

# **Caracterización físico-térmica del proceso de degradación durante la transformación de un film de LLDPE destinado a la fabricación de bolsas.**

R. Ballestar de las Heras<sup>1,3</sup>, C. Pradas Bello<sup>1</sup>, P. Puig Bosch<sup>2</sup>, F.J. Cañavate<sup>3</sup>, X. Colom<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Research Department of Sphere Group Spain, Av. Miguel Servet s/n, Utebo (Zaragoza), 50180

<sup>2</sup> Research Department of Dow Chemical Iberica, S.L. (Tarragona) Spain . Autovia Tarragona-Salou s/n Tarragona, 43006

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH. ESEIAAT, Colom 1, Terrassa, 08222

## **Caracterització físic-tèrmica del procés de degradació durant la transformació d'un film de LLDPE per la fabricació de bosses**

## **Physical-thermal characterization of the degradation process during the manufacturing of an LLDPE film to produce bags**

### **Summary**

The aim of this study is to analyze the behavior of a commercial LLDPE, which is used to make bags, when submitted to a thermo-oxidative degradation process. The samples of LLDPE have undergone 10 cycles of degradation by means of a laboratory test which simulates the industrial process of bag manufacturing. A characterization by means of thermal analysis (DSC and TGA) and chromatography of exclusion of sizes (GPC) has been made. The thermo-oxidative degradation of the samples has been detected in two steps. In the first one, corresponding to the early transformation cycles there is practically no alteration of the molecular structure of the polymer, thanks to the action of antioxidants. In the second step, starting on the 3rd cycle, there is a rupture of polymeric chains and formation of crosslinking. The results show that the antioxidants prevent degradation in the initial stages of the process but this protection is lower in the subsequent cycles.

**Keywords:** thermo-oxidative degradation, LLDPE, Polyolefines, thermal analysis

## **Resumen**

Con este estudio se pretende analizar el comportamiento que presenta un LLDPE comercial, que se utiliza para la fabricación de bolsas, frente al proceso de degradación termo-oxidativa que sufre cada vez que se somete a un ciclo de procesado. La muestra de LLDPE se ha sometido a 10 ciclos mediante un ensayo en laboratorio con el que se pretende simular un proceso industrial, caracterizando los resultados mediante análisis térmico (DSC y TGA) y cromatografía de exclusión de tamaños (GPC). Se ha observado un comportamiento de degradación termo-oxidativa en dos fases, una primera durante los primeros ciclos de procesado en la que prácticamente no hay alteración de la estructura molecular del polímero gracias a la acción de los antioxidantes. Una segunda fase, a partir del 3<sup>er</sup> ciclo, en la que hay rotura de cadenas y formación de entrecruzamientos. Esto significa que en los primeros ciclos el polímero no sufre degradación, sino que se consumen los antioxidantes.

**Palabras clave:** degradación termooxidativa, LLDPE, poliolefinas, análisis térmico

## **Resum**

Amb aquest estudi es pretén analitzar el comportament que presenta un LLDPE comercial, que s'utilitza per la fabricació de bosses front el procés de degradació termo-oxidativa que pateix el material cada vegada que es sotmet a un cicle de processat. La mostra de LLDPE s'ha sotmès a 10 cicles mitjançant un assaig de laboratori amb el que es pretén simular un procés industrial de fabricació de bosses, caracteritzant els resultats mitjançant anàlisi tèrmica (DSC y TGA) i cromatografia d'exclusió de grandàries (GPC). S'ha observat un comportament de degradació termo-oxidativa en dues fases, una primera durant els primers cicles de transformació en els que pràcticament no hi ha alteració de l'estructura molecular del polímer, gràcies a la acció dels antioxidants. Una segona fase, a partir del 3er cicle, en la que hi ha ruptura de cadenes i formació d'entrecreuaments. Això significa que en los primers cicles el polímer no pateix degradació, degut a que els antioxidants actuen.

**Paraules clau:** degradació termooxidativa, LLDPE, poliolefines, anàlisi tèrmic

## 1.- Introducción

Hoy en día, el consumo de plástico ha aumentado exponencialmente a un ritmo de producción anual mundial estimado de casi 400 millones de toneladas <sup>1</sup>, por ello es necesario redefinir un nuevo modelo de sociedad que nos permita un método de desarrollo sostenible. El sistema socioeconómico actual se basa en un sistema de economía lineal, que se resume en fabricar, consumir y desechar, lo que implica una generación excesiva de residuos, gasto energético y una notable degradación del ecosistema <sup>2</sup>. La Unión Europea ha liderado la transición hacia la generación de recursos eficientes desarrollando lo que se denomina economía circular regenerativa. La cual no sólo pretende reducir el impacto negativo, sino generar impactos positivos y regenerativos hacia el ecosistema <sup>3</sup>, presentando en 2019 una Directiva del Parlamento Europeo que se refiere a la reducción del impacto de determinados productos plásticos en el medio ambiente, promoviendo enfoques que dan prioridad a los productos y sistemas sostenibles de reutilización y no tóxicos, en lugar de productos de un solo uso, con el objetivo principal de reducir la cantidad de residuos generados<sup>4</sup>.

Uno de estos enfoques consiste en el aumento del porcentaje de consumo de plástico reciclado, lo que impulsa a transformadores y recicladores a realizar un estudio más exhaustivo de las consecuencias que conlleva su uso. Sería de gran utilidad poder conocer y controlar cómo afectan los procesos térmicos y mecánicos de reciclado que implican una degradación del material, produciendo un cambio físico-químico, afectando a las propiedades físicas y mecánicas del film producido.

Las técnicas de análisis térmico (DSC y TGA) para la caracterización de procesos de degradación termo-oxidativa de distintos termoplásticos han sido utilizadas por distintos grupos de investigación. D'Amato et al.<sup>5</sup> han analizado la degradación mediante DSC de distintos polietilenos y han observado que el LLDPE es el más sensible a estos procesos termo-degradativos. Subhi et al. han utilizado TGA, DTGA, y DSC para estudiar el comportamiento de la degradación termo-oxidativa del PS analizando la evolución de la Energía de Activación ( $E_a$ ) mediante el método propuesto por Coats-Redfern <sup>6</sup>. Otros autores como Contat-Rodrigo<sup>7</sup> y Colom et. <sup>8</sup> han analizado el comportamiento del HDPE cargado con aditivos biodegradables o con celulosa y han observado que en ambos casos la presencia de estas cargas acelera el proceso de degradación los análisis TGA muestran una mayor presencia de residuos sólidos.

Con este estudio se pretende analizar el comportamiento que presenta un LLDPE comercial, que se utiliza para la fabricación de bolsas, frente al proceso de degradación termo-oxidativa que sufre cada vez que se somete a un ciclo de

procesado. El análisis de estos 11 (1+10) ciclos servirá de patrón para un estudio posterior y se podrá relacionar con la degradación que sufre en el proceso real de extrusión y reciclado. Esto se consigue mediante la realización de los mismos ensayos para el material que sale de la extrusora tras una única extrusión y así relacionar cuantos ciclos teóricos de laboratorio equivalen a un proceso de extrusión real.

## **2.- Materiales y métodos**

El material que se ha utilizado es un polietileno lineal de baja densidad LLDPE (Dow 2645.01G) suministrado por Dow Chemical Ibérica. Se trata de un material con una densidad de  $0,921 \text{ g/cm}^3$  y un MFI ( $190^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$ ) de  $0,9 \text{ g}/10\text{min}$  en el que están presentes diferentes antioxidantes, primarios, de la familia de los fenoles y secundarios compuestos principalmente por fosfitos que prolongan el tiempo de vida útil del material y evitan su degradación.

El LLDPE se ha sometido a diez ciclos de procesado en laboratorio, tratando de simular un conjunto de procesos de extrusión y reciclado consecutivos. En un proceso industrial, el material es extrusionado y los rechazos de producción reciclados. Este reciclado se vuelve a incorporar a un nuevo proceso de extrusión para volver a generar nuevas bolsas y así de forma sucesiva.

El procesado del polímero y las diferentes muestras se han realizado utilizando un plastómetro ATS FAAR TWEL VINDEX - IDM. Como temperatura de trabajo en el plastómetro se ha fijado  $215^\circ \text{C}$  ya que esta es la temperatura del polímero en la extrusión a escala industrial.

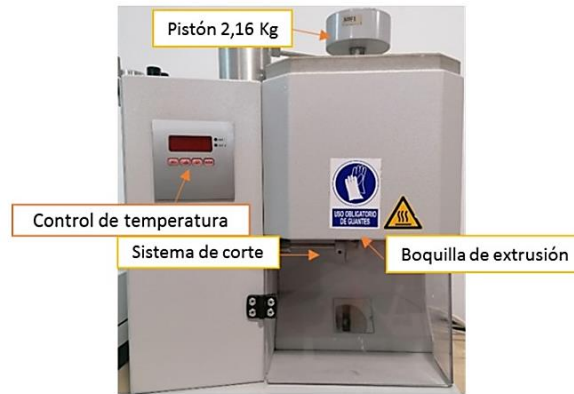
El LLDPE ha sido sometido a ciclos consecutivos de procesado en el plastómetro de tal manera que el material obtenido en el ciclo X-1 ha sido el material utilizado para el ciclo X así hasta un número de ciclos de 10.

El material resultante tras cada ciclo ha sido analizado según las técnicas analíticas que se describen a continuación y sus resultados son los que se exponen en los diferentes apartados de este artículo.

Para el procesado se introducen 4 g de material procedente del ciclo X-1 el horno del plastómetro, sometiéndolo a un empuje de 2,16 Kg, peso seleccionado en función la fluidez del material virgen  $0,9 \text{ g}/10 \text{ min}$ .

Cada muestra se deja precalentando en el horno del plastómetro durante seis minutos con el objeto de que todo el material alcance la temperatura de ensayo.

Transcurridos los seis minutos de precalentado, el material que ha fluido por la boquilla del plastómetro se desecha. A partir de ahí se establece un tiempo de corte de un minuto durante los siguientes diez minutos generándose una muestra formada por diez ejemplares. Estos se dejan enfriar, se pesan y se recogen.



**Figura 1.-** Esquema del plastómetro.

La determinación del valor de **fluidez** se ha realizado en el plastómetro descrito anteriormente, a una temperatura de 215°C y un peso de 2,16 Kg.

Los valores de fluidez calculados mediante el pesaje de los ejemplares obtenidos y se expresan en g/10min. El resultado obtenido para cada muestra de la X<sub>1</sub> a X<sub>10</sub>, es la media aritmética de los valores obtenidos de 100 ejemplares.

La determinación de la **densidad** se realiza sobre los ejemplares de cada muestra en un densímetro Alfa Mirage MD-300S por método de inmersión siguiendo la norma ISO 1183-1. La diferencia de pesaje fuera y dentro de agua destilada nos permite obtener el valor relativo de densidad como resultado del cociente entre la densidad del polímero y la de referencia, el agua destilada.

Los valores obtenidos de cada muestra X<sub>1</sub> a X<sub>10</sub>, son la media aritmética de los valores obtenidos de 10 ejemplares de cada muestra.

La caracterización térmica se realiza mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (**DSC**) en un termo-analizador DSC 1 de Mettler Toledo. La versatilidad que aporta la técnica DSC, permite la realización de diferentes tipos de análisis facilitando el conocimiento del nivel de degradación del material sometido a los diferentes ciclos de procesado. Los parámetros térmicos que se han analizado son: temperatura de fusión, grado de cristalinidad, temperatura de descomposición y entalpía de inducción a la oxidación.

El análisis termogravimétrico (**TGA**) de las muestras LLDPE se ha llevado a cabo mediante un equipo TGA/SDTA850e Mettler Toledo. La muestra se ha calentado en un rango de temperatura de 30-600°C a 20 °C/min en atmósfera de aire, determinando la pérdida de masa en función de la temperatura.

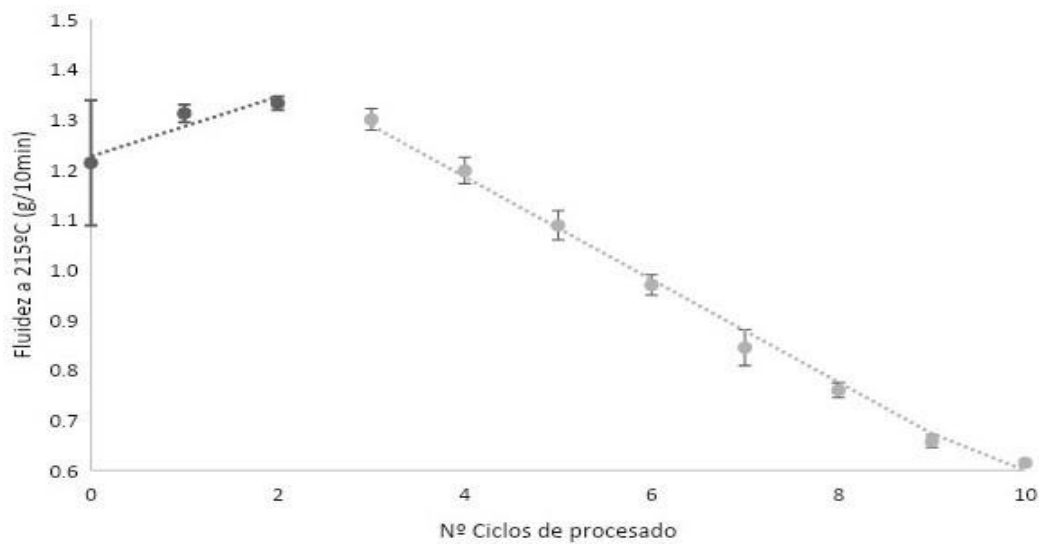
El peso molecular del polímero se caracteriza por cromatografía de permeación en gel con triple detector infrarrojo a alta temperatura (PolymerChar 3D-HT-GPC-IR). Se utiliza 1,2,4 triclorobenceno como disolvente, a una velocidad de 1 mililitro/minuto a 145 °C

### **3.- Resultados experimentales**

#### **3.1.- Determinación de la fluidez a 215 °C.**

Los valores de fluidez a 215°C, así como las barras de error para cada una de las muestras en función de cada uno de los ciclos de procesado se observan en la Figura 2.

Tal como se observa el valor de la fluidez del LLDPE muestra un grado de dispersión significativo. Esto se debe a que la estructura interna del material es muy aleatoria con una gran variabilidad en cuanto a ramificaciones y pesos moleculares. Tras el primer ciclo, las cadenas se reorganizan de manera que el material queda más homogéneo, con un grado de dispersión prácticamente nulo. Inicialmente la fluidez media de la muestra es de 1,2, y hasta el tercer ciclo de procesado, ésta se mantiene prácticamente constante con un valor de 1,3 g/10 min. Esto se debe a la presencia de antioxidantes, ya que durante estos primeros ciclos protegen al polímero de los mecanismos de degradación. Es a partir del cuarto ciclo cuando empieza a decrecer de forma significativa la fluidez hasta valores de 0,8 en el 8º ciclo y amortiguándose ligeramente hasta 0,6 en el 10º que equivale a un decrecimiento del 55%. Sin duda, este comportamiento reológico pone de manifiesto que el material se degrada y que estructuralmente sufre cambios significativos que se observan con este decrecimiento del 55%. Estos cambios en esta segunda fase del proceso de degradación termo-oxidativa son debidos a mecanismos de tipo Norrish I y II que comportan incremento de ramificaciones, rotