utilizado para hacer las medidas es MAQ.UNIVERSAL H10K-3 HOUNSFIELD, con una precarga de 0.1N, a una velocidad de 100 mm/min y temperatura ambiente.

Las probetas tienen forma rectangular. Todas tienen un ancho de 20 mm, espesor del film de análisis en micras y una separación entre mordazas de 200 mm.



Figura II-27 Probeta de ensayo de tracción “tipo rectangular”.

Conviene mencionar que la velocidad que controla el proceso de esfuerzo-deformación es la velocidad de deformación que se define como la velocidad de estirado v_e dividido entre la longitud inicial entre mordazas. Tiene unidades de t^{-1} .

En el ensayo a la tracción se mide la deformación (alargamiento) de la probeta de material plástico entre dos puntos fijos de la misma a medida que se incrementa la carga aplicada, y se representa gráficamente en función de la tensión (carga aplicada dividida por la sección de la probeta). En general, la curva tensión-deformación así obtenida presenta cuatro zonas, representadas en la Figura II-26.

Las probetas para realizar los ensayos se cortan en dirección máquina, DM, y en dirección transversal, DT, para estudiar el efecto que la orientación introducida en el procesado produce sobre las propiedades finales. (Figura II-27)

Dentro de la gráfica de esfuerzo – deformación que pueden presentar los polímeros, y descritos anteriormente, nos vamos a centrar en la tesis en los siguientes ensayos que se citan a continuación.

II-8.2 Ensayo de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

La fluencia tiene lugar en la zona de transición entre las deformaciones elásticas y plásticas y se caracteriza por un rápido incremento de la deformación sin aumento apreciable de la carga aplicada.

Es el punto del inicio de la zona de fluencia, es aquel donde presenta un considerable alargamiento o fluencia del material sin el correspondiente aumento de carga que, incluso puede disminuir la carga mientras dura la fluencia y aumentar la deformación como se puede apreciar en la Figura II-26. Esto ocurre en la llamada zona de fluencia.

En el caso de aplicaciones industriales nos interesa conocer el Límite de Elasticidad del material polimérico, es decir, la tensión máxima que un material elástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes. Si se aplican tensiones superiores a este límite, el material experimenta deformaciones permanentes y no recupera su forma original al retirar las cargas.

Esto nos da una idea de hasta cuando es posible aplicar una carga sobre el envase o embalaje sin que la deformación sea permanente

Para los casos que nos aplican en la presente tesis de filmes muy finos, bajos de espesor, no se ha considerado calcular el coeficiente de elasticidad, módulo de Young, o módulo elástico, donde se analiza la relación entre la fatiga unitaria y la correspondiente deformación unitaria en un material sometido a un esfuerzo que está por debajo del límite de elasticidad del material, ya que al inicio de la curva de deformación sobre filmes muy finos hay errores de experimentación que desvirtúan dicho coeficiente de elasticidad, no siendo útil en el análisis de aplicaciones industriales de los envases plásticos.

II-8.3 Ensayo de esfuerzo máximo en rotura.

Una vez sobrepasado el límite elástico o esfuerzo de fluencia, puede aplicarse más carga a la probeta, resultando una curva que se eleva continuamente pero que se va aplanando hasta llegar a un punto que se llama el "esfuerzo ultimo", que es el esfuerzo máximo que el material es capaz de soportar.

La elevación en la curva de esta manera se llama endurecimiento por deformación.

La resistencia a la tracción es el máximo esfuerzo que un material puede resistir antes de su rotura por estiramiento desde ambos extremos con temperatura, humedad y velocidad especificadas, es la carga unitaria máxima soportable por la probeta durante el ensayo. (35, 36)

Es decir, determinar es el máximo esfuerzo que el film plástico puede resistir antes de su rotura por estiramiento desde ambos extremos con temperatura, humedad y velocidad especificadas.

El equipo necesario para efectuar este control es la MAQ.UNIVERSAL H10K-3 HOUNSFIELD, según Figura II- 33 (ver más adelante en el apartado de soldabilidad).

Las condiciones de ensayo son las mismas descritas en el apartado II-8.1 Ensayos de fluencia / elongación (carga constante y no constante).

La resistencia a la tracción se expresa habitualmente en kg/cm² o bien N/m² o lo que es lo mismo en MPa y vendrá dada por la siguiente fórmula:

$$\sigma_T = Q / A \times e.$$

Ecuación II-8 Resistencia a la tracción.

Dónde:

Q: La carga registrado en el gráfico en kg o en N.

A: Ancho de la probeta en cm.

e: Espesor de la probeta en cm.

II-8.4 Ensayo de elongación (carga constante y no constante).

El comportamiento de un material bajo una carga (esfuerzo) constante y como función del tiempo, es lo que se conoce como fluencia del material, nos permite medir la deformación sufrida por el material.

La extensión o aumento en longitud se expresa en porcentaje del largo inicial (35-37). Y la elongación a rotura es la máxima deformación que un material puede sufrir o alcanzar antes de su rotura.

El ensayo se realiza por dos vías; carga constante y carga no constante. Se sigue parcialmente lo indicado en la normativa EN 13206.

En la carga constante se va a determinar la deformación sufrida por la probeta en un tiempo determinado, generalmente no sufrirá rotura, y se medirá la flexibilidad de la estructura polimérica, debido a existencia de zonas más amorfas que cristalinas.

Por otra parte, con el ensayo de carga no constante, la fuerza ejercida sobre la probeta se va incrementando con el tiempo hasta producir la rotura de la misma. Se mide la deformación final alcanzada cuando se produce la rotura.

En general, hablaremos de elongación o extensión como la máxima deformación en tracción a que un material puede alcanzar antes de su rotura. Es decir es el incremento de longitud: $\Delta L = L_f - L_i$. Aunque el término más habitual es hablar de deformación ε en tanto por ciento. A veces se utiliza la relación de estirado que es el cociente entre la longitud final, L_f y la inicial, L_i :

$$\lambda = L_f / L_i$$

y

$$\% \varepsilon = 100 * (L_f - L_i) / L_i = 100\lambda - 100$$

Ecuación II-9 Porcentaje de Estirado.

Unidades: La extensión o aumento en longitud se expresa en porcentaje del largo inicial.

- En el caso del ensayo a carga variable, se aplicaron las siguientes condiciones:

Se efectúa con MAQ.UNIVERSAL H10K-3 HOUNSFIELD, según Figura II-33.

- Velocidad de ensayo (posibilidades):
 - 500 mm/min (estándar)
 - 100 mm/min
 - 50 mm/min
- Mordazas: Pinzas estándar
- Separación de mordazas : 50 mm
- Célula de carga: 50 kg

Se cortaron 10 probetas en sentido longitudinal (DM) y 10 probetas en sentido transversal (DT) de 15 mm de ancho y 150 mm de largo, para poderlas colocar holgadamente en las mordazas.

Se coloca la probeta entre las mordazas, separadas entre sí 50 mm y se les coloca el dinamómetro en el centro de dicha distancia. A continuación se efectúa una tracción hasta la rotura.

Durante el ensayo, el dinamómetro irá señalizando el % y los mm de alargamiento que va efectuando la probeta en su recorrido. Y dicha señal quedará reflejada en el registro gráfico.

•**En el caso de carga constante:**

Se colocan las muestras sobre un soporte fijo con una mordaza y en el otro extremo de la muestra se coloca mordaza única a un peso fijo.

Se cortaron 3 probetas en sentido longitudinal DM y 3 probetas en sentido transversal DT de 10 mm de ancho y 140 mm de largo, para poderlas colocar holgadamente en las mordazas.

Longitud entre marcas: 100 mm

Esfuerzo a aplicar $\sigma = 4$ MPa

Tiempo de ensayo 100 h

Para la fuerza aplicada se dará en función de tipo de probeta utilizada. En todos los ensayos realizados bajo las mismas condiciones, se considera:

Masa m (g) del peso a aplicar, que estará en función del espesor de la probeta a analizar, llegando a la consideración que la masa a aplicar es 4 veces el espesor de la probeta.

Espesor probeta: e (μm)

La probeta se alarga a lo largo de su eje principal, a velocidad constante, hasta rotura o hasta que el esfuerzo (carga) o la deformación (alargamiento) hayan alcanzado un valor determinado previamente. Y por tanto, la deformación de la muestra será función de la carga aplicada y del espesor de la muestra.

Durante el ensayo, el % y los mm de alargamiento que va efectuando la probeta en el ensayo queda reflejada en la medición entre distancias entre marcas señaladas inicialmente previos al inicio del ensayo.

En ambos casos, se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta.

II-8.5 Ensayo de punzonado.

El objeto es la determinación de la resistencia al punzonado mediante la medida de la fuerza necesaria para empujar un punzón a través de una probeta de film polimérico, a un gradiente constante de desplazamiento.

La fuerza de resistencia al punzonado, F , se expresa en Newton (N).

El hundimiento al punzonado (h_p), es el hundimiento a la fuerza máxima registrada (F_p), dicho hundimiento se mide en milímetros (mm).

En los ensayos de punzonado se ha utilizado el equipo AQ.UNIVERSAL H10K-3 HOUNSFIELD con acoplamiento del instrumento para el punzonado. Se cortan 5 probetas (como mínimo) de

forma cuadrangular, cuya longitud de los lados sea algo superior al diámetro del tambor del aparato de punzonado. Se coloca una probeta en el tambor y se sujeta con la abrazadera de forma tal que el film no presente ninguna arruga.

Condiciones de ensayo;

Velocidad de ensayo: 20 mm/min

Célula de carga: 500 N.

Se pone en el dinamómetro en funcionamiento. Al entrar el punzón en contacto con el film se irá registrando una fuerza hasta que se produzca la rotura del film por perforación.

El ensayo se dará por terminado cuando el film haya sido perforado.

Siendo:

h = hundimiento en mm

F = fuerza punzonado N

F_p = resistencia al punzonado N

h_p = hundimiento al punzonado en mm

Siguiendo lo indicado parcialmente en la norma UNE EN ISO 12236.

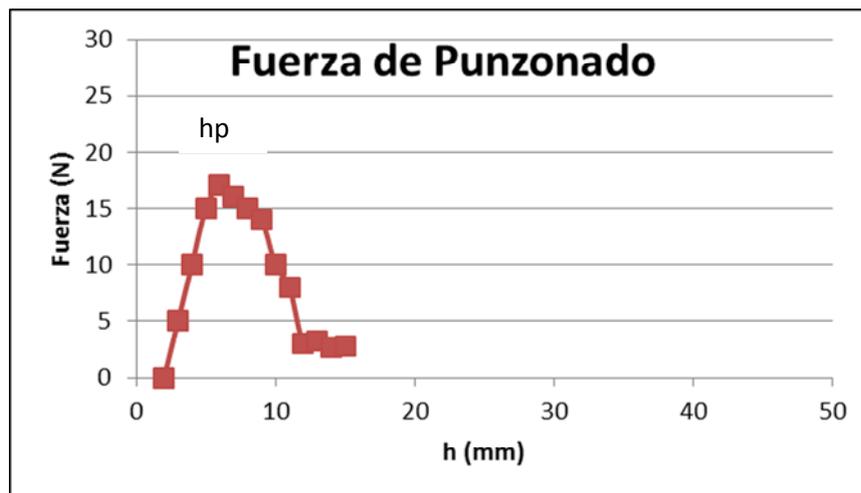


Figura II-28 Ejemplo de curva de fuerza de punzonado respecto al hundimiento al punzonado.

El cálculo de la resistencia al punzonado se expresa en la Ecuación II-1, y se basa en la fuerza ejercida por el punzón hasta la rotura del film, y la longitud que el punzón ha tenido que

desplazarse, desde el origen en parada hasta que se produce rotura del film. Todo ello se divide por el espesor del film objeto de control,

$$P = \frac{\text{Fuerza punzon hasta rotura (N)} \times \text{Distancia punzon hasta rotura (mm)}}{\text{Espesor } (\mu\text{m})} = \text{N} \times \text{mm}/\mu\text{m}$$

Ecuación II-10 Resistencia al Punzo nado.

II-8.6 Ensayo de impacto.

Las pruebas de impacto se utilizan para analizar la tenacidad de un material. Se determina la resistencia al impacto producido por la caída libre de un dardo en condiciones de ensayo definidas. El resultado señala la energía expresada en términos de masa necesaria para poder producir un 50% de roturas en un film. (36)

El ensayo se realiza acorde a la norma interna de la empresa PLÀSTICOS ESPAÑOLES, S.A. *NI-CCE-030 (Aspla-030)*, y parcialmente siguiendo lo indicado en las normas: *UNE-53-219-87*, *ASTM D 1709 – 01* e *ISO 7765*.

El equipo y materiales necesarios, se basa en la máquina de ensayo Dard-Test (Davenport).
Figura II-29.



Figura II-29 Equipo de medición de resistencia al impacto – ASPLA.

Se cortan probetas de material en film de 200 × 200 mm, y se sitúa la lámina sobre el orificio del equipo comprobando que se hace el vacío y queda bien sujeta a las mordazas, sin dobleces o

pliegues, según se indica sobre la Figura II-29. A continuación se describen los procedimientos diferenciados en función del espesor del film.

Método A, para espesores inferiores a 0.1 mm.

Se sitúa el brazo de la máquina en la altura de nivel 1, lo cual implica que la distancia de la cabeza del dardo a la lámina de polietileno es de 660 mm.

Se coloca el dardo de diámetro \varnothing 38 mm con el peso inicial que se considere más oportuno para el ensayo, es decir, un peso que se espera pueda provocar la rotura.

Se deja caer el dardo sobre la muestra.

Si la primera probeta falla (se aprecia rotura del film) se disminuye el peso del dardo en ΔW , y si no falla se incrementa ΔW . Seguidamente se ensaya una segunda probeta, continuando la prueba con sucesivas probetas disminuyendo o aumentando el peso del dardo entre dos caídas de peso, teniendo en cuenta que la probeta anterior haya fallado o no.

Después de que se hayan ensayado 20 probetas, se anota el número total de fallos (N). Si $N = 10$ el ensayo se da por terminado. Si $N < 10$ o $N > 10$, se continúa el ensayo con probetas adicionales hasta conseguir $N = 10$, en cuyo instante se detiene el ensayo.

Para el cálculo de datos finales se tomarán únicamente los 20 últimos resultados.

Método B, para espesores superiores a 0.1 mm.

Se sitúa el brazo de la máquina a una altura de nivel 2, lo cual implica que la distancia de la cabeza del dardo a la lámina de polietileno es de 1500 mm. Se coloca el dardo de acero inoxidable y diámetro \varnothing 50 mm en el brazo con el peso inicial que se considere más oportuno para el ensayo.

Se sitúa la lámina de polietileno sobre el agujero comprobando que se hace el vacío y se procede de la misma forma que con el Método A.

A continuación se realizan los cálculos. Se asigna $i = 0, 1, 2, 3$ sucesivamente a los diferentes pesos (W) desde el más bajo que haya provocado la rotura (W_0).

Se calculan los productos para cada peso $n_i \times N_i$

La resistencia al impacto en gramos será:

$$W_f = W_0 + [\Delta W (A/N - 1/2)]$$

Ecuación II-11 Resistencia al Impacto.

Dónde:

Wo: Peso más bajo que produzca rotura.

ΔW : Incremento del peso en gramos.

A: $\sum n_i \times N_i$

n_i es el número de probetas que han roto bajo el peso W_i

N_i es el número de pesos incrementados de W_o a W_i (luego para W_o es 0).

N: Número total de probetas rotas.

La sensibilidad de medida del equipo es de ± 0.03 g

II-8.7 Ensayo de resistencia al rasgado.

La resistencia al rasgado de la probeta de material polimérico se calcula a partir de la energía utilizada en rasgar la misma, para ello es necesaria la acción de una fuerza sobre una muestra de forma rectangular en la que se ha efectuado previamente un corte, bajo condiciones especificadas de carga (37, 38). Dicha fuerza se obtiene a partir de la energía almacenada por un péndulo de dimensiones determinadas.

El equipo utilizado es una Máquina de desgarre tipo "Elmendorf" (Figura II-30), acorde a la norma interna de la empresa PLÁSTICOS ESPAÑOLES, S.A. NI-CCE-027 (Aspla-027), y parcialmente siguiendo lo indicado en las normas: UNE-EN-ISO 34-1, UNE 53-220-86/2, ISO 6383-2:1983.



Figura II-30 Equipo de medición de resistencia al rasgado "Elmendorf" – ASPLA.

Se cortan dos probetas en sentido longitudinal y otras dos en sentido transversal, a la dirección máquina.

Se sujeta la muestra en las mordazas del aparato lo más centrada posible. Se coloca el martillo en la posición superior, y la aguja en la posición inicial. Se le da a la muestra un corte de iniciación con la cuchilla del aparato. Se pulsa el botón de liberación del martillo y se le deja hacer todo su

recorrido en el sentido de la caída, soltando el botón al iniciar la vuelta para no modificar el valor señalado.

Si los valores de la energía requerida para el desgarro de la probeta son superiores al 70% o inferiores al 20% de los valores máximo y mínimo del aparato, se debe cambiar a un martillo superior o inferior respectivamente y repetir el ensayo.

La resistencia al rasgado la expresaremos en g, pero reflejando cuál es el espesor de la probeta en mm.

$$\text{Resistencia al rasgado} = \frac{S \times m}{100}$$

Ecuación II-12 Cálculo de resistencia al rasgado.

S: Valor de lectura de la escala en %

m: Masa del martillo en gramos.

La sensibilidad de medida del equipo es de ± 2 g

II-8.8 Ensayo de coeficiente de fricción dinámico.

El coeficiente de fricción dinámico se define como la relación entre la fuerza de tracción necesaria para mantener el deslizamiento de una superficie sobre otra y la fuerza gravitatoria que actúa perpendicular a las dos superficies. (37, 39)

El ensayo se realiza acorde a la norma interna de la empresa PLÁSTICOS ESPAÑOLES, S.A. NI-CCE-026 (Aspla-026) y parcialmente siguiendo lo indicado en las normas: UNE-EN-ISO 8995, UNE 53268 y ASTM D 1894.

El equipo utilizado es la máquina universal de ensayos "HOUNSFIELD"; SERIE "S"; según Figura II- 33.

Una vez colocados los parámetros ideales de la máquina y el patín de deslizamiento, se cortan y colocan las muestras de la siguiente manera:

- a) Un trozo de film plástico suficiente para cubrir toda la plataforma de deslizamiento.
- b) Un trozo de film plástico suficiente para forrar el patín.

El ensayo se efectúa arrastrando la mordaza móvil del dinamómetro el patín, que se desliza sobre la plataforma en posición fija.

Coefficiente dinámico de rozamiento μ_d : Es la media de las fuerzas que se van registrando mientras el patín desliza sobre la plataforma entre dos puntos "S" y "P".

$$\mu_d = \frac{g. (\text{media entre los puntos "S" y "P" })}{200 \text{ g. (peso de patin)}}$$

Ecuación II-13 Cálculo del coeficiente dinámico de rozamiento.

II-8.9 Soldabilidad.

La soldadura de plástico es un proceso destinado a unir piezas constituidas de materiales termoplásticos. La soldadura tiene lugar por el reblandecimiento de las zonas a unir. Las moléculas del polímero adquieren cierta movilidad por acción de un agente externo (calor, vibración, fricción, disolvente, etc.). Al juntarse ambas piezas y aplicárseles presión, se logra la interacción de las moléculas de ambas partes a unir, entrelazándose. Una vez cesada la acción del agente externo, disminuye el movimiento de las moléculas quedando constituida una estructura entrelazada de las mismas, formándose la unión de ambas partes plásticas, según se puede observar en la Figura II-31.

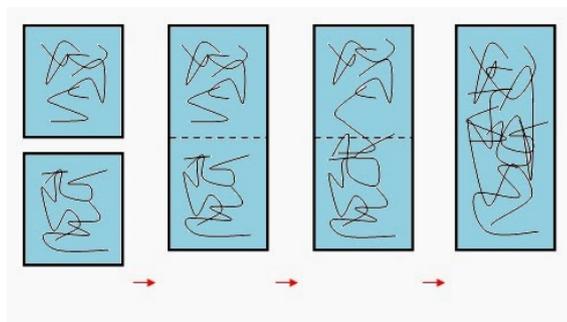


Figura II-31 Esquema del proceso de sellado de dos materiales poliméricos al aplicarles un agente externo.

La soldadura puede ser utilizada para producir uniones con propiedades mecánicas que se acercan a las del material matriz. La soldadura, en el caso que nos ocupa, se limita a los polímeros termoplásticos, debido a que estos materiales pueden ser ablandados y fundidos por el calor. (40)

En trabajo de tesis, de entre los múltiples tipos de realización de soldaduras en los termoplásticos se ha utilizado el sellado por calor y presión. Principalmente es aplicado para la unión de películas o láminas plásticas entre sí o para la unión de estas a otro artículo plástico. El ensayo de contacto directo de termosellado utiliza un dado o barra de soldadura

constantemente calentado para aplicar calor a un área o línea específica de contacto para sellar o soldar los termoplásticos.

El proceso de soldadura consta de las etapas de preparación superficial, calentamiento, consolidación y enfriamiento.

Para los materiales que les caracteriza una región predominante amorfa se produce una gran disminución de su viscosidad al alcanzar su temperatura de transición vítrea o T_g , sin embargo, los polímeros semicristalinos a su paso por la T_g no experimentan grandes cambios, teniendo que alcanzarse su temperatura de fusión o T_m para conseguir las condiciones de fluidez adecuadas. Las diferentes maneras de conseguir estos calentamientos, que deben ser lo más localizados posibles, son las que dan lugar a los diferentes procesos de soldadura.

En general, los polímeros amorfos requieren mayores tiempos de consolidación cuanto más próxima esté la temperatura de soldadura a la T_g , mientras que para los semicristalinos sea cual sea la temperatura de trabajo, dentro del intervalo entre la T_m y la $T_{degradación}$, los tiempos necesarios para una correcta consolidación son siempre menores.

Para la realización de los ensayos de soldadura, se han seguido los métodos internos de SILVALAC ME-01 y ME-11.

El ensayo consiste en realizar primeramente una soldadura con dos trozos de film (Figura II-32) y posteriormente someterlo a un ensayo de Fuerza Tracción entre partes soldadas (Figura II-33).

Equipos y materiales necesarios

Se utilizan dos equipos;

-El equipo de sellado se muestra en la Figura II-32, permite:

- Controlar independientemente, la temperatura, la presión, y el tiempo de la soldadura.
- La presión siempre se mantuvo constante a 3 kg/cm^2 .



Figura II-32 Equipo de termo sellado – ASPLA.

-El equipo de tracción Dinamómetro se muestra en la Figura II-33.

- Velocidad del ensayo de tracción: 50 mm/min
- Mordazas: estándar
- Separación de mordazas 5 cm
- Célula de carga: 50 Kg .



Figura II-33 Máquina universal de ensayos INSTRON. Medición de Fuerza Tracción entre partes soldadas – ASPLA.

Realización de la soldadura: Se colocan dos láminas del film a analizar juntas, siempre cara no tratada contra cara no tratada (con tratamiento corona) y se realiza la soldadura. La temperatura inicial de soldadura va a depender del tipo de material del que se trate, pero habitualmente va a estar en el entorno de los 100°C. A partir de la temperatura inicial se va aumentando de 10 en 10 grados la temperatura de las mordazas y para cada temperatura se realiza la soldadura como mínimo a dos tiempos de soldadura diferente, 0.5 segundos y 1 segundo.

Realización del ensayo de tracción: Primero se cortan 5 probetas de una cara del film sin soldar en el sentido longitudinal (DM), es decir, sentido de fabricación “máquina” de 1.5 cm de ancho y se someten al ensayo de tracción, y anotando la media de la carga a la rotura de los valores obtenidos para las 5 probetas expresada en kilos o en gramos.

A partir de aquí se cortan 5 probetas de 1.5 cm de ancho, para cada temperatura y tiempo de soldadura, de forma que contengan la soldadura y con la longitud suficiente para que la soldadura, quede en el centro entre las dos mordazas al colocar la probeta en el dinamómetro y se someten al ensayo de tracción, y anotando la Media de la Carga a la Rotura de los valores obtenidos para las 5 probetas con soldadura de cada temperatura y tiempo de soldadura, expresada en kilos o en gramos; dicho valor va a ser el valor de referencia.

El cálculo de la resistencia de soldadura vendrá dado por la siguiente expresión.

$$\text{Resistencia de soldadura} = \frac{\text{Media de la carga a la rotura de las probetas con soldadura}}{\text{Media de la carga a la rotura de las probetas sin soldadura}} \times 100$$

Ecuación II-14 Cálculo de resistencia de soldadura.

Se obtendrá un valor de resistencia de soldadura para cada temperatura y para cada tiempo de soldadura. El resultado de cada valor se expresará en Newton (N) referenciado sobre el ancho de la probeta de ensayo de 15 mm. El resultado final, que es referenciado entre la relación de dos resistencias (con y sin soldadura) se expresa en %.

Cuando la soldadura se separe por deslaminación se considerará que ésta no ha superado el ensayo.

Para que el valor de Resistencia de Soldadura obtenido se considere APTO debe ser $\geq 75\%$.

La sensibilidad de medida del equipo es de $\pm 0.22\%$

II-9 Propiedades eléctricas y térmicas.

II-9.1 Resistividad superficial específica.

Las propiedades eléctricas de los polímeros están determinadas principalmente, por la naturaleza química del material, en el que predominan los enlaces covalentes de mayor o menor polaridad. En general, las propiedades eléctricas son poco sensibles a la microestructura cristalina o amorfa del material, que afecta sin embargo mucho más a las propiedades mecánicas. Por esta razón la mayoría de los polímeros son aislantes eléctricos.

La resistencia superficial específica o resistividad superficial se mide utilizando dos electrodos situados sobre la superficie de un film plástico quedando entre ellos un área de 1 cm^2 , encontrándose valores comprendidos en el intervalo 10^{10} - $10^{14} \Omega$, para filmes plásticos de base polietileno. Donde este valor de resistividad superficial depende más de las condiciones extrínsecas (humedad ambiental, pulido superficial, contaminantes superficiales,...) que de la propia naturaleza del material.

A menudo es deseable, para los filmes plásticos de base polietileno una resistividad baja para evitar la acumulación de cargas estáticas, que causarían la adherencia de filmes, impidiendo su manipulación.

Para evitar cargas estáticas en aplicaciones que lo requieran, se utilizan aditivos antiestáticos que permiten, en la superficie del polímero, una conducción parcial de cargas eléctricas.

Para el caso de las poliolefinas, las diferencias en la estructura molecular en función de sus ramificaciones, influyen en la relajación dieléctrica. El efecto producido por la irradiación se podría reflejar en el comportamiento dieléctrico del material, en el sentido de un aumento en el número de ramificaciones, acompañada por la reticulación y la formación de redes en la estructura restringe el movimiento de grupos dipolares de macromoléculas especialmente en la fase amorfa que da lugar a máxima relajación dieléctrica y conduce a un aumento de la polaridad del polímero.

El objeto es determinar las propiedades electrostáticas de las superficies de film polimérico frente a descargas electrostáticas.

El ensayo de resistividad superficial cumple parcialmente las indicaciones señaladas en la norma EN UNE 61340.

El equipo utilizado es un Megaóhmetro electrostático Figura II-34, Marca: Electroestática, modelo 990.20022.



Figura II-34 Equipo de control de la Resistividad Superficial del film – ASPLA.

Se debe colocar el equipo de forma que se realice buen contacto los electrodos sobre la superficie del film polimérico objeto de control, especificando unas condiciones del equipo de

una tensión específica del ensayo de 100 V para medir resistividades en el rango estipulado de $1 \times 10^6 - 2 \times 10^{12} \Omega$.

Se debe mantener presionado el botón durante 10-20 segundos. La resistencia medida aparecerá en la pantalla.

La resistencia que ofrece un material conductor al paso de la corriente eléctrica R , es proporcional a la longitud l del conductor, e inversamente proporcional a la sección transversal a del conductor, y donde p es una constante conocida como resistencia específica o resistividad de volumen. Si a y l son reducidas a la unidad, p es la resistencia eléctrica entre caras opuestas de un cubo de dimensiones unitarias. Se puede expresar como:

$$R = \frac{(P \times L)}{a}$$

Ecuación II-15 Cálculo de la resistividad eléctrica.

Esta medida esta expresada en ohmios/cm². Es recomendable registrar los valores de temperatura y humedad relativa (HR), a los que se ha realizado la medida, ya que ambas variables influyen en la resistencia.

La sensibilidad de medida del equipo es de $\pm 0,35 \cdot 10^{-9} \Omega$

II-9.2 Calor específico y conductividad térmica.

La temperatura es un factor externo de enorme importancia, ya que afecta prácticamente a todas las propiedades mecánicas, eléctricas o magnéticas de los materiales.

Cuando una poliolefina recibe energía en forma de calor, el material puede absorber calor, lo puede transmitir y se puede expandir. Estos tres fenómenos dependen respectivamente de tres propiedades características del material: la capacidad calorífica, la conductividad térmica y el coeficiente de dilatación. (22, 40)

El calor específico de una sustancia se define como la cantidad de calor necesaria para elevar 1°C su temperatura a una velocidad de calentamiento determinada.

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} \text{ [J K}^{-1}\text{]}$$

$$C_p = \frac{Q}{m \Delta T} \text{ [JKg}^{-1} \text{K}^{-1}\text{]}$$

Ecuación II-16 Cálculo del calor específico.

Dónde:

Q: es el calor absorbido por el polímero = integral de la curva. Medido en Julios.

m: es la cantidad de polímero, siendo Q/m el valor de la integral normalizada en J/g ó J/kg.

ΔT : es el incremento de temperatura, en este método es de 5 K.

Para la determinación del calor específico se utiliza el calorímetro diferencial por calor DSC de Reyenvas, mostrado en la Figura II-35. (33)

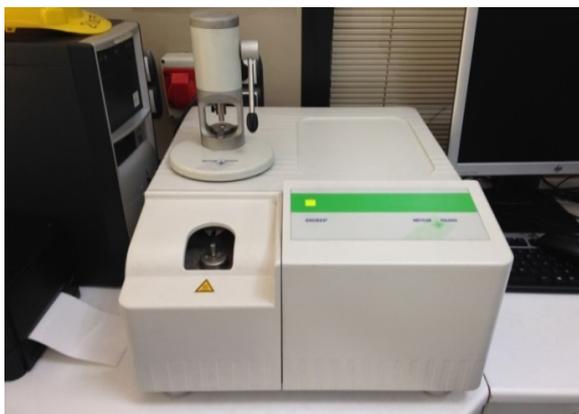


Figura II-35 Equipo de análisis térmico mediante la técnica de calorímetro diferencial por calor DSC de REYENVAS. La sensibilidad de medida del equipo es de ± 0.12 °C.

El ensayo sigue la secuencia que se indica a continuación, considerando como una pauta orientativa, ya que teóricamente se debe realizar un calibrado con zafiros.

1. Se trata de hacer un barrido de fusión desde temperatura ambiente hasta 200 °C. Esto es para eliminar la historia térmica del polímero y que al fundir quede mejor distribuido en el interior de la cápsula de medida. El tamaño de muestra es de aproximadamente 10 – 15 mg.
2. Se programa un método para la medida de C_p con los siguientes tramos:
 - a. Se mantiene en condiciones isotermas a 30 °C durante 5 minutos.
 - b. Calentamiento desde 30 hasta 35 °C, a velocidad de 5 °C/min.
 - c. Estabilización isotérmica a 35 °C durante 2 minutos.
3. Integrar el área de energía absorbida por la muestra, debida al incremento de temperatura de 5 °C (5 K). En el resultado del método se refleja como “Integral” en mJ.
4. Se procede hacer el cálculo de la integral normalizada, es decir, el área integrada dividida por la cantidad de muestra, que es la magnitud intensiva independiente de la cantidad de polímero. En el resultado del DSC aparece como “Normalized” en J/g °C.

En cuanto a la conductividad térmica, k es el coeficiente que describe la velocidad de transmisión de calor por conducción (dQ/dt) a través de una superficie de área A , impulsando por un gradiente de temperatura (dT/dx). Se define mediante la ley de Fourier:

$$k = \frac{dQ/dt}{A \left(\frac{dT}{dx} \right)} \text{ [Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]} \text{ para un espesor infinitesimal.}$$

$$\vec{q} = -k \vec{\nabla} T \text{ para un medio continuo.}$$

$$\text{Donde } Q = \int_S \vec{q} \cdot \vec{ds}$$

Ecuación II-17 Cálculo de la conductividad térmica.

El signo menos en la ecuación indica que el flujo de calor va en sentido contrario al gradiente de temperatura. Por lo que el parámetro k de conductividad térmica se define positivo.

Para el cálculo de la conductividad térmica, el método consiste en poner en una probeta estándar un metal puro, Galio, en la superficie de extremo circular superior de una muestra en forma de un cilindro circular derecha o capsula y luego colocando la capsula directamente en el sensor del equipo DSC.

Es decir, se utilizan dos crisoles:

- Crisol referencia vacío.
- Muestra en bandeja y poner encima el crisol con Galio. ($T_m=29.8^\circ\text{C}$).

Durante el calentamiento, el metal alcanza su punto de fusión y la temperatura permanece constante mientras que el metal se funde. La temperatura del extremo superior superficie de la capsula es conocida así en este momento.

La temperatura de la superficie inferior del extremo de la capsula y el calor que fluye en la capsula se miden por la técnica de calorímetro diferencial por calor (DSC).

El objetivo que se pretende a través del barrido de temperaturas entre 25 y 38°C, es conocer la energía necesaria para fundir el patrón de Ga con la muestra de plástico entre medias.

Se representa la relación entre h/A (relación espesor / área) frente a $1/S$ (Valor entropía).

Sobre dicha representación se calcula la regresión lineal, y calculando la inversa de la pendiente tendremos el valor de conductividad.

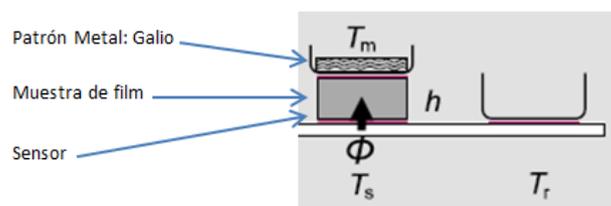


Figura II-36 Diagrama esquemático del arreglo muestra el sensor DSC.

En la Figura II-36, h es la altura del celda con la muestra; ϕ el flujo de calor que fluye desde el sensor en la muestra; T_m la temperatura de fusión de metal, T_s el sensor de la temperatura en la muestra; T_r la temperatura de la muestra de referencia.

Referencias bibliográficas.

1. T. Okaya, K. Ikari. In *Polyvinyl Alcohols Developments*; Finch, C. A., Ed. John Wiley and Sons: London, (1992).
2. M. Takahashi, K. Tashiro, S. Amiya. "Crystal Structure of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers". *Macromolecules* (1999) **32**, 5860-5871.
3. M. Krasteva, M.L. Cerrada, R. Benavente, E. Pérez. "Non-isothermal crystallization of a Vinyl Alcohol Ethylene copolymer studied by DSC and real time WAXS/SAXS scattering". *Polymer* (2005) **46**, 9831-9839.
4. J.T. Lai, P.N. Son, E. Jennings. "Hindered Diazacycloalkanones as Ultraviolet Stabilizers and Antioxidants". *ACS Symp. Ser.* (1985) **280**, 91-98.
5. S.P. Fairgrieve, J.R. MacCallum. "Hindered Amine Light stabilizers: A proposed photostabilization mechanism". *Polym. Degrad. Stab.* (1984) **8**, 107-121.
6. R. Ballardini, G. Beggiato, P. Bortolus, A. Faucitano, A. Buttafava, F. Gratani. "Quenching of singlet oxygen by hindered amine light stabilisers. A flash photolytic study". *Polym. Degrad. Stab.* (1984) **7**, 41-45.
7. "Polymer Extrusion" Eds. G. P. Lafleur, B. Vergnes. Ed. Wiley-ISTE (2014), ISBN: 978-1-84821-650-1.
8. C. Rauwendaal. "Polymer Extrusion", 5^a edition, Ed. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG (2014), ISBN: 978-1-56990-516-6.
9. O. Prieto, J.M. Pereña, R. Benavente, M.L. Cerrada, E. Pérez. 2002. "Effect of composition and molecular weight on the crystallization behavior of blends of iPP and a metallocenic ethylene/1-octene copolymer". *Macromol. Chem. Phys.* (2002) **203**, 1844-1851.
10. K. K. Mokwena, J. Tang. "Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods" *Crit Rev Food Sci Nutr.* (2012) **52**, 640-50.
11. M.R. Cleland, L.A. Parks, S. Cheng, "Applications for radiation processing of materials", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, (2003), **208**, 66-73.
12. M.R. Cleland. "Industrial Applications of Electron Accelerators", IBA Technology. Presented at the CERN Accelerator School Accelerator Course. Zeegse, Netherlands (2005).
13. F. Ziaie, F. Anvari, M. Ghaffari, M. Borhani. "Dose rate effect on (LDPE) cross-linking induced by electron beam irradiation", *NUKLEONIKA* (2005) **50**, 125-127.
14. R.B. Seymour, C.E. Carraher. "Introducción a la química de los polímeros" 3^a edición. Ed. Reverte. (2002) ISBN 84-291-7926-7.
15. A. Bhattacharya, "Radiation and industrial polymers", *Prog. Polymer Sci.* (2000) **25**, 371-401.
16. Z.P. Zagórski "EB—crosslinking of elastomers, how does it compare with radiation crosslinking of other polymers" *Radiat. Phys. Chem.* (2004) **71**, 263-267.

17. M.E. Martínez Pardo. “*Efecto de La radiación Ionizante en polímeros*”, Contribuciones del Instituto Nacional De Investigaciones Nucleares al Avance de la Ciencia y la Tecnología en México Edición Conmemorativa (2010).
18. KOHJIN Film & Chem CO Ltd. “*Polyethylene-type crosslinked shrink film for heat-shrinkable packaging material comprises surface layer consists of low density polyethylene with long-chain branch as main component manufactured by high pressure method and core component*”, Patent N° JP2012183732 optics A 20120927 DW201266 (2012).
19. S.S. Cota, V. Vasconcelos, M. Senne Jr., L.L. Carvalho, D.B. Rezende R.F. Côrrea. “*Changes in mechanical properties due to gamma irradiation of high-density polyethylene (HDPE)*”. Brazilian Journal Chemical Engineering (2007) **24**, 259-265.
20. K.J. Hemmerich, “*Polymer Materials Selection for Radiation-Sterilized Products*”, device and Diagnostic Industry Magazine, February (2000).
21. KOHJIN CO LTD, 2003. “*Polyethylene group cross-linked shrinking film for packaging, has laminate having surface layer comprising specified composition, has preset melt index and is biaxially extended*”, Patent N° JP2003136653, A 20030514 DW200408 JP3614810B,B2 20050126 DW200510.
22. V.A. Bershtein, V.M. Egorov, “*Differential Scanning Calorimetry of Polymers*”, Ed. Ellis Horwood, New York (1994).
23. M.J. Richardson. “*Thermal Analysis*”, in Comprehensive Polymer Science, eds. G. Allen, J.C. Bevington, Ed. Oxford, vol. 1 (1989).
24. E. Brown. “*Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*”, Ed. Chapman & Hall, New York (1989).
25. D.W. Van Krevelen. “*Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*” 3ª edition. Ed. Elsevier, Amsterdam (1990). Chapter 21.
26. G. Socrates. “*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*”, 3ª Ed. Wiley & Sons (2001)
27. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly. “*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*”, 3ª Ed. Academic Press, San Diego (1990).
28. J. A. Martínez y F. Artés. “*Nuevo protocolo de medida de la permeabilidad de gases a través de membranas poliméricas. Aplicación a la técnica de envasado de productos hortofrutícolas en atmósfera modificada*”. Tercer Congreso Virtual Iberoamericano sobre Gestión de Calidad en Laboratorios (2005).
29. K.A. Riganakos, W.D. Koller, D.A.E. Ehlermann, B. Bauer, M.G. Kontominas, 1999. “*Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials*”, Radiat. Phys. Chem. (1999) **54**, 527-540.

30. Juana Bustos. "Ensayos de migración específica en Simulante E para alimentos secos (TENAX)". Jornadas de Referencia- Análisis de Alimentos Centro Nacional de Alimentación AESAN (2013).
31. MA Lago, A R.B. de Quiros, R Sendón, J Bustos, M.T. Nieto, P. Paseiro." *Photoinitiators: a food safety review*" Food Addit. Contam.: Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess. (2015) **32**, 779-798.
32. E.A.B. Moura, A.V. Ortiz, H Wiebeck, A.B.A. Paula, A.L.A. Silva, L.G.A. Silva, 2004. "Effects of Gamma radiation on commercial food packaging films-study of changes in UV/VIS spectra", Radiat. Phys. Chem. (2004) **71**, 199-202.
33. V.M Oliveira, A.V. Ortiz, N.L. del Mastro, E.A.B. Moura. "The influence of electron-beam irradiation on some mechanical properties of commercial multilayer flexible packaging materials". Radiat. Phys. Chem. (2009) **78**, 553-555.
34. D.W. Van Krevelen. "Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions" 3ª edition. Ed. Elsevier, Amsterdam (1990). Chapter 10.
35. R. Benavente, J.M. Pereña, M.L. Cerrada. "Ciencia y tecnología de los materiales poliméricos. Capítulo 3.5 Estado sólido. Comportamiento mecánico" Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC Madrid (2004).
36. J.F. Shackelford. 1998 "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". 4ª edición. Ed. Prentice Hall, Madrid (1998)
37. F.W. Billmeyer, "Ciencia de los Polímeros" Ed. Reverté S.A., Barcelona (1975)
38. (AMCA) AMERICAN NAT CAN CO INC, (PECH) PECHINEY EMBALLAGE FLEXIBLE EURO. "Multiple layer polymer film for the manufacture of packaging for poultry which is tougher and more resistant to production and shrink stresses". Patent N° WO9950064 /A1 (1999).
39. D.W. Van Krevelen. "Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions" 3ª edition. Ed. Elsevier, Amsterdam (1990). Chapter 25.
40. Y.A. Çengel. 2007. "Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico", 3ª edición. Ed Mc Graw Hill, Mexico (2007).

**CAPITULO III – Resultados sobre el efecto de la radiación beta sobre las propiedades de
films multicapas de base polietileno.**

III-1 Introducción.

La utilización de materiales polímeros en el campo del envasado y la agricultura entre otras aplicaciones hace necesario que los materiales actuales se vayan optimizando y ampliando su campo de aplicación.

Por otro lado, el desarrollo de los equipos de irradiación mediante electrones acelerados, radiación beta (β), abre un campo de desarrollo, hasta ahora poco explotado, para la modificación de polímeros. Cuando estos procesos se utilizan a bajas dosis de radiación sirven para la esterilización de materiales o alimentos, pero a dosis más elevadas se puede producir la escisión de la cadena macromolecular, dando lugar a la recombinación o entrecruzamiento de las macromoléculas que forman el material del polímero, según se ha explicado en el capítulo de introducción (1). Los procesos de irradiación con electrones acelerados dan lugar a las mismas reacciones de escisión y entrecruzamiento que podrían obtenerse mediante los métodos químicos, con la ventaja de no utilizar ningún aditivo, y es posible aplicarlos después del procesado de extrusión soplado. Son procesos rápidos que tienen lugar a temperaturas moderadas, mediante la utilización de dosímetros se puede controlar fácilmente las dosificaciones de radiación aplicadas y es posible obtener polímeros entrecruzados con un mínimo grado de oxidación.

La combinación de la búsqueda de nuevas aplicaciones o el desarrollo de estos procesos nos lleva en este trabajo de investigación, al estudio de diferentes filmes multicapa de base polietileno, que han sido seleccionados según su aplicación en el mercado de envasado.

Se elige como muestra de referencia un polietileno lineal de baja densidad, según se ha detallado en la parte experimental. La elección de este polímero como referencia se debe a que formará parte de la mayoría de los filmes multicapa que se van a caracterizar a lo largo de esta tesis. Además, es un polímero que está detalladamente caracterizado en la bibliografía haciendo más fácil la comprensión de las modificaciones alcanzadas mediante los procesos de irradiación con haz de electrones. La muestra utilizada como referencia únicamente contiene los aditivos habituales, antioxidantes, que el fabricante de la resina de PE añade en el proceso de fabricación para evitar la degradación del producto. En el proceso de extrusión-soplado no se añaden aditivos u otros productos que puedan afectar a los resultados del efecto de la radiación.

Las dosis de radiación recibidas por los materiales bajo estudio van desde 25 kGy hasta 200 kGy teóricas, reales indicadas en el capítulo II-2.3 (tabla II-9), que van desde 27.2 hasta 220.7 kGy, aunque a lo largo del texto se utilizarán valores teóricos y no los experimentales por simplificación de nomenclatura. Con objeto de tener un conocimiento amplio de los cambios que tendrán lugar, que a nivel químico molecular se centrará en el estudio de la formación de grupos carbonilos, de dobles enlaces, reacciones de entrecruzamiento, disminución del peso

molecular, etc. Generalmente, a dosis entre 15-30 kGy tiene lugar la esterilización del producto, a 25-50 kGy se producen reacciones de polimerización o injerto a dosis entre 50-150 kGy tienen lugar las reacciones de entrecruzamiento y a dosis altas entre 500 o 1500 kGy la degradación del polímero.

El comportamiento de este tipo de procesos en función de la dosis de radiación en filmes multicapa está escasamente estudiado, siendo el objetivo de este capítulo. A continuación se presentan los resultados para cada uno de los diferentes tipos de film multicapas ensayados.

MUESTRA Ref. 314.

III-2 Caracterización molecular.

La muestra Ref. 314 es un polietileno de baja densidad elegido como referencia para el desarrollo de esta memoria (ver capítulo II apartado II.1.2). Se fabrica un filme multicapa en donde todas las capas tienen la misma composición de polietileno. El objetivo de estudiar esta muestra es intentar correlacionar los cambios producidos por efecto de la radiación tipo beta con los cambios estructurales y sus propiedades mecánicas observados en la muestra y utilizar esta información como base para el seguimiento del resto de las muestras objeto de estudio de este trabajo.

III-2.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.

Cuando las muestras son sometidas a procesos de irradiación, se pueden producir entre otras, reacciones de entrecruzamiento según la dosis de radiación recibida y la proporción de dichas reacciones frente a la escisión de cadenas dependerá también del contenido en ramas y fase cristalina. Por tanto, se comenzará con la determinación del grado de entrecruzamiento siguiendo el proceso de extracción en xileno según la norma EN 579.

La Figura III-1 muestra los resultados obtenidos en función de la dosis de radiación. La muestra irradiada a 25 kGy no evidencia variaciones significativas de la estructura molecular respecto del material no irradiado. Al aumentar la dosis de radiación se detecta que el polímero empieza a entrecruzar (expresado el grado de entrecruzamiento como % gel, según se ha explicado en el Capítulo II, apartado 2.1) hasta alcanzar un valor máximo del grado de entrecruzamiento en torno a 150 kGy.

Es importante mencionar que en todo el rango de dosificación no se aprecia cambios significativos de color en las muestras del film multicapa de polietileno, por lo que se descarta que haya ocurrido un proceso de oxidación térmica. No obstante, si se observa, tanto en esta formulación de referencia como en las siguientes estructuras multicapa de polímeros ensayadas, que de forma general a partir de 125 kGy se produce un olor, que ha sido atribuido

a la presencia de productos volátiles. Es decir, se generan y concentran gran cantidad de sustancias volátiles, que aumentan con el aumento de la dosis de radiación. Muchos de estos productos volátiles, que provienen principalmente de los aditivos añadidos a las resinas de polietileno, especialmente los antioxidantes primarios y secundarios (fenoles y fosfitos), que dan lugar a olor al degradarse y da posibles problemas al contacto del producto envasado.

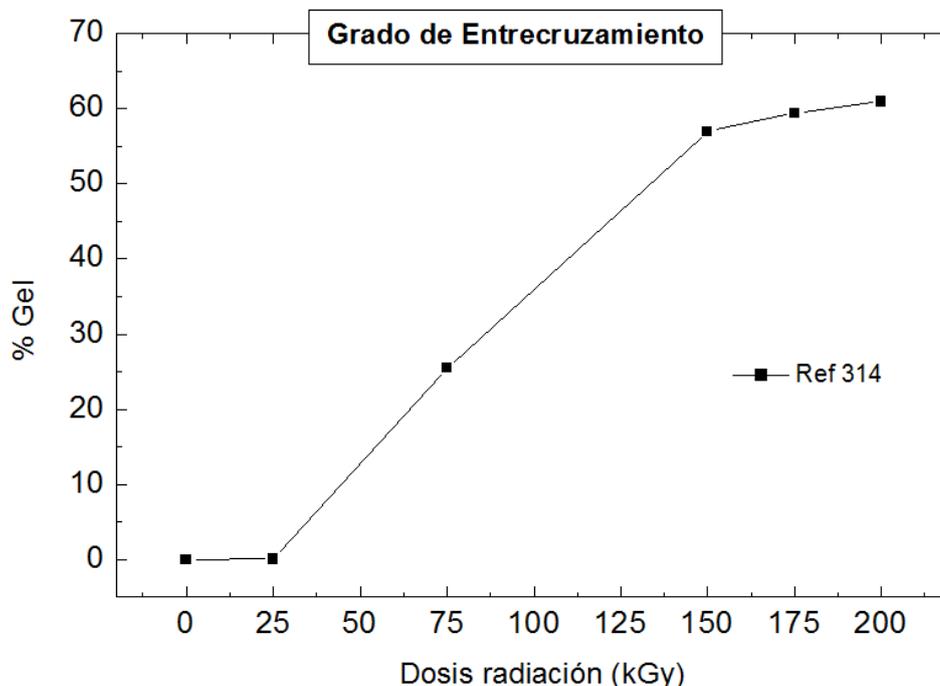


Figura III-1 Grado de entrecruzamiento de la muestra de Ref. 314 en función de las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 1.9 %.

El proceso de radiación, a partir de 50 kGy induce a la formación de radicales libres que reaccionan dando lugar a la reacción de entrecruzamiento o *cross-linking* generando cambios en el peso molecular, viscosidad o fluidez del polímero.

La Ref. 314, al tener un contenido 100% en LDPE, y por tanto al disponer de una estructura con muchas cadenas laterales y largas, tiene un alto contenido en fase amorfa o lo que es lo mismo, pocas zonas de fase cristalina (ver resultados DSC en el apartado III.2.1). La presencia de ramificaciones, es decir, carbonos terciarios cuyas energías de enlace son menores, y un alto contenido en fase amorfa favorece la formación de radicales y por tanto el entrecruzamiento (2, 3). Para dosis de irradiación comprendidas entre 25 y 150 kGy, se observa un incremento aproximadamente lineal del % de gel con la dosis recibida. A dosis de radiación superiores, el cambio del entrecruzamiento se ralentiza, hasta alcanzar el grado de entrecruzamiento del 60% a 200 kGy. Esto se explica, debido a que a dosis altas las reacciones de entrecruzamiento coexisten con las reacciones de degradación.

III-2.2 Determinación del índice de fluidez

El índice de fluidez (IF) es una prueba reológica básica que se realiza a un polímero para conocer su fluidez. El índice de fluidez es una forma de medir el efecto que la radiación tiene sobre la estructura macromolecular del polímero y nos aporta información del peso molecular, distribución de pesos moleculares y viscosidad. Además, a nivel industrial es la técnica utilizada para la caracterización de los materiales a emplear según su proceso de transformación. Suministra información de la velocidad (facilidad para fluir) del material en fundido y es de vital importancia para el procesado por extrusión de productos elaborados con materiales termoplásticos. El ensayo se ha realizado siguiendo la norma UNE-EN ISO 1133-1:2012 según se ha descrito en la parte experimental.

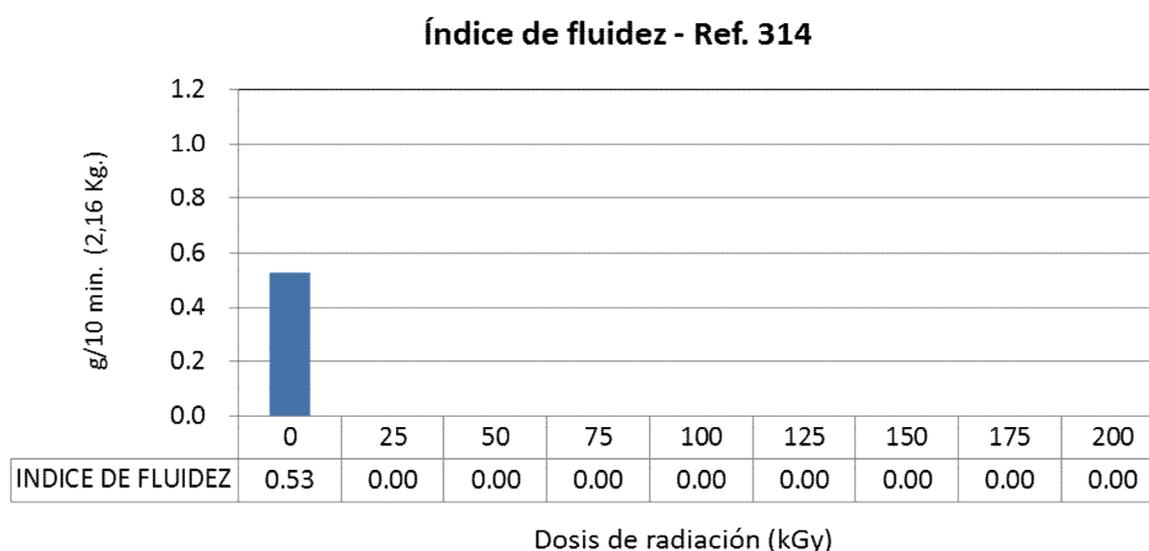


Figura III-2 Variación del índice de fluidez de la muestra de Ref. 314 con todas las dosis de radiación.

El polímero multicapa Ref. 314, construido únicamente por capas de LDPE, tiene un IF inicial de 0.53 g/10 min a 190 °C y 2.16 kg. Su determinación para las muestras de LDPE irradiadas, incluso para dosis bajas, no ha sido posible, en las condiciones de ensayo, debido al entrecruzamiento producido en la muestra por la radiación recibida. (4)

El polímero sin irradiar presenta mayor fluidez. Las cadenas poliméricas no irradiadas tienen mayor movimiento, respondiendo elásticamente a la fuerza que le realiza el peso en el ensayo. En cambio, el polímero irradiado, incluso a bajas dosis, donde no se manifiesta el entrecruzamiento, pierde la movilidad de sus cadenas.

A medida que se radia la muestra, esta presenta un IF más bajo, como consecuencia de los cambios en el peso molecular, distribución y formación de nuevos enlaces que se van creando,

hay menos movimiento en las cadenas del PE y al final el IF es más bajo que el IF de un LDPE puro. Esto concuerda con los estudios y trabajos publicados y analizado en la tesis. (4, 5)

III-3 Caracterización térmica.

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se estudian las transiciones térmicas de los materiales de partida y su variación con la dosis de radiación.

Las transiciones térmicas de un polímero dependen de la naturaleza de éste, así como del tratamiento térmico impuesto durante su procesado. Las transiciones más importantes de un polímero son su temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), y temperatura de fusión (T_m). Además, integrando el área bajo la curva de fusión es posible determinar el grado de cristalinidad.

El punto de fusión de un polímero viene determinado por dos factores:

- Las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado de la estructura molecular.
- La rigidez o flexibilidad de cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena. Por tanto, un polímero será tanto más cristalino cuanto más flexibles y regulares sean sus cadenas y cuantos más fuertes sean las interacciones secundarias existentes entre ellas.

La presencia de irregularidades estructurales juega un papel importante en su influencia en la fusión y la cristalinidad. La presencia de irregularidades se considera como un defecto que es excluido del cristal, y por tanto disminuye la capacidad de cristalización y el tamaño de cristal.

Mediante termogravimetría (TGA) es posible estudiar la estabilidad térmica de los filmes. El conocimiento de la estabilidad térmica de los polímeros es de vital importancia para su aplicación final. Además, suministra la pérdida de peso con la temperatura que puede ocurrir en una etapa o en etapas sucesivas, comenzando con la pérdida de componentes volátiles de bajos pesos moleculares, y posteriores pérdidas de grupos laterales y fragmentación de cadenas, recombinación hasta dar el producto final de degradación. La presencia de un resto en la degradación puede dar información sobre el tipo de aditivos; las cargas inorgánicas, así como del contenido en aromáticos, etc. (5)

La presencia de ramificaciones e irregularidades también influirá en la estabilidad térmica de las muestras, ya que los enlaces de carbonos terciarios que caracterizan la presencia de entrecruzamiento son menos estables y la degradación comenzará a temperaturas más bajas.

Se estudiará el efecto de la irradiación sobre comportamiento termogravimétrico de estas muestras y se relacionará con el grado de entrecruzamiento.

III-3.1 Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica que permite resolver aspectos tales como la identificación cualitativa y cuantitativa del tipo de material analizado, de esta forma la comparativa de material sometido a diferentes irradiaciones aporta datos sobre los procesos térmicos acumulados por el material.

En la Figura III-3 se muestran las curvas correspondientes al primer proceso de fusión del polímero Ref. 314 sin irradiar y a las diferentes dosis de radiación. El gráfico de la izquierda muestra las curvas completas desde 30 °C hasta temperaturas superiores a la fusión y la gráfica de la derecha una ampliación de todas las curvas entre temperatura ambiente y 115 °C.

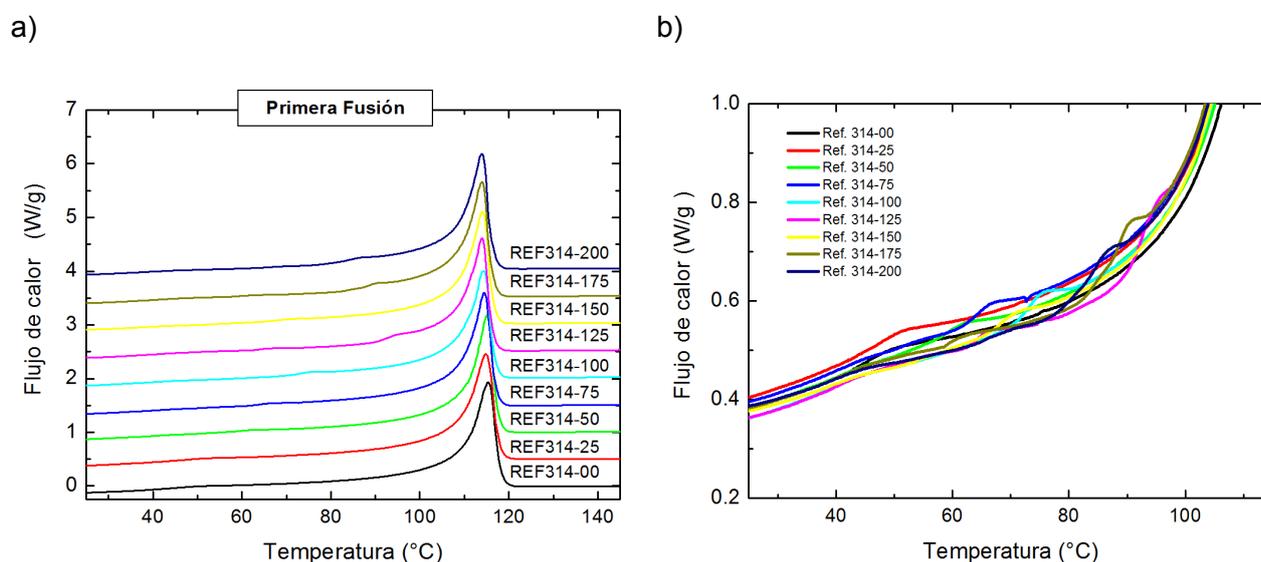


Figura III-3 .a) Primera fusión de la muestra Ref.314 a las dosis de radiación. Velocidad de calentamiento 10 °C/min b) ampliación de la zona entre 25-115 °C.

La muestra Ref. 314, sin irradiar, presenta una pequeña endoterma de fusión en torno a 45 °C, que se corresponde con los cristales que se forman después del proceso de transformación por estar el polímero a temperatura ambiente al menos 24 h. Se corresponden a aquellas cadenas de menor peso molecular y a núcleos inestables que no tuvieron tiempo de cristalizar en el proceso de enfriamiento desde el fundido. Estos núcleos o cadenas amorfas son capaces de evolucionar a cristales más grandes o formarse nuevos cristales que funden a unos 20 -25 °C por encima de la temperatura a la que se generan (6). Posteriormente, al seguir calentando la muestra se detecta una endoterma de fusión debida a los cristales que se formaron durante el procesado que tiene lugar a 115 °C.

Cuando las muestras se someten al proceso de irradiación, según se ha explicado en la parte experimental, se van calentando, lo que conduce a un aumento de cristales formados a baja temperatura o crecimiento y perfección de los primeros, esta es la razón por la que se observan múltiples endotermas que van cambiando de posición a medida que aumenta la dosis de radiación, como se detecta en la ampliación de la Figura III-3. El pico que tiene lugar alrededor de 50 °C se va moviendo y desplazando a temperaturas más altas indicando un aumento del tamaño de los cristalitos iniciales. Este aumento tiene lugar hasta la dosis de 120 kGy. Por otra parte, el pico principal de fusión se mueve a temperaturas ligeramente más bajas.

A partir de 125-150 kGy se detecta la aparición de una nueva endoterma a más baja temperatura y esta vuelve a crecer con el aumento de la dosis de radiación. Este cambio de comportamiento estará relacionado con los cambios estructurales que tienen lugar durante el proceso de radiación. A bajas dosis probablemente no haya cambios y el polímero será estable. De hecho, está reportado que las bajas dosis se utilizan para esterilizar al polímero. Al aumentar la dosis se produce la formación de radicales libres que conducen a una reducción en el peso molecular, lo que justificaría la ligera disminución de la temperatura de fusión, indicando la formación de cristales de menor tamaño. A partir de 150 kGy predominará el proceso de entrecruzamiento.

Para las dosis de 150 kGy el polímero está entrecruzado un 50 %. Los procesos de entrecruzamiento disminuyen la movilidad molecular y la capacidad de cristalizar, disminuyendo la temperatura de fusión. (7)

Con objeto de estudiar los cambios producidos en el polímero y su repercusión en las transiciones térmicas se realiza el posterior enfriamiento de las muestras a 10 °C/min y el siguiente ciclo de calentamiento a la misma velocidad.

El segundo proceso de fusión se muestra en la Figura III-4. En primer lugar, reseñar que no se detectan múltiples endotermas, ya que desaparecen las endotermas que en la primera fusión tenían lugar alrededor de 50 °C. Esto es debido a que las muestras no han estado a temperatura ambiente al menos 24 h. Señalar que las temperaturas de fusión se desplazan a temperaturas menores.

La dependencia de la temperatura de fusión tanto en la primera como en la segunda fusión después de la cristalización se muestra en la Figura III-5. En la primera fusión, la T_m disminuye ligeramente hasta la dosis de 125 kGy para posteriormente observarse un repunte o aumento, y después volver a disminuir ligeramente.

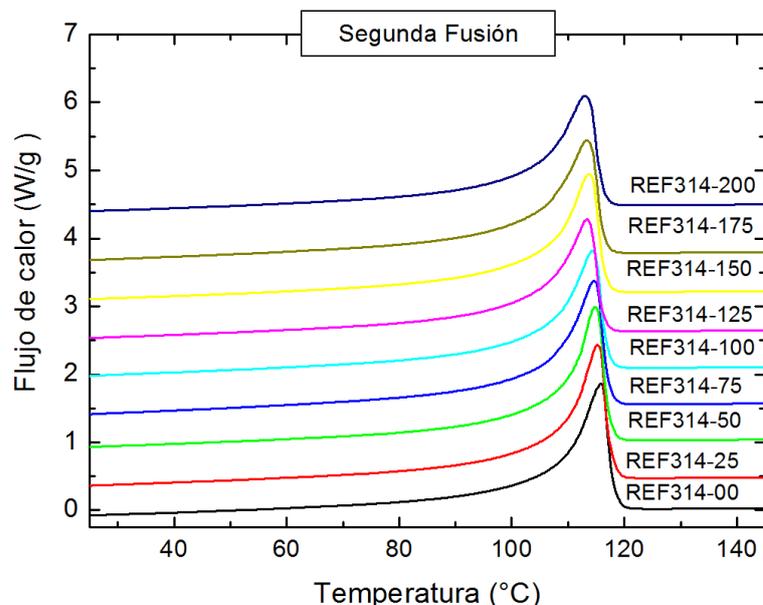


Figura III-4 Segunda fusión de la muestra REF.314 a las dosis de radiación indicadas.

El comportamiento entre ambos procesos es muy similar, excepto a bajas dosis, 25-100 kGy que en la primera fusión la caída es más sostenida. En la segunda fusión se evidencia claramente que a medida que aumenta la dosis de radiación el punto de fusión decrece, desde 117.5°C de la muestra sin irradiar hasta 112.5°C para la muestra irradiada con 200 kGy.

Tenemos que indicar que el punto de fusión es muy dependiente de la masa molecular del polímero. Y esto puede explicar claramente el distinto comportamiento de las curvas del polímero a distintas radiaciones. (2, 8, 9)

Los datos de la Figura III-5 se relacionan con la dependencia de la temperatura de fusión con la longitud de las cadenas moleculares ordenadas del cristal: los cristales de mayor tamaño funden a temperaturas más altas. La dosis de radiación produce una ligera disminución en la temperatura de fusión que va siendo cada vez mayor a medida que aumenta la dosis. Sin embargo, a partir de 125 kGy la tendencia cambia y aumenta el valor de T_m . Al principio, los cambios pueden estar relacionados con pequeñas escisiones de cadena que van aumentando con la dosis, posteriormente se produce el entrecruzamiento que restringe los movimientos y produce un aumento en la T_m . Por tanto, tendremos dos efectos disminución del peso molecular y por tanto menor tamaño de cristal y entrecruzamiento que restringe la movilidad e incrementa la T_m .

En la Figura III-5 (parte superior) se muestran la temperatura de cristalización del pico principal, T1c, evidenciándose la disminución de la temperatura de cristalización y la caída más acusada a 125 kGy, volviendo a aumentar a dosis más altas y otra temperatura T2c que corresponde a los cristales generados a partir de las cadenas de menor peso molecular.

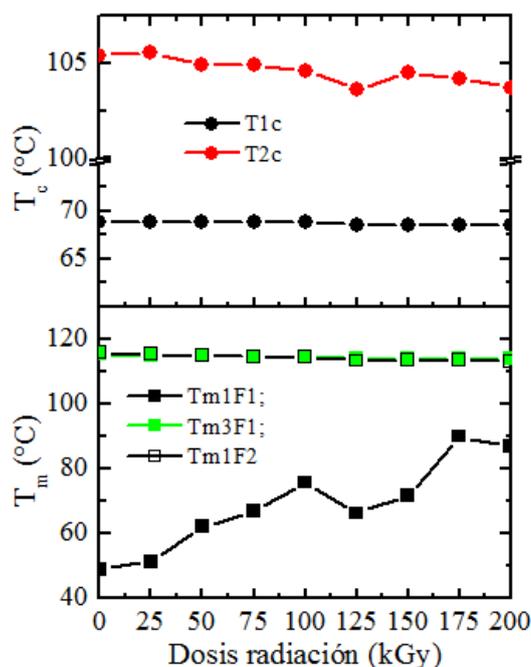


Figura III-5 Variación de la temperatura de cristalización (arriba) y fusión (abajo) para la muestra Ref.314.

Finalmente, en la Figura III-6 se muestra el proceso de cristalización desde el fundido. La muestra sin irradiar presenta dos picos de cristalización, indicando la presencia de cadenas de bajo peso molecular que posteriormente funden (Figura III-4 la segunda fusión) dando un único pico de fusión con una amplia cola a baja temperatura. Generalmente, las curvas de cristalización desde el fundido son más sensibles a poner de relieve los posibles cambios estructurales. Las muestras irradiadas también presentan este pequeño pico de cristalización, aunque su intensidad cambia ligeramente.

La movilidad molecular y/o el tamaño de las cadenas del polímero conducen a una restricción de movilidad y/o un menor tamaño de cristales, dependiente del grado de entrecruzamiento como se evidencia en la Figura III-7.

A medida que aumenta la dosis de radiación recibida por la muestra, disminuye la temperatura de cristalización, debido a varios factores, que se detallan a continuación:

REGULARIDAD: El aumento de radiación hace que sobre el polímero se produzcan entrecruzamiento y escisiones de cadenas que dan lugar a irregularidades en la matriz polimérica, es decir, a que desaparezca la regularidad de la estructura molecular del polímero.

(8)

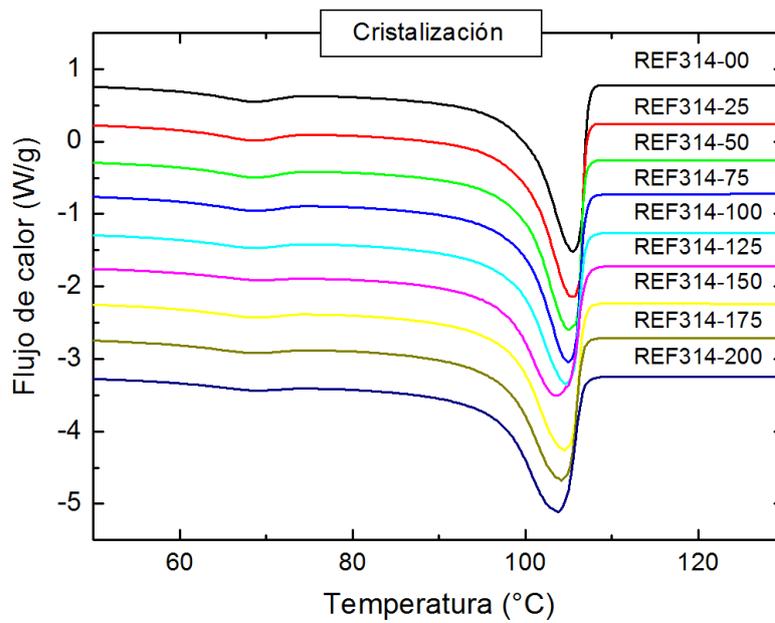


Figura III-6 Curvas de cristalización desde el fundido para la Ref.314 a las dosis indicadas. Velocidad de enfriamiento 10°C/min.

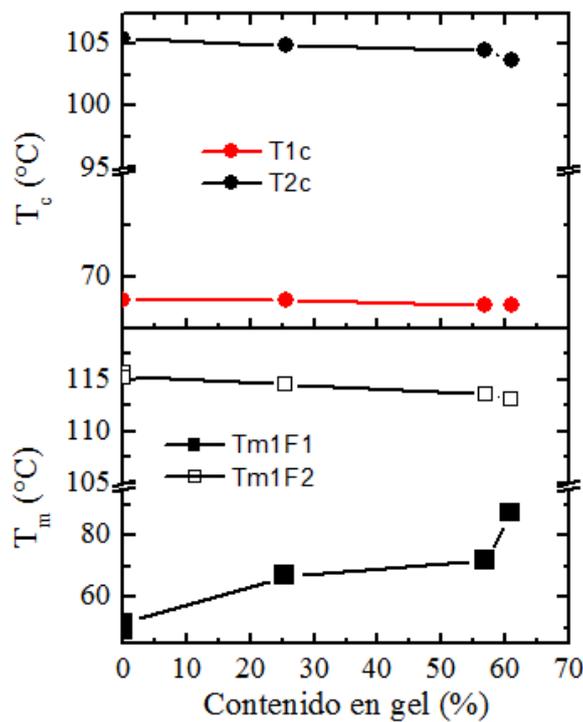


Figura III-7 Variación de las temperaturas de cristalización (arriba) y fusión (abajo) con el contenido en gel para la muestra Ref.314. Velocidades de calentamiento / enfriamiento 10 °C/min.

Esta irregularidad de la estructura puede estar influenciada por:

Las Ramificaciones, que dificultan la aproximación de las cadenas, evitando su colocación ordenada y dejando grandes espacios entre las mismas, disminuyendo por ello la densidad del material.

El peso molecular: Los grupos funcionales que, provienen de los agentes antioxidantes que se acompañan al polímero de LDPE, los antioxidantes secundarios tipo fosfatos, para facilitar su proceso de extrusión y los antioxidantes primarios tipo fenólicos, para evitar oxidaciones durante la aplicación, que se posicionan en los extremos de las cadenas del polietileno, no son iguales que el resto de las unidades estructurales del polímero, y le restan regularidad a la estructura, y por tanto, estará en función de la cantidad de aditivo antioxidante que lleve la resina polimérica.

Todos estos cambios estarán relacionados con la capacidad de cristalizar el polímero en la Figura III-8, se observa, que en el primer ciclo de calentamiento del ensayo DSC los valores del grado de cristalinidad (f_c) son ligeramente más altos que en el segundo barrido o en el proceso de enfriamiento. Esto se debe probablemente a que los filmes después de su fabricación estuvieron a temperatura ambiente y se produjo la cristalización de las pequeñas entidades originadas en el proceso de fabricación, ya comentado en la Figura III- 3 y las sucesivas pasadas en el proceso de irradiación conducen a un calentamiento de la muestra que inicialmente se traduce en un ligero aumento de f_c . Aunque como se ve en la Figura III- 8 este comportamiento se mantiene en todos los barridos y que las variaciones, aunque significativas, están dentro del error experimental de la técnica $\pm 5\%$. Mencionar que habitualmente, el contenido en f_c determinado en el proceso de cristalización (enfriamiento desde el fundido) es siempre menor al determinado en la primera o segunda fusión. Hay que tener en cuenta que la calorimetría es un proceso dinámico donde el polímero puede cristalizar durante el proceso de calentamiento, por lo que siempre se han utilizado los mismos límites de integración.

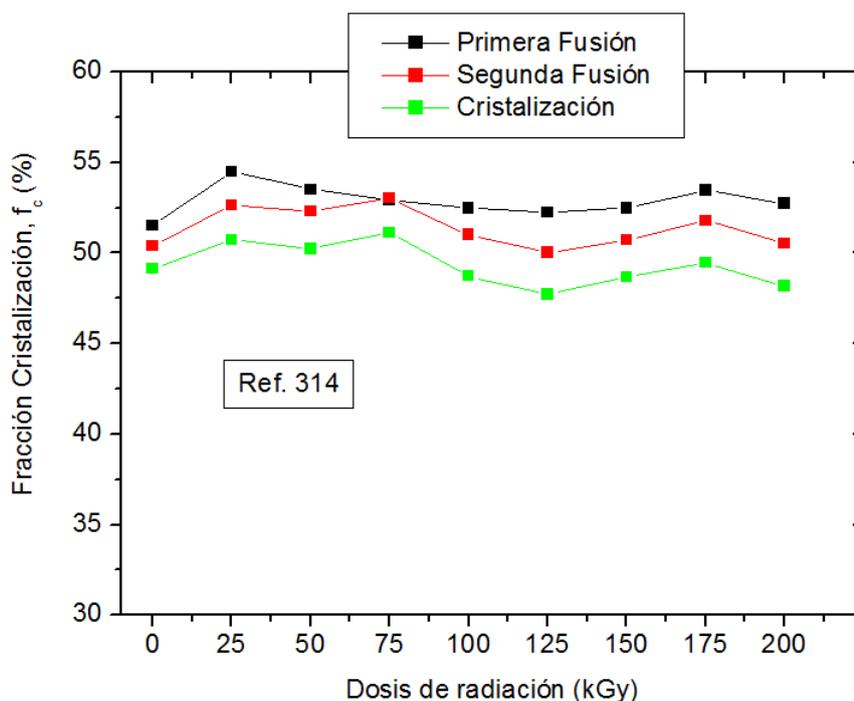


Figura III-8 Contenido en cristalinidad a partir del primero y segundo ciclo de calentamiento como del proceso de cristalización desde el fundido para la muestra Ref. 314.

III-3.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.

Mediante esta técnica se siguen los cambios en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo, en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 800 °C. (2)

La TGA puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación.

En la Figura III-9 la muestra Ref. 314 degrada en un solo paso y como temperatura de inicio de la degradación se tomará la T_{2%}, para simplificar la interpretación de los resultados. Lo habitual, es determinar cómo inicio de la degradación el punto de corte de las tangentes en la curva de pérdida de peso, entre el primer tramo de la curva y la caída de la curva como consecuencia de la pérdida de peso, y que para la dosis 0 kGy toma un valor de 413°C. Pero también es habitual dar como inicio de la degradación la temperatura a la cual el polímero empieza a perder peso y arbitrariamente se suele tomar el 2%. En este trabajo se ha elegido esta segunda opción. Esta temperatura para la dosis 0 kGy tiene un valor de 377 °C. A partir de ahí el proceso es autocatalítico y la degradación ocurre en un corto espacio de tiempo alcanzándose la T_{50%} a los 455 °C, la velocidad máxima de degradación (T_{max} de la derivada) se produce a 466 °C y la T_{final} es de 479 °C.

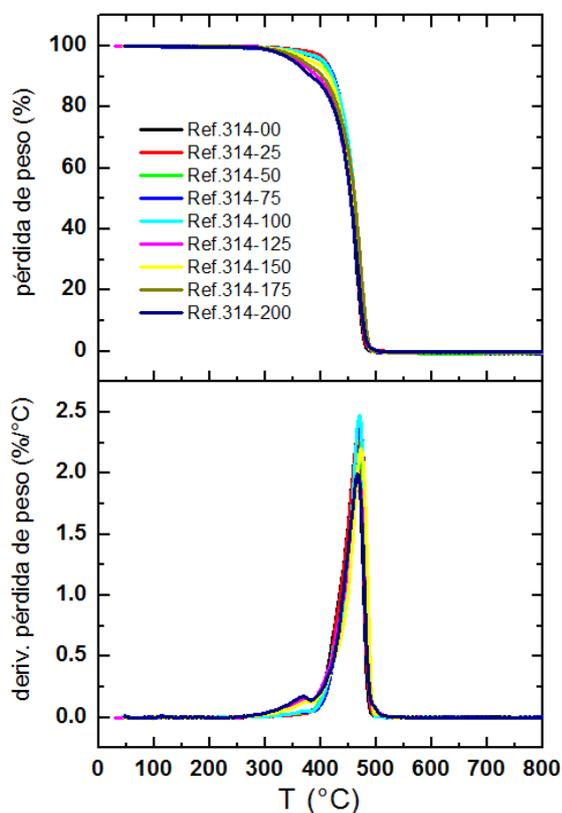


Figura III-9 Análisis TGA. Parte superior: pérdida de peso y parte inferior: derivada de la pérdida de peso con la temperatura Muestra Ref. 314 a las dosis de radiación indicadas.

El efecto de la irradiación, excepto para la muestra Ref. 314 en la que aumenta ligeramente la estabilidad, se aprecia en una disminución en la temperatura de inicio de la degradación como se evidencia en las Figura III- 9 y Figura III-10. Además, a partir de la dosis de 75 kGy, en la derivada de pérdida de peso se aprecia una nueva etapa de degradación a temperaturas inferiores, correspondiente a la pérdida de cadenas laterales del LDPE. Posteriormente, tiene lugar la degradación principal a la temperatura de 450-460 °C. Finalmente, la temperatura final de degradación también se ve alterada con la dosis de radiación. A partir de 125 kGy debido que los radicales libres generados inicialmente en la degradación han dado lugar a recombinaciones y entrecruzamientos que hacen incrementar los pesos moleculares y hacen que se manifieste la degradación a temperaturas más altas, a partir de 500 °C para dosis de radiación a partir de 125 kGy y hasta 200 kGy.

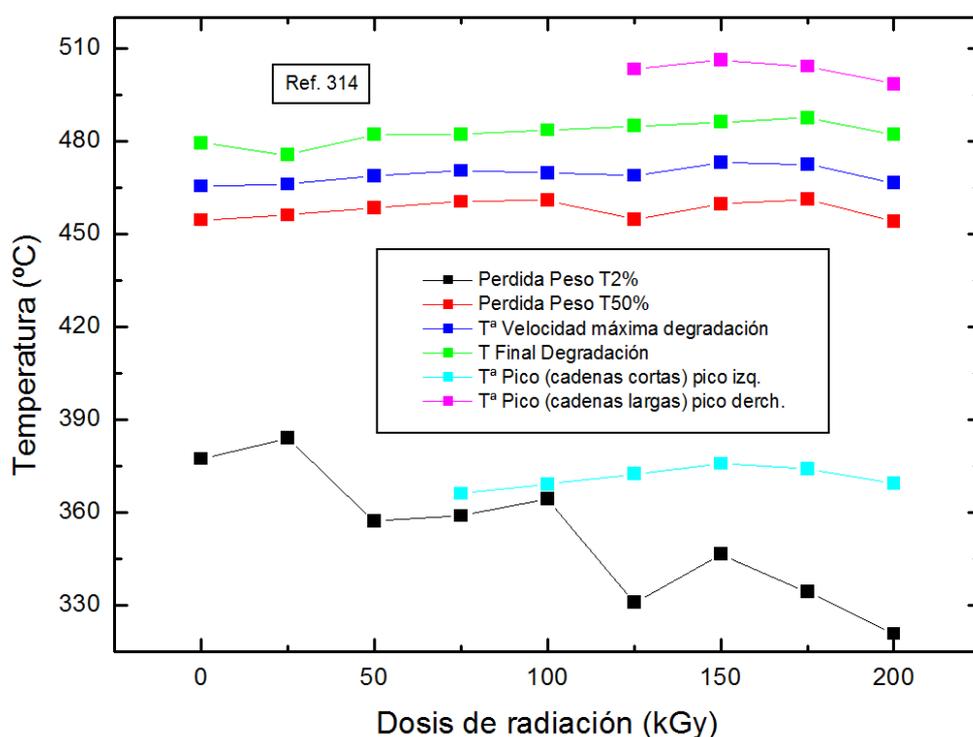


Figura III-10 Análisis TGA: Temperatura de pérdida de peso al 2%, al 50 % y final de degradación térmica. Temperatura a la máxima velocidad de degradación y Temperatura de pico correspondientes a cadenas cortas y Temperatura de pico correspondientes a cadenas largas de la de la Ref. 314 con todas las dosis de radiación.

La pérdida de peso inicial $T_{2\%}$ es atribuible a la pérdida de compuestos orgánicos volátiles que puede presentar la mezcla. Posteriormente, el polímero se descompone por la generación de radicales libres que se han obtenido como consecuencia del calentamiento en el ensayo. Al seguir calentando, se evidencia a dosis superiores a 75 kGy la degradación de fragmentos de

menor peso molecular que tienen lugar a temperaturas próximas al inicio de la degradación. Se refiere a las cadenas cortas de los polímeros.

Así mismo, en la Figura III-10 se muestra que a partir de 125 kGy se puede observar degradación de cadenas largas, cuya presencia se asocia a que los radicales libres generados inicialmente en la degradación han dado lugar a recombinaciones y entrecruzamientos que hacen aumentar los pesos moleculares y se manifiesta en el aumento de la temperatura de la degradación, a partir de 500 °C para dosis de radiación a partir de 125 kGy hasta 200 kGy.

La temperatura final de degradación tiene lugar a 480°C y a partir de los 125 kGy se detecta la pérdida de otros fragmentos correspondientes a cadenas largas que degradan a temperaturas más altas.

III-4 Caracterización estructural.

III-4.1 Espectroscopía infrarroja.

La espectroscopia infrarroja FTIR o ATR nos permitirá seguir los cambios estructurales que tienen lugar en el polímero por efecto de la radiación. Se puede detectar la presencia de dobles enlaces, formación de grupos carbonilos, etc. La espectroscopia IR se ha utilizado tanto en modo FTIR como en ATR (10). En la Figura III-11 se muestra el espectro de FTIR en transmitancia y absorbancia para la muestra Ref. 314 sin irradiar. En esta muestra todas las capas son del mismo material por lo que es de esperar que los cambios sean del mismo orden tanto en el interior como en la capa externa. Sin embargo, esto no será así para el resto de las muestras, por lo que para fines comparativos se seguirá el mismo protocolo. En general, se suelen presentar los resultados en % de transmitancia pero para hacer el estudio de contenido en grupos carbonilos, fase cristalina u otros aditivos se debe de trabajar en absorbancia. Por lo que aquí se pone un ejemplo y en adelante se omitirá a no ser que sea relevante. El espectro de la muestra Ref. 314 se puede dividir en tres zonas: la comprendida entre 4000 y 2500 cm^{-1} , la correspondiente a la zona de 2000 a 1500 cm^{-1} y la comprendida entre 1500 y 600 cm^{-1} . La primera zona del espectro corresponde a las frecuencias de vibración de tensión de los enlaces C-H y O-H. En esta zona, se puede señalar la ausencia de enlaces O-H, lo que nos indica la ausencia de degradación oxidativa.

Hay pocos grupos que absorban en la zona de 2500 a 2000 cm^{-1} , por tanto son fáciles de identificar ($-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$). En la zona de 2000 a 1550 cm^{-1} , las bandas principales se deben a grupos $\text{C}=\text{O}$ y a dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$, siendo mucho más intensa la debida a los grupos $\text{C}=\text{O}$. También parecen otros grupos en esta zona, que de momento no son de interés para este trabajo. En la Figura III-11 no se detecta la banda correspondiente a la presencia de grupos carbonilos, como es de esperar.

Finalmente la zona de la huella dactilar está comprendida entre 1500 y 600 cm^{-1} , en la que pequeños cambios en la estructura del polímero dan cambios importantes en las bandas de absorción, por tanto esta zona constituye una prueba de identificación como la huella dactilar. Sin embargo, es más complejo y no siempre es fácil de identificar.

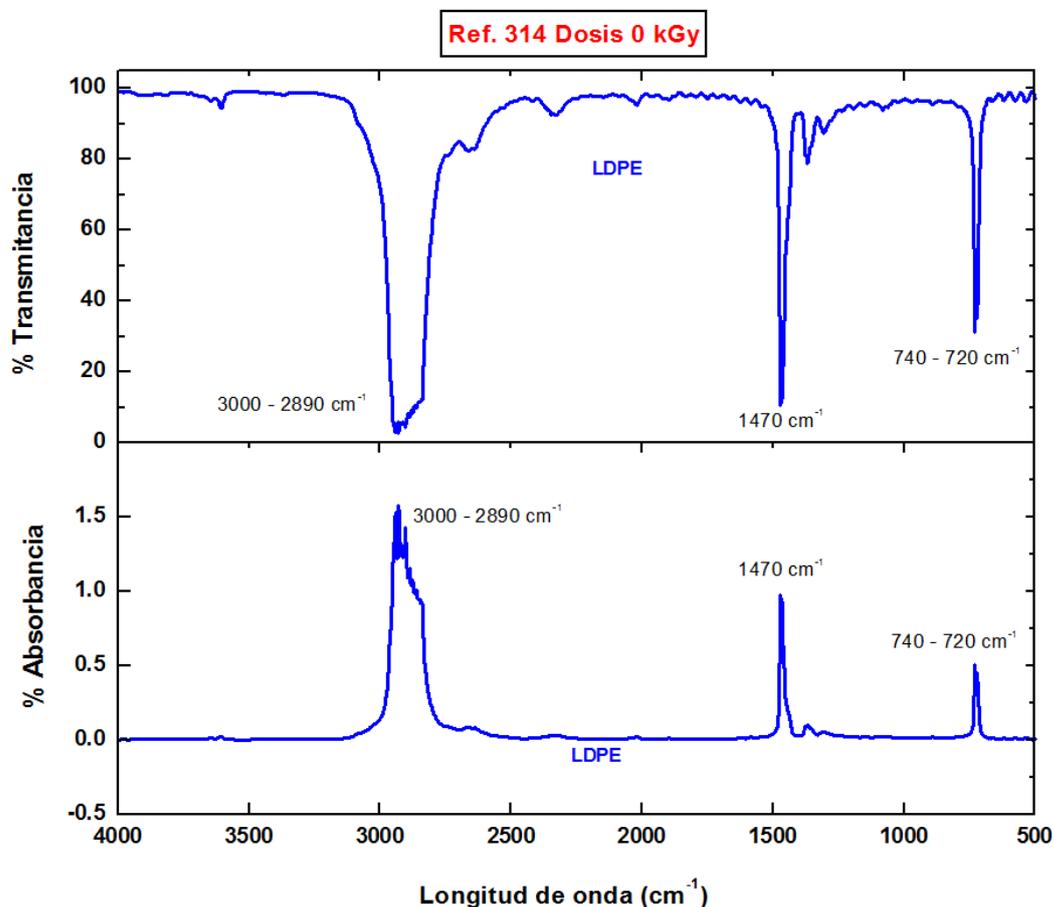


Figura III-11 Espectro de FTIR parte superior % transmitancia y parte inferior en % absorbancias para la muestra REF.314 sin irradiar.

La Ref. 314, que corresponde a un polietileno de baja densidad presenta las bandas características de flexión de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ en la zona de 1470 cm^{-1} y las de tensión a $720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$. Esta última banda puede ser doble debido a la presencia de la fase amorfa y cristalina, respectivamente.

En la Figura III-12 se muestran los espectros de FTIR para la muestra Ref.314 con las diferentes dosis de radiación, no se manifiestan cambios notables. En el rango $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ zona de los grupos carbonilos apenas se detecta una pequeña banda que crece ligeramente con la dosis de radiación. A bajas dosis la banda de 1650 cm^{-1} podría asociarse con la presencia de dobles enlaces.

La Figura III-13 muestra el espectro de FTIR-ATR para la muestra Ref. 314 con las diferentes dosis de radiación. Mediante esta técnica podemos seguir los cambios producidos en la

superficie del film por efecto de la radiación. Como se ha explicado en la parte experimental, la técnica de reflexión atenuada, ATR, mide por reflexión y el láser sólo penetra en unas micras del espesor del material. El espectro es igual que el anterior pero está mejor resuelto, ya que no está saturado en la zona de 4000 a 2000 cm^{-1} .

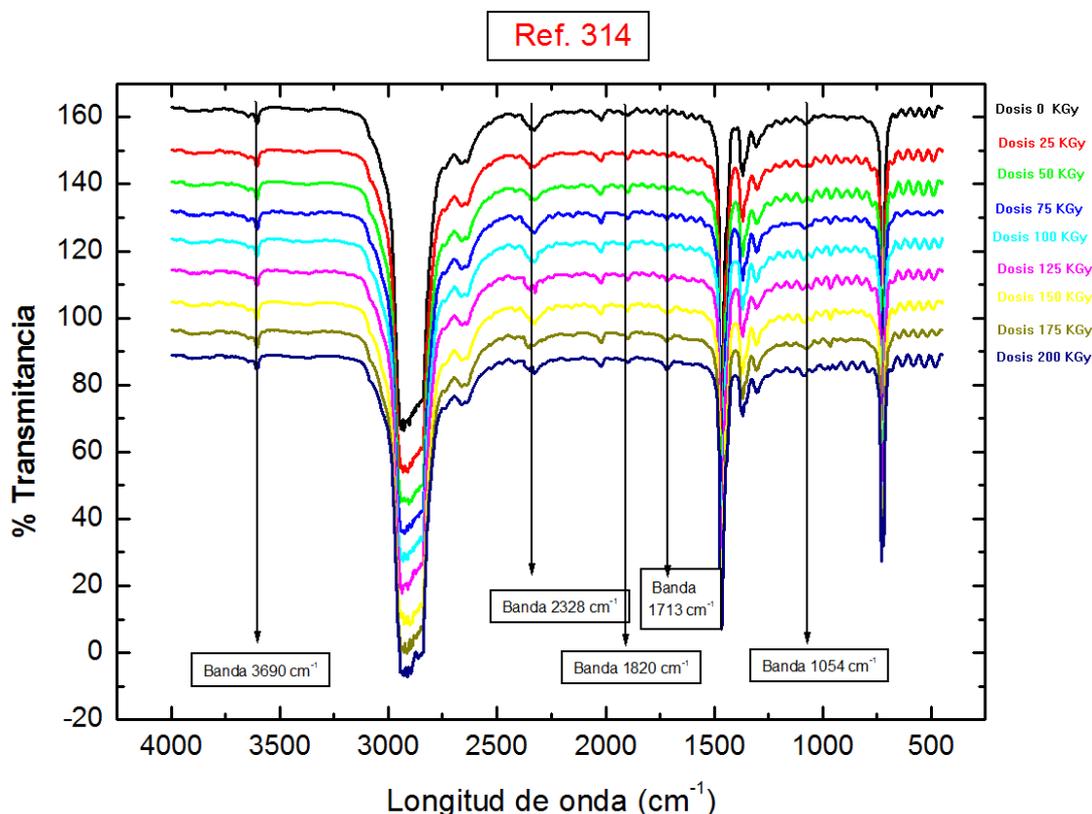


Figura III-12 Espectros de FTIR de las muestra Ref. 314 a las dosis de radiación que se indican.

A diferencia de los espectros de FTIR se detecta la aparición de bandas nuevas: 1054, 1713, 1820, 2328 y 3690 cm^{-1} . La muestra Ref.314-75 kGy es la que presenta la banda a 1647 cm^{-1} que podría ser debida a la presencia de dobles enlaces y a dosis más altas aparece la banda 1720 cm^{-1} debida a la formación de grupos carbonilo acompañada de la banda a 1054 cm^{-1} debido a movimientos de alargamientos de C-O. En la zona de 3690 cm^{-1} se aprecia una pequeña banda debido a la formación de grupos O-H. En base a lo observado, se puede considerar que el grado de degradación debida a la irradiación es muy pequeño pues las bandas asociadas a los grupos carbonilos son pequeñas y generalmente son de intensidad fuerte y que se da predominantemente en la superficie de la muestra.

La determinación de la fracción cristalina se realiza a partir de las bandas de 730 y 720 cm^{-1} . Se trabaja con los espectros en absorbancias, aunque se ha comprobado que se obtiene el mismo resultado trabajando en modo transmitancia.

Primeramente, se elige la banda de referencia. En este caso se selecciona la banda de 1460 cm^{-1} y se ajusta la línea base entre 1400 y 1525 cm^{-1} aproximadamente. Se determina la intensidad para cada dosis.

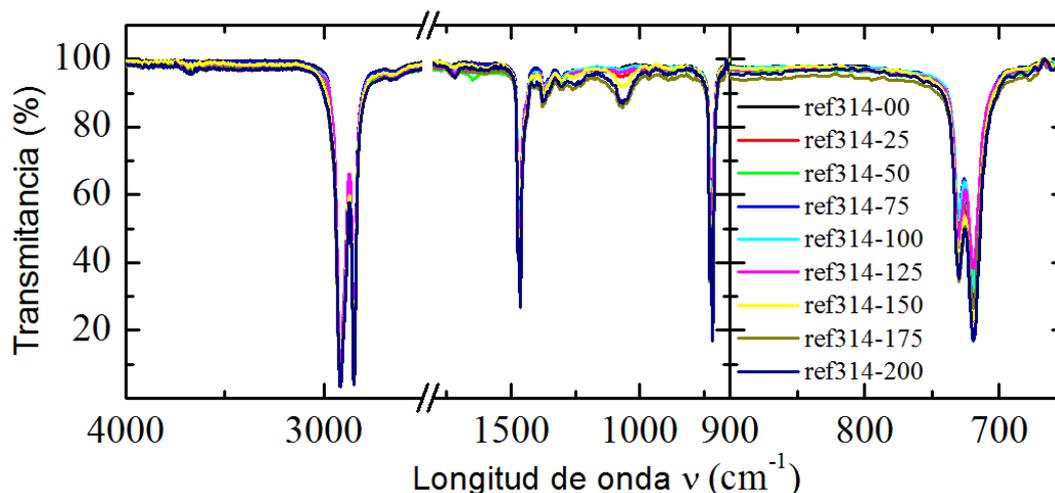


Figura III-13 Espectro de FTIR-ATR para la muestra Ref. 314. Izquierda con las dosis de radiación que se indican en la leyenda. Derecha zona ampliada correspondiente a las bandas 730 y 720 cm^{-1} .

Seguidamente se elige la banda a 720 y 730 cm^{-1} se hace la línea base entre 650 y 800 cm^{-1} . Se toma el valor de la intensidad de cada una de las bandas. La banda 730 cm^{-1} está asociada a la fase cristalina y la banda a 720 cm^{-1} a la fase amorfa. A continuación, se divide la Intensidad de cada banda por la de referencia $I_{720}/I_{\text{ref } 1460}$ y $I_{730}/I_{\text{ref } 1460}$. Posteriormente se calcula la fracción de cristalización o grado de cristalinidad f_c como:

$$f_c = (I_{730}/I_{\text{ref } 1460}) / (I_{720}/I_{\text{ref } 1460} + I_{730}/I_{\text{ref } 1460})$$

Ecuación III-1 Cálculo de la fracción de Cristalización.

La zona correspondiente a las bandas del intervalo 720-730 cm^{-1} aumenta muy levemente con la dosis de irradiación, es decir, que la zona cristalina ve aumentada su porcentaje con respecto a la zona amorfa, que disminuye en la misma proporción.

El resultado del cálculo de f_c obtenido a partir de los datos FTIR-ATR se muestra en la Figura III-14, donde además se compara con los valores de f_c determinados mediante DSC para la muestra Ref. 314.

La cristalinidad de la muestra aumenta ligeramente a bajas dosis de radiación debido en primer lugar al efecto de calentamiento que sufren las muestras al ser irradiadas, como ya se ha comentado previamente en el apartado de DSC.

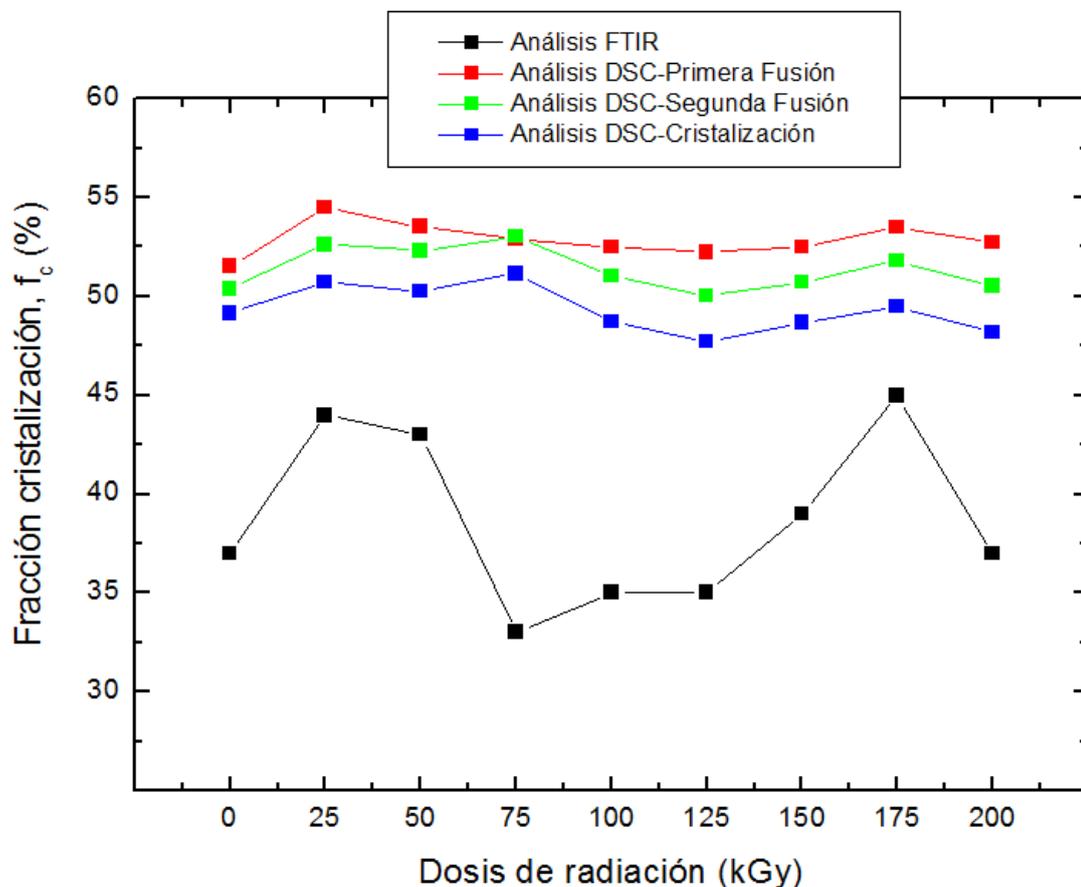


Figura III-14 Valores de cristalinidad mediante DSC y FTIR. Muestra Ref. 314.

Al aumentar la dosis de radiación, comienza la formación de radicales que dan lugar a la fragmentación del polímero, aumentando la movilidad de las cadenas y por tanto se favorece la formación de entidades cristalinas. Posteriormente, comienza el entrecruzamiento que restringe los movimientos y por tanto, la formación de nuevos cristales para finalmente volver a aumentar.

Los valores determinados mediante FTIR son inferiores a los determinados mediante DSC. Estas diferencias se pueden explicar considerando que mediante FTIR se tiene en cuenta aquellas unidades que se ordenan con conformación *trans* para las zonas cristalinas y mediante DSC se tienen en cuenta todas las unidades cristalinas presentes que pueden estar en conformación *trans* y también aquellas que estén en la interfase o pasan de *cis* a *trans*.

Aunque la formación de grupos carbonilos es pequeña se ha determinado y se han representado en la Figura III-15, tanto a partir de los resultados de FTIR como de ATR. Los

cálculos se han realizado calculando el área bajo el pico 1715 cm^{-1} , como a partir de la intensidad en donde observamos que:

- ✓ A medida que aumenta la dosificación aumenta el índice de carbonilos (pico 1719 cm^{-1}), sobre todo con altas dosificaciones, a partir de 100 kGy y 200 kGy , donde se produce la degradación y predomina la fragmentación del polímero frente a la reticulación.

Con las medidas de ATR se pueden observar la coincidencia de comportamiento de los mismos fenómenos mostrados con FTIR.

Índice de CARBONILOS

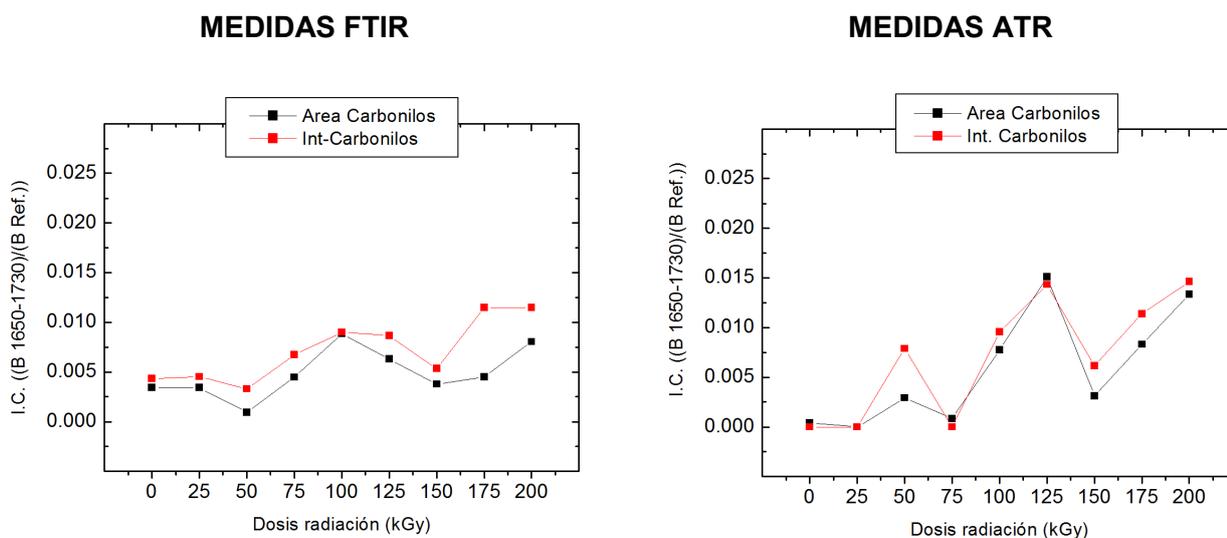


Figura III-15 Índices de carbonilos por área y por intensidad de pico sobre la Ref. 314 con todas dosis de radiación.

III-5 Caracterización del efecto barrera.

El transporte de gases a través de una membrana polimérica tiene lugar en varios procesos, inicialmente el gas se absorbe en la superficie del polímero disolviéndose allí, estableciéndose un equilibrio entre ambas fases sólida y gaseosa. Las moléculas del penetrante disueltas se difunden a través de la membrana, mediante un mecanismo de movimientos moleculares al azar, llegando a la cara opuesta de la membrana, donde vuelven de nuevo a pasar a la fase gas. Es importante destacar, que la absorción de gas supone principalmente interacciones entre el gas y el polímero y el proceso de difusión está condicionado por el tamaño de la molécula permeante y la movilidad molecular de la misma a través del volumen libre del polímero. (11)

Las características difusionales, de los polímeros estarán principalmente influenciadas por la propia estructura siendo muy relevante la presencia de la fase amorfa, relacionada con el volumen libre a través del cual se moverá el permeante.

III-5.1 Permeación de oxígeno.

El envasado puede mantener la calidad de los alimentos y aumentar la vida útil gracias a la disminución en la velocidad de las reacciones de degradación químicas y bioquímicas, y la eliminación o reducción del crecimiento de los microorganismos responsables del deterioro de los alimentos.

El aire en su estado gaseoso está compuesto por nitrógeno (78,08%), oxígeno (20,96%) y anhídrido carbónico (0,03%), junto con concentraciones variables de vapor de agua y trazas de gases inertes. (12)

La mayoría de los alimentos se degradan con rapidez en presencia de aire debido a su contenido de humedad o grado de sequedad, a las reacciones con el oxígeno o por el crecimiento y la actividad de microorganismos aerobios. Estos factores pueden producir cambios de textura, sabor, color, olor, valor nutricional e incluso toxicidad en los alimentos, y en definitiva el desarrollo de un producto poco seguro e inaceptable. (13)

Por ello, los films de envasado se ajustan a las características y necesidades del producto alimenticio. El envase debe tener una permeabilidad adecuada al alimento que va a contener. La permeabilidad del film, las velocidades de transporte de gases, especialmente el oxígeno, es un factor clave cuando el envase contiene un producto susceptible de oxidarse. En condiciones estándar los filmes de polietileno tienen unos valores de permeabilidad al oxígeno de aproximadamente $7800 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{día}$, para un film de 25 micras (ref. guía técnica por sectores de AINIA. A.I. Mora.). Toda disminución de la permeabilidad al oxígeno, hará disminuir la velocidad de penetración de este gas hacia el interior del envase, y en consecuencia se conseguirá el aumento de preservación o caducidad del producto envasado. (14)

En la Figura III-16 se puede apreciar que con el aumento de la radiación beta los filmes multicapa obtenidos únicamente a partir del polietileno de baja densidad LDPE presenta valores más bajos de permeación, es decir, ofrecen mayor barrera al oxígeno. Este comportamiento se asocia a que las reacciones de entrecruzamiento generadas por la radiación, hacen disminuir el volumen libre del material denso y dificulta la permeación del gas, subiendo ligeramente (6.6 %) el carácter de barrera al oxígeno del polímero, consecuencia de la modificación en la difusión y solubilidad (15, 16). No obstante, el LDPE es un material de baja barrera al oxígeno, factor que no se ve modificado sustancialmente mediante la aplicación de radiación beta.

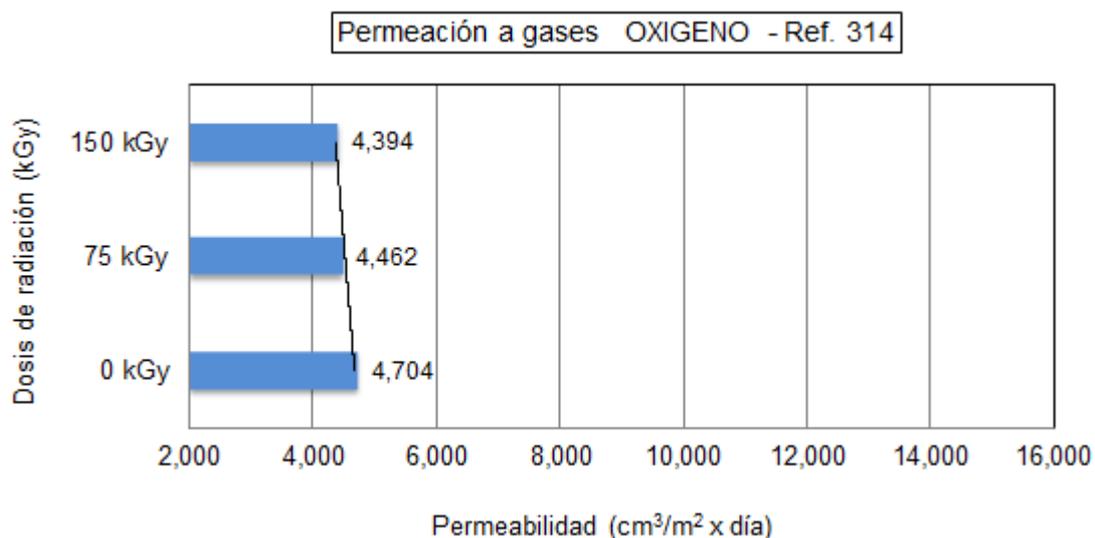


Figura III-16 Variación de la propiedad de permeabilidad al oxígeno de la muestra Ref. 314 en todas las dosis de radiación. Espesor de la muestra de 50 micras.

Se observa que las variaciones de los valores de permeabilidad obtenidos en el ensayo son significativamente superiores a la sensibilidad de medida del equipo. Sin embargo, al tratarse de un equipo diseñado para medir valores de permeabilidad de oxígeno muy bajos, es posible que el error en la medida sea superior debido a la elevada permeabilidad de los materiales ensayados en esta muestra.

III-6 Caracterización de propiedades ópticas.

La transparencia en la mayoría de las aplicaciones a la que van destinados estos filmes es un requisito indispensable por lo que su estudio resulta necesario. No sólo es importante conocer su transparencia sino la claridad o turbidez junto con el brillo de la muestra.

Las propiedades ópticas están directamente relacionadas con la estructura del polímero y con la presencia de la fase amorfa/cristalina así como en polímeros semicristalinos con el tamaño de cristal.

Generalmente, los polímeros amorfos son transparentes y la opacidad viene dada por la presencia de la fase cristalina. Cuando el tamaño de los cristales es superior al de la longitud de onda de la luz incidente se produce la opacidad como consecuencia de la difracción de la luz al incidir sobre la superficie de la muestra. Por tanto, una forma de optimizar la transparencia es mediante la disminución de los tamaños de cristales, sin pérdida de cristalinidad o mediante la reducción de esta fase. (2)

Mediante el proceso de radiación, como ya se ha comentado previamente se produce un calentamiento de la muestra que produce un ligero aumento de la cristalinidad a bajas dosis de radiación y un aumento de los cristaliticos iniciales.

Determinación de transmisión total (transparencia).

La Figura III-17 muestra el porcentaje global de luz transmitida, %TGL, en función de la dosis de radiación recibida por la muestra. El % TGL varía entre 93.2 (0 kGy) y 93.5 (25 y 150 kGy), cambio que está dentro del error experimental del ± 0.5 % determinado para la medida. Por lo tanto, se puede concluir que no hay variaciones, es decir, la irradiación y el entrecruzamiento generado no afecta a las propiedades ópticas.

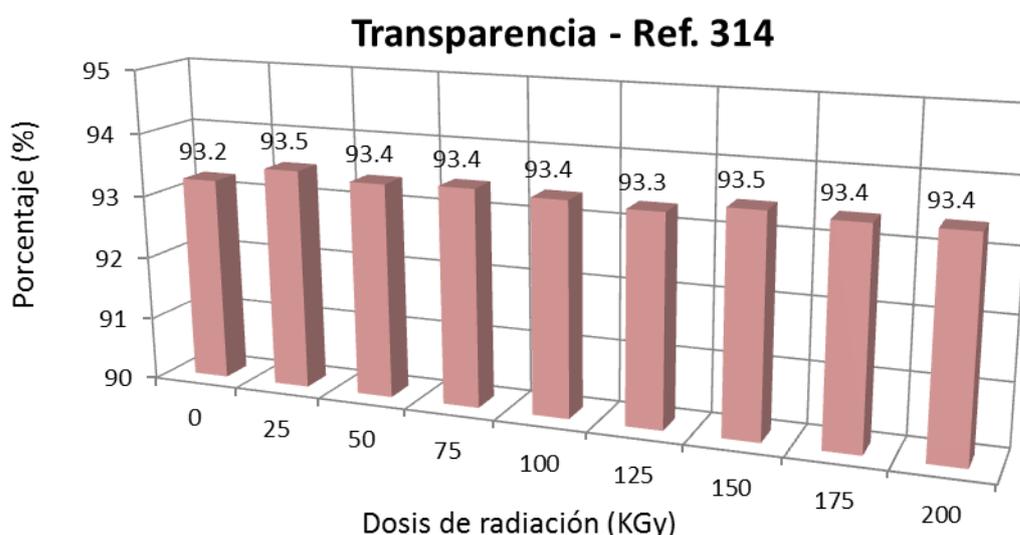


Figura III-17 Propiedades ópticas – Transparencia de la muestra de Ref. 314 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 0.1 %.

Determinación de turbidez.

La turbidez se debe a la dispersión de la luz producida por la cristalinidad, por la acumulación de partículas diminutas del material o por defectos superficiales muy pequeños, lo que puede dar lugar a un oscurecimiento de la visión a través del material. La turbidez de la muestra se determina midiendo la cantidad de luz que se desvía un ángulo mayor de 2.5° . Este efecto reduce el contraste de los objetos observados a través del material dando una apariencia lechosa. Cuanto mayor es el valor de la turbidez más difícil es ver a través del material. Se suele relacionar, de manera indirecta, con la transparencia. Por tanto, a mayor turbidez, menos transparencia.

En la Figura III-18 se muestran los valores de turbidez de la muestra Ref. 314. A medida que aumenta la dosis de radiación, la turbidez aumenta como consecuencia, a bajas dosis, de un aumento de la cristalinidad, mientras que disminuye a dosis de radiación intermedias en consonancia con la ligera reducción de la cristalinidad, para a continuación volver a aumentar a mayores dosis, debido a la falta de movilidad y al mayor aumento de cristalinidad, según se ha visto en el apartado anterior.

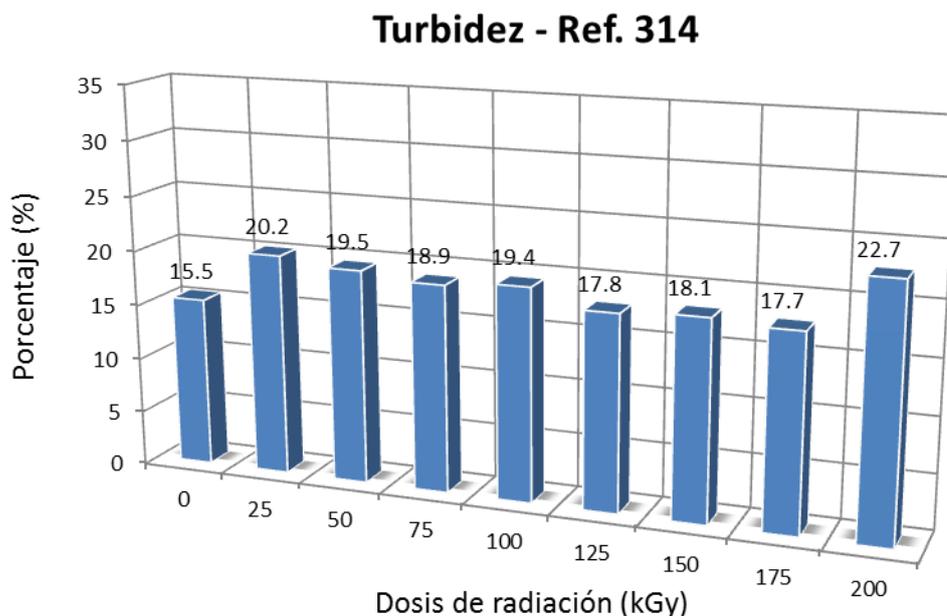


Figura III-18 Variación de la turbidez de la muestra de Ref. 314 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 0.7 %.

Determinación de la claridad.

La Figura III-19 muestra los valores de claridad, determinados como la desviación de la luz a ángulos menores de 2.5° . La claridad a diferencia de la turbidez, ya que depende de la distancia entre el film y el objeto observado, disminuyendo a medida que disminuye dicha distancia. A bajas dosis de radiación se produce una disminución de la claridad como consecuencia de una mayor cristalinidad. Al disminuir la cristalinidad a dosis intermedias, la claridad vuelve a aumentar. Si bien las variaciones del valor de claridad son pequeñas, si se observan cambios de tendencia en una misma línea que los cambios de cristalinidad, y en general al disminuir la turbidez, aumenta la claridad.

Se observa que los valores obtenidos en el ensayo no están afectados por el error de sensibilidad del equipo.

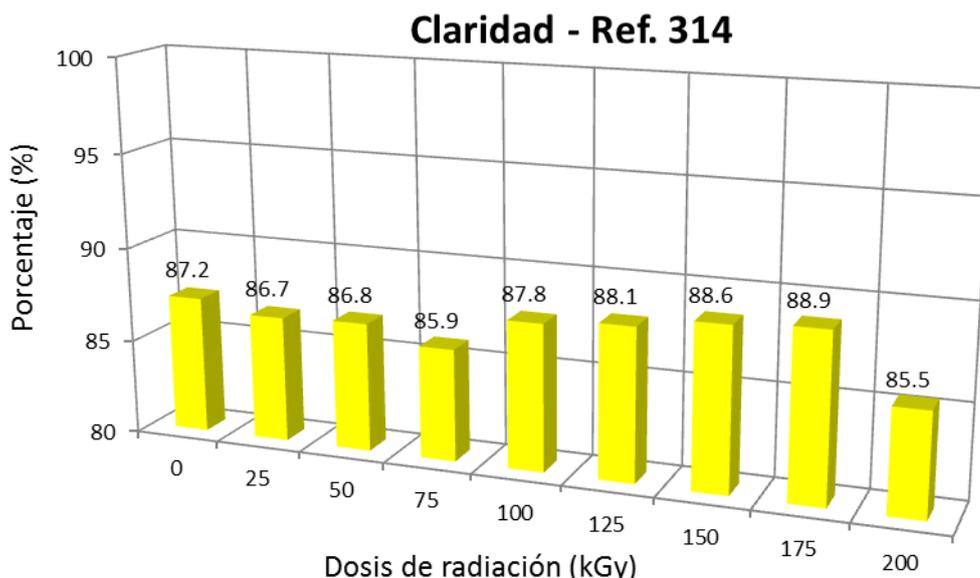


Figura III-19 Variación de la claridad de la muestra Ref. 314 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 0.6 %.

Determinación de brillo.

El brillo está asociado a la capacidad de una superficie de reflejar más luz en unas direcciones que en otras. Se expresa en porcentaje y cuanto mayor es este, mayor es el brillo del material.

La Figura III-20 muestra la variación del brillo en la muestra Ref. 314 con las dosis de radiación.

Los valores obtenidos en el ensayo no están afectados por el error de sensibilidad del equipo indicado en el capítulo II de la parte experimental de $\pm 0.87\%$.

Se observa que con el aumento de la dosis de radiación el brillo aumenta, en términos generales. No obstante, se puede indicar que a bajas dosificaciones 25-75 kGy, se produce una ligera disminución del brillo, probablemente debido a que se producen inicialmente escisiones de cadenas.

Los resultados obtenidos reflejan una relación inversa entre la turbidez (Figura III-18) y el brillo de la película.

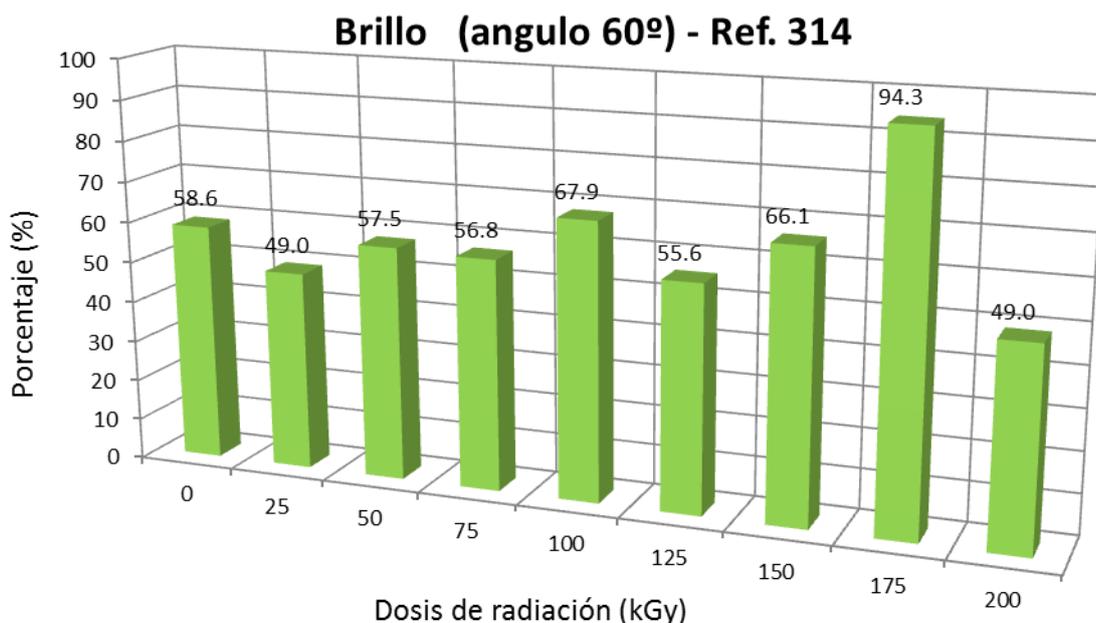


Figura III-20 Variación del brillo (ángulo de 60°) de la muestra Ref. 314 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de $\pm 3.7\%$.

III-7 Propiedades Mecánicas.

En el estudio de filmes poliméricos es habitual determinar el esfuerzo en fluencia y el esfuerzo máximo a rotura, así como resistencia al impacto, al rasgado etc. Sin embargo, no es habitual determinar el módulo elástico o módulo de Young, a partir de la pendiente de las curvas esfuerzo- deformación, por lo que en este trabajo no se ha determinado.

El proceso de extrusión y soplado utilizado para la fabricación de las muestras objeto de estudio en esta tesis, como se ha comentado en capítulo II, consiste en forzar el paso de una masa de resina fundida a través de un perfil tubular, donde adquiere la forma deseada, y a continuación, mediante el empuje de una corriente de aire, es simultáneamente estirada y enfriada, hasta alcanzar el estado sólido. (13)

Hay que señalar que en este proceso se da al material una orientación biaxial, es decir, una orientación axial debido al estirado de la película en la dirección máquina (DM), y una orientación transversal (DT), en dirección perpendicular (90 °) a la dirección del soplado.

Estas dos orientaciones, la dirección máquina (DM) y la dirección transversal (DT), afectan las propiedades mecánicas de la película, por lo que el entendimiento del comportamiento del proceso es sumamente útil y explica la gran variedad de productos comerciales que se pueden obtener a partir del mismo. (13)

El comportamiento de un material bajo la acción de una carga, ya sea en condiciones estáticas o dinámicas es fundamental en el caso de filmes que se utilizarán bajo carga en sus

aplicaciones comerciales. El comportamiento mecánico se va a enfocar como ensayos dinámicos a partir de los cuales podemos determinar valores de esfuerzo de fluencia y esfuerzo de rotura o esfuerzo máximo, la elongación a la rotura como el aumento de longitud que es capaz de soportar un material antes de romper y el esfuerzo a la rotura, esfuerzo máximo que soporta la muestra antes de romper. Estos ensayos generalmente se realizan conformes a lo descrito en Capítulo II, apartado 8.

La Figura III-21 muestra un ejemplo de las curvas esfuerzo-deformación que se obtienen en los ensayos de tracción para una muestra normalizada. Este ensayo mide la fuerza necesaria para deformar un material a una velocidad controlada. En este caso se representa la fuerza necesaria para deformar la muestra, en N, y el aumento de longitud o extensión, en mm.

El ensayo se realiza en ambas direcciones, es decir, aplicando la fuerza de tracción a un film en la misma dirección que la DM, y también cuando se aplica la fuerza de tracción al film en la misma dirección que la DT de procesado.

En la Figura III-21 se puede apreciar, en un ensayo de tracción, el distinto efecto producido en la muestra en función de la disposición del film ensayado.

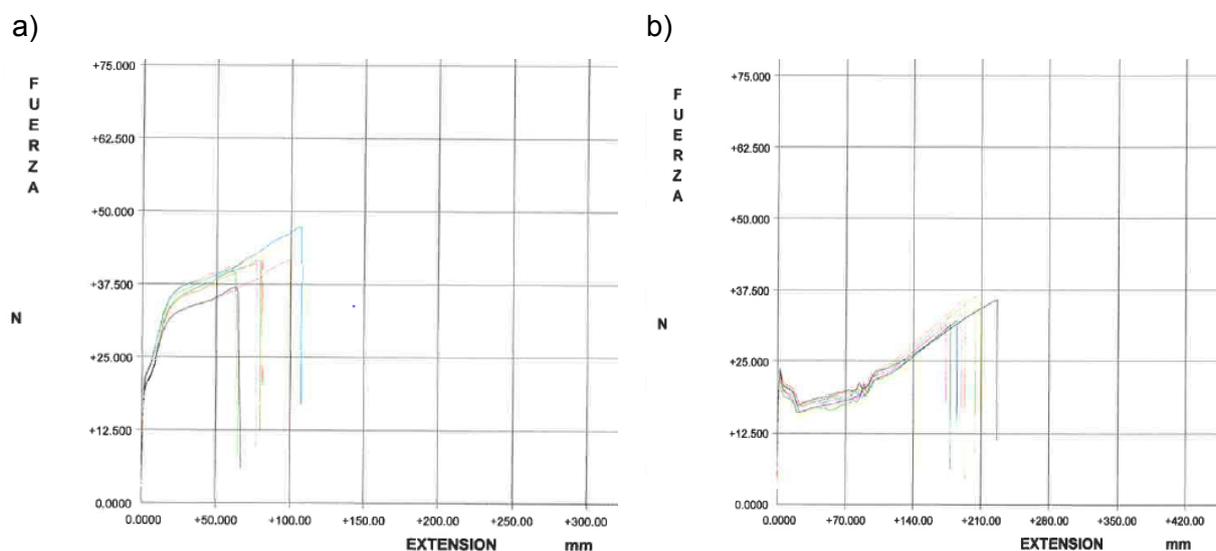


Figura III- 21 Gráfica de tracción de la muestra Ref. 314. a) Dirección máquina. b) Dirección transversal. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 1 MPa en dirección máquina y de ± 1.6 MPa en dirección transversal.

En dirección máquina se observa que en el punto de fluencia las curvas de tracción son “suaves”, es decir las cadenas de la estructura polimérica están orientadas en el sentido del esfuerzo aplicado. En cambio, en dirección transversal se observa que las curvas en el punto de fluencia presentan un cambio drástico, es decir, se produce la formación de cuello o estrechamiento de la probeta, seguida por la propagación del cuello y finalmente el

endurecimiento producido al seguir estirando la muestra hasta alcanzar la rotura. Este cambio de comportamiento está relacionado con el distinto grado de ordenamiento de las cadenas según sea la dirección de la muestra paralela o perpendicular al proceso de estirado.

Cuando las cadenas están orientadas (dirección paralela) solo pueden deslizarse y reorientarse en el proceso de estirado, requiriendo un aumento del esfuerzo para producir la deformación. En cambio, en las muestras perpendiculares, las cadenas que no estaban orientadas se orientaran en la dirección del estirado mediante el mecanismo de estirado en frío, es decir formación de cuello y propagación de este.

Por tanto, se puede afirmar que las cadenas poliméricas del film, en el proceso de extrusión, se orienta en dirección del flujo de máquina.

En general, en las aplicaciones industriales se requiere que el film tenga las mejores propiedades mecánicas y entre ellas se encuentran la resistencia a la tracción, al impacto al rasgado y al punzonado y todas ellas van a depender de las condiciones de extrusión así como del grado de PE seleccionado en función del índice de fluidez y densidad. Ha continuación se estudiarán las propiedades más relevantes.

III-7.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

Se determina a partir de la curva de esfuerzo-deformación presentada en la Figura III-21. A partir del valor de fluencia del material ensayado, sólo se recuperará la parte de deformación correspondiente a la deformación elástica, quedando una deformación irreversible.

En aplicaciones industriales es importante conocer el valor donde se sitúa la fluencia justo por encima del límite elástico, y a partir del cual se produce un alargamiento muy rápido sin que varíe la tensión aplicada. Los valores que se alcanzan en este film multicapa son más altos que los que corresponden a polietilenos LDPE ó LLDPE hecho que estará relacionado con el proceso de extrusión multicapa, con bajos espesores (50 μm) y con la orientación introducida en el proceso de fabricación (17,18). Popli *et al.* (17) realizan un exhaustivo estudio de diversos tipos de PE y encuentran que los valores del esfuerzo de fluencia dependen del contenido en cristalinidad pero no son sensibles a la perfección de los cristales.

En la Figura III-22 se puede apreciar que en dirección máquina, DM, el esfuerzo de fluencia es mayor que en la dirección transversal, DT, y a dosificaciones de 125 kGy el esfuerzo de tracción en el punto de fluencia disminuye ligeramente con respecto a los valores observados en los materiales sometidos a menor dosis de irradiación, comportamiento que se asigna a las variaciones en la zona cristalina de la matriz del polímero, y posibles cambios de orientación. En cambio, en dirección transversal no se observa variación en los esfuerzos de tracción en el punto de fluencia en las distintas dosificaciones, debido a que en esta dirección las zonas

amorfos están más desordenadas y menos compactas, lo que va a influir sobre el comportamiento elástico del material.

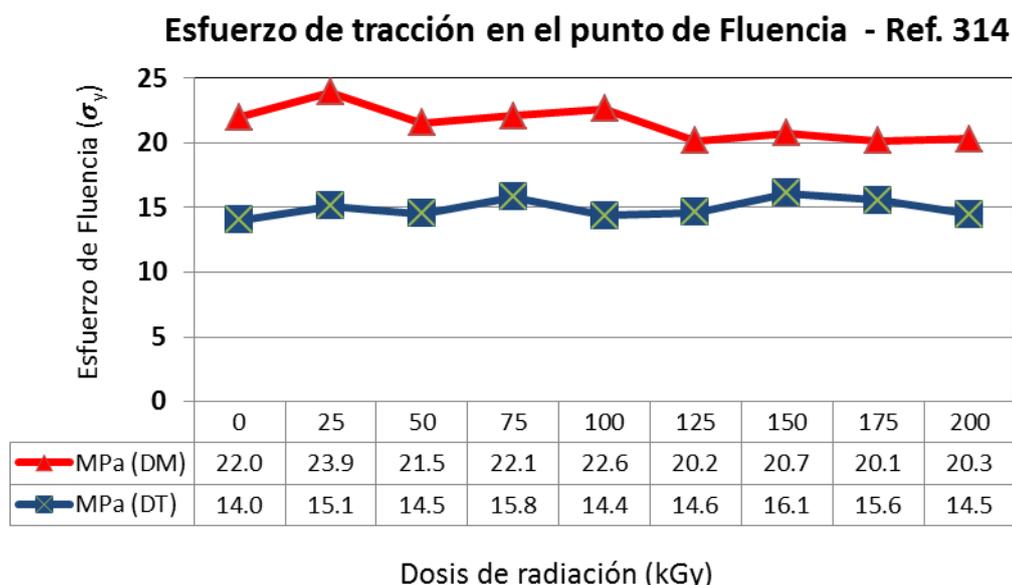


Figura III-22 Gráfica de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia para la muestra Ref. 314 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 1.3 MPa en dirección máquina y de ± 1.2 MPa en dirección transversal.

III-7.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.

A partir de las curvas esfuerzo deformación es posible determinar el esfuerzo máximo, σ_{max} , a rotura como la carga máxima soportada por el material antes de romper, en dos direcciones perpendiculares, pues como se ha comentado previamente los filmes son biorientados.

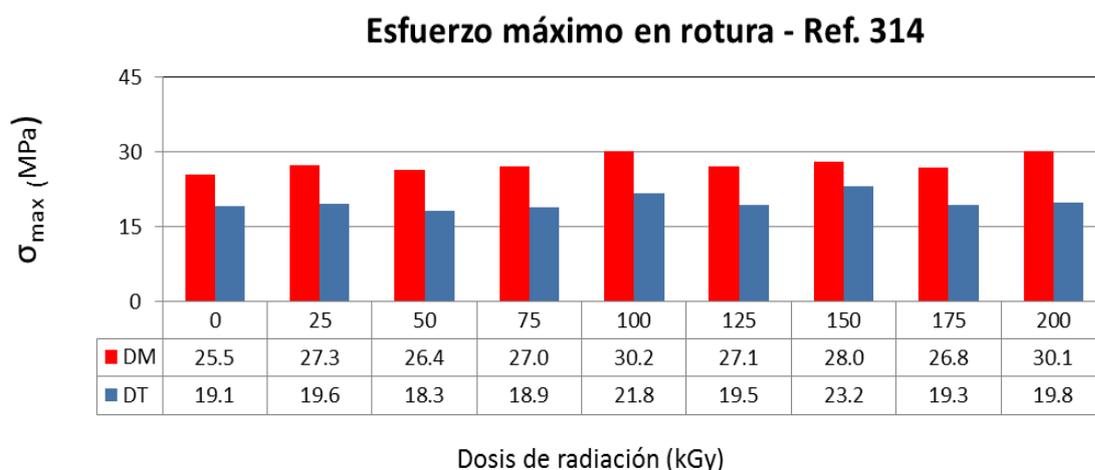


Figura III-23 Variación del esfuerzo máximo a la rotura, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. 314 en todas las dosis de radiación.

En los ensayos de tracción realizados en DM los esfuerzos son mayores que en DT como consecuencia de la mayor orientación introducida en el proceso de fabricación en esta

dirección (2). Además, se muestra una tendencia ascendente del esfuerzo máximo en rotura, al aumentar la dosis de radiación recibida en DM. Este comportamiento se relaciona por un lado con la orientación que las cadenas de LDPE que como ya estaban parcialmente orientadas necesitan seguir deslizándose al continuar el proceso de estirado y alcanzar la rotura de la muestra y por otro lado se necesitan esfuerzos mayores para deformar las cadenas que están entrecruzadas o reticuladas. Esto da lugar a una mayor resistencia a la rotura frente a una fuerza de tracción. En cambio, ese efecto se observa en menor medida en la orientación transversal cuya resistencia a la tracción no depende de la orientación inicial y solo se verá afectada por los cambios estructurales: cristalización y entrecruzamiento. No varía significativamente entre la muestra sin irradiar y la que ha recibido la máxima dosis de radiación.

III-7.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).

Hablaremos de elongación o extensión como la máxima deformación en tracción que un material puede alcanzar antes de su rotura. Aunque es habitual expresar la deformación en tanto por ciento (ϵ %)

A) Carga constante.

Se estudia el alargamiento creciente en función del tiempo de aplicación de la carga a temperatura constante. Los ensayos de elongación a carga constante se denominan ensayos de fluencia. Se pueden realizar durante tiempos suficientemente largos hasta alcanzar la rotura de la muestra o durante un tiempo determinado y medir la deformación o elongación alcanzada. En este trabajo, el ensayo se realiza bajo la acción de un esfuerzo de 4 MPa y durante 100h.

El incremento de longitud en la dirección de la máquina y en dirección transversal para la muestra Ref. 314 sin irradiar e irradiada se muestra en la Figura III-24. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de $\pm 0.6\%$ en dirección máquina y $\pm 0.5\%$ en dirección transversal.

Se puede apreciar que en dirección máquina la deformación disminuye a medida que aumenta la dosis de radiación recibida por la muestra, hasta una dosis de 125 kGy. Este hecho se justifica por el aumento en la reticulación que impide el fenómeno de fluencia o deslizamiento de las cadenas, es decir la movilidad tanto de la fase amorfa como de la fase cristalina se ve reducida junto con la mayor orientación de las cadenas en esa dirección, lo que le confiere una mayor resistencia dirección máquina. Para dosis de radiación mayores, la elongación se recupera, probablemente debido a que los procesos de rotura de cadena se hacen predominantes frente a los de reticulación. En dirección transversal la influencia de la radiación se mantiene a niveles constantes de elongación, a todas las dosis por encima de 25 kGy.

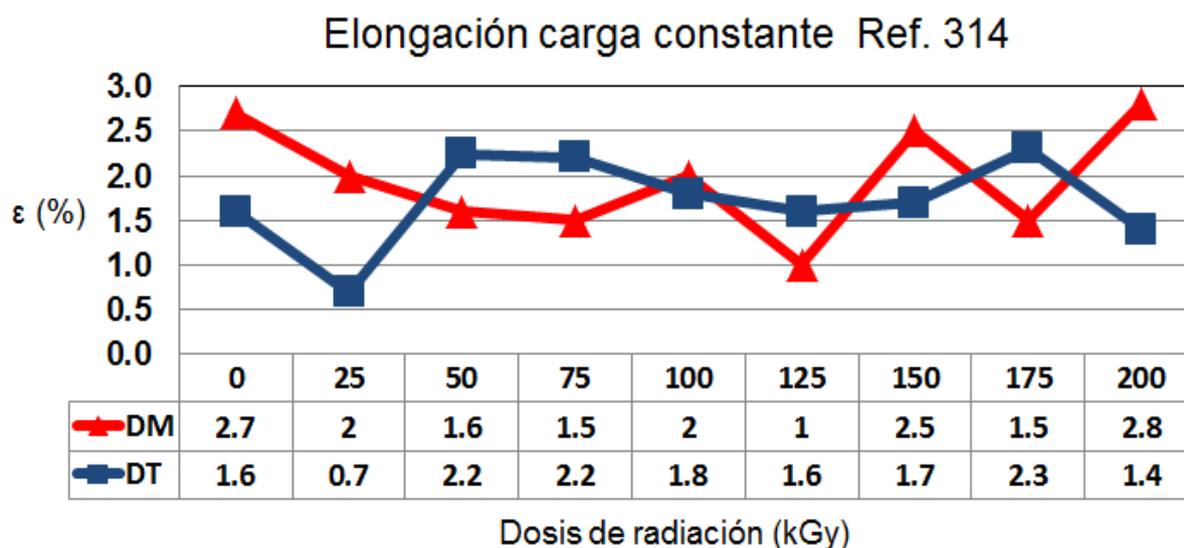


Figura III-24 Variación de la propiedad de elongación a carga constante de la muestra Ref.314 en todas las dosis de radiación.

B) Carga no constante.

A partir de los ensayos de tracción, es posible determinar la máxima deformación a rotura a velocidad controlada.

Los resultados obtenidos para la muestra Ref. 314 de LDPE sin irradiar e irradiada se muestran en la Figura III-25. Los valores en dirección máquina son siempre inferiores a la DT como consecuencia de que en DM se parte de muestras parcialmente orientadas. En general, en DM muestra una tendencia a disminuir con la dosis de radiación. Es destacable que la elongación máxima alcanzada independientemente de la dosis de radiación es mayor en la dirección transversal. Esto se debe a que en los filmes las cadenas de polietileno ya estarán orientadas en la DM, y cuando alcanza la máxima extensión que es capaz de desarrollar se rompen (ver Figura III-23).

La determinación de la elongación está sujeta a una mayor incertidumbre pues en este tipo de ensayos cualquier defecto en la probeta se maximiza. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de $\pm 16\%$ en dirección máquina y $\pm 60\%$ en dirección transversal.

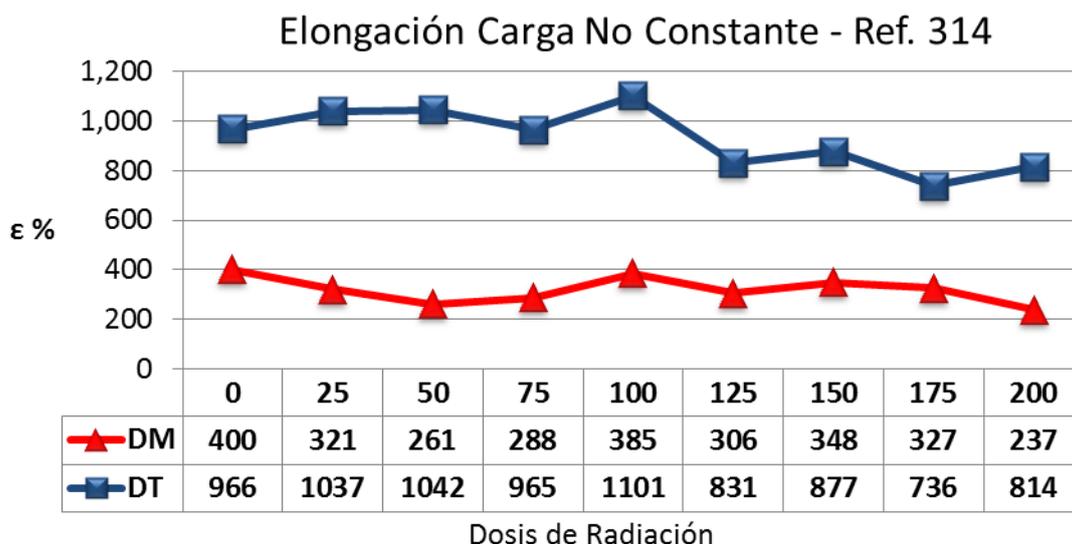


Figura III-25 Variación de la elongación a la rotura a carga no constante, de la muestra Ref.314, en todas las dosis de radiación.

III-7.4 Ensayos de punzonado.

El objetivo del ensayo de punzonado es determinar la resistencia a la penetración del film, que en el uso como material de envasado puede ocurrir, por ejemplo, por la presencia de aristas en el producto a envasar. En el presente trabajo se ha tomado como valor de referencia el obtenido sobre el film que no ha sido sometido a radiación.

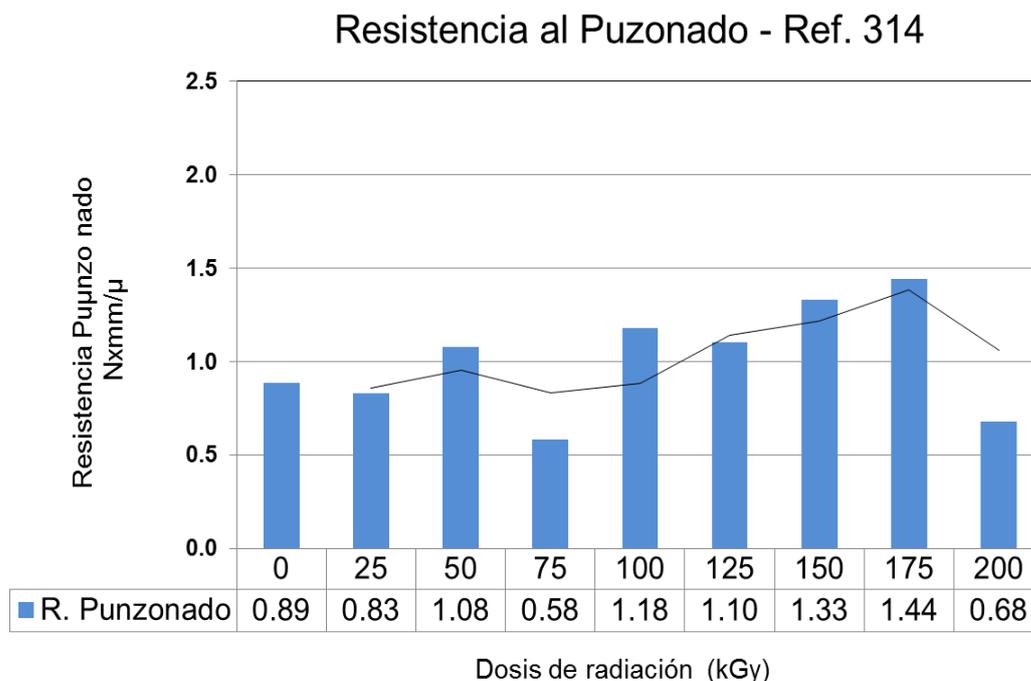


Figura III-26 Variación de la resistencia al punzonado de la muestra Ref.314 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido de ± 0.43 N (fuerza) y de ± 0.20 mm (extensión).

El ensayo se realiza según se ha indicado en el Capítulo II-8.4. Durante el ensayo se determina la carga efectuada al perforar la probeta con un punzón. La resistencia al punzonado aumenta a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a partir de 175 kGy. Este aumento se asocia al incremento de reacciones de entrecruzamiento que se van generando sobre el polímero a medida que aumenta la radiación recibida.

III-7.5 Ensayos de impacto.

El objetivo de los ensayos de impacto es la determinación de la resistencia a la rotura del film por posibles golpes sobre el producto envasado en la aplicación industrial correspondiente. Así mismo, se define como la propiedad de resistir la ruptura física o prolongar una fractura cuando se aplica una fuerza rápidamente. Da idea de la altura máxima a la que se puede someter la muestra a caída libre sin que esté presente rotura por impacto.

En el presente estudio el valor de referencia será el obtenido sobre el film que no se ha sometido a radiación. Se ha realizado el ensayo por el método A, descrito en la sección experimental (capítulo II-8.6).

Como se puede apreciar en la Figura III-27, la resistencia al impacto se mantiene en valores próximos al valor de referencia (172 g) para radiaciones comprendidas entre 25 y 125 kGy. Hay que indicar que a 25 kGy disminuye ligeramente debido al aumento de cristalinidad, y a partir de 150 kGy, se observa un aumento significativo de la resistencia al impacto, que llega a 319 g para la dosis de 175 kGy, y que se asocia al incremento de entrecruzamiento de las cadenas de polietileno a medida que aumenta la radiación iónica. Se observa que los valores obtenidos en el ensayo no están afectados por el error de sensibilidad del equipo, que es de ± 0.03 g.

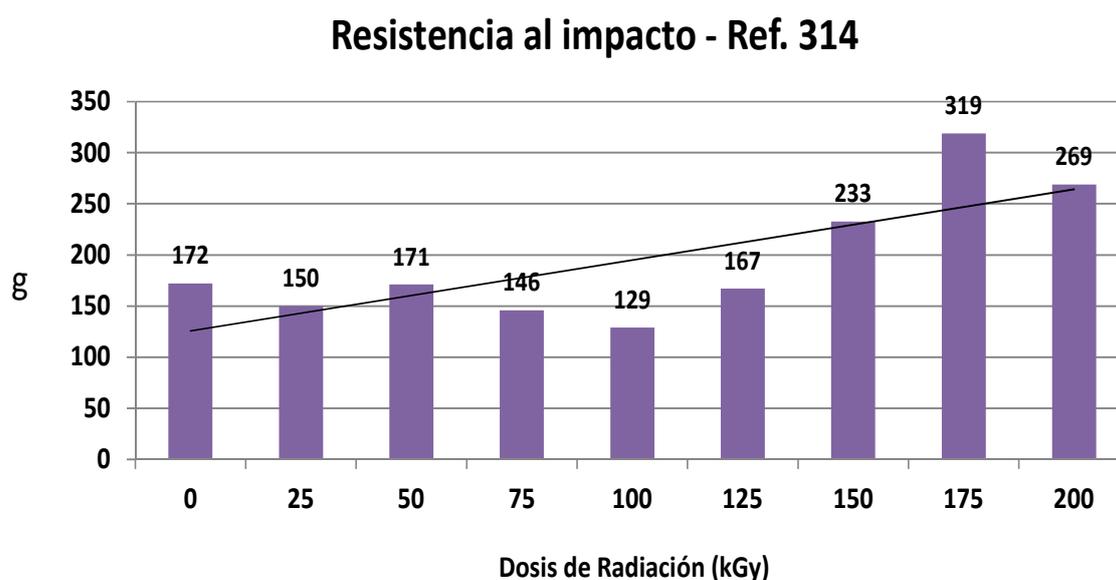


Figura III-27 Variación de la resistencia al impacto de la muestra Ref. 314 en todas las dosis de radiación.

III-7.6 Ensayos de resistencia al rasgado.

El objeto de este ensayo es determinar la resistencia a la propagación de rasgado del film por posible rotura del mismo durante su aplicación industrial. Constituye un factor determinante el tipo de uso de numerosas películas de plástico para envase y embalaje. Esta propiedad está relacionada también con el manejo de las películas en operaciones automáticas de máquina. En el caso de la muestra Ref. 314 la fabricación del film se ha realizado en una extrusora de laboratorio, donde la altura de cuello es prácticamente inexistente. La resistencia al rasgado también es sensible a la anisotropía de los materiales y se puede usar para detectar la orientación. En algunos usos es conveniente que esta propiedad sea lo mayor posible en ambas orientaciones del film y sin embargo hay otras aplicaciones en las que se busca facilitar la propagación al rasgado en una determinada dirección, en cuanto se produce la rotura del film. Por este motivo, los ensayos se realizaron tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal (19).

En el ensayo se mide la fuerza promedio requerida para propagar el rasgado a través de una longitud específica de un espécimen de película plástica, según se ha indicado en el Capítulo II-8.7. Como valor de referencia se utilizará el obtenido sobre el film que no ha sido sometido a radiación. En la Figura III-28, la resistencia al rasgado presenta dos comportamientos distintos en función de la orientación del material. Por una parte, para el material no irradiado, la resistencia al rasgado es superior en DM con respecto al material orientado en DT. Sin embargo, mientras que en DT la propiedad se mantiene en valores similares independientemente de la radiación recibida, en DM, la resistencia al rasgado disminuye muy significativamente al aumentar la dosis de radiación, alcanzando valores por debajo de 100 g para radiaciones por encima de 125 kGy. Este distinto comportamiento puede estar relacionado con una pérdida de orientación, por el calentamiento producido durante la radiación y a un ligero aumento de cristalinidad con la consiguiente pérdida de resistencia al rasgado (19).

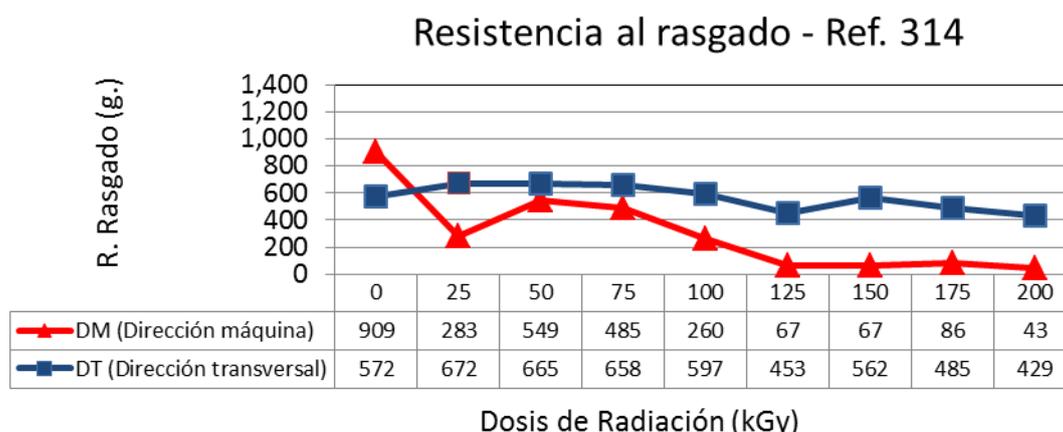


Figura III-28 Variación de la resistencia al rasgado, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. 314 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas fue ± 5 g dirección máquina y ± 17 g dirección transversal.

La propensión al desgarro por efecto de la radiación es atribuible a un impedimento estérico dependiente de la orientación de las cadenas (19). Si bien la resistencia al rasgado depende de la orientación molecular, también influyen mecanismos de deformación micro estructural. Entre estos mecanismos podemos resaltar la deformación de la fase amorfa por cizalla interlamelar, separación de lamelas y rotación de estas; en la zona cristalina se pueden dar deslizamiento de cadenas, transformaciones de fase y procesos de fusión-recristalización por calentamiento adiabático (19,20). Todo ello hace que los ensayos de resistencia al rasgado, en los que se produce una deformación inicial, sean complicados de interpretar.

Así, cuando la orientación en la fase amorfa es sustancial, hay una mayor resistencia al rasgado, por deformación laminar producida en la fase amorfa, como ocurre en dirección máquina en la muestra sin irradiar. Sin embargo, hay una mayor resistencia al rasgado en dirección transversal cuando predomina la fase cristalina. (20)

Cabe pensar que la máxima resistencia al rasgado en dirección transversal es a baja dosis de radiación de 75 kGy, debido que como se ha indicado en anteriores análisis la reticulación máxima se da sobre 150 kGy, sin embargo, la reticulación tiende a hacer aglomerados u ovillos, y en las primeras dosis el entrecruzamiento se da pero no lo suficiente para que formase muchos ovillos y quedan cadenas largas que entrecruzadas ofrecen más resistencia en dirección perpendicular al rasgado.

En la Figura III-29 se representa de una forma esquemática como se orientan las moléculas a través de la boquilla y esquema de la forma de la burbuja y formación del cuello.

Las propiedades en general disminuyen por generación de irregularidades en la superficie, debido a la cristalización por evolución de la orientación, hay un aumento de la cristalización con la radiación y se produce una disminución en el espesor de las lamelas. (22)

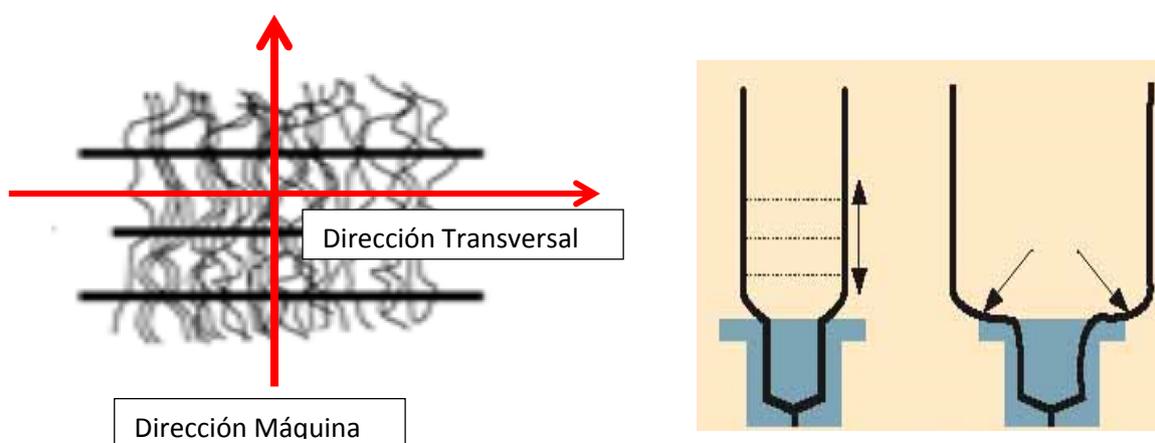


Figura III-29 Imagen de las cadenas de LDPE con entrecruzamiento de cadena. (21).

III-7.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.

Como se puede apreciar en la Figura III-30, el coeficiente de fricción del material apenas presenta variación debida a la radiación, quizás una pequeña disminución a altas dosis de radiación, especialmente en el intervalo de 125 kGy – 200 kGy. La disminución del coeficiente de fricción hace que el material que ha recibido dosis altas de radiación sea algo más deslizante, debido a que el balance de zonas amorfas y cristalinas sigue prevaleciendo la situación inicial de predominio de zonas amorfas, quizás motivado por degradaciones o escisiones producidas a altas dosis. En trabajos previos con UHMWPE irradiado no se han encontrado diferencias significativas, siendo más notable el efecto de deslizamiento. (23)

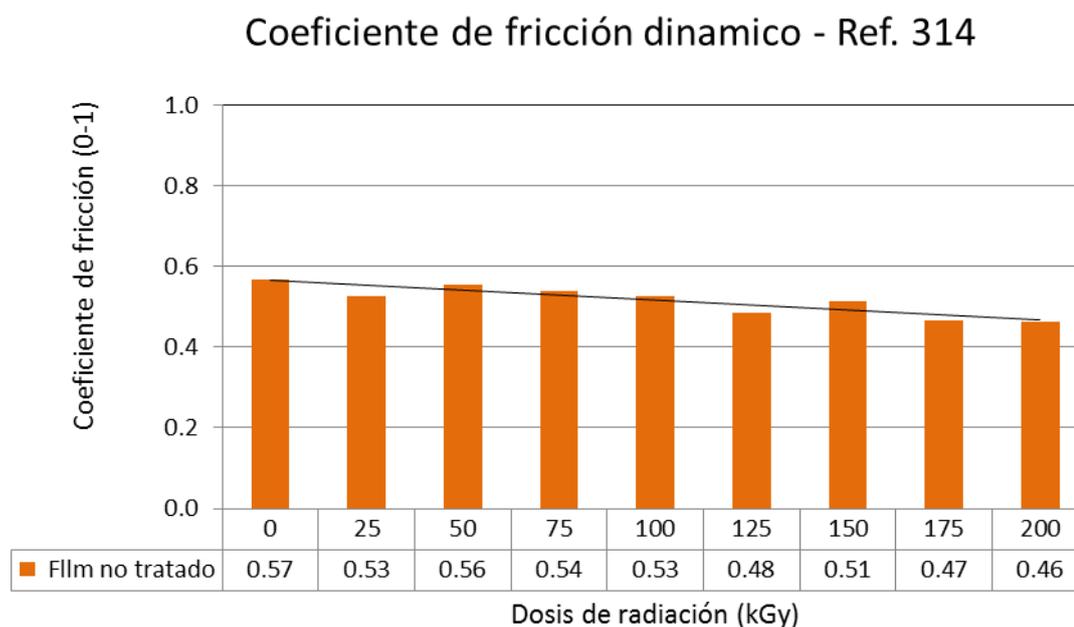


Figura III-30 Variación del coeficiente de fricción dinámico (índice de deslizamiento) entre caras de la muestra Ref. 314 en todas las dosis de radiación.

III-7.8 Soldabilidad.

La soldabilidad mide la resistencia a la separación de filmes que se han unido por termosellado. Los films de polietileno generalmente se sueldan utilizando la naturaleza termoplástica del material, mediante la aplicación de calor, que provoca reblandecimiento de las zonas a unir. Al juntarse ambos fragmentos de film plástico y aplicárseles presión en un tiempo determinado, se logra la interacción de las moléculas de ambas partes a unir, entrelazándose. Stehling and Meka describen el mecanismo molecular implicado en el sellado de polímeros semicristalinos mediante un mecanismo de difusión a través de la interfaz de las dos superficies en contacto formando entrecruzamientos físicos, solo cuando el polímero funde se produce la máxima resistencia de sellado (24). Las aplicaciones comunes del sellado

térmico son para cierre hermético de bolsas y películas para alimentos o dispositivos médicos esterilizados, fabricación de bolsas, etc. Cada cadena de envasado, en función del producto y de la maquinaria a utilizar variara la temperatura y presión aplicadas y el film polimérico debe acomodarse a dichas variables para que la soldadura se efectúe de forma uniforme sin roturas ni deformaciones.

El valor de referencia que caracteriza la soldabilidad viene dado por las características de proceso que se dispone en las diferentes líneas de envasado o embalaje, y estará en función de la estructura de materiales empleada y el espesor del film, así como de los parámetros de temperatura, presión y tiempo aplicados (25). En el presente estudio el valor de referencia viene dado por el valor obtenido sobre el film que no se ha sometido a radiación.

Las muestras así selladas se someten a ensayos de tracción. Los valores se expresan en %, como la relación de dos resistencias de tracción a rotura (con y sin soldadura). La Figura III-31 muestra los resultados de la muestra Ref. 314 para dos tiempos de soldadura 0.5 y 1 segundos, a diferentes temperaturas.

La propiedad de resistencia de sellado:

- ✓ Para la muestra no irradiada, inicialmente aumenta con la temperatura, si bien, a partir de 130 °C no sigue aumentando significativamente. Este comportamiento se observa para ambos tiempos de sellado, 0.5 y 1 s.
- ✓ La resistencia de la soldadura disminuye paulatinamente con el aumento de la dosis de radiación.
- ✓ Para una determinada dosis de radiación, la resistencia a la soldadura aumenta con la temperatura.

La disminución de la resistencia mecánica de los films soldados, al aumentar la dosis de radiación recibida previamente, se debe a que la radiación produce un aumento del grado de reticulación en las cadenas de LDPE irradiado traduciéndose en un aumento de viscosidad.

Por tanto, se puede indicar que el polietileno presenta una estabilidad durante dosis de baja radiación que le permite mostrar un excelente comportamiento en termo-soldadura, dando lugar a mejora de propiedades de sellado.

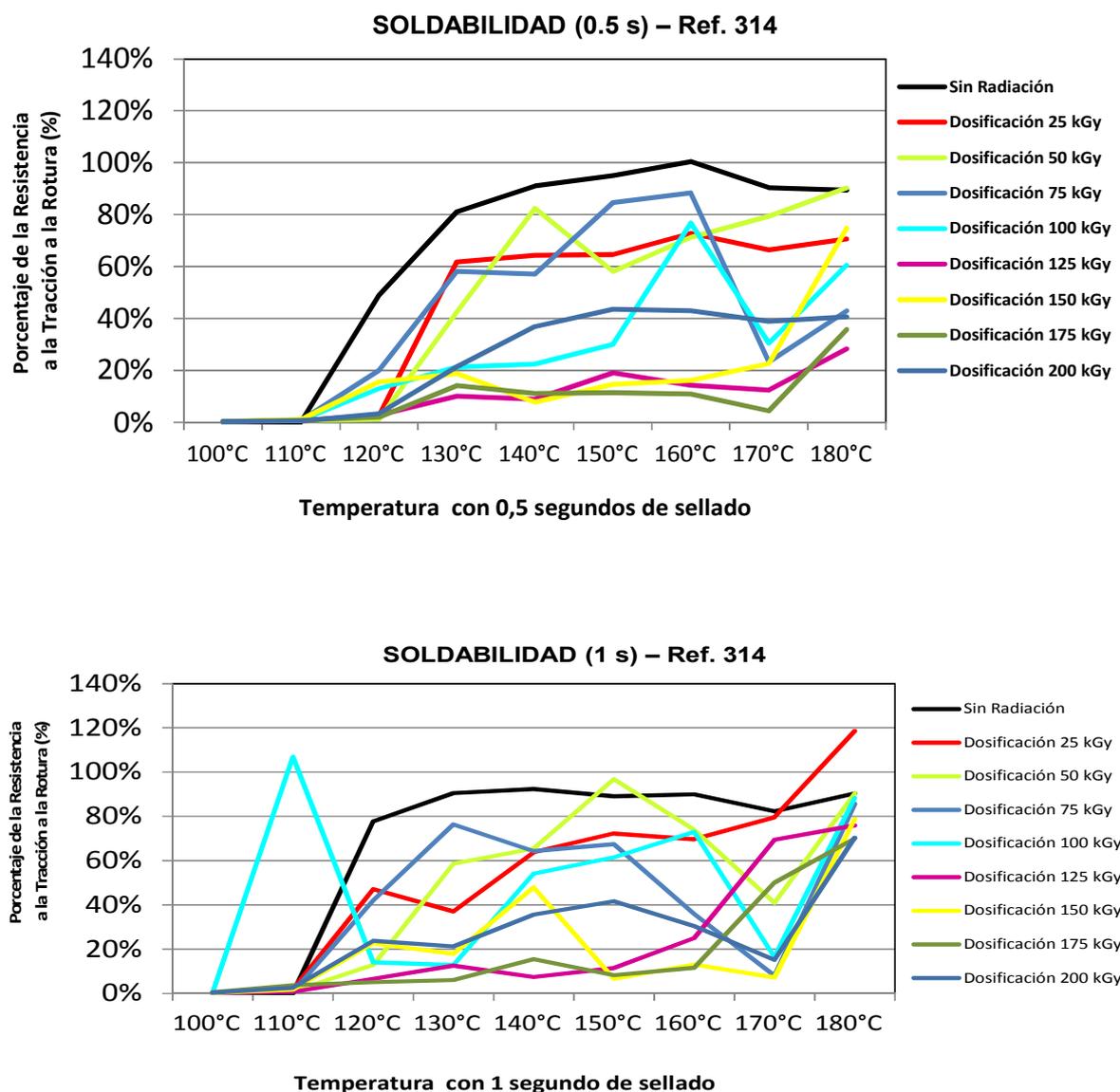


Figura III-31 SOLDABILIDAD –Resistencia de la soldadura, en ensayos de tracción a diferentes temperaturas de soldadura aplicando diferentes tiempos de sellado (0.5 s y 1 s) en todas las dosis de radiación.

III-8 Propiedades eléctricas y térmicas.

Los polímeros generalmente son materiales dieléctricos, no conductores de la electricidad, ya que están constituidos principalmente por enlaces covalentes lo que implica un alto grado de localización electrónica y gran dificultad de movimiento de iones y electrones libres por el material, que limitan su conductividad. Sin embargo, tienen un grado de sensibilidad eléctrica; los núcleos, por un efecto magnético, atraen cargas cercanas y las acumulan. La evaluación de propiedades como la resistencia eléctrica superficial y la rigidez dieléctrica son claves para materiales aislantes.

Además, en general, los materiales plásticos son buenos aislantes térmicos, pero sin embargo tienen un límite. La cantidad de calor que se está disipando a través de un film plástico no debe ser mayor a su límite de rotura, es decir, se debe evitar que se rompan las cadenas y se separen los monómeros, es decir, se trata de evitar que el calor disipado a través del film polimérico haga aumentar la temperatura del material hasta alcanzar temperaturas de fusión y/o degradación térmica. (26)

III-8.1 Resistividad superficial específica.

La resistividad superficial es la resistencia al paso de la corriente eléctrica que ofrece una lámina del polímero, medida entre bordes opuestos de una superficie de 1 cm^2 . Se expresa en Ohm/cm^2 . En la Figura III-32 se representan los valores para la muestra sin irradiar e irradiada.

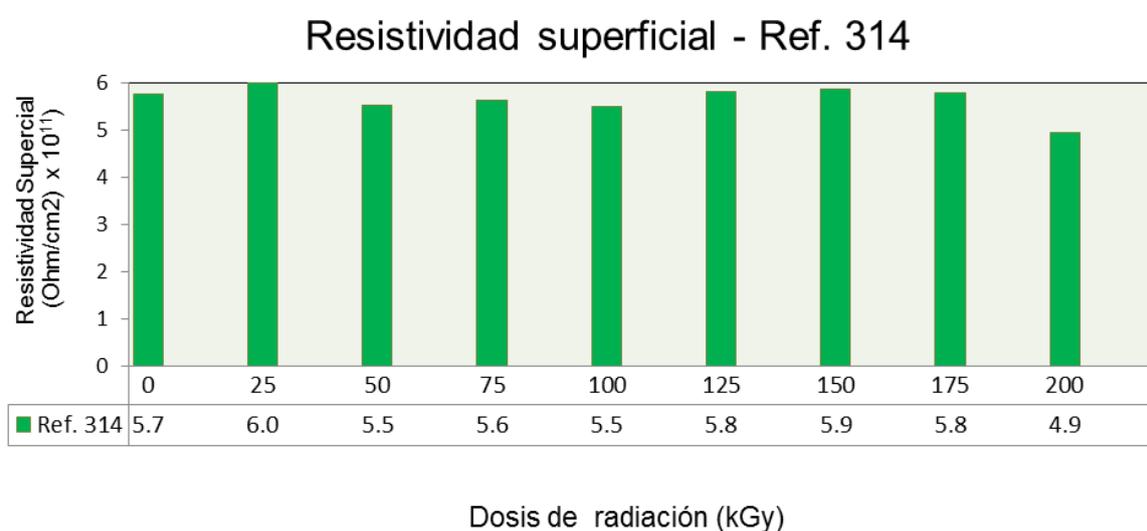


Figura III-32 Variación de la resistividad superficial de la muestra Ref. 314 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de $\pm 0.23 \times 10^{11} (\text{Ohm/cm}^2)$.

La resistividad superficial no se ve afectada el polímero con las dosis de radiación. El efecto eléctrico tiene poca sensibilidad a los cambios en la estructura cristalina o amorfa del polímero.

III-8.2 Conductividad térmica.

El objeto es la determinación del flujo de calor que puede transferirse a través del film al aplicarse una fuente de calor en la aplicación industrial correspondiente. También es una propiedad importante para el procesado de los polímeros ya que afecta a la distribución de la temperatura y el proceso de enfriado de la masa fundida. Esta información es necesaria para obtener un proceso de extrusión adecuado, debido a que por un lado una baja conductividad térmica resulta un inconveniente durante el proceso de transformación, ya que el calor necesario para fundir los plásticos se absorbe de manera muy lenta y por otro lado la eliminación del calor durante la etapa de enfriamiento resulta costosa. Otras veces esta baja

conductividad térmica en los plásticos resulta ser una ventaja, pues permite utilizar estos materiales como aislantes térmicos.

La conductividad térmica, mide la capacidad de los materiales de transmitir el calor. Es una magnitud intensiva y sus unidades son $J/(m \cdot s \cdot K)$, equivalente a $W/(m \cdot K)$ o $(W/cm \cdot ^\circ C)$.

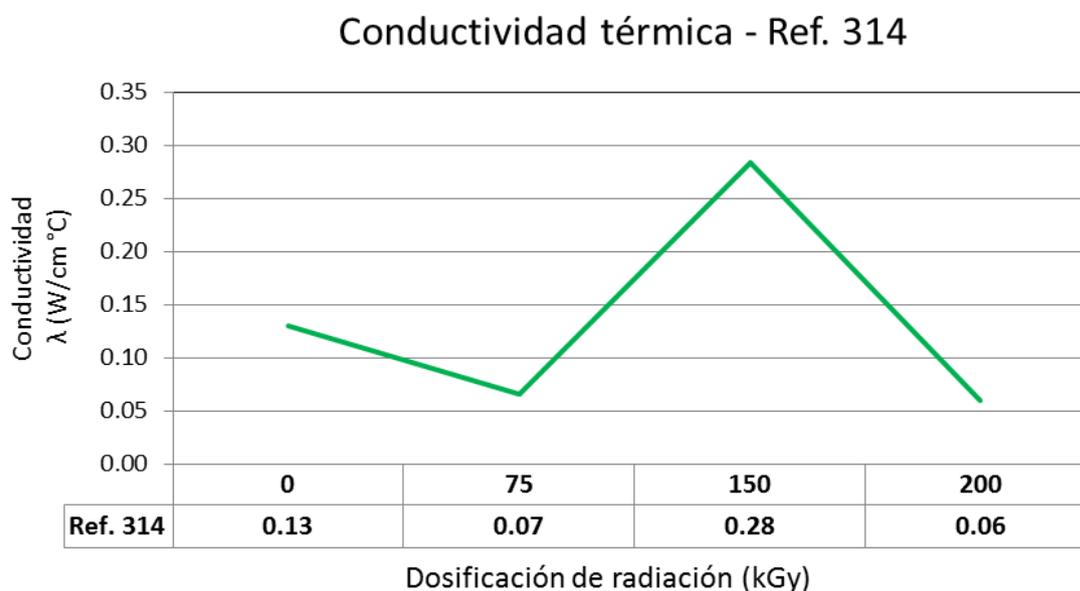


Figura III-33 Variación de la conductividad térmica de la muestra Ref. 314 en cuatro dosis de radiación.

Se observa que los valores obtenidos en el ensayo no están afectados por el error de sensibilidad del equipo, que es de $\pm 0.12 \text{ }^\circ C$, como se ha indicado en el capítulo II correspondiente a la parte experimental, excepto a la dosis de 200 kGy.

En la Figura III-33 se evidencia que la conductividad del film multicapa de polietileno presenta una baja conductividad térmica, que para el material sin irradiar es de $0.13 \text{ W/cm } ^\circ C$. La irradiación modifica este parámetro, y es a dosis de 150 kGy cuando la muestra presenta un valor mayor conductividad térmica, es decir, es en esta dosis cuando el material tiene sus mejores cualidades para ser mejor conductor del calor. En cambio, a dosis bajas (75 kGy) y muy altas (200 kGy) presenta valores inferiores de conductividad térmicas con respecto a la muestra sin irradiar. En estos casos el material será mejor aislante térmico.

Pero en este caso de la cualidad de aislante por ambos extremos de dosis de radiación tiene que ser tratado con cuidado con respecto a la aplicación que se le quiera dar al material. Aunque los valores conductividad a 75 kGy y 200 kGy son muy parecidos, pero mientras a 75 kGy se producen escisiones y entrecruzamientos de cadenas (predominando la escisiones), a 200 kGy solo se dan escisiones de cadenas que resultan en la degradación del polímero. Por lo

que para obtener mediante radiación esta función aislante debemos atender a la dosis de 75 kGy.

En cambio con la dosis de 150 kGy, que expresa el valor máximo de conductividad térmica, donde la muestra expresa la máxima capacidad de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras adyacentes o a sustancias con las que está en contacto, debido principalmente a que tiene su máximo grado de entrecruzamiento de cadenas.

III-8.3 Calor específico.

La capacidad de un cuerpo para almacenar calor viene dada por el calor específico que es una propiedad extensiva, es decir, depende de la masa de muestra. En cambio, si tenemos en cuenta la cantidad de muestra debemos de hablar de capacidad calorífica específica.

La unidad de medida es $J/^{\circ}C Kg$

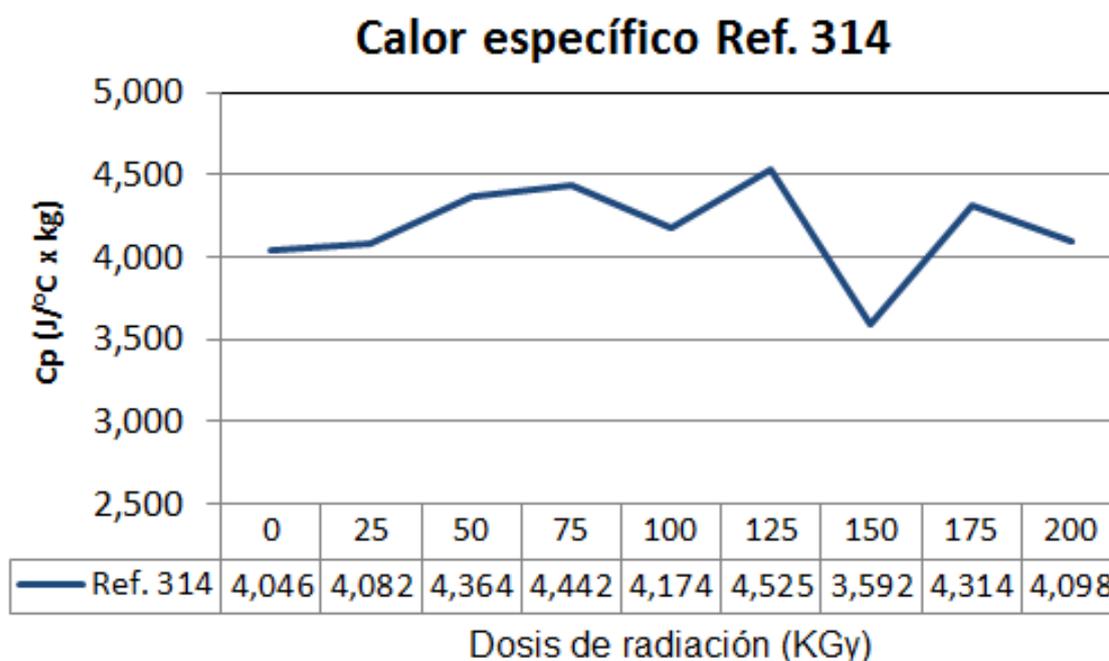


Figura III-34 Variación del calor específico de la muestra Ref. 314 en todo el rango de irradiación estudiado.

Como se puede apreciar en Figura III-34, el calor específico presenta un cierto aumento desde la muestra no irradiada hasta los 125 kGy, que supone un incremento de un 11.8 % con respecto a la muestra sin radiar. Sin embargo a la dosis de 150 kGy se aprecia una disminución de un 11.2 % con respecto a la muestra sin radiar.

Estos resultados tienen la siguiente interpretación: mientras no está formado todo el entrecruzamiento posible el calor necesario para subir 1 $^{\circ}C$ la muestra es mayor que cuando toda la matriz polimérica se encuentra saturada de entrecruzamientos. Cuando produzca la

máxima reticulación a la dosis de 150 kGy, hay muchas cadenas reticuladas que facilitan la absorción de calor o lo que es lo mismo la movilidad es menor y dificultan su transmisión. Posteriormente, al aumentar la dosis de radiación, a partir de 150 kGy, se observa un efecto contrario, es decir, se empieza a producir la degradación del polímero con la escisión de cadenas y el calor necesario para subir la temperatura en el polímero vuelve a incrementarse.

III-9 Conclusiones globales de la muestra.

Significado de símbolos utilizados en la tabla

- ⇒ Referencia del valor obtenido de la propiedad cuando la muestra no ha sido irradiada.
- + Valor obtenido mayor al de la referencia sin irradiar
- ++ Valor obtenido superior al valor mayor al de la referencia sin irradiar
- Valor obtenido menor al de la referencia sin irradiar
- Valor obtenido inferior al valor menor al de la referencia sin irradiar
- ⇒+ Valor obtenido algo mayor al de la referencia sin irradiar
- ⇒- Valor obtenido algo menor al de la referencia sin irradiar

Tabla III-1 Conclusiones sobre los resultados de los ensayos realizados a la muestra Ref. 314.

Referencia muestra Ref. 314									
Propiedades	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
Caracterización molecular									
•Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	⇒	-	+	+	+	+	++	-	-
•Determinación del índice de fluidez	⇒	-	-	-	-	-	-	-	-
Caracterización térmica									
•Calorimetría diferencial de barrido	⇒	+	++	+	+-	+	⇒	+	+
•Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso (TGA)	⇒	+	+	+	+	⇒	+	+	⇒
Caracterización estructural									
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR) : Ind. Carbonilos	⇒	⇒	+	⇒	+	+	+	++	++
Caracterización del efecto barrera									
•Permeación a gases – oxígeno. Menor valor mayor efecto barrera	⇒			+				++	
Caracterización de propiedades ópticas									
•Transparencia	⇒	⇒+	⇒+	⇒+	⇒+	⇒+	++	+	+
•Brillo (20° y 60°)	⇒	-	-	-	+	-	++	++	-
•Claridad	⇒	-	-	-	++	++	++	++	-
•Neblina (Turbidez)	⇒	++	+	+	+	+	+	+	++
Propiedades mecánicas									
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia	⇒	+	⇒	⇒	⇒	-	-	-	-

Referencia muestra Ref. 314									
Propiedades	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
(DM)									
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DT)	⇒	+	⇒	+	⇒	+	++	+	+
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DM)	⇒	+	+	+	++	+	+	+	++
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DT)	⇒	⇒	-	-	+	⇒	++	⇒	+
•Ensayos de elongación - carga constante (DM)	⇒	-	-	-	-	--	-	--	⇒
•Ensayos de elongación - carga constante (DT)	⇒	-	+	+	⇒	⇒	⇒	+	⇒
•Ensayos de elongación - carga no constante (DM)	⇒	-	--	-	-	-	-	--	--
•Ensayos de elongación - carga no constante (DT)	⇒	+	+	⇒	++	-	-	--	-
•Ensayos de punzonado	⇒	⇒	+	-	+	+	++	+	-
•Ensayos de impacto	⇒	⇒	⇒	-	-	⇒	+	++	+
•Resistencia rasgado (DM)	⇒	-	-	-	-	--	--	--	--
•Resistencia rasgado (DT)	⇒	+	+	+	+	-	⇒	-	-
•Ensayos de Coeficiente de Fricción	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒
•Soldabilidad	⇒	-	-	-	-	--	--	--	-
Propiedades eléctricas y térmicas									
•Resistividad superficial específica	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	--
•Conductividad térmica	⇒	-	-	--	+	+	++	-	--
•Capacidad calorífica	⇒	+	+	+	+	+	--	+	-

•Idoneidad de la muestra con las dosis de radiación

Cuando la muestra está compuesta únicamente de polietileno, las propiedades varían con respecto a las dosis de radiación aplicada.

Encontrándose a que la dosis de 150 kGy se mejoran las propiedades ópticas (transparencia, brillo y claridad), al propiedad mecánica de impacto y la propiedad barrera al O₂.

En la dosis de 100 kGy se mejorana las propiedades mecánicas de elongación y de resistencia a la tracción a la rotura.

A partir de la dosis de 175 kGy se observa degradación del polímero y por tanto, pérdida de propiedades con respecto a la muestra sin irradiar. Con esta premisa, se podrá modular o dirigir las muestras que contengan LDPE hacia aquellos aspectos que interese mejorar en función de la aplicación industrial. Pero atendiendo además a otros componentes de la mezcla que puedan influir igualmente en las propiedades con la dosis de radiación.

MUESTRA Ref. Pdo.119474.

La muestra Pdo. 119474 es un film multicapa (3 capas) de diferentes materias primas, indicada su estructura en el capítulo II. Contiene mezcla de materias primas LLDPE (comonomero C6), HDPE y LDPE, con aditivos antibloqueo de sílice sintética (20%) y antiestáticos formados por compuestos de amonio cuaternario, ésteres fosfóricos y ésteres de polietilenglicol. Los distintos tipos de polietileno utilizados en las diferentes capas, confieren propiedades finales diferentes. El LDPE se caracteriza por su menor cristalinidad y mayor flexibilidad, el HDPE proporciona mayor rigidez y el LLDPE presenta propiedades intermedias entre el LDPE y HDPE.

III-10 Caracterización molecular.

III-10.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.

La Figura III-35 muestra el contenido en gel para las dosis de irradiación aplicadas. Se detecta que incluso a bajas dosis (25 kGy) hay un 25 % de material no soluble, es decir que se ha entrecruzado. Este valor va aumentando hasta un límite máximo de un 65% para para dosis de 150 kGy, para posteriormente comenzar a disminuir.

En la muestra de referencia Ref. 314, basada únicamente en LDPE, los fenómenos de entrecruzamiento comienzan a tener lugar a dosis ligeramente más altas y el límite máximo de entrecruzamiento es solo ligeramente inferior. Esta diferencia se puede explicar teniendo en cuenta que la Ref. Pdo.119474 es un material multicapa con diferentes tipos de PE y que la presencia de cadenas laterales ya sean de cadena corta o larga, favorece un mayor contenido de fase amorfa y zona más sensibles a sufrir la escisión de cadenas mediante la formación de radicales que se pueden recombinar para formar puntos de unión entre cadenas. (7, 27, 28)

Cuando unas cadenas se unen con otras vecinas a través de cadenas de igual o diferente naturaleza se llega a obtener una red tridimensional y el polímero se hace insoluble y difícil su procesado.

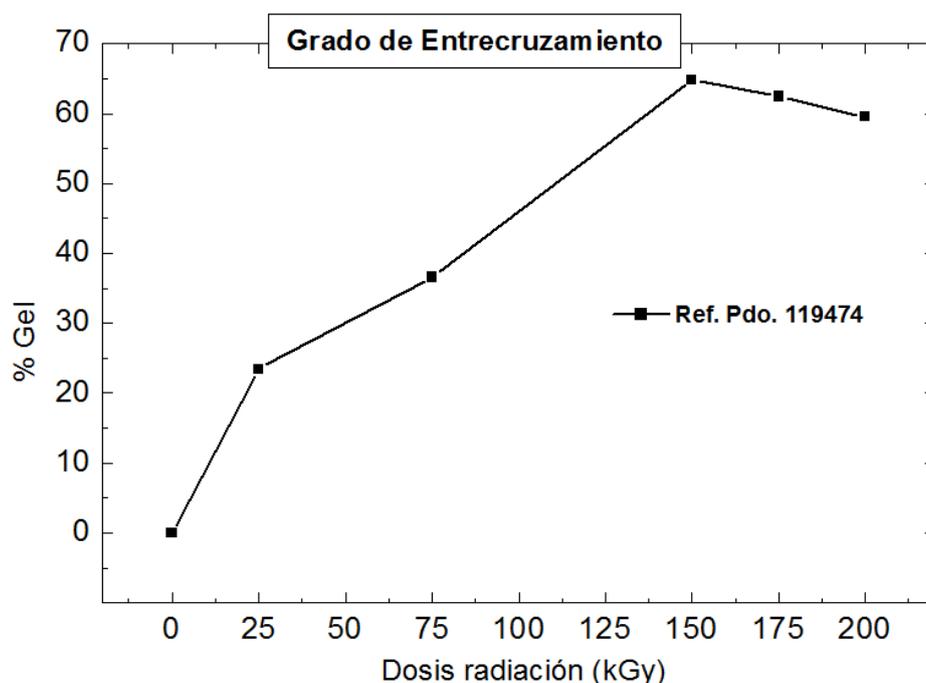


Figura III-35 Grado de entrecruzamiento de la muestra Ref. Pdo.119474 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 1 %.

Los aditivos antibloqueo (sílice) y otros aditivos como los antiestáticos presentes en la muestra Ref. Pdo 119474 están ausentes en la muestra de referencia y aunque en la muestra actual se añaden en pequeña cantidad podrían favorecer la formación de radicales y por tanto las reacciones de entrecruzamiento. (9)

Algo a mencionar es que durante el proceso de irradiación, en todo el rango de dosificación no se aprecia cambios significativos de color. El calentamiento de la muestra observado durante la irradiación, no contribuye a procesos de degradación por oxidación térmica.

III-10.2 Determinación del índice de fluidez.

El mezclado de LDPE, LLDPE y HDPE, debido a la distribución del peso molecular de las macromoléculas que lo constituyen, habitualmente tiene repercusión en la fluidez del material fundido, con respecto a los materiales individuales. Como se puede apreciar en la Figura III-36, el IF de la muestra sin irradiar es de 0.4 g/10 min, un valor algo inferior al de la muestra Ref. 314 basada únicamente en LDPE, que mostró un IF de 0.53 g/10 min (Figura III-2). Con la aplicación de radiación ionizante no se puede determinar el valor de índice de fluidez, al menos en las mismas condiciones. A medida que va aumentando la dosis de radiación el material se vuelve más frágil debido al endurecimiento producido por el entrecruzado de las cadenas, que pierden movilidad, produciendo un aumento del empaquetamiento, disminución de huecos libre y una mayor dificultad para fluir lo que hace imposible la determinación del índice de fluidez (27). La resistencia al fundido del PE está relacionada con su estructura molecular, incluido el

grado de ramificación y la distribución de pesos moleculares, así por ejemplo el LDPE tiene más resistencia a la fusión en comparación con otros tipos de PE como LLDPE y HDPE, en general, las ramificaciones mejoran la procesabilidad. No obstante, eligiendo adecuadamente las condiciones de radiación, atmósfera y dosis, es posible mejorar la procesabilidad y propiedades de los diversos polietilenos o resinas en general (28).

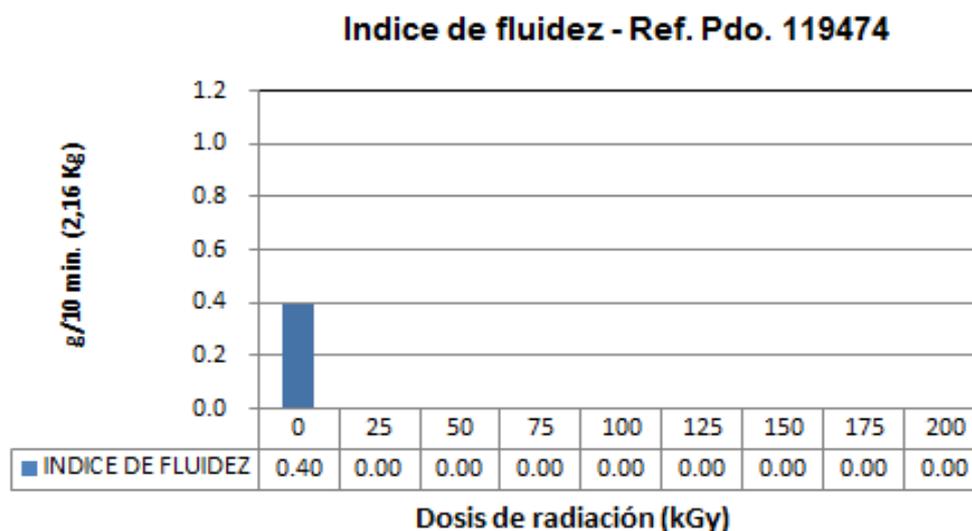


Figura III-36 Variación del índice de fluidez de la muestra Ref. Pdo. 119474 con todas las dosis de radiación aplicadas. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido ± 0.2 g/10 min.

III-11 Caracterización térmica.

III-11.1 Calorimetría diferencial de barrido.

La muestra Ref. Pdo. 119474 tiene en su composición LDPE, LLDPE y HDPE, lo cual se puede apreciar en el ensayo DSC mostrado en la Figura III-37. La observación detallada de la muestra sin irradiar muestra múltiples endotermas correspondientes a los diferentes tipos de PE presentes en este material. En primer lugar, una endoterma a 112 °C asociada al LDPE, una endoterma 123 °C (hombro) asociada al LLDPE y finalmente a 124 °C la endoterma correspondiente al HDPE. Las muestras irradiadas presentan cambios, especialmente en la zona de altas temperaturas. La endoterma a 112 °C asociada al LDPE, no cambia apenas de posición con la dosis de radiación. En cambio, la temperatura del pico a mayor temperatura disminuye desde el inicio del proceso de radiación. La dosis de 25 kGy se ensancha y desplaza a menor temperatura. A medida que aumenta la dosis de radiación recibida por la muestra, el pico se va moviendo a temperaturas inferiores y tiende a estrecharse la curva de fusión, lo que indica que la distribución de cristales se va haciendo más homogénea y de menor tamaño. Estos resultados apuntan a que las cadenas que se ven más afectadas por la irradiación son las correspondientes al LLDPE y HDPE. El hecho de que la endoterma se estreche indica que disminuyen los procesos de fusión y recristalización, como consecuencia probablemente de

una mayor estabilidad de los cristales y una menor movilidad de la fase amorfa originada por el calentamiento de la muestra en los sucesivos barridos de irradiación y por los cambios estructurales que tienen lugar. Adicionalmente, comentar que a temperaturas próximas a 50 °C se detecta un pequeño pico correspondiente a los cristales que se forman por templado, por el hecho de estar a temperatura ambiente y al calor generado en el proceso de radiación como se ha comentado previamente en la muestra anterior (Ref. 314).

Con objeto de estudiar los cambios producidos en el polímero y su repercusión en las transiciones térmicas se realiza el posterior enfriamiento de las muestras a una velocidad de 10 °C/min, y el siguiente ciclo de calentamiento a la misma velocidad.

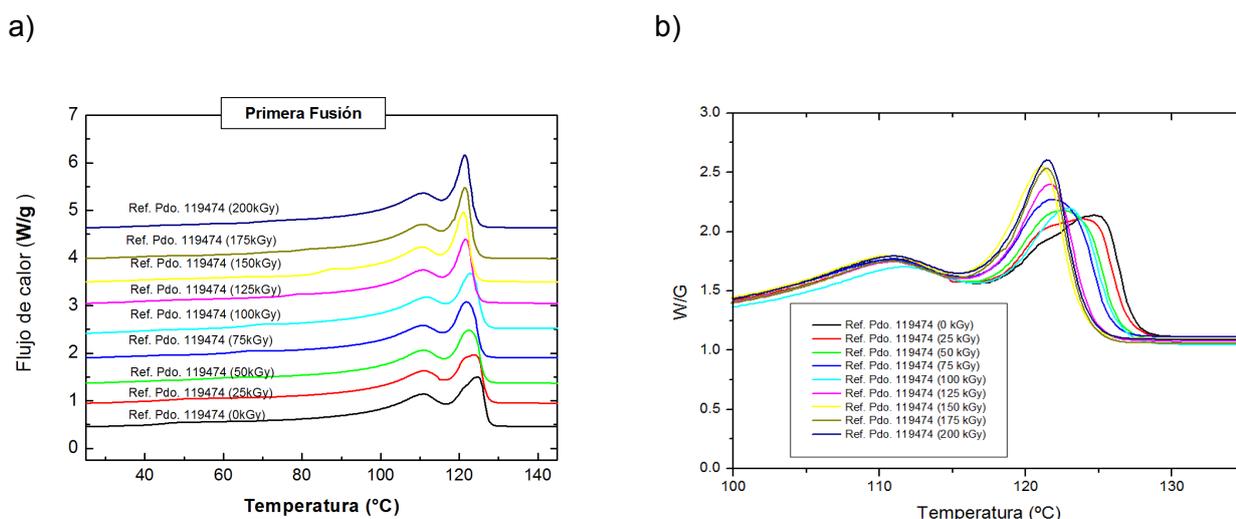


Figura III-37 a) Primera fusión de la muestra Ref. Pdo. 119474 a las dosis de radiación indicadas. Velocidad de calentamiento 10 °C/min b) ampliación de la zona entre 100-135 °C.

El segundo proceso de fusión se muestra en la Figura III-38. El cambio en la distribución de cristales es muy notable lo que indica que la distribución entre las fases amorfas y cristalinas ha cambiado como consecuencia de un cambio en la estructura del polímero, contenido en gel, ramificaciones y distribución de peso molecular. A partir de 100 kGy la distribución de tamaños de cristal de la cola de la endoterma de baja temperatura es prácticamente un continuo y aparece un pequeño pico de fusión a temperaturas intermedias entre el de baja y alta temperatura, debido a que habrá fusiones y recristalizaciones debido a la presencia de cadenas de menor tamaño y por tanto menor peso molecular y la falta de movilidad por entrecruzamiento. Finalmente, comentar que la temperatura de fusión de los cristales generados por el templado a temperatura ambiente no está presente porque no han tenido tiempo de generarse.

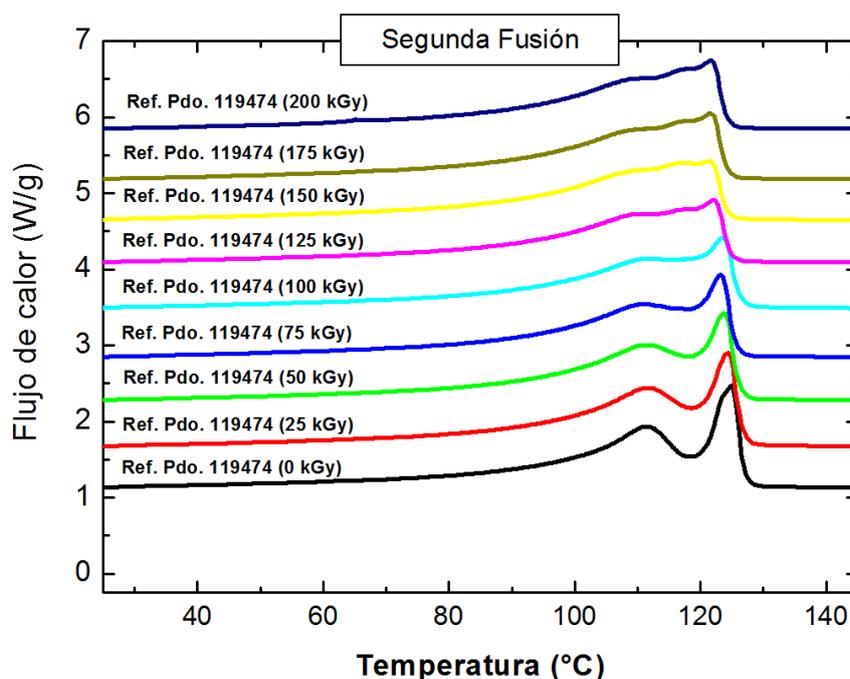


Figura III-38 Segunda fusión de la muestra Ref. Pdo. 119474 a las dosis de radiación Indicada.

Los valores de la temperatura de fusión tanto en la primera como en la segunda fusión después de la cristalización se muestran en la Figura III-39, parte inferior. En cuanto a la primera fusión se representan tres picos de fusión, símbolos rellenos, el de más baja temperatura corresponderá a la presencia de tamaños de cristales más pequeños asociados con el LDPE mayoritariamente. Esta fusión se mueve muy poco con la dosis de radiación, lo que nos indica que estos cristales no cambian en tamaño por el calentamiento y su movilidad por efecto del entrecruzamiento se ve un poco restringida produciendo un ligero aumento en la T_{m1F1} . Seguidamente, se representa a bajas dosis la temperatura de los cristales que aparecen solapados con el pico principal a mayor temperatura. Esta fusión T_{m2F1} , símbolos rojos rellenos, se manifiesta claramente hasta la dosis de 75 kGy. A partir de esta temperatura solo se detecta una transición ancha que coincide con la fusión mayoritaria T_{m3F1} , símbolos verdes rellenos. La temperatura T_{m3F1} va desplazándose a menores temperaturas justo hasta la dosis de 75 kGy. A 100 kGy se produce un ligero aumento y posteriormente vuelve a disminuir hasta la dosis de 175 kGy que aumenta ligeramente. Estas transiciones T_{m2F1} y T_{m3F1} están asociadas a la presencia de LLDPE y HDPE. El efecto del calentamiento producido por la radiación junto con la reticulación produce cristales más estables que no funden y recristalizan a temperaturas más altas y restringen la movilidad. Ambos efectos conducen al comportamiento observado.

En la segunda fusión, se ha visto que la distribución de cristales cambia considerablemente (Figura III-38) y en la Figura III-39 parte inferior en símbolos huecos se representan las tres fusiones correspondientes T_{m1F2} a los cristales de menor tamaño, que son los que apenas

cambian con el tratamiento térmico. Las fusiones Tm2F2 y Tm3F2 son más complejas de explicar. La Tm2F2 para las dosis de 0, 25 y 50 kGy se detecta como un pequeño hombro en la endoterma de mayor temperatura y a partir de 100 kGy aparece a temperaturas inferiores identificándose con cristales de menor tamaño, probablemente debido la presencia de cadenas de menor peso molecular como consecuencia de las escisiones de cadena.

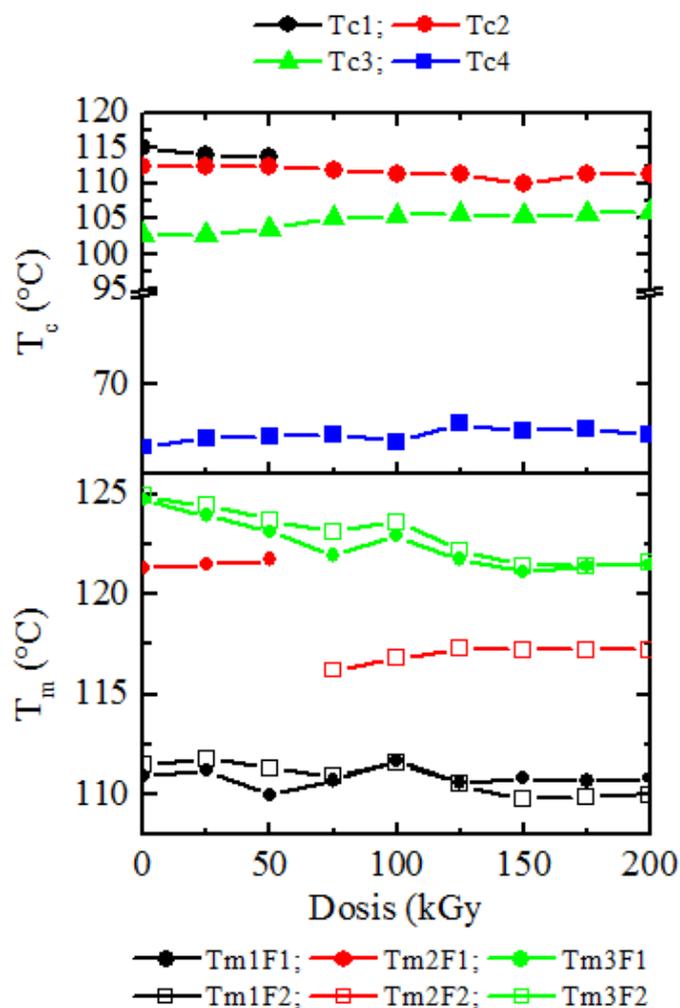


Figura III-39 Variación de las temperaturas de cristalización (parte superior) y fusión (parte inferior) para la muestra Ref. Pdo. 119474.

Tenemos que indicar que el punto de fusión es muy dependiente de la masa molecular del polímero. Y esto puede explicar claramente el distinto comportamiento de las curvas del polímero a distintas radiaciones. (29)

Finalmente, en la Figura III-40 se muestra el proceso de cristalización. La muestra sin irradiar presenta cuatro picos de cristalización, indicando la presencia de cadenas de bajo peso molecular que en el posterior proceso de calentamiento funden (Figura III-38 la segunda fusión) dando múltiples picos de fusión con una amplia cola a baja temperatura características de los polímeros comprendidos en la muestra (LDPE, LLDPE y HDPE). Generalmente, las curvas de

cristalización desde el fundido son más sensibles a poner de relieve los posibles cambios estructurales.

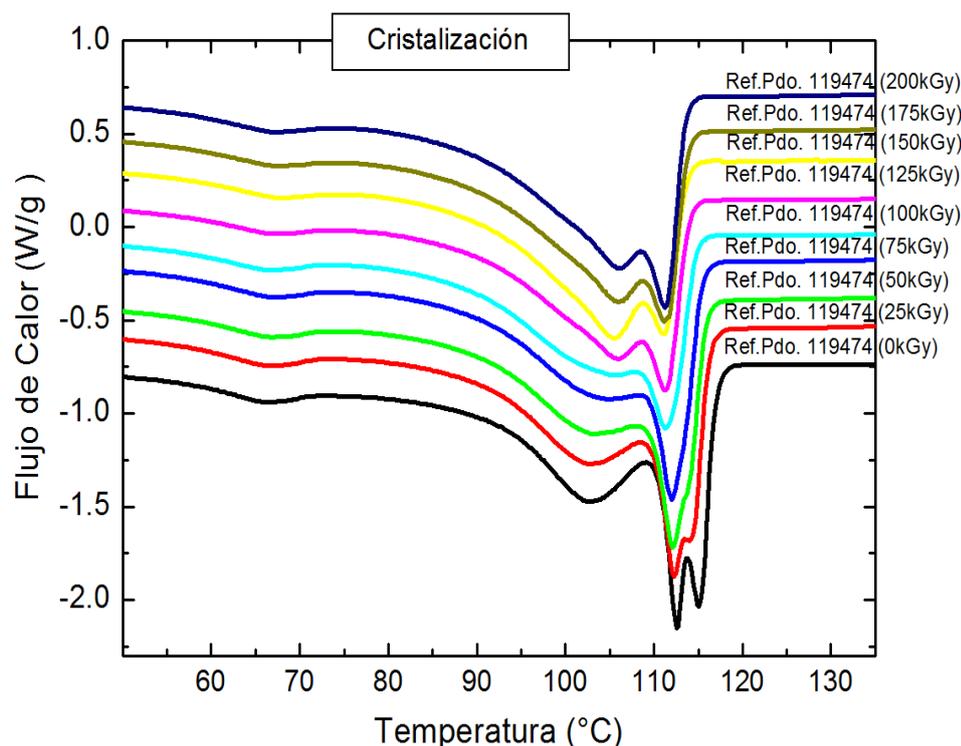


Figura III-40 Curvas de cristalización desde el fundido para la Ref. Pdo. 119474 a las dosis indicadas. Velocidad de enfriamiento 10°C/min.

En esta Figura III-40 se muestra como van cambiando las intensidades de los picos y como se van moviendo, especialmente los que cristalizan a mayor temperatura. En la Figura III-39 parte superior se han representado las temperaturas correspondientes a cada proceso de cristalización como función de la dosis de radiación. El mayor cambio se da en la temperatura de cristalización T_{c1} que se desplaza a temperaturas inferiores y se solapa con la T_{c2} a dosis de 75 kGy. A partir de estas dosis las T_{c2} y T_{c3} tienden a aproximarse. Lo que nos indica que a partir de esta dosis las escisiones de cadena empiezan a ser significativas e implica una distribución de tamaños de cristales diferentes.

La dependencia de las diferentes transiciones con el contenido en gel se evidencia en la Figura III-41. La restricción en los movimientos se manifiesta mayoritariamente en los cristales de mayor tamaño.

En la Figura III-41, parte inferior, se aprecia que a medida que aumenta el contenido en gel, la temperatura de fusión correspondiente al mayor tamaño de cristal va disminuyendo (T_{m3F1} y T_{m3F2}). En cambio, la temperatura de fusión de los cristales más pequeños apenas cambia (T_{m1F1} y T_{m1F2}). Este resultado está en consonancia con las temperaturas de cristalización, los mayores cambios se dan en la temperatura más alta de cristalización, que disminuye al aumentar la dosis de radiación. La T_{c1} se mueve a temperaturas inferiores y solapa con la T_{c2} .

Además la Tc3, que se asocia a la cristalización de los cristales de LDPE y quizás LLDPE se mueve a temperaturas más altas probablemente debido a la escisión de cadenas y a la menor movilidad de las cadenas por el entrecruzamiento.

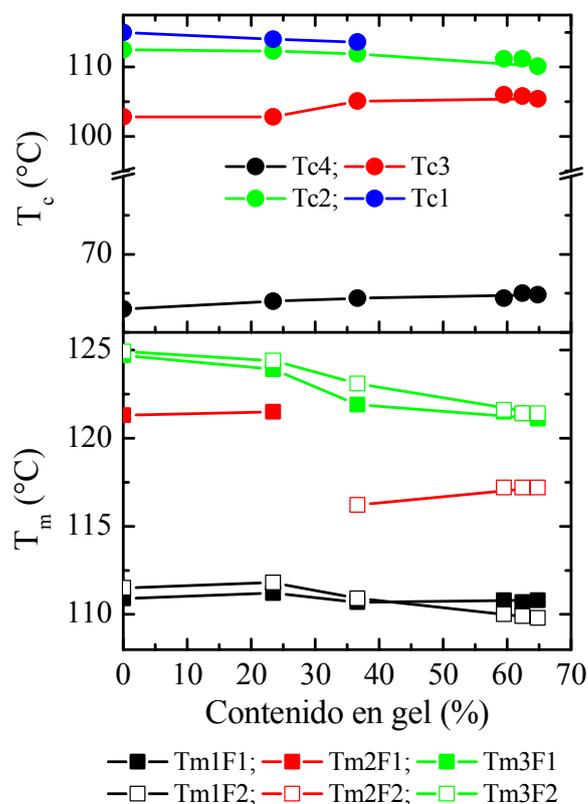


Figura III-41 Variación de las temperaturas de cristalización (arriba) y fusión (abajo) con el contenido en gel para la muestra Ref. Pdo. 119474. Velocidades de calentamiento / enfriamiento 10°C/min.

Todos estos cambios estarán relacionados con la capacidad de cristalizar del polímero. En la Figura III-42, se observa, que en el primer ciclo de calentamiento los valores del grado de cristalinidad (f_c) son ligeramente más altos que en el segundo barrido de calentamiento o que en el proceso de enfriamiento, comportamiento ya observado y explicado en la muestra Ref. 314.

Durante el proceso de irradiación, la muestra se hace pasar bajo la fuente de electrones acelerados varias veces sucesivas, lo que provoca su calentamiento, por lo que sería de esperar que la f_c calculada a partir de la primera fusión, aumentase. Este hecho no ocurre, como consecuencia del entrecruzamiento desde el inicio del proceso de irradiación; además a altas dosis predomina la escisión de cadenas, lo que se traduce en un balance de la cristalinidad y los cambios reportados en la Figura III-42 están dentro del error experimental de la técnica.

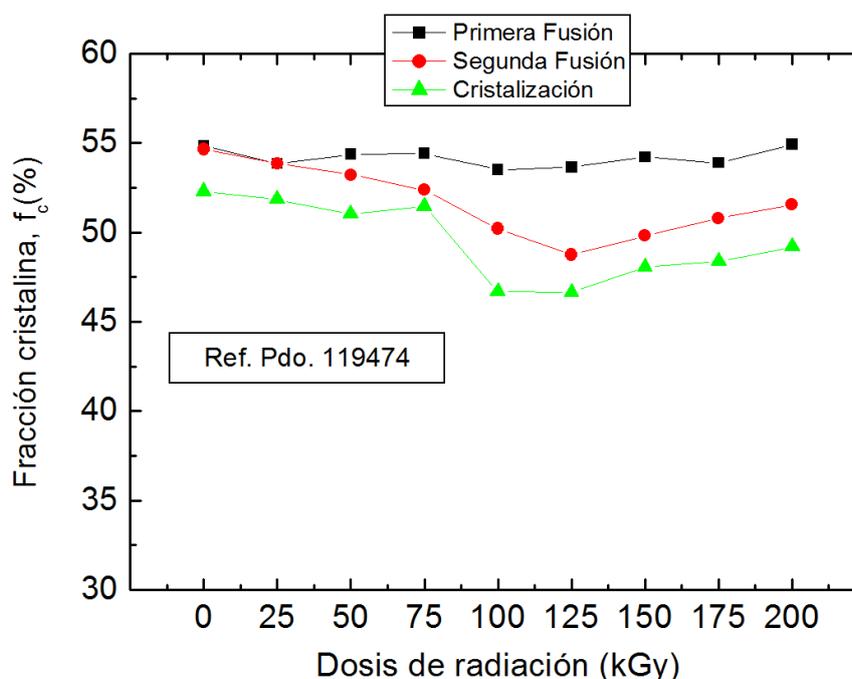


Figura III-42 Contenido en cristalinidad a partir del primero y segundo ciclo de calentamiento, así como del proceso de cristalización desde el fundido para la muestra Ref. Pdo. 119474.

En cambio en la cristalización y segunda fusión se detecta una disminución de f_c a medida que aumenta la dosis de radiación, detectándose una disminución importante a 75 kGy hasta 125 kGy y posteriormente se da un aumento de f_c . Este aumento será como consecuencia de un aumento de la movilidad de las cadenas de menos peso molecular. (30)

III-11.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.

La Figura III-43 muestra las curvas de pérdida de peso y la derivada al variar la temperatura para la muestra Ref. Pdo 119474 irradiadas y la Figura III-44 las temperaturas, $T_{2\%}$, $T_{50\%}$ y T_{final} , y la temperatura final de la degradación determinada por el método de las tangentes en la curva de pérdida de peso, en función de la dosis de radiación recibida por la muestra.

La muestra Ref. Pdo. 119474 se degrada en un solo paso y la temperatura de inicio ($T_{2\%}$), para la dosis 0 kGy toma un valor de 378°C. A partir de ahí el proceso es autocatalítico y la degradación ocurre en un corto espacio de tiempo, alcanzándose la $T_{50\%}$ a los 446 °C, la velocidad máxima de degradación se produce a 455 °C y la T_{final} es de 473 °C.

En la Figura III-44 se puede observar que el inicio de la degradación comienza a temperaturas más bajas para las muestras irradiadas, que el proceso transcurre en dos etapas, al igual que en la muestra de referencia, y que la velocidad máxima de degradación y temperatura final no dependen de la dosis de radiación.

La temperatura de degradación cuando se ha perdido el 50% de peso de muestra, se mantiene estable con la dosis de radiación y no hay prácticamente variación de temperatura para obtener

el total de la degradación del polímero, solamente una variación a 150 KGy de prolongación de la degradación.

Y en la misma Figura III-44 sobre las líneas referidas a las características de las cadenas se observa que la velocidad máxima de degradación se mantiene constante con la dosis de radiación.

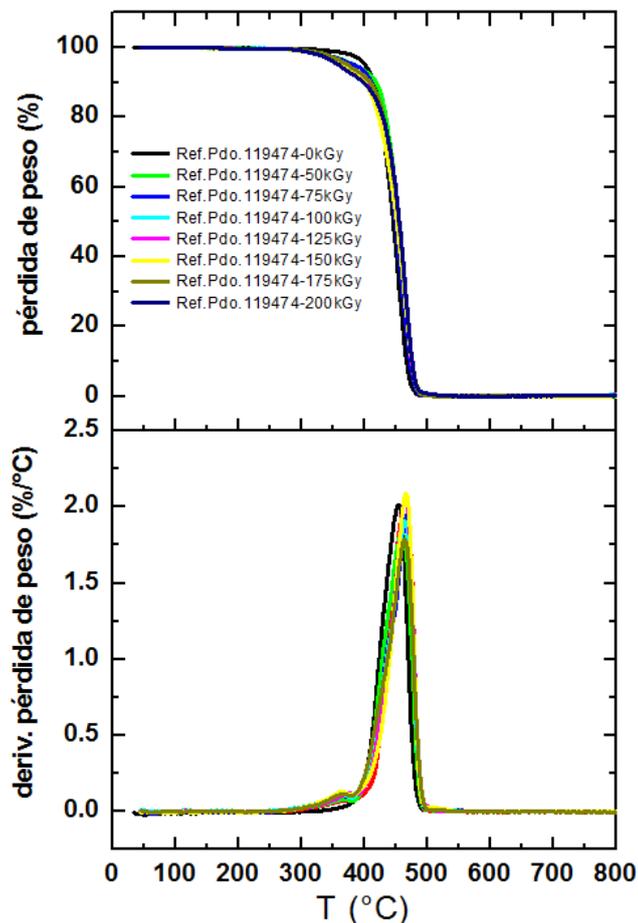


Figura III-43 Análisis TGA. Parte superior: pérdida de peso y parte inferior: derivada de la pérdida de peso con la temperatura Muestra Ref. Pdo. 119474 a las dosis de radiación indicadas.

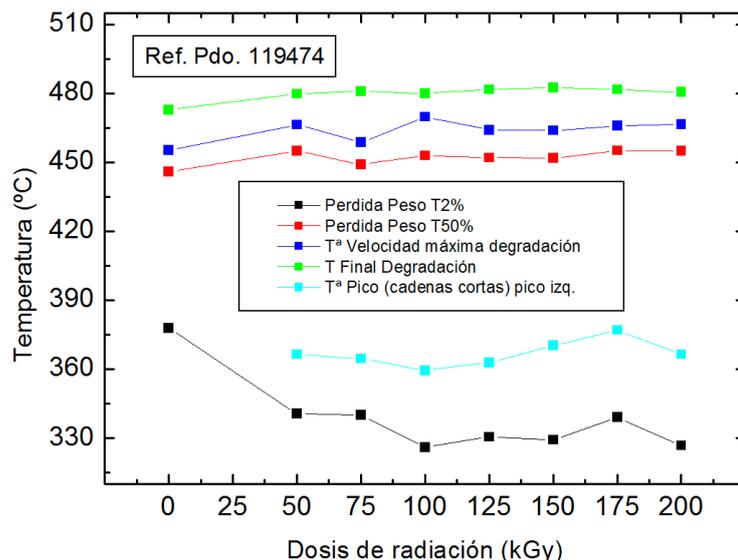


Figura III-44 Análisis TGA: Temperatura: de pérdida de peso al 2%, al 50 % y final de degradación térmica, temperatura a la máxima velocidad de degradación y temperaturas de los pico correspondientes a cadenas cortas y a cadenas largas de la Ref. Pdo. 119474 con todas las dosis de radiación.

III-12 Caracterización estructural.

III-12.1 Espectroscopía infrarroja.

La Figura III-45 muestra el espectro infrarrojo en % transmitancia y en absorbancia para la muestra Pdo. 119474 a dosis 0 kGy

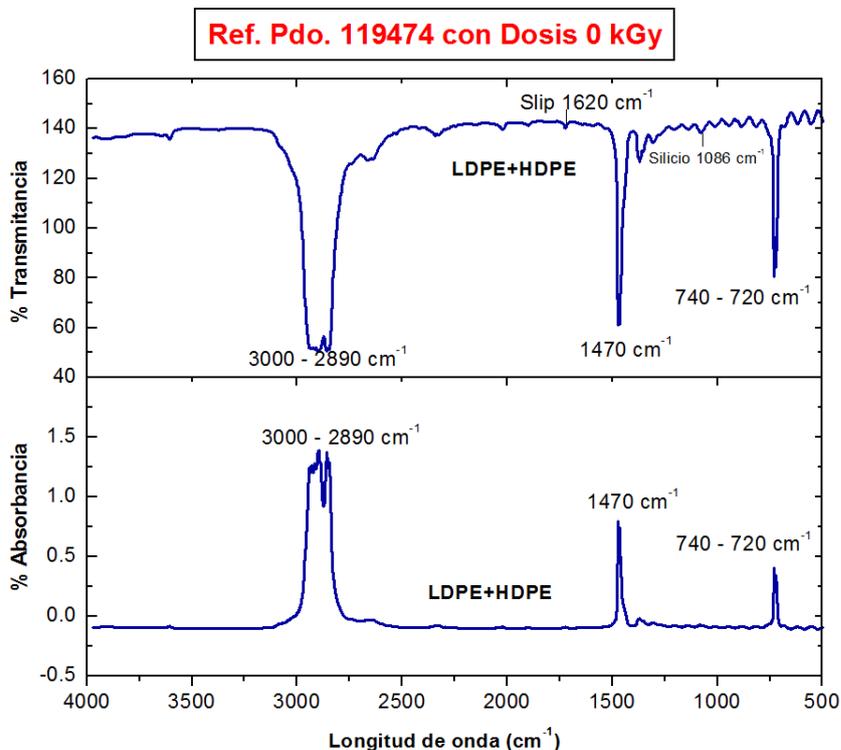


Figura III-45 Espectro de FTIR parte superior % transmitancia y parte inferior en % absorbancia para la muestra Ref. Pdo. 119474 sin irradiar.

La primera zona del espectro de la muestra Ref. Pdo. 119474 comprendida entre 4000 y 2500 cm^{-1} , corresponde a las frecuencias de vibración de tensión de los enlaces C-H y O-H. En esta zona señalar la ausencia de enlaces O-H, lo que nos indica la ausencia de degradación. En la zona de 2000 a 1550 cm^{-1} las bandas principales se deben a grupos C=O y a dobles enlaces C=C, siendo mucho más intensa la debida a los grupos C=O, que no se observan en el espectro FTIR de la muestra que se estudia. Esta muestra se diferencia de la muestra de Ref. 314 en que en su composición tiene HDPE y LLDPE; sin embargo estos polímeros están identificados en las mismas bandas del LDPE y por tanto el espectro es muy parecido. En esta zona se ha señalado una banda a 1620 cm^{-1} correspondiente al aditivo tipo slip, de naturaleza polar que va a migrar a la superficie del film, y que se añade en muy pequeñas proporciones que se pierden con el tiempo.

En la Figura III-46 se muestran los espectros de FTIR para la muestra Ref. Pdo. 119474 con las diferentes dosis de radiación, no se manifiestan cambios notables. En el rango 1650-1750 cm^{-1} (zona de los grupos carbonilos) apenas se detecta una pequeña banda que crece ligeramente con la dosis de radiación. A bajas dosis la banda de 1650 cm^{-1} podría asociarse con la presencia de dobles enlaces. (10, 29)

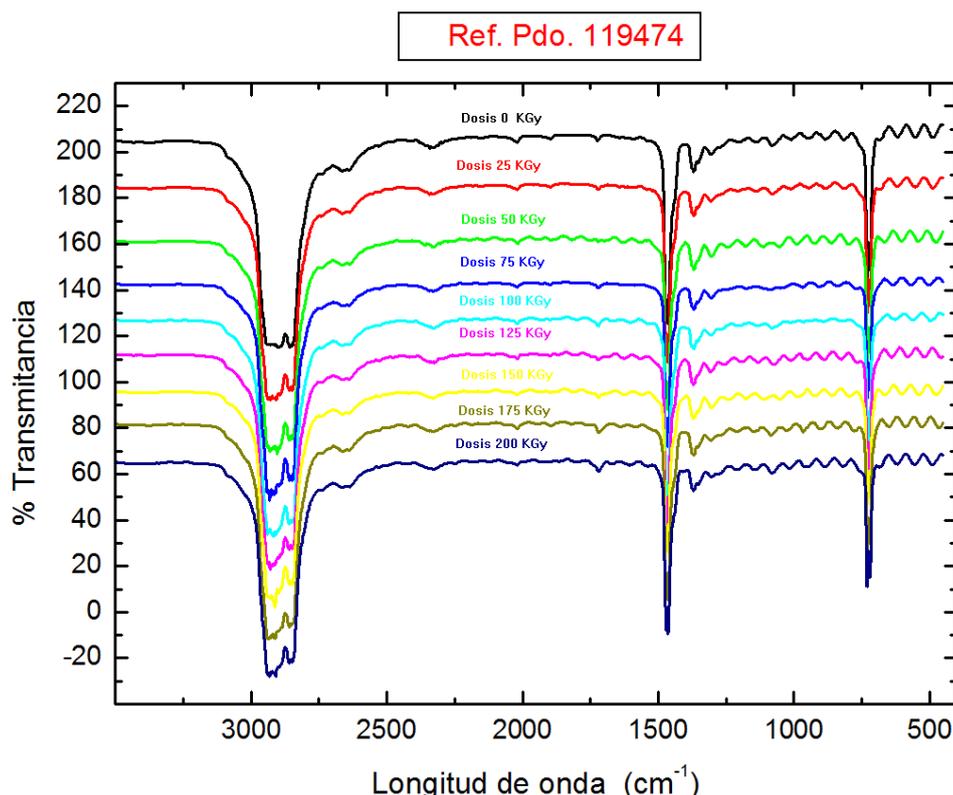


Figura III-46 Espectros de FTIR de la muestra Ref. Pdo. 119474 a las dosis de radiación.

La Figura III-47 muestra el espectro de FTIR-ATR para la muestra Ref. Pdo. 119474 con las diferentes dosis de radiación. El espectro es igual que el anterior pero está mejor resuelto, no está saturado en la zona de 4000 a 2000 cm^{-1} . A diferencia de los espectros FTIR se detecta la

aparición de bandas nuevas: 882, 1054, 1647, 1720, 2328 y 3690 cm^{-1} . La muestra Ref. Pdo. 119474- 175 kGy es la que presenta la banda a 1647 cm^{-1} que podría ser debida a la presencia de dobles enlaces y a dosis más altas aparece la banda 1720 cm^{-1} debida a la formación de grupos carbonilo acompañada de la banda a 1050 cm^{-1} debido a movimientos de alargamientos de C-O. En la zona de 3690 cm^{-1} se aprecia una pequeña banda debido a la formación de grupos O-H. En base a lo observado, se puede considerar que el grado de degradación debida a la irradiación es muy pequeño pues las bandas asociadas a los grupos carbonilos son pequeñas y generalmente son de intensidad fuerte.

El cálculo de f_c obtenido a partir de los datos FTIR según se explica en el apartado anterior a partir de las bandas 730 y 720 cm^{-1} asociadas a la fase cristalina y amorfa, respectivamente se muestra en la Figura III-48, donde además se compara con los valores de f_c determinados mediante DSC para la muestra Ref. Pdo. 119474.

La determinación de índice de carbonilo, que se muestra a continuación en la Figura III-49, se ha llevado a cabo a partir de las bandas 1650 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} asociadas a la formación de grupos carbonilo, tomando como banda de referencia la banda 1430 cm^{-1} .

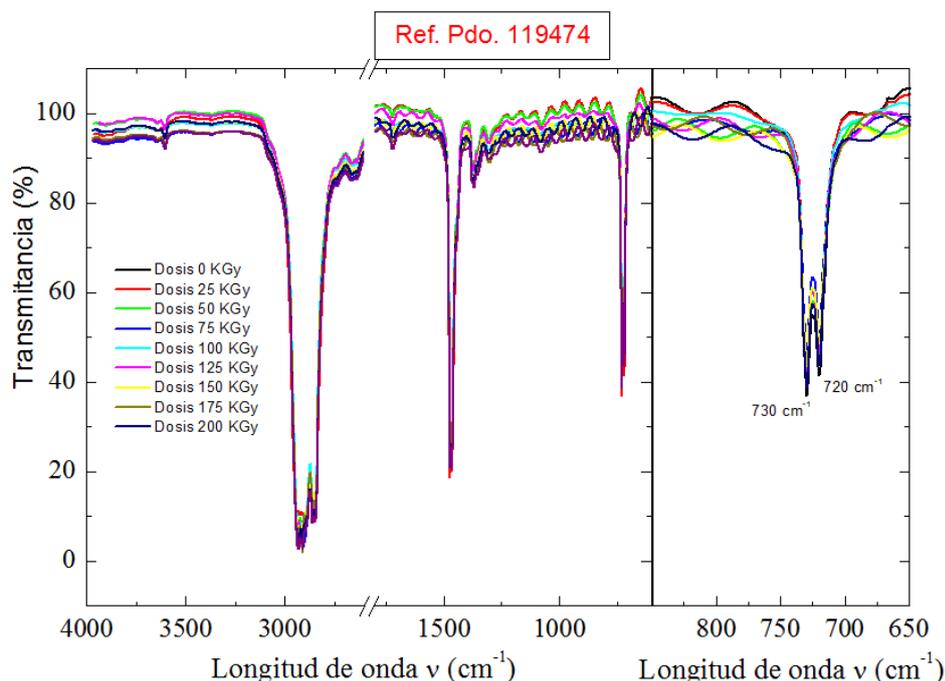


Figura III-47 Espectro de FTIR-ATR para la muestra Ref.Pdo. 119474. Izquierda con las dosis de radiación que se indican en la leyenda. Derecha zona ampliada correspondiente a las bandas 730 y 720 cm^{-1} .

Su cálculo se ha realizado tanto en los espectros de FTIR como en los de ATR y además se ha realizado teniendo en cuenta tanto las intensidades como las áreas. Los resultados son muy

similares aunque en ambos casos los valores son muy pequeños pero marcan una tendencia a aumentar con la dosis de radiación.

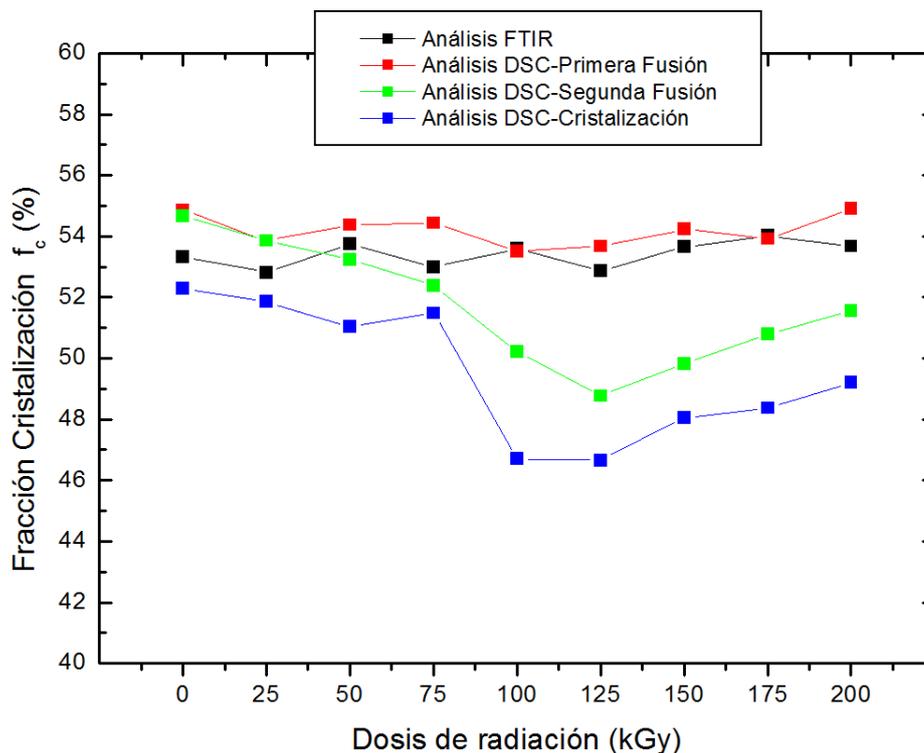
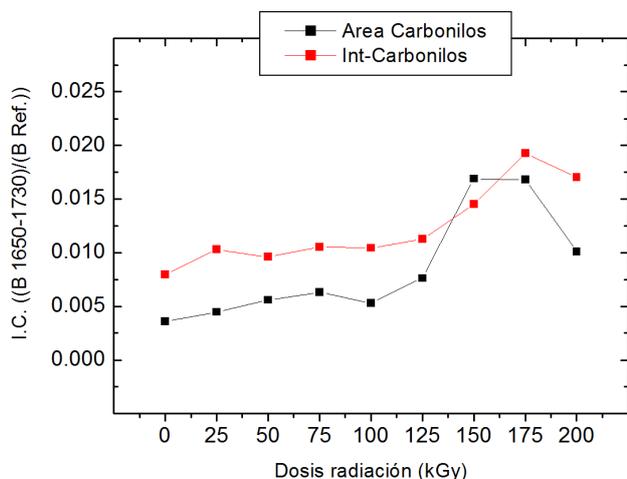


Figura III-48 Valores de cristalinidad mediante DSC y FTIR. Muestra Ref. Pdo. 119474.

Indice de CARBONILOS

MEDIDAS FTIR



MEDIDAS ATR

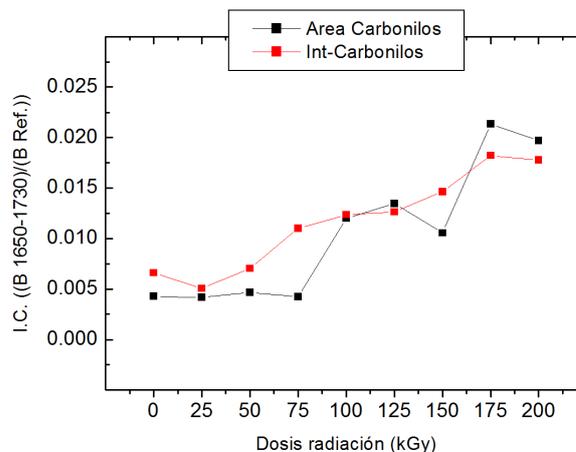


Figura III-49 Índices de Carbonilos por área y por intensidad de pico sobre la Ref. Pdo. 119474 con todas dosis de radiación.

La Figura III-49 nos indica que:

- ✓ A medida que aumenta la dosificación aumenta el índice de carbonilos, sobre todo con altas dosificaciones, a partir de 125 KGy, en los picos 1719 cm^{-1} . Donde se produce la degradación y predomina la fragmentación del polímero frente a la reticulación.
- ✓ Con las medidas de ATR se pueden observar la coincidencia de comportamiento con los fenómenos observados en modo FTIR, por tanto se confirman los resultados. Se empiezan a notar la presencia de grupos carbonilos a partir de 75 kGy.

III-13 Caracterización del efecto barrera.

La muestra Ref. Pdo. 119474 es un filme multicapa con tres tipos de polietileno LLDPE, LDPE y HDPE, cada uno de ellos con propiedades barrera diferentes, si bien no muy alejadas entre sí. La aplicación industrial para la que ha sido diseñada la muestra es el film retráctil de agrupación, para la que no hay requisitos de mercado de barrera a gases, sin embargo es una estructura común en otras aplicaciones de esta propiedad. (15, 16)

III-13.1 Permeación de oxígeno.

Los valores de permeabilidad indicados en la Figura III-50 para la muestra sin irradiar son del mismo orden o incluso menores que los reportados para un polietileno de baja densidad con el mismo espesor (31). En la Figura III-50 se puede apreciar que con el aumento de la radiación la mezcla de polímeros que conforman la muestra presenta valores más bajos de permeación, es decir, tiene algo más barrera a la transferencia oxígeno, manteniendo e incluso mejorando algo el carácter de barrera del polímero. Sin embargo, la variación no es suficiente para ser algo diferenciador en una aplicación industrial. (16). Este ligero cambio de permeabilidad coincide con el cambio en distribución de tamaños de cristales o zonas amorfas/cristalinas.

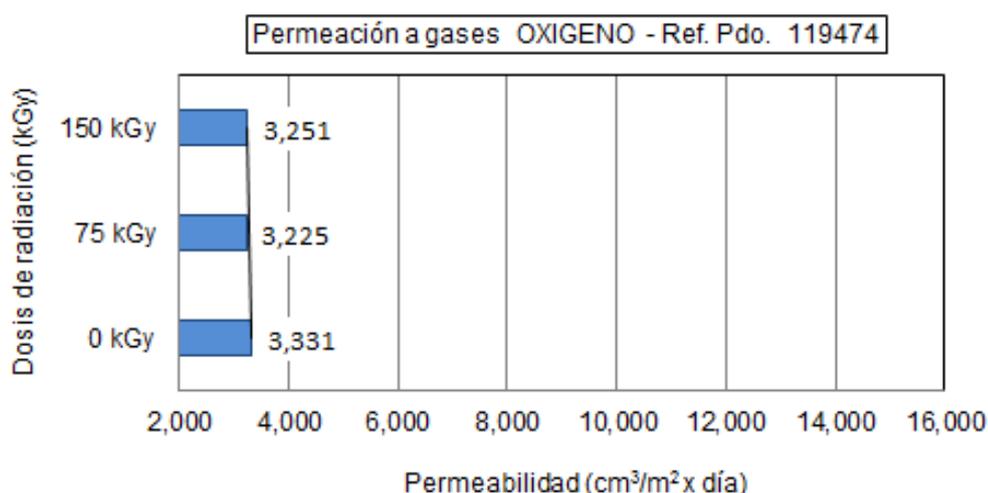


Figura III-50 Variación de la propiedad de permeabilidad al oxígeno de la muestra de Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación. Muestra 50 micras.

III-14 Caracterización de propiedades ópticas.

La elección de diferentes tipos de polietileno, especialmente la introducción de LLDPE, tiene por objetivo incrementar las propiedades ópticas, fundamentalmente en aumentar la transparencia, especialmente aquellas materias poliméricas fabricadas con catalizadores metalocénicos. Si comparamos con la muestra Ref. 314 deberíamos de esperar un incremento en propiedades sin pérdida de propiedades ópticas.

Determinación de transmisión total (transparencia).

La representación gráfica de los valores de transmisión total se muestra en la Figura III-51. A partir de las primeras dosis de radiación se aprecia una pequeña mejora en la transparencia, que se mantiene constante en todas las dosis de radiación (32, 33). La ligera mejoría en la transmisión global de luz (TGL) se puede atribuir a la disminución de cristalinidad y a sus menores tamaños de cristales, es decir menores temperaturas de fusión.

Determinación de turbidez.

En la Figura III-52 se puede apreciar que, al igual que la transparencia, la variación de la turbidez es escasa en porcentaje, por lo que podemos decir que no se aprecia variación significativa con la dosis de radiación aplicada. Está relacionado tanto con la cristalización del film como con la superficie de la misma.

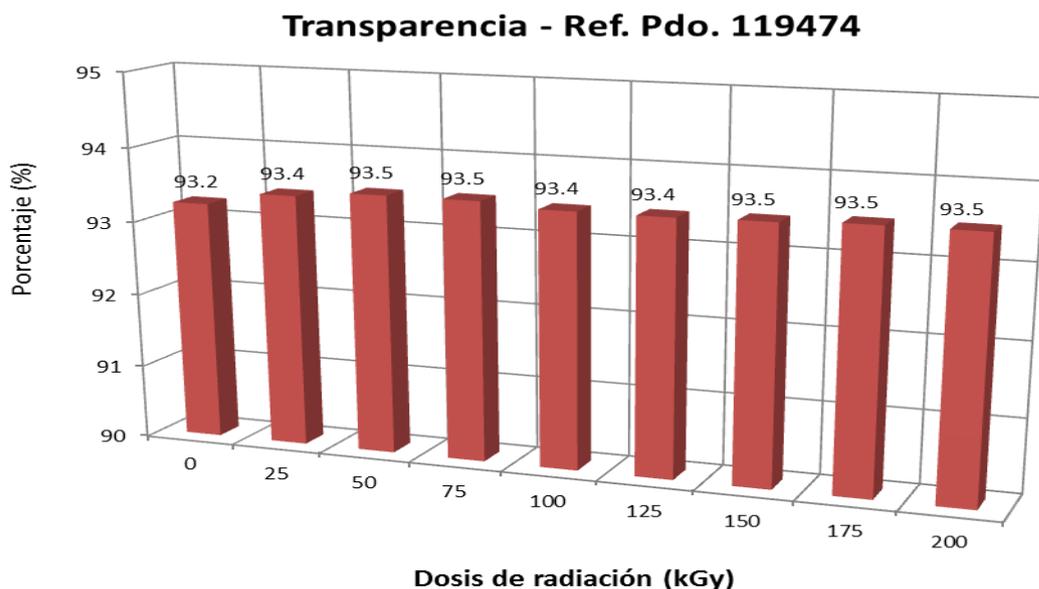


Figura III-51 Variación de la transparencia de la muestra Ref. Pdo. 119474 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 0.1 %.

Turbidez - Ref. Pdo. 119474

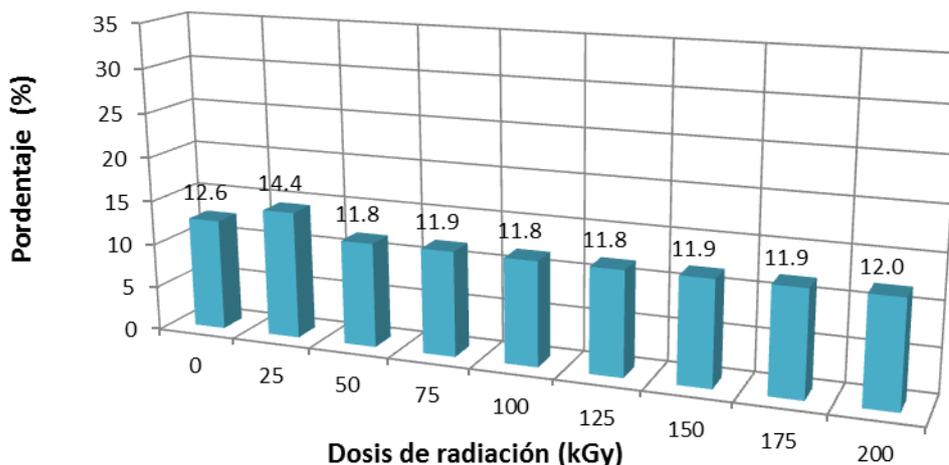


Figura III-52 Variación de la turbidez de la muestra Ref. Pdo. 119474 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 0.4 %.

Determinación de la claridad.

La claridad esta relaciona con la cristalinidad y en especial con el tamaño de cristales. El hecho de que se dé un ligero aumento en la claridad, Figura III-53, se justifica con la disminución en la cristalinidad y tamaños de cristal, de acuerdo a lo mostrado en la Figura III-48.

Claridad - Ref. Pdo. 119474

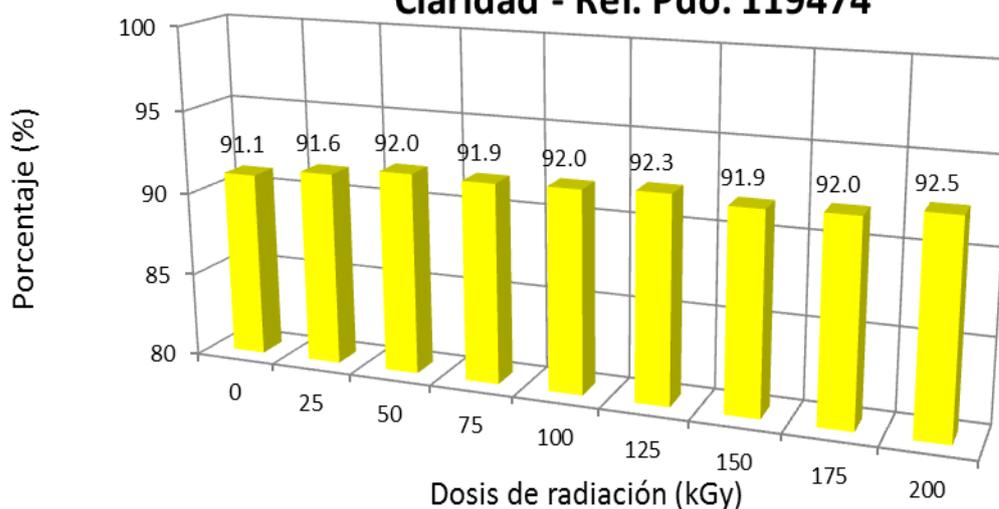


Figura III-53 Variación de la claridad de la muestra Ref. Pdo. 119474 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 0.4 %.

Determinación de brillo.

La medida inicial del brillo en ángulo de 60°, indicó que la muestra es de alto brillo, y su medición se debe efectuar con ángulo de 20°.

En la Figura III-54 se aprecia que con el aumento de la dosis de radiación el brillo disminuye en términos generales, hasta llegar a alta dosificación de 200 kGy, donde el valor de brillo aumenta drásticamente.

Especificando se puede indicar que en dosificaciones comprendidas entre 25-125 KGy, se comienza la formación de entrecruzamiento, como se ha indicado en el aumento de gel a partir de 25 kGy, que disminuyen el brillo, esto puede ser debido por una parte a un cambio de las cadenas de los polímeros que den lugar a un cambio de rugosidad sobre la superficie del film, o bien que el aumento de dosis en este intervalo con el incremento de temperatura que supone incida sobre los núcleos de cristales, aumentado el tamaño de cristales con ello la cristalinidad, disminuyendo así la transmisión luminosa, aumentando la turbidez y disminuyendo el brillo. Pero a altas dosificaciones 150-200 KGy, hay degradación que puede conllevar reducción de zona cristalina y aumento de Brillo.

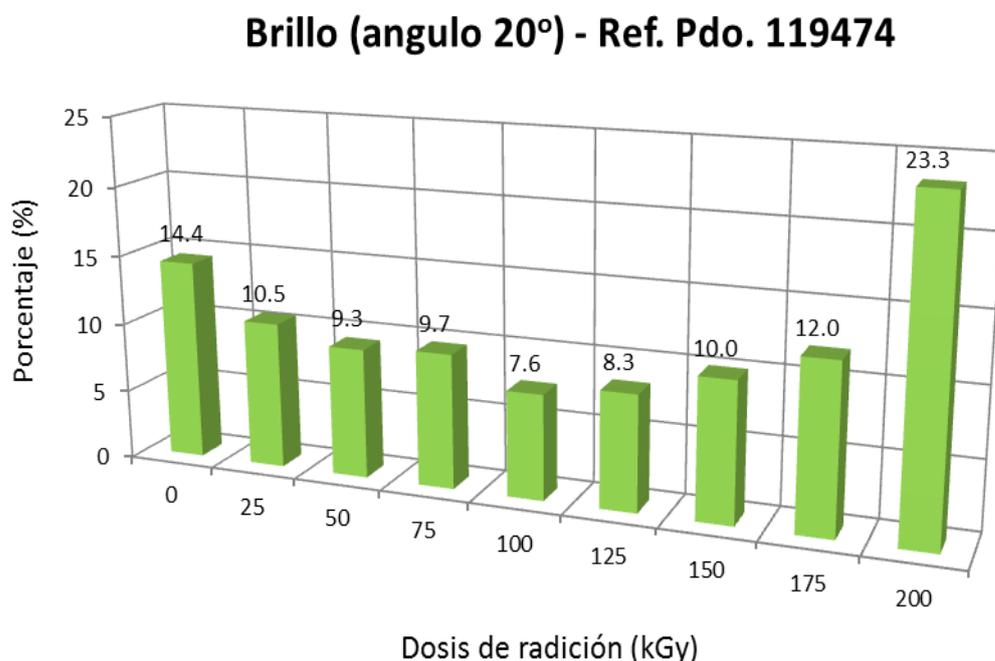


Figura III-54 - Variación del brillo (ángulo de 20°) de la muestra Ref. Pdo. 119474 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 1.4 %.

III-15 Propiedades mecánicas.

Recordar que el material Ref. Pdo. 119474 está formado por tres capas, donde la primera y tercera están formadas por LDPE y LLDPE junto con aditivos, y la central está formada por LDPE y HDPE. La combinación de estos materiales afectará a las propiedades mecánicas como consecuencia de la diferente respuesta de cada tipo de material a cristalizar y orientarse en la dirección de la máquina o dirección transversal en el proceso de extrusión y soplado (34, 35). Adicionalmente, la influencia de la irradiación se relacionará con el grado de cristalización y orientación.

La Figura III-55 muestra un ejemplo de las curvas esfuerzo-deformación que se obtienen en los ensayos de tracción para la muestra Ref. Pdo. 119474. Se evidencia un comportamiento en las formas de las curvas claramente diferentes en DM y DT.

En dirección máquina se observa que en el punto de fluencia la curvas son “suaves”, es decir la orientación de las cadenas de la estructura están orientadas en el sentido del esfuerzo aplicado, por lo que las curvas una vez superado el esfuerzo de fluencia mantienen el valor del esfuerzo hasta alcanzar la máxima deformación natural para posteriormente aumentar el valor del esfuerzo hasta alcanzar la rotura de la muestra. (36, 37)

Por otra parte, en la dirección transversal, se observa que las curvas en el punto de fluencia tienen un cambio contundente ya que las cadenas del polímero están dispuestas en sentido perpendicular al esfuerzo aplicado. Al estirar la probeta, las cadenas tienen que orientarse en la dirección de estirado, se produce la formación de estrechamiento o cuello, propagación del cuello y posterior endurecimiento por deformación hasta alcanzar la rotura de la muestra. Este tipo de deformación es conocido como proceso de estirado en frío. Por tanto, se puede afirmar, como en la muestra de referencia, que en el proceso de extrusión y soplado, las cadenas poliméricas del film se orientan en dirección del flujo de máquina.

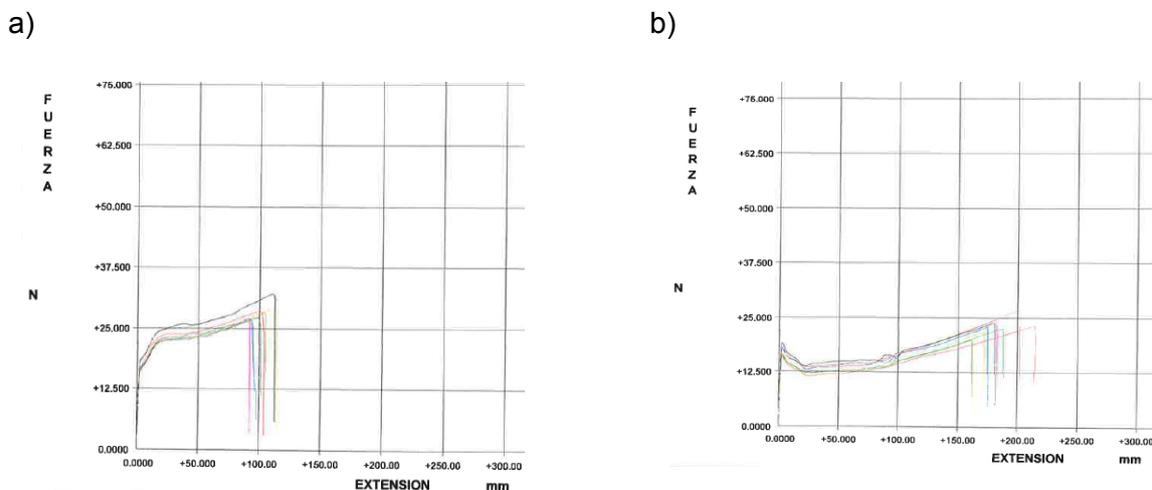


Figura III-55 Representación de la fuerza (N) frente a la extensión (ΔL) en mm del ensayo de tracción de la muestra Ref. Pdo. 119474. a) Dirección máquina. b) Dirección transversal.

III-15.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

En la Figura III-56 se representan los valores del esfuerzo en el punto de fluencia (σ_y) calculados de la Figura III-55, en la dirección máquina y transversal, para las diferentes dosis de radiación. Los valores en DM son siempre superiores a la DT, resultado que es el esperado debido a la orientación preferencial introducida durante el proceso de fabricación en DM. Sin embargo, el efecto de la radiación y por tanto del entrecruzamiento y variaciones de cristalinidad no se manifiestan claramente en los datos del gráfico. El aumento de contenido en gel desde bajas dosis debería mostrar un aumento de σ_y pero como la fracción cristalina tiende a disminuir ligeramente los efectos se compensan.

En la Figura III-56, La rigidez del material claramente decrece en DM y se mantiene en DT. En general, el esfuerzo en el punto de fluencia depende de la cristalinidad de la muestra y en menor medida de los tamaños de cristales. Como se ha discutido previamente en la Figura III-37 hay un cambio importante en las poblaciones de cristales y especialmente los más afectados son los que funden a más alta temperatura, por lo que no es de extrañar que aunque la variación en f_c no es importante si repercute en las propiedades mecánicas. Estos cambios afectan en mayor medida a la DM, la de mayor orientación que a la DT.

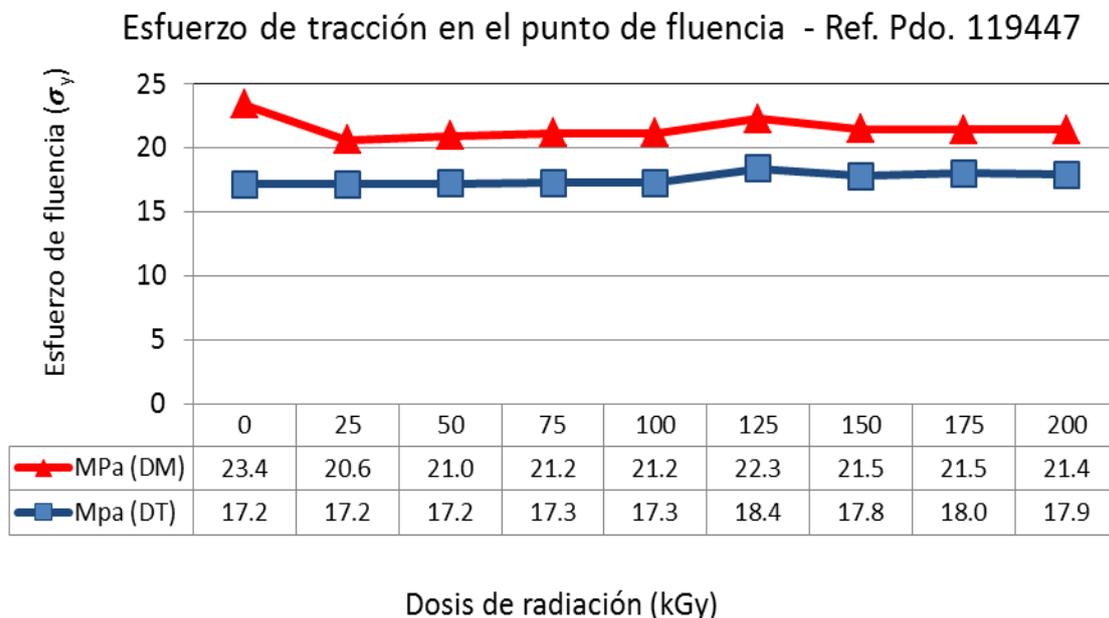


Figura III-56 Gráfica de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia para la muestra Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 0.7 MPa en dirección máquina, y radiación. ± 0.9 MPa en dirección transversal.

III-15.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.

El efecto de la dirección de estirado en el esfuerzo máximo en rotura se muestra en la Figura III-57.

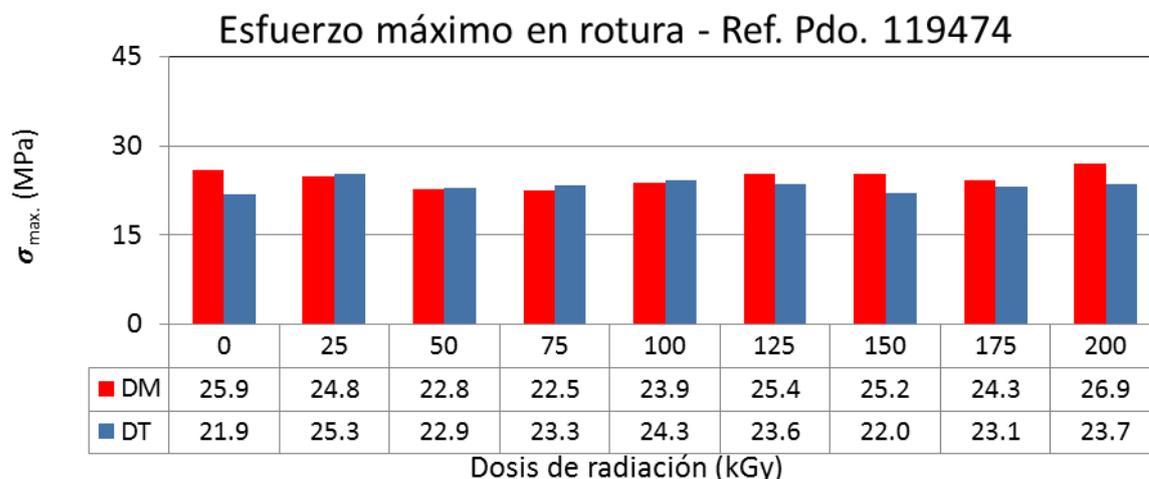


Figura III-57 Variación del esfuerzo máximo a la rotura, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido ± 1.4 MPa en DM, y ± 1.3 MPa en DT.

Como se puede apreciar, la resistencia a la rotura aumenta ligeramente con la dosis de radiación recibida en dirección máquina, mientras que prácticamente no varía en dirección transversal. En dirección máquina, las cadenas estaban inicialmente, parcialmente orientadas por lo que se necesita mayor fuerza para deformar la muestra, que junto con la reticulación producida por la radiación hace que se necesite un mayor esfuerzo para alcanzar la rotura de la muestra.

III-15.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).

A) Carga constante.

En la Figura III-58, la elongación a carga constante se comporta de forma parecida en ambas direcciones. Aumentan a dosificaciones bajas, entre 25-75 kGy, pero a partir de 100 kGy empieza a disminuir hasta llegar a la dosificación de 175 kGy que se obtiene el máximo en ambas direcciones para luego bajar a 200 kGy. Esto es debido a que el LLDPE al disponer de cadenas lineales es muy elástico y con la radiación se produce la reticulación entre las cadenas lineales que hacen que resistan el estiramiento y la fluencia aumente, pero a medida que aumenta la dosificación se van generando escisiones de las cadenas que hacen que el estiramiento disminuya.

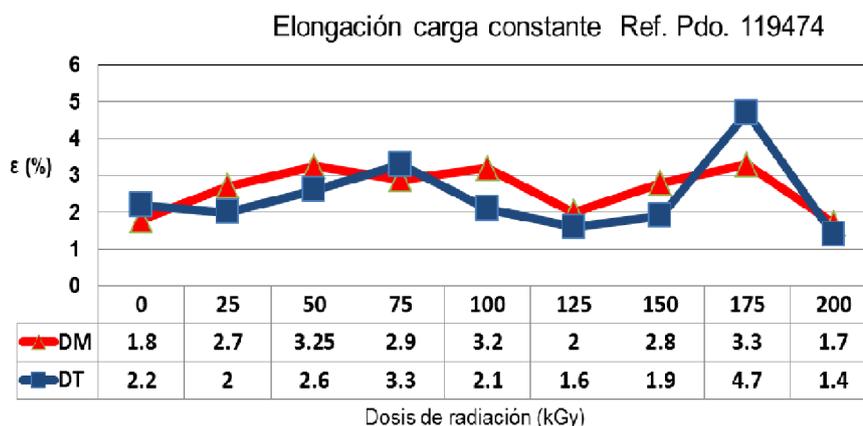


Figura III-58 Variación de la elongación a carga constante de la muestra Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 0.6\%$ en DM y $\pm 0.9\%$ en DT.

B) Carga no constante.

La elongación en carga variable observada en los filmes de partida es menor en dirección máquina que en dirección transversal (Figura III-.59) debido a la orientación inicial de las cadenas en la dirección máquina. Las poliolefinas, dependiendo de su estructura y peso molecular son capaces de deformarse hasta una relación natural de estirado máxima (longitud final/longitud inicial), por lo que los polímeros orientados alcanzan antes el punto de rotura que los polímeros que no han sido deformados previamente (38, 39).

Las muestras irradiadas en general muestran una disminución de los valores de elongación máxima para cada dirección de medida. Esto es debido a que el LDPE y LLDPE dan elasticidad al film en mayor medida que el HDPE y con la radiación se produce la reticulación, con mayor formación de enlaces covalentes que hacen conglomerados o redes de cadenas poliméricas que hace que se resistan al estiramiento.

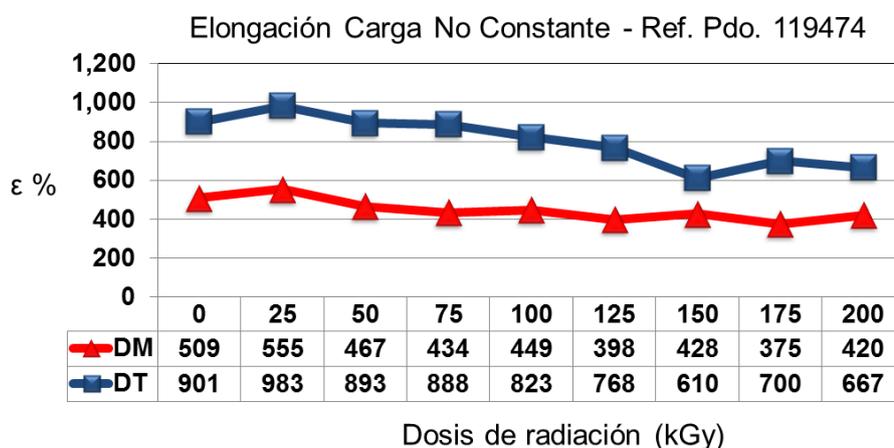


Figura III-59 Variación de la elongación a la rotura a carga no constante de la muestra Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 22 en DM y ± 33 en DT, en unidades del valor medido.

III-15.4 Ensayos de punzonado.

En la Figura III-60, la resistencia al punzonado aumenta ligeramente a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a 150 KGy debido al incremento de reacciones de entrecruzamiento. En general los valores de resistencia al punzonado son algo mayores que en la muestra Ref. 314, si bien la evolución con la dosis de radiación es similar.

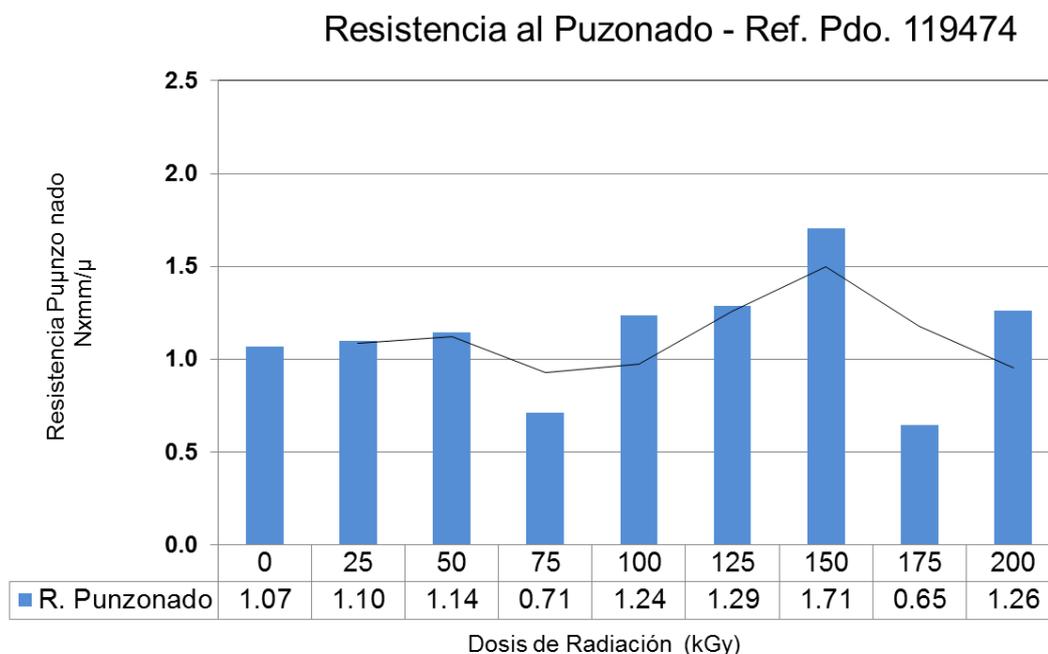


Figura III-60 Variación de la resistencia al punzonado de la muestra Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 0.78 N en fuerza y ± 0.51 mm (extensión).

III-15.5 Ensayos de impacto.

En la Figura III-61, la resistencia al Impacto aumenta a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a la máxima dosificación ensayada 200 KGy, respuesta que se atribuye al incremento del entrecruzamiento y a la variación de distribuciones de temperaturas de fusión que como se ha comentado previamente está asociada a una disminución de los tamaños de cristales a medida que aumenta la dosis de radiación ionizante.

Esta muestra presenta valores de resistencia a los impactos ligeramente inferiores a los de la Ref. 314, lo cual es de esperar debido a la presencia del HDPE y a la ligera mayor cristalinidad. La resistencia al impacto está íntimamente ligada a la presencia de la fase amorfa y al tamaño de cristales. La presencia de HDPE introduce cierta rigidez y un aumento de la cristalinidad, y cuanto más cristalino es el estado sólido del material, menor es su resistencia al impacto.

Resistencia al impacto- Ref. Pdo. 119474

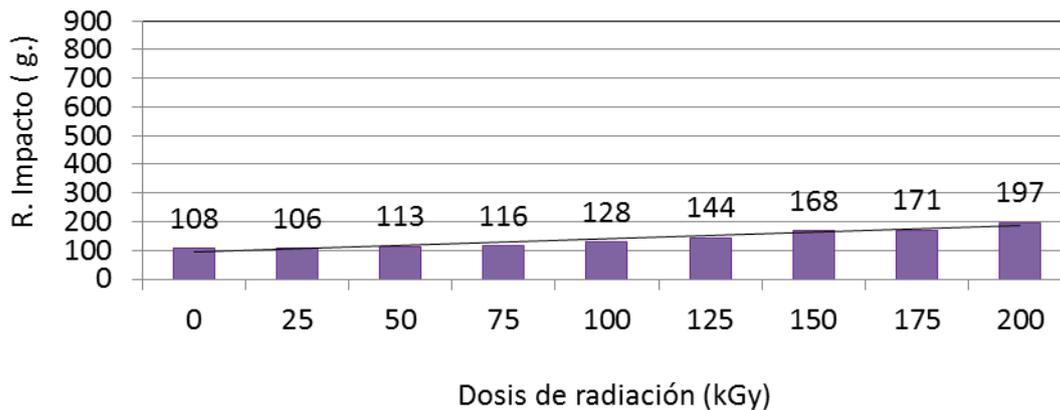


Figura III-61 Variación de la resistencia al impacto de la muestra Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación.

III-15.6 Ensayos de resistencia al rasgado.

La resistencia al rasgado es muy dependiente de las variables del procesado en la fabricación de la película, es decir depende de la relación de soplado, de la relación de estirado y de la altura de la línea de enfriamiento. La mayoría de los autores proponen el modelo de Keller-Machin (21). Este modelo propone la formación de núcleos lineales orientados en la dirección de estirado, que en el caso de una película tubular es principalmente en la dirección de la máquina siendo menor la orientación en dirección transversal. El grado de orientación depende del tipo de ramificaciones presentes.

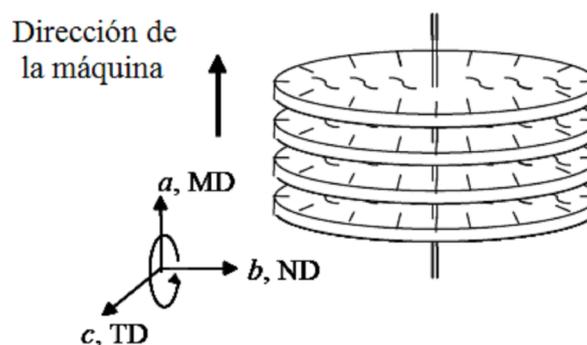


Figura III-62 Núcleos lineales orientados en la dirección de estirado. (Modelo de Keller-Machin)

Como se puede apreciar en la Figura III-63, la resistencia al rasgado de la muestra a estudio presenta dos comportamientos distintos en función de la orientación del polímero al realizar el ensayo.

Los resultados previos con diferentes tipos de PE indican que la resistencia al rasgado depende de la orientación de las cadenas y estas se orientaran de diferente manera según sea HDPE o LPE. En mezclas de PE la situación dependerá de que orientación predomine más (36).

La mezcla de polímeros LDPE+LLDPE presenta largas cadenas que quedan orientadas en el sentido del proceso, por tanto en este sentido que es el mismo de la dirección del desgarro, ofrecerá menos resistencia que cuando el desgarro se produce de forma perpendicular a la orientación las cadenas. (36)

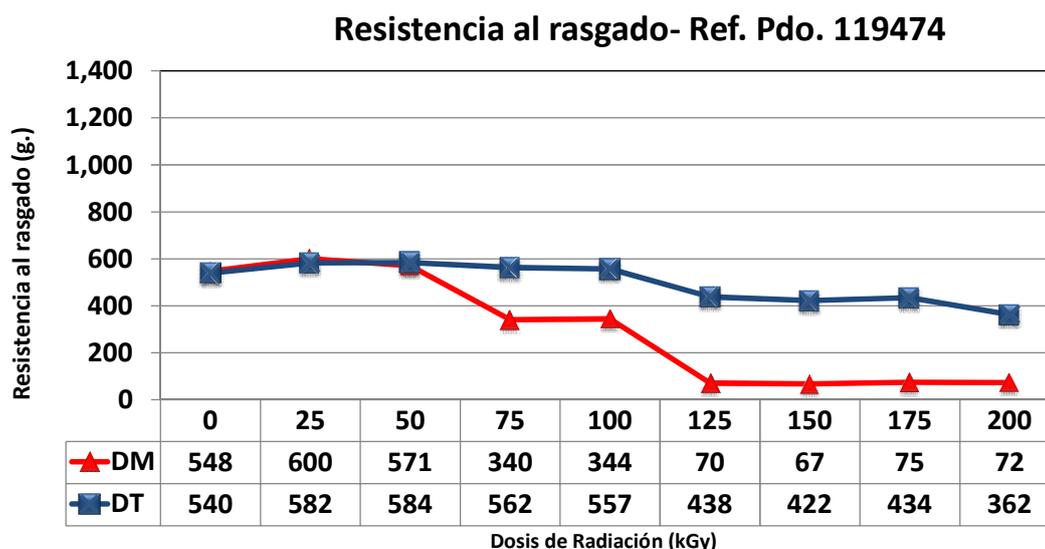


Figura III-63 Variación de la resistencia al rasgado, en DM y DT de la muestra Ref. Pdo. 119474 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 22 g (DM) y ± 16 g (DT).

La propensión al desgarro por efecto de la radiación es atribuible a un impedimento estérico, dependiente de la orientación de las cadenas. Cabe pensar que la máxima resistencia al rasgado en dirección transversal es a baja dosis de radiación de 75 KGy, debido que como se ha indicado a anteriores análisis la reticulación máxima se da sobre 150 KGy, sin embargo, la reticulación tiende a hacer aglomerados u ovillos, y en las primeras dosis el entrecruzamiento se da, pero no lo suficiente para que formase muchos ovillos y quedan cadenas largas que entrecruzadas ofrecen más resistencia en dirección perpendicular al rasgado. (36)

III-15.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.

Este ensayo ha sido realizado diferenciado las “caras tratadas y no tratadas” del film. Se considera el film con “cara tratada” cuando este ha sido sometido en el proceso de extrusión, y antes de bobinarse, a un tratamiento corona, que es una descarga eléctrica aplicada sobre el film con el objeto de modificar su tensión superficial, y en base a ello, poder someterse dicho

film a procesos de impresión por tintas o laminación a otros sustratos mediante adhesivos. Hay que señalar que el tratamiento corona va a aumentar el coeficiente de fricción dinámico, ya que sobre la superficie de film se crean rugosidades que desfavorecen el deslizamiento.

Como se puede apreciar en la Figura III-64, el coeficiente de fricción del material prácticamente se mantiene estable a todas las radiaciones aplicadas. Quizás se produce un pequeño aumento del coeficiente de fricción en el intervalo de 25 – 100 kGy, lo que quiere decir que con dosis bajas de radiación el material es algo menos deslizante, debido a que en ese rango de radiación, en el balance entre zonas amorfas y cristalinas prevalecen estas últimas debido a las reacciones de reticulación que aparecen en el polímero. Las dosis más altas, con mayor predominio de zonas amorfas, quizás motivado por las degradaciones o escisiones de cadena producidas, hacen que se vuelva a valores del coeficiente de fricción similares a cuando no se ha sometido el material a radiación.

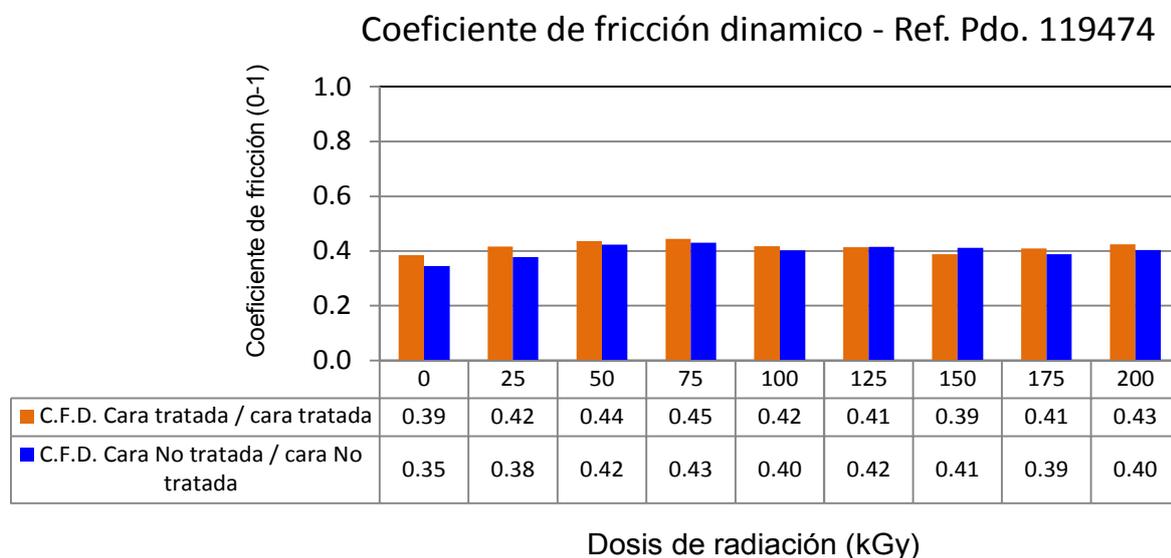


Figura III-64 Variación del coeficiente de fricción dinámico (índice de deslizamiento) entre caras de la muestra Ref. Pdo. 119447 en todas las dosis de radiación.

III-15.8 Soldabilidad.

La propiedad de resistencia del sellado, Figura III-65, aumenta paulatinamente con la temperatura de sellado y a diferencia de la muestra anterior, Ref 314, aumenta con el aumento de la dosis de radiación:

- ✓ Hasta un 120 % como máximo a 200 kGy a temperatura de 165° C, cuando el sellado se realiza con tiempo de 0,5 segundos.
- ✓ Hasta un 110 % como máximos a 200 kGy en temperaturas de 145-175° C, cuando el sellado se realiza con tiempo de 1 segundo.

Esto es debido a que se produce un cambio de cristalinidad, donde aumenta la fase amorfa de la mezcla predominante de LDPE+LLDPE, debido a la predominancia del proceso de reticulación en las cadenas de polímero irradiado (24).

Por tanto, se puede indicar que el polietileno presenta una estabilidad durante la radiación que le permite mostrar una excelente resistencia al calor, dando lugar a mejora de propiedades de sellado.

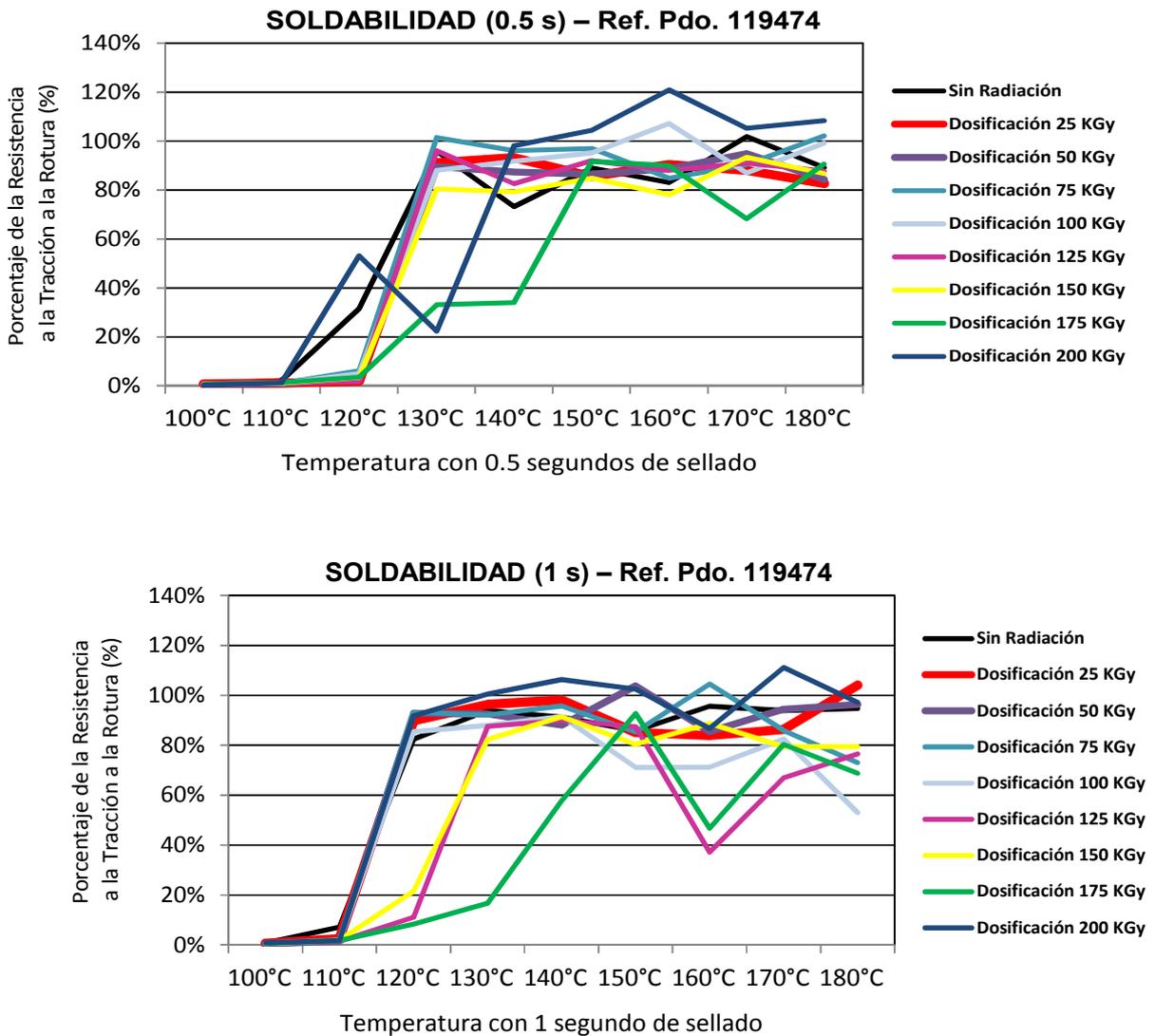


Figura III-65 SOLDABILIDAD Ref. Pdo. 119474 Resistencia de la soldadura, en ensayos de tracción a diferentes temperaturas de soldadura aplicando diferentes tiempos de sellado (0.5 s y 1 s) en todas las dosis de radiación.

III-16 Conclusiones globales de la muestra.

Tabla III-2 Conclusiones sobre los resultados de los ensayos realizados a la muestra Ref. Pdo. 119474.

Referencia muestra Ref. Pdo. 119474									
Propiedades	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
Caracterización molecular									
•Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	⇒	+	+	+	+	+	++	-	-
•Determinación del índice de fluidez	⇒	-	-	-	-	-	-	-	-
Caracterización térmica									
•Calorimetría diferencial de barrido	⇒	⇒	⇒	⇒	-	-	--	-	-
•Análisis termogravimétrico (TGA)	⇒	+	⇒	⇒*	⇒*	⇒*	⇒*	⇒*	⇒*
Caracterización estructural									
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Ind. Carbonilos	⇒	+	+	+	+	+	++	++	+
Caracterización del efecto barrera									
•Permeación a gases – oxígeno. Mayores valores menor barrera	⇒			+			+		
Caracterización de propiedades ópticas									
•Transparencia	⇒	⇒	⇒ +	⇒ +	⇒ +	⇒ +	⇒ +	⇒ +	⇒ +
•Brillo (20° y 60°)	⇒	-	-	-	--	-	-	--	++
•Claridad	⇒	⇒+	+	++	⇒+	+	⇒+	⇒+	+
•Neblina (Turbidez)	⇒	⇒+	⇒ -	⇒ -	⇒ -	⇒ -	⇒ -	⇒ -	⇒ -
Propiedades Mecánicas									
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DM)	⇒	-	-	-	-	⇒	-	-	-
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DT)	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	+	+	+	+
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DM)	⇒	⇒	-	-	-	⇒	⇒	-	+
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DT)	⇒	+	⇒	+	+	+	⇒	⇒+	⇒+

Referencia muestra Ref. Pdo. 119474									
Propiedades	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
•Ensayos de elongación - carga constante (DM)	⇒	⇒	+	+	+	⇒	+	+	⇒
•Ensayos de elongación - carga constante (DT)	⇒	-	+	++	-	--	-	++	--
•Ensayos de elongación - carga no constante (DM)	⇒	--	-	-	-	-	--	-	-
•Ensayos de elongación - carga no constante (DT)	⇒	+	⇒	⇒	⇒	-	--	-	-
•Ensayos de punzonado	⇒	⇒	⇒	⇒	+	+	++	-	+
•Ensayos de impacto	⇒	⇒	⇒	+	+	+	++	++	++
•Resistencia rasgado (DM)	⇒	+	+	-	-	--	--	--	--
•Resistencia rasgado (DT)	⇒	⇒+	⇒+	⇒+	⇒+	⇒-	⇒-	⇒-	-
•Soldabilidad	⇒	+	+	+	++	+	+	+	++
Propiedades eléctricas y térmicas									
•Resistividad superficial específica	No se realizan los ensayos sobre esta muestra debido a que no son necesarias a la aplicación industrial.								
•Conductividad térmica									
•Capacidad calorífica									

•Idoneidad de la muestra con la aplicación industrial en función de la dosis de radiación.

La aplicación es la de film retráctil de agrupación, donde las propiedades de rasgado, punzonado y resistencia a la tracción son importantes.

Encontrándose a que la dosis de 100 kGy se mejora la propiedad de punzonado, e incluso con menos dosis 75 kGy. Estas propiedades también mejoran a 150 kGy, pero hay que tener cuidado ya que a esta dosificación se empieza a detectar índices de carbonilos que indican degradación. A 75 kGy también mejora la resistencia a carga constante y la propiedad óptica de claridad.

Una propiedad importante es el rasgado que se ve reforzado a bajas dosis de radiación, entre 25 y 50 kGy.

En cambio, la soldabilidad de la muestra se ve favorecida a 100 kGy.

Bajo estas premisas se puede concluir que la radiación idónea para la aplicación industrial está a bajas dosis 25-50 kGy, ya que a dosis de 100 y 150 kGy se mejoran muchas propiedades, pero se empeora el rasgado y es fundamental para la aplicación industrial que se ha diseñado.

MUESTRA Ref. Pdo.806447.

La muestra Ref. Pdo 806447 está formado por 3 capas, según se ha detallado en el capítulo 2. Las capas externas, A y C tienen en su composición LLDPE que contiene como comonomero 1-octeno, LDPE, aditivos antibloqueo y antideslizante, un aditivo fluorelastómero de ayuda al procesado. La capa central B está formada por mLLDPE que contiene como co-monómero 1-hexeno, HDPE, y un aditivo deslizando.

La diferencia principal entre los diferentes LLDPE es el tipo de catalizador utilizado en su síntesis Ziegler-Natta o tipo metalocénico (z-LLDPE y m-LLDPE, respectivamente) y el tipo de co-monómero utilizado, 1-octeno o 1-hexeno, con lo cual la longitud de las cadenas laterales son diferentes y su repercusión en las propiedades mecánicas puede ser importante. La principal diferencia entre el z-LLDPE y m-LLDPE radica en la distribución de pesos moleculares e incorporación de comonomero en las cadenas. En el caso del z-LLDPE la distribución de pesos moleculares es más ancha y el co-monómero se introduce principalmente en las cadenas de bajo peso molecular. En el caso del m-LLDPE, la distribución de pesos moleculares es más estrecha y el comonomero se introduce homogéneamente en todas las cadenas. Esto hace que el m-LLDPE tenga una distribución más estrecha de tamaños de cristales que funden a menores temperaturas de fusión que las de un z-LLDPE. (40, 42)

A pesar de su regularidad y simplicidad estructural, la presencia de ramificaciones largas de 6 átomos de carbono y butílicas proporciona al LDPE un menor grado de cristalinidad (50-70 %), que el que presenta el HDPE (70-925 %), lo que le hace más blando y flexible. Las ramas laterales se consideran defectos que son excluidos del cristal en crecimiento y por tanto comenzará la formación de un nuevo núcleo (6, 43). Los cristales de este tipo de PE son de menos tamaño que los de HDPE (30). Por tanto, teniendo en cuenta que la estructura del LDPE posee la menor cristalinidad por la presencia de ramificaciones de cadena larga y elevada frecuencia, comparado con el LLDPE y todavía con grado más acusado si lo comparamos con el HDPE, se denota un orden decreciente de existencia de zona amorfas con respecto a cristalinas en los grados de LDPE, seguidos de LLDPE, mLLDPE y finalmente los de HDPE. (6)

III-17 Caracterización molecular.**III-17.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.**

En la Figura III-66 se puede observar que desde bajas dosis de radiación se producen significativas variaciones de la estructura molecular. Por encima de 25 kGy, las cadenas moleculares se entrecruzan generando zonas ordenadas en las que existe una cierta similitud

mutua (con fuertes interacciones moleculares) y a zonas desordenadas, en las que, por no existir esta similitud, estas interacciones son más reducidas. Las zonas en las que las moléculas quedan orientadas paralelamente son cristalinas, mientras que las que no disponen de un ordenamiento definido, se comportan como amorfas.

Con la radiación se genera una mayor temperatura, que junto con la generación de radicales se va produciendo un *cross-linking* sobre las zonas amorfas de la muestra, hasta llegar a un máximo a 150 KGy, para después predominar la escisión de cadenas con la consiguiente degradación del polímero (2, 3). Algo a mencionar es que en todo el rango de dosificación no se aprecia cambios significativos de color, que permite descartar la generación de procesos de oxidación térmica.

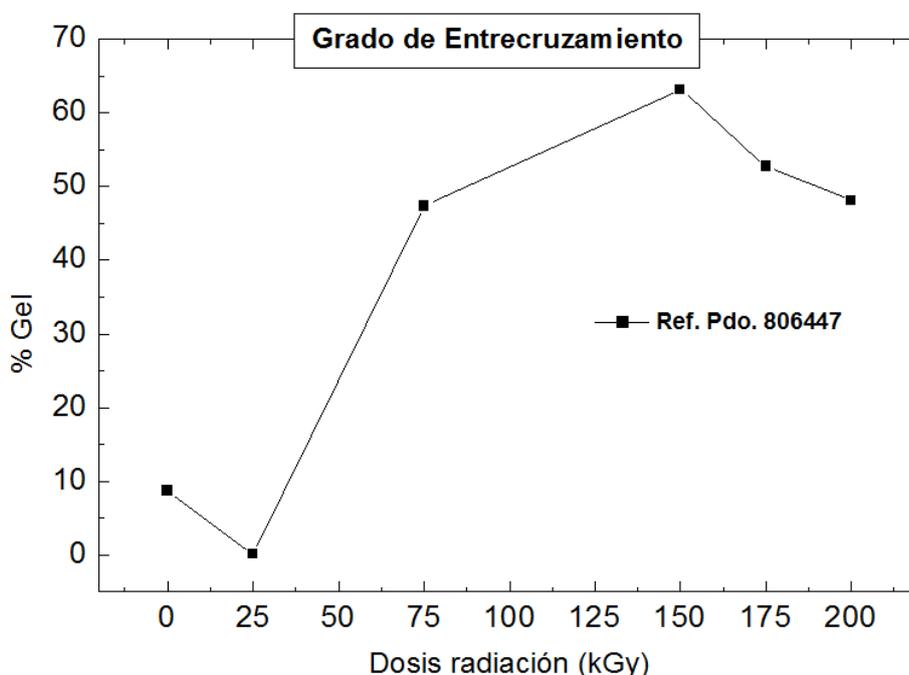


Figura III-66 Grado de Entrecruzamiento de la muestra Ref. Pdo.806447 con todas las dosis de radiación.

III-17.2 Determinación del índice de fluidez.

Como se puede apreciar en la Figura III-67, con la aplicación de radiación no se aprecia valor de índice de fluidez, debido al entrecruzamiento producido.

El polímero sin irradiar presenta mayor fluidez, las cadenas poliméricas no irradiadas tienen mayor movimiento, respondiendo elásticamente a la fuerza que le realiza el peso en el ensayo de fluidez. A modo comparativo, esta muestra sin irradiar presenta mayor fluidez que el material de Ref. 314 basado únicamente en LDPE. Con la radiación suele aumentar el peso molecular y esto influye en la fluidez del material. (2, 27).

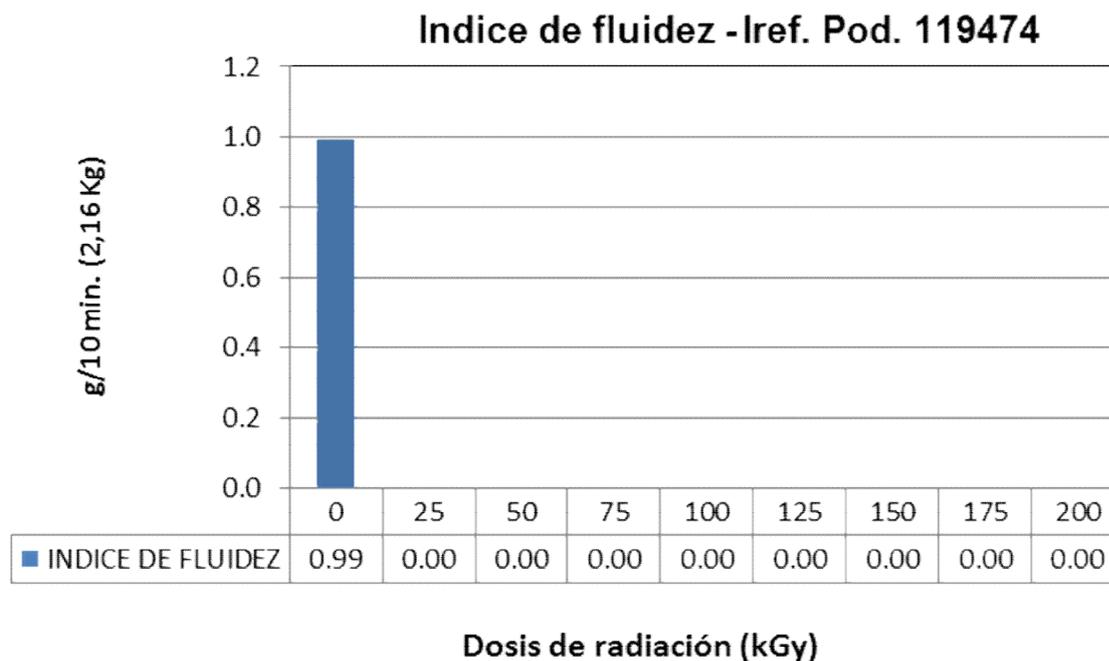


Figura III-67 Variación del índice de fluidez de la muestra Ref. Pdo. 806447 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 0.01 g/10 min (2.16 kg).

III-18 Caracterización térmica.

III-18.1 Calorimetría diferencial de barrido.

En la Figura III-68 se muestran las curvas correspondientes al primer proceso de fusión del polímero Ref. Pdo. 806447 sin irradiar y a las diferentes dosis de radiación. La composición de la muestra se refleja en la figura con dos picos significativos en el intervalo entre 115°C-125°C, correspondiente al polímero de LDPE y otra zona 120°C-130°C, que contiene los picos correspondientes a LLDPE, mLLDPE y HDPE.

Las temperaturas de fusión tienden a disminuir de temperatura aunque cambian poco como consecuencia del aumento de puntos de entrecruzamiento que son excluidos de las zonas cristalinas, impidiendo el crecimiento de los cristales e inducen a la formación de más defectos. En el PE la incorporación de carbonos terciarios no favorece la escisión de cadenas. Aunque en este caso se trata de muestras muy finas en espesor. (44)

Al irradiar, la muestra se calienta, e influye en la distribución de cristales de la dosis 25 kGy. El pico de más alta temperatura se ensancha. Según va aumentando la dosis el pico de baja temperatura se mueve a temperatura más alta y el de alta se desplaza a menor temperatura. A partir de 125 kGy se detecta la aparición de unas endotermas a menor temperatura. Este cambio de comportamiento estará relacionado con los cambios estructurales que tienen lugar

durante el proceso de radiación. A bajas dosis probablemente no haya cambios y el polímero será estable. Al aumentar la dosis se produce la formación de radicales libres que conducen a una reticulación, reduciendo la movilidad, lo que justificaría la ligera disminución de la temperatura de fusión. Para las dosis de 150 KGy el polímero está entrecruzado un 65 %. Los procesos de entrecruzamiento disminuyen la movilidad molecular y la capacidad de cristalizar disminuyendo la temperatura de fusión. A partir de 150 kGy comienza el proceso de escisión, produciendo la formación de cristales de menos tamaño.

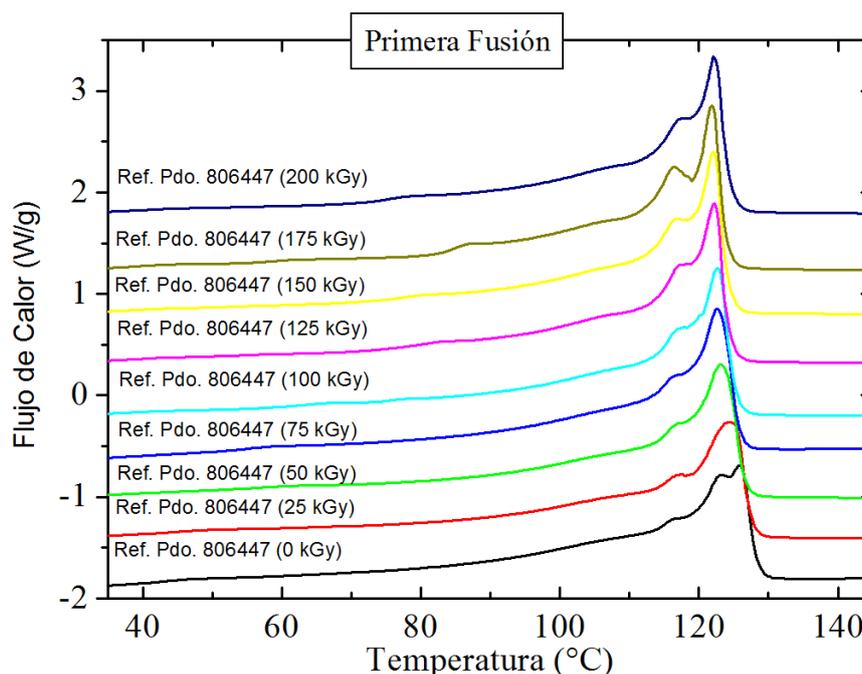


Figura III-68 Primera fusión de la muestra Ref. Pdo. 806447 a las dosis de radiación indicadas. Velocidad de calentamiento 10 °C/min.

Con objeto de estudiar los cambios producidos en el polímero y su repercusión en las transiciones térmicas se realiza el posterior enfriamiento de las muestras a 10 °C/min y el siguiente ciclo de calentamiento a la misma velocidad. El segundo proceso de fusión se muestra en la Figura III-69. Se evidencia un cambio importante en la forma de las curvas. Los diferentes tipos de cristalización se suavizan.

La dependencia de la temperatura de fusión tanto en la primera como en la segunda fusión después de la cristalización se muestra en la Figura III-70. Para la primera fusión se han representado 4 picos de fusión (puntos rellenos). En general los cambios en temperatura son pequeños, son mayores los cambios en las distribuciones de áreas de tamaños de cristal. En el segundo proceso de fusión solo se detectan dos transiciones. El pico de alta temperatura T_{m2F2} tiende a desplazarse a menores temperaturas, especialmente para las dosis más altas. Y el pico T_{m1F2} disminuye en temperatura e intensidad y a partir de 125 kGy comienza a

aparecer otro pico a temperaturas superiores. Estos cambios indican una reducción en el tamaño de cristal y en la movilidad de las cadenas de bajo peso molecular.

Finalmente, en la Figura III-70 en la parte superior se muestran los cuatro picos de cristalización asociados a los diferentes procesos de cristalización de las cadenas correspondientes a los diferentes tipos de PE existentes en esta muestra que dan lugar a la formación de diversos tamaños de cristales, cuyas curvas de cristalización se muestran en la Figura III-71.

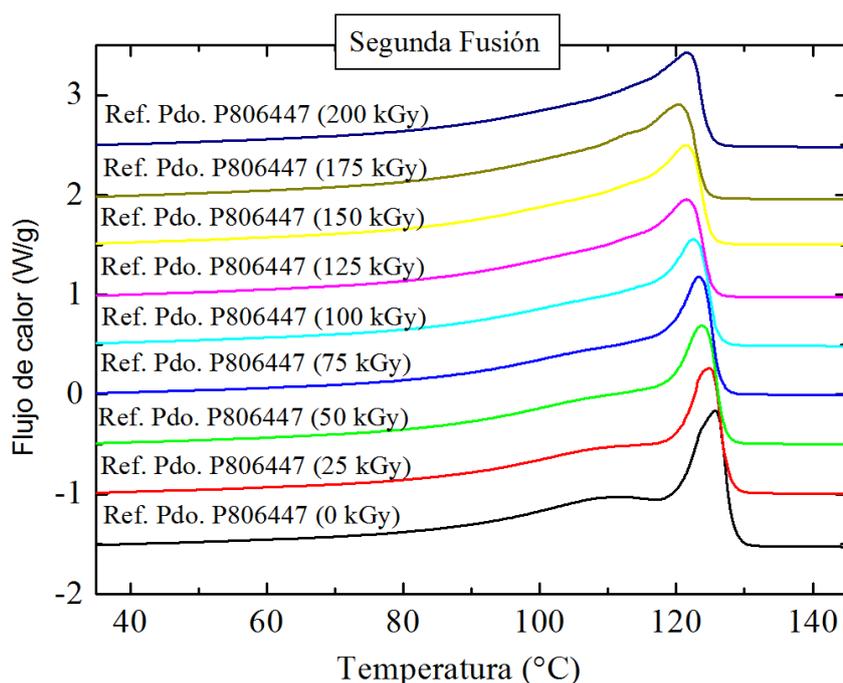


Figura III-69 Segunda fusión de la muestra Ref. Pdo. 806447 a las dosis de radiación indicadas.

En la Figura III-70, se observa que en las temperaturas (T_{m1F1} , T_{m2F1} y T_{m3F1}) de las endotermas obtenidas en la primera fusión cambian poco con la dosis de radiación, aspecto que se asocia al calentamiento de las muestras durante la radiación.

La segunda fusión, y sus temperaturas características T_{m1F2} y T_{m2F2} , indican una disminución de los tamaños de cristal, a partir de 100 kGy de radiación, debido a un menor peso molecular y mayores ramificaciones. Este comportamiento se manifiesta en la temperatura de cristalización. En la dosis entre 100 y 200 KGy hay un ligero cambio en la tendencia.

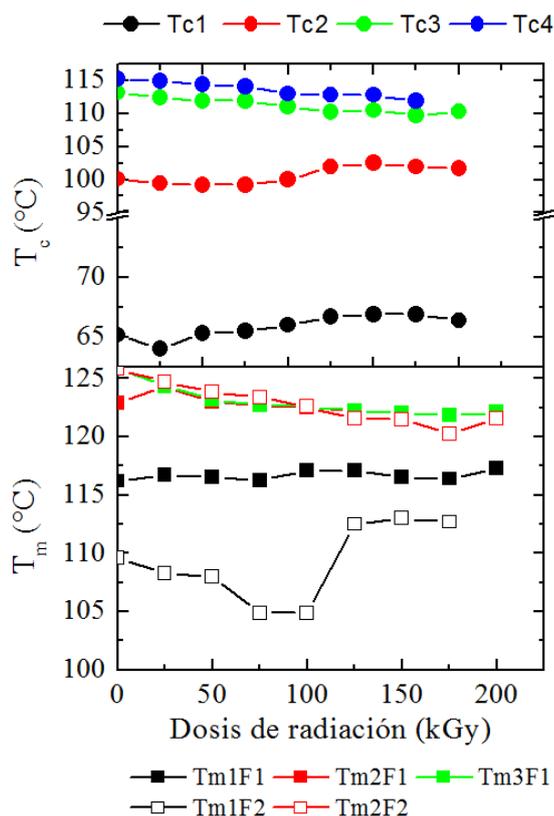


Figura III-70 Variación de la temperatura de cristalización (arriba) y fusión (abajo) para la muestra Ref. Pdo. 806447.

Finalmente, en la Figura III-71 se muestra el proceso de cristalización. La muestra sin irradiar presenta cuatro picos de cristalización, indicando la presencia de cadenas heterogéneas correspondientes a los diferentes tipos de PE que posteriormente funden (Figura III-69 la segunda fusión) dando pico de fusión con una amplia cola a baja temperatura características de los polímeros comprendidos en la muestra (LDPE, LLDPE, mLLDPE y HDPE).

Generalmente, las curvas de cristalización desde el fundido son más sensibles a poner de relieve los posibles cambios estructurales evidenciándose los cambios que han tenido lugar por efecto de la radiación: entrecruzamiento, y fragmentación de cadenas que afectan sensiblemente al pico de mayor temperatura de cristalización.

La Figura III-72 representa las temperaturas de cristalización y de fusión, en función del grado de entrecruzamiento. Tanto en T_c como en T_m se observa que las muestras con el mismo grado de contenido en gel tienen la misma temperatura de transición.

En general, se evidencia un mayor cambio en la forma de las curvas DSC que en la posición de los máximos.

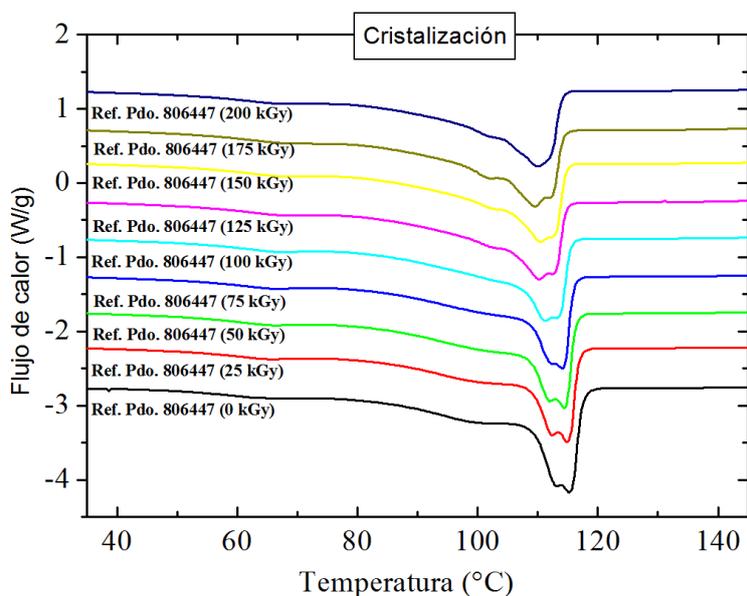


Figura III-71 Curvas de cristalización desde el fundido para la Ref. Pdo. 806447 a las dosis indicadas.

La determinación de la cristalinidad calculada del área bajo la curva desde temperatura ambiente a temperaturas superiores a la fusión se muestra en la Figura III-73. Los valores del grado de cristalinidad (f_c) determinados a partir del primer ciclo de calentamiento son ligeramente más altos que en el segundo barrido o en el proceso de enfriamiento. En las muestras irradiadas en la primera fusión la cristalinidad para la dosis de 25 kGy disminuye, en contra de lo que podríamos esperar, y para dosis más altas tiene una tendencia ligeramente positiva, excepto para la dosis de 200 kGy que disminuye ligeramente. La tendencia de los valores de la segunda fusión y enfriamiento desde el fundido muestran una diferente tendencia, donde se detecta una disminución de f_c a medida que aumenta la dosis de radiación, detectándose un cambio en el comportamiento a partir de 100- 125 kGy.

La segunda fusión indica una disminución de los tamaños de cristal debido a un menor peso molecular y movilidad menor. Este comportamiento se manifiesta en la distribución de tamaños de cristal. Entre dosis de 100 y 200 KGy hay unos ligeros cambios en la tendencia entre escisiones, entrecruzamientos y degradaciones.

Se concluye que a medida que aumenta la dosificación, disminuye muy ligeramente la cristalización.

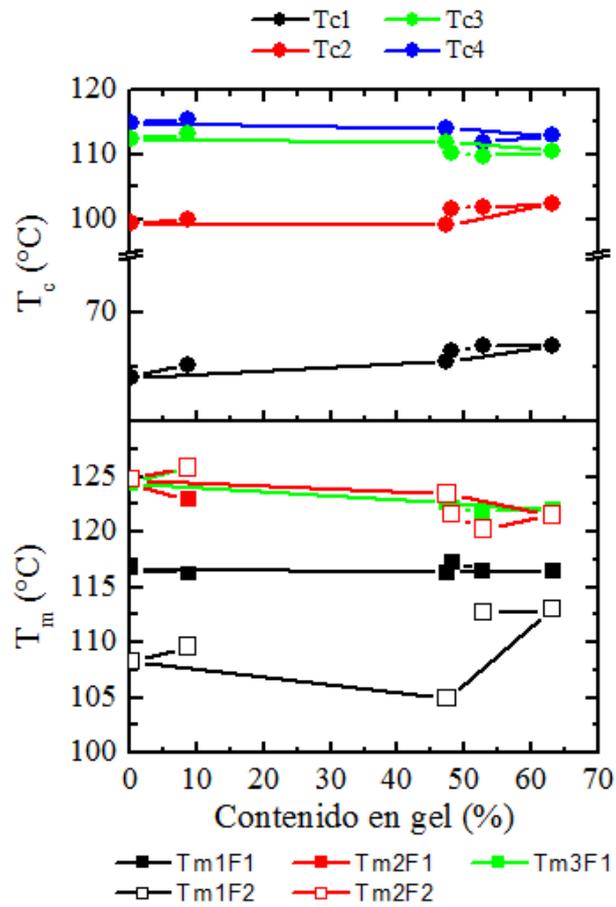


Figura III-72 Variación de las temperaturas de cristalización (arriba) y fusión (abajo) con el contenido en gel para la muestra Ref. Pdo. 806447. Velocidades de calentamiento / enfriamiento 10°C/min.

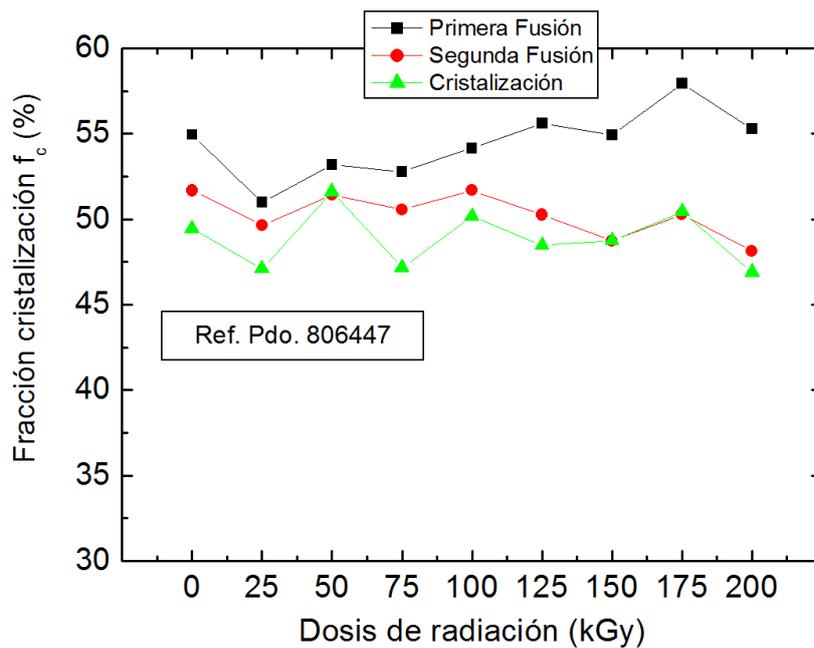


Figura III-73 Contenido en cristalinidad a partir del primero y segundo ciclo de calentamiento como del proceso de cristalización desde el fundido para la muestra Ref. Pdo. 806447.

III-18.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.

La Figura III-74 muestra las curvas de pérdida de peso y la derivada de pérdida de peso con la temperatura para la muestra Ref. Pdo 806447 irradiada, y la Figura III-75 las temperaturas, $T_{2\%}$, $T_{50\%}$ y T_{final} .

Al igual que en las muestras analizadas anteriormente, la muestra Ref. Pdo. 806447 sin irradiar se degrada en un solo paso y la temperatura de inicio ($T_{2\%}$), para la dosis 0 kGy toma un valor de 193 °C, valor considerablemente inferior a las muestras Ref 314 y Ref. 119474. A partir de ahí el proceso es auto catalítico y la degradación ocurre en un corto espacio de tiempo alcanzándose la $T_{50\%}$ a los 435 °C, la velocidad máxima de degradación (T_{max} de la derivada de la pérdida de peso) se produce a 440 °C y la T_{final} es de 472 °C.

La radiación por encima de 25 kGy, genera un aumento en la temperatura de inicio de la degradación como se evidencia en las Figura III-75. Además, a partir de 50 kGy en la derivada de pérdida de peso se aprecia una nueva etapa de degradación a temperaturas superiores, correspondiente a la pérdida de cadenas cortas de los polímeros que componen la muestra, como son los LLDPE y mLLDPE, presentes en mayor proporción en esta muestra respecto de los muestras analizadas anteriormente. La irradiación de 50 kGy y superior genera radicales libres que han dado lugar a recombinaciones y entrecruzamientos que hacen incrementar los pesos moleculares y hacen que se manifieste la degradación final a temperaturas más altas, a partir de 475-480 °C. Finalmente, la temperatura de degradación asciende a 485 °C lo que quiere decir que esta mezcla es muy estable con la radiación, al igual que en los anteriores casos analizados.

En la Figura III-75 se evidencia que el inicio de la degradación, $T_{2\%}$, se desplaza a temperaturas más altas alcanzándose un máximo para la dosis de 75 kGy para después mantenerse estable hasta radiaciones de 200 kGy. Esta primera degradación del polímero es atribuible a la pérdida de compuestos orgánicos volátiles de menor peso molecular que puede presentar la mezcla.

La velocidad máxima de degradación se mantiene constante con la dosis de radiación a partir de 50 kGy hasta altas dosis de radiación. Por otro lado, a partir de 75 kGy hasta 150 kGy se puede observar un nuevo pico de degradación a altas temperaturas que se asocia con la presencia de cadenas largas o entrecruzadas, debido que los radicales libres generados en inicialmente en la degradación han dado lugar a recombinaciones y entrecruzamientos que hacen a la mezcla con pesos moleculares mayores y se manifieste la degradación a temperaturas más altas, a partir de 500 °C.

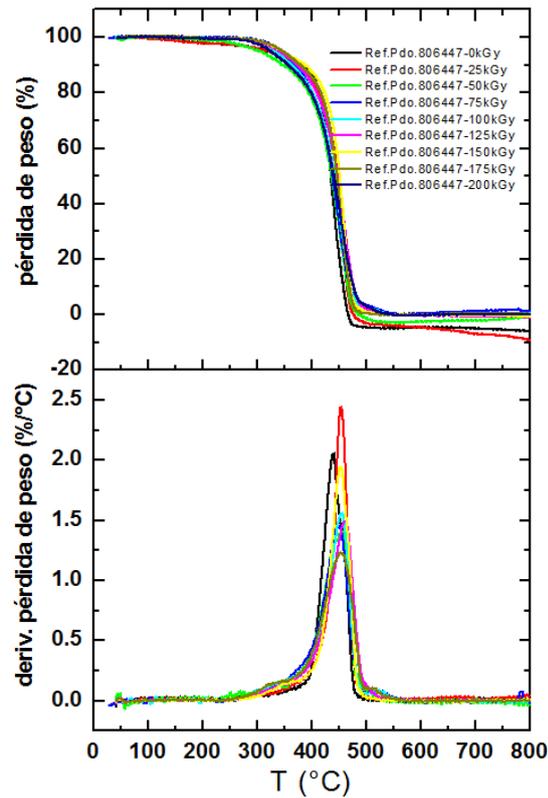


Figura III-74 Análisis TGA. Parte superior: pérdida de peso y parte inferior: derivada de la pérdida de peso con la temperatura. Muestra Ref. Pdo. 806447 a las dosis de radiación indicadas.

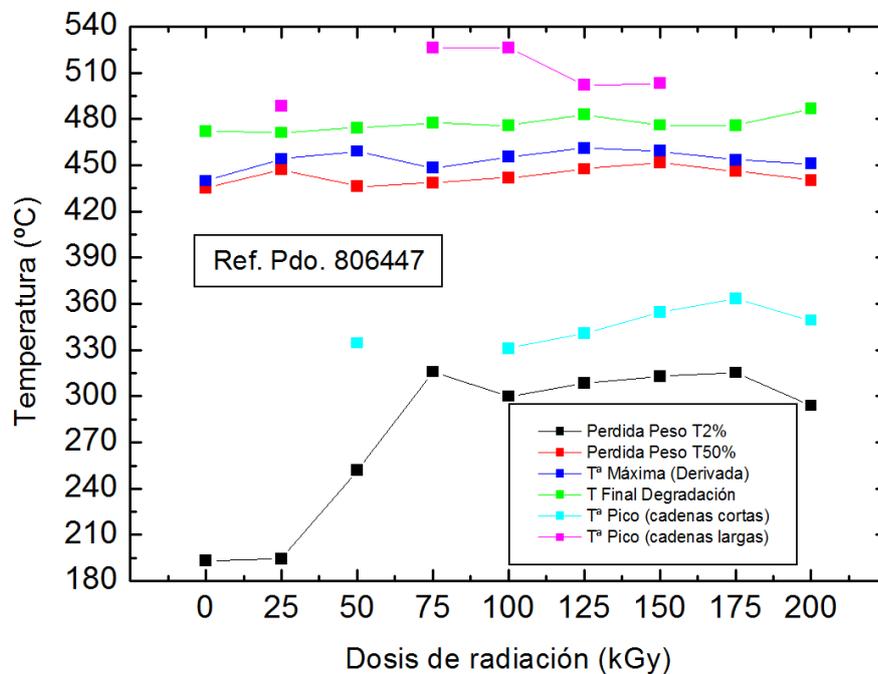


Figura III-75 Análisis TGA: Temperatura: de pérdida de peso al 2%, al 50 % y final de degradación térmica. Temperatura a la máxima velocidad de degradación y temperaturas de los picos correspondientes a cadenas cortas y a cadenas largas de la Ref. Pdo. 806447 con todas las dosis de radiación.

III-19 Caracterización estructural.

III-19.1 Espectroscopía infrarroja.

El espectro de la muestra Ref. Pdo. 806447, según Figura III-76, se puede dividir en tres zonas. En la comprendida entre 4000 y 2500 cm^{-1} , se manifiesta la ausencia de enlaces O-H, lo que nos indica la ausencia de degradación. Esta muestra se diferencia de la muestra de Ref. 314 en que en su composición tiene HDPE, LLDPE y mLLDPE; sin embargo estos polímeros están identificados en las mismas bandas del LDPE y por tanto el espectro es muy semejante.

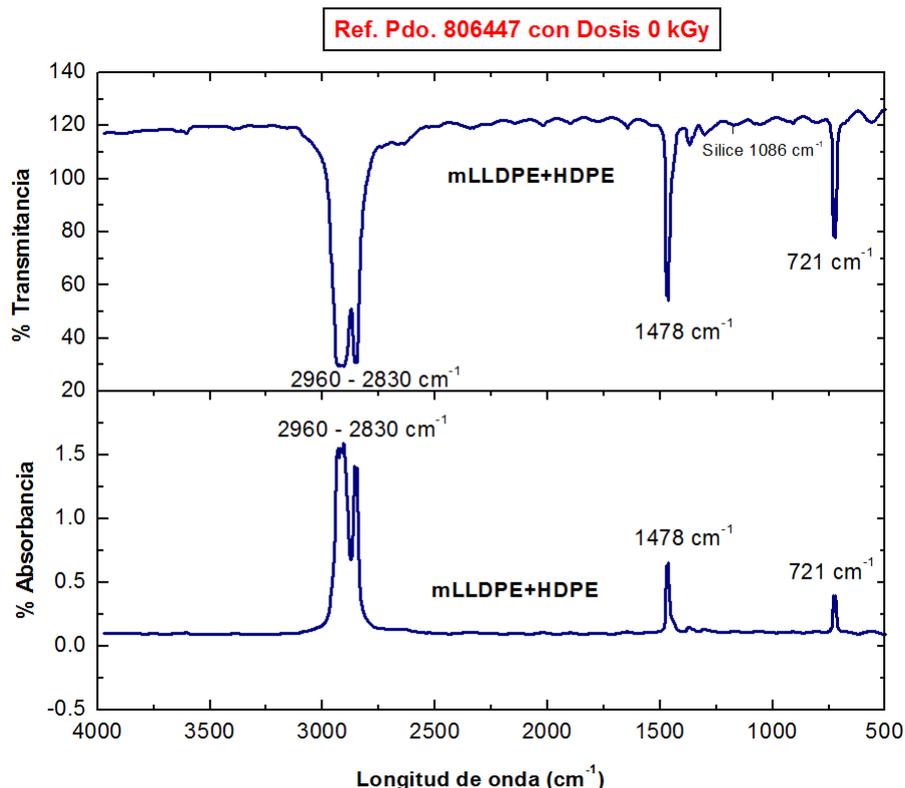


Figura III-76 Espectro de FTIR parte superior % transmitancia y parte inferior en % absorbancia para la muestra Ref. Pdo. 806447 sin irradiar.

En la Figura III-77, los espectros de FTIR-transmitancia, para la muestra Ref. Pdo. 806447, muestran que no se manifiestan cambios notables con las diferentes dosis de radiación. En el rango 1650-1750 cm^{-1} , apenas se detecta una pequeña banda que crece ligeramente con la dosis de radiación. La banda de 1650 cm^{-1} podría asociarse con la presencia de dobles enlaces, y la banda a 1723 cm^{-1} con la formación de grupos carbonilos.

La Figura III-78 muestra el espectro de FTIR-ATR para la muestra Ref. Pdo. 806447 con las diferentes dosis de radiación. El espectro es igual que el anterior pero está mejor resuelto, no está saturado en la zona de 4000 a 2000 cm^{-1} . A diferencia de los espectros de FTIR se detecta la aparición de bandas nuevas: 882, 1054, 1647, 1720, 2328 y 3690 cm^{-1} .

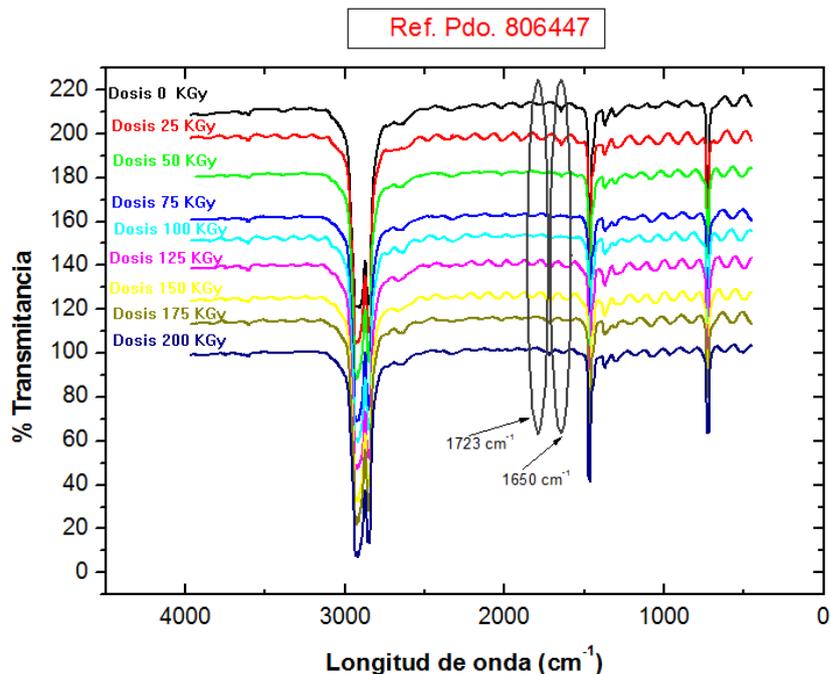


Figura III-77 Espectros de FTIR de las muestra Ref. Pdo. 806447 a las dosis de radiación que se indican.

Se observa la banda a 1647 cm^{-1} que podría ser debida a la presencia de dobles enlaces y a dosis más altas aparece la banda 1720 cm^{-1} debida a la formación de grupos carbonilo acompañada de la banda a 1050 cm^{-1} debido a movimientos de alargamientos de C-O (28). La banda a 1070 cm^{-1} se debe al modo de estiramiento de los enlaces Si-O de la sílice, junto con bandas de menor intensidad a 800 y 450 cm^{-1} . (46, 47)

La cristalinidad determinada a partir de los espectros de FTIR se muestra en la Figura III-79, donde además se compara con los resultados de cristalinidad obtenidos mediante DSC. La cristalinidad de la muestra apenas cambia a bajas dosis de radiación y crece ligeramente al aumentar la dosis debido al calentamiento que sufren las muestras al ser irradiadas, como ya se ha comentado previamente en el apartado de DSC. Los cambios son pequeños y están dentro del margen de error de la medida, aunque marcan una tendencia.

Si bien los fenómenos de reticulación y degradación son similares a los observados en la muestra Ref. 314 de LDPE, en el caso de la muestra Ref. Pdo. 806447, al tener mayor proporción de polímeros LDPE y LLDPE que la muestra Ref. 119474, se produce menor formación de entidades cristalinas, es decir, las cadenas cortas o largas quedan excluidas del cristal pero si son muy cortas podrían entrar en pequeña proporción en el cristal.

A mayores dosificaciones hay mezcla de entrecruzamiento, que restringe los movimientos, y por tanto, la formación de nuevos cristales, y escisiones, las cuales se manifiestan predominantemente a altas dosis de 200 kGy .

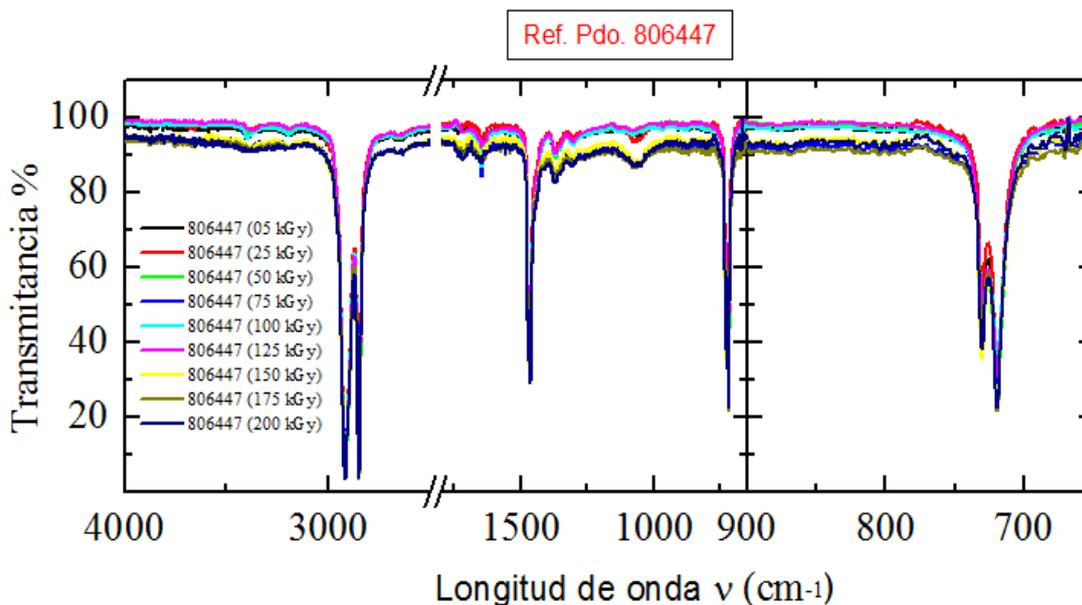


Figura III-78 Espectro de FTIR-ATR para la muestra Ref. Pdo. 806447. Izquierda con las dosis de radiación que se indican en la leyenda. Derecha zona ampliada correspondiente a las bandas 730 y 720 cm^{-1} .

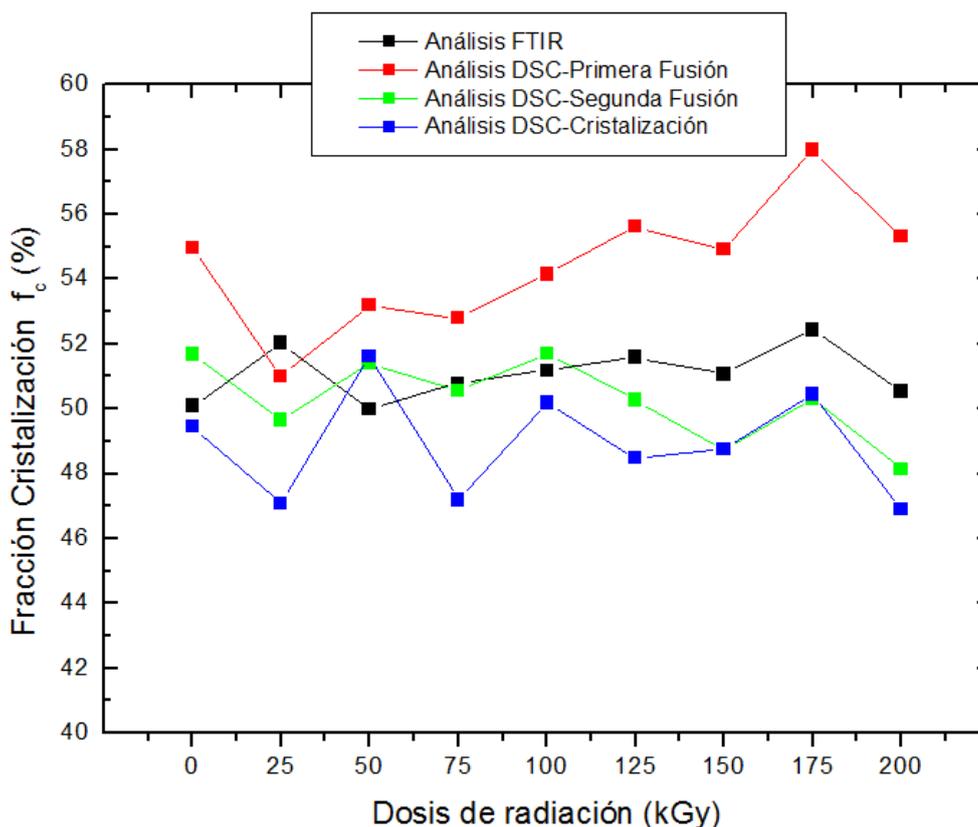


Figura III-79 Valores de cristalinidad mediante DSC y FTIR. Muestra Ref. Pdo. 806447.

La Figura III-80 nos indica que los valores de carbonilos son pequeños y su relevancia es relativa. Sin embargo, podemos señalar que:

✓ En este caso el aumento de grupos carbonilo se produce a partir de 75 kGy, lo que significa que la fragmentación es progresiva con el aumento de dosificación hasta llegar a la dosis de 150 kGy. Para irradiaciones superiores se supone que se llega a la saturación de roturas de cadenas y los radicales empiezan reaccionar, formado entrecruzamiento a altas dosificaciones, pero este entrecruzamiento está dentro del margen de desnaturalización del polímero, puesto que hay una significativa cantidad de polímero degradado que reticulado a estas altas radiaciones.

✓ También al aumentar la dosificación aumenta el índice de grupos esterés, cuya lectura se realiza en los espectros FTIR sobre el pico a 1754 cm^{-1} .

En ambos casos con la presencia y formación de dichos grupos e manifiesta una degradación a medida que se aumenta las dosis de radiación.

Índice de CARBONILOS

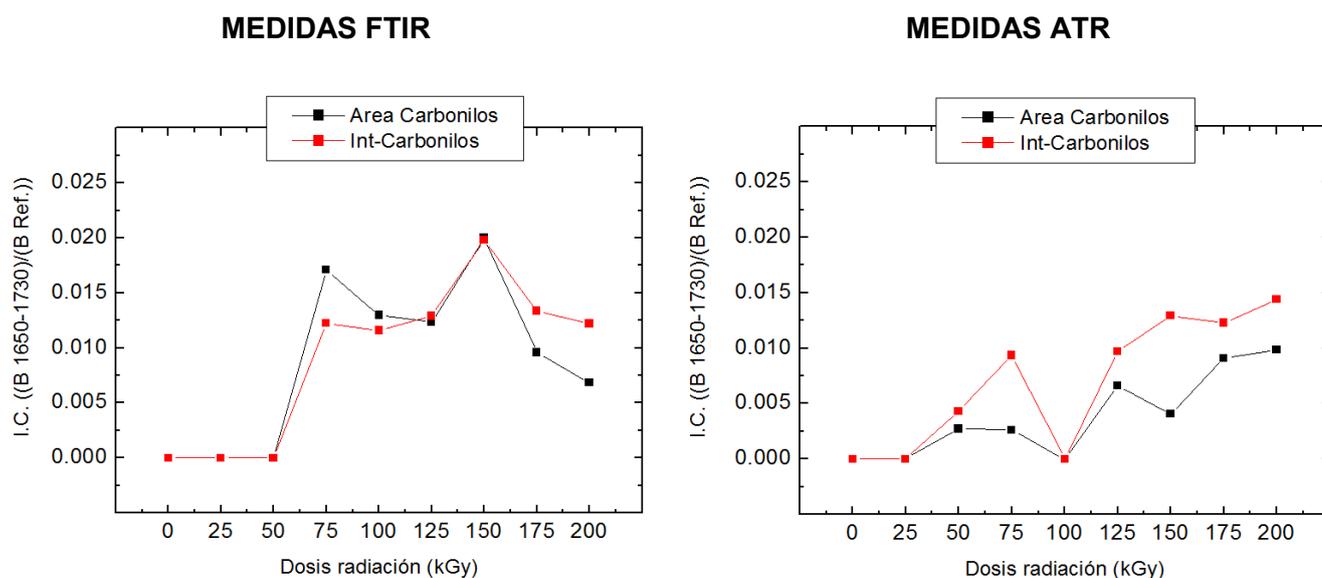


Figura III-80 Índice de carbonilo, calculado a partir del área y de la intensidad de pico, sobre la Ref. Pdo. 806447 con todas dosis de radiación.

En esta muestra, con el análisis FTIR-ATR se encuentra:

- Por una parte, un comportamiento equivalente al mostrado con el análisis de FTIR en modo transmitancia, con una pauta de estabilidad en cuanto a las radiaciones iniciales, pero mostrando los mismos cambios significativos a las radiaciones de 75 kGy y 150 kGy.
- Por otra parte, se observa una pequeña diferencia en el comportamiento para las radiaciones más altas (175 kGy y 200 kGy), con respecto a resultados en FTIR.

- En este caso, no se han apreciado diferencias de contenido entre zona amorfa con respecto a la zona cristalina, debido a la presencia de HDPE en la mezcla.

El aditivo slip añadido a la muestra tiene por objeto producir en el film un efecto deslizante. Estos aditivos se basan en amidas de ácidos grasos de cadena larga. Las amidas utilizadas como agentes de deslizamiento reducen también el bloqueo entre las superficies de las películas. Como regla general, puede decirse que el mejor agente de deslizamiento no es necesariamente el mejor agente antibloqueo.

La erucamida es uno de estos aditivos que conjuga las propiedades de deslizamiento y antibloqueo y que está sustituyendo en el mercado a la oleamida por su mayor punto de fusión y su mayor resistencia al calor. La erucamida es una amida primaria, recomendada para ser usada en mezclas con polietileno de baja y alta densidad y en polipropileno; aporta buena estabilidad a la oxidación, baja volatilidad, efecto deslizante y características antibloqueantes. El comportamiento de este aditivo con la irradiación, mostrado en la Figura III-81, es oscilante, teniendo en cuenta el aumento de temperatura generado al aumentar la dosificación, pero se puede apreciar que de acuerdo a las medidas ATR, tomando como referencia el intervalo entre bandas $1575 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, Se puede apreciar que hay disminución de erucamida a medida que aumenta la dosis de radiación, debido a mayor porcentaje de degradación y fragmentación y a que al aumentar la zona cristalina disminuye su migración del aditivo slip y por tanto su efectividad en la parte superficial de la cara externa del polímero.

Indice de SLIP - MEDIDAS ATR

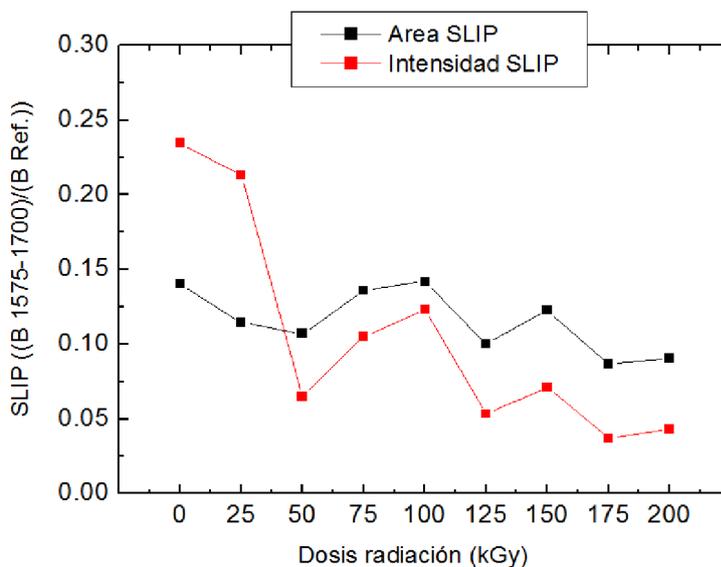


Figura III-81 Análisis de la variación del aditivo slip (ceras de erucamida) en las estructura del polímero Ref. Pdo. 806447 con todas dosis de radiación.

En este caso, se han utilizado dos técnicas para su análisis, FTIR y ATR, con un comportamiento similar, mostrándose solo resultados ATR, donde se observa valores con menor sensibilidad de escala, ya que se realizan en la superficie.

Como se puede apreciar en la Figura III-82 el contenido de carga de sílice utilizada como agente antibloqueo aumenta ligeramente con la dosificación a 50 kGy y luego posteriormente a 175 kGy, debido a una mejor detección a esas radiaciones, por lo que hay menos cadenas cortas con punto de fusión bajos que podrían interferir en la detección del IR, si la zona fuese más cristalina.

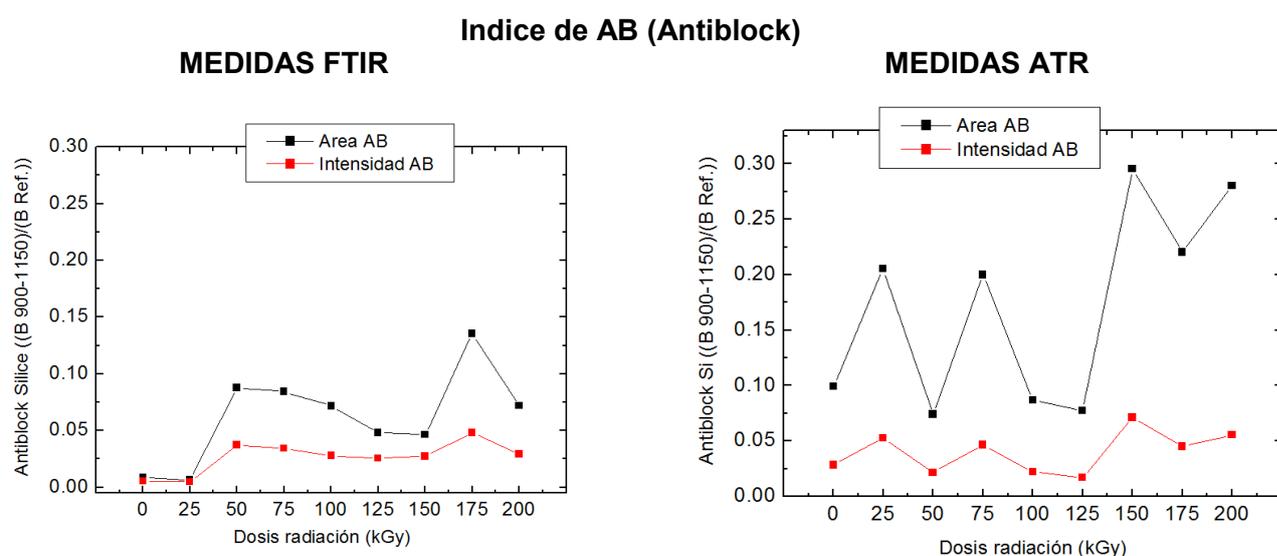


Figura III-82 Análisis de la variación del aditivo antiblock (sílice sintética) en la estructura del polímero Ref. Pdo. 806447/00 con todas dosis de radiación.

III-20 Caracterización del efecto barrera.

III-20.1 Permeación de oxígeno.

En la Figura III-83 se puede apreciar que con el aumento de la radiación la mezcla de polímeros que conforman la muestra presenta valores relativamente más bajos de permeación, es decir, tiene algo de más barrera a gases como el oxígeno. (7, 15, 16, 31)

La muestra analizada presenta valores de permeación mayores, menor barrera al oxígeno, que las muestras anteriores debido a que el espesor es la prácticamente la mitad, 27 micras frente a 50 micras.

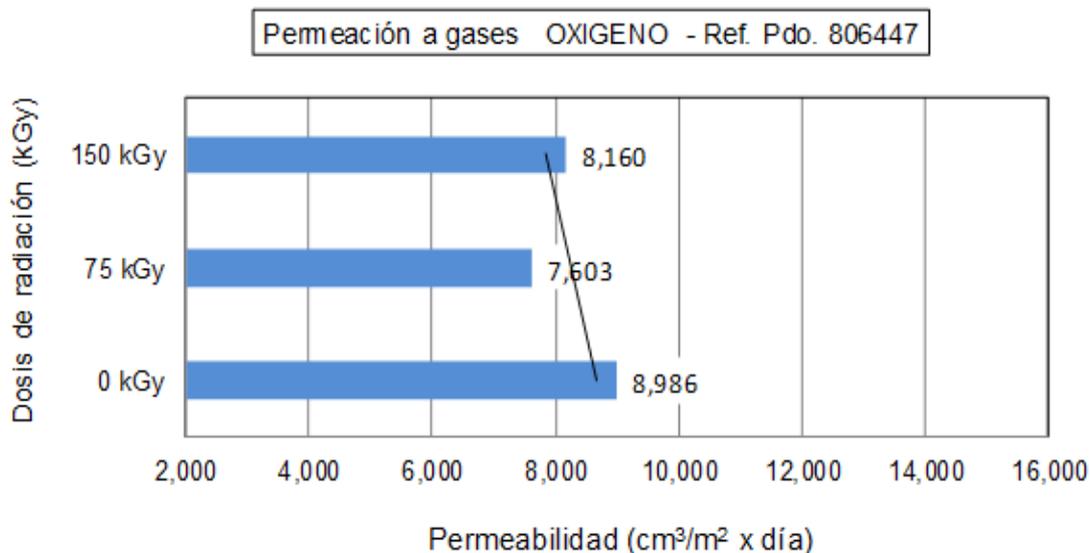


Figura III-83 Variación de la permeabilidad de oxígeno en la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. Espesor de la muestra 27 micras.

III-21 Caracterización de la migración sustancias a través de la estructura polimérica.

La muestra Ref. Pdo. 806447 va a estar destinada a entrar en contacto con alimentos. Los materiales en contacto con alimentos tienen que cumplir una serie de requisitos como mantener la calidad del alimento envasado y más importante aún, no interactuar con su contenido. Para poder estudiar la posible migración de sustancias poliméricas y aditivos hasta la superficie de los envases y su posible transferencia a los alimentos, se han desarrollado métodos de caracterización de la migración utilizando simulantes alimentarios, establecidos por la legislación europea (Reglamento 10/2011) y su trasposición a la normativa española de acuerdo al Reglamento 1935/2004. (48)

III-21.1 Migraciones sobre simulantes alimentarios.

La presencia de aditivos tipo slip o antibloqueo en filmes para uso alimentario requiere de un estudio de migración en las muestras sometidas a radiación. En este trabajo se han seleccionado las dosis de 0, 100 y 175 kGy.

En la Figura III-84 se observa que la radiación no afecta al valor de migración global determinado en el ensayo, en el que se utilizó aceite vegetal como simulante alimentario. La masa de componentes migrados se mantiene en valores muy similares al de la muestra sin irradiar y en todos los casos muy por debajo del límite máximo de 10 mg/dm² establecido en la norma. Estos resultados se interpretan en el sentido de que los componentes de bajo peso molecular presentes en la mezcla polimérica no se desplazan hacia la superficie del film, y por lo tanto no se transfieren al simulante alimentario durante el ensayo de migración. Con esto

podemos concluir que la radiación no va influir para el uso de materiales en contacto con alimentos, es decir, no le va a afectar negativamente sobre condiciones estándar de la muestra sin irradiar.

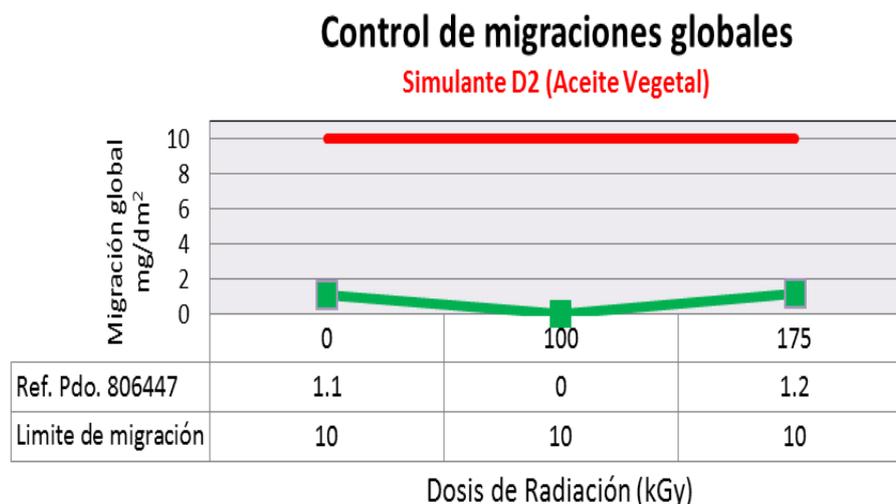


Figura III-84 Variación de la migración global de la muestra Ref. Pdo. 806447 en tres dosis de radiación.

III-22 Caracterización de propiedades ópticas.

Determinación de transmisión total (transparencia).

Los diferentes tipos de polietileno que conforman este film se caracterizan por su carácter semicristalino y amplia distribución de temperaturas de fusión que en definitiva están relacionadas con los tamaños de cristales. Los valores de cristalinidad no son muy elevados del orden de un 52% para la dosis sin irradiar y alcanzando un valor mínimo de 48% para la dosis de 200 kGy. Estas características estructurales favorecen las propiedades de transparencia de los filmes en estudio. (2)

En la Figura III-85, con la aplicación de la radiación se consigue una ligera mejora en la transparencia de la muestra. Las pequeñas variaciones en transmisión de luz global se justifican por la influencia de la irradiación, que disminuye suavemente las temperaturas de fusión, lo que conlleva a una menor distribución de tamaños de cristal.

Transparencia - Ref. Pdo. 806447

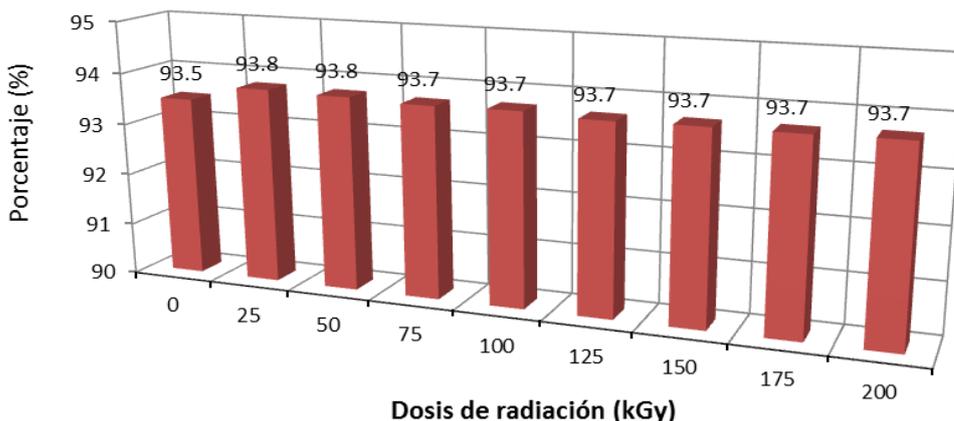


Figura III-85 Variación de la transparencia de la muestra Ref. Pdo. 806447 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido $\pm 0.05\%$.

Determinación de turbidez.

En la Figura III-86 se puede apreciar que la turbidez, expresada como porcentaje de luz transmitida que se desvía un ángulo mayor de 2.5° del haz incidente, sufre pequeñas variaciones en los distintos niveles de radiación recibida por el material, que están relacionadas con los cambios en las entidades cristalinas, en su morfología y tamaños, además de influenciada por la orientación molecular aplicada en el proceso de transformación, con un valor de Relación de Soplado de 2.87, que hace a la muestra la más biorientada de las analizadas.

Turbidez - Ref. Pdo. 806447

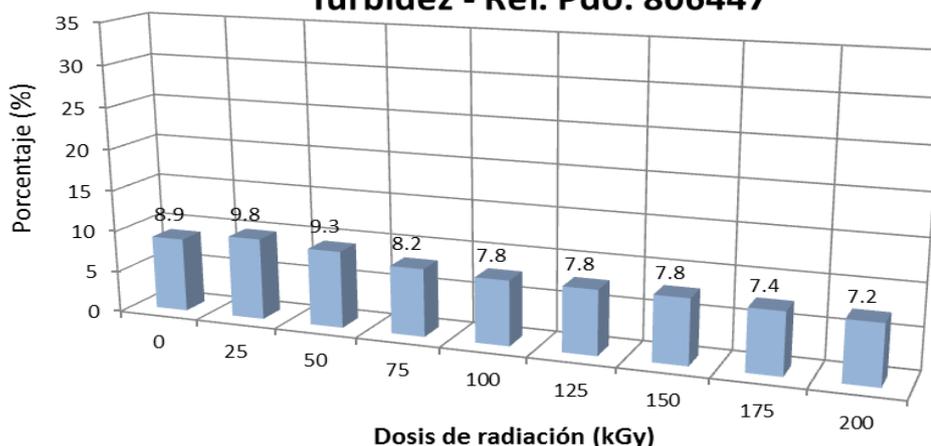


Figura III-86 Variación de la turbidez de la muestra Ref. Pdo. 806447 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido $\pm 0.6\%$.

Determinación de la claridad.

En general, el efecto de la radiación apenas afecta a la claridad de los filmes (Figura III- 87), lo que es de esperar por la escasa variación en la cristalinidad, resultado de la irradiación.

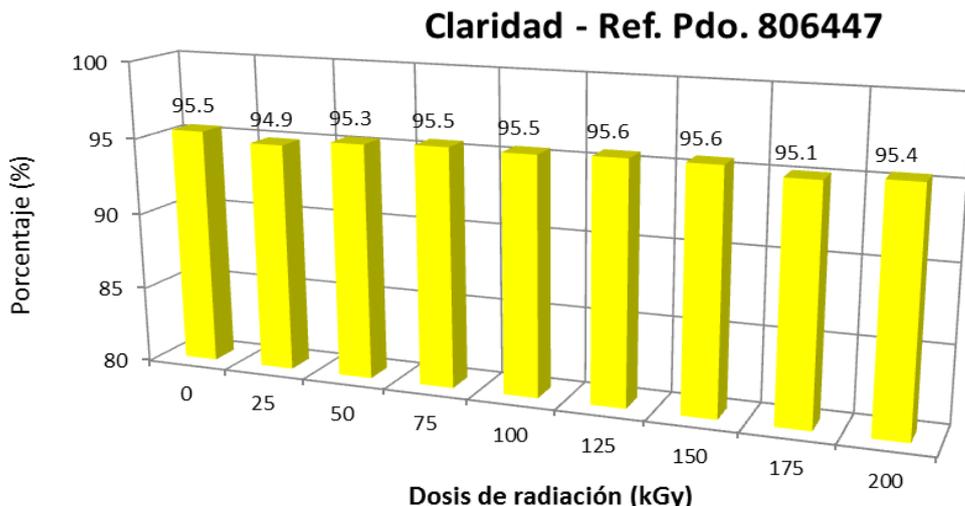


Figura III-87 Variación de la claridad de la muestra Ref. Pdo. 806447 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 0.3 \%$.

Determinación de brillo.

En las mediciones realizadas con esta muestra con el ángulo de 60° se alcanzaban valores de brillo superiores a 70 por lo que fue necesario utilizar una geometría de 20° para muestras de brillo alto. La Figura III-88 indica el porcentaje de brillo para una geometría de 20° y se aprecia que en las muestras irradiadas el brillo disminuye en relación al material sin irradiar. Esta disminución tan acusada del brillo no solo estará relacionada con las variaciones previamente comentadas de cristalinidad y cambios morfológicos si no también con cambios en la rugosidad superficial y cambios de orientación por efecto del calentamiento.

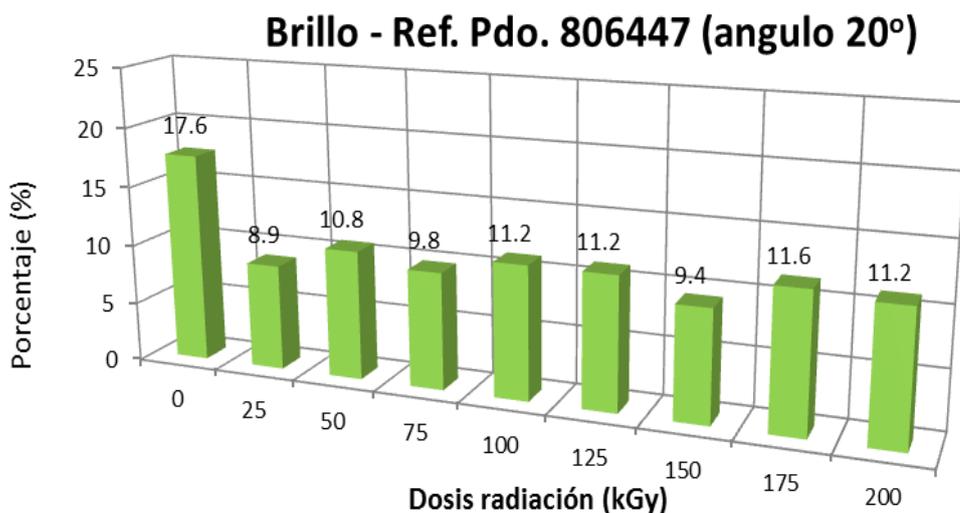


Figura III-88 - Variación del brillo (ángulo de 20°) de la muestra Ref. Pdo. 806447 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 1.4 \%$.

III-23 Propiedades mecánicas.

En la Figura III-89 se presentan curvas representativas de esfuerzo de tracción frente al alargamiento producido en la muestra. Tanto en dirección máquina como en dirección transversal el efecto observado es el mismo que el referenciado en las muestras anteriormente analizadas.

En dirección máquina se observa que en el punto de fluencia las curvas no presentan una caída correspondiente a la formación de cuello si no que hay un cambio de pendiente y comienza a aumentar el valor del esfuerzo para producir la deformación de la muestra como consecuencia de la orientación inicial de las cadenas en el sentido del esfuerzo aplicado, debido a irregularidades en el espesor o facilidad de deformar por diferentes puntos, esto es típico cuando hay metalocenos.

En cambio, en dirección transversal, se observa que las curvas en el punto de fluencia tienen el comportamiento de estrechamiento y formación de cuello, seguido de la propagación del cuello y endurecieron por deformación, lo que indica que en la dirección trasversal las cadenas no están orientadas. (36)

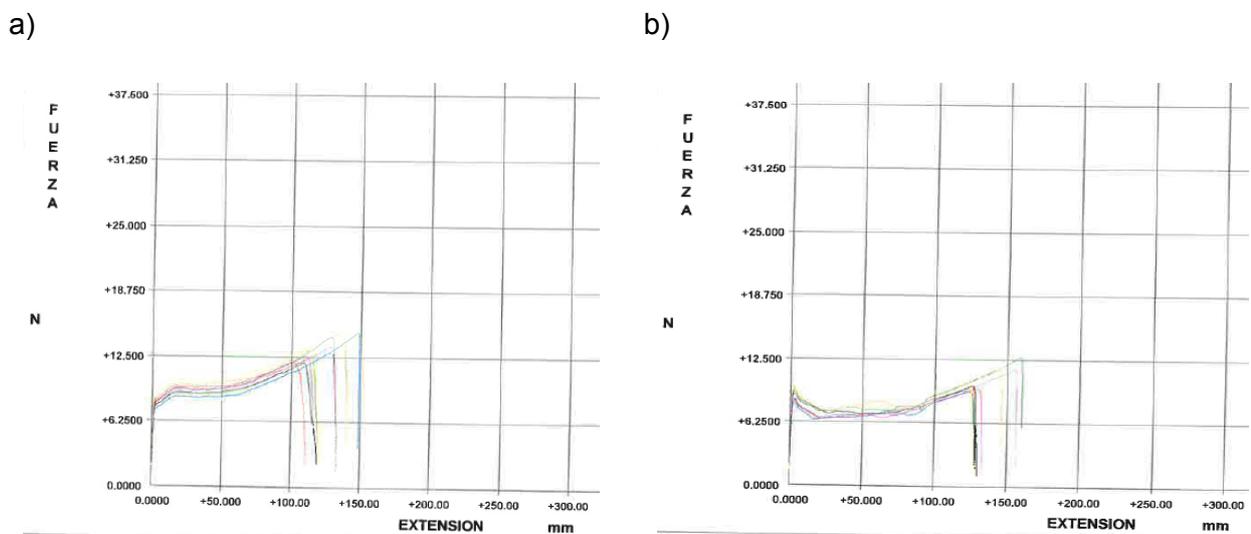


Figura III-89 Gráfica de tracción de la muestra Ref. Pdo. 806447. a) Dirección máquina. b) Dirección transversal.

III-23.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

La determinación del esfuerzo de fluencia en dirección máquina y dirección transversal para la dosis 0 kGy indica que hay poca diferencia entre ambas direcciones, si bien en la DM es ligeramente superior con respecto a la DT. Estas pequeñas variaciones se mantienen o igualan con la dosis de radiación.

La Figura III-90 evidencia que la rigidez del material crece ligeramente en ambas direcciones con la dosis de radiación, y alcanza el máximo en 150 kGy, para luego decaer por motivos de degradación de la mezcla de polímeros a muy altas dosis de radiación (intervalo 175 kGy – 200 kGy). Estos resultados son en cierto modo esperados ya que los valores de cristalinidad no han cambiado prácticamente, el calentamiento introducido en el proceso puede eliminar pequeñas tensiones u orientaciones tendiendo a igualar las pequeñas diferencias iniciales y los cambios en el peso molecular como consecuencia del grado de entrecruzamiento no parecen repercutir en los resultados. Adicionalmente, estos resultados, junto con la forma de las curvas (Figuras III-89 y III-90) indican que la diferencia de orientación entre ambas direcciones es pequeña siendo ligeramente mayor en DM que en DT. Aunque se ha indicado anteriormente que la relación de soplado es de 2.87 en esta muestra, es muy próxima al punto de equilibrio de biorientabilidad estimado en un valor de 2.5.

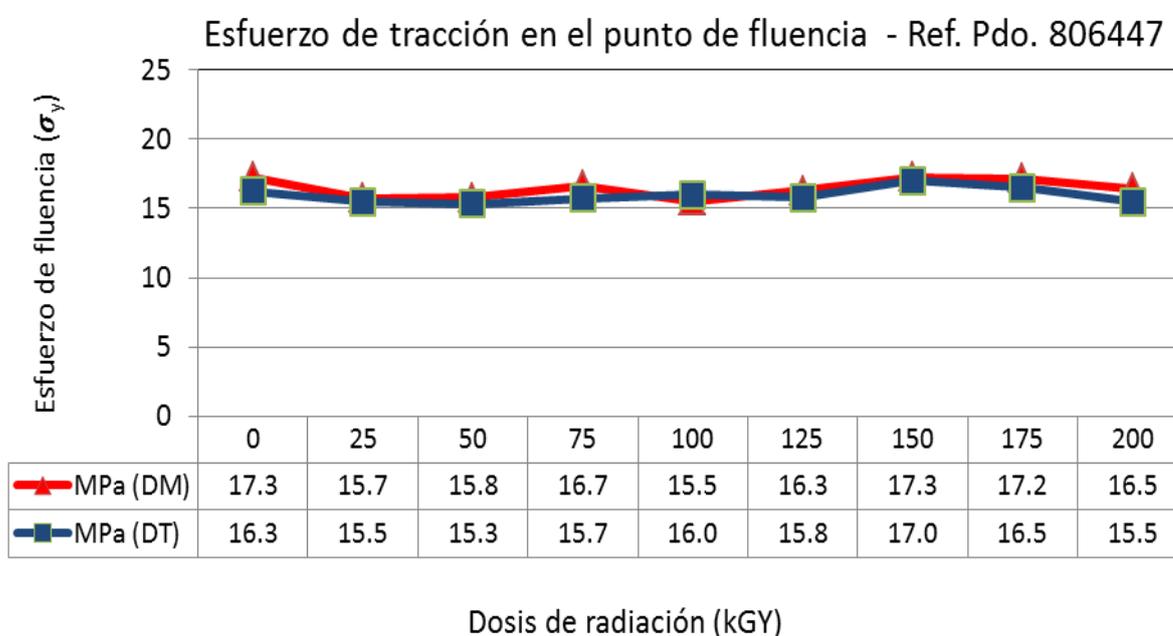


Figura III-90 Gráfica de Esfuerzo de tracción en el punto de fluencia para la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido ± 0.4 MPa en dirección máquina y dirección transversal.

III-23.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.

En la Figura III-91, el esfuerzo máximo en rotura claramente aumenta tanto en dirección máquina como en dirección transversal. El aumento de la reticulación generada por la radiación aporta una mayor resistencia a la rotura frente a una fuerza de tracción.

Esfuerzo máximo en rotura - Ref. Pdo. 806447

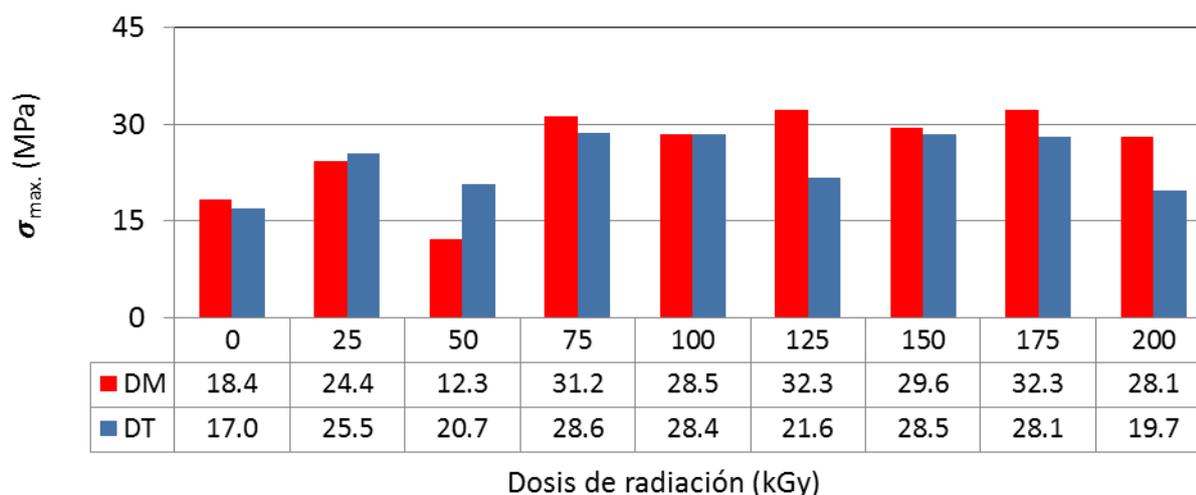


Figura III-91 Variación del esfuerzo máximo a la rotura, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 2.6 MPa en DM y ± 1.8 MPa en DT.

III-23.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).

A) Carga constante.

Los estudios de deformación a carga constante son especialmente interesantes en muestras irradiadas, y en especial aquellas susceptibles de sufrir entrecruzamiento. El grado de entrecruzamiento disminuirá la capacidad de deformarse bajo la acción de una carga constante, ya que impide la fluencia del material.

La variación de la elongación de los filmes irradiados en la dirección máquina y perpendicular se muestra en la Figura III-92. Solo a altas dosis de radiación se observa una dispersión de resultados que indican un aumento de elongación en dirección máquina, y una disminución en dirección transversal. En la región entre 50 y 150 kGy se produce un ligero aumento de la deformación, zona que corresponde con el mayor contenido en gel.

B) Carga no constante.

Como se puede apreciar en la Figura III-93, inicialmente con dosis de radiación bajas la elongación aumenta, debido a la constitución de polímeros de la muestra, es decir, debido a que el LDPE, LLDPE y el m LLDPE dan ductilidad al film en mayor medida que el HDPE. A partir de dosis de 100kGy, en términos generales la elongación disminuye, atribuyéndose este efecto a la reticulación. Los valores en DM son ligeramente inferiores a la DT debido a las pequeñas diferencias de orientaciones introducidas en el procesado.

Elongación carga constante - Ref. Pod. 806447

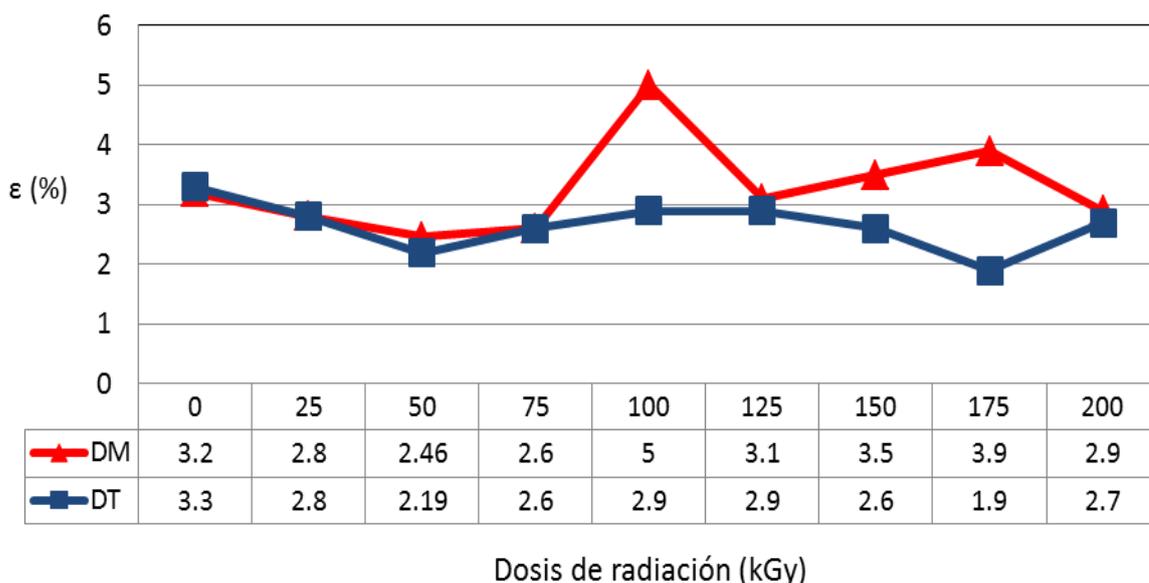


Figura III-92 Variación de la elongación a carga constante de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de $\pm 0.7\%$ en DM y $\pm 0.4\%$ en DT.

Elongación carga no constante - Ref. Pdo 806447

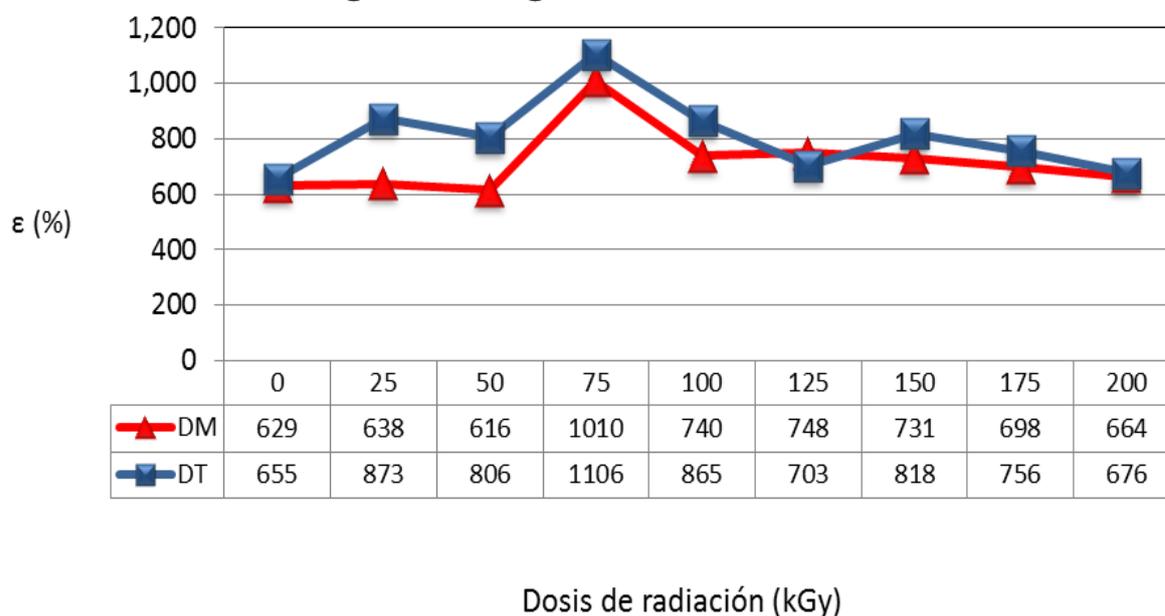


Figura III-93 Variación de la elongación a la rotura a carga no constante de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido de $\pm 38\%$ en DM y $\pm 45\%$ en DT.

III-23.4 Ensayos de punzonado.

En la Figura III-94, la resistencia al punzonado aumenta ligeramente a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a 175 kGy.

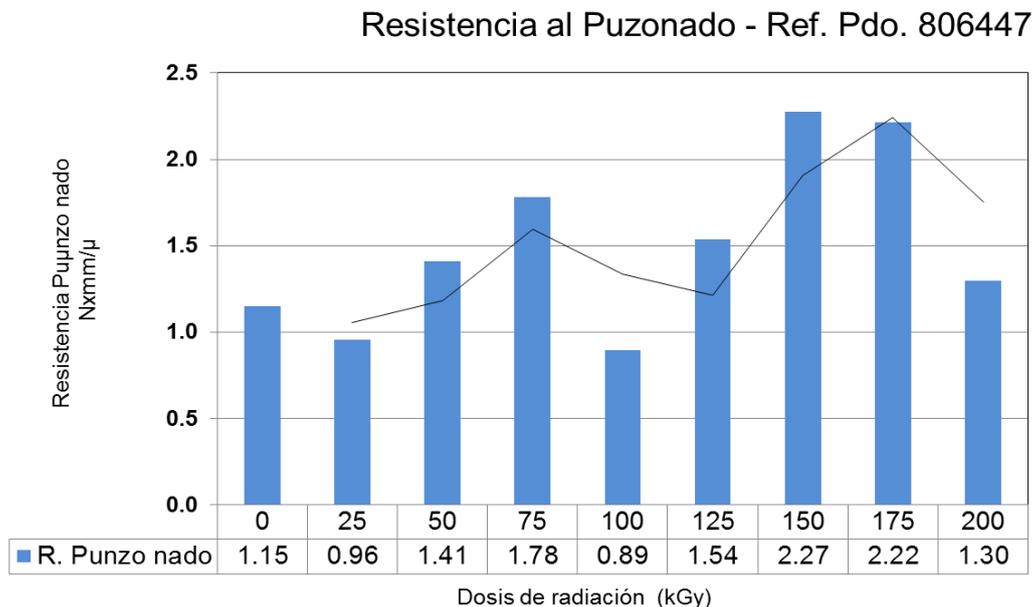


Figura III-94 Variación de la resistencia al punzonado de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de fuerza en ± 0.37 N y de extensión en ± 0.52 mm.

III-23.5 Ensayos de impacto.

La Figura III-95, la resistencia al impacto aumenta a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a 175 kGy.

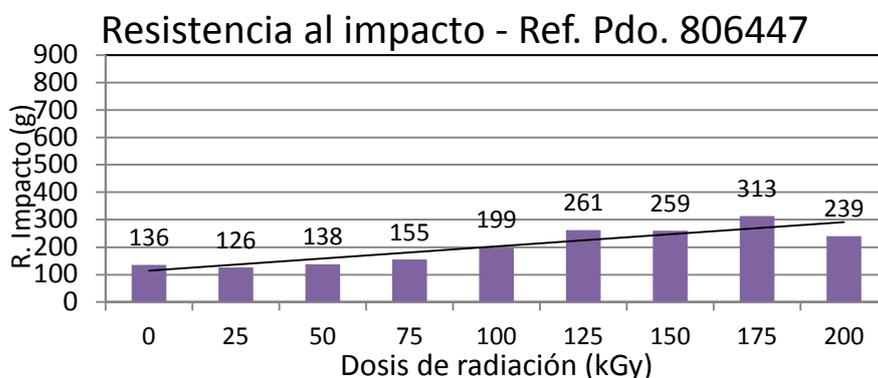


Figura III-95 Variación de la resistencia al impacto de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación.

III-23.6 Ensayos de resistencia al rasgado.

Es importante determinar la resistencia al rasgado, para este material utilizado en el envasado de pan de molde, ya que en esta aplicación se producen muchas tensiones sobre el film polimérico y en diferentes direcciones. En la Figura III-96, la resistencia al rasgado de la muestra a estudio presenta dos comportamientos distintos en función de la orientación del polímero al realizar el ensayo, siendo en todos los casos muy superior en dirección de ensayo transversal a la orientación de la máquina. La mezcla de polímeros LDPE+LLDPE+mLLDPE presenta largas cadenas que quedan orientadas en el sentido del proceso, por tanto, en este sentido que es el mismo de la dirección del desgarro, ofrecerá menos resistencia que cuando el desgarro se produce de forma perpendicular a las cadenas. (36)

Respecto a la influencia de la dosis de radiación, en esta muestra el balance de entrecruzamiento y escisiones de cadenas es muy diferente. En dirección máquina, y en el intervalo hasta 100 kGy, la irradiación no afecta a la resistencia al desgarro, que se mantiene en valores muy similares y disminuye ligeramente a dosis superiores. En cambio, en dirección transversal se observa que el efecto del entrecruzamiento de cadenas por la formación de enlaces covalentes a partir de la formación de radicales libres por efecto de la radiación es muy relevante en dosis desde 25 kGy hasta 75 kGy. A dosis mayores se produce una disminución considerable de la resistencia al rasgado hecho que se puede explicar por el ligero aumento de cristalización (ver Figura III-73 primera fusión). (36)

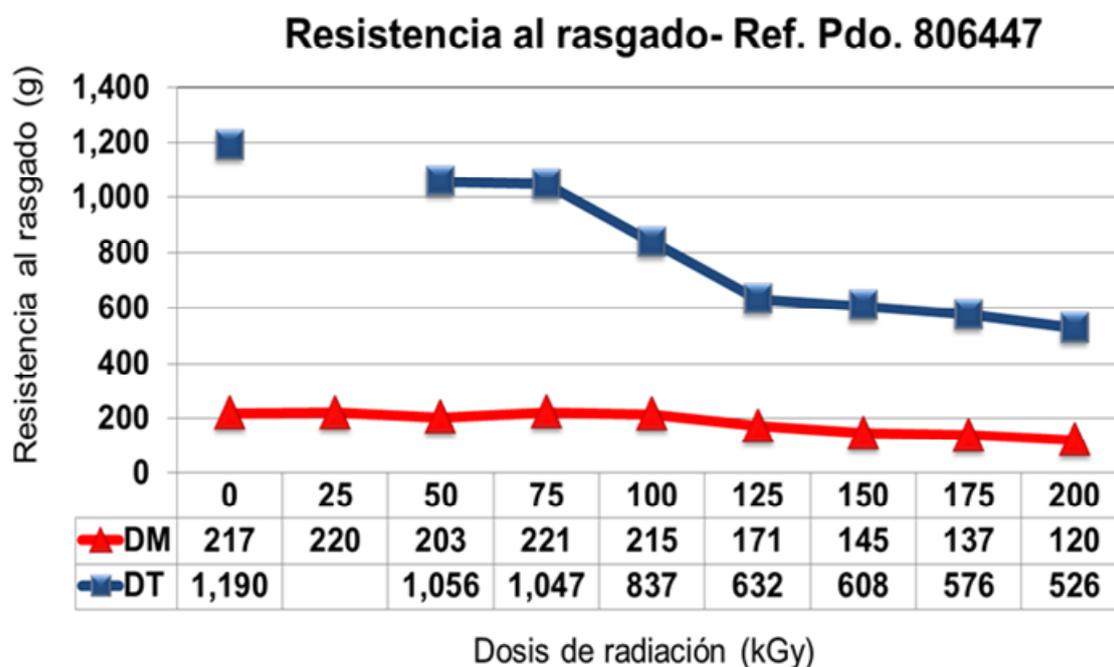


Figura III-96 Variación de la resistencia al rasgado, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 10 g en DM y ± 28 g en DT.

Finalmente, mencionar que los resultados de esta muestra difieren significativamente con los de la Ref. 119474 siendo una de las principales diferencias la presencia de polietileno lineal de baja densidad de tipo metaloceno, mLLDPE, cuya principal diferencia con un LLDPE tradicional es la distribución de tamaños de cadena y que el comonomero se distribuye uniformemente a lo largo de todas las cadenas. No se han encontrado resultados publicados para esta propiedad.

Así mismo, la orientación molecular aplicada en la muestra como consecuencia de la relación de soplado definida en el proceso de extrusión induce a una mayor biorientación que hace más vulnerable la resistencia de rasgado a dosis altas cuando se produce la degradación del polímero.

III-23.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.

Como se puede apreciar en la Figura III-97, el coeficiente de fricción del material claramente se incrementa a altas dosis de radiación, especialmente en el intervalo de 100 kGy – 200 kGy.

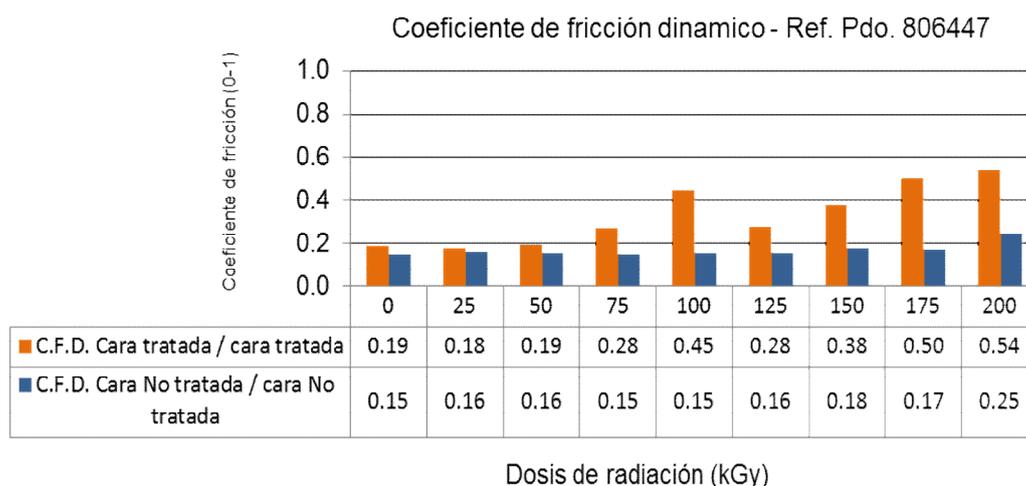


Figura III-97 Variación del coeficiente de fricción dinámico (índice de deslizamiento) entre caras de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación.

Lo que quiere decir que con dosis elevadas el material es menos deslizante, lo que se atribuye a que el incremento de dosis de radiación da lugar a un mayor entrecruzamiento de las cadenas que reducen la movilidad dentro de la matriz polimérica, es decir, el paso o migración de la eurocamida, que contiene la mezcla de la muestra, tenga una migración más dificultosa hacia la superficie del film y el valor de coeficiente de fricción aumente. Al igual que en la propiedad anterior la presencia de mLLDPE puede incrementar la dificultad de difusión de la eurocamida, al haber una distribución más homogénea de las ramificaciones. Esta menor presencia de erucamida a dosis altas se ha detectado mediante ATR en la figura III.81.

III-23.8 Soldabilidad.

Como se ha discutido previamente en la muestra Ref.314 el mecanismo de sellado en los polímeros semicristalinos tiene lugar por la difusión de las moléculas entre las dos superficies en contacto (24) mejorando con el aumento del peso molecular y disminuyendo con el contenido en ramificaciones presentando mejor adhesión los polímeros con una distribución más homogénea, LLDPE que los de tipo LDPE (25).

En la Figura III-98 se expresa el comportamiento del film sometido a una soldadura con misma presión, pero a diferentes temperaturas y a dos tiempos (0.5 s y 1s), que están dentro del margen del tiempo empleado en entornos industriales de envasado, y posteriormente aplicar una fuerza de tracción entre ambos lados de la soldadura.

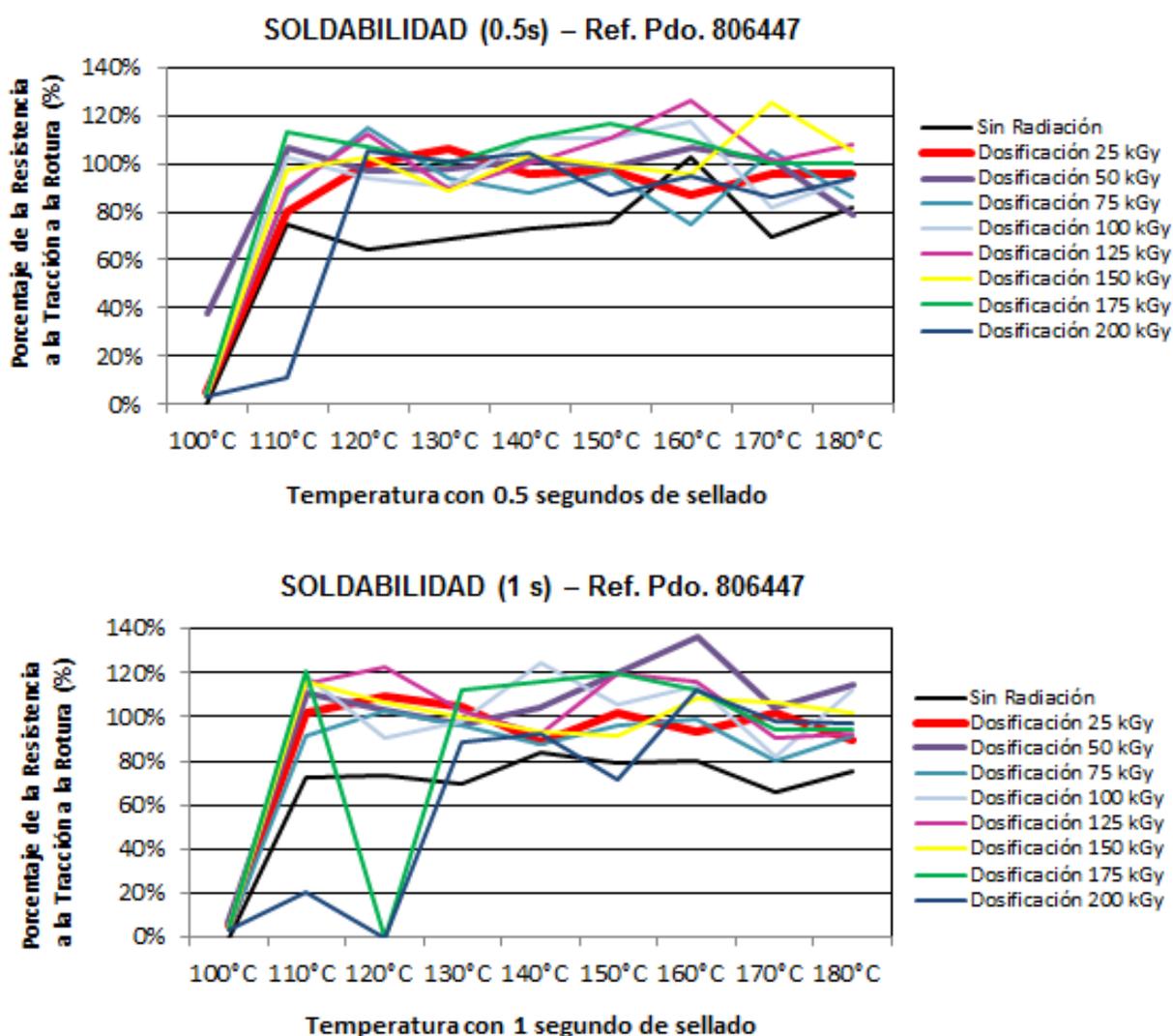


Figura III-98 Soldabilidad de la muestra Ref. Pdo. 804447 –Resistencia de la soldadura, en ensayos de tracción a diferentes temperaturas de soldadura aplicando diferentes tiempos de sellado (0.5 s y 1 s) en todas las dosis de radiación.

La propiedad de resistencia de sellado aumenta paulatinamente con el aumento de la dosis de radiación:

- ✓ Hasta un 126 % como máximo a 125-150 kGy a temperatura de 126 y 170° C, cuando el sellado se realiza con tiempo de 0,5 segundos.
- ✓ Hasta un 138 % como máximo a 50 kGy a temperatura de 160° C, cuando el sellado se realiza con tiempo de 1 segundo.

Esto es debido a que en los materiales reticulados se produce un aumento de la temperatura de fusión asociada a las cadenas más cortas o de menor densidad. En la muestra el porcentaje de LDPE+LLDPE es el doble que el de HDPE, debido a un aumento de la cristalinidad por el calor generado en el proceso de irradiación que junto con el grado de reticulación permiten un mejor sellado incluso a temperaturas más altas como consecuencia de una mayor viscosidad.
(25)

III-24 Propiedades eléctricas y térmicas.

III-24.1 Resistividad superficial específica.

En la Figura III-99, se observa que la resistividad superficial no se ve afectada por las dosis de radiación recibida por el material. Las propiedades eléctricas dependen de la naturaleza química del polímero, principalmente sobre los enlaces covalentes de mayor o menor polaridad, y tiene poca sensibilidad a la estructura cristalina o amorfa del polímero.

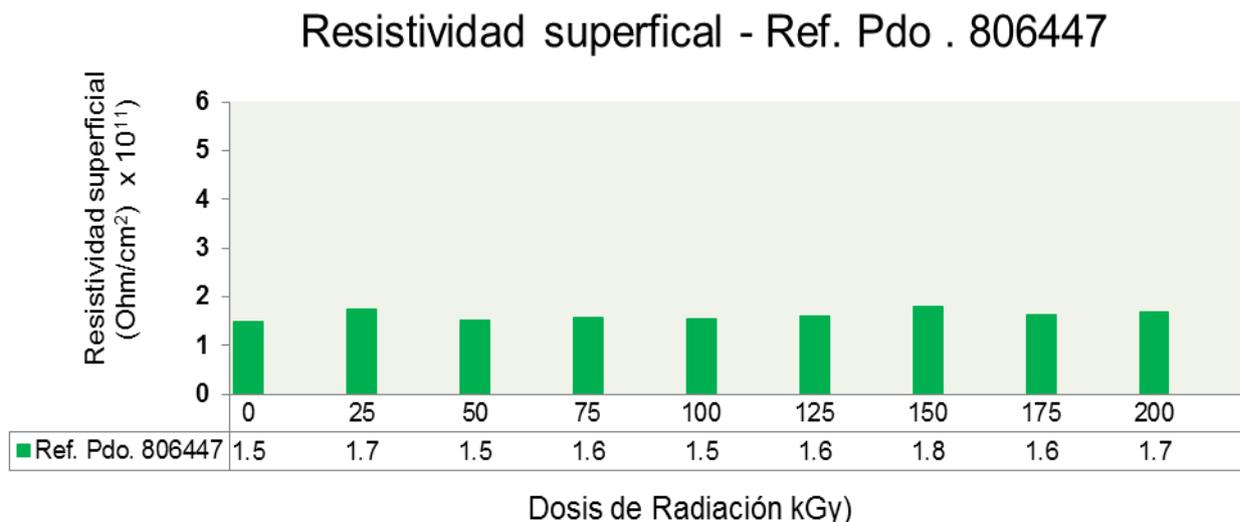


Figura III-99 Variación de la resistividad superficial de la muestra Ref. Pdo. 806447 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 0.07 (Ohm/cm²) x 10¹¹.

III-24.2 Conductividad térmica.

En la Figura III-100 se observa que con la radiación el coeficiente de conductividad térmica aumenta hasta llegar a un máximo en la dosis de 150 kGy, es decir, cuando el material tiene sus mejores cualidades para ser conductor del calor. En cambio, a dosis muy altas (200 kGy) presenta un valor similar e incluso menor de conductividad térmica con respecto a la muestra sin irradiar. Se concluye por tanto que la reticulación favorece la conductividad térmica del material, que a dosis de 150 kGy aumenta un 75% respecto del valor de conductividad del material sin irradiar.

Con la dosis de 150 kGy, la muestra expresa la máxima capacidad de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras adyacentes o a sustancias con las que está en contacto, debido principalmente a que tiene su máximo grado de entrecruzamiento de cadenas.

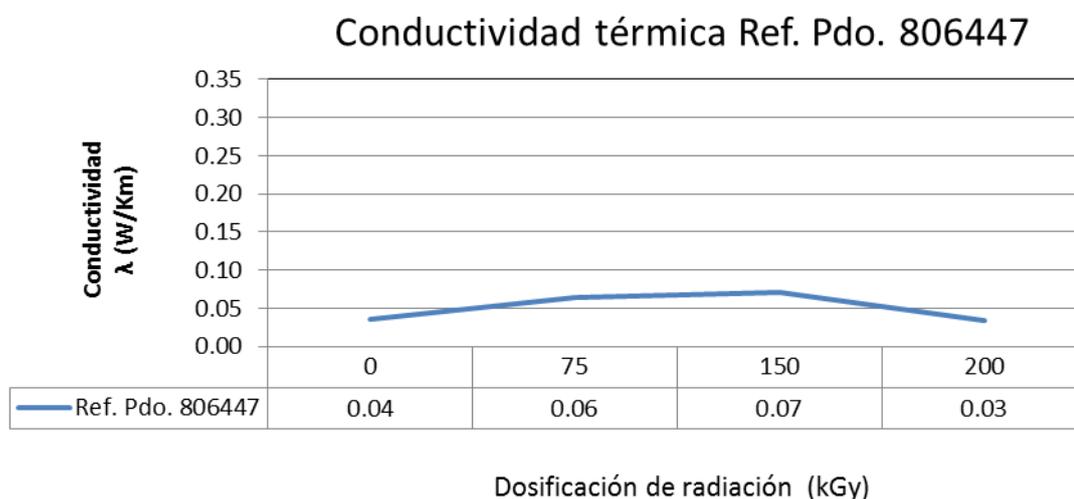


Figura III-100 Variación de la conductividad térmica de la muestra Ref. Pdo. 806447 en cuatro dosis de radiación.

III-25 Conclusiones globales de la muestra.

Tabla III-3 Conclusiones sobre los resultados de los ensayos realizados a la muestra Ref. Pdo. 806447.

Referencia muestra Ref. Pdo. 806447									
Propiedades	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
Caracterización molecular									
•Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	⇒	-	+	+	+	+	++	+	+
•Determinación del índice de fluidez	⇒	-	-	-	-	-	-	-	-
Caracterización térmica									
•Calorimetría diferencial de barrido	⇒	-	+	-	⇒-	-	-	⇒-	-
•Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso (TGA)	⇒	+	⇒	⇒+	⇒+	+	+	+	+
Caracterización estructural									
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Ind. Carbonilos	⇒	⇒	⇒	+	++	++	++	+↓	+↓
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Aditivo AB	⇒	⇒	+	+	+	+	+	++	+
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Aditivo SLIP	⇒	-	⇒	-	-	⇒	+	-	-
Caracterización del efecto barrera									
•Permeación a gases (Barrera a gases – Migración). Valores mayores menor barrera	⇒			++			+		
Caracterización al efecto migración									
•Migraciones sobre simulantes globales	⇒				--			⇒	
Caracterización de propiedades ópticas									
•Transparencia	⇒	++	+	+	+	+	+	+	+
•Brillo (20° y 60°)	⇒	-	-	-	-	-	-	-	-
•Claridad	⇒	-	⇒	⇒	⇒	⇒+	⇒+	-	⇒
•Neblina (Turbidez)	⇒	++	+	-	-	-	-	--	--
•									

Referencia muestra Ref. Pdo. 806447									
Propiedades	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
Propiedades mecánicas									
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DM)	⇒	-	-	⇒	-	⇒	⇒-	⇒-	⇒-
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DT)	⇒	-	-	⇒	+	++	+	+	⇒
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DM)	⇒	+	-	++	+	++	+	++	+
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DT)	⇒	+	+	++	++	+	++	++	⇒
•Ensayos de elongación - carga constante (DM)	⇒	-	-	⇒	++	⇒	+	+	⇒
•Ensayos de elongación - carga constante (DT)	⇒	-	--	⇒	⇒	⇒	-	--	⇒
•Ensayos de elongación - carga no constante (DM)	⇒	⇒	⇒	++	+	+	+	+	+
•Ensayos de elongación - carga no constante (DT)	⇒	+	+	++	+	⇒+	+	+	⇒+
•Ensayos de punzonado	⇒	-	⇒+	++	-	⇒+	++	++	-
•Ensayos de impacto	⇒	⇒	⇒	+	+	+	+	++	+
•Resistencia rasgado (DM)	⇒	⇒	-	⇒	⇒	⇒-	⇒-	⇒-	⇒--
•Resistencia rasgado (DT)	⇒	--	-	-	--	--	--	--	--
•Soldabilidad Máximo 160°C	⇒	+	+	+	+	++	++	++	+
Propiedades eléctricas y térmicas									
•Capacidad calorífica	⇒								
•Conductividad térmica	⇒			+			+		-
•Resistividad superficial especifica	⇒	+	⇒	⇒	⇒	+	+	+	+

•Idoneidad de la muestra con la aplicación industrial en función de la dosis de radiación

La aplicación es la de envasado de pan de molde, donde las propiedades ópticas, de rasgado y soldabilidad son importantes.

Encontrándose a que la dosis de 175 kGy en general se mejoran las propiedades mecánicas además de la soldabilidad. El aporte de HDPE y mLLDPE van a influir en que la muestra obtenga valores de propiedades mejoradas a dosis más altas que la de la muestra de referencia de LDPE.

Las propiedades ópticas no se ven influidas por la radiación.

MUESTRA Ref. Pdo.806354.**III-26 Caracterización molecular.**

Esta muestra está formada por siete capas, como se detalla en la Tabla II.7. A modo de resumen, la capas exteriores A y G están formadas por una mezcla de mLLPDE (C6), LDPE, LLDPE (C8) junto con aditivo antibloqueo (AB) CaCO_3 y aditivo de procesado tipo (AP) fluorelastómero. Las capas B y F llevan mLLDPE (C6) con aditivos tipo slip, AB y AP. Las capas C y D llevan un adhesivo basado en anhídrido maleico. Finalmente, la capa central D lleva etilen-vinil-alcohol (EVOH) con un 29% de etileno.

Esta muestra se caracteriza y distingue de las anteriores, por tener en su composición la capa central de copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH), cuya finalidad es dotar al film de propiedades barrera a la permeación de oxígeno. Estas propiedades barrera pueden variar en función del grado de grupos hidroxilo en el copolímero, de la cristalinidad, del peso molecular, y de la polaridad del material, y por tanto es previsible que se vean afectadas por la dosis de radiación. Pero además de su característica de barrera, el EVOH tiene también una buena resistencia térmica, y muy buenas características químicas y ópticas.

La capa de EVOH va a presentar grietas y discontinuidades en su estructura, que aparecen en el proceso de fabricación del film y se acentúan con la relación de estirado. Este comportamiento se atribuye a la cristalización que acompaña a los procesos de orientación, que en el EVOH es muy acusada, al ser un polímero altamente cristalino, más que el polietileno, y tiene un carácter hidrofílico (polar). Por un lado, el EVOH presenta velocidades de cristalización elevadas, que son acentuadas por el proceso de radiación iónica. El grupo -OH es lo suficientemente pequeño para que el polímero tenga alta cristalinidad incluso estando distribuido aleatoriamente. El copolímero EVOH puede co-cristalizar en el sistema monoclinico como el PVOH o en la forma ortorrómbica como el PE. Generalmente, la composición con un 27-29 % de etileno cristaliza en el sistema monoclinico aunque depende del tratamiento térmico aplicado (49, 50).

El EVOH utilizado en esta muestra, al presentar un 29% de etileno, tiene estructura cristalina monoclinica, es decir, con cristales pequeños y densos. Es un material higroscópico, por lo tanto sus propiedades de barrera tienden a variar en función de la humedad presente en el ambiente, por lo que se usa habitualmente protegido mediante la fabricación de filmes multicapa (51). El alto grado de cristalinidad y la presencia de grupos hidroxilos en su fórmula, dan una alta energía de cohesión que impide a los gases de penetrar por reduciendo el volumen libre entre las cadenas poliméricas (52, 53).

III-26.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.

En la Figura III-101 se muestra que a dosis 0 kGy la muestra no es totalmente soluble mostrando un alto contenido de polímero sin disolver. Esta respuesta de la muestra al método de determinación del contenido en gel probablemente se deba a la respuesta de baja solubilidad en xileno de los componentes de la muestra utilizados como adhesivos entre capas de PE y EVOH, y por lo tanto no debería ser atribuido a entrecruzamientos de cadenas de polietileno. Esta hipótesis se ve reforzada por un lado por los resultados de la determinación del índice de fluidez, mostrado en la Figura III-102, en los que la muestra sin irradiar es la única que presenta fluidez, indicativo de la ausencia de entrecruzamiento. Por otro lado, el contenido en insolubles medido en la muestra irradiada a 25 kGy, en la que se observa un descenso en el contenido en gel, lo que nos indica que la radiación ha producido la degradación de los aditivos y componentes de la muestra inicialmente insolubles, de acuerdo al método empleado para la determinación del contenido en gel.

Esta muestra tiene unidades de anhídrido maleico, cargas de aditivos antibloqueo (sílice) y otros aditivos de ayuda al procesado que podrían ser los primeros que se ven afectados por el proceso de radiación. (40). Al aumentar la dosis de radiación se producen una recombinación de cadenas dando lugar a puntos de entrecruzamiento y aumentando el % en gel hasta dosis de 150 kGy. Finalmente, para dosis superiores vuelven a predominar las reacciones de escisión. (27)

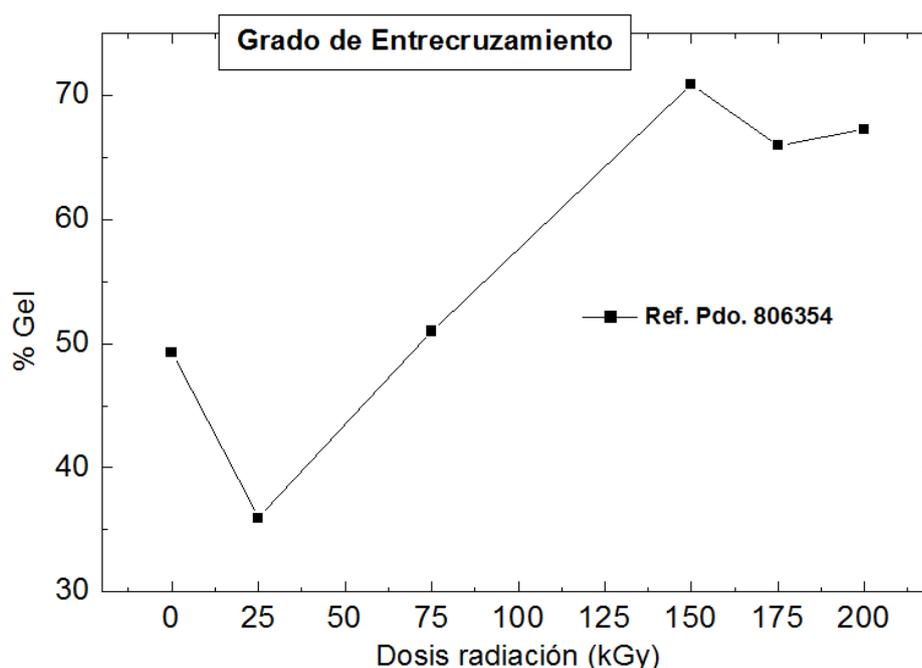


Figura III-101 Grado de entrecruzamiento de la muestra Ref. Pdo.806354 con todas las dosis de radiación.

III-26.2 Determinación del índice de fluidez.

La mezcla de LDPE, mLLDPE y EVOH, conlleva una distribución de pesos moleculares diferente a la de los propios materiales por separado, y este aspecto tiene repercusión en la fluidez del material fundido, que se caracteriza mediante el ensayo de índice de fluidez (IF).

La Figura III-102 muestra que únicamente la muestra no irradiada responde al ensayo de índice de fluidez, ya que las muestras irradiadas presentan un comportamiento más frágil debido al endurecimiento producido por el entrecruzado de las cadenas. (2, 27). Las cadenas poliméricas no irradiadas tienen mayor movimiento, respondiendo elásticamente a la fuerza que le realiza el peso en el ensayo. En cambio el polímero irradiado, entrecruzado, pierde la movilidad de sus cadenas (33), se produce una disminución del volumen libre entre cadenas conduciendo a un aumento de la densidad.

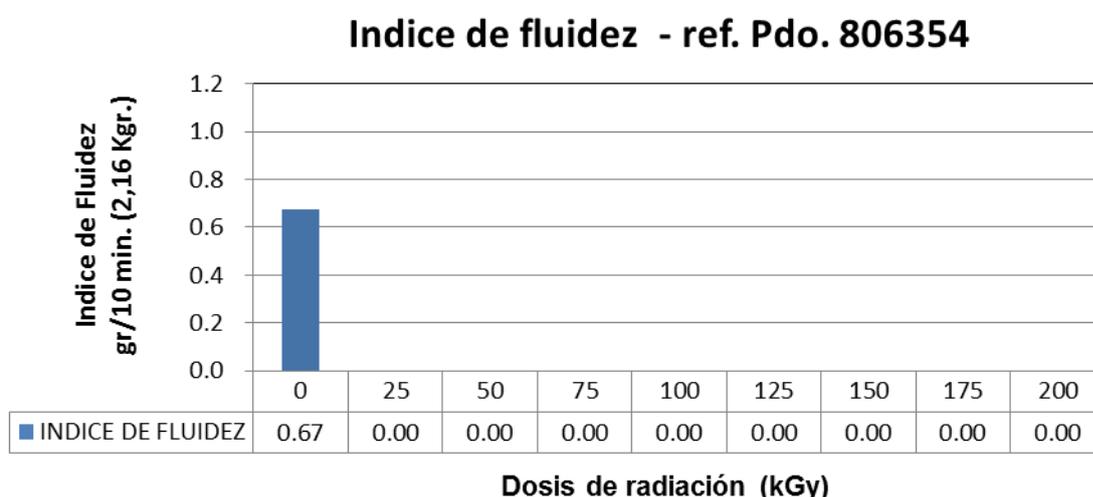


Figura III-102 Variación del índice de fluidez de la muestra Ref. Pdo. 806354 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido ± 0.04 g/10 min.

III-27 Caracterización térmica.

III-27.1 Calorimetría diferencial de barrido.

En la Figura III-103 se muestran las curvas correspondientes al primer proceso de fusión del polímero Ref. Pdo. 806354 utilizado como referencia la muestra sin irradiar, y a las diferentes dosis de radiación. Tanto la muestra sin irradiar como la muestra irradiada presentan dos picos principales de cristalización, el primero en torno a 110 °C y otro alrededor de 185 °C que corresponden a los polietilenos de las diferentes capas y al copolímero EVOH de la capa central del filme multicapa indicando la no miscibilidad de las capas en el proceso de fabricación, como se verá en la segunda fusión (54). Para esta muestra, con la diferente composición respecto a las anteriormente estudiadas, la presencia de endotermas se

manifiesta desde bajas temperaturas, por lo que el gráfico muestra las curvas completas desde 30 °C hasta temperaturas superiores a la fusión de los componentes de la muestra sobre los 200°C.

La muestra sin irradiar presenta un pequeño pico de fusión alrededor de 50 °C, posteriormente el pico de fusión correspondiente a los diferentes tipos de polietileno incorporados a la mezcla a 108.8 °C con un hombro a mayor temperatura (119 °C) correspondiente o bien a procesos de fusión recristalización o a la presencia de cristales de mayor tamaño. Estos cristales podrían estar asociados a la presencia del mLLDPE que generalmente tiene temperaturas de fusión más elevadas que los LDPE de la muestra de referencia (6, 42). Finalmente, a temperaturas de 186 °C aparece una endoterma correspondiente a la fracción de EVOH. (49, 54)

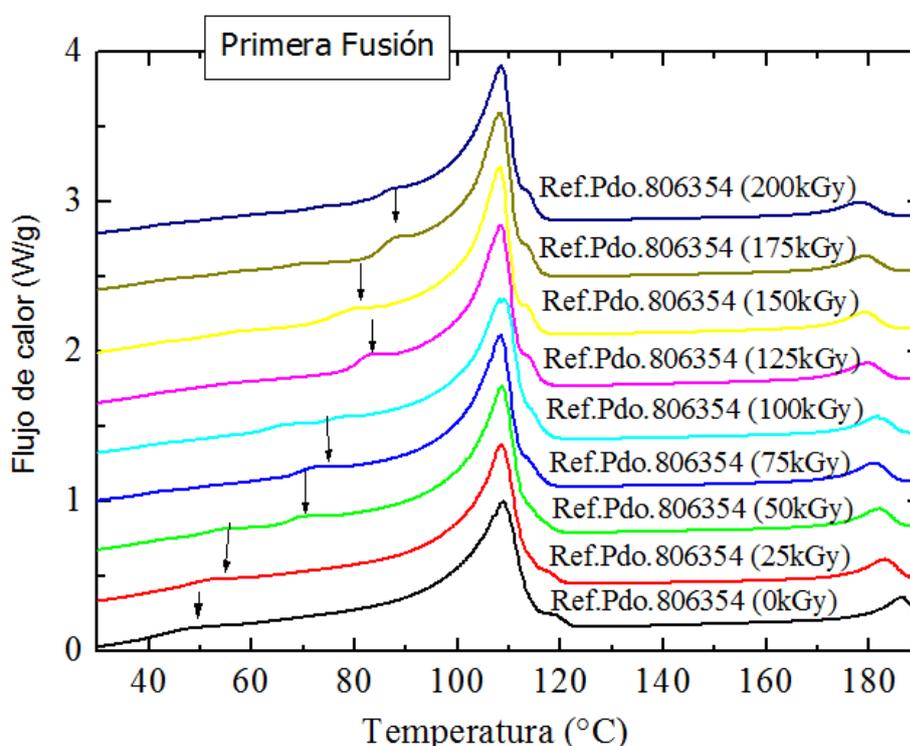


Figura III-103 Primera fusión de la muestra Ref. Pdo. 806354 a las dosis de radiación indicadas. Velocidad de calentamiento 10 °C/min.

En el proceso de irradiación, se produce un calentamiento en cada barrido que origina un aumento de la pequeña endoterma que aparece en torno a 50 °C y que se va desplazando a temperaturas más altas al aumentar la dosis de radiación. Como ya se ha explicado en otros polímeros, esta endoterma corresponde a la formación de cristales de aquellas cadenas que no tuvieron tiempo de cristalizar durante el proceso de fabricación. Esta temperatura coincide con la temperatura de transición vítrea del EVOH que está en torno a 62 °C, para un copolímero con un 29% de etileno. No pudiendo separar en este caso ambos procesos.

La temperatura de fusión del pico mayoritario no se mueve apenas con la dosis de radiación. Lo que si se observa, especialmente a bajas dosis, es una menor intensidad del hombro que tiene lugar a más alta temperatura (119 °C) que disminuye en intensidad hasta la dosis de 125 kGy para volver a aumentar al aumentar dicha dosis. Este cambio de comportamiento va acompañado de un aumento de intensidad y temperatura en el pico que aparece en torno a 82 °C. Este cambio en las endotermas de fusión puede estar relacionado con el fenómeno de roturas de cadenas y entrecruzamiento principalmente en los LLDPEs. Además, de un cambio de la longitud de cadenas que hacen que cambie la distribución de tamaños de cristales.

Por otro lado, la dosis de radiación tiene un efecto notable en la temperatura de fusión de los cristales asociados al EVOH, que disminuye unos 10°C desde la muestra no irradiada a las muestras que han recibido mayor dosis de radiación.

Con objeto de estudiar los cambios producidos en el polímero y su repercusión en las transiciones térmicas se realiza el posterior enfriamiento de las muestras a 10 °C/min y el siguiente ciclo de calentamiento a la misma velocidad.

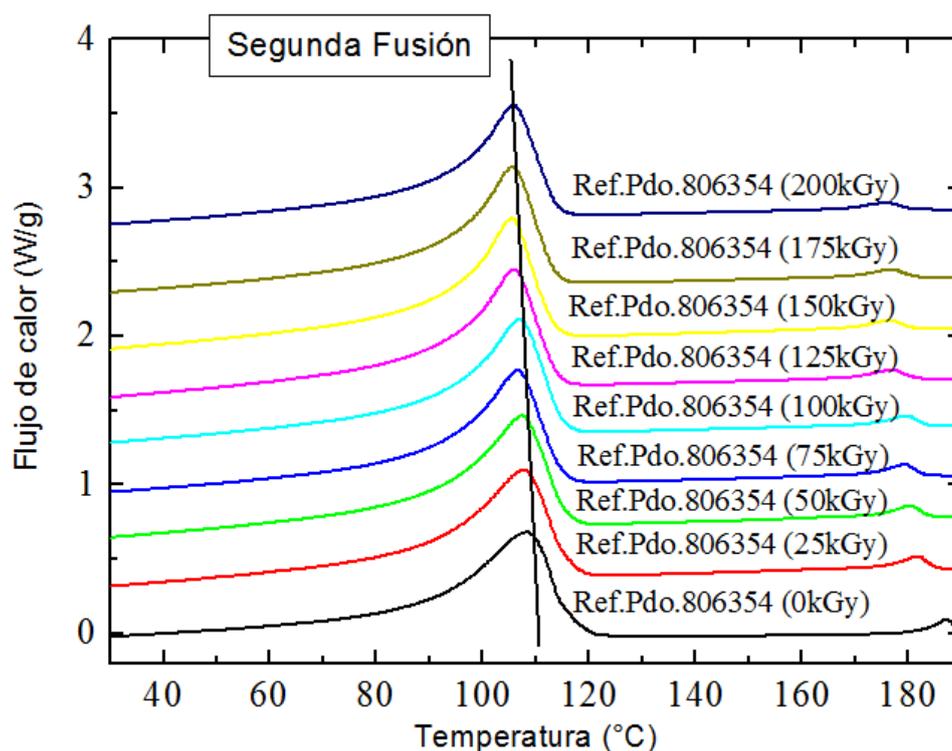


Figura III-104 Segunda fusión de la muestra Ref. Pdo. 806354 a las dosis de radiación indicada.

El segundo proceso de fusión se muestra en la Figura III-104, donde se evidencia que las temperaturas de fusión de los dos picos principales se mantienen y se desplazan a menor temperatura y que desaparecen el resto de las transiciones comentadas en la primera fusión (54). La endoterma que aparecía alrededor de 50 °C desaparece, pues no han tenido tiempo

de formarse los cristales después el proceso de fusión y posterior enfriamiento desde el fundido. Tampoco se detecta la temperatura de transición vítrea asociada al copolímero EVOH. El entrecruzamiento aumenta el número de uniones entre cadenas disminuyendo la movilidad, favoreciendo la formación de cristales más imperfecto y pequeños.

La dependencia de la temperatura de fusión tanto en la primera como en la segunda fusión después de la cristalización se muestra en la Figura III-105. En la primera fusión, la temperatura de fusión (T_{m1F1}) asociada a las cadenas de PE (LDPE+mLLDPE) prácticamente se mantiene estable en todas las radiaciones, con solo ligeras disminuciones a las dosis de 75 kGy y en el tramo de 150 kGy – 175 kGy. En cambio, sí se detecta un cambio en la distribución de tamaños de cristales y fusiones/recristalizaciones asociadas a las unidades de etileno de diferentes pesos moleculares o ramificaciones, asociadas a T_{m1} , T_{m2} y T_{m4} en la Figura III-105. La temperatura asociada a las unidades de EVOH disminuye notablemente con la dosis de radiación, de 186.3 hasta 178.2 °C.

En la segunda fusión hay un ligero descenso en T_{m3F2} , que comienza paulatinamente desde el inicio de la radiación y se mantiene hasta el final de las dosis de radiación. Finalmente, la temperatura de fusión de las unidades de EVOH también disminuye en la segunda fusión de 187 a 177 °C indicando tamaños de cristales más pequeños

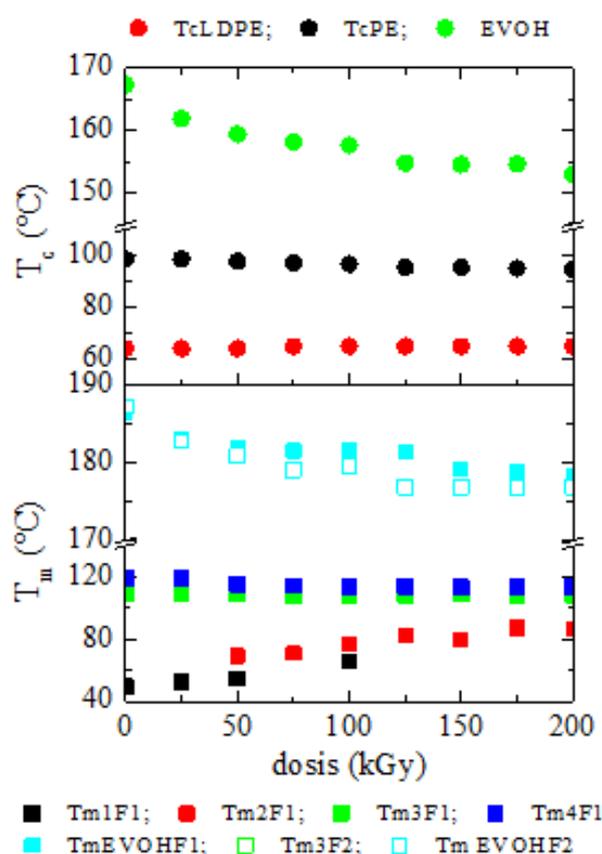


Figura III-105- Variación de la temperatura de cristalización (arriba) y fusión (abajo) para la muestra Ref. Pdo. 806354.

Finalmente, en la Figura III-106 se presenta el proceso de cristalización. La muestra sin irradiar presenta dos picos de cristalización principales, el de EVOH, característico de esta muestra que experimenta una disminución de la temperatura de cristalización desde 167 °C cuando no está sometida a radiación, hasta 152 °C a dosificaciones altas de 200 kGy (Figura III-105 superior). El pico predominante de la muestra es el correspondiente a LDPE y mLLDPE C6, que están identificados en un solo pico. La T_c asociada al pico principal disminuye ligeramente con la dosis de radiación. Finalmente hay un pequeño pico de cristalización que no cambia con la dosis y aparece en torno a 65 °C y corresponde a las cadenas de PE de menor peso molecular, esta temperatura también podría corresponder a la transición vítrea del EVOH como se ha comentado anteriormente, aunque no se evidencia dicha transición en la segunda fusión. Estas dos transiciones se ven como un solo pico en las curvas de la segunda fusión (Figura III-104) con una amplia cola a baja temperatura características de los polímeros comprendidos en la muestra (LDPE y mLLDPE C6). Generalmente, las curvas de cristalización desde el fundido son más sensibles a poner de relieve los posibles cambios estructurales.

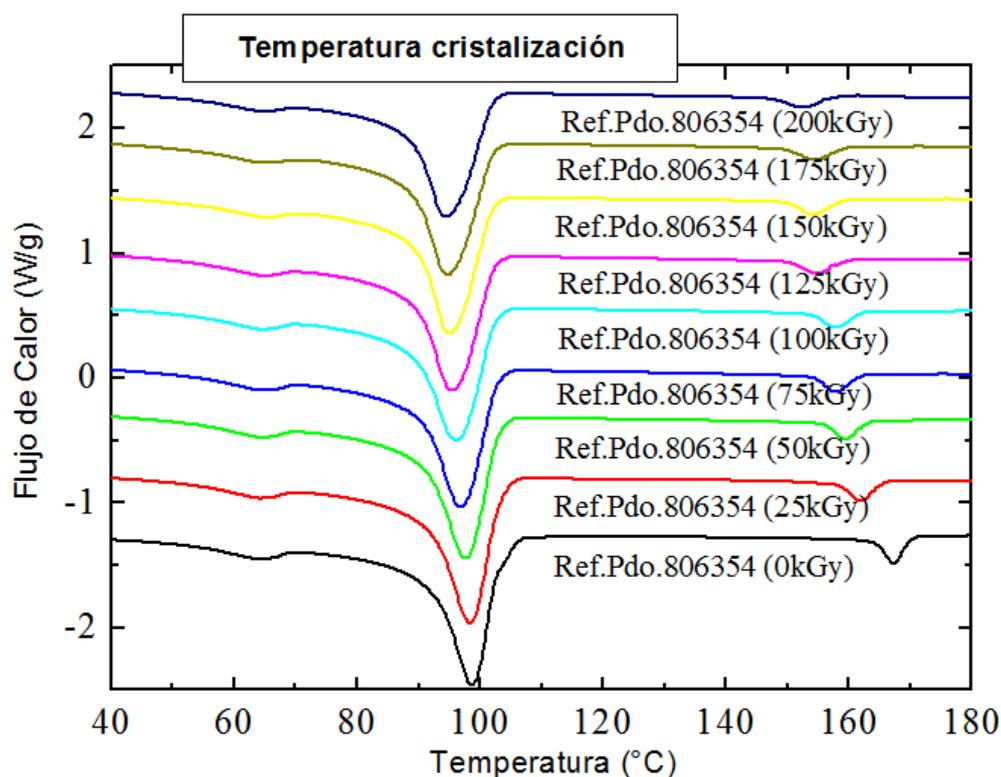


Figura III-106 Curvas de cristalización desde el fundido para la Ref. Pdo. 806354 a las dosis indicadas. Velocidad de enfriamiento 10°C/min.

La representación de las principales transiciones frente al contenido en entrecruzamiento se muestra en la Figura III-107. En la parte superior se representa la variación de la temperatura de cristalización detectándose que la temperatura del componente EVOH disminuye notablemente con el grado de entrecruzamiento. La movilidad molecular y/o el tamaño de las cadenas del polímero entre puntos de entrecruzamiento conducen a una restricción de movilidad y/o un menor tamaño de cristales. Señalar que la T_c del EVOH a dosis cero y que contiene un 49% en gel sale a una temperatura que corresponde a un % en gel de prácticamente 0, lo que nos indica que este dato no se debe de tener en consideración. Por otra parte, la temperatura de cristalización de las cadenas de polietilenos se ve poco afectada por el grado de entrecruzamiento, especialmente la temperatura de cristalización asociada a las cadenas de menor tamaño.

En la parte inferior se representa las temperaturas de fusión tanto del primer barrido como del segundo. Destacar igualmente que la temperatura más afectada por el grado de entrecruzamiento es la correspondiente al copolímero EVOH que se desplaza a menor temperatura en ambos procesos de fusión F1 y F2; y la temperatura del EVOH sin irradiar nuevamente sale anormalmente alta para el contenido en gel determinado. En cuanto a las temperaturas de fusión asociadas a los cristales de menor tamaño y por tanto a las cadenas de menores pesos moleculares o correspondientes a mayores ramificaciones o defectos (T_{m2F1}) son dependientes del contenido en gel y se desplazan a temperaturas ligeramente más altas.

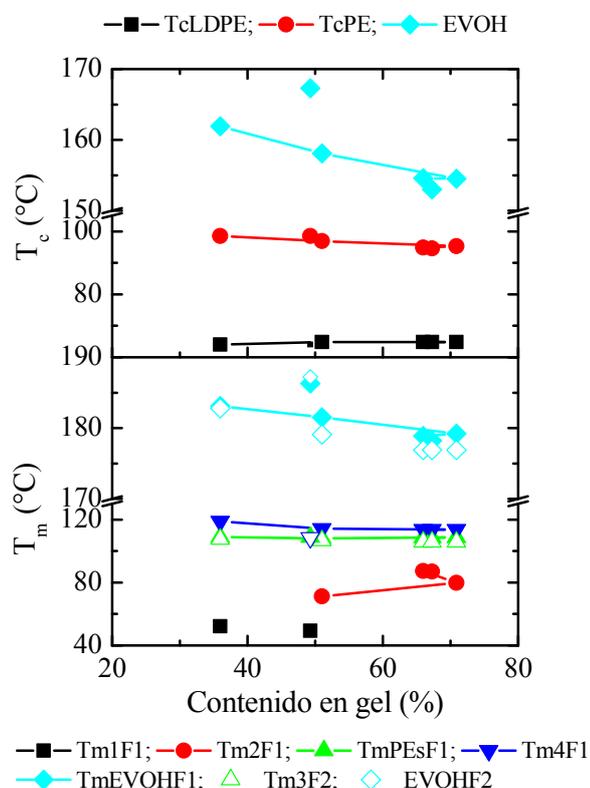


Figura III-107 Variación de las temperaturas de cristalización (arriba) y fusión (abajo) con el contenido en gel para la muestra Ref. Pdo. 806354. Velocidades de calentamiento / enfriamiento 10°C/min.

En cuanto al contenido de cristalinidad hay que tener en cuenta que tenemos dos unidades cristalizables, las correspondientes al polietileno y al copolímero EVOH-29. Los límites de integración de área en las curvas DSC serán desde 30 °C hasta 140 °C para el primer tramo correspondiente al PE, y desde 140 °C hasta 190 °C para el EVOH.

El contenido en cristalinidad, representado en la Figura III-108 corresponde a las unidades cristalizables de PE y de EVOH teniendo en cuenta las entalpías de fusión del PE y del EVOH 100% cristalino, 290 y 156.1 J/g, respectivamente. Para el copolímero EVOH con un 29% de etileno se considera que cristaliza como el PVOH y se suele tomar como valor de la entalpia 100 % cristalino el del polialcohol vinílico (55). No obstante, hay que tener en cuenta el % de masa de EVOH en la composición de este film multicapa. El espesor de la capa de EVOH en la estructura de la muestra es de 5 micrómetros, siendo la capa de EVOH-29 puro, sin aditivos. Esta capa D supone el 7.14% de toda la estructura. Como el copolímero EVOH-29 tiene un 29% de Etileno, significa que de EVOH en el total de la estructura es 5.1%.

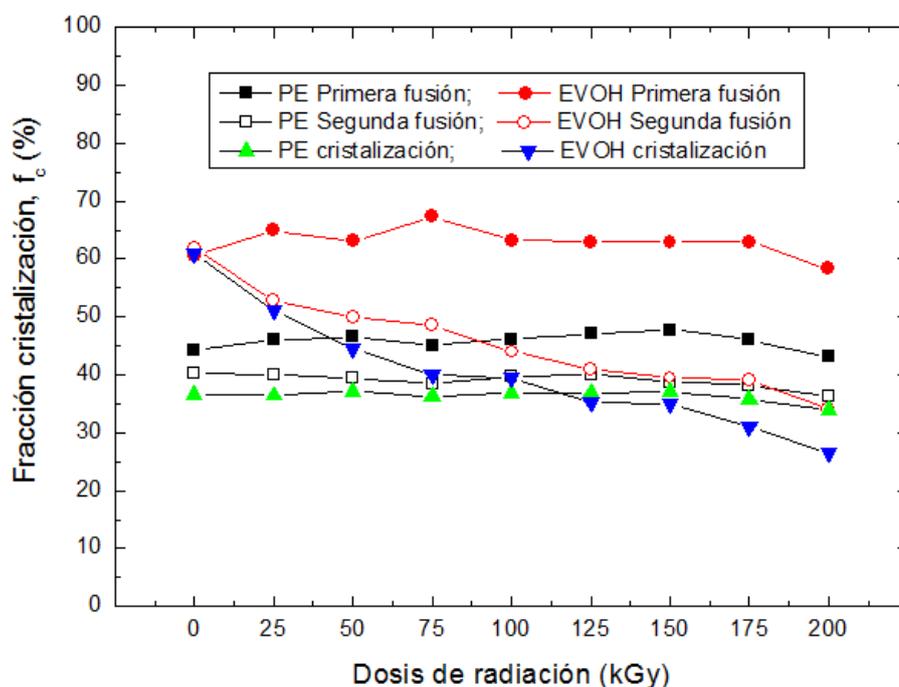


Figura III-108 Contenido en cristalinidad calculado a partir del primero y segundo ciclo de calentamiento así como a partir del proceso de cristalización desde el fundido para la muestra Ref. Pdo. 806354.

El método de irradiación, y consiguiente aumento acumulativo de la dosis recibida por la muestra, conducen a un calentamiento de la muestra que inicialmente se traduce en un ligero aumento de f_c . El contenido en cristalinidad determinado en los procesos de cristalización (enfriamiento desde el fundido) es siempre menor al determinado en los calentamientos, primera o segunda fusión.

En la Figura III-108, se observan las muestras irradiadas en la primera fusión sufren variaciones de similar tendencia a las experimentadas en la segunda fusión y cristalización, donde se detecta una disminución de f_c a medida que aumenta la dosis de radiación, detectándose un cambio en el comportamiento a partir de 75 kGy que comienza a aumentar ligeramente f_c hasta valores de 150 kGy que vuelve a disminuir.

Con esta muestra, a medida que aumenta la dosificación la fracción cristalina en las capas formadas por polietileno se mantiene aproximadamente constante, en valores ligeramente por debajo del 40%. Sin embargo, la cristalización de la capa de EVOH, en la segunda fusión disminuye drásticamente al aumentar la dosis de radiación recibida por la muestra, desde valores iniciales muy elevados en torno al 90% a valores finales en torno al 50% , con dosis de 200 kGy.

III-27.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.

La estabilidad térmica de esta muestra es más compleja pues lleva una capa de copolímero EVOH cuya estabilidad depende del contenido en PVOH. El polialcohol vinílico es muy poco estable y degrada a temperaturas próximas a la fusión (300 °C), cuando se copolimeriza con etileno se estabiliza y aumenta su temperatura de degradación aunque lo hace en dos etapas. En primer lugar tendrá lugar la pérdida de los grupos hidroxilos y en segundo lugar la degradación de las cadenas de etileno (56). Las temperaturas de degradación del filme multicapa sin irradiado e irradiado dependerán del contenido y tipos de PE en las diversas capas y del EVOH utilizado.

La Figura III-109 muestra las curvas de pérdida de peso y su derivada en función de la temperatura para la muestra Ref. Pdo 806354 irradiada. Para la dosis 0 kGy, la $T_{2\%}$ toma un valor de 370°C. Al seguir calentando, a 395 °C se detecta una pérdida de peso correspondiente a la pérdida de los grupos –OH del EVOH, temperatura ligeramente superior (4°C) a la reportada para un copolímero de composición semejante (56), este aumento de temperatura puede deberse a la composición del filme multicapa. A partir de ahí el proceso es auto catalítico y la degradación ocurre en un corto espacio de tiempo alcanzándose $T_{50\%}$ a los 466 °C, la velocidad máxima de degradación se produce a 476 °C y la T_{final} es de 491 °C.

En la Figura III-110 se indican las temperaturas relevantes del proceso de degradación, en función de las dosis de radiación. En general, el inicio de la degradación y la pérdida de grupos –OH tiene lugar a temperaturas ligeramente más bajas hasta la dosis de 125 kGy que se desplaza a temperaturas más altas. La temperatura final de degradación permanece independiente de la radiación, al igual que la temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de degradación. Sin embargo, a partir de la dosis de 75 kGy a altas temperaturas se detecta la pérdida de otras cadenas de mayor estabilidad identificadas como pérdida de cadenas largas que como se ha indicado en muestras anteriores serán las cadenas

entrecruzadas que necesitan más temperatura para degradarse (2,56). Podemos indicar que la estabilidad en las propiedades térmicas de las muestras irradiadas se obtiene a partir de la dosis de radiación de 100 kGy.

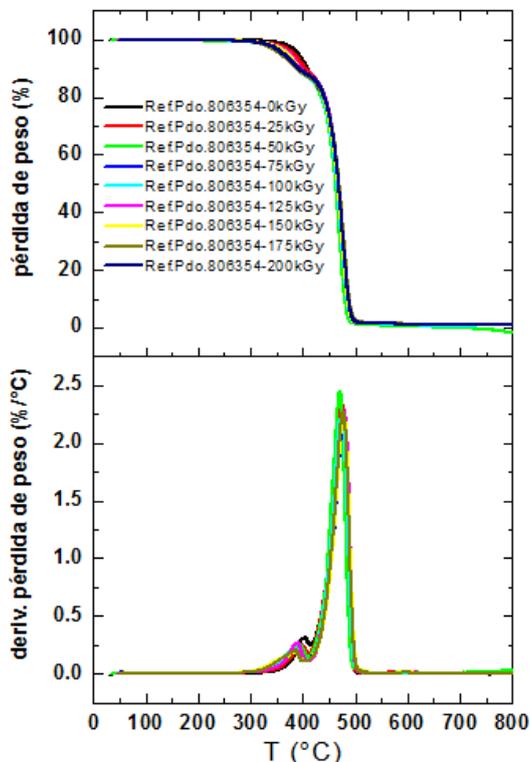


Figura III-109 Análisis TGA. Parte superior: pérdida de peso, y parte inferior: derivada de la pérdida de peso con la temperatura. Muestra Ref. Pdo. 806354 a las dosis de radiación indicadas.

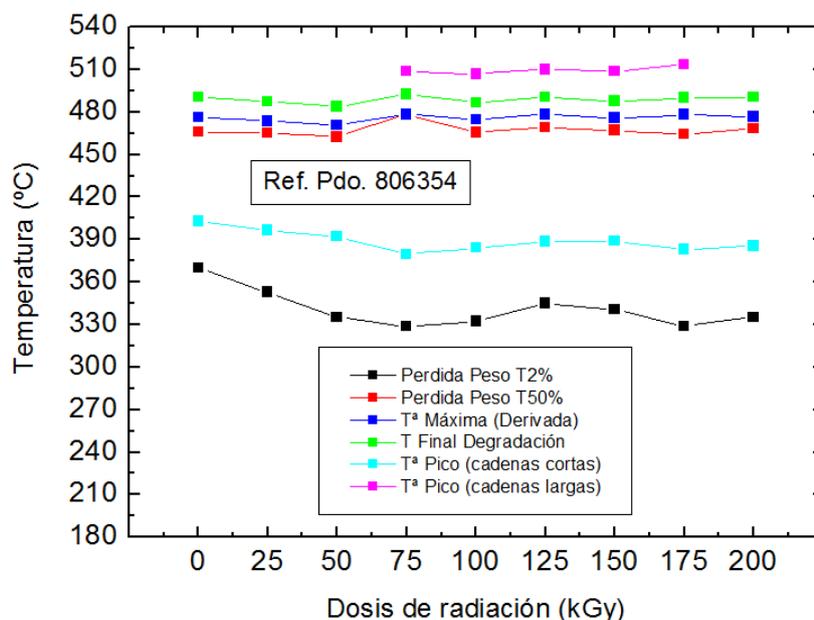


Figura III-110 Análisis TGA: Temperaturas de pérdida de peso al 2%, al 50 % y final de degradación, temperatura a la máxima velocidad de degradación, temperaturas de picos correspondientes a cadenas cortas y a cadenas largas de la Ref. Pdo. 806354 con todas las dosis de radiación.

III-28 Caracterización estructural.

III-28.1 Espectroscopía infrarroja.

Los espectros infrarrojos al igual que en las anteriores muestras se han realizado tanto en transmisión como en modo ATR. En este caso es importante señalar que son de esperar variaciones entre ambos espectros no solo por las posibles diferencias del efecto de la radiación en la superficie de la muestra sino porque en el centro de este film multicapa tenemos una capa de EVOH y la penetración de la radiación infrarroja en el modo ATR es de sólo de unos micrómetros. Por tanto, mediante los ensayos de transmisión obtenemos información de los componentes de todas las capas y mediante ATR las modificaciones superficiales, así como de posible migración de los productos del interior de la muestra a la superficie.

El espectro de transmisión de la muestra Ref. Pdo. 806354 con la dosis de 0 kGy que se muestra en la Figura III-111 se puede dividir en dos zonas con picos significativos. La comprendida entre 4000 y 2500 cm^{-1} incluye dos picos principales, la banda ancha centrada sobre 3315-3340 cm^{-1} correspondiente al EVOH y la banda entre 3000-2890 cm^{-1} para identificar los enlaces de tensión del CH_2 - a 2915 cm^{-1} (asimétrica) y a 2848 cm^{-1} (simétrica) y otra zona donde aparecen los grupos de flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ a 1472 cm^{-1} y las de balanceo del grupo $-\text{CH}_2-$ a 730 y 720 cm^{-1} identificadas con las zonas cristalinas y amorfas, respectivamente. Además, se detecta la banda asociada a los grupos $-\text{OH}$ del EVOH a 1340 cm^{-1} y la banda del CaCO_3 que contiene la muestra a 874 cm^{-1} .

En la Figura III-112 se muestran los espectros de FTIR para la muestra Ref. Pdo. 806354 con las diferentes dosis de radiación. En el rango 1650-1750 cm^{-1} zona de los grupos carbonilos se detecta una pequeña banda que crece ligeramente con la dosis de radiación, como se puede ver en la zona ampliada.

A bajas dosis, la banda de 1650 cm^{-1} podría asociarse con la presencia de dobles enlaces, que pueden provenir del aditivo slip (erucamida), que le confiere a la muestra un cariz deslizante necesario para el proceso productivo de la muestra. En la zona de las insaturaciones se pueden observar picos a 966 cm^{-1} ($\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$), 911 cm^{-1} ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$), cuyas áreas van variando y un pico a 875 cm^{-1} correspondiente al carbonato como se ha mencionado anteriormente, cuya área no varía con la dosis y los picos a 720-730 cm^{-1} característicos de los grupos $-\text{CH}_2-$ del PE. (45,57). Los picos 911 y 966 cm^{-1} corresponden a grupos vinilos, donde los dobles enlaces se pueden formar por roturas de cadena y formando dobles enlaces ya sea en extremos de cadena o en el centro. (44, 45, 57)

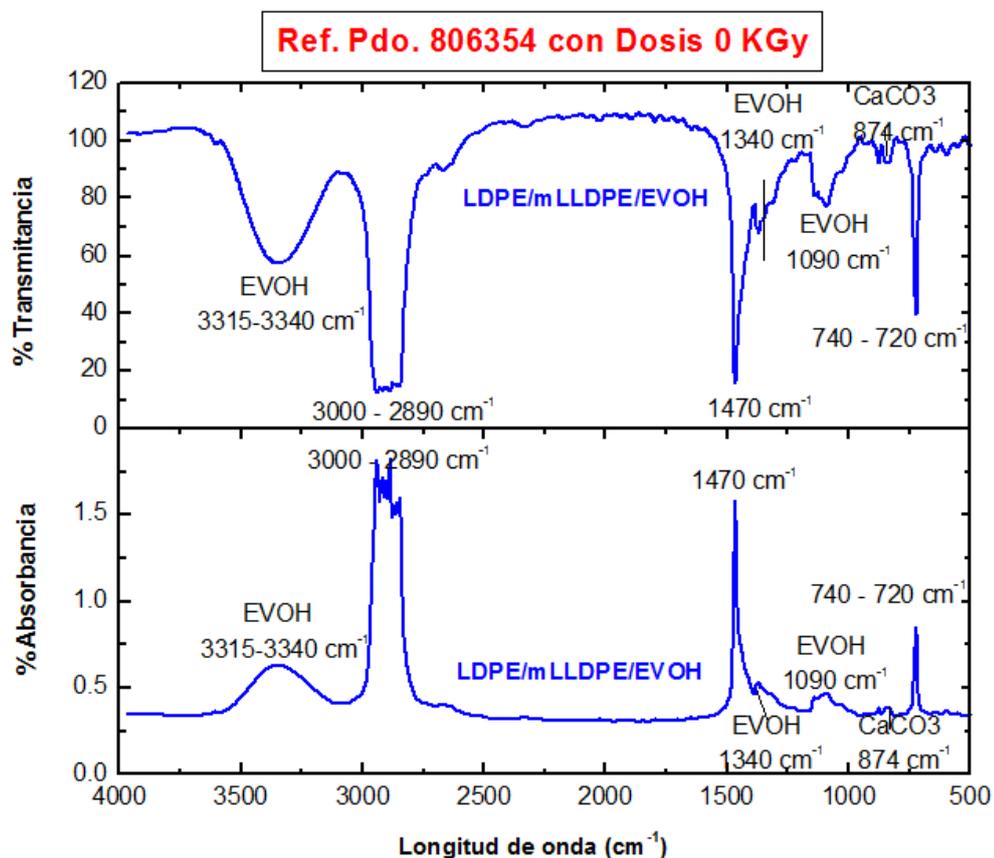


Figura III-111 Espectro de FTIR parte superior % transmitancia y parte inferior en % absorbancia para la muestra Ref. Pdo. 806354 sin irradiar.

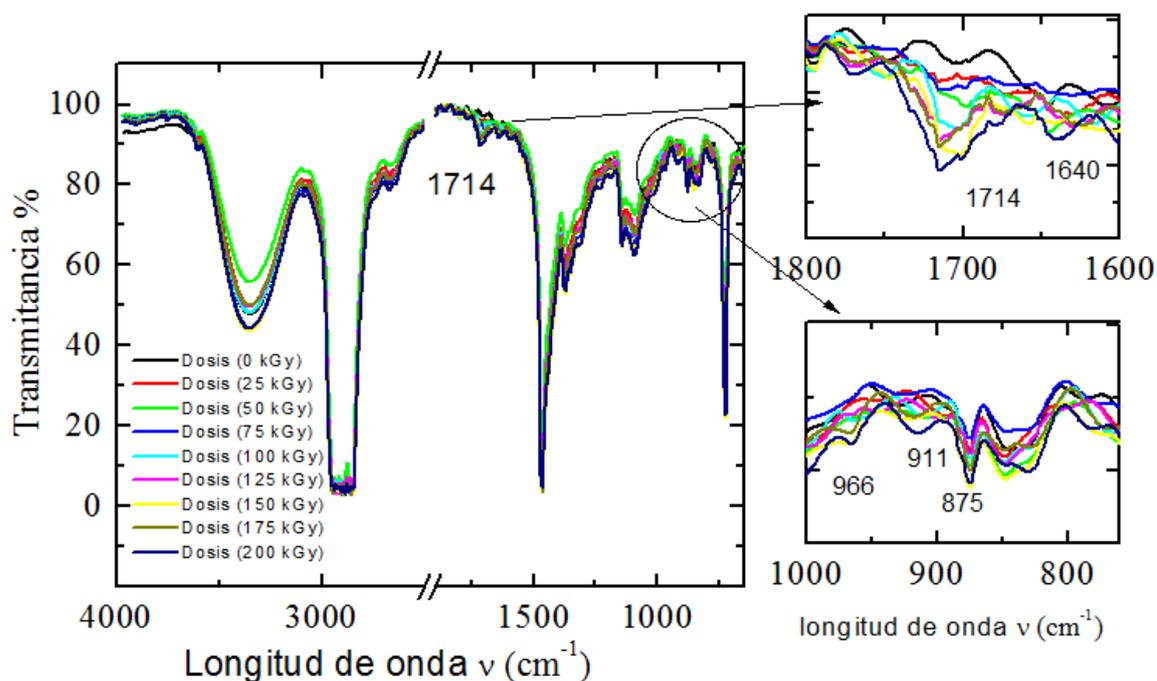


Figura III-112 Espectros de FTIR de la muestra Ref. Pdo. 806354 a las dosis de radiación que se indican.

La Figura III-113 muestra el espectro de FTIR-ATR con las diferentes dosis de radiación. Conviene destacar que no se detecta la banda asociada a los grupos -OH , ya que la capa de EVOH es la capa central y como se ha comentado previamente la técnica de ATR penetra solo superficialmente y no alcanza la capa central. En la zona de los grupos carbonilos podemos ver que con la dosis de radiación aparece a 200 kGy una banda a 1714 cm^{-1} asociada a los grupos carbonilo -C=O , si bien para las demás dosis es de muy pequeña intensidad, acompañada de la banda a 1646 cm^{-1} debido a movimientos de alargamientos de C-O . Aparece una nueva banda a 1646 cm^{-1} incluso en la muestra sin irradiar que va disminuyendo en intensidad al aumentar la dosis. En principio estará asociada a la presencia de dobles enlaces $\text{-CH}_2\text{=CH}_2\text{-}$, que provienen del aditivo de deslizamiento basado en erucamida. (45). La erucamida tiene otros picos de menor intensidad a 3398 y 3189 cm^{-1} . Finalmente, las bandas asociadas a los dobles enlaces, 965 y 908 cm^{-1} , desaparecen y solo se manifiesta la banda a 874 cm^{-1} debida a dobles enlaces terminales o debido al carbonato cálcico.

La determinación de la cristalinidad a partir de los espectros FTIR se muestra en la Figura III-114, junto con los valores determinados por DSC. La cristalinidad se mantiene prácticamente constante, al igual que los valores de f_c determinados a partir de las curvas de DSC en la primera fusión a medida que aumenta la dosis de radiación.

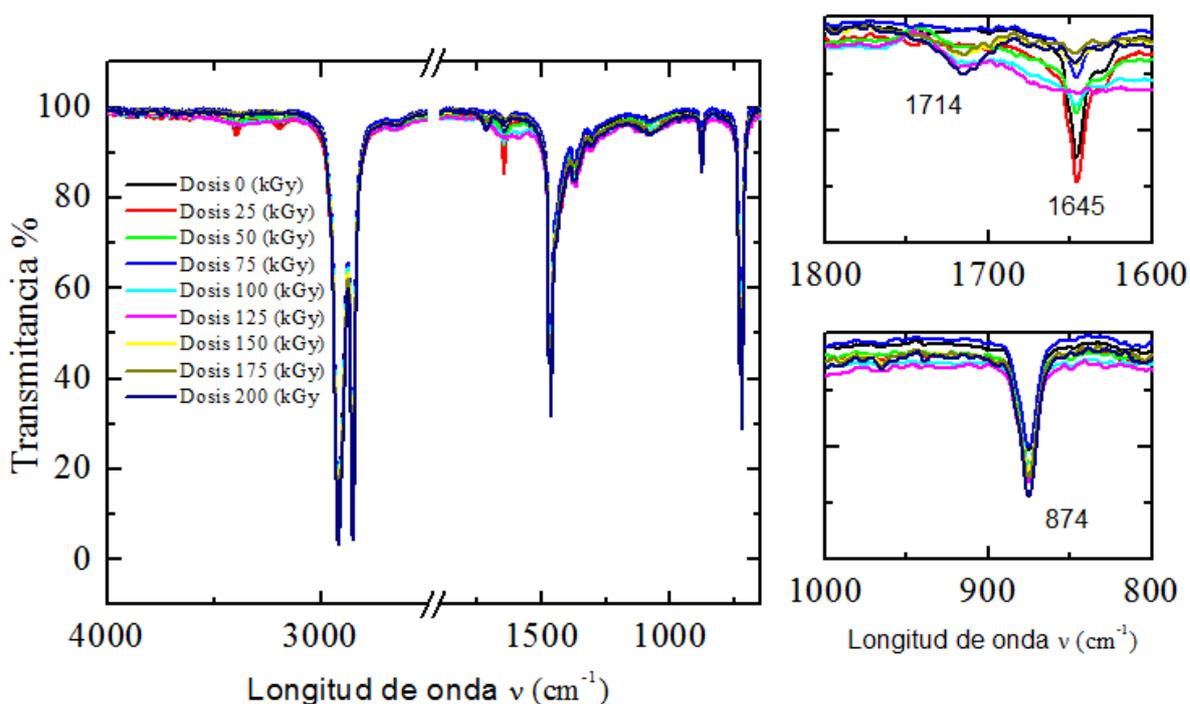


Figura III-113 Espectro FTIR para la muestra Ref.Pdo. 806354. Izquierda con las dosis de radiación que se indican en la leyenda. Derecha zona ampliada correspondiente a las bandas 874 cm^{-1} del CaCO_3 .

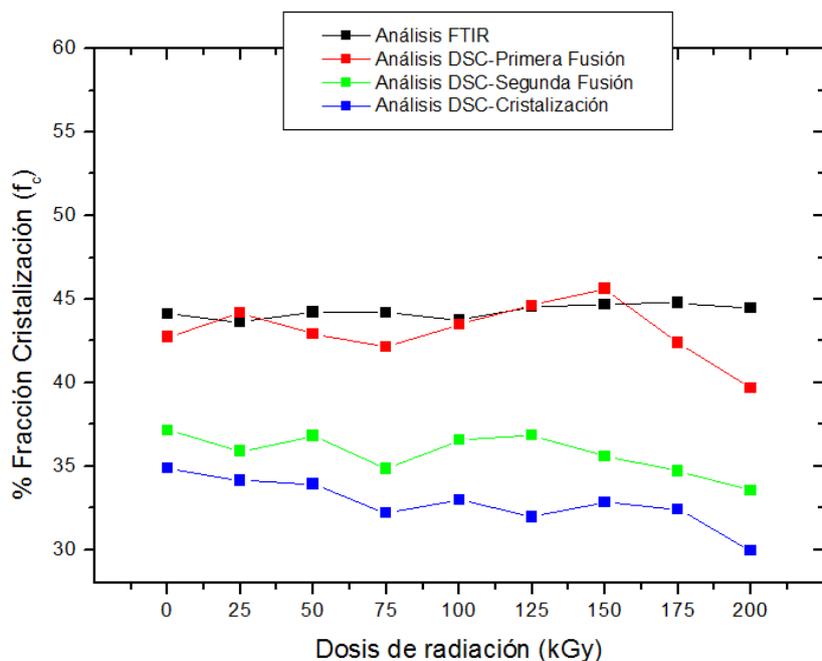


Figura III-114 Valores de cristalinidad mediante DSC y FTIR. Muestra Ref. Pdo. 806354.

La cuantificación de la formación de grupos carbonilos se muestra en la Figura III-115, calculada a partir de los espectros de FTIR. Se ha integrado del área bajo las curvas, así como la intensidad de picos de la banda de referencia a 1460 cm⁻¹. La tendencia en todos los casos es similar. Si bien en medidas de FTIR se detecta la presencia de grupos carbonilos desde el inicio del proceso, en la superficie del material se comienza a detectar a partir de una dosis de 75 kGy (gráfica no mostrada).

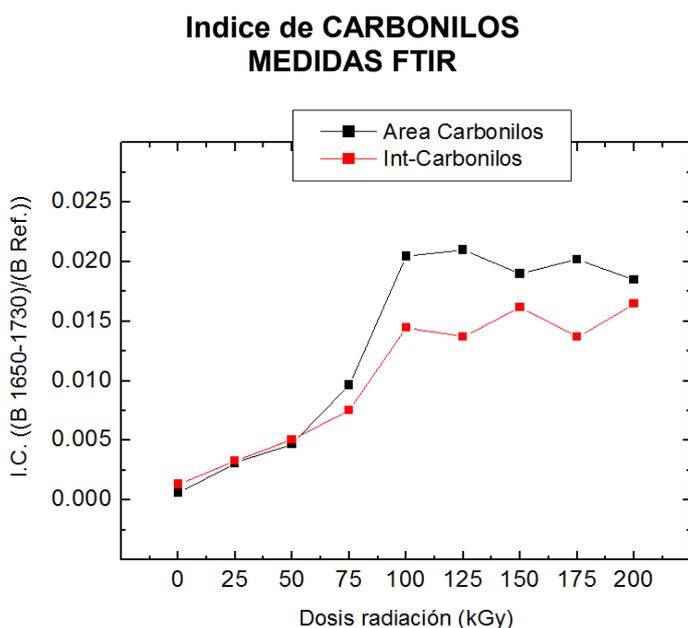


Figura III-115 Índice de carbonilos por área y por intensidad de pico sobre la Ref. Pdo. 806354 con todas dosis de radiación.

Es de interés conocer la evolución del EVOH de la capa central con la radiación. Para ello nos vamos a fijar en las bandas 3080-3580 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} , asociadas con los grupos $-\text{OH}$. Los resultados se muestran en la Figura III-116. En el seguimiento de la banda a 3300 cm^{-1} en modo transmitancia, no se aprecian cambios en la banda, y aunque en la banda 1090 cm^{-1} se detecta una ligera disminución en el área y en la intensidad del pico, no parece ser significativa, y en magnitudes y únicamente marca una ligera tendencia.

Sobre la carga inorgánica, el carbonato cálcico CaCO_3 se determina sobre la banda a 874 cm^{-1} . Los datos recogidos en la Figura III-117 muestran que el aditivo antibloqueo permanece invariable, ya que las pequeñas variaciones observadas entran dentro del margen de error de la medida.

Indice de EVOH (Material Barrera Etilen Vinil Alcohol)

MEDIDAS FTIR

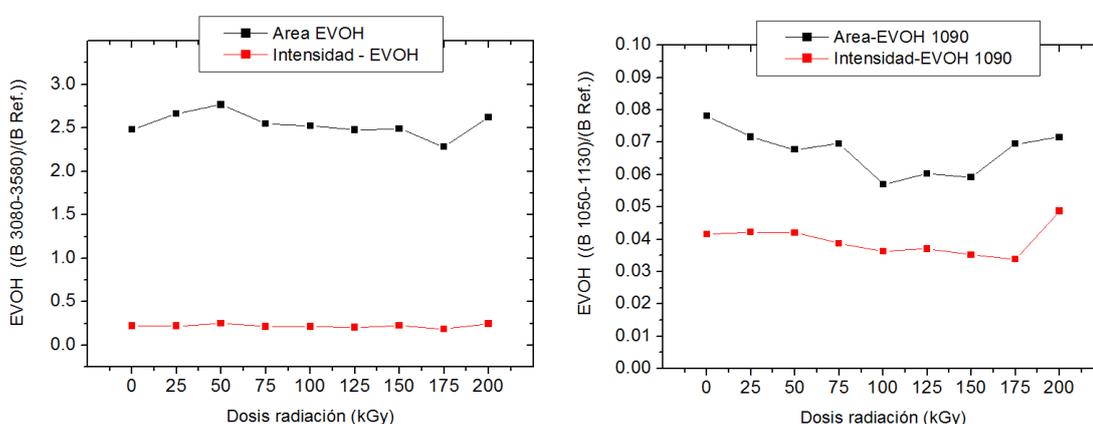
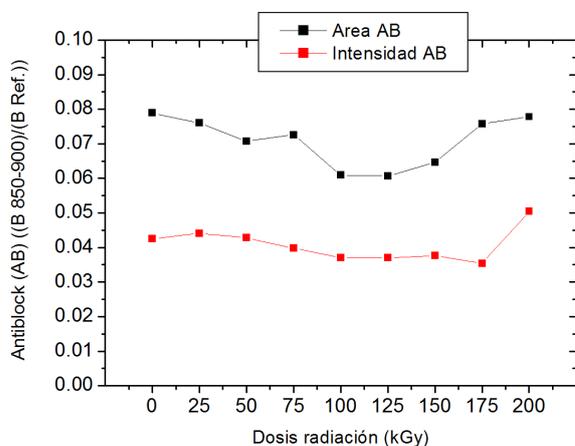


Figura III-116 Comparación de picos característicos de EVOH de la Ref. Pdo. 806354 con todas dosis de radiación, tanto en áreas como en intensidad de picos.

Indice de AB (Antiblock)

MEDIDAS FTIR



MEDIDAS ATR

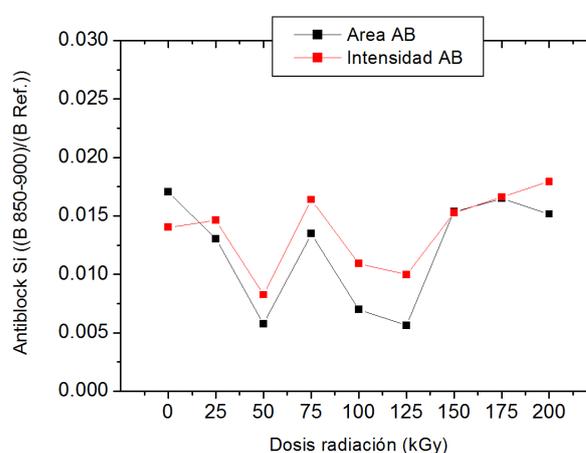


Figura III-117 Análisis de la variación del aditivo antibloqueo (Carbonato) en las estructura del polímero Ref. Pdo. 806354 con todas dosis de radiación.

En el caso del aditivo de deslizamiento (eurocamida), e observa en la Figura III-118 que a partir de la dosificación de 100 kGy la detección de este aditivo, disminuye, atribuyéndose a la degradación del aditivo por fragmentación de grupos amidas que reaccionan con los radicales libres generados por la radiación. En este caso no se ha detectado señal en modo ATR. Esto es lógico ya que las ceras de eurocamida son polares y dentro de la matriz polimérica, en base apolar, tiende a migrar a la superficie, y no ha transcurrido el tiempo suficiente para que se haya completado dicha migración en el tiempo de realización del ensayo. Adicionalmente se puede añadir la poca cantidad de materia utilizada en mezcla, una media aproximada de 500 ppm.

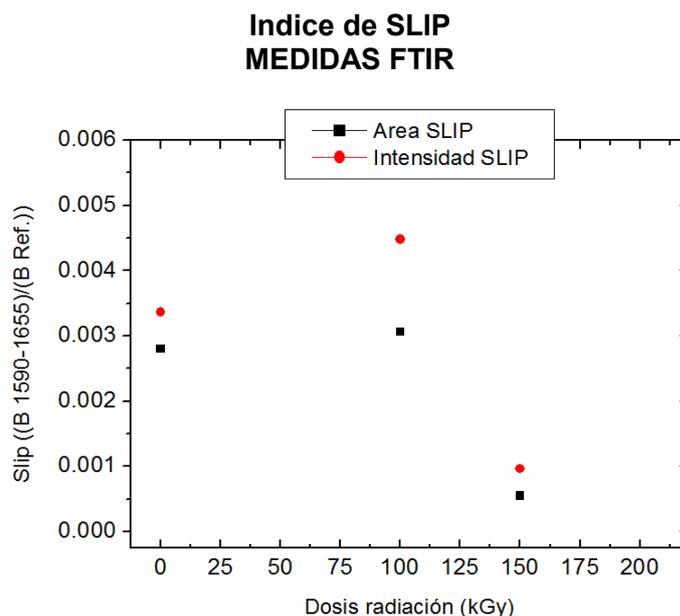


Figura III-118 Análisis de la variación del aditivo SLIP (ceras de eurocamida) en las estructura del polímero Ref. Pdo. 806354 con todas dosis de radiación.

III-29 Caracterización del efecto barrera.

III-29.1 Permeación de oxígeno.

La elección de este material multicapa co-extruido con EVOH en su interior se debe a la búsqueda de propiedades barrera a la permeación de oxígeno, que son excelentes a 0% de humedad. Además, las resinas EVOH se caracterizan por unas buenas propiedades mecánicas, especialmente a tracción. Bajos contenidos en etileno del copolímero EVOH favorecen las propiedades barrera, y un mayor contenido en etileno disminuye las temperaturas de procesado. Las aplicaciones de estas resinas son múltiples pero generalmente requieren estar protegidas por capas exteriores de poliolefinas poco permeables al vapor de agua, para evitar la absorción de agua por parte del EVOH.

El valor de permeabilidad para la muestra sin irradiar es de $0.370 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$, valor que es habitual en este tipo de filmes co-extruidos (51, 54). Se trata de valores cinco órdenes de

magnitud por debajo de las tres muestras basadas en diferentes grados de polietileno estudiadas anteriormente en este capítulo, y que demuestran la eficacia de la capa de EVOH para aportar la barrera al oxígeno demandada para esta aplicación industrial.

En la Figura III-119 se puede apreciar que con el aumento de la radiación la muestra presenta valores relativamente más altos de permeabilidad al oxígeno, es decir, tiene menos barrera a gases como el oxígeno que la muestra sin irradiar. En cualquier caso, se mantienen las altas barreras al oxígeno, por lo que la aplicación de radiación no perjudica significativamente esta propiedad.

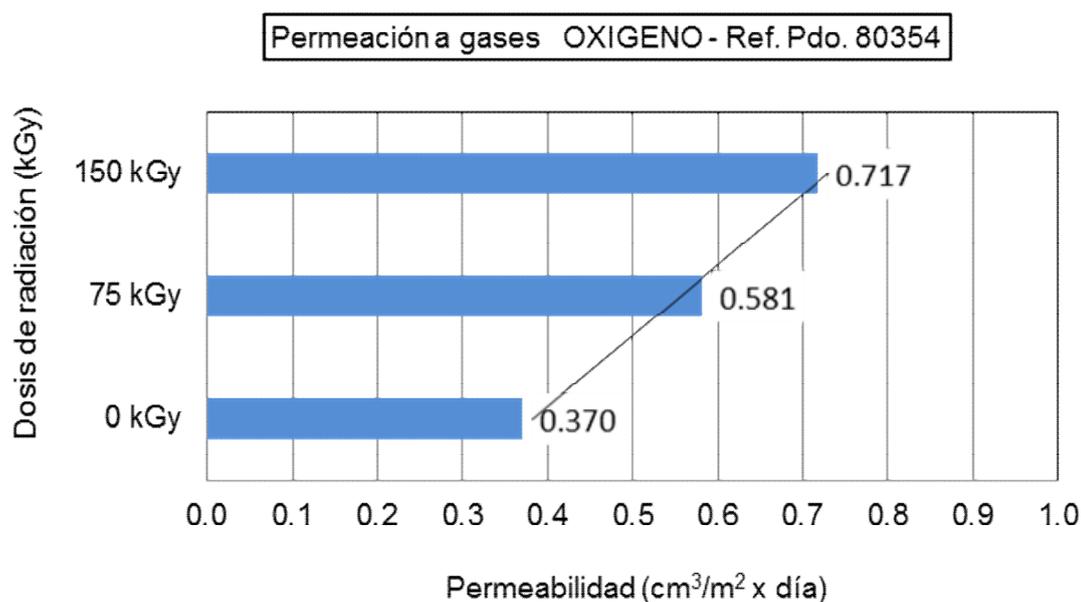


Figura III-119 Variación de la propiedad de permeabilidad al oxígeno de la muestra de Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. Espesor de la muestra 70 micras.

El EVOH presenta velocidades de cristalización elevadas que son acentuadas además por el proceso de radiación iónica. Los valores de entalpía asociados al EVOH de las muestras irradiadas crece con los sucesivos barridos, pero las temperaturas de fusión disminuyen considerablemente lo que implica una reducción de los tamaños de cristal. Adicionalmente, se puede producir una pérdida de interacciones de los grupos -OH entre cadenas facilitando la difusión del O₂ a su través. Visualmente, se generan grietas y discontinuidades en su estructura molecular que aparecen y se acentúan este comportamiento con la cristalización que es muy acusada al ser el EVOH un polímero altamente cristalino. Pero no lo suficiente para ver una variación en la propiedad óptica de transparencia, como se a ver más adelante.

III-30 Caracterización de la migración de sustancias a través de la estructura polimérica.

III-30.1 Migraciones sobre simulantes alimentarios.

En la Figura III-120 se muestran los resultados del ensayo a la migración. El simulante utilizado ha sido una disolución acuosa de etanol al 50% (ya que en la aplicación industrial se va a envasar vino). La migración de componentes de la estructura polimérica hacia el exterior se detecta en valores muy bajos, un 90% por debajo del nivel legal permitido, establecido en 10 mg/dm², para formar parte materiales de envases que vayan a estar en contacto directo con alimentos. Con estos datos podemos concluir que el tratamiento de los materiales de envase estudiados mediante radiación beta no va a influir para su uso en contacto con alimentos, es decir, no le va a afectar negativamente sobre condiciones estándar de la muestra sin irradiar. Si bien es cierto que tampoco es la radiación un efecto que frena o disminuye la migración. No afecta prácticamente al uso del producto.

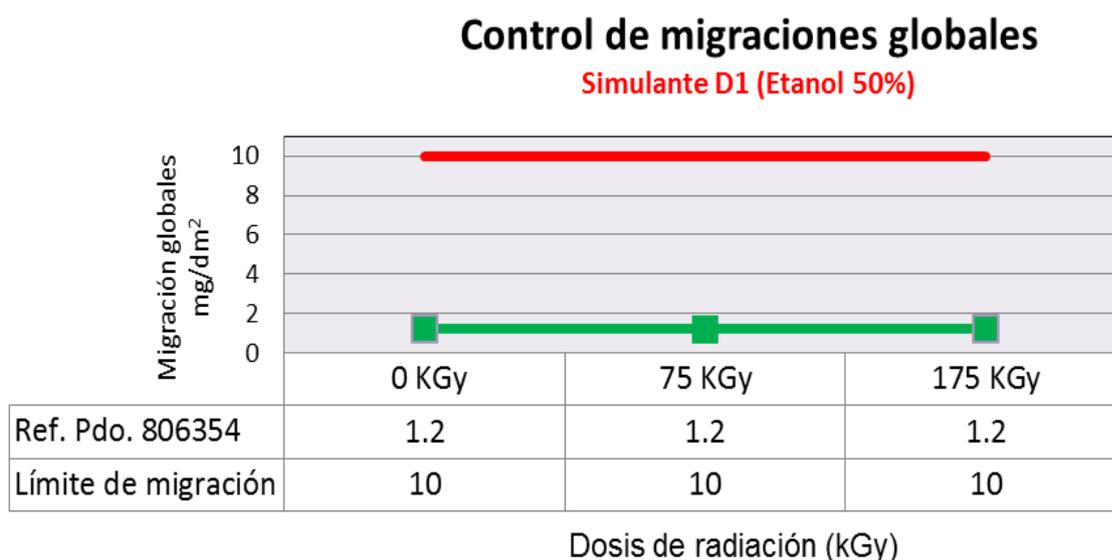


Figura III-120 Variación de la propiedad de migración global de la muestra de Ref. Pdo. 806354 en tres dosis de radiación.

III-31 Caracterización de propiedades ópticas.

Determinación de transmisión total (transparencia).

La presencia de EVOH, polímero semicristalino, podría afectar a la transparencia de los filmes co-extruidos. Sin embargo, en la Figura III-121 se evidencia que con la aplicación de la radiación se consigue un mantenimiento en la transparencia de la mezcla de polímeros que contiene la muestra. Resultado que era de esperar pues se produce una disminución de las temperaturas de fusión y de la entalpia de cristalización, lo que implica una menor cristalización y tamaños de cristal. (32, 33)

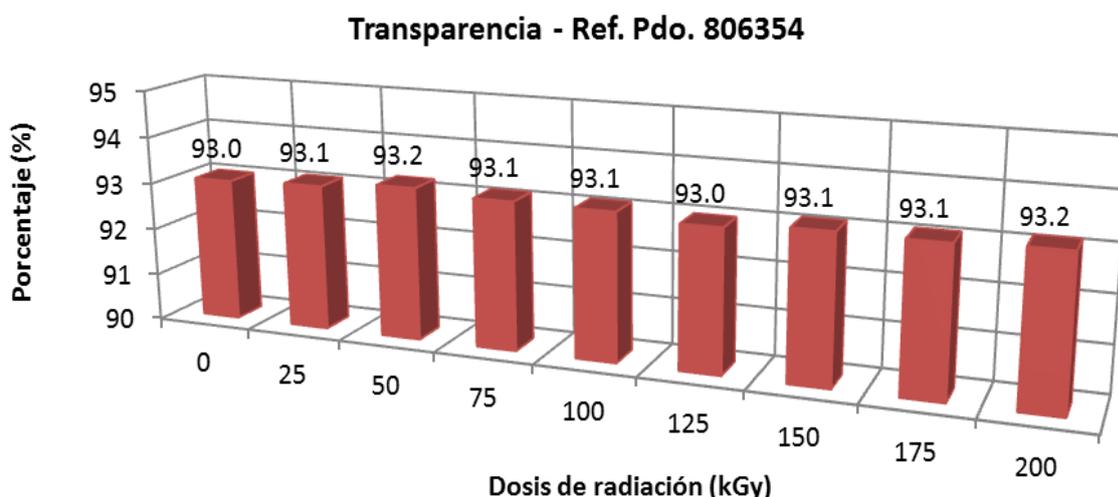


Figura III-121 Variación de la transparencia de la muestra Ref. Pdo. 806354 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 0.09 %.

Determinación de turbidez.

En esta Figura III-122 se puede apreciar que el porcentaje de turbidez está relacionado tanto con la cristalización del film como con la superficie de la misma. Con el estudio de esta propiedad se observa que inicialmente con dosis de radiación de 75 kGy y superiores, se produce una disminución de la turbidez como consecuencia de que los cristales van cambiando en tamaño y confieren un aumento de la transmisión luminosa, disminuyendo la turbidez de la muestra. Al igual que con la transparencia, la variación de la turbidez es escasa en porcentaje, si bien se aprecia una ligera disminución con la radiación.

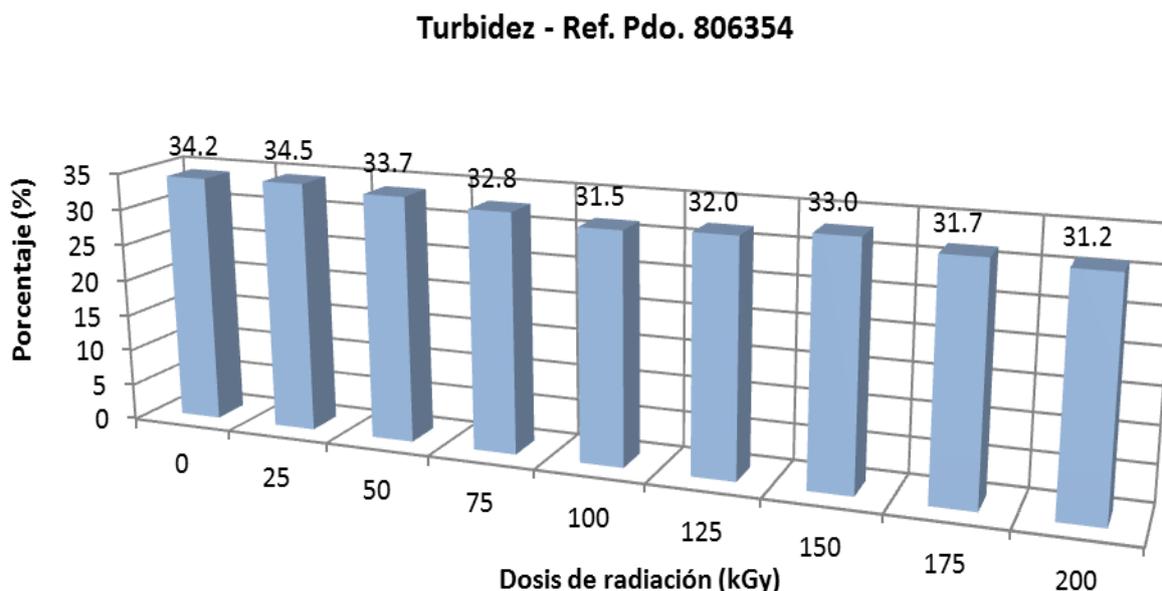


Figura III-122 Variación de la turbidez de la muestra Ref. Pdo. 806354 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido de ± 0.7 %

Determinación de la claridad.

Al igual que en el caso de la transparencia, en la Figura III-123 se observa que la muestra mantiene el mismo nivel de claridad en todo el rango de dosificaciones aplicadas.

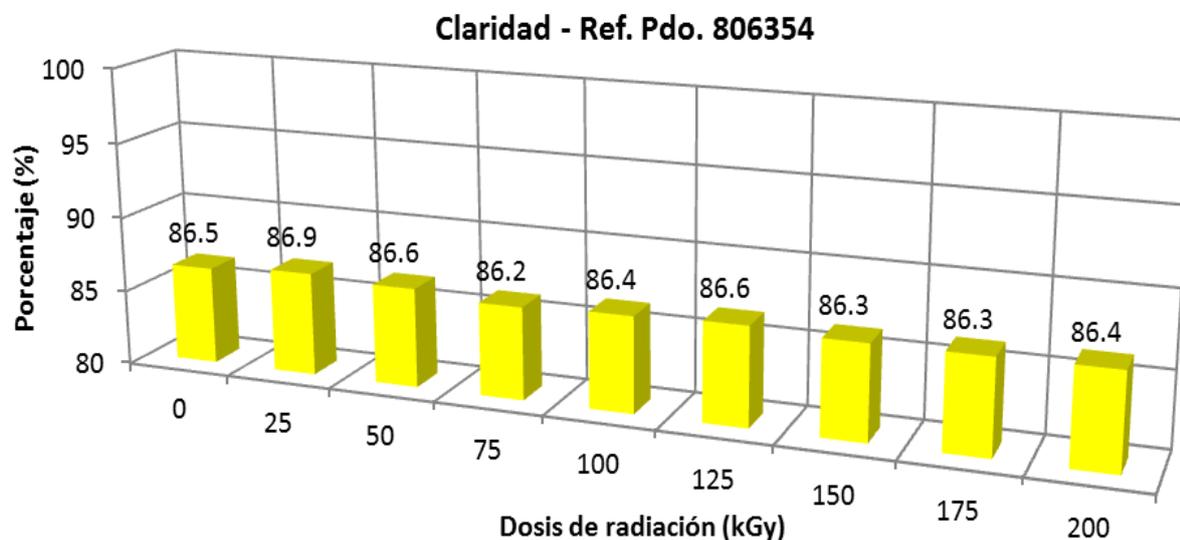


Figura III-123 Variación de la claridad de la muestra Ref. Pdo. 806354 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido de ± 0.3 %.

Determinación de brillo.

En la Figura III-124 se observa que, con mediciones en ángulo de 20° , el Brillo disminuye en dosis bajas de radiación y aumenta en dosis altas.

Especificando se puede indicar que inicialmente con las dosis de radiación se producen escisiones de cadenas que disminuyen el brillo, especialmente sobre el EVOH, pero que posteriormente debido a predominancia de mLLDPE y por una proporción de zonas amorfas que aumentan en el EVOH, hay aumento de la transmisión luminosa, disminuyendo la turbidez y aumentando el brillo.

Por otra parte, la propiedad del brillo es dependiente del estado de la superficie del soporte sobre el cual índice la luz y la refleja. Las radiaciones influyen la superficie de tal manera que producen rugosidades en la misma, que afecta directamente sobre el ángulo de incidencia de haz de luz incidente y hace que la propiedad del brillo pueda variar.

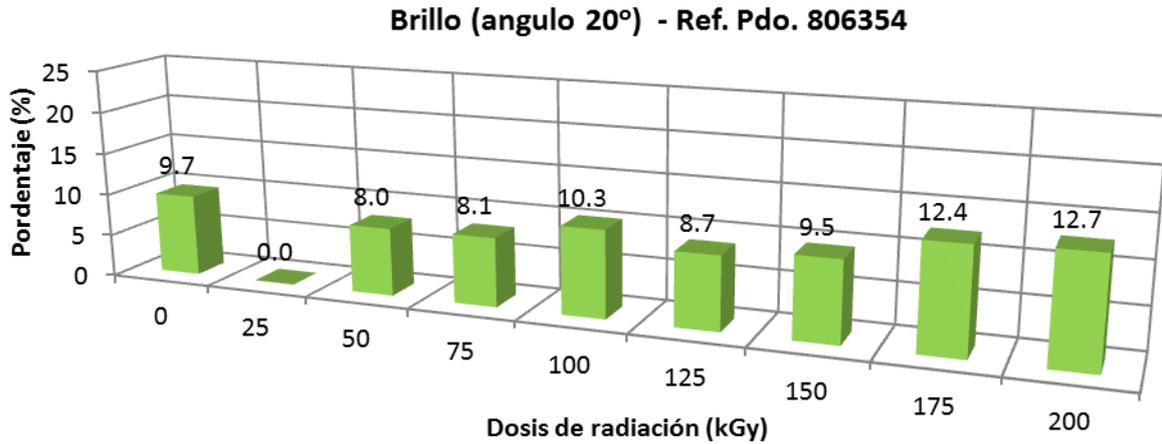
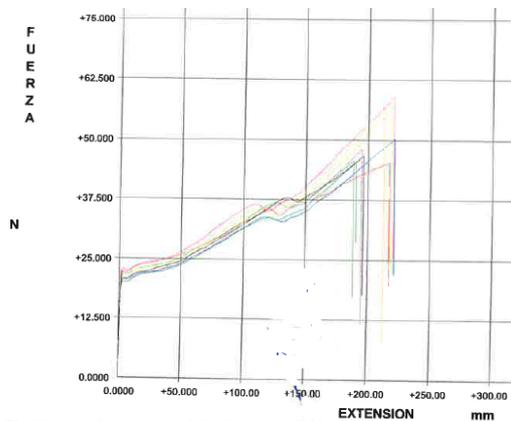


Figura III-124 Variación del brillo (ángulo de 20°) de la muestra Ref. Pdo. 806354 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 1.4\%$.

III-32 Propiedades mecánicas.

Las curvas de tracción para la muestra Ref. Pdo. 806354 ensayadas en dirección máquina y en dirección transversal se muestran en la Figura III-125, expresadas como fuerza (N) vs. extensión (mm). Al estar orientadas las muestras en DM, la formación del estrechamiento o cuello, también denominada cedencia del material, es menos acusada y la deformación plástica ocurre a muy bajas deformaciones, seguida del endurecimiento por deformación hasta alcanzar la rotura de la muestra. En cambio, en la DT se forma el estrechamiento o cuello, su propagación, endurecimiento por deformación y rotura de la muestra, es algo más significativa que en DM.

a)



b)

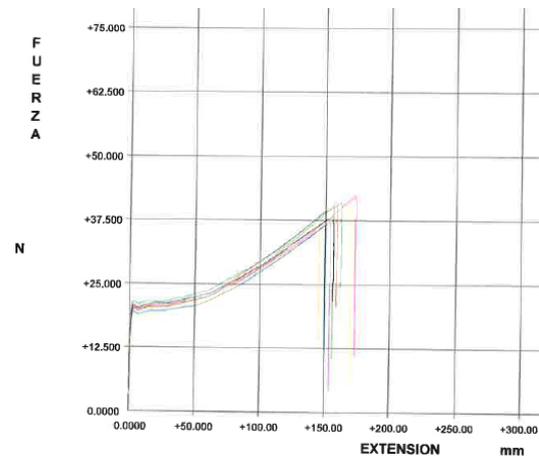


Figura III-125 Gráfica de tracción de la muestra Ref. Pdo. 806354. a) Dirección máquina. b) Dirección transversal.

Siguiendo el comportamiento de muestras anteriormente analizadas, se puede afirmar que las cadenas poliméricas del film, en el proceso de extrusión, se orientan en dirección del flujo de máquina. La orientación produce un predecible aumento de la rigidez del material, ya que los esfuerzos se transmiten principalmente a través de los enlaces de la cadena principal. En la muestra Ref. Pdo. 806354 se aprecia un mayor valor de la fuerza (del esfuerzo) en la dirección DM frente a DT, como consecuencia de la mayor orientación. En las muestras irradiadas hay una disminución de los valores del esfuerzo con la radiación aunque las diferencias según la dirección de medida se reducen. Como consecuencia de los cambios estructurales que tienen lugar, y que reducen la movilidad del polímero, alcanzándose menores deformaciones como se verá en el siguiente apartado.

III-32.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

En la muestra sin irradiar el valor del esfuerzo de fluencia en dirección máquina, es ligeramente superior a la dirección transversal, lo que indica que hay una mayor orientación en la dirección MD. Las muestras irradiadas mantienen la misma tendencia aunque las diferencias son menores y alcanzan valores muy próximos a altas dosificaciones, ver Figura III-126. El valor del esfuerzo de fluencia se corresponde con el valor esperado para materiales en base a polietilenos lineales de baja densidad y como los cambios de cristalinidad previamente comentados han sido muy pequeños no repercuten en el valor de σ_Y . (58, 59)

Tenemos que indicar que esta muestra que lleva EVOH, tiene particularidades en el proceso de extrusión, donde se supone que el material sale más rápidamente sobre los lados de la película que en el centro, donde se encuentra el EVOH, originando una orientación molecular más específica en los laterales. Al ser una muestra orientada, según su relación de soplado de 2.3, se necesitan tensiones más elevadas para permitir la elongación de las cadenas. Esta diferencia de orientación no es tan visible sobre la tensión a cedencia la cual se mantiene. Eso significa que hay menor estiramiento al centro del film, lo que da una orientación menor de las cadenas poliméricas (31, 38, 53,58)

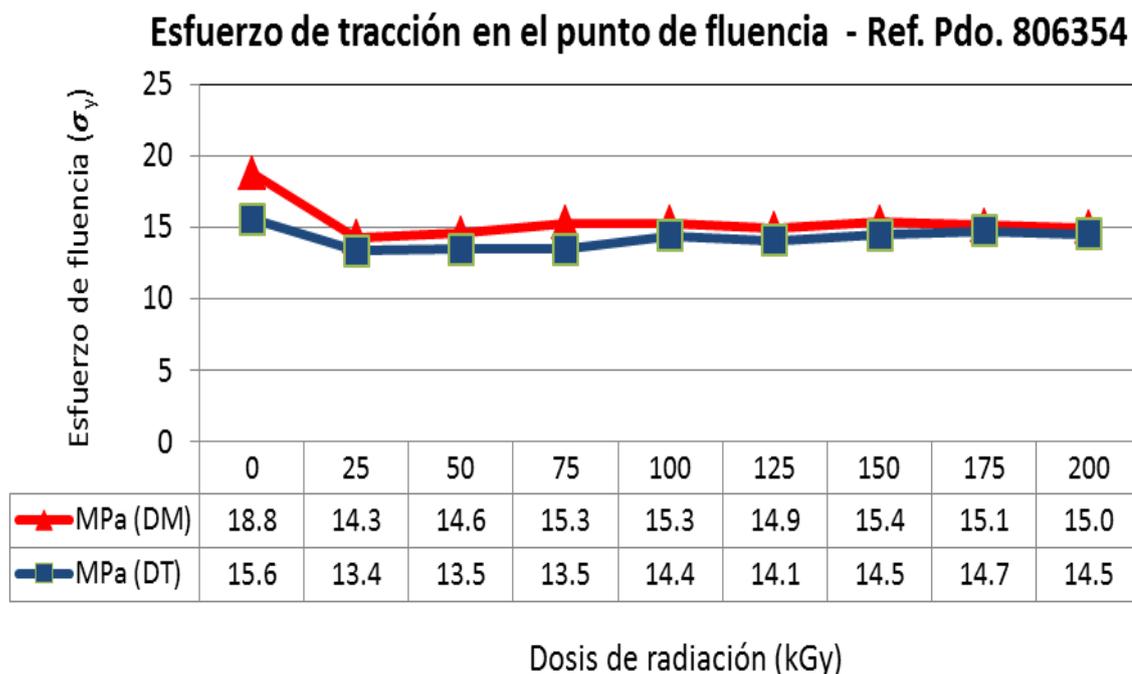


Figura III-126 Gráfica de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia para la muestra Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 0.6 MPa en DM y ± 0.5 MPa en DT.

III-32.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.

Los valores del esfuerzo de tracción o carga máxima para las muestras irradiadas se muestran en la Figura III-127. Los valores son muy similares en ambas direcciones, únicamente la dosis sin irradiar presenta un valor ligeramente superior.

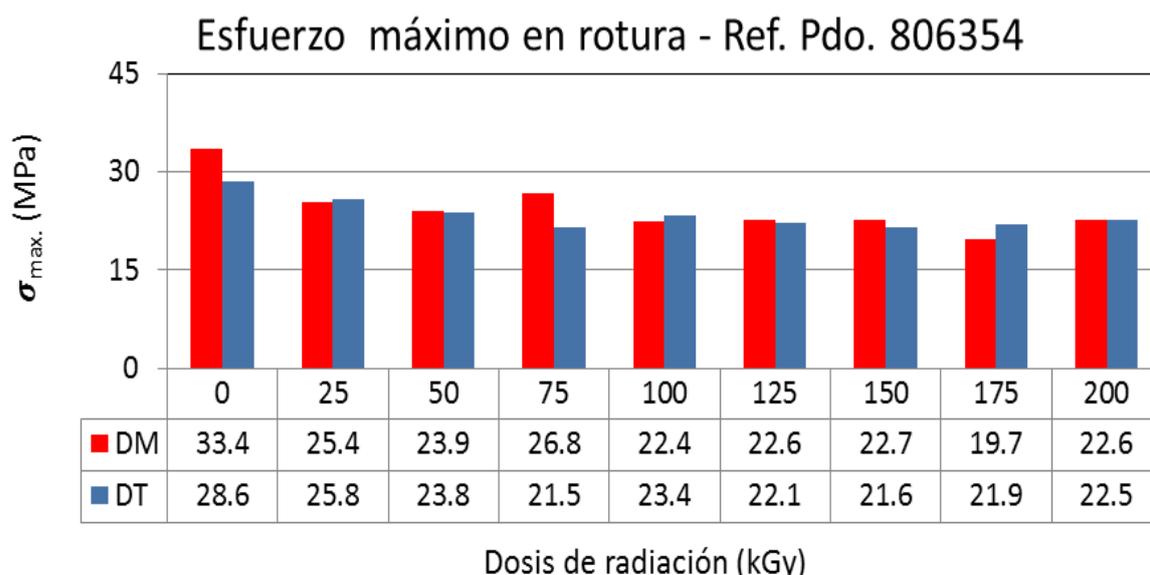


Figura III-127 Variación del esfuerzo máximo a la rotura, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 1 MPa en DM y ± 1.4 MPa en DT.

III-32.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).

A) Carga constante.

La elongación a carga constante, Figura III-128, se comporta de forma parecida en ambas direcciones. Aumentan a dosificaciones bajas, hasta obtener un máximo en 75 kGy, pero a partir de 100 kGy el aumento es más suave hasta comportarse en las mismas condiciones que las condiciones estándar sin radiación a la dosis de 175 kGy debido al balance equilibrado de reticulaciones y escisiones de cadenas.

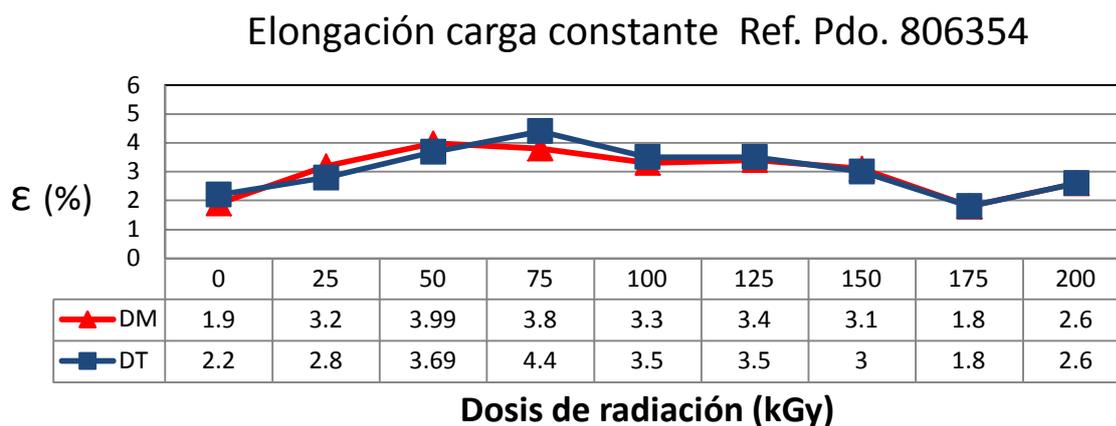


Figura III-128 Variación de elongación a carga constante de la muestra Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 0.7\%$ en DM y $\pm 0.8\%$ en DT.

Los valores alcanzados a dosis de 0 kGy son ligeramente más bajos que en la muestra anterior Ref. Pdo. 806447 pero muy similar a la Ref. Pdo. 119474, por lo que podemos considerar que son valores del orden de lo esperado para estos filmes multicapa. Aparentemente la presencia del EVOH no afecta a dichos valores. Aunque los componentes mayoritarios son copolímeros lineales de baja densidad junto con los aditivos anti slip hacen que la elongación a carga constante se mantenga en valores bajos de deformación.

B) Carga no constante.

La deformación máxima alcanzada para la muestra no irradiada en dirección DM es mayor que en la dirección DT, un resultado no esperado, pues la mayor orientación en dirección máquina, si bien introduce un aumento de la rigidez del material conllevaría a una disminución de la ductilidad y por tanto a un menor valor de la elongación final alcanzada o lo que es lo mismo en dirección DT deberíamos de esperar alcanzar mayores deformaciones. En la determinación de este valor influyen muchos factores incluido la presencia de defectos que se maximizan en el proceso de tracción. En las muestras irradiadas como se puede apreciar en la Figura III-129, la

elongación disminuye tanto en dirección máquina como en transversal, indicando la menor movilidad de las cadenas como consecuencia del aumento de la reticulación.

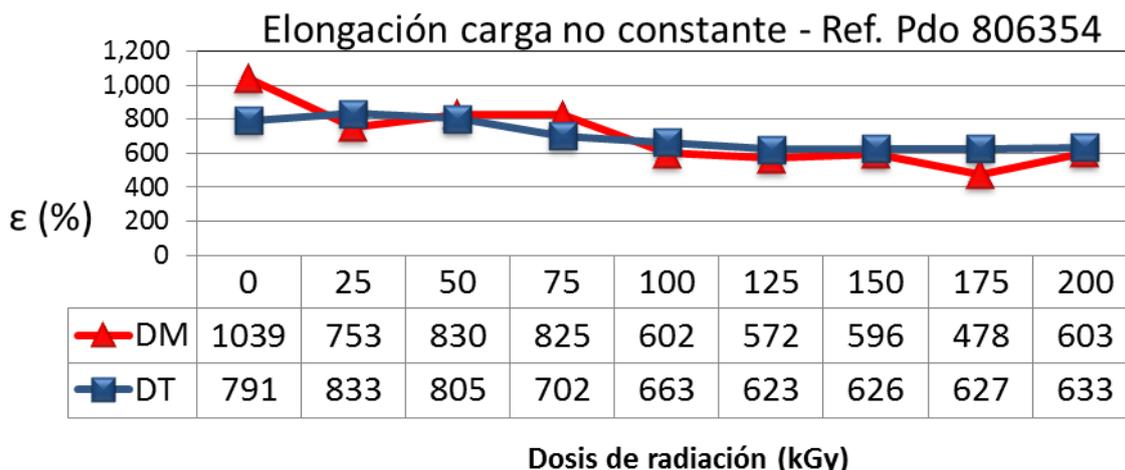


Figura III-129 Variación de la elongación a la rotura a carga no constante de la muestra Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 34 % en DM y ± 32 % en DT, en unidades del valor medido.

III-32.4 Ensayos de punzonado.

En la Figura III-130, la resistencia al punzonado para la dosis 0 kGy aumenta con la presencia del EVOH junto con los aditivos que lleva la composición de la muestra cuando se compara con la ref. 314 (ver figura III-26) y aumenta ligeramente a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a 150 KGy debido al incremento de reacciones de entrecruzamiento que se van generando sobre el polímero a medida que aumenta la radiación iónica. Pero a altas dosificaciones de 200 KGy el polímero está degradado y la resistencia al punzonado disminuye drásticamente.

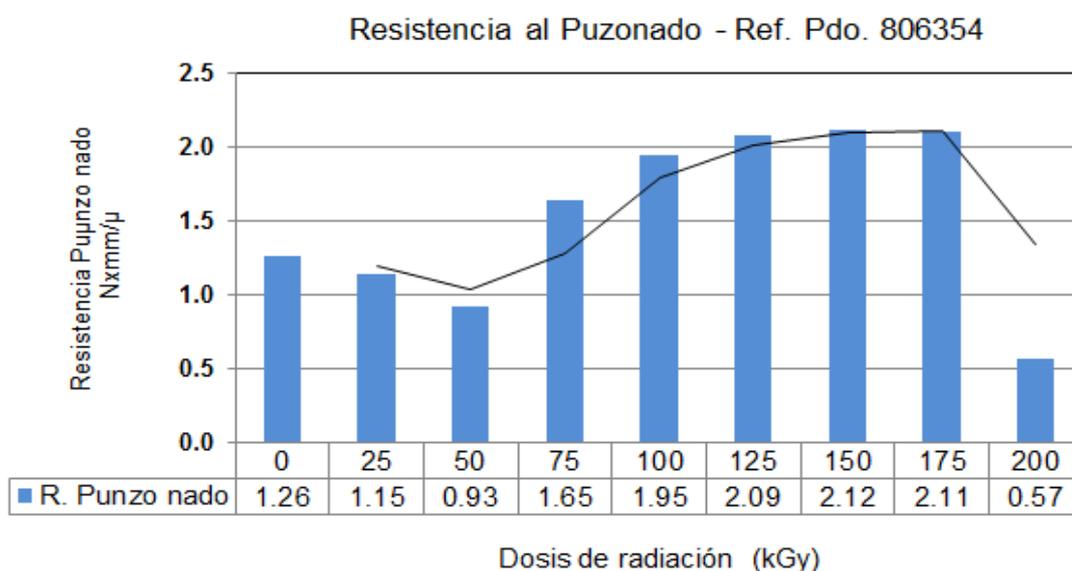


Figura III-130 Variación de la resistencia al punzonado de la muestra Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 0.62 N (en la fuerza) y ± 0.37 mm (en la extensión).

III-32.5 Ensayos de impacto.

En la Figura III-131, la resistencia al impacto aumenta a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a 150 kGy, que se mantiene en niveles similares a mayores dosificaciones.

La resistencia al impacto es una propiedad fundamental en la aplicación de los materiales polímeros pero su resultado muchas veces no es fácil de interpretar. En general, los materiales que tienen mejor resistencia al impacto son los materiales menos rígidos y con la presencia de relajaciones secundarias que sean capaces de disipar la energía absorbida en el impacto. La alta resistencia al impacto de este filme co-extruido, sin irradiar, solo se puede atribuir a la presencia del EVOH que debido a las interacciones polares y la presencia de relajaciones asociadas a la transición vítrea produzcan un aumento considerable de la resistencia al impacto. (60, 61)

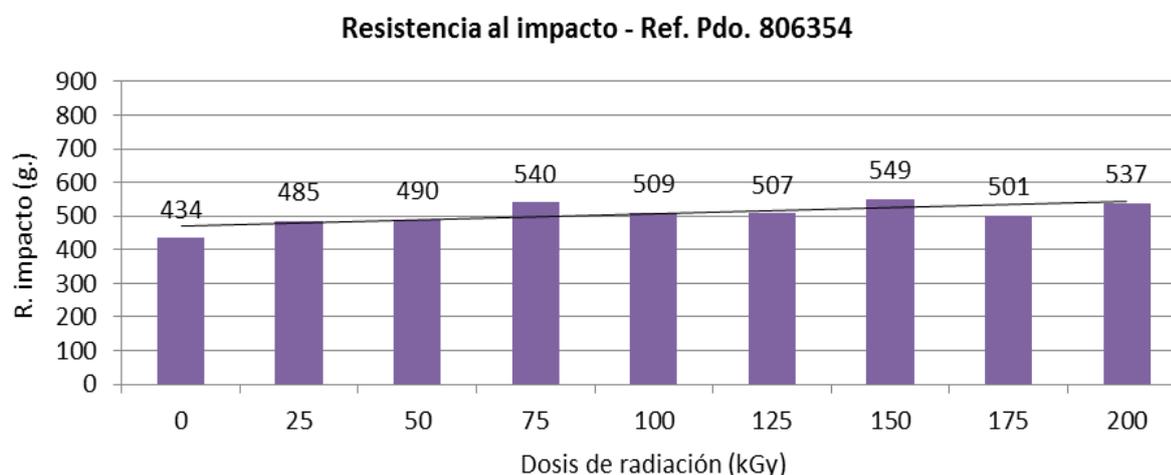


Figura III-131 Variación de la propiedad de Resistencia al Impacto de la muestra de Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación.

III-32.6 Ensayos de resistencia al rasgado.

La resistencia al rasgado en la muestra Ref. Pdo. 806354 sin irradiar en dirección máquina es ligeramente superior a la dirección transversal. En cambio, en las muestras irradiadas como se puede apreciar en la Figura III-132, la resistencia al rasgado presenta comportamientos distintos en DM y DT. A dosis bajas de 25 kGy a 75 kGy en ambas direcciones se produce un aumento de la resistencia al rasgado. Es debido a que con el inicio de radiación se producen entrecruzamientos en los polímeros LDPE, mLLDPE y EVOH. Este *cross-linking* prevalece a estas dosificaciones frene a las escisiones de cadenas. (62). A altas dosificaciones entre 100 kGy y 175 kGy el comportamiento de resistencia al desgarró es opuesto en ambas direcciones. Mientras que en dirección máquina sigue predominando el efecto del entrecruzamiento de

cadenas ramificadas del LDPE y especialmente del mLLDPE, en dirección transversal se produce una disminución de la resistencia al desgarro. Debemos contemplar el menor ordenamiento en las zonas amorfas y la presencia de las cargas inorgánicas presentes la mezcla polimérica (CaCO_3 , sílice sintética) que contribuyen a una menor resistencia al desgarro en DT.

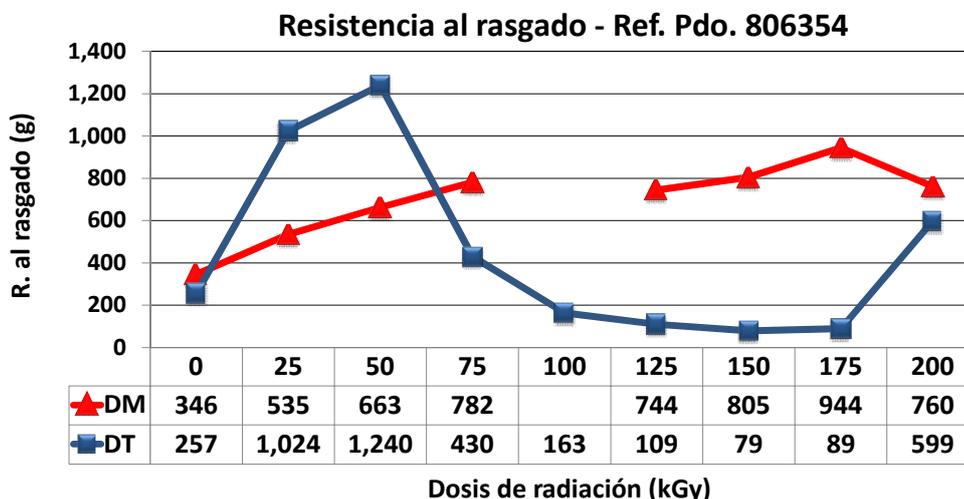


Figura III-132 Variación de la resistencia al rasgado, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 40 g en DM y ± 53 g DT.

III-32.7 Ensayos de coeficiente de fricción dinámico.

En la Figura III-133, el coeficiente de fricción del material claramente se incrementa a altas dosis de radiación, especialmente en el intervalo de 100 – 200 kGy. Lo que quiere decir que con dosis elevadas el material es menos deslizante, debido a que se producen más zonas de cristalización que hacen que las ceras adicionadas en la mezcla polimérica (aditivos slip “eurocamida”), que debe migrar a la superficie del film por incompatibilidad de polaridades (PE apolar y eurocamida polar). Dichas zonas cristalinas hacen que el paso o migración de la eurocamida hacia la superficie del film sea más dificultoso y el valor de coeficiente de fricción aumente. El menor deslizamiento puede ser indicativo de una mayor rugosidad superficial del film, lo que a su vez estaría relacionado con los bajos valores del brillo observados en la caracterización de las propiedades ópticas.

Coeficiente de fricción dinámico - Ref. Pdo. 806354

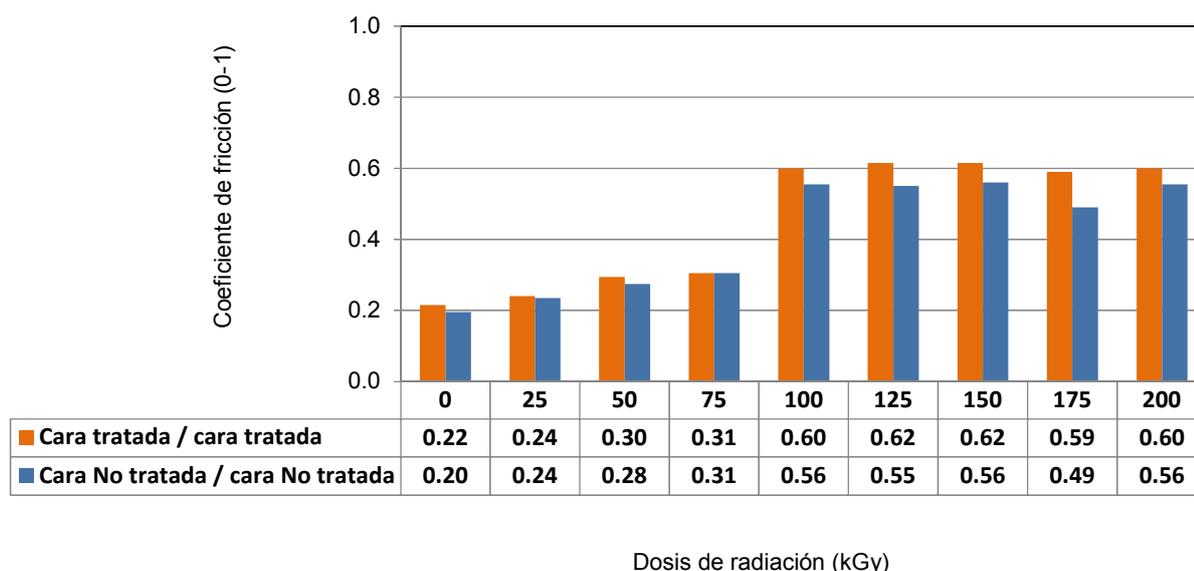


Figura III-133 Variación del coeficiente de fricción dinámico (índice de deslizamiento) entre caras de la muestra de Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación.

III-32.8 Soldabilidad.

La propiedad de resistencia al sellado en la muestra sin irradiar aumenta con la temperatura desde 100 hasta 120 °C para posteriormente mantenerse constante.

La propiedad de resistencia de sellado aumenta con dosis de radiación en diferentes medida al variar la temperatura del ensayo, encontrándose los valores en la Figura III-134.

En ambos casos, a tiempos de 0.5 y 1 s, se observa un aumento de un 30%, tanto en dosis bajas (50 – 75 kGy) y temperaturas entre 120-170°C, como en dosis altas (125 – 150 kGy) y temperaturas entre 140-170°C, como en dosis altas

Esto es debido a que con el aumento de la radiación se produce un cambio de la movilidad del fundido que restringe la capacidad de cristalización. (ver Figura III-114 Segunda fusión) (13, 28, 32, 38)

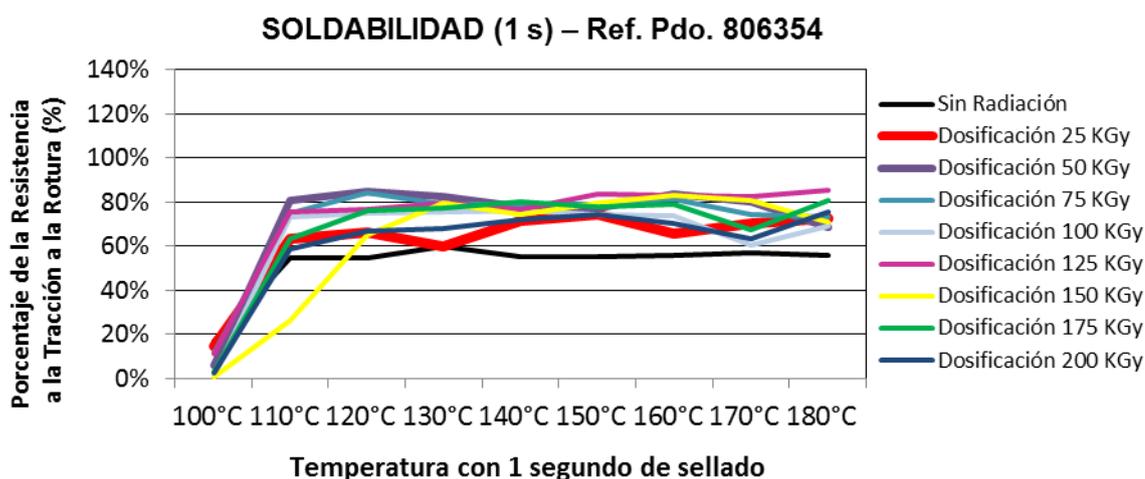
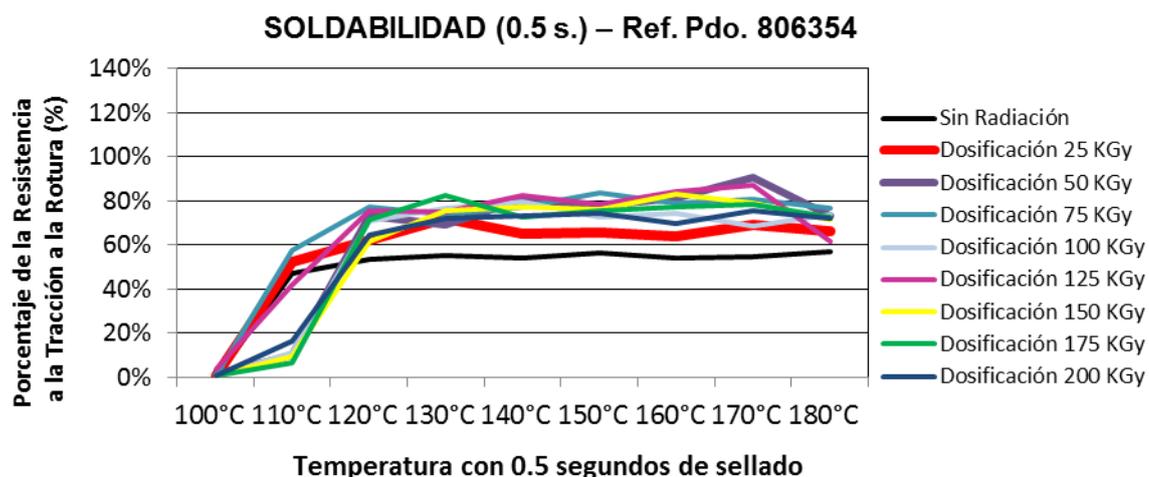


Figura III-134 Soldabilidad, Ref. Pdo. 806354 –Resistencia de la soldadura, en ensayos de tracción a diferentes temperaturas de soldadura aplicando diferentes tiempos de sellado (0.5 s y 1 s) en todas las dosis de radiación.

III-33 Propiedades eléctricas y térmicas.

III-33.1 Resistividad superficial específica.

Como se puede apreciar en la Figura III-135, la resistividad superficial del polímero no se ve afectada por las dosis de radiación recibida, como es esperable por la predominancia de los enlaces covalentes de mayor o menor polaridad, y la estructura cristalina o amorfa del polímero tiene poca influencia en esta propiedad eléctrica.

Resistividad superficial - Ref. Pdo. 806354

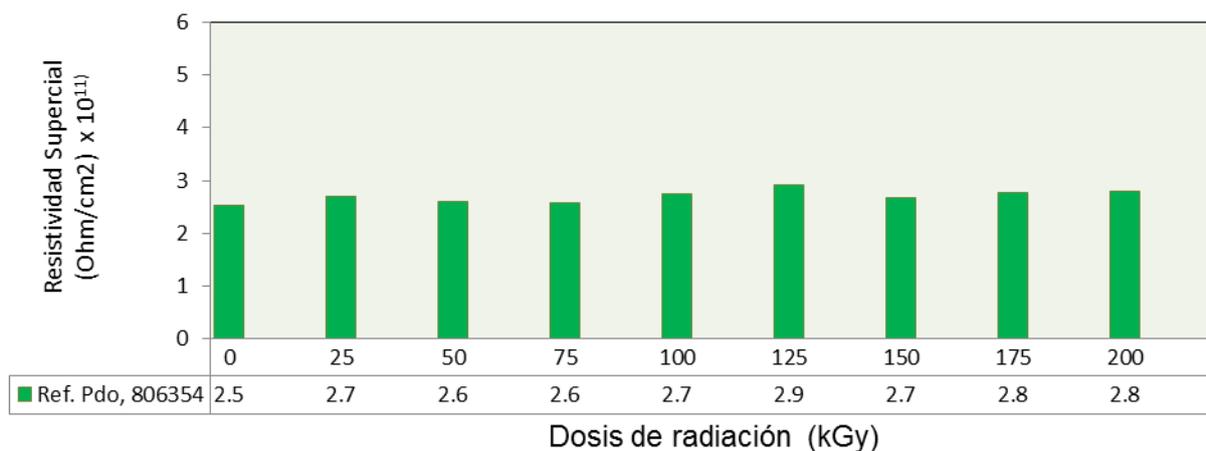


Figura III-135 Variación de la resistividad superficial de la muestra Ref. Pdo. 806354 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido ± 0.11 (Ohm/cm²) x 10¹¹.

III-33.2 Conductividad térmica.

En la Figura III-136 se observa que con la radiación el factor de conductividad térmica disminuye a dosis de radiación baja, pero aumenta a dosis altas sin llegar a niveles de muestra sin irradiar. Es decir, la radiación sobre esta muestra hace que la conductividad térmica disminuya. En estos casos el material irradiado adquiere características de ser más aislante.

Esta disminución de conductividad térmica a bajas dosis de irradiación es debido a la mezcla de polímeros y su efecto sobre la radiación, especialmente el EVOH, donde su disgregación de grupos -OH con dosis de radiación hace que no se produzca capacidad de transferencia de la energía cinética de sus moléculas a otras adyacentes o a sustancias con las que está en contacto, debido principalmente a que hay alto grado de escisión de cadenas.

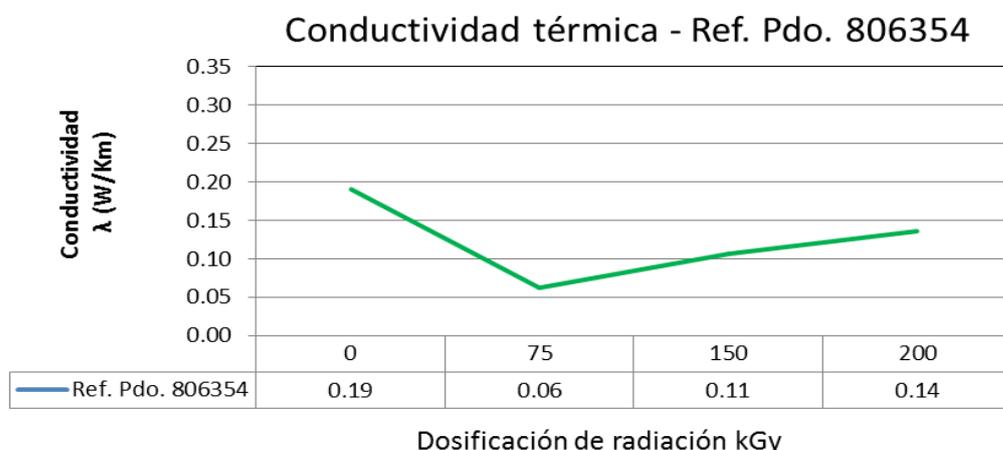


Figura III-136 Variación de la conductividad térmica de la muestra Ref. Pdo. 806354 en cuatro dosis de radiación.

III-33.3 Calor específico.

Como se puede apreciar en Figura III-137, el calor específico determinada sobre esta muestra al variar la dosis de radiación recibida, presenta valores oscilantes alrededor de un valor medio de alrededor de 4500 J/ °C kg.

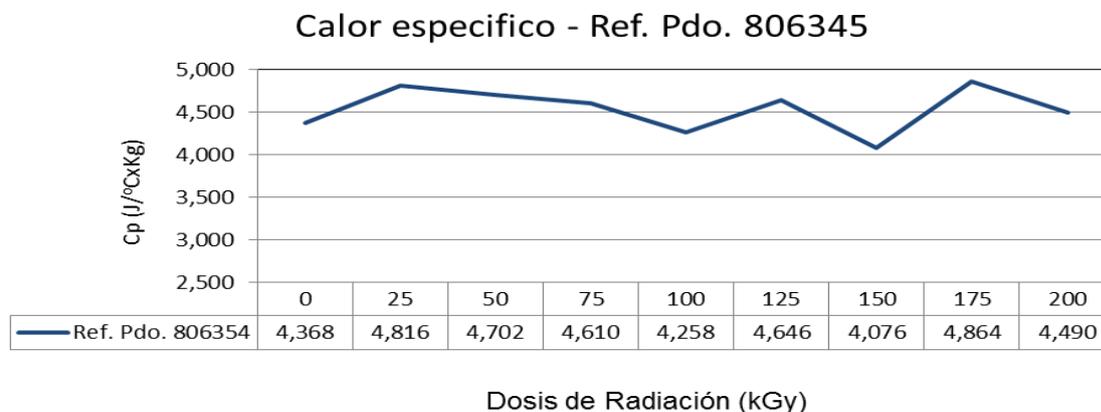


Figura III-137 Variación de la capacidad calorífica de la muestra Ref. Pdo. 806354 en todo el rango de irradiación estudiado.

Estos resultados tienen la siguiente interpretación; cuando se inicia la radiación iónica se produce la generación de entrecruzamientos y escisiones entre las cadenas del polímero, que llega a su máxima reticulación a la dosis de 50 kGy afectando a grupos hidroxilo del EVOH (Figura III-115) y 175 kGy especialmente en grupos radicales de hidrogeno de los mLLDPE. Contrariamente las escisiones de cadenas son prevalentes en las dosis de 100 kGy para el EVOH y 125 kGy para mLLDPE. Por tener distinta proporción de zonas amorfas (mLLDPE) y cristalinas (EVOH).

Mientras no está formado todo el entrecruzamiento posible, el calor necesario para subir 1 °C la temperatura de la muestra es mayor que cuando toda la matriz polimérica se encuentra saturada de entrecruzamientos, es decir, hay muchas cadenas reticuladas que facilitan la absorción de calor.

III-34 Conclusiones globales de la muestra.

Tabla III-4 Conclusiones sobre los resultados de los ensayos realizados a la muestra Ref. Pdo. 806354.

Referencia muestra Ref. Pdo. 806354									
Propiedades	Dosis de Radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
Caracterización molecular									
•Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	⇒	-	+	+	+	+	++	+	+
•Determinación del índice de fluidez	⇒	-	-	-	-	-	-	-	-
Caracterización térmica									
•Calorimetría diferencial de barrido	⇒	-	--	- (+)	-	--	-	-	--
•Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso (TGA)	⇒	⇒	⇒	+	⇒	⇒+	⇒	⇒-	⇒
Caracterización estructural									
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Ind. Carbonilos	⇒	+	+	+	++	++	+	+ (-)	++
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Aditivo EVOH	⇒	⇒	⇒	⇒	-	-	-	-	+
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Aditivo AB	⇒	+	+	-	-	-	-	-	+
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Aditivo SLIP	⇒				+		-		
Caracterización del efecto barrera									
•Permeación de oxígeno. Mayor valor menor barrera	⇒			-			--		
Caracterización al efecto migración									
•Migraciones sobre simulantes globales	⇒				⇒			⇒	
Caracterización de propiedades ópticas									
•Transparencia	⇒	⇒	+	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	+
•Brillo (20° y 60°)	⇒	-	-	-	⇒	-	-	+	+
•Claridad	⇒	+	⇒	-	⇒	⇒	-	-	-
•Neblina (Turbidez)	⇒	+	-	-	--	-	-	-	-

Referencia muestra Ref. Pdo. 806354									
Propiedades	Dosis de Radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
Propiedades mecánicas									
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DM)	⇒	-	-	-	--	--	-	--	-
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DT)	⇒	-	-	-	-	-	-	-	-
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DM)	⇒	-	-	-	--	--	--	--	-
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DT)	⇒	-	-	--	-	--	--	--	--
•Ensayos de elongación - carga constante (DM)	⇒	+	+	++	+	+	+	⇒	+
•Ensayos de elongación - carga constante (DT)	⇒	+	+	++	+	+	+	⇒	+
•Ensayos de elongación - carga no constante (DM)	⇒	-	-	-	-	-	-	-	-
•Ensayos de elongación - carga no constante (DT)	⇒	--	--	--	-	-	-	-	-
•Ensayos de punzonado	⇒	-	-	+	+	+	++	+	-
•Ensayos de impacto	⇒	+	+	+	+	+	++	+	+
•Resistencia rasgado (DM)	⇒	+	+	+	⇒	+	+	++	+
•Resistencia rasgado (DT)	⇒	+	++	+	--	--	--	--	+
•Coeficiente de fricción	⇒	⇒	⇒	⇒	++	++	++	+	+
•Soldabilidad	⇒	+	++	++	+	++	++	+	+
Propiedades eléctricas y térmicas									
•Capacidad calorífica	⇒	+	++	+	-	+	--	++	+
•Conductividad térmica	⇒			--			-		-
•Resistividad superficial específica	⇒	+	⇒	⇒	+	++	⇒	+	+

•Idoneidad de la muestra con la aplicación industrial en función de la dosis de radiación

La aplicación industrial de esta muestra es la de envasado de líquidos, donde las propiedades de punzonado, con objeto de evitar perforaciones y fugas del producto envasado y las propiedades barrera, impermeabilización a gases como el O₂ para evitar oxidaciones de producto envasado, son las más importantes.

Encontrándose a que la dosis de 150 kGy en general se mejoran las propiedades mecánicas, especialmente el punzonado y también la soldabilidad. Las propiedades de barrera disminuyen con la radiación, pero no son bajadas significativas que puedan ocasionar daños al producto envasado. Luego la dosis de radiación de 150 kGy es la más idónea para mejorar la fórmula para la aplicación industrial que tiene definida.

MUESTRA Ref. Pdo.805522.**III-35 Caracterización molecular.**

Esta muestra es un film co-extruido de 5 capas. Contiene una mezcla de materias primas: en la primera lleva LDPE junto con un pequeño porcentaje de poli-isobutileno, PIB, y un aditivo UV; en la segunda y cuarta capa lleva LLDPE (C8) como componente mayoritario, PIB y un masterbatch blanco de PE; en la capa central lleva LLDPE (C8) y parte de LLDPE regranceado del propio proceso, masterbatch del PE y PIB; y finalmente en la última capa lleva un copolímero de EVA con un 18% de Etileno, PIB y aditivo para dar el color blanco al film, en base TiO_2 . También lleva aditivos en base a aminas impedidas, tipo HALS, para evitar la degradación solar. La característica principal de este material es la presencia de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un 18% de etileno, EVA, en su última capa que le hace adecuado para aplicaciones en el sector agrícola y ganadero.

El copolímero EVA se caracteriza por ser un material muy elástico, que alcanza valores de 750% de deformación a rotura. Este material destaca por sus buenas propiedades impermeables y resistencia a la radiación ultravioleta (63). El poli-isobutileno se caracteriza también por su comportamiento tipo caucho y buenas propiedades impermeables.

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo son semicristalinos, aunque por la presencia del grupo voluminoso de acetato de vinilo no co-cristalizan con el etileno, por lo que presentan menor cristalinidad que los copolímeros de EVOH y menores temperaturas de fusión. El EVA tiene un bajo grado de cristalinidad y una alta elasticidad. Su cristalinidad va a influir en las propiedades de barrera de la mezcla polimérica. (63-65)

III-35.1 Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.

En esta mezcla de polímeros se generan radicales libres que reaccionan y dan lugar a entrecruzamiento por encima de 50 kGy, como se aprecia en el Figura III-138. Con la radiación se genera una mayor temperatura, que junto con la generación de radicales va produciendo un entrecruzamiento sobre las zonas amorfas de la muestra, hasta llegar a un máximo a 150 kGy, A dosis superiores se mantiene el grado de entrecruzamiento.

Algo a mencionar es que en todo el rango de dosificación no se aprecia cambios significativos de color, como cabría pensar debido a un proceso de oxidación térmica, manteniéndose la estabilidad de la muestra.

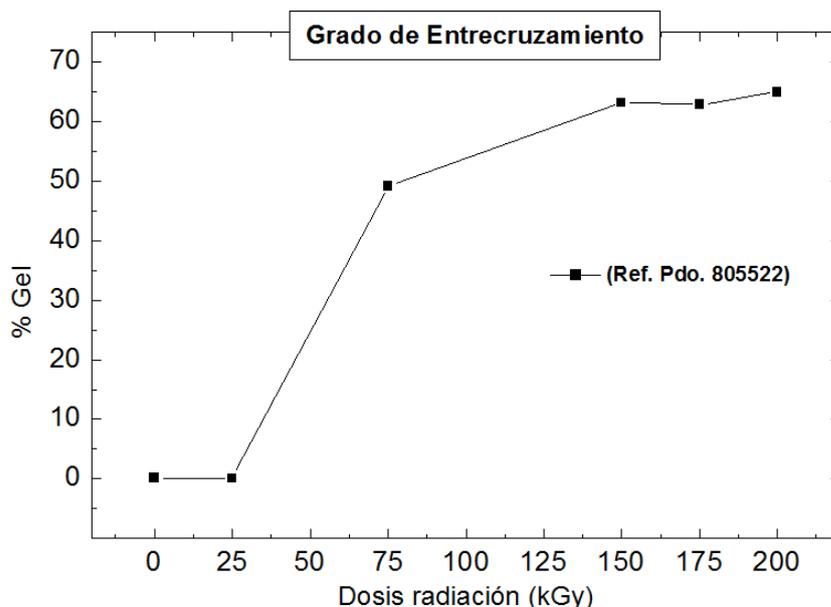


Figura III-138 Grado de Entrecruzamiento de la muestra Ref. Pdo.805522 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de $\pm 3\%$.

III-35.2 Determinación del índice de fluidez.

En la mezcla de LLDPE, PIB y EVA debido a la distribución del peso molecular de las macromoléculas que lo constituyen, como se puede observar en la Figura III-139, no se aprecia apenas valor de índice de fluidez en las muestras irradiadas, excepto a 25 kGy que como vimos en la Figura III-137 apenas ha alcanzado reticulación.

Las cadenas poliméricas no irradiadas tienen mayor movimiento, respondiendo elásticamente a la fuerza que le realiza el peso en el ensayo. En cambio, el polímero irradiado, entrecruzado, pierde la movilidad de sus cadenas. (1, 27)

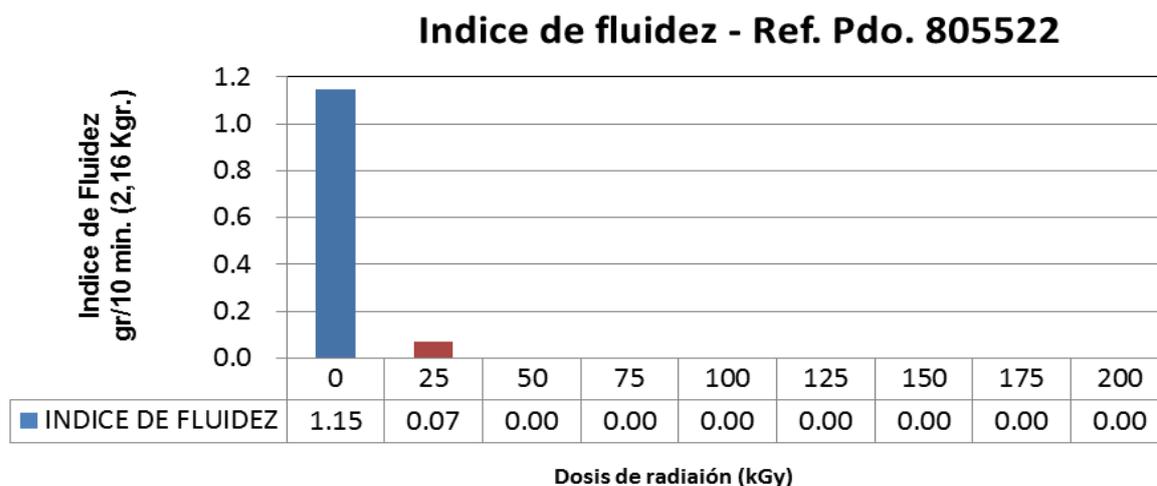


Figura III-139 Variación del índice de fluidez de la muestra Ref. Pdo. 805522 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido ± 0.01 g/10 min (2.16 kg).

III-36 Caracterización térmica.

III-36.1 Calorimetría diferencial de barrido.

Además de polímeros de LDPE y al LLDPE, esta muestra tiene dos compuestos que las otras muestras analizadas no contienen, el EVA y el PIB. El copolímero EVA presenta una temperatura de fusión de 87 °C (dato suministrado por el proveedor). El PIB se caracteriza por una temperatura de transición vítrea de alrededor de -73 °C y la temperatura de fusión es de 44 °C, según datos del proveedor. Las transiciones térmicas de ambos componentes se solapan con las de los polietilenos.

La Figura III-140 corresponde al primer barrido de fusión desde 30 a 140 °C, aunque el barrido en el DSC se ha llevado hasta 200°C con objeto de ver si hay alguna transición a temperaturas superiores. La muestra Ref. Pdo. 805522 sin irradiar presenta dos picos de fusión principales a 115 °C y 122 °C, de intensidades parecidas, en principio asociados a los diferentes tipos de PE. A temperaturas superiores no se detecta ninguna transición adicional. En este polímero se observan además, otras pequeñas endotermas a 45 °C, asociada a los cristales que se generan a temperatura ambiente y/o a la presencia del PIB. A 85°C y 106 °C se detectan dos pequeñas transiciones. La endoterma a 85 °C podría relacionarse con la presencia del EVA y la de 106 °C con la cristalización de cadenas cortas de LDPE.

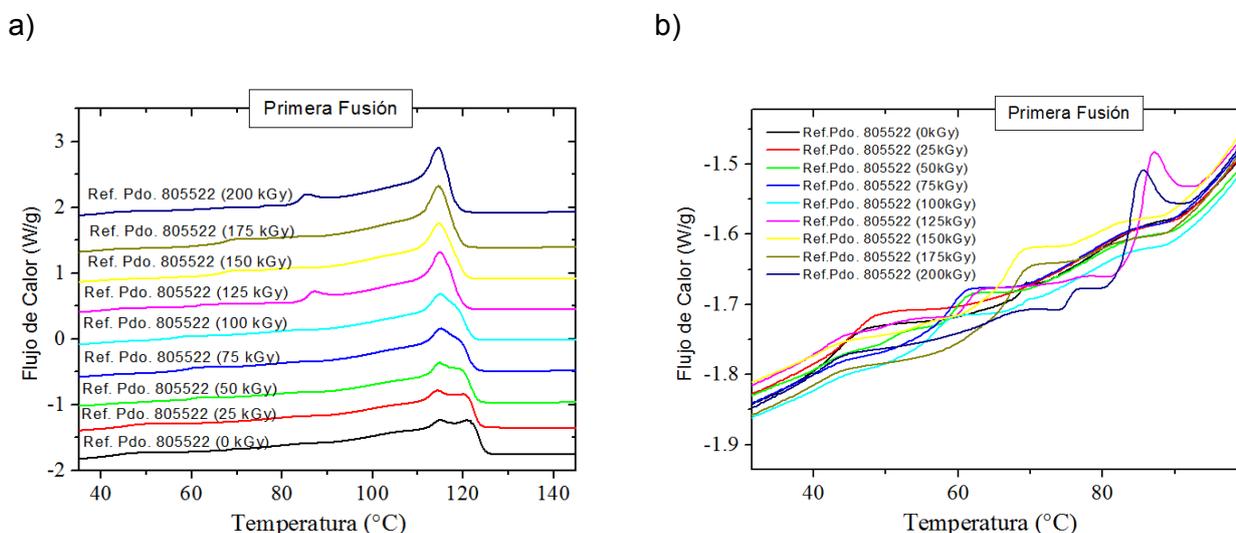


Figura III-140 a) Primera fusión de la muestra Ref. Pdo. 805522 a las dosis de radiación indicadas. Velocidad de calentamiento 10 °C/min b) ampliación de la zona entre 30-110 °C.

La irradiación de las muestras cambia la intensidad y relación de áreas de las endotermas e incluso a dosis elevadas desaparece la endoterma de más alta temperatura de fusión y aumentan en intensidad las de baja temperatura lo que nos indicará que la radiación afecta principalmente a las cadenas de LLDPE dando lugar a polímeros con mayor número de ramas o entrecruzado disminuyendo la movilidad y tamaño de las entidades cristalinas. A la dosis de 125 y 200 kGy se detecta la presencia de una nueva endoterma (≈ 85 °C). Realmente lo que

ocurre en la zona de bajas temperaturas es que están cambiando las poblaciones de cristales y hay fusiones y recristalizaciones que en el caso de las muestras irradiadas a 125 y 200 kGy son de mayor intensidad.

Al aumentar la dosis se produce la formación de radicales libres que conducen a una reducción en el peso molecular, lo que justificaría la ligera disminución de la temperatura de fusión, indicando la formación de cristales de menor tamaño. Además, a partir de 125 kGy predominará el proceso de entrecruzamiento. Para las dosis de 150 kGy el polímero está entrecruzado un 63 %. Los procesos de entrecruzamiento disminuyen la movilidad molecular y la capacidad de cristalizar disminuyendo la temperatura de fusión.

Al igual que con las otras muestras para estudiar los cambios producidos en el polímero y su repercusión en las transiciones térmicas se realiza el posterior enfriamiento de las muestras a 10 °C/min y el siguiente ciclo de calentamiento a la misma velocidad. En el segundo proceso de fusión (Figura III-141) la dosis 0 kGy presenta el comportamiento típico de una mezcla de polietileno LDPE, LLDPE y HDPE o fusión y recristalización de los cristales imperfectos y fusión a temperaturas más altas. A partir de la dosis de 100 kGy se detecta un cambio de comportamiento y las fusiones y recristalizaciones son de menor intensidad o las cadenas de mayor longitud van disminuyendo junto con la presencia de entrecruzamiento. Además, a la temperatura de 85 °C se detecta una endoterma correspondiente a la presencia del EVA que se desplaza unos 2 °C en todo el intervalo de dosis de radiación. El resto de las endotermas de baja temperatura observadas en la primera fusión desaparecen, no detectándose la temperatura de fusión del PIB.

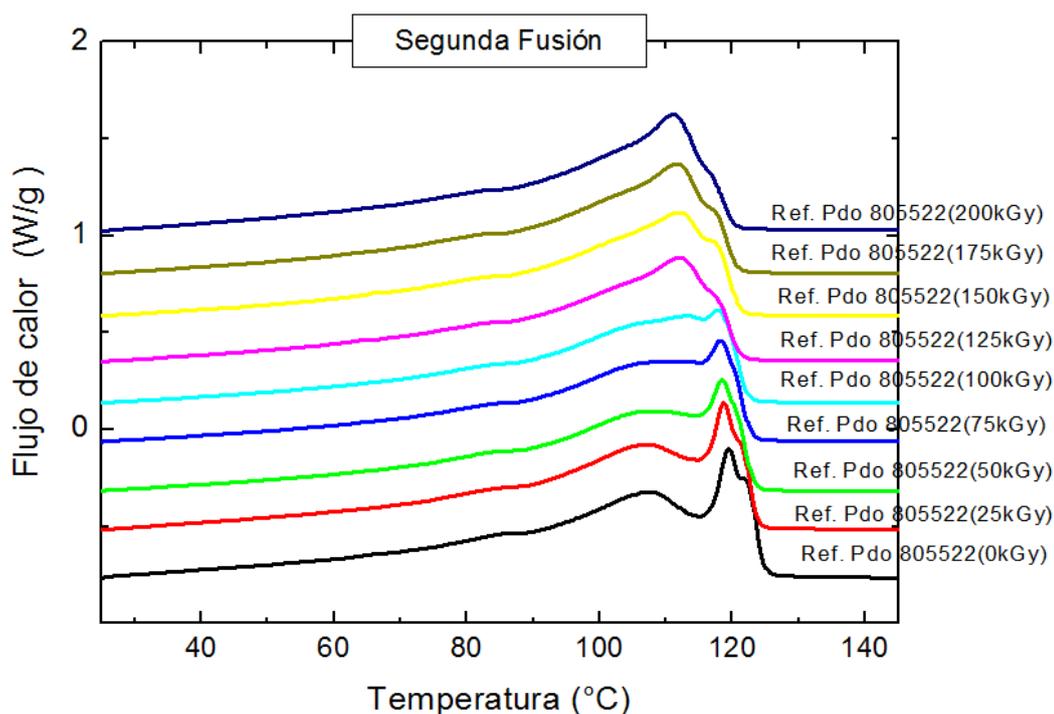


Figura III-141 Segunda fusión de la muestra Ref. Pdo. 805522 a las dosis de radiación indicadas.

La dependencia de la temperatura de fusión tanto en la primera como en la segunda fusión, símbolos rellenos y huecos, respectivamente, después de la cristalización se muestra en la Figura III-142, parte inferior. En la leyenda con números indican las temperaturas en orden creciente. En el gráfico superior se han representado las temperaturas de cristalización en función de la dosis de radiación que se comentarán más adelante.

La interpretación de las múltiples endotermas es complicada y responde a los diversos polímeros que conforman el film. Con objeto de intentar mantener un orden se irán comentando en orden creciente de temperaturas:

1.- La Tm1F1, cuadrados negros rellenos, en torno a 44 °C, cuadrados negros y rellenos, se debe a pequeñas entidades que se forman por el proceso de templado en los sucesivos barridos y comienzan a parecer a partir de 50 kGy, es decir corresponden a cadenas que necesitan más tiempo para cristalizar. Las sucesivas dosis de radiación no afectan a estas poblaciones.

2.- La Tm2F1, cuadrados rojos rellenos, se debe igualmente a cristales que se forman en el proceso de templado, pero estos van creciendo en tamaño según va aumentando el número de ciclos de radiación.

3.- La Tm3F1, cuadrados verdes rellenos, en torno a 85 °C, que se mantienen más o menos constantes con la dosis de radiación, excepto a 200 kGy que si bien no cambian mucho en posición si lo hacen en proporción. Esta temperatura de fusión se identifica con las unidades de EVA que han cristalizado en el proceso de fabricación. A partir de 100-125 kGy los procesos que tiene lugar serán una combinación de ruptura de cadenas y entrecruzamiento por lo que las poblaciones van cambiando y dificulta la interpretación de la endotermas, observándose fusiones y recristalizaciones a la dosis altas de 200 kGy.

4.- La Tm5F1, cuadrados azules rellenos, en torno a 105 °C de pequeña intensidad correspondientes a la fusión de pequeños cristales de cadenas de bajo peso molecular de LDPE.

5.- La Tm6F1, cuadrados fucsias rellenos, asociados a LLDPE y la Tm7F1, cuadrados naranjas rellenos, correspondientes a cristales de mayor tamaño de HDPE. A medida que aumenta la dosis de radiación estas poblaciones van cambiando y a partir de 125 kGy desaparece prácticamente el pico de fusión Tm7F1. Estos cambios confirman la formación de cadenas de menor peso molecular, dando lugar a entidades cristalinas que funden a menor temperatura y la menor movilidad por entrecruzamiento.

La segunda fusión indica una disminución de los tamaños de cristal debido a un menor peso molecular y movilidad menor. Desaparecen las fusiones asociadas a los cristales originados por templado, se detecta la endoterma a 83-85 °C asociada al EVA, la cual no se ha

representado en el gráfico para no complicarlo más y finalmente las temperaturas T_{m1} , 2, 3 y 4F2 identificadas con las diferentes especies de LDPE, LLDPE y HDPE. La T_{m4} , asociada a las cadenas de mayor peso molecular, HDPE, no se detecta a partir de 75 kGy y la forma de las endotermas se va ensanchando. Este comportamiento se manifiesta en la temperatura de cristalización.

Finalmente, en la Figura III-143 se muestra el proceso de cristalización. La muestra sin irradiar presenta un pico de cristalización, mayoritario, a 107 °C junto con otros picos de menor intensidad, indicando la presencia de cadenas de menor peso molecular que posteriormente fundirán (Figura III-141, segunda fusión) dando dos picos unidos de fusión con una amplia cola a baja temperatura características de los polímeros mayoritarios comprendidos en la muestra (LDPE y LLDPE), y a temperatura de 70 °C hay un pequeño pico de cristalización que puede deberse a la cristalización del EVA. Al aumentar la dosis de radiación, especialmente a partir de 125 kGy se detecta una cristalización bimodal (pico de mayor T_c) indicando una disminución del peso molecular o menor facilidad para cristalizar. La Figura III-142, parte superior, muestra cómo a medida que aumenta la dosificación la temperatura de cristalización disminuye debido principalmente a la degradación del polímero o roturas de las cadenas largas correspondientes al LLDPE, perdurando algo más el polímero de LDPE al disponer de cadenas cortas que resisten más la degradación que las largas del LLDPE.

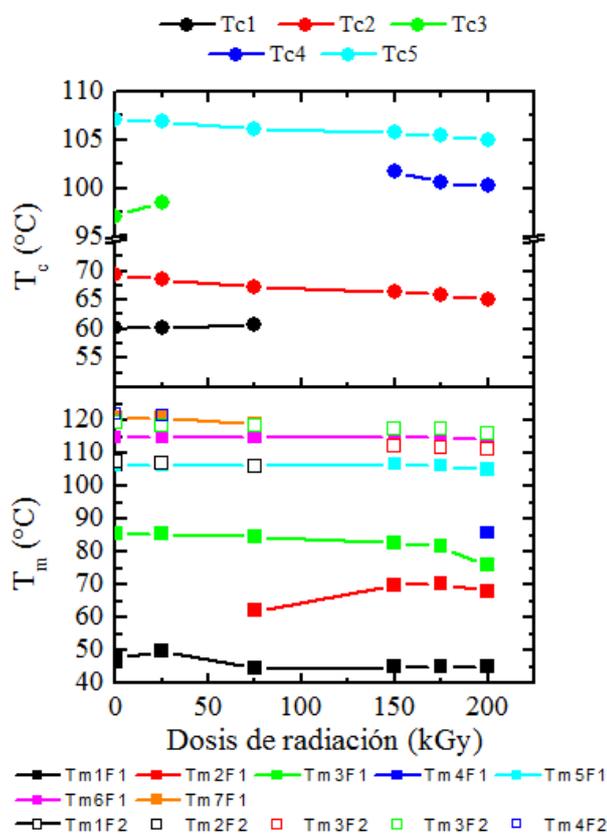


Figura III-142 Variación de la temperatura de cristalización (parte superior) y fusión (parte inferior) para la muestra Ref. Pdo. 805522.

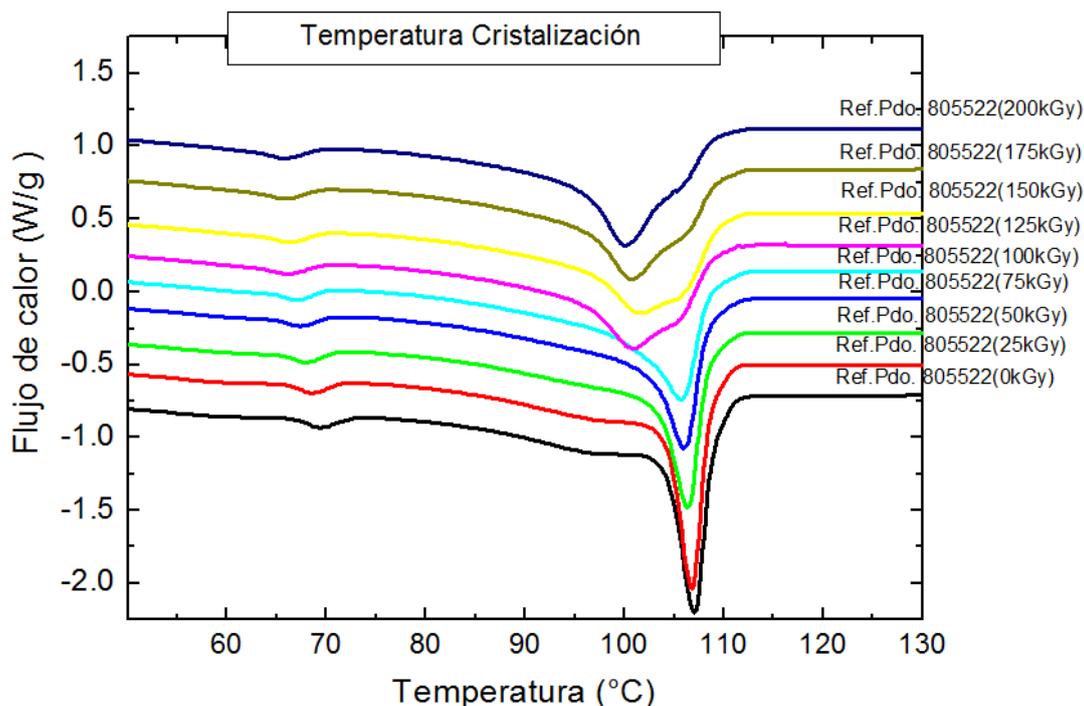


Figura III-143 Curvas de cristalización desde el fundido para la Ref. Pdo. 805522 a las dosis indicadas. Velocidad de enfriamiento 10°C/min.

En la Figura III-144 se muestra como varían dichas temperaturas con el grado de entrecruzamiento. La movilidad molecular y/o el tamaño de las cadenas del polímero conducen a una restricción de movilidad y/o un menor tamaño de cristales.

Según como se aprecia en la Figura III-144, parte inferior, a medida que aumenta la dosis de radiación recibida por la muestra, disminuye la temperatura de fusión por su mayor contenido de gel. En general, la temperatura de cristalización del pico principal y de los que están en menor proporción disminuye su temperatura al aumentar el contenido en gel.

Los cambios detectados en las diferentes transiciones, fusiones y cristalizaciones no se ven acompañados de importantes cambios en la cristalización. En la Figura III-145 se representa la cristalinidad determinada en la primera, segunda fusión y cristalización desde el fundido. El comportamiento es el habitual en materiales de base polietilenos, se mantienen los valores para todas las dosis, si bien, la fracción de cristalinidad es menor de las muestras estudiadas hasta ahora, debido a que en este caso va a influir el contenido de EVA en el total de la fórmula de la muestra (9.3%).

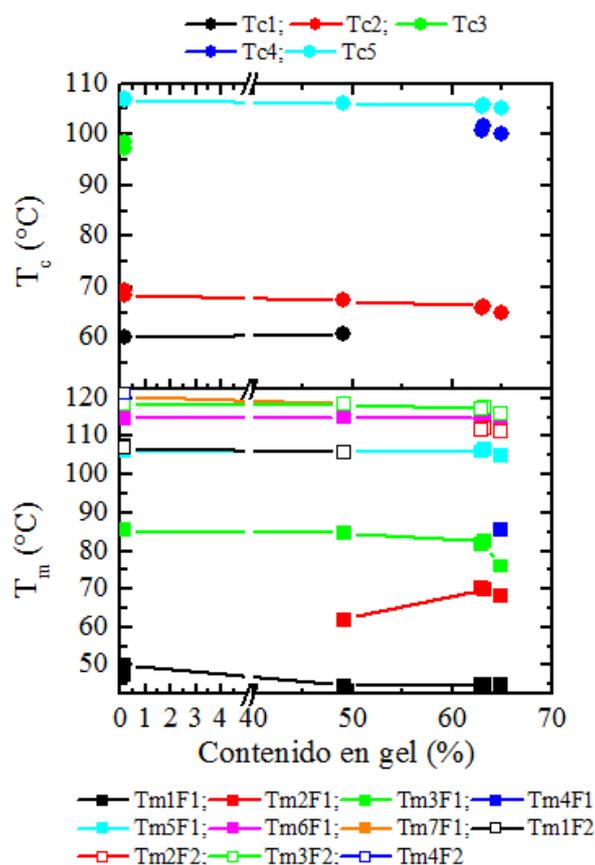


Figura III-144 Variación de las temperaturas de cristalización (parte superior) y fusión (parte inferior) con el contenido en gel para la muestra Ref. Pdo. 805522. Velocidades de calentamiento / enfriamiento 10°C/min.

En la Figura III-145, se observa, que en el primer ciclo de calentamiento los valores del grado de cristalinidad (f_c) son ligeramente más altos que en el segundo barrido o en el proceso de enfriamiento. Los valores más altos de f_c en la primera fusión se deben al proceso de fabricación junto con el proceso de templado producido por los ciclos de radiación. Las sucesivas pasadas en el proceso de irradiación conducen a un calentamiento de la muestra que inicialmente se traduce en un ligero aumento de f_c . A la dosis de 50 kGy hay una pequeña disminución dentro del error experimental de la medida y a partir de 50 kGy se estabiliza. Esta disminución también estará indicando el inicio del entrecruzamiento.

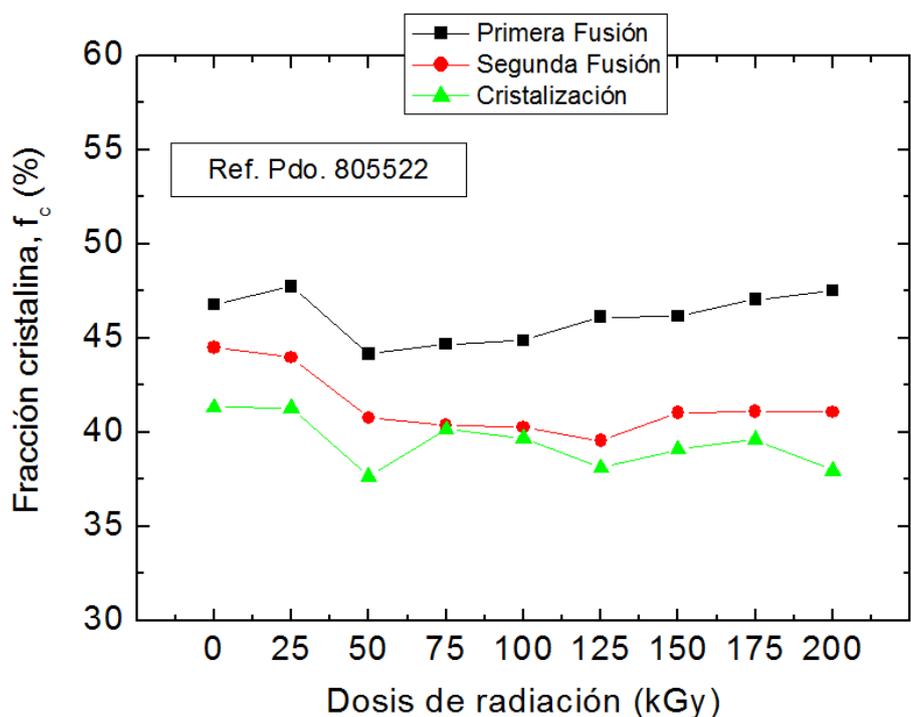


Figura III-145 Contenido en cristalinidad a partir del primero y segundo ciclo de calentamiento, así como del proceso de cristalización desde el fundido para la muestra Ref. Pdo. 805522.

III-36.2 Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso.

La Figura III-146 muestra las curvas de pérdida de peso y la derivada en función de la temperatura para la muestra Ref. Pdo 805522 irradiadas y la Figura III-147 las temperaturas, $T_{2\%}$, $T_{50\%}$ y T_{final} .

Al igual que en las muestras analizadas anteriormente, la muestra Ref. Pdo. 805522 se degrada en un solo paso. El inicio de la degradación, $T_{2\%}$, para la dosis 0 kGy es a 267 °C. A partir de ahí el proceso es autocatalítico, alcanzándose la $T_{50\%}$ a los 426 °C, la velocidad máxima de degradación se produce a 431 °C y la T_{final} es de 456 °C. $T_{2\%}$ apenas cambia con la dosis de radiación únicamente a 25 kGy se produce una disminución de 10 °C, para aumentar a la dosis de 50 kGy y después mantenerse estable.

Esta primera degradación del polímero al 2% de pérdida de peso es atribuible a la pérdida de compuestos orgánicos volátiles que puede presentar la mezcla. Posteriormente se produce una pérdida de peso debido a la pérdida los grupos acetato a temperaturas próximas a 343 °C, siendo notable a partir de la dosis de 50 kGy. A partir de esta pérdida el proceso es autocatalítico y tanto la $T_{50\%}$ como la temperatura de máxima velocidad de la degradación están muy próximas y apenas cambian con la dosis de radiación, si bien podemos decir que aumenta ligeramente a partir de 125 kGy. La temperatura final de la degradación también se mantiene constante.

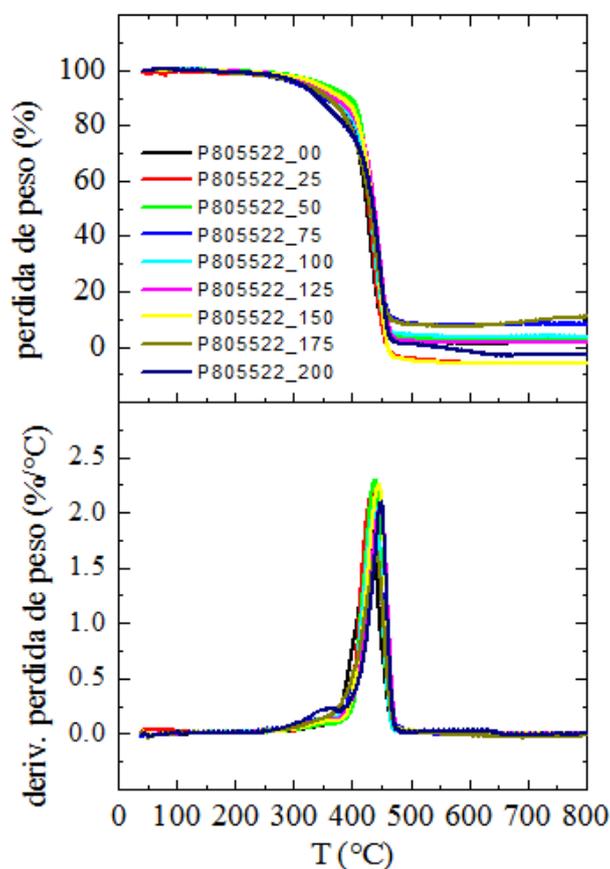


Figura III-146 Análisis TGA. Parte superior: pérdida de peso y parte inferior: derivada de la pérdida de peso con la temperatura. Muestra Ref. Pdo. 805522 a las dosis de radiación indicadas.

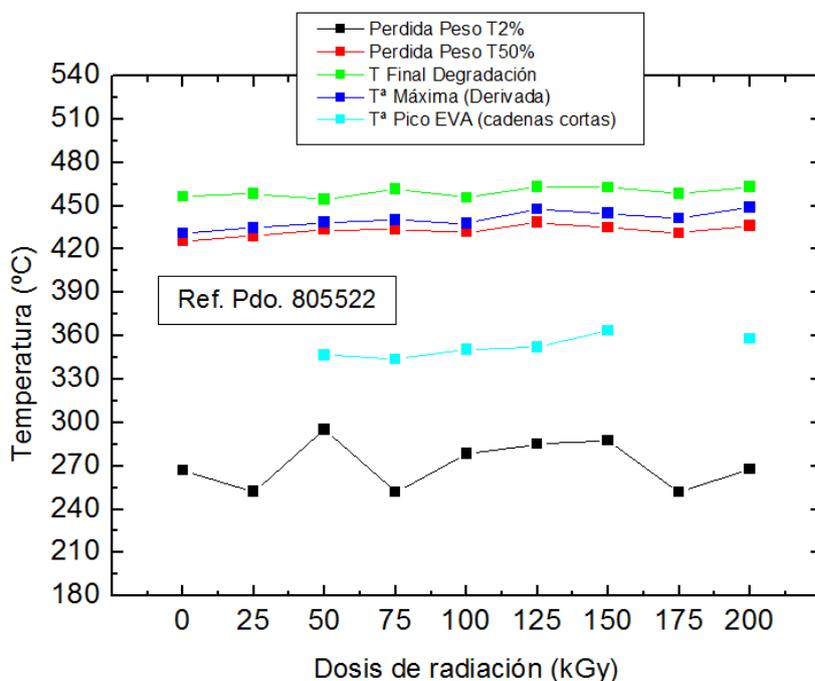


Figura III-147 Análisis TGA de la Ref. Pdo. 805522 con todas las dosis de radiación. Temperatura: de pérdida de peso al 2%, al 50 % y final de degradación térmica y temperaturas de máxima velocidad de degradación observadas en la derivada.

III-37 Caracterización estructural.

III-37.1 Espectroscopia infrarroja.

El espectro FTIR de la muestra Ref. Pdo. 805522 sin irradiar, dosis 0 kGy, se muestra en la Figura III-148, en transmitancia y absorbancia, indicándose las bandas más significativas de los compuestos EVA, PIB y PE y en la Figura III-149 se incluyen los espectros FTIR de las muestras irradiadas.

En la zona de altas frecuencias aparecen las bandas características de vibración de tensión (stretching) de los grupos $-\text{CH}_2$ a 2915 cm^{-1} (asimétrica) y a 2848 cm^{-1} (simétrica), adicionalmente a 1470 cm^{-1} también aparecen la banda de movimientos de deformación del grupo CH_2 - y las de balanceo (rocking) del grupo $-\text{CH}_2-$ a 730 y 720 cm^{-1} asociadas a la fase cristalina y amorfa, respectivamente, de los polímeros en base etileno (LDPE y LLDPE) que contiene la muestra. (44)

La presencia de TiO_2 y su evolución, no se puede analizar debido a que su banda 637 cm^{-1} queda enmascarada por el pico del EVA de 631 cm^{-1} .

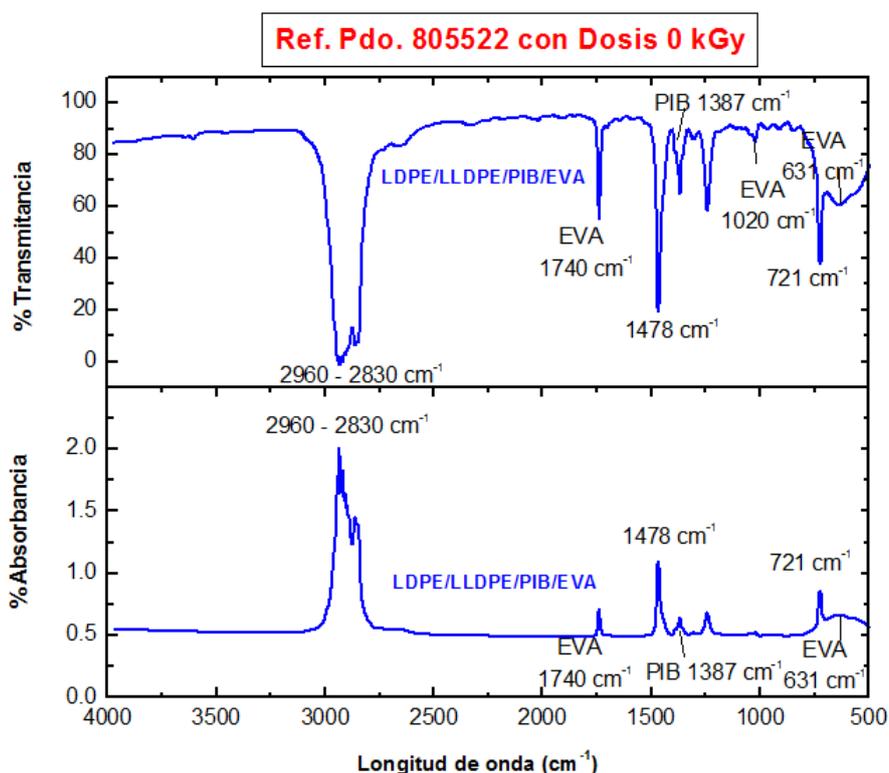


Figura III-148 Espectro de FTIR parte superior % transmitancia y parte inferior en % absorbancia para la muestra Ref. Pdo. 805522 sin irradiar.

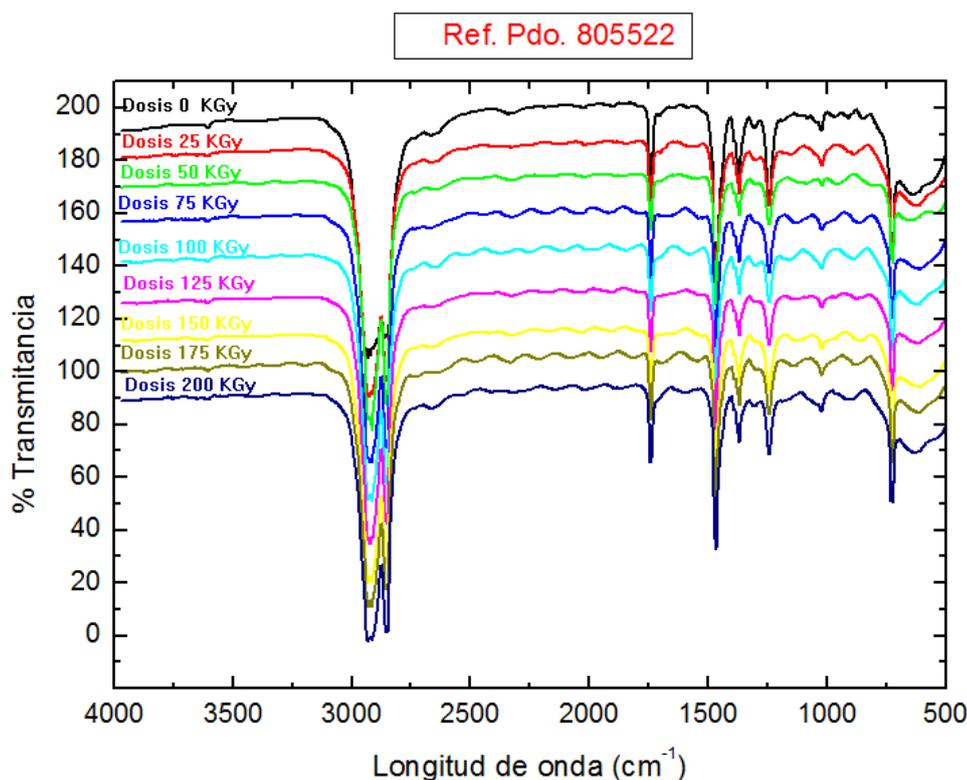


Figura III-149 Espectros de FTIR de la muestra Ref. Pdo. 805522 a las dosis de radiación que se indican.

Las bandas que aparecen a 1740, 1020 y 631 cm^{-1} , se deben a la presencia del copolímero EVA y más concretamente a la presencia de grupos éster. La presencia de elastómero, PIB se detecta por la banda a 1387 cm^{-1} . Pero además, en la zona de 2000 a 1500 cm^{-1} correspondientes a las frecuencias de vibración de tensión de los enlaces C-H y O-H no se observa nada por lo que equivale a indicar que hay ausencia de enlaces O-H, lo que nos indica la ausencia de degradación.

En este filme co-extruido las capas primera y última tienen diferente composición, por lo que el estudio mediante ATR del efecto de la radiación sobre la superficie de la muestra se debe de hacer por ambas caras. Los espectros se muestran en las Figuras III-150 y III-151 corresponden a las capas de la estructura denominadas A y E, respectivamente. Se ven claramente las diferentes bandas según la cara en la que se tome el espectro de ATR. En la cara que contiene EVA aparecen las bandas características de dicho grupo (Figura III-151, capa E de la estructura).

En la otra cara del film (figura III-150-capa A con PIB sin EVA), sólo están presentes las bandas características de los diferentes polietilenos. La irradiación no parece producir la formación de grupos carbonilos en esta cara A. Sin embargo, si se detecta a 1684 cm^{-1} una banda de intensidad media o pequeña debida a dobles enlaces y otra a 970 cm^{-1} en los polímeros irradiados debido a la presencia de dobles enlaces. A partir de la relación de intensidades de los picos a 730 y 720 cm^{-1} se determinará el contenido en cristalinidad. Señalar que el polímero

sin irradiar presenta una banda a 775 cm^{-1} que desaparece con la radiación, pudiendo corresponder al TiO_2 del masterbatch blanco que lleva la formula. Finalmente, la banda a 1387 cm^{-1} asociada al PIB se mantiene prácticamente constante para todas las dosis. No se detectan las bandas del EVA.

En la figura III-151-capa E de la estructura, cara que contiene el polímero EVA, no se detectan grandes cambios, únicamente la aparición de una banda no muy intensa y ancha en la zona de 3300 cm^{-1} correspondiente a bandas de grupos $-\text{OH}$. No hay cambio en la posición de los grupos carbonilo del acetato. Sin embargo, la banda de pequeña intensidad a 1700 cm^{-1} asociada a grupos $\text{C}=\text{O}$ ó $-\text{COOH}$ va creciendo en intensidad con la dosis. Se produce la aparición de una banda débil a 1125 cm^{-1} que se debe a movimientos de $\text{C}-\text{O}$ stretching de grupos $\text{CH}-\text{OH}$. La banda asociada al PIB a 1387 cm^{-1} se mantiene prácticamente constante.

Por otra parte, no todo el EVA se degrada, puesto que sus picos característicos perduran y son observables en todas las irradiaciones, siendo el de 1740 cm^{-1} el más significativo, pero que puede enmascarar la banda 1720 cm^{-1} debida a la formación de grupos carbonilo acompañada de la banda a 1050 cm^{-1} que si se detecta a partir de dosis de radiación de 25 kGy que son debidos a movimientos de alargamientos de $\text{C}-\text{O}$. En base a lo observado, se puede considerar que el grado de degradación debida a la irradiación es apreciable.

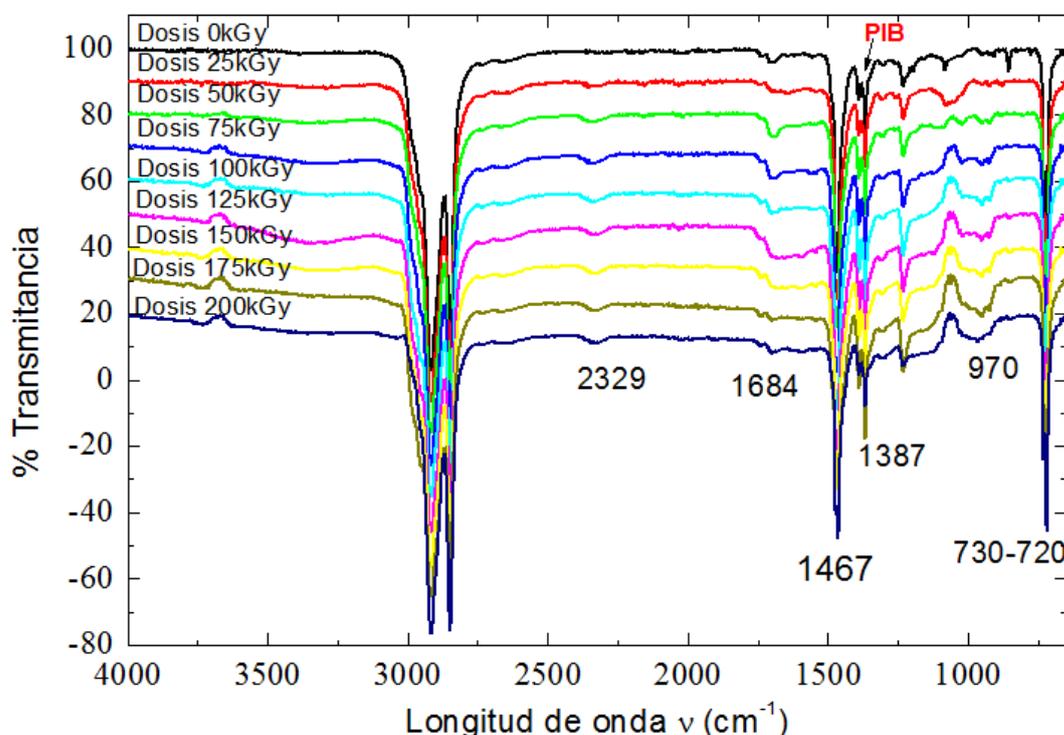


Figura III-150 Espectro FTIR-ATR para la muestra Ref. Pdo. 805522 con las diferentes dosis de radiación. Corresponde a la capa A de la estructura con PIB y sin EVA.

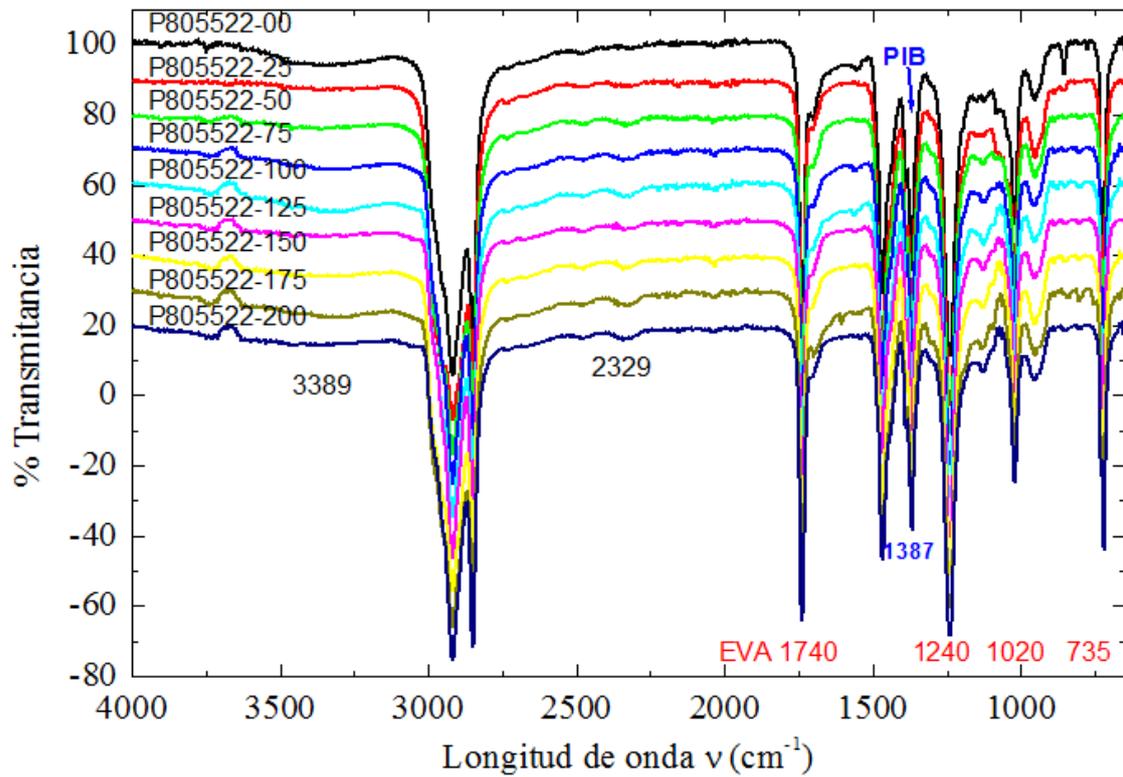


Figura III-151 Espectro de FTIR-ATR para la muestra Ref.Pdo. 805522. Izquierda con las dosis de radiación que se indican en la leyenda. Capa E de la estructura, con PIB y EVA.

La determinación de la cristalinidad a partir de las bandas 730-720 cm^{-1} del FTIR, se muestra en la Figura-III-152 junto con los resultados de cristalinidad calculada a partir de DSC.

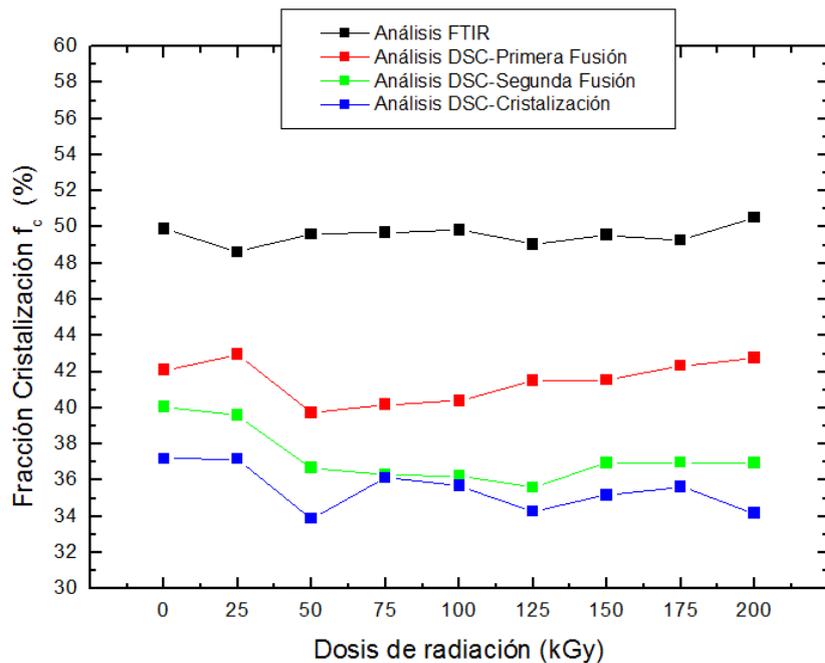


Figura III-152 Valores de cristalinidad mediante DSC y FTIR. Muestra Ref. Pdo. 805522.

En la Figura III-152 la cristalinidad de la muestra disminuye ligeramente por efecto de la radiación a bajas dosis de irradiación, pero posteriormente con el aumento de dosis y del calentamiento que ello supone, la cristalinidad aumenta, pero en este caso el proceso de escisiones de cadenas predomina frente al proceso de crear nuevos cristales, como ya se ha comentado previamente en el apartado de DSC.

El seguimiento de la degradación a través de la banda $1670-1730\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de FTIR no presenta indicios de degradación por lo que su estudio se realizará en los espectros de FTIR-ATR. La Figura III-153 muestra el índice de carbonilos en ambas caras A y E. La variación de los grupos EVA en la cara E es pequeña. La generación de grupos carboxilos en atmosfera del aire debido a la presencia del oxígeno es pequeña como se evidencia en la Figura III-150 y 151. (66)

Indice de CARBONILOS MEDIDAS ATR (Estructura Asimetrica)

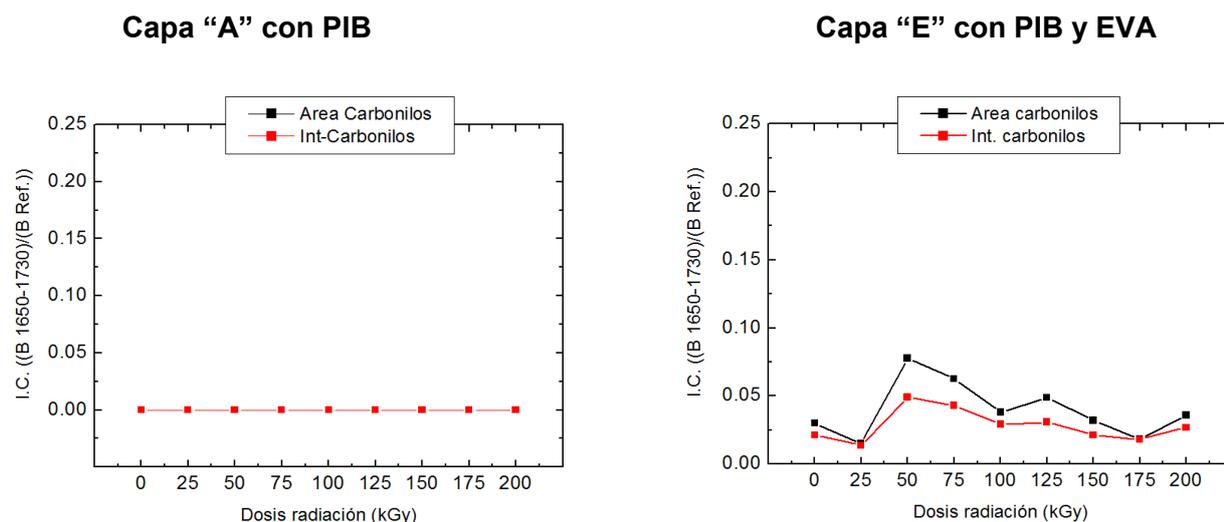


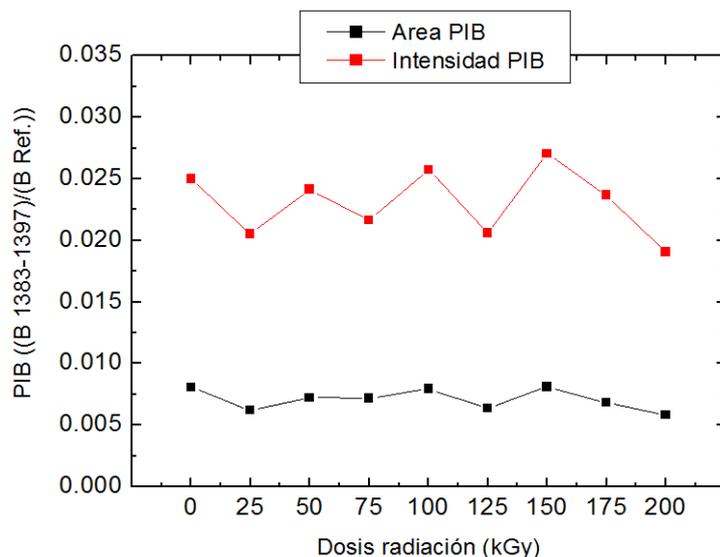
Figura III-153 Índice de carbonilos por área y por intensidad de pico sobre la Ref. Pdo. 805522 con todas dosis de radiación.

El seguimiento del PIB presente en las dos caras se hace a través de la banda a 1387 cm^{-1} . En la Figura III-154 parte superior se muestran los resultados mediante FTIR realizando el seguimiento mediante la determinación de área o intensidad del pico. Los resultados mediante intensidades muestran una alternancia con la dosis de radiación y mediante áreas se mantiene prácticamente constante. No obstante, las variaciones son poco significativas.

En el análisis de PIB, mediante ATR en ambas caras de la estructura (A y E), como se puede observar en la parte inferior de la Figura III-154, no hay variaciones significativas del PIB con las diferentes dosis de radiación empleadas. Los ligeros aumentos que se aprecian en ambas

caras a altas dosificaciones (100 a 175 kGy) pueden ser debidas a degradaciones sobre las resinas de LDPE y LLDPE, que tienen pico representativo (1370 cm^{-1}) cercano al del PIB (1387 cm^{-1}). La escisión de cadenas de LDPE y LLDPE disminuye la detección de picos favoreciendo la precepción de otros como en este caso el PIB.

**Indice de PIB (Polisobutileno)
MEDIDAS FTIR**



**MEDIDAS ATR (Estructura Asimetrica)
Capa "A" con PIB Capa "E" con PIB y EVA**

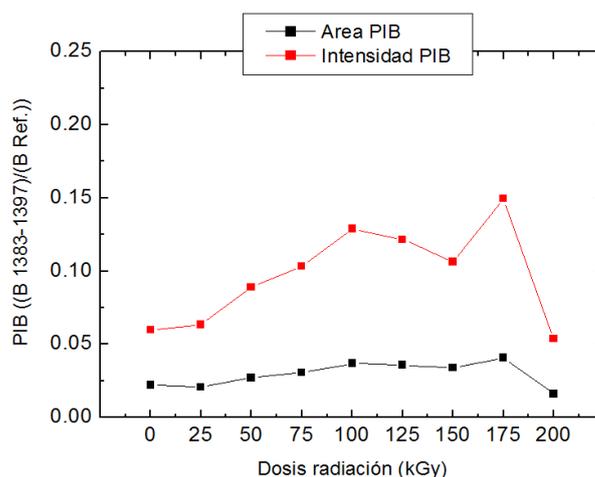
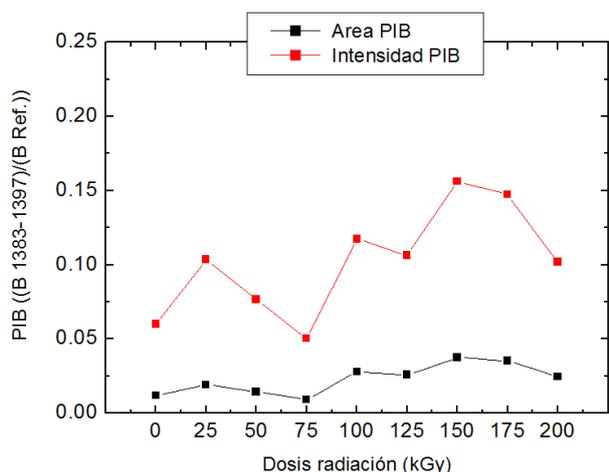


Figura III-154 Índice de poli-isobutileno (PIB) por área y por intensidad de pico sobre la Ref. Pdo. 805522 con todas dosis de radiación.

Finalmente, se realiza el seguimiento de la banda de EVA en el espectro FTIR (Figura III-155) no detectándose cambios con la radiación.

A partir de aquí, las siguientes propiedades de esta muestra Ref. Pdo. 805522 no se han podido realizar a la dosificación de 200 kGy, debido a que la muestra quedo totalmente bloqueada, y es imposible separar los films para poder analizarlos sin distorsionar el material al intentar separarlas.

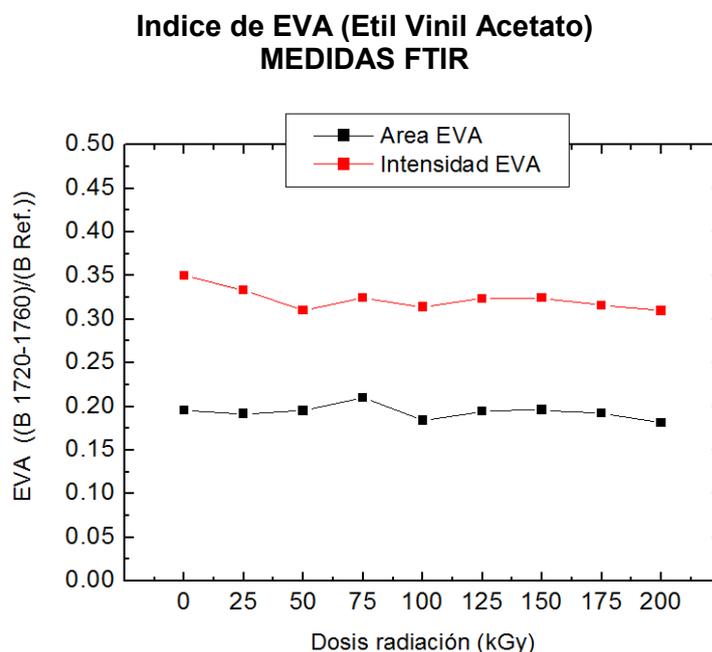


Figura III-155 Índices de etil-vinil-acetato (EVA) por área y por intensidad de pico sobre la Ref. Pdo. 805522 con todas dosis de radiación.

III-38 Caracterización del efecto barrera.

III-38.1 Permeación de oxígeno.

Se trata de una muestra de alta permeabilidad al oxígeno, que no presenta propiedad barrera.

En la Figura III-156 se puede apreciar que con el aumento de la radiación la mezcla de polímeros que conforman la muestra presenta valores relativamente más altos de permeabilidad (15, 16). Estos cambios de permeabilidad no se pueden relacionar con el contenido en fase amorfa/cristalina, pues está apenas cambia con la radiación. En cambio, las temperaturas de fusión si cambian notablemente y se pueden relacionar con los cambios de distribución de entidades cristalinas. Al ser los cristales más pequeños hay más huecos o volumen libre por donde difundir el oxígeno. Los grupos acetato, como se ha comentado anteriormente quedan excluidos del cristal introduciendo una mayor separación entre cadenas facilitando el paso al oxígeno y por tanto disminuyendo las propiedades barrera.

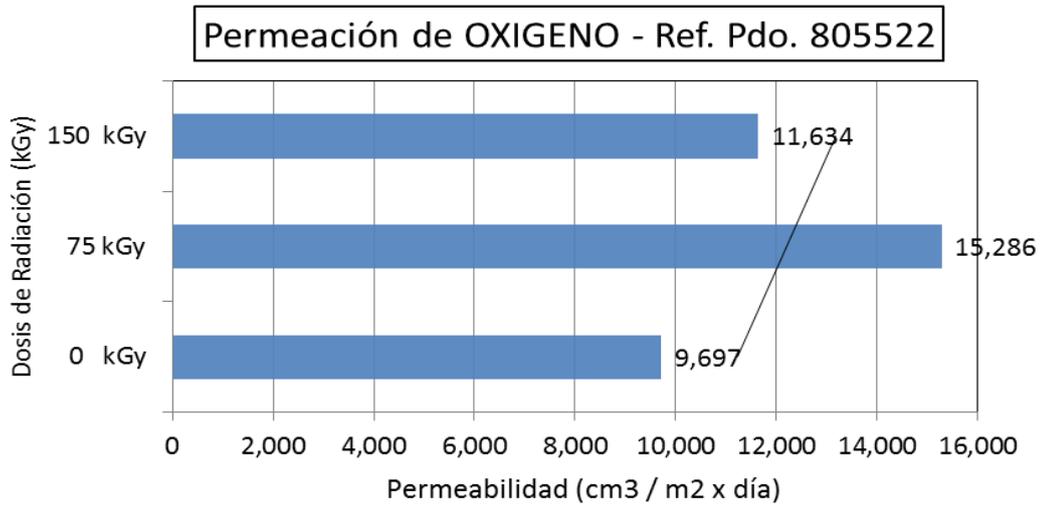


Figura III-156 Variación de la permeabilidad del oxígeno de la muestra de Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación. Espesor de la muestra 25 micras.

III-39 Caracterización de propiedades ópticas.

Determinación de transmisión total (transparencia).

La muestra bajo estudio se puede considerar de baja transparencia, en particular si se compara con otras muestras estudiadas anteriormente. La falta de transparencia en esta muestra radica en la presencia de partículas de TiO₂ que le dan un color blanco a la muestra. Como se puede apreciar en la Figura III-157, con la aplicación de la radiación se modifica muy levemente la transparencia.

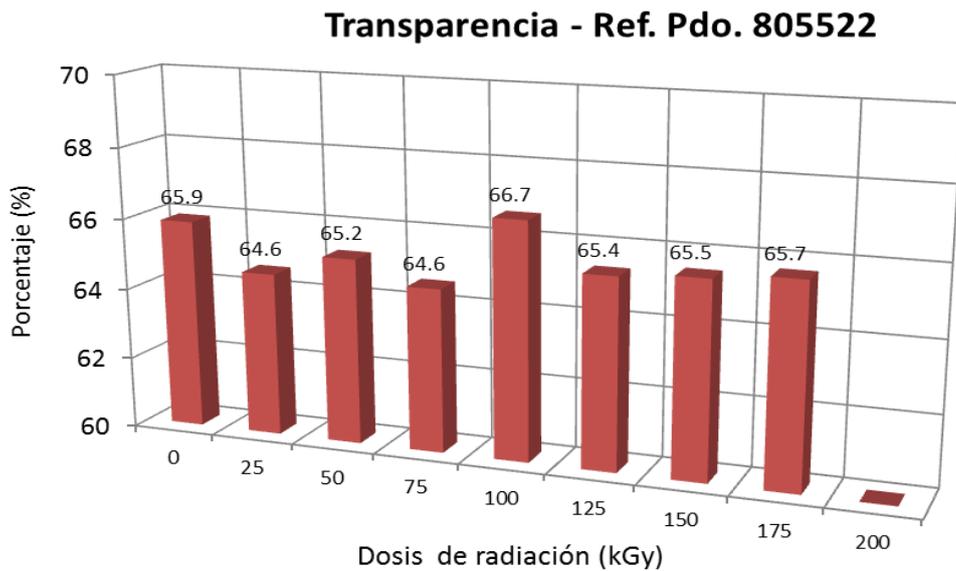


Figura III-157 Variación de la transparencia de la muestra Ref. Pdo. 805522 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 1.24 %.

Determinación de turbidez.

En esta Figura III-158 se puede apreciar el porcentaje de turbidez. Al igual que con la transparencia, la variación de la turbidez es escasa en porcentaje, por lo que podemos decir que no se aprecia apenas variación con la radiación.

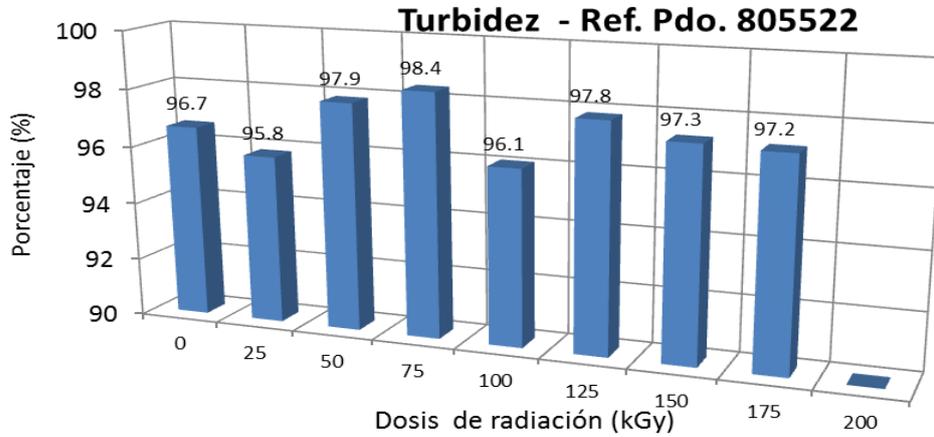


Figura III-158 Variación de la turbidez de la muestra Ref. Pdo. 805522 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido de ± 0.6 %.

Determinación de la claridad.

En la Figura III-159, se observan variaciones aleatorias de la claridad, posiblemente debidas a los cambios de rugosidad superficial debidos a la radiación aplicada.

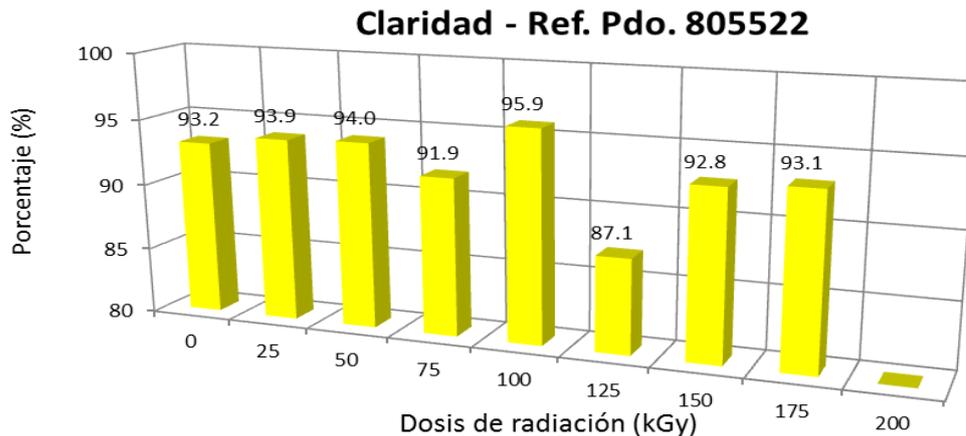


Figura III-159 Variación de la claridad de la muestra Ref. Pdo. 805522 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas efectuadas ha sido de ± 1.9 %.

Determinación de brillo.

En la Figura III-160 se observa las mediciones de brillo sobre la capa A de la estructura de la muestra, en ángulo de 60°. Se aprecia que con el aumento de la dosis de radiación hasta 75 kGy, el brillo aumenta significativamente, si bien para radiaciones mayores vuelve a disminuir hasta valores alternantes próximos al de la muestra sin irradiar. Especificando se puede indicar que en dosificaciones comprendidas entre 25 y 75 KGy, con la radiación se producen reticulaciones de cadenas, sin cambios significativos en el contenido en cristalinidad, que aumentan el brillo. A 200 KGy, hay degradación del polímero con destrucción de propiedades ópticas.

Solo se mide el brillo en la cara A de la muestra, ya que es esta la que queda en el exterior en la aplicación del empaçado de forraje.

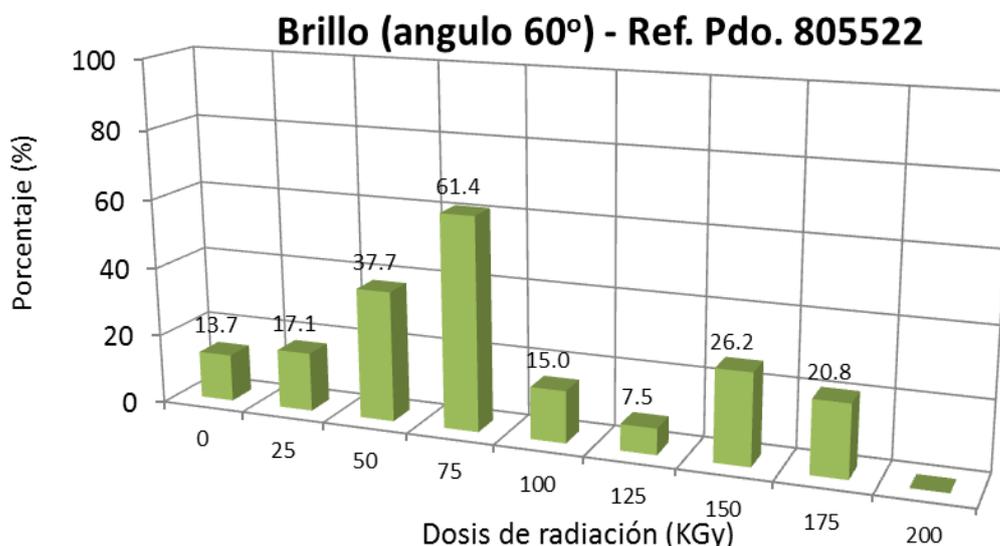


Figura III-160 Variación del brillo (ángulo 60°) de la muestra Ref. Pdo. 805522 con todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 3.8\%$.

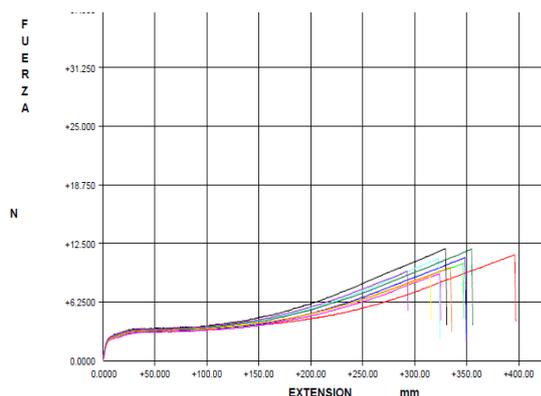
III-40 Propiedades mecánicas.

La Figura III-160 muestra las curvas fuerza-deformación, tanto en dirección máquina como en dirección transversal, a medida que aumenta las dosis de radiación.

Esta muestra Ref. Pdo. 805522 tiene un comportamiento similar a la muestra Ref. Pdo. 806354. En dirección máquina se observa que, en el punto de fluencia, las diferentes dosis de radiación ofrecen curvas muy similares. En dirección transversal, se observa que las curvas en el punto de fluencia apenas perciben un cambio. Este comportamiento se atribuye a la alta ductilidad que confiere el EVA a la muestra.

Al seguir ejerciendo el esfuerzo, sobre la zona del cuello de estiramiento, en la dirección máquina se puede intuir que la moléculas están parcialmente orientadas y el efecto en la gráfica es menos prolongado que en la dirección transversal, donde se aprecia un endurecimiento del material que se produce una vez que la propagación del cuello ha terminado, y entonces es necesario aplicar un esfuerzo adicional para seguir deformando la muestra, atribuible a que las cadenas poliméricas del film no están orientadas en la dirección de la tracción ejercida.

a)



b)

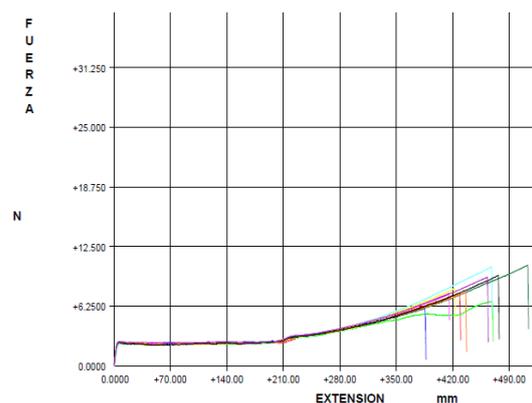


Figura III-161 Gráfica de tracción de la muestra Ref. Pdo. 805522 a) Dirección máquina. b) Dirección transversal.

III-40.1 Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

El esfuerzo en el punto de fluencia se calcula a partir de los datos de la curva de tracción mostrada en la Figura III-161. El contenido de EVA y PIB en la muestra Ref. Pdo. 805522 aporta propiedades elastoméricas, por lo que es de esperar que la resistencia a la fluencia sea baja y el material compuesto se comporte como un material dúctil o plastómero. El valor del esfuerzo en el punto de fluencia, en la dirección máquina, es mayor que en dirección transversal debido a la orientación introducida en DM en el proceso de fabricación (Figura III-162). Este comportamiento se mantiene con la dosis de radiación y ligeramente decrece tanto en dirección máquina como en la dirección transversal.

En este material, la reticulación y las escisiones de cadena producidas por la radiación en los polímeros de base polietileno, EVA y PIB no dan lugar a rigidez en el material ya que de por sí el EVA y el PIB son materiales dúctiles, y por mucho entrecruzamiento que se produzca, no va a suponer un aumento de las zonas cristalinas frente a las amorfas.

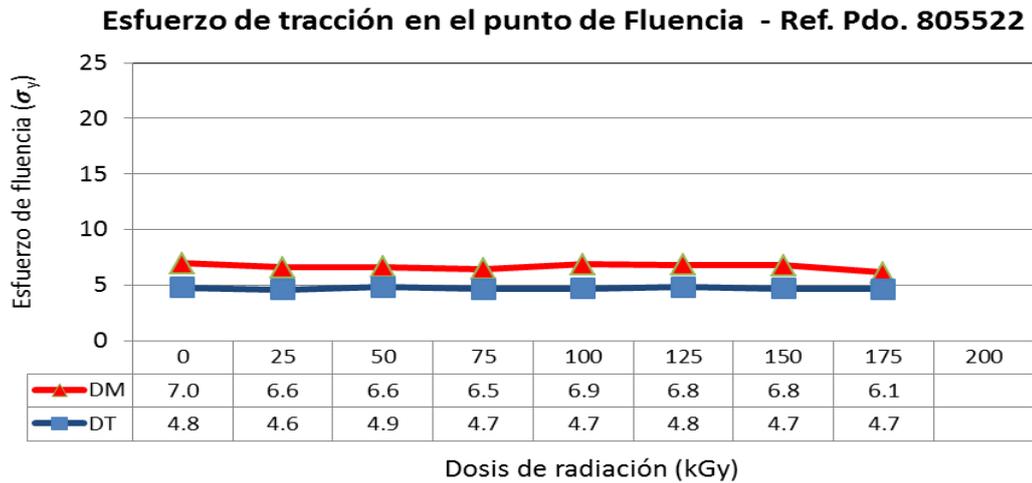


Figura III-162 Esfuerzo de tracción en el punto de fluencia para la muestra Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 0.1 MPa en DM y de ± 0.2 MPa en DT.

III-40.2 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.

Como se puede apreciar en las mediciones (Figura III-163) de la resistencia a la carga en rotura, solo se puede apreciar leves variaciones en función de la dirección de ensayo, y en general, en DM los valores son más altos que en DT. La dosis de radiación aporta poca influencia en esta propiedad mecánica, si bien se observa un máximo a 100 kGy, posiblemente atribuible al máximo grado de reticulación obtenido con esta dosis de radiación.

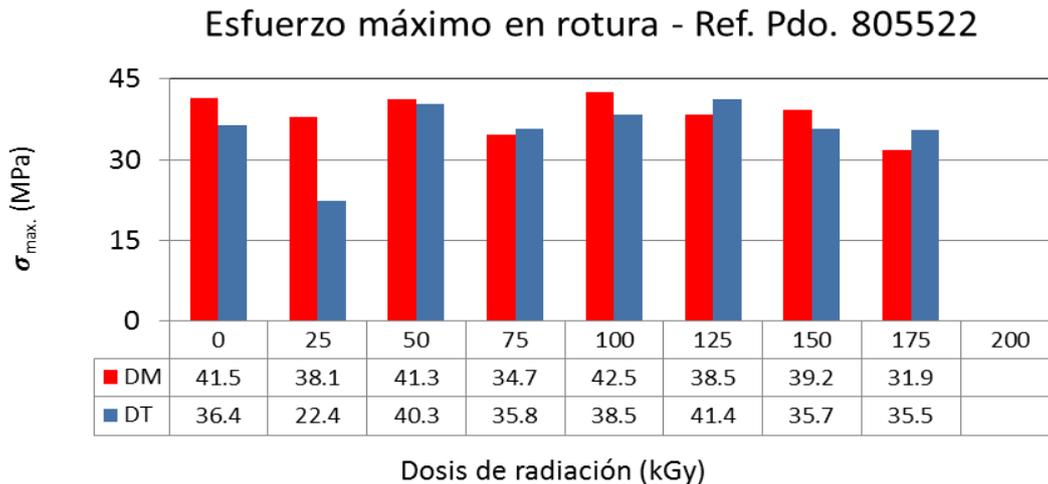


Figura III-163 Variación del esfuerzo máximo a la rotura, en dirección máquina y en dirección transversal, de la muestra Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 2 MPa en DM y de ± 1.9 MPa en DT.

III-40.3 Ensayos de elongación (carga constante y no constante).

A) Carga constante.

Los resultados medidos en ambas direcciones se presentan en la Figura III-164. Este material es un material de baja cristalinidad y son materiales de alta elongación de partida. La elongación aumenta a dosificaciones bajas 25-50 kGy, pero a partir de 70 kGy empieza a disminuir, hasta que se obtienen valores similares a los de la muestra sin radiación. A bajas dosis de radiación el hecho de que la deformación en DT sea mayor que en DM se podría justificar por la mayor orientación en la DM y por tanto se necesitan mayores cargas para alcanzar la misma deformación. A dosis más altas comienza a predominar los efectos de entrecruzamiento, es decir disminuye los efectos de fluencia bajo carga y ambos tienen un comportamiento muy similar.

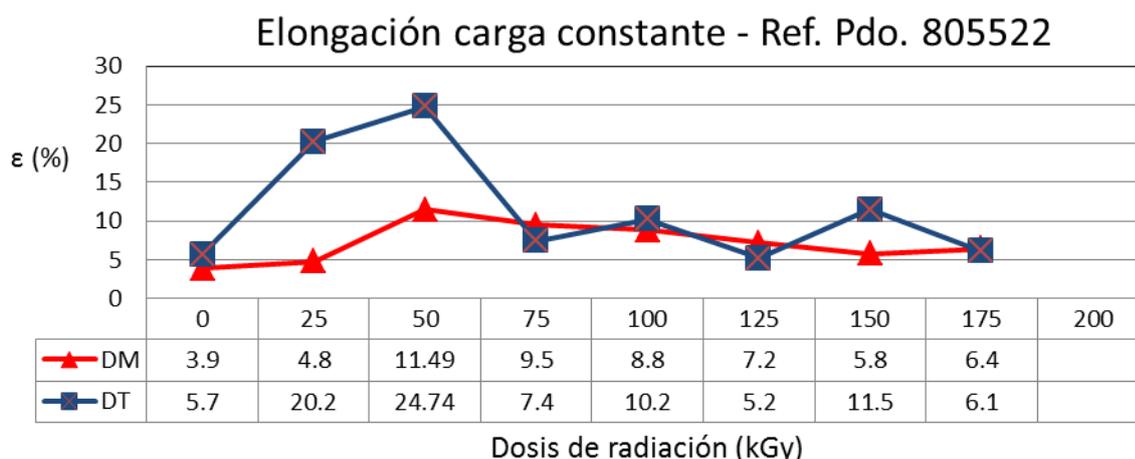


Figura III-164 Variación de la elongación a la rotura a carga constante de la muestra Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 0.7\%$ en DM y $\pm 0.8\%$ en DT.

B) Carga no constante.

En la Figura III-165, la elongación a carga no constante disminuye muy ligeramente tanto en dirección máquina como en transversal a medida que se aumenta la dosis de radiación. El hecho de que en DM sea menor que en DT se justifica de nuevo por la orientación introducida en el proceso de fabricación.

Esto es debido a que el LDPE, LLDPE y el EVA dan elasticidad al film, además el PIB ayuda a fijar cadenas de los otros polímeros que hace que resistan la ruptura de cadenas con la radiación y la elasticidad se mantenga prácticamente invariable.

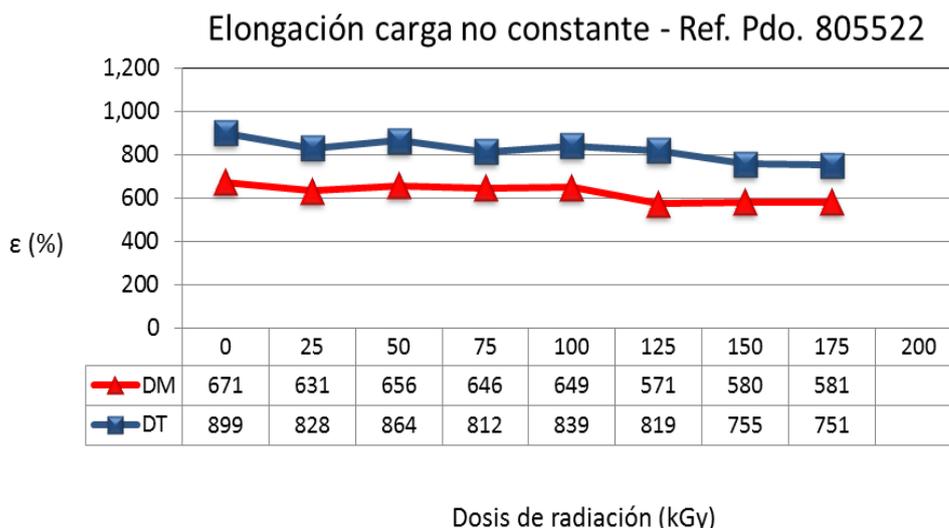


Figura III-165 Variación de la elongación a la rotura a carga no constante de la muestra Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 16\%$ en DM y $\pm 17\%$ en DT, en unidades del valor medido.

III-40.4 Ensayos de punzonado.

La resistencia al punzonado representada en la Figura III-166, aumenta significativamente para las muestras irradiadas, respecto de la muestra sin irradiar. Sin embargo, no se observa influencia significativa con la dosis de radiación, debido que el entrecruzamiento producido con la aplicación de la radiación no ha influenciado en la fragilidad de la estructura polimérica.

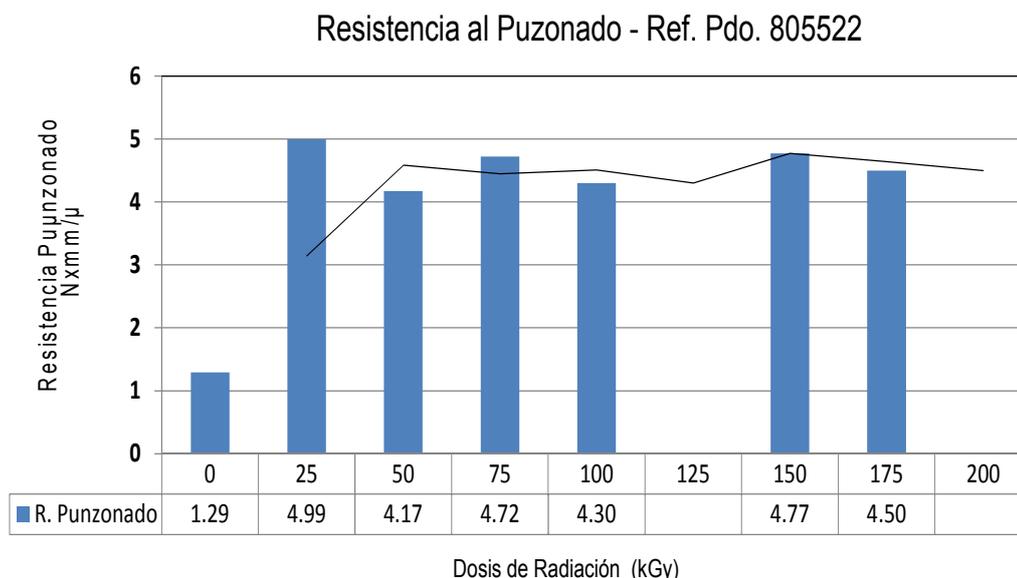


Figura III-166 Variación de la resistencia al punzonado de la muestra Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido $\pm 0.26\text{ N}$ (fuerza) y $\pm 0.86\text{ mm}$ (extensión).

III-40.5 Ensayos de impacto.

Como se puede apreciar en la Figura III-167, la resistencia al impacto aumenta significativamente a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a la máxima dosificación ensayada 175 kGy. Atribuyéndose al progresivo incremento de reacciones de entrecruzamiento.

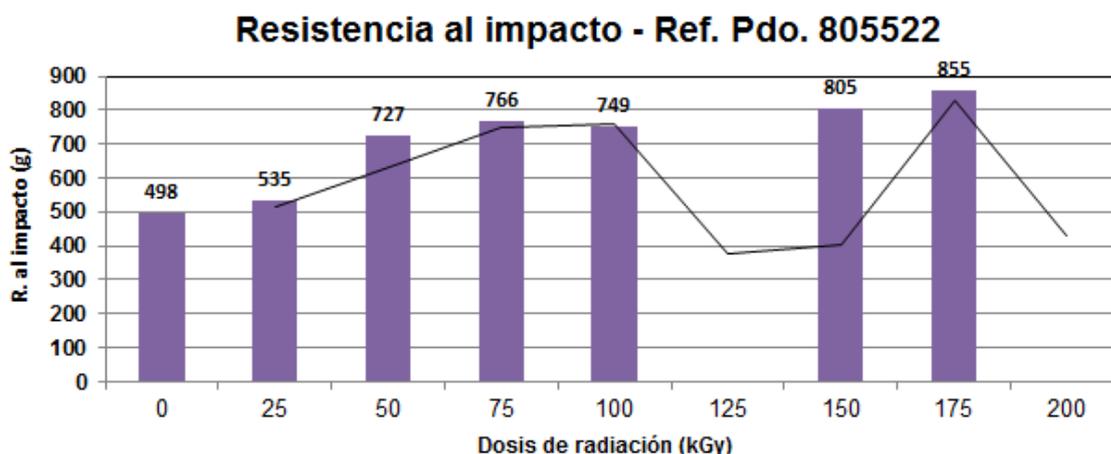


Figura III-167 Variación de la resistencia al impacto de la muestra Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación.

III-40.6 Ensayos de resistencia al rasgado.

La resistencia al rasgado de la muestra a estudio, Figura III-168, presenta dos comportamientos distintos en función de la orientación del polímero al realizar el ensayo, siendo superior en dirección transversal. La mezcla de polímeros LDPE+LLDPE presenta largas cadenas que quedan orientadas en el sentido de dirección máquina, debido a que las ramas del LLDPE estarán en las zonas amorfas y se orientaran en el proceso de fabricación por tanto en este sentido que es el mismo de la dirección del desgarro, ofrecerá menos resistencia que cuando el desgarro se produce de forma perpendicular a las cadenas.

La propagación de una grieta es mayor en las zonas amorfas que cristalinas. Además hay que tener en cuenta que las muestras están más o menos orientadas por el proceso de extrusión (DM), es de esperar diferencias de propagación de la grieta según la dirección de medida. (67)

La resistencia al rasgado, en ambas direcciones, se ve afectada negativamente por la radiación. En este caso los resultados son debidos a que la resistencia al desgarro dependerá de la orientación y esta a su vez de la relación de soplado y estirado. Una menor relación de soplado favorece la baja resistencia al desgarro. (68)

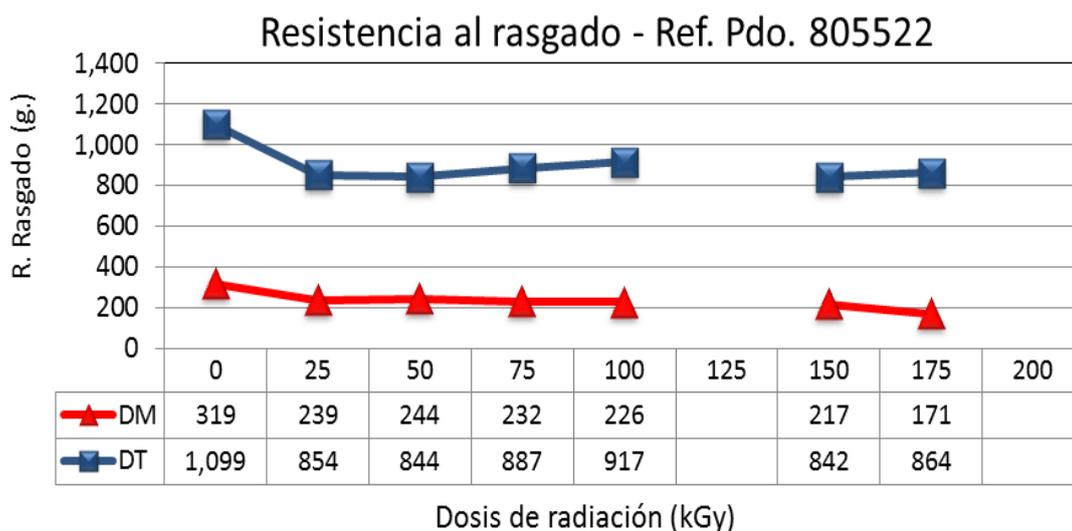


Figura III-168 Variación de la resistencia al rasgado, en dirección máquina y dirección transversal de la muestra Ref. Pdo. 805522 en todas las dosis de radiación. El intervalo de error de las medidas ha sido ± 11 g en DM y ± 25 g en DT.

III-41 Conclusiones globales de la muestra.

Tabla III-5 Conclusiones sobre los resultados de los ensayos realizados a la muestra Ref. Pdo. 805522.

Referencia muestra Ref. Pdo. 805522									
	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
Caracterización molecular									
•Determinación del grado de entrecruzamiento de mezclas poliméricas irradiadas.	⇒	⇒	+	+	+	+	++	+	++
•Determinación del índice de fluidez	⇒	-	--	--	--	--	--	--	--
Caracterización térmica									
•Calorimetría diferencial de barrido	⇒	-	--	- (+)	-	--	-	-	--
•Análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso (TGA)	⇒	⇒+	⇒+	⇒+	⇒+	++	⇒+	⇒+	⇒+
Caracterización estructural									
•Espectroscopia infrarroja (IR) (FTIR / ATR): Ind. Carbonilos	A⇒	-	++	+	+	+	+	⇒	+
	B⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒
Caracterización del efecto barrera									
•Permeación de oxígeno. Mayor valor menor barrera	⇒			--			-		
Caracterización de propiedades ópticas									
•Transparencia	⇒	--	-	--	+	⇒	⇒	⇒	0
•Brillo (20° y 60°)	⇒	+	++	+++	+	--	+	+	0
•Claridad	⇒	+	+	-	++	--	⇒-	⇒-	0
•Neblina (Turbidez)	⇒	-	+	++	⇒	+	+	+	0
Propiedades mecánicas									
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DM)	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	0
•Ensayos de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (DT)	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	⇒	0
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DM)	⇒	-	⇒	--	++	⇒	⇒-	--	0
•Ensayos de esfuerzo máximo en rotura (DT)	⇒	--	⇒+	⇒	+	++	⇒	⇒	0
•Ensayos de elongación - carga constante (DM)	⇒	⇒	++	+	+	+	⇒	+	0
•Ensayos de elongación - carga constante (DT)	⇒	+	++	⇒	+	⇒	+	⇒	0
•Ensayos de elongación - carga no constante (DM)	⇒	-	-	-	-	⇒	-	--	0

Referencia muestra Ref. Pdo. 805522									
	Dosis de radiación – Haz de electrones								
	0 kGy	25 kGy	50 kGy	75 kGy	100 kGy	125 kGy	150 kGy	175 kGy	200 kGy
•Ensayos de elongación - carga no constante (DT)	⇒	-	-	-	-	-	-	-	0
•Ensayos de punzonado	⇒	++	+	+	+	0	+	+	0
•Ensayos de impacto	⇒	⇒	+	++	+	0	++	++	0
•Resistencia rasgado (DM)	⇒	⇒-	⇒-	⇒-	⇒-	0	⇒-	⇒--	0
•Resistencia rasgado (DT)	⇒	-	-	-	-	0	-	-	0
Soldabilidad Muestra sin sellado de aplicación	⇒								
•En esta muestra no se han analizado, ya que su aplicación no se va a producir la operación de sellado									
Propiedades eléctricas y térmicas									
•Resistividad superficial específica	No se realizan los ensayos sobre esta muestra debido a que no son necesarias a la aplicación industrial								
•Conductividad térmica									
•Capacidad calorífica									

•Idoneidad de la muestra con la aplicación industrial en función de la dosis de radiación

La aplicación de este material es la de envasado de hierba para alimentación animal, donde las propiedades de punzonado, impacto y barrera junto con la estabilidad a la intemperie son las más importantes.

Encontrándose a que la dosis de 150 y 175 kGy se mejoran la propiedad de impacto. Manteniendo inalterable prácticamente la propiedad de punzonado en todas las dosis de radiación aplicadas.

Luego la dosis de radiación de 150 kGy es la más idónea para mejorar la fórmula para la aplicación industrial que tiene definida.

Referencias bibliográficas.

1. M. Lazár, R. Rado, J. Rychlý. "Crosslinking of Polyolefins". Adv. Polym. Sci. (1990) **95**, 149.
2. D.W. Van Krevelen. "Properties of polymers. their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions" 3^a edition. Ed. Elsevier, Amsterdam (1990).
3. S.S. Cota, V. Vasconcelos, M. Senne Jr., L.L. Carvalho, D.B. Rezende R.F. Côrrea. "Changes in mechanical properties due to gamma irradiation of high-density polyethylene (HDPE)". Brazilian Journal Chemical Engineering (2007) **24**, 259-265.
4. "Handbook of Polyolefins. Synthesis and Properties". Eds C. Vasile, R.B. Seymour, ed Marcel Dekker, Inc. New York (1993), Chapter 12.
5. E.M. Pearce .1997."Thermal characterization of polymeric materials" (second edition), edited by Edith A. Turi, Academic Press, San Diego (1997).
6. E. Pérez, R. Benavente, R. Quijada, A. Narváez, G. Barrera Galland. "Structure characterization of copolymers of ethylene and 1-octadecene". J. Polym. Sci. Polym. Phys. (2000) **38**, 1440-1448.
7. M.L. Cerrada, R. Benavente, M. Fernández-García, E. Pérez, J.M. Campos, M. R. Ribeiro. "Crosslinking in metallocene ethylene-co-5,7-dimethylocta-1,6-diene copolymers initiated by electron-beam irradiation". Polymer (2009) 50, 1095.
8. J. Hashemi, F.W. Smith "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales".4^a edición, Ed. McGaw-Hill, México D.F. (2006).
9. M. E. Martínez Pardo. "Efecto de la radiación ionizante en polímeros", Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México. Edición conmemorativa. Capítulo 27, 449-463 (2010)
10. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 3^a Ed. Academic Press, San Diego (1990).
11. B. Braum, W. Holley, J.R. White ."A review of Membrane Separation Processes" P. Meares, Ed. Elsevier Scientific, New York (1976).
12. Peter J. Smith. 2013 "Factores críticos en el desarrollo de envases para sector veterinario". Montesinos Associates LLC.
13. Yam, K. L. 2009. "Encyclopedia of Packaging Technology", John Wiley & Sons, ISBN 978-0-470-08704-6
14. L.K. Massey. "Permeability Properties of Plastics and Elastomers", Ed. W. Andrew Publishing, ISBN 978-1-884207-97-6 (2003).
15. V. Compañ, A. Andrio, M. L. López, C. Alvarez, E. Riande. "Effect of Time of Annealing on Gas Permeation through Coextruded Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) Films". Macromolecules (1997) **30**, 3317-3322.

16. V. Compañ, L.F. del Castillo, S.I. Hernández, M.M. López-González, E. Riande. *“Crystallinity Effect on the Gas Transport in Semicrystalline Coextruded Films Based on Linear Low Density Polyethylene”*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. (2010) **48**, 634-642.
17. R. Popli, L. Mandelkern. *“Factor son the mechanical properties of the polyethylenes”*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. (1987) **25**, 441-483.
18. J. Sacristán, R. Benavente, J. M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, R. Rojas, R. Quijada and F. M. Rabagliati. *“Thermal and mechanical properties of polyethylenes synthesized with metallocene catalysts”*. J. Therm. Anal. Calorim. (1999) **58**, 559-568.
19. R.K. Krishnaswamy, A.M. Sukhadia. *“Orientation characteristics of LLDPE blown films and their implications on Elmendorf tear performance”*. Polymer (2000) **41**, 9205-9217.
20. L. Lin, A.S. Argon. *“Review structure and plastic deformation of polyethylene”*. J. Mat. Sci. (1994) **29**, 294-323.
21. T. I, Buttler *“¿Qué inestabilidades pueden inducirse en la extrusión de película soplada?”*. Artículo de Tecnología del plástico (2003). www.plastico.com, visita 01/10/2018.
22. E.M. Troisi, M. van Drongelen, H.J.M. Caelers, G. Portale, G.W.M. Peters, *“Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering”*. Eur. Polym. J. (2016) **74**, 190-208.
23. J.Q. Yao, M.P. Laurent, T.S. Johnson, C.R. Blanchard, R.D. Crowninshield. *“The influences of lubricant and material on polymer/CoCr sliding friction”*. Wear (2003) **255**, 780-784.
24. F.C. Stehling, P. Meka. *“Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins.”* J. App. Polym. Sci. (1994) **51**, 105-119.
25. Z. Najarzadeh; A. Ajji. *“Role of molecular architecture in interfacial self-adhesion of polyethylene films”*. J. Plastic film and sheeting. (2017) **33**, 235-261.
26. T Blythe, D. Bloor. *“Electrical Properties of Polymers”* Cambridge University Press. Second edition, Cambridge (2005).
27. S. Cheng, E. Phillips, L. Parks. *“Improving processability of polyethylenes by radiation-induced long chain branching”*. Radiat. Phys. Chem. (2009) **78**, 563-566.
28. S. Cheng, F. Dehaye, C. Bailly, J. Biebuyck, R. Legras, L. Parks, *“Studies on polyethylene pellets modified by low dose radiation prior to part formation”*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (2005) **236**, 130–136.
29. A. Keller, G. Ungar. *“Radiation effects and crystallinity in polyethylene”* Radiat. Phys. Chem. (1985) **22**, 155-181.
30. C. Hedesiu, D.E. Demco, R. Kleppinger, A. A. Buda, B. Blümich, K. Remerie, V. M. Litvinov. *“The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular*

- mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene*". Polymer (2007) **48**, 763-777.
31. V.L. Lazic, J. Budinski-Simendic, J.J. Gvozdenovic, B. Simendic. "Barrier Properties of Coated and Laminated Polyolefin Films for Food Packaging". Acta Phys. Polonica A (2010) **117**, 855-858.
 32. OJI PAPER CO. "Manufacture of thermally shrinkable biaxially oriented polyethylene film for packaging video-disks, involves co-extruding surface layer of polyethylene resin and core layer of polyethylene and petroleum resins of preset density". Patent JP200Pdo. 1194745695-A-20030520 DW200376 (2003)
 33. KOHJIN FILM & CHEM CO LTD. "Polyethylene-type crosslinked shrink film used for shrink-packaging material, is obtained by crosslinking structure layers including core layer and two surface layers, irradiating with electron beam, and stretching". Patent : JP2014223808-A- 20141204 DW201482 20149
 34. "Polymer Extrusion" Eds. G. P. Lafleur, B. Vergnes. Ed. Wiley-ISTE (2014), ISBN: 978-1-84821-650-1.
 35. C. Rauwendaal. "Polymer Extrusion", 5^a edition, Ed. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG (2014), ISBN: 978-1-56990-516-6.
 36. X.M. Zhang*, S. Elkoun, A. Aji, M.A. Huneault. 2004 "Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE". Polymer (2004) **45**, 217-229.
 37. "Oriented Polymer Materials" ed. S. Fakirov, Ed. Hüthing&Wepf Verlag Zug, Heidelberg (1996). Pag. 180.
 38. I.M. Ward, J. Sweeney. "Mechanical properties of solid polymers". 3^a edición, Ed. John Wiley & Sons, Leeds, UK (2013).
 39. R. Benavente, J.M. Pereña. 1987. "Uniaxial drawing of a copolyterephthalate based on ethylene glycol and 1,4-cyclohexane-dimethanol". Polym. Eng.Sci. (1987) **27**, 913-916.
 40. "Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent results by Ziegler-Natta and metallocene investigations" ed. by W. Kaminsky, Ed. Springer-Verlag, Berlin (1999).
 41. W. Kaminsky, Ed. John Wiley&Sons "Metallocene-based polyolefins. Preparation, properties and technology. Vol 1, ed. by J. Sheirs, New York (2000)
 42. R. Quijada, A. Narváez, R. Rojas, F.M. Rabagliati, G. Barrera Galland, R. Santos Mauler, R. Benavente, E. Pérez, J.M. Pereña, A. Bello. "Synthesis and characterization of copolymers of ethylene and 1-octadecene using the rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO catalyst system". Macromol. Chem. Phys. (1999) **200**, 1306-1310. 1999).
 43. M. Cerrada, R. Benavente, E. Pérez, J. Moniz-Santos, J. M. Campos, M. R. Ribeiro. "Ethylene/10-Undecenoic Acid Copolymers Prepared with Different Metallocene Catalysts". Macromol. Chem. Phys. (2007) **208**, 841-850.

44. A.J. Satti, N.A. Andreucetti, R. Quijada, C. Sarmoria, E.M. Valles. "Effect of DBPH and vacuum gamma radiation on metallocenic ethylene-1-hexene and ethylene-1-octadecene copolymers". Radiat. Phys. Chem. (2010) **79**, 9-15.
45. E. Blázquez-Blázquez, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. "Determinación de aditivos en bolsas de congelación con autocierre utilizadas para la preservación de alimentos". Rev. Plast. Mod. (2018) **115**, 11-16.
46. A. Morales Acevedo, G. F. Pérez Sánchez. "Caracterización por espectroscopía en el infrarrojo de óxidos de silicio depositados en ambiente de N₂O". Superficies y Vacío (2003) **16**, 16-18.
47. J.R. Martínez, F. Ruiz. "Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja". Rev. Mexicana de Física (2002) **48**, 142-149.
48. "REGLAMENTO (CE) No 1935/2004 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, de 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se derogan las Directivas 80/590/CEE y 89/109/CEE" Diario Oficial de la Unión Europea (2004) 13.11.
49. M.L. Cerrada, E. Pérez, J.M. Pereña, R. Benavente, "A wide-angle X-ray diffraction study of the phase behavior of vinyl alcohol-ethylene copolymers" Macromolecules , (1998) **31**, 2559-2564.
50. M. Takahashi, K. Tashiro, S. Amiya. "Crystal Structure of ethylene-vinyl alcohol copolymers". Macromolecules (1999) **32**, 5860-5871.
51. A. López-Rubio, J.M. Lagaron. "Improving the resistance to humid Heat sterilization of EVOH copolymers through blending". J. Appl. Polym. Sci. (2008) **109**, 174-181.
52. J.M. Lagaron, A.K. Powell, G. Bonner. "Permeation of water, methanol, fuel and alcohol containing fuels in high barrier ethylene vinylalcohol copolymer". Polymer Testing.(2001) **20**, 569-577.
53. J.M. Lagaron, R. Catala, R. Gavara, "Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials". Materials Science and Technology.(2004) **20**, 1-7.
54. M.L. Cerrada, M.F. Laguna, R. Benavente, E. Pérez. "Structural details, viscoelastic and mechanical response in blends of a vinyl alcohol-ethylene copolymer and a metallocenic ethylene-1-octene copolymer" Polymer (2004) **45**, 171-179.
55. .K. K. Mokwena, J. Tang. "Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods" Crit Rev Food Sci Nutr. (2012) **52**, 640-50.
56. V. A. Alvarez, R. A. Ruseckaite, A. Vázquez.. "Kinetic Analysis of Thermal Degradation in Poly(ethylene-vinyl alcohol) Copolymers". J. Appl. Polym.Sci. (2003) 90, 3157-3163
57. F. Gaston, N. Dupuy, S.R.A. Marque, M. Barbaroux, S. Dorey. 2016 - "One year monitoring by FTIR of γ -irradiated multilayer film PE/EVOH/PE". Radiat. Phys. Chem. (2016) **125**,115-121.

58. J. Sacristán, R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, R. Rojas, R. Quijada, F.M. Rabagliati. "Thermal and mechanical properties of polyethylenes synthesized with metallocene catalysts". *J. Thermal. Anal. Calorim.* (1999) **58**, 559-568.
59. R Benavente, E. Pérez, R. Quijada. "Effect of the Comonomer Content on the Mechanical Parameters and Microhardness Values in Poly(ethylene-co-1-octadecene) Synthesized by a Metallocene Catalyst". *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* (2001) **39**, 277-285.
60. H. Boitel, M. L. MasPOCH. "Desarrollo de nano compuestos basados en mezclas de EVOH con arcilla". Universidad Politécnica de Catalunya. Dpto. de ingeniería química y metalúrgica. Publicación del Centro Catalán del Plástico (2016).
61. M.L. Cerrada, J.M. Pereña, R. Benavente, E. Pérez. "Viscoelastic processes in vinyl alcohol-ethylene copolymers. Influence of composition and thermal treatment" *Polymer* (2000) **41**, 6655-6661.
62. E. López-González, L.O. Saimazo, A. López-Gil, E. Laguna-Gutierrez, M.A. Rodríguez-Pérez. "Analysis of the foaming mechanisms of materials based on high density polyethylene (HDPE) crosslinked with different irradiation doses". *J. Appl. Polym. Sci.* (2018) **135**, 46276.
63. T. Okaya, K. Ikari. "Polyvinyl Alcohol", Ed.: C. S. Finch, Ch. 8. John Wiley, New York (1992).
64. R. G. Alamo, L. Mandelkern. "Thermodynamic and Structural Properties of Ethylene Copolymers" *Macromolecules* (1989) **22**, 1273-1277.
65. E. Pérez, M. Luján, J. Martínez de Salazar. "Preparation and properties of terpolymers of ethylene, vinyl acetate and vinyl alcohol". *Macromol. Chem. Phys.* (2000) **201**, 1323-1328.
66. F. Gaston, N. Dupuy, S.R.A. Marque, M. Barbaroux, S. Dorey. "One year monitoring by FTIR of γ -irradiated multilayer film PE/EVOH/PE". *Radiat. Phys. Chem.* (2016) **125**, 115-121.
67. O. Faneca Llesera. "Caracterización mecánica y a fractura de películas de LDPE y LDPE/PS". Proyecto final de carrera. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona - (2004). <http://hdl.handle.net/2099.1/3678>.
68. R.A. Pérez, A. Torres, M.V. Candal. "Efecto de las variables del proceso de extrusión sobre la relación estructura-propiedades de películas tubulares de PEBD". *Rev. Iber. Polímeros* (2013) **14**, 257-274.

IV-1 Introducción.

Los polímeros expuestos a una fuente de radiación ionizante tipo beta sufren cambios estructurales de gran importancia, como se ha mostrado a lo largo del capítulo III. Las propiedades de los polímeros irradiados dependen de los cambios químicos que ocurren en la estructura molecular expuesta a dicha radiación. En el caso de los polietilenos irradiados sufren mayoritariamente y simultáneamente reacciones de escisión y entrecruzamientos de cadena. La competencia entre estos dos tipos de reacciones no es clara y depende de la distribución de pesos moleculares, de la presencia de otros monómeros, y de aditivos (1). Habitualmente, en los procesos de fabricación se añaden antioxidantes que pueden inhibir la formación de radicales, de grupos carboxilos y la formación de entrecruzamiento, por lo que generalmente, a las bajas dosis de radiación que son usadas en las aplicaciones de esterilización de materiales, no se detectan apenas cambios estructurales.

Aunque las mezclas de los materiales empleados en cada una de las muestras analizadas no tienen correlación comparativa, puesto que son formulaciones para filmes con aplicaciones industriales diferentes, en este capítulo se van a analizar las muestras conjuntamente, para ciertas propiedades, con el objetivo de ver el comportamiento de la matrices poliméricas de mezclas diferentes, influenciadas por dosis de radiación. No obstante, todas ellas tienen el polietileno como componente principal.

COMPARATIVA DE PROPIEDADES ENTRE MUESTRAS

IV-2 Grado de entrecruzamiento de las muestras.

La Figura IV-1 muestra el % en gel para las 5 muestras en estudio. Las muestras sin irradiar dan prácticamente 0% gel, excepto la muestra Ref. Pdo. 806354, que da un porcentaje muy elevado de fracción no soluble. Esta muestra tiene en su interior una capa de EVOH y su solubilidad en las condiciones utilizadas puede no ser total, dando un valor de % de gel anormalmente alto. Al irradiar, tanto la evolución como la magnitud de los porcentajes de gel, en todas las muestras siguen la misma tendencia, alcanzándose el 60-70% de gel a la dosis de 150 kGy, y a dosis superiores se mantiene o disminuye ligeramente.

El contenido de entrecruzamiento en las muestras irradiadas, estimado a partir del % en gel (excepto en la muestra Ref. Pdo. 806354 a 0 kGy), es fuertemente dependiente de la dosis de radiación.

La muestra Ref. 314 constituida por un solo tipo de polietileno entrecruza en menor grado que los demás hasta alcanzar el máximo a 150 kGy. Recordemos que la Ref. 314 no tiene aditivos añadidos en el proceso de extrusión-soplado y está constituido principalmente por LDPE.

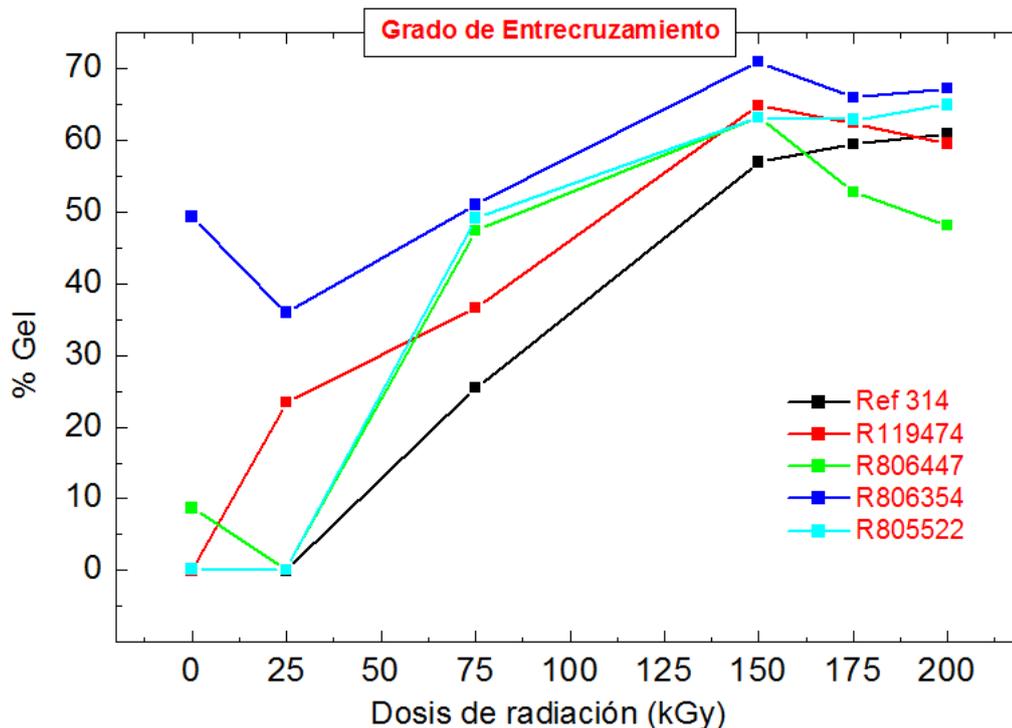


Figura IV-1 Porcentaje de gel de todas las muestras analizadas con todas las dosis de radiación.

Después le sigue la muestra Ref. Pdo. 119474 que está formado por capas de LDPE +LLDPE, de LDPE+HDPE y aditivos antiestáticos. La presencia de diversos tipos de polietileno junto con los aditivos parece favorecer las reacciones de entrecruzamiento. En el caso de la Ref. Pdo. 806354 sigue un comportamiento ligeramente diferente, siendo el material que alcanza un mayor grado de entrecruzamiento. Este polímero lleva en su capa central un copolímero EVOH que va pegado con un adhesivo que contiene anhídrido maleico. La presencia de este aditivo junto con la presencia de EVOH favorece las reacciones de entrecruzamiento. Finalmente los films Ref. Pdo.806447 y Ref. Pdo. 805522 presentan valores similares. Sin embargo, ambas formulaciones son muy diferentes. El hecho de que la Ref. Pdo. 806447 lleve erucamida, que contiene dobles enlaces en su estructura pueda favorecer dicho proceso. (2)

La reticulación tiene lugar preferentemente en las zonas amorfas del polímero, restringe la movilidad y hace insoluble al polímero.

Se puede decir de forma general que en todas las muestras analizadas el máximo grado de entrecruzamiento se presenta para dosis de 150 kGy. Así mismo, se puede observar que comienza a niveles más bajos de radiación y aumenta el grado de entrecruzamiento a medida que aumenta el contenido de mLLDPE.

IV-3 Comparación de los DSC en las radiaciones de 0 kGy y 125 kGy.

En la Figura IV-2 se muestra de forma comparativa el resultado del análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (DSC), indicándose las distintas transiciones de fase observadas, en cada una de las muestras analizadas, antes de la aplicación de la radiación beta.

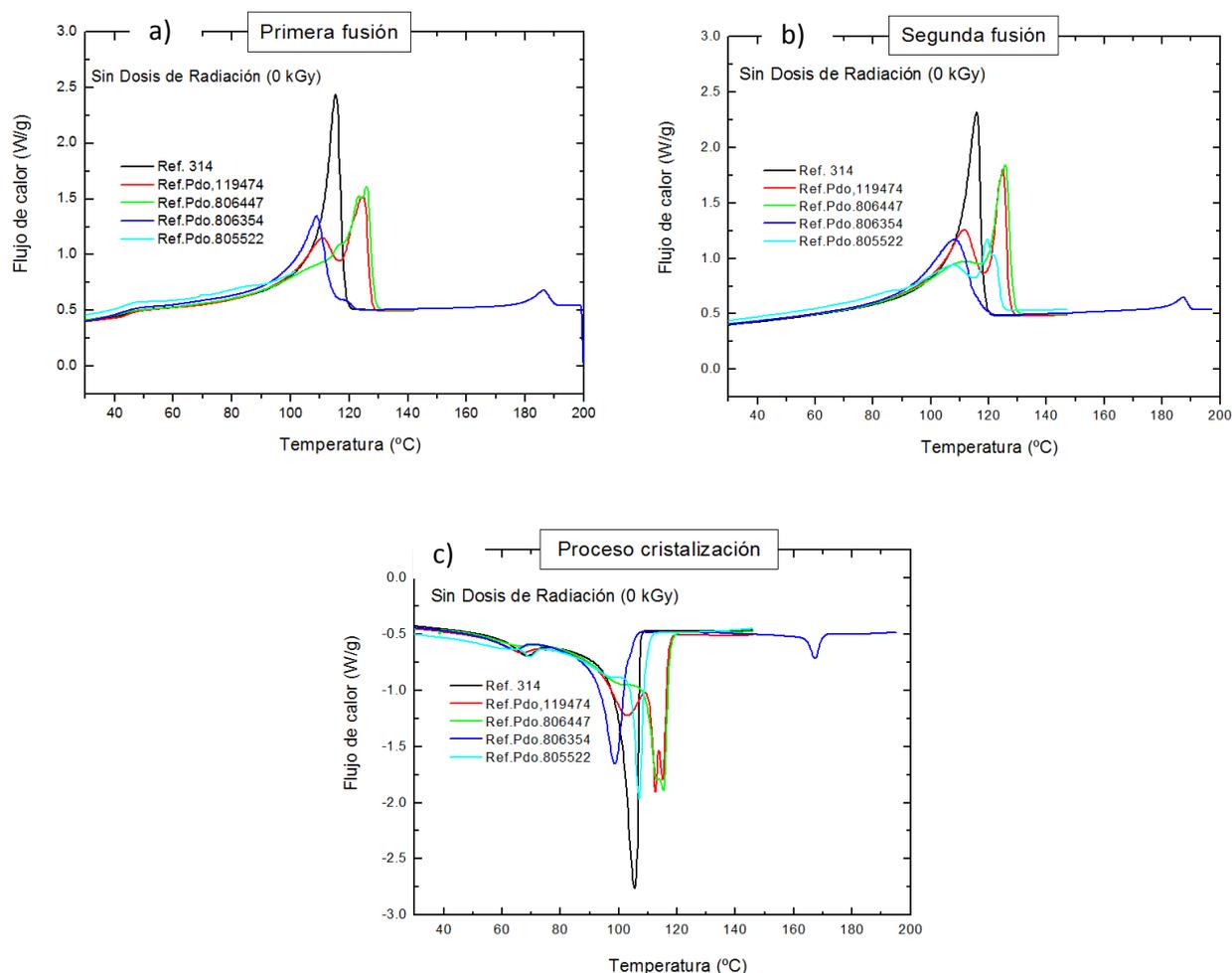


Figura IV-2 Comparación de los DSC de primera y segunda fusión, y cristalización, para muestras no irradiadas (0 kGy).

En las muestras sin irradiar, se pueden identificar claramente las transiciones térmicas de menor a mayor temperatura de los diferentes tipos de polietilenos LDPE, LLDPE, y HDPE, por los distintos puntos de fusión que presentan. Además, se detecta la fusión a alta temperatura de los cristales del copolímero EVOH de la muestra Ref. Pdo. 806354. En la Figura IV-2a se detecta la aparición de un pico endotérmico a 50 °C en todas las muestras atribuido a la cristalización de las cadenas que no habían cristalizado en el proceso de enfriamiento. Esta pequeña transición es característica de todas las poliolefinas y es importante su contribución en el estudio de las propiedades mecánicas. Dicha transición desaparece en la segunda fusión, Figura IV-2b. Las otras transiciones cambian un poco su forma y distribución de tamaños de cristales pero siguen manteniendo las diferencias entre ellas según sus componentes.

Finalmente, en la Figura IV-2c se muestra la cristalización desde el fundido. Las diferencias entre los distintos materiales se ven claramente en dicha figura. La muestra Ref. 314 que solo tiene LDPE en su formulación presenta un pico de cristalización principal junto con otro a menores temperaturas, asociados a las unidades de menor peso molecular. Los demás polímeros presentan varios picos de cristalización según su composición y varían de mayor a menor temperatura según sean de alta o baja densidad. Finalmente, a alta temperatura se detecta la cristalización del EVOH. (3)

En la Figura IV-3 se comparan los DSC para las muestras irradiadas a 125 kGy. Para la comparación, se ha seleccionado esta dosis por ser en la que se ha encontrado una mejora significativa de algunas de las propiedades de interés industrial. En general, el proceso de calentamiento de las muestras durante el tratamiento de radiación, hace que los cristales se perfeccionen y crezcan en tamaño, con lo cual el pico de fusión es más ancho que en las muestras sin irradiar, y su temperatura intermedia es mayor que la expresada en la Figura IV-2.

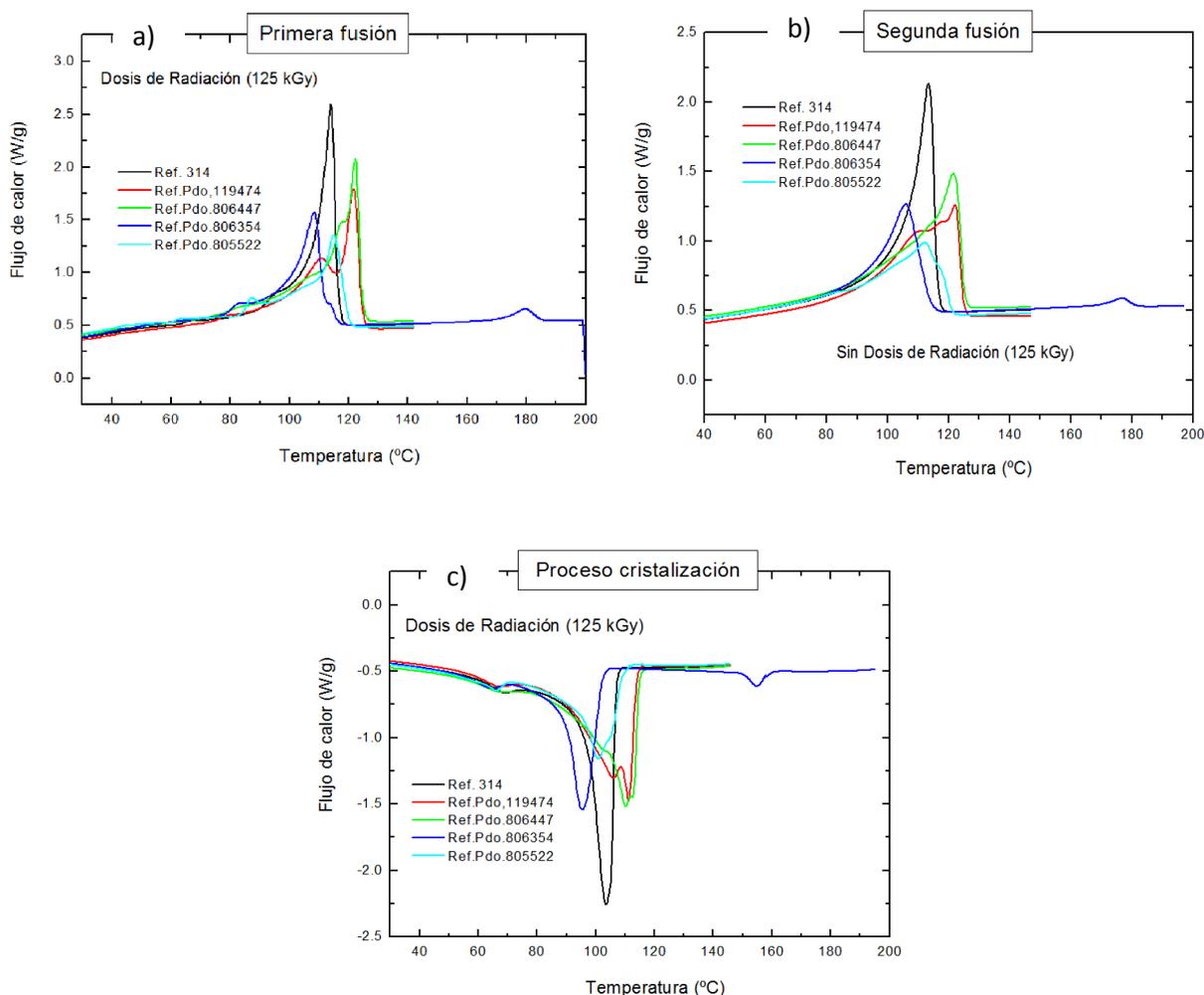


Figura IV-3 Comparación de los DSC de todas las muestras analizadas a la radiación de 125 kGy.

La primera fusión de la Figura IV-3a para las muestras irradiadas a 125 kGy, presentan múltiples endotermas a baja temperatura debido a los cristalitas generados por el calentamiento tras los sucesivos barridos de radiación. El pico que aparecía a 50 °C se va moviendo según se van calentando las muestras como consecuencia de un mayor tamaño de cristal y por tanto funden a mayor temperatura. Las endotermas principales cambian la distribución de tamaños y por tanto cambian las intensidades. Finalmente, primero funden los cristales de menor tamaño que vuelven a cristalizar y a fundir a más alta temperatura.

En el segundo proceso de fusión, Figura IV-3b los cambios producidos por la radiación, fractura de cadenas y entrecruzamiento se detecta en la forma de las endotermas. Los cambios más notables se dan en las muestras Ref. Pdo. 119474 y Ref. Pdo. 806447 que están constituidas por LDPE, LLDPE y HDPE. Parece que el mayor cambio tiene lugar en los LLDPE que son los que presentan temperaturas de fusión intermedias. Dichos cambios también se reflejan en las curvas de cristalización (Figura IV-3c).

IV-4 Comparación de los FTIR en transmitancia en dosis de radiación 0 kGy.

En la Figura IV-4 de espectroscopia FTIR se puede identificar claramente los grupos significativos de los polímeros presentes en las muestras. Especialmente el EVOH de la muestra Ref. Pdo. 806354 y el EVA de la muestra Ref. Pdo. 805522. En las restantes muestras los materiales significativos son el LDPE, HDPE, LLDPE, mLLDPE (C6), mLLDPE (C8), todos ellos tienen las mismas bandas de absorción.

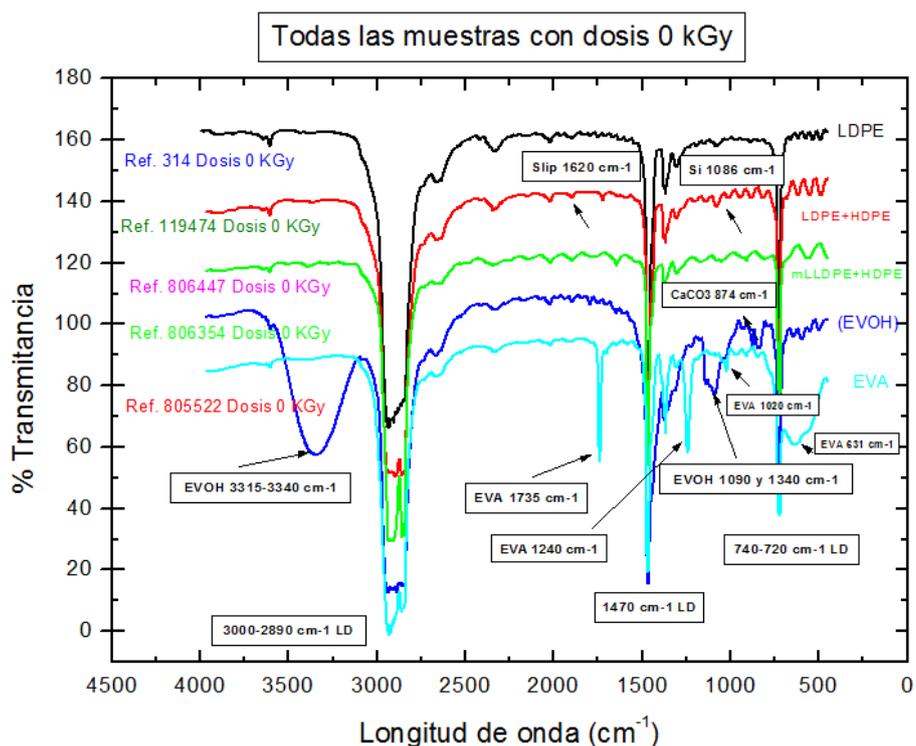


Figura IV-4 Comparación de los FTIR en transmitancia, en muestras sin irradiar (0 kGy).

En la Figura IV-5 se comparan los espectros FTIR de las muestras irradiadas con una dosis de 200 kGy.

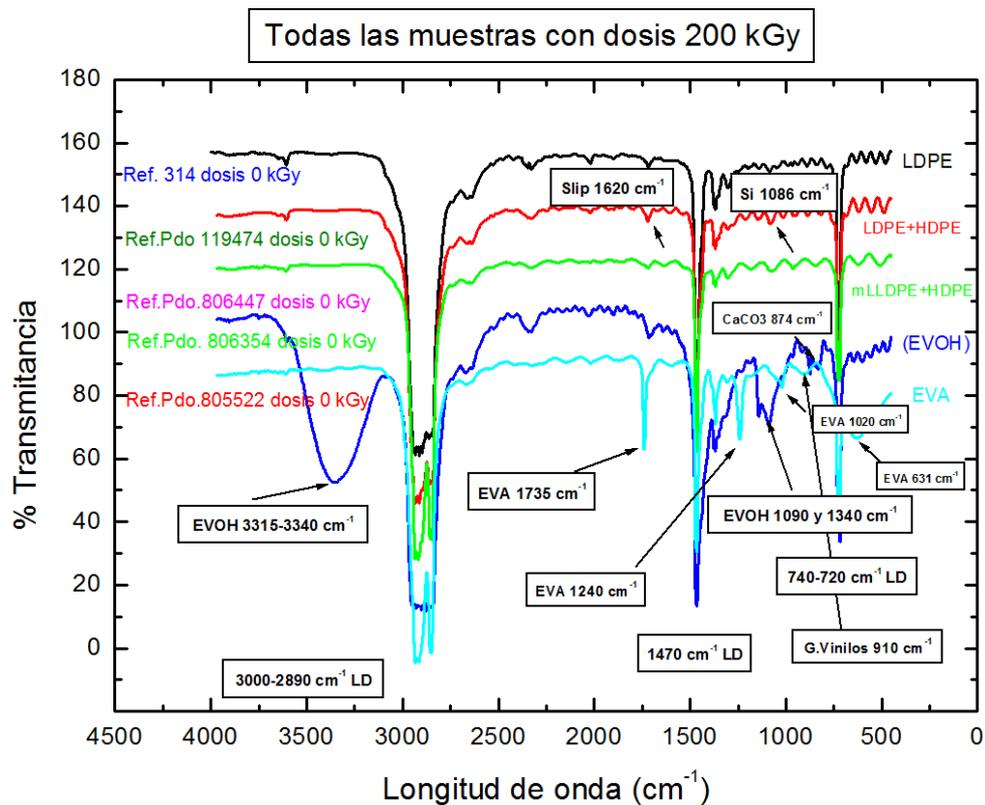


Figura IV-5 Comparación de los FTIR en Transmittancia para las muestras irradiadas con dosis de 200 kGy, indicando las bandas más relevantes.

Las muestras de mezclas de polímeros irradiados con una dosis de 200 KGy muestran un pequeño hombro a 1710 cm^{-1} , debido a la presencia de grupos terminales carbonilos, formados por la degradación que experimenta el polietileno. El que este pico prácticamente no aparezca puede deberse a que la concentración de dichos grupos carboxílicos no supere el límite de detección que se puede medir con esta técnica, predominando la fragmentación, recombinación y entrecruzamiento. (4)

En teoría, los metallocenos (mLLDPE) de tipo octeno (C_8) presentan una mayor distribución homogénea de centros activos y un mayor grado de ramificaciones de cadenas largas, que los metallocenos (mLLDPE) de tipo hexeno (C_6). Por tanto, al incidir sobre los (mLLDPE) de tipo octeno (C_8) una radiación, se generan macro-radicales que se mueven más rápidamente y reaccionan, donde los grupos vinilos, mostrados en la bandas de 910 cm^{-1} , decrecen más rápidamente que los metallocenos (mLLDPE) de tipo hexeno (C_6), por la diferencia estructural comentada. Es decir, el entrecruzamiento y la fragmentación se darán en mayor medida en aquellos metallocenos tipo octeno que en los tipos hexeno. (6, 11)

- Al ↑ Radiación ⇒ ↓ dobles enlaces grupo vinilo (bandas a 910 cm⁻¹).
- Al ↑ Radiación ⇒ ↑ largas cadenas ramificadas sobre la principal estructura cross-linking ⇒ ↑ Viscosidad.

IV-5 Caracterización del efecto barrera (Permeación de oxígeno).

En esta apartado se van a comparar las características de transferencia de oxígeno de las distintas muestras analizadas (Figura IV-6). Se van a ver influenciadas por la propia estructura siendo muy relevante la presencia de la fase amorfa, relacionada con el volumen libre a través del cual se moverá el permeante (5). Otro aspecto importante a considerar en la comparación es el diferente espesor de cada muestra analizada que va a influir en el valor de permeación.

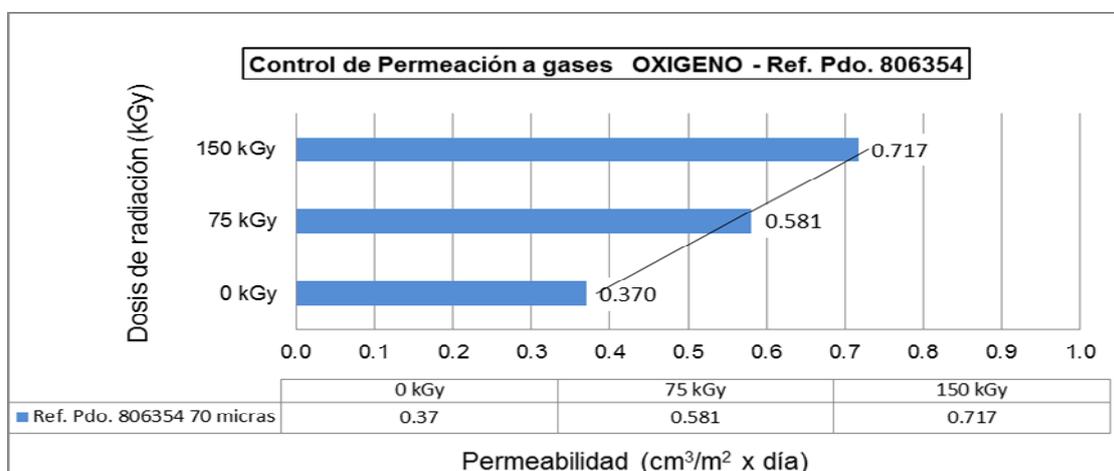
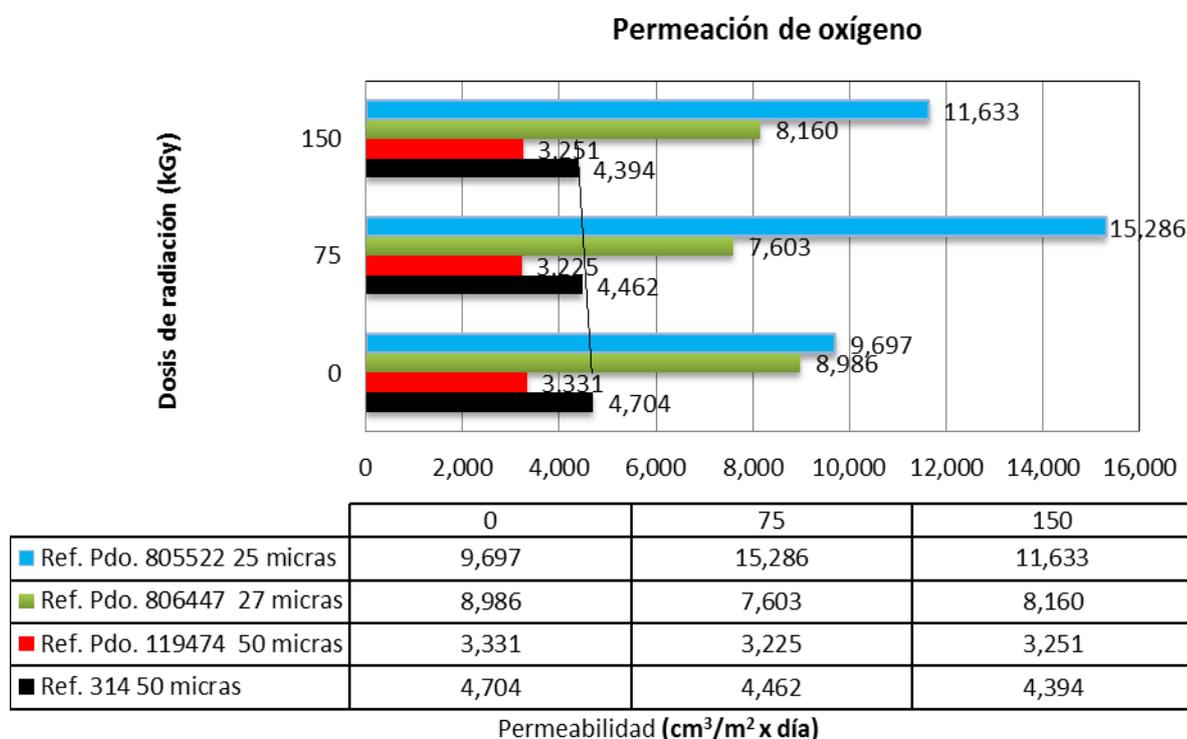


Figura IV-6 Comparación de la permeabilidad al oxígeno de todas las muestras industriales en dosis de radiación 0, 75 y 150 kGy.

La Figura IV-6 muestra en la gráfica superior, en función de la dosis de radiación recibida, la permeabilidad del oxígeno a través de las muestras de los materiales compuestos que no incluyen en su composición polímeros de alto efecto barrera. Por otra parte, en la parte inferior se presentan los datos de la muestra Ref. Pdo. 80354, que incluye EVOH en la capa central. Los valores de permeabilidad al oxígeno en ambas gráficas difieren en varios órdenes de magnitud, observándose que hay dos comportamientos distintos en base a la composición de las mezclas.

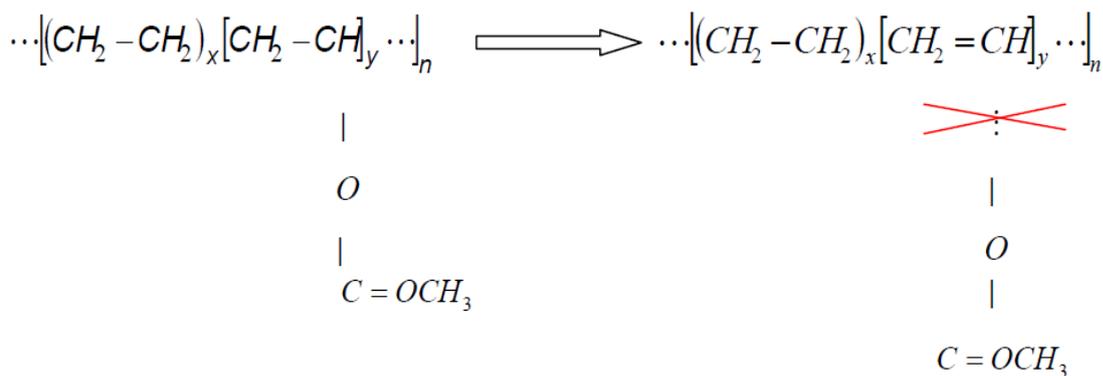
En las muestras Ref. Pdo. 119474 y Ref. Pdo. 806447, que solo tienen en su formulación mezclas polietilenos en base LDPE, la aplicación de la radiación hace que presenten valores algo más bajos de permeación, es decir, adquieren más barrera al oxígeno. Este comportamiento se asocia a que las reacciones de entrecruzamiento provocadas por la radiación, hacen disminuir el volumen libre del material haciéndole más denso y no dejan huecos o intersticios por los que el gas puede circular con mayor facilidad, subiendo ligeramente el carácter de barrera a la permeación de gases del polímero. (6-8).

Por otro lado, la Ref. Pdo. 119474 y la Ref. 314, tienen el mismo espesor de film, 50 μm , si bien la permeabilidad de la Ref. Pdo.119474 es algo menor, que se puede atribuir a la presencia de HDPE en esta última, ya que el HDPE ofrece una permeabilidad al oxígeno aproximadamente la mitad de la del LDPE. La disminución del espesor del film de la muestra Ref. Pdo. 806447, que pasa a ser de 27 μm , pone en evidencia la importancia del espesor en la permeación de oxígeno, y en este caso alcanza valores que aproximadamente doblan las de los otros dos films de base PE.

Sin embargo, en las muestras Ref.Pdo. 806354 y 805522, donde hay otros componentes polares juntos a las poliolefinas apolares de base LDPE, con el aumento de la radiación presentan valores relativamente más altas de permeación, es decir, tiene menos barrera a gases como el oxígeno que la muestra sin irradiar.

El EVOH por efecto de la radiación disminuye su temperatura de fusión lo que implica que las zonas cristalinas presenten tamaños de cristal relativamente más pequeños. Adicionalmente, se puede producir una pérdida de interacciones de los grupos -OH entre cadenas facilitando la difusión del O_2 a su través. Lo mismo sucede con el EVA con una desacetilización, según como se describe en la siguiente Expresión IV-1. (9)

En ambos casos se generan huecos en su estructura molecular por donde el gas puede circular y por lo tanto con la radiación es este efecto se magnifica y la propiedad barrera disminuye, debido a la ruptura de enlaces de los grupos hidroxilos y acetato en su fórmula.



Expresión IV-1 Degradación del EVA en procesos térmicos.

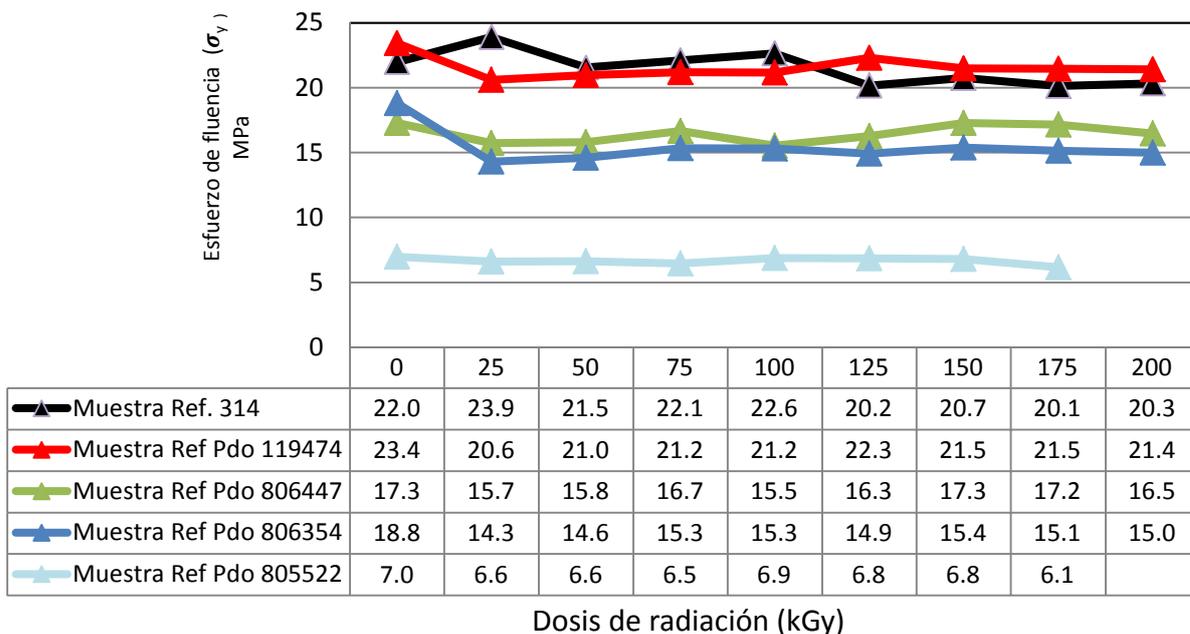
IV-6 Comparación del esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

En aplicaciones industriales es importante conocer el valor donde se sitúa el límite elástico, y se produce un alargamiento sin que varíe la tensión aplicada. Como las muestras están orientadas los ensayos se realizan en DM y DT. En la Figura IV-7 se muestran los resultados del esfuerzo de fluencia en dirección máquina (superior) y dirección transversal (inferior) a las distintas dosis de radiación.

En todas las muestras se observa que el esfuerzo de tracción en fluencia del material decrece muy ligeramente en dirección máquina, mientras que aumenta muy ligeramente en dirección transversal después de las primeras dosis de radiación. El valor de esfuerzo en fluencia se corresponde con el valor esperado para materiales en base a polietilenos lineales de baja densidad y como los cambios de cristalinidad previamente comentados han sido muy pequeños, la radiación no repercute en el valor de σ_Y .

Un análisis más detallado corresponde a la muestra Ref. Pdo. 805522, por presentar valores más bajos en ambas direcciones, atribuible a que su capacidad de fluir bajo la acción de una carga es superior al resto de las formulaciones, para todas las dosis. Incluso a las dosis de radiación bajas se alcanzan valores muy superiores lo que indica que este material es más deformable, menos rígido que los demás. Al aumentar la dosis se produce un entrecruzamiento que evita la fluencia del material. Los valores en dirección máquina son inferiores a los de dirección transversal.

Esfuerzo de tracción en punto de fluencia - dirección máquina



Esfuerzo de tracción en punto de fluencia - dirección transversal

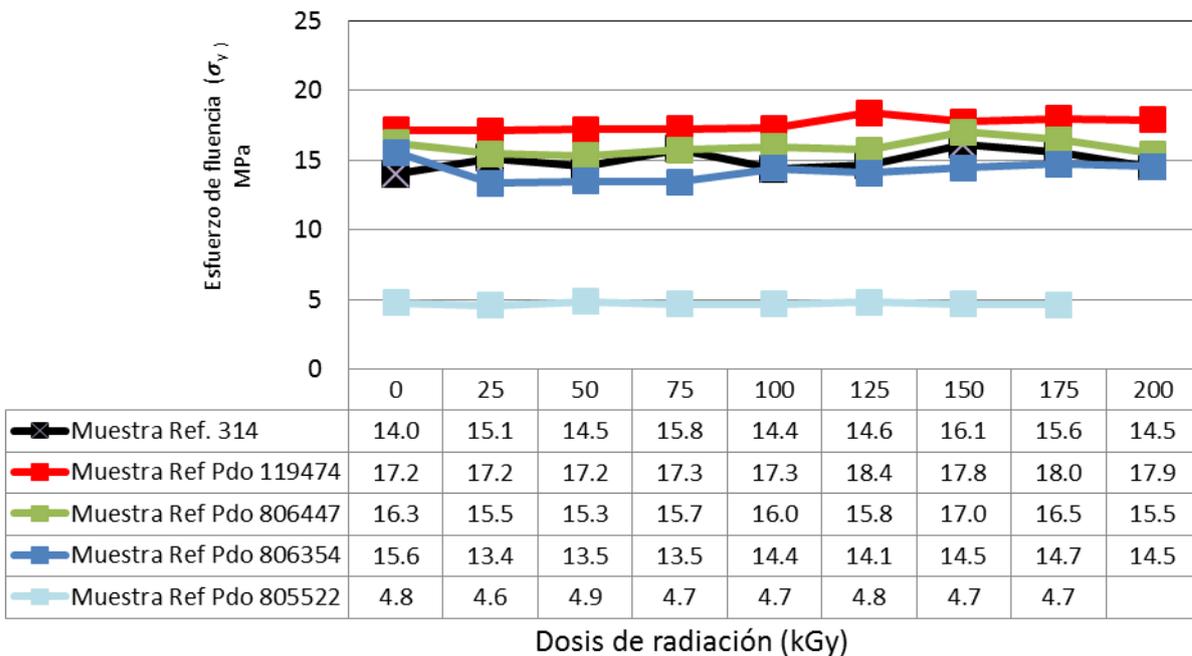
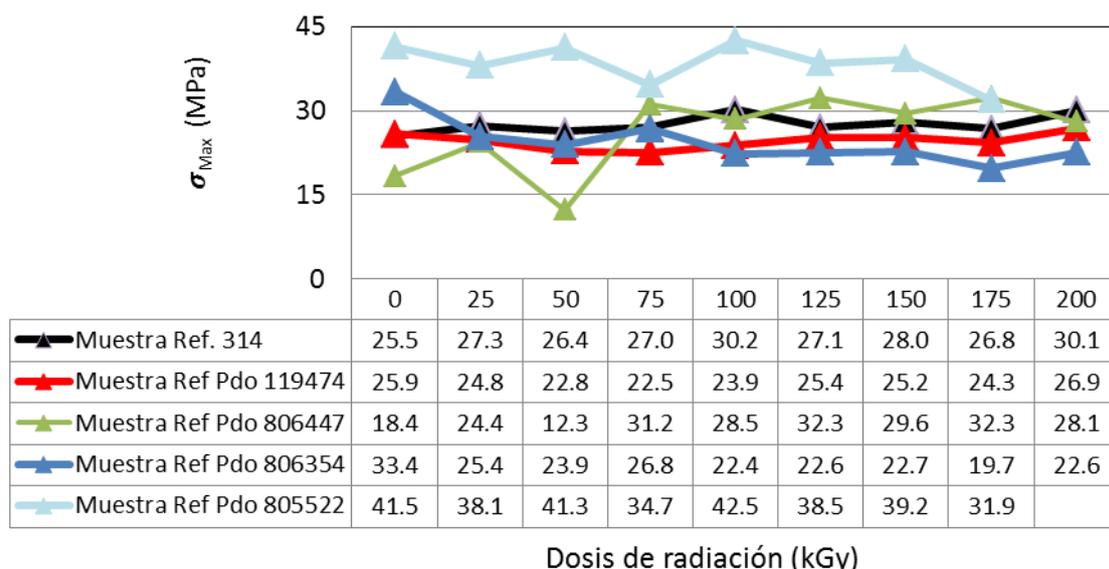


Figura IV-7 Comparación de esfuerzo de tracción en el punto de fluencia de todas las muestras industriales en todas las dosis de radiación.

IV-7 Ensayos de esfuerzo máximo en rotura.

En la Figura IV-8, se va a comparar para las distintas muestras los valores del esfuerzo máximo a rotura, σ_{max} , obtenidos en ensayos de tracción, realizados tanto en dirección máquina como en dirección transversal. (10)

Esfuerzo de máximo en rotura - dirección máquina



Esfuerzo máximo en rotura - dirección transversal

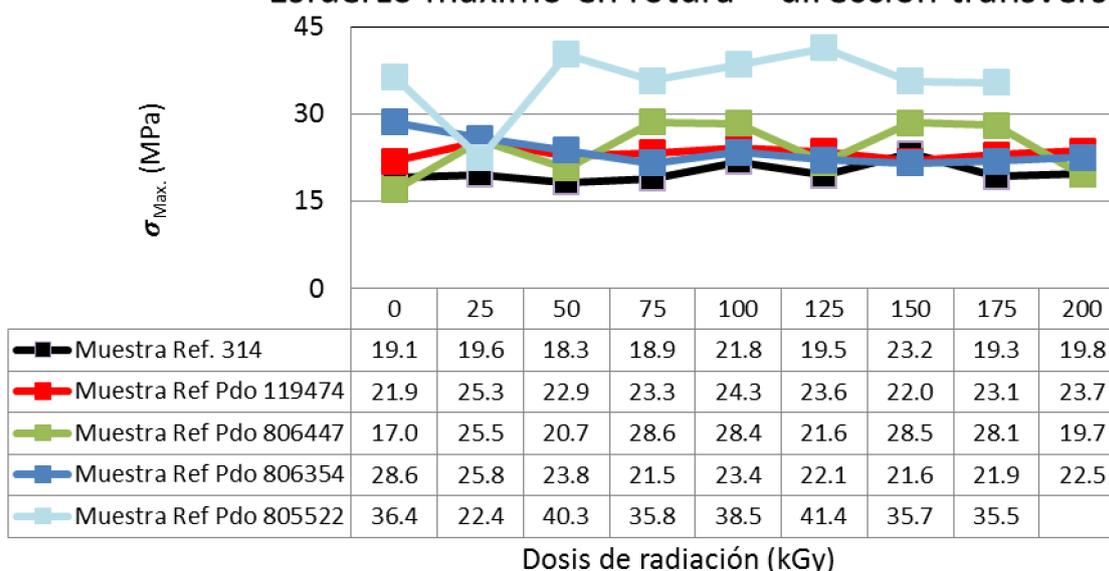


Figura IV-8 Comparación de la carga máxima en rotura de todas las muestras industriales en todas las dosis de radiación.

En las muestras Ref. Pdo. 119474 y 806447, formuladas en base a polietilenos de baja densidad la resistencia del material aumenta con la dosis de radiación, tanto en dirección máquina como en dirección transversal, si bien en esta última con menos intensidad. Esto es debido a que en dirección máquina, donde se produce la orientación de las cadenas, se van formando más enlaces de reticulación por la radiación. Esto da lugar a una mayor resistencia a la rotura frente a una fuerza de tracción. En cambio, ese efecto se ve paliado en DT por la menor orientación cuya resistencia a la tracción se ve mermada la resistencia.

La Ref. Pdo. 805522, es de nuevo, la que presenta un comportamiento diferente, manifestándose una mayor resistencia a la rotura. La formulación de esta muestra incluye los polímeros EVA y PIB, que son muy dúctiles y a pesar de que en dirección transversal esta menos orientado que en dirección máquina, en la tracción se ve favorecido por el equilibrio de escisiones y reticulaciones de cadenas que junto con la elasticidad de dichos polímeros ofrece máximos de resistencia.

IV-8 Comparación de la resistencia al punzonado.

En este punto se compara la resistencia a la penetración de las muestras estudiadas (Figura IV-9), propiedad que tiene interés para analizar la respuesta ante posibles presencias de aristas en el producto a envasar en la aplicación industrial correspondiente. En todos los casos se presenta un aumento de resistencia al punzonado con dosis de radiación y especialmente a altas dosis, comportamiento atribuible al incremento de la reticulación del polímero a medida que aumenta la radiación.

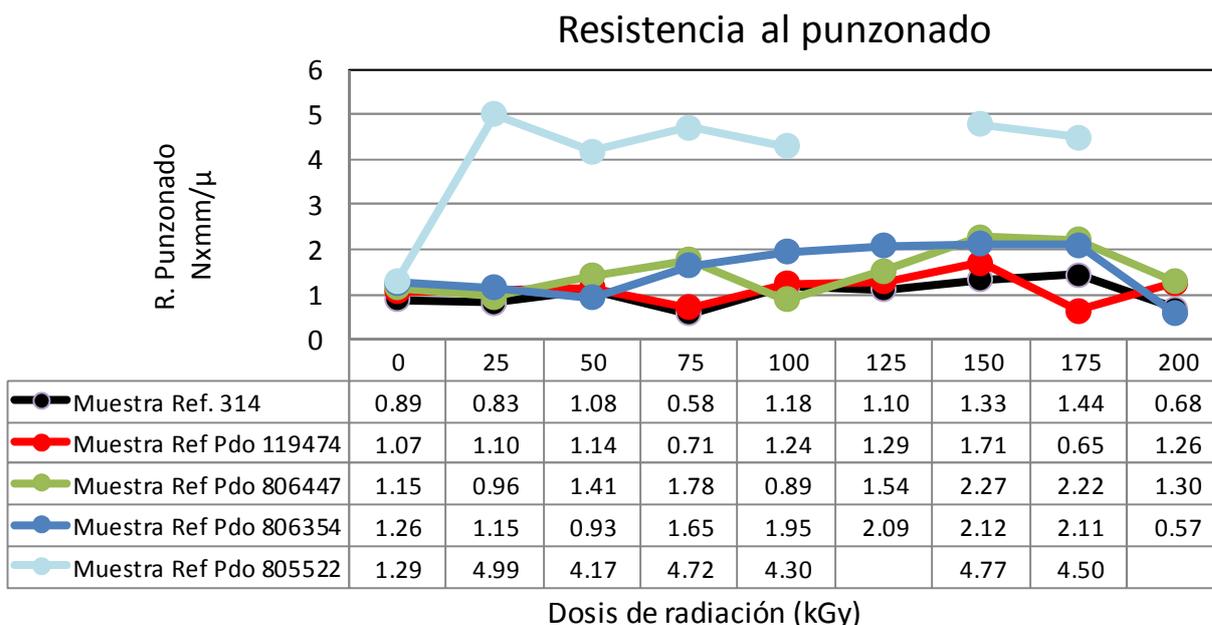


Figura IV-9 Comparación de la resistencia al punzonado de todas las muestras industriales en todas las dosis de radiación.

IV-9 Comparación de la resistencia al impacto.

Se trata en este apartado de comparar la resistencia a la rotura bajo impacto de las distintas muestras industriales objeto del estudio. Este ensayo se correlaciona con la resistencia a la rotura del material de envase ante posibles golpes, en la aplicación industrial correspondiente. Da idea de la altura máxima a la que se puede someter la muestra a caída libre sin que esté presente rotura por impacto. (11)

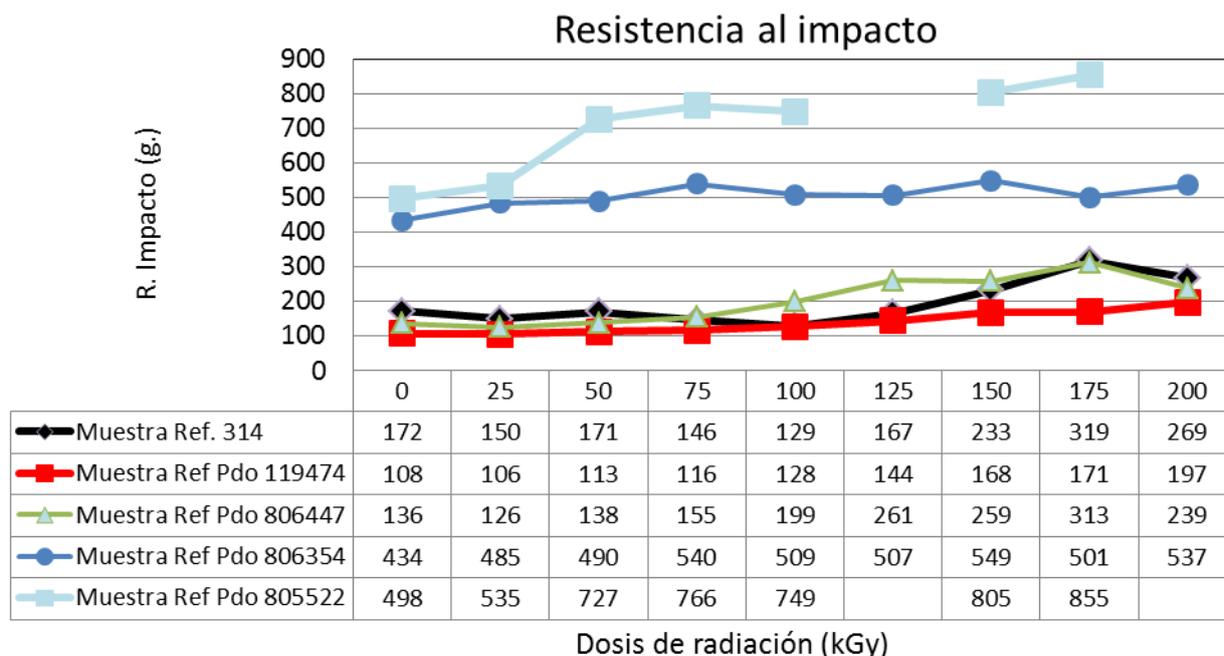


Figura IV-10 Comparación de la resistencia al impacto de todas las muestras industriales en todas las dosis de radiación.

En la Figura IV-10 se observa en todas las muestras que la resistencia al impacto aumenta a medida que aumenta la dosis de radiación, obteniendo un máximo a altas dosis de radiación debido al incremento de reacciones de entrecruzamiento que se van generando sobre el polímero a medida que aumenta la radiación iónica.

Especialmente se puede comentar que en el aumento de la resistencia al impacto también influye la presencia del HDPE (muestras Ref. Pdo. 119474 y 806447) y a la ligera mayor cristalinidad. La resistencia al impacto está íntimamente ligada a la presencia de la fase amorfa y al tamaño de cristales. La presencia de HDPE introduce cierta rigidez y un aumento de cristalinidad. Las muestras Pdo 119474 y 806447 son las que presentan mayor cristalinidad por tanto menor resistencia al impacto.

Pero además, lo que se observa es que las muestras Ref. Pdo. 806354 y 805522, es decir las que incluyen capas de EVOH y EVA – PIB respectivamente, son las que presentan mayor resistencia al impacto. Especialmente la muestra que lleva EVA y PIB, que presentan alta

gomosidad y pueden absorber la energía de impacto, así como masterbatch blanco de TiO_2 , que probablemente también contribuye al aumento de la resistencia al impacto. En cuanto a la muestra Ref. Pdo. 806354, el EVOH, le confiere a la mezcla un aumento de la dureza. Esta propiedad varía en función del grado de grupos hidroxilo en el copolímero, de la cristalinidad, del peso molecular, y de la polaridad. Siendo como esta sus moléculas están orientadas, como consecuencia del estiramiento unidireccional consecuente del proceso de extrusión, lo cual es favorable para mejorar las propiedades mecánicas como el impacto. Además, puede incrementarse por la presencia en la mezcla de un 2% de CaCO_3 .

IV-10 Comparación de la resistencia al rasgado.

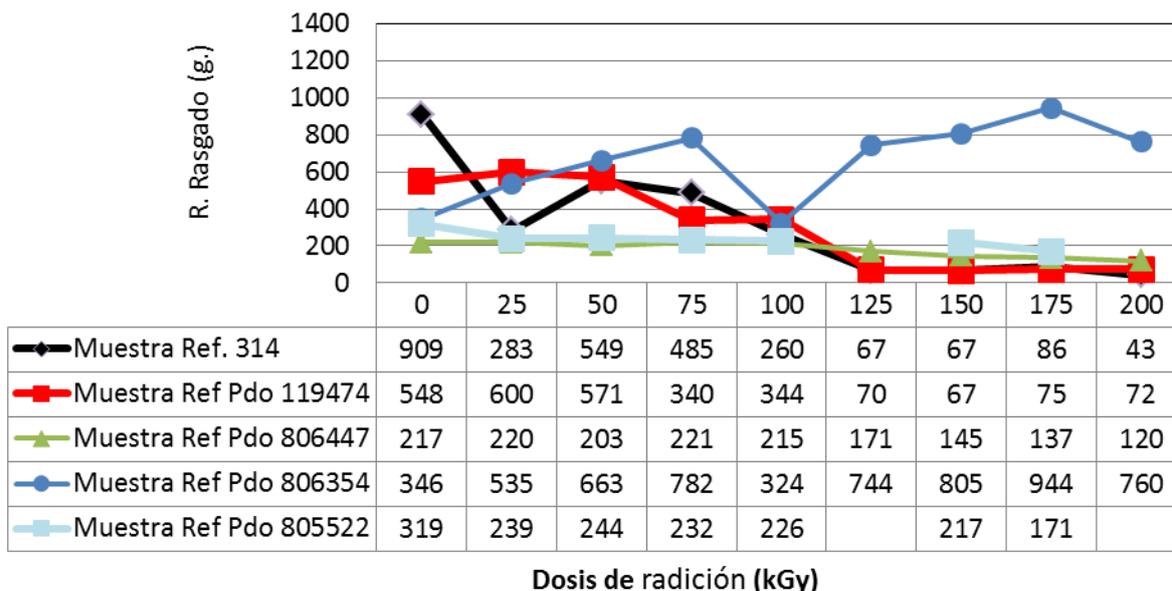
En la Figura IV-11 se compara la resistencia a la propagación de rasgado de los distintos filmes industriales, de interés para el estudio del efecto de posibles roturas durante la aplicación del envasado.

De forma general, todas la muestras presentan largas cadenas que quedan orientadas en el sentido del proceso, por tanto en la orientación sentido máquina ofrecerá menos resistencia al desgarro que cuando el desgarro se produce de forma perpendicular a las cadenas que es el sentido transversal (12). La propensión a la desgarro por efecto de la radiación es atribuible a un impedimento estérico que esta dependiente de la orientación de las cadenas. (13)

A dosis bajas, hasta 75 kGy, y en ambas direcciones, tienen valores altos de resistencia al desgarro. Es debido a que con el inicio de radiación se producen entrecruzamientos en los polímeros LDPE, mLLDPE, EVOH y EVA. Este *cross-linking* prevalece a estas dosificaciones frente a las escisiones. A altas dosificaciones de radiación, a partir de 125 kGy en adelante, el comportamiento de resistencia al desgarro presenta una disminución, debido a los efectos producidos por la degradación y escisión de las cadenas de los polímeros, que se genera a altas dosis. Pero este efecto no se observa en la muestra Ref. Pdo. 806354, en la cual a altas dosis aparecen mayor cantidad de entrecruzamientos favorecidos por los grupos del EVOH y las cargas inorgánicas presentes la mezcla polimérica (CaCO_3 , Sílice, SiO_2 , sintética), que dan lugar a valores más altos de resistencia al rasgado. (14)

Además, se han de considerar los espesores de la muestras, puesto que en el caso de una misma muestra en diferente espesores darían distintos resultados de resistencia al rasgado, por lo que la comparación tanto por materiales como por espesores puede estar limitada al análisis comentado.

Resistencia al rasgado - dirección máquina



Resistencia al rasgado - dirección transversal

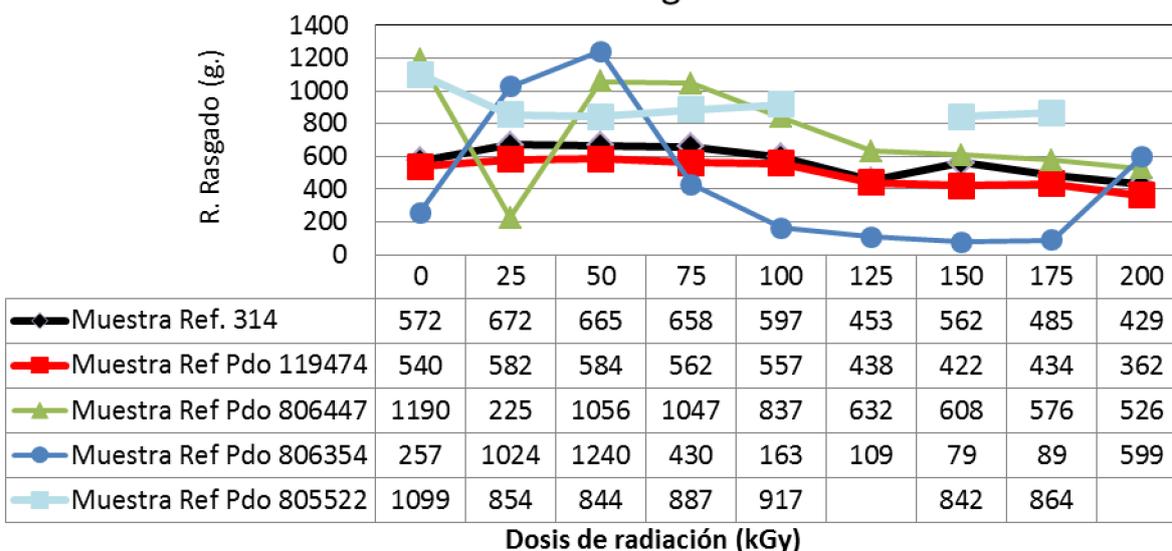


Figura IV-11 Comparación de la resistencia al rasgado de todas las muestras industriales en todas las dosis de radiación.

IV-11 Resistividad superficial de las muestras.

En la Figura IV-12 se muestra que la variación de la resistividad eléctrica superficial de las tres muestras llevadas a estudio, sobre todas las dosis de radiación apenas experimenta variaciones significativas para tomarlas en consideración en sus posibles aplicaciones industriales.

El comportamiento de esta propiedad en las muestras analizadas depende de los enlaces predominantemente covalentes, que limitan su conductividad eléctrica. Sin embargo, las

condiciones ambientales pueden condicionar mucho el valor de esta propiedad, por lo que en la medida de lo posible, se ha intentado conservar todas las muestras en las mismas condiciones, tanto durante la irradiación como y la realización del ensayo de resistividad superficial.

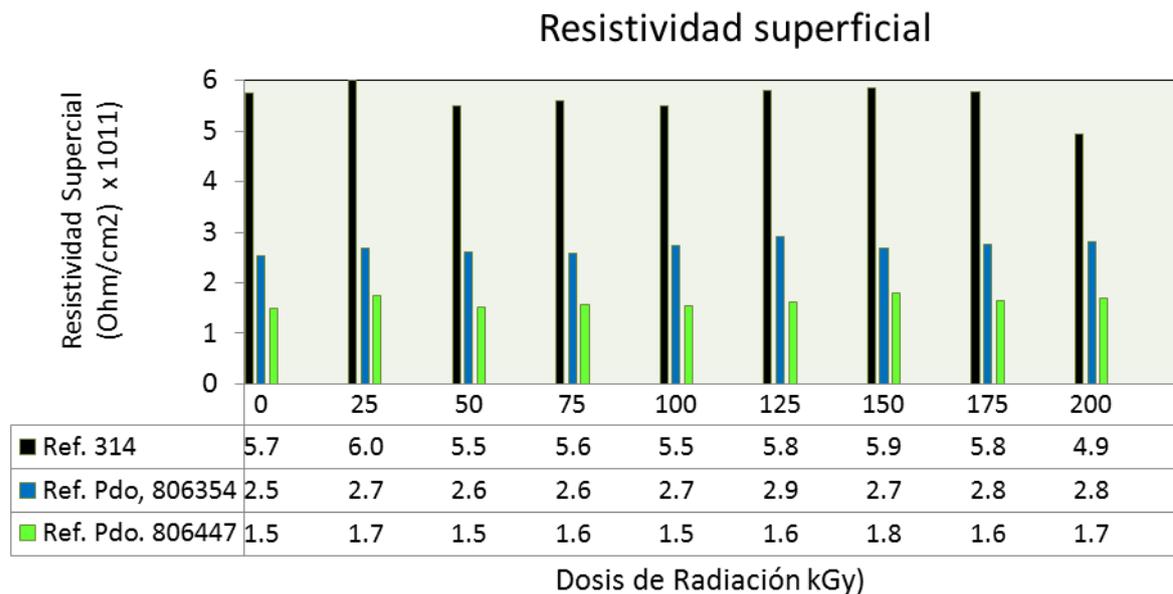


Figura IV-12 Comparación de la resistividad superficial de las muestras de Ref. 314, Ref. Pdo. 806354 y Ref. Pdo. 806447, en todas las dosis de radiación.

Se observa que las diferencias entre ellas no cambian su carácter de dieléctrico las diferencias de valores absolutos entre las tres muestras. Se puede indicar que la presencia de cargas, presentes en aditivos (sílice,..) que deberían participar en las capas externas, y podrían disminuir la resistividad, no lo hacen debido a la mínima cantidad de estas sustancias presentes en las mezclas.

IV-12 Análisis de viabilidad económica.

En este apartado se trata de analizar económicamente la incorporación de una estación de radiación tipo haz de electrones (electron-beam) sobre la aplicación de un film, tipo del de las muestras analizadas.

Para el presente análisis se ha elegido la muestra Ref. Pdo. 806354, que es la que tiene propiedad barrera a la permeación de oxígeno. Dicho análisis se podría realizar con las restantes muestras, obteniendo un resultado equivalente.

Se trata de ver el coste de producto irradiado (€/kg) comparándolo con el coste del mismo producto sin irradiar.

Tabla IV-1 Tabla de amortizaciones.

		Años amortización: LINEAL	h/año funcionamiento	kg/h Producción
		8.3	8,640	191.75
Proceso	Importe Adquisición (€)	Amortización por año (€)	Amortización por hora (€)	Amortización por kg (€)
Extrusora W & H 7 Capas	3,469,642.18	418,029.18	48.38	0.25
Cortadora Euromac Mod. Rb 6.10	535,614.32	64,531.85	7.47	0.04
Equipo de curado Electron-Beam (EB)	415,782.19	50,094.24	5.80	0.03
				0.32

Se establecen los costes de hora / máquina para cada fase del proceso, según la siguiente tabla.

Tabla IV-2 Tabla de costes de procesos.

CONCEPTO	EUROS/ HORA-MAQUINA			
	Proceso EXTRUSORA	Proceso CORTADORA	Proceso EB	Proceso EB+Cortadora
Mano de Obra	29.55	24.66	0	24.66
Estructura técnica	10.04	8.51	0	8.51
Mantenimiento	6.11	1.42	3.88	5.30
Energía	25.51	10.09	7.50	17.59
Gastos diversos explotación	6.79	5.32	3.78	9.10
	78.00	50.00	15.16	65.16

A continuación se señala el desglose de costes del producto final en base a materiales y etapas de procesos utilizados.

Se estable un análisis económico comparativo sobre una de las muestras sometidas a estudio en este trabajo, la Ref. Pdo. 806354, analizándola su coste económico de proceso bajo dos puntos de vista, con aplicación y sin aplicación del proceso de radiación por electrón beam.

Con el proceso de radiación sobre la muestra Ref. Pdo. 806354 se consigue mejora en las propiedades mecánicas, especialmente en la resistencia al rasgado, al punzonado y mejora de la soldabilidad.

Tabla IV-3 Tabla comparativa de coste industrial entre formula irradiada y sin irradiar.

ESTRUCTURA Ref. Pdo. 806345					ASPLA 70 MICRAS						ASPLA 70 MICRAS con radiación							
CAPA	MATERIAL	GRADO	d	PRECIO (€/Kg)	%	70 MICRAS	%	densidad x%espesor total	cantidad material en un kg film	COSTE (€/Kg)	%	70 MICRAS	%	densidad x%espesor total	cantidad material en un kg film	COSTE (€/Kg)		
A (22.9)	mLLDPE	Lumincene M 1811	0.918	1.29	88	16	20.11	18.46	0.194	0.250	88	16	20.11	18.46	0.194	0.250		
	LDPE	Escorene LD 150AC	0.923	1.22	8		1.83	1.69	0.018	0.022	8		1.83	1.69	0.018	0.022		
	CO3Ca	Granic 422	1.8	0.67	3.5		0.80	1.44	0.015	0.010	3.5		0.80	1.44	0.015	0.010		
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.11	0.11	0.001	0.003	0.5		0.11	0.11	0.001	0.003		
B (17.9)	mLLDPE	Lumincene M 1811	0.918	1.29	99.5	12.5	17.77	16.31	0.17	0.221	99.5	12.5	17.77	16.31	0.171	0.221		
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.09	0.08	0.00	0.003	0.5		0.09	0.08	0.001	0.003		
C (5.7)	Tie	NF 408	0.92	2.05	100	4	5.71	5.26	0.06	0.113	100	4	5.71	5.26	0.055	0.113		
D (7)	EVOH	Soarnol DT 2904 RB	1.21	5.37	100	5	7.14	8.64	0.09	0.487	100	5	7.14	8.64	0.091	0.487		
E (5.7)	Tie	NF 408	0.92	2.05	100	4	5.71	5.26	0.06	0.113	100	4	5.71	5.26	0.055	0.113		
F (17.9)	mLLDPE	Lumincene M 1811	0.918	1.29	99.5	12.5	17.77	16.31	0.17	0.221	99.5	12.5	17.77	16.31	0.171	0.221		
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.09	0.08	0.00	0.003	0.5		0.09	0.08	0.001	0.003		
G (22.9)	mLLDPE	Lumincene M 1811	0.918	1.29	88	16	20.11	18.46	0.194	0.250	88	16	20.11	18.46	0.194	0.250		
	LDPE	Escorene LD 150AC	0.923	1.22	8		1.83	1.69	0.018	0.022	8		1.83	1.69	0.018	0.022		
	CO3Ca	Granic 422	1.8	0.67	3.5		0.80	1.44	0.015	0.010	3.5		0.80	1.44	0.015	0.010		
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.11	0.11	0.001	0.003	0.5		0.11	0.11	0.001	0.003		
Proceso EXTRUSION - máquina E-34						70.00	100.00	95.34	1.00			70.00	100.00	95.34	1.00			
Densidad					0.95	g/cm3					0.95	g/cm3						
Materia prima										1.729								
Transformación €/h					78	400 Kg/h.maq					0.195	400 Kg/h.maq						
Desecho proceso					2.00	%					0.035	%						
Desechos arranque					350	Kg.		Lote	6,000	kg	0.101	Lote	6,000	kg	0.101			
Proceso de radiación - instalado máquina C-38																		
Ancho film (entrada)												774.00 mm						
Producción												3,712 mts/h 0.05						
Transformación €/h					15.16						0.079							
Desecho proceso					1.00	%					0.021	%						
Desechos arranque					10	Kg.		Lote	6,000	kg	0.003	Lote	6,000	kg	0.003			
Proceso de CORTE - máquina C-39																		
Ancho film (entrada)						774 mm						774 mm						
Producción						3,712 mts/h 0.052						3,712 mts/h 0.052						
Transformación €/h					50	71,859 Kg/h.maq		0.001			0.001	71,859 Kg/h.maq		0.001				
Tiras						30 mm						30 mm						
Retal						0 mm						0 mm						
Desecho proceso - otros -					3.00	%		0.142			0.149	%		0.149				
Desechos arranque					20	Kg.		Lote	6,000	kg	0.007	Lote	6,000	kg	0.007			
Embalaje					0.06	€/Kg		0.060			0.060	€/Kg		0.060				
TOTAL COSTE INDUSTRIAL												2.269						
Almacenaje y cargue												0.018						
Transporte (coste medio)												0.018						
Gastos fijos (incluye amortización)												0.290						
Financieros (2%)												0.013						
COSTE COMPLETO												2.590						
COSTE COMPLETO €/ML ancho mm:					1000						0.173							
COSTE COMPLETO €/M2										0.173								

Como se puede apreciar en el análisis de los resultados obtenidos, hay un aumento de los costes totales de un **5.2 %** al realizar la muestra con materiales estándar y posterior irradiación, en relación a la misma muestra sin tratamiento de haz de electrones.

Este aumento no es significativo para el mercado si se considera el aumento o mejora de las propiedades del film adaptándolo a la aplicación industrial.

Si se hubiese realizado la mezcla con otras materias primas más especializadas la diferencia frente a la mezcla con materiales estándar, ambos sin irradiar, la diferencia sería de un **6.4%**, como se puede apreciar en la siguiente tabla.

Tabla IV-4 Tabla de coste industrial de formula con materiales especiales sin irradiar.

ESTRUCTURA Ref. Pdo. 806345					ASPLA 70 MICRAS					
CAPA	MATERIAL	GRADO	d	PRECIO (€/Kg)	%	70 MICRAS	densidad x% espesor	cantidad material en un kg film	COSTE (€/Kg)	
A (22.9)	mLLDPE	ELITE 5401	0.918	1.44	88	16	20.11	18.46	0.194	0.278
	LDPE	Dow 330	0.923	1.57	8		1.83	1.69	0.018	0.028
	CO3Ca	Granic 476	1.8	1.03	3.5		0.80	1.44	0.015	0.016
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.11	0.11	0.001	0.003
B (17.9)	mLLDPE	ELITE 5401	0.918	1.44	99.5	12.5	17.77	16.31	0.17	0.246
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.09	0.08	0.00	0.003
C (5.7)	Tie	NF 528	0.92	2.25	100	4	5.71	5.26	0.06	0.124
D (7)	EVOH	Soarno! DT 2904 RB	1.21	5.37	100	5	7.14	8.64	0.09	0.487
E (5.7)	Tie	NF 528	0.92	2.25	100	4	5.71	5.26	0.06	0.124
F (17.9)	mLLDPE	ELITE 5401	0.918	1.44	99.5	12.5	17.77	16.31	0.17	0.246
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.09	0.08	0.00	0.003
G (22.9)	mLLDPE	ELITE 5401	0.918	1.44	88	16	20.11	18.46	0.194	0.278
	LDPE	Dow 330	0.923	1.57	8		1.83	1.69	0.018	0.028
	CO3Ca	Granic 476	1.8	1.03	3.5		0.80	1.44	0.015	0.016
	AP	PEL 9939	0.93	3.08	0.5		0.11	0.11	0.001	0.003
Proceso EXTRUSION - máquina E-34					70	100.0	95.3	1.000		
Densidad					0.953 g/cm3					
Materia prima										1.882
Transformación			78	/	400 Kg/h.maq				0.195	
Desecho proceso			2.00	%					0.038	
Desechos arranque			350	Kg.	Lote	6000 kg			0.110	
Proceso de radiación - instalado máquina C-38										
Ancho film (entrada)										
Producción										
Transformación			58	/						
Desecho proceso			2.00	%						
Desechos arranque			60	Kg.						
Proceso de CORTE - máquina C-39										
Ancho film (entrada)					774 mm					
Producción					3712 mts/h 0.052					
Transformación			50	/	71859 Kg/h.maq				0.001	
Tiras					30 mm					
Retal					0 mm					
Desecho proceso - otros -			3.00	%	6.876 %				0.153	
Desechos arranque			20	Kg.	Lote	6000 kg			0.007	
EMBALAJE			0.06	€/Kg					0.060	
TOTAL COSTE INDUSTRIAL										2.446
Almacenaje y cargue										0.018
Transporte (coste medio)										
Gastos fijos (incluye amortización)										0.290
Financieros (2%)										0.014
COSTE COMPLETO										2.767
COSTE COMPLETO €/ML			ancho mm:		1000					0.185
COSTE COMPLETO €/M2										0.185

Luego la diferencia entre una formula con materiales estándar irradiados y una fórmula de materiales específicos sin irradiar es de 1.3 %, en favor de la muestra irradiada.

Los productos de materia prima escogidos para la estructura de materiales específicos, son los de nueva generación ofertada por petroquímicas de primer nivel mundial, y basados en novedosos procesos de polimerización con nuevas mezclas de catalizadores especiales, que confieren al producto una muy buena procesabilidad con propiedades ópticas y mecánicas.

Pero es posible, que la estructura con estos materiales especiales puede no ajustarse específicamente a los requerimientos de la aplicación industrial para la que está destinada.

Referencias bibliográficas.

1. N. Andreucetti. "Model Linear Ethylene-Butane Copolymers Irradiated with X-Rays". *Polymer* (1999) **40**, 3443-3450.
2. D.W. van Krevelen. "Properties of Polymers". Page: 898 ISBN: 9780444596123. Elsevier Science (1997)
3. A.J. Satti a,c,_, N.A. Andreucetti a, R. Quijada b, C. Sarmoria c, E.M. Vall_es. "Effect of DBPH and vacuum gamma radiation on metallocenic ethylene-1-hexene and ethylene-1-octadecene copolymers". *Radiat. Phys. Chem.* (2010) **79**, 9–15.
4. J C Gore, M Ranade, M J Maryański, R.J. Schulz. "Radiation dose distributions in three dimensions from tomographic optical density scanning of polymer gels: I. Development of an optical scanner" *Phys. Med. Biol.* (1996) **41**,2705-17.
5. P.J. Smith. "Factores críticos en el desarrollo de envases para sector veterinario". Montesinos Associates LLC (2013).
6. K. L. Yam. "Encyclopedia of Packaging Technology", John Wiley & Sons, (2009) ISBN 978-0-470-08704-6
7. V. Compañi, A. Andrio, M. L. López, C. Alvarez, y E.Riande.. "Effect of Time of Annealing on Gas Permeation through Coextruded Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) Films". *Macromolecules*, (1997), **30**, 3317–3322.
8. V. Compañi, A. Andrio, M.L. López, E. Riande. "Effect of annealing on the permeation characteristics of gases of coextruded LLDPE films". *Polymer* (2016) **37**, 5831-5837.
9. N. López Aznar. Mayo. "Predicción del comportamiento de degradación térmica de Plásticos industriales y sus residuos como vía de Revalorización". Tesis doctoral (2013) Departamento de ingeniería mecánica y de materiales. Univ. Politécnica Valencia.
10. R.A. Pérez, A. Torres, M. V. Candal. "Efecto de las variables del proceso de extrusión sobre la relación estructura–propiedades de películas tubulares de PEBD". *Rev. Iber. Polímeros* (2013) **14**, 257-274.
11. X.M. Zhang*, S. Elkoun, A. Aji, M.A. Huneault. "Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE". *Polymer* (2004) **45**, 217-229.
12. H. Boitel, M^a LI. MasPOCH. "Desarrollo de nano compuestos basados en mezclas de EVOH con arcilla". Publicación del Centro Catalán del plástico (2016).

13. E.M. Troisi, M. Van Drongelen, H.J.M. Caelers, G. Portale, G.W.M. Peters, “*Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering*”. Eur. Polym. J. (2016) **74**, 190-208.
14. R.K. Krishnaswamy*, A.M. Sukhadia. “*Orientation characteristics of LLDPE blown films and their implications on Elmendorf tear performance*”. Polymer (2000) **41**, 9205-9217.

Al irradiar un material polimérico mediante un proceso de radiación ionizante tipo beta con haz de electrones (e-beam), la gran densidad de energía aportada por la radiación crea radicales libres a partir de las cadenas poliméricas, favoreciendo reacciones que dan lugar a la formación de ramificaciones de cadena larga, la reticulación y/o la degradación de las cadenas, y en consecuencia modificando las propiedades de los polímeros. En todo caso, la influencia de la radiación sobre las propiedades del material depende de la susceptibilidad del mismo, característica que es inherente a la estructura base del polímero y de los aditivos añadidos a la mezcla polimérica.

En esta tesis doctoral se ha estudiado el efecto de la radiación por haz de electrones sobre materiales poliméricos con estructura de film multicapa, siendo el material base en todos los casos el polietileno. Se trata de un conjunto de materiales de uso industrial con aplicaciones diversas en los sectores de envasado de alimentos y forraje de alimentación animal. Para ello se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio del efecto de la radiación sobre las propiedades de los materiales, abarcando en la investigación el estudio tanto de los cambios generados en la estructura molecular, como de la influencia de la radiación sobre las propiedades funcionales, mecánicas, térmicas, ópticas, de barrera a la permeación de oxígeno, migración, conductividad eléctrica y térmica y otras de interés, en el uso al que van destinados los materiales. Concretamente, se ha aplicado sobre los materiales radiación ionizante mediante un acelerador de electrones, con una energía de 10 MeV y una intensidad de 8 mA, para tratar los polímeros con dosis de radiación teóricas comprendidas en un intervalo de 25 hasta 200 kGy.

A continuación, se exponen de forma concisa las principales conclusiones originales de esta investigación de tesis de doctorado industrial.

V-1 Conclusiones sobre el efecto de la radiación beta en haz de electrones sobre la estructura molecular.

El aumento de radiación aumenta el porcentaje de entrecruzamiento entre las cadenas de polietileno, observándose en general en los materiales estudiados, un valor máximo de entrecruzamiento a la dosis de 150 kGy, y decayendo el grado de entrecruzamiento a dosis de irradiación superiores, debido a que las radiaciones elevadas promueven el proceso de escisión de cadenas.

La regularidad de la estructura polimérica está influenciada por las ramificaciones, que dificultan la aproximación de las cadenas, evitan su colocación ordenada y dejan grandes espacios entre las mismas. En esta estructura van a tener influencia los grupos químicos que provienen de los agentes antioxidantes primarios tipo fenólicos, secundarios tipo fosfitos y los aditivos absorbentes de rayos ultravioleta (tipo Hostavin N-30) que acompañan a los polímeros

de LDPE y LLDPE de uso industrial, y que se encuentran en los extremos de las cadenas. Estos aditivos no son iguales al resto de las unidades estructurales y le restan regularidad a la estructura.

Dicho proceso de fragmentación de cadenas a dosis de radiación elevada ha sido contrastado mediante análisis de espectroscopía FTIR y ATR, con la detección de bandas a 1710 cm^{-1} asociadas a la generación de grupos carbonilo. Se observa que en la muestra de referencia su máxima presencia es a dosis de 175 – 200 kGy, para los filmes multicapa con componentes en base a polietilenos de diferentes densidades alcanzan un máximo a 150 kGy. Por otra parte, para la referencia que contiene EVOH en su composición la detección de dicha banda se da a dosis inferiores (100 kGy) junto con la detección de una banda a 910 cm^{-1} asociada a grupos vinilos.

V-2 Conclusiones sobre el efecto de la radiación beta en haz de electrones sobre la estructura cristalina.

Mediante la caracterización calorimétrica se concluye que el tratamiento con radiaciones beta produce un ligero aumento de la cristalinidad en los materiales en film multicapa de base polietileno. Este dato apunta que el polímero ha sufrido una leve despolimerización, ya que cuanto más cortas son las cadenas poliméricas, el material presenta mayor tendencia a la formación de estructuras cristalinas. No obstante, el contenido global de cristalinidad en los materiales estudiados, en general se mantiene, y lo que más cambia es la distribución de poblaciones de tamaños de cristal.

En los materiales multicapa que contienen en su estructura una cantidad significativa de polietileno HDPE, el grado de cristalinidad aumenta en comparación con el material formado únicamente por LDPE. Esta mayor cristalinidad conduce a una movilidad más limitada que hace que el grado de reticulación generado por la radiación sea menor en el HDPE, comparado con el LDPE.

Los filmes que contienen EVOH en su capa central presenta las endotermas asociadas a las entidades cristalizables de PE y la asociada al copolímero etileno-alcohol vinílico, desplazándose a menores temperaturas al aumentar la dosis de radiación. Las cristalinidades determinadas para ambos componentes, se mantienen con la dosis de radiación aunque se reduce el tamaño de las entidades cristalizables.

La presencia de etilen vinil acetato (EVA) en la estructura multicapa introduce influencias diferenciales, debido a que a temperatura ambiente las moléculas de las cadenas en la fase amorfa de la mezcla polietileno con el EVA son capaces de cristalizar por el calor generado en el proceso de radiación y se producen múltiples endotermas que se desplazan a temperaturas

más altas con la dosis de radiación indicando un mayor tamaño en los cristales, aunque el aumento de cristalinidad no es significativo y siguen manteniendo sus características de ductilidad.

V-3 Conclusiones sobre el efecto de la radiación beta sobre las propiedades funcionales de las muestras ensayadas.

V-3.1 Permeación de oxígeno.

De forma general, al aumentar la dosis de radiación recibida, los films de polietileno muestran un incremento de la barrera a la permeación de oxígeno, como resultado del mayor entrecruzamiento, y su probable influencia en la disminución del volumen libre de la matriz polimérica disponible para la permeación de gases. Sin embargo, la influencia de la radiación es inversa en los films que incluyen capas del copolímero EVOH, en los cuales al aumentar la dosis de radiación disminuye la barrera al oxígeno, si bien en proporciones relativamente bajas que permiten seguir utilizando estos materiales en el envasado de alimentos. La capa de EVOH es de poco espesor y está protegida en el centro de la estructura multicapa, por lo que el efecto de la radiación es poco significativo.

V-3.2 Migración total.

En los materiales utilizados en aplicaciones para el envasado de alimentos y bebidas, no se ha observado ninguna influencia del proceso de radiación sobre la migración global de sustancias desde los materiales constituyentes del envase al contenido (simulantes alimentarios), que en todas las dosis se mantiene muy por debajo de los límites máximos establecidos por la normativa aplicable basada en estándares europeos.

V-3.3 Propiedades ópticas.

Se ha estudiado el efecto de la radiación sobre la transmisión, claridad, turbidez y brillo de los materiales estudiados. No se ha detectado, en ninguna de las dosis de radiación aplicadas, el amarilleamiento de los productos, razón por la cual la coloración no ha sido influenciada negativamente por la radiación.

El brillo, que viene determinado por la naturaleza de la superficie (rugosa / lisa) y la presencia de zonas cristalinas / amorfas, es la única propiedad óptica en la que se ha encontrado un efecto significativo de la aplicación de la radiación ionizante mediante haz de electrones. Así, en la muestra de referencia formada únicamente por LDPE, y en el material que lleva EVOH, se observa un aumento del brillo a altas dosis de radiación. Por el contrario, en los materiales con altos porcentajes de LLDPE el brillo disminuye a alta dosis, resultado compatible con una mayor proporción de zonas cristalinas frente a zonas amorfas. Por otro lado, los distintos

espesores que presentan las muestras estudiadas condicionan una mayor o menor influencia de la radiación en la superficie, pasando de lisa a más o menos rugosa, en función del espesor, y esto condicionará el efecto del haz reflejado que nos indica el brillo.

En principio para las aplicaciones industriales de los materiales estudiados, la estabilidad de las propiedades ópticas frente a la irradiación, es positiva, ya que las variaciones observadas se han dado únicamente a altas dosis de radiación, y no alteran ni condicionan el uso final del producto envasado.

V-3.4 Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los films estudiados se han visto afectadas de forma clara en función de la orientación molecular adquirida durante el procesado mediante extrusión-soplado, tal como se ha puesto de manifiesto en las diferencias significativas observadas en las medidas sobre los films realizadas bien en dirección máquina o en dirección transversal. Asimismo, la orientación molecular ha estado condicionada por la relación de soplado aplicada en el proceso de extrusión de cada material. En general, las propiedades mecánicas: esfuerzo de fluencia y resistencia a la rotura, que dependen de la orientación de las moléculas, son mayores en dirección máquina que en dirección transversal, un comportamiento diferente siguen la elongación y la resistencia al rasgado que disminuye en dirección maquina con respecto a la transversal.

V-3.4.1 Esfuerzo de tracción en el punto de fluencia y esfuerzo máximo en rotura.

Sobre el esfuerzo de tracción en el punto de fluencia, se puede indicar que en dirección máquina, de forma general disminuye con las dosis de radiación recibidas por el material. Esta disminución se presenta a partir de 125 kGy en la muestra de referencia basada en LDPE, pero en el resto de muestras este mínimo se presenta a valores más bajos, por ejemplo, para la muestra que contiene EVOH entre 100 - 125 kGy, en muestras con mLLDPE con dosis de 75 kGy. Por otra parte, en dirección transversal, también de forma general aumenta ligeramente con las dosis de radiación, aunque presentan máximos a 125 kGy.

Con respecto al esfuerzo máximo en rotura, se ha observado que en dirección máquina, de forma general aumenta a altas dosis de radiación, excepto las muestras que contienen EVOH y EVA/PIB, que disminuye con la dosis de radiación. Y en dirección transversal, aumenta de forma general con las dosis de radiación a partir de 100 kGy, excepto las muestras que contienen EVOH que disminuye.

V-3.4.2 Resistencia al punzonado e impacto.

En la resistencia al punzonado en todos los materiales se ha evidenciado un aumento considerable a medias y altas dosificaciones, 75-175 KGy, con un máximo generalizado en 150 kGy. El mayor incremento se produce en el material que contiene EVA/PIB en el que la resistencia al punzonado aumenta un 350%, característica de alto interés para el uso industrial de envase de forraje al que está destinado.

Con respecto a la resistencia al impacto en las muestras se ha constatado un aumento a altas dosificaciones, 175-200 kGy. La mejora en la resistencia al impacto es especialmente significativa en los films multicapa basados únicamente en diferentes tipos de polietileno, en los que esta propiedad se ha incrementado entre un 82 y un 130%.

Teniendo en cuenta que en general es deseable proveer a los films de mayor resistencia frente a golpes y caídas, con objeto de proteger a los productos envasados, se concluye que tanto la resistencia al impacto como al punzonado son propiedades de los films que se ven beneficiadas por la aplicación de radiación, estableciéndose un óptimo de dosificación en el entorno de 150 kGy.

V-3.4.3 Resistencia al rasgado.

En la dirección máquina, la resistencia al rasgado de forma general disminuye con las dosis de radiación en aquellas muestras que solo tienen resinas en base a polietileno. En aquellas muestras que presentan otros componentes como EVOH o EVA/PIB se aumenta o mantiene esta propiedad, respectivamente. Por otro lado, en dirección transversal, también de forma general la resistencia al rasgado disminuye con las dosis de radiación.

V-3.4.4 Soldabilidad.

La soldabilidad aumenta con la dosis de radiación en todas las muestras industriales en las que esta propiedad tiene interés. Todas las muestras presentan de forma general valores máximos de soldabilidad a dosis de radiación a partir de 100 kGy, lo cual mejora la aplicación industrial al poder incrementar la cadencia de producción.

V-3.5 Propiedades térmicas y eléctricas.

Los resultados obtenidos permiten concluir que las propiedades de calor específico y la conductividad térmica de los materiales estudiados no se ven afectados de forma significativa por la aplicación de radiación beta. Se mantienen prácticamente inalterables en todas las dosis y en todas las muestras analizadas.

La resistividad eléctrica superficial de filmes estudiados apenas experimentan variación con la dosis de radiación permaneciendo el carácter dieléctrico en todas ellas incluso en las que contienen grupos polares.

V-4 Ventajas industriales.

La aplicación de irradiación ionizante mediante haz de electrones es un proceso físico que permite modificar la estructura molecular, y concretamente el grado de entrecruzamiento, de los polímeros termoplásticos basado en polietileno. De esta forma, es posible procesar los films de polietileno mediante la tecnología de extrusión y soplado utilizando las propiedades termoplásticas de estos polímeros, para después inducir el deseado entrecruzamiento que permite mejorar propiedades de soldabilidad, y resistencia al punzonado e impacto, entre otras mejoras mediante un sencillo procesado físico.

En cuanto a la permeabilidad a los gases en los materiales que no tienen capa de material barrera, la radiación incide favorablemente, limitando el paso de oxígeno. En la muestra que tiene como material barrera el EVOH, aunque la radiación disminuye el efecto barrera, lo hace en una proporción tan baja que no afecta la funcionalidad del envase y la vida útil del producto para que el que fue diseñado.

Finalmente, el estudio de viabilidad económica sobre la muestra que presenta mejores propiedades barrera supone un incremento en el presupuesto de un 5.2% sobre los costes totales, lo que hace viable la adquisición de un equipo de radiación beta y su aplicación industrial.

Como desventajas señalar la generación de sustancias volátiles por la irradiación que influyen en las propiedades sensoriales, ya que esporádicamente aumenta ligeramente el color y el olor, además de favorecer la degradación de los aditivos, antioxidantes primarios y secundarios por efecto de la irradiación y que puede dar lugar a polímeros inestables

V-5 Conclusiones finales y líneas futuras.

El tratamiento por radiación ionizante de haz de electrones es un complemento a los procesos industriales que permite configurar las propiedades de los envases en función de las demandas del mercado, sin necesidad de emplear nuevos materiales o aditivos que aporten mejoras en propiedades innecesarias y que suponen un sobre coste al producto final.

Este proceso de radiación es seguro, se trabaja con electrones y no con núcleos de átomos; no es radiactivo y la radiación fácilmente regulable.

Así mismo, hay una protección del medio ambiente, ya que no hay desperdicios de producto en el proceso de fabricación y no hay emisiones de ozono.

A la vista de estas consideraciones, se van a desarrollar nuevas líneas de aplicación industrial de la radiación beta centradas en:

- Utilización del proceso de radiación para la reticulación de materiales poliméricos extruidos en la obtención de envases especializados para productos alimenticios, con el objetivo de aumentar su periodo de caducidad.

- Estudio de la viabilidad de someter las mezclas poliméricas a una radiación ionizante en la misma fase de extrusión, reduciendo el coste final del producto, analizando el factor de entrecruzamiento necesario a cada aplicación, adecuando la dosis de radiación a los parámetros de proceso de extrusión.

- Estudio de la degradación de las mezclas poliméricas al someterlas a dosis superiores de irradiación (500 KGy, 1000 KGy...), con diferentes espesores utilizados especialmente en el envasado de productos alimenticios.

Acerca del autor



Natural de Madrid, es licenciado en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (1988), y ha cursado diversos master: M.B.A. Internacional (ESDEN); Master en Prevención de Riesgos Laborales (Instituto Europeo de la Salud); Master en Ingeniería y Gestión Medioambiental (EOI); Master en Plásticos y Cauchos, (UNED); Master Universitario en Ingeniería Química “Producción y Consumo sostenible (UNICAN).

Desde 1990 trabaja en el grupo de empresas ARMANDO ALVAREZ S.A., (GAA) como Director Técnico de las áreas de Investigación y Desarrollo (R&D), Calidad y Medio Ambiente.

Coordina los equipos responsables de las áreas de (R&D) en las 12 fábricas industriales del GAA, desarrollando nuevos productos en el campo de la transformación de materias plásticas, para el sector de envasado industrial y aplicaciones agrícolas.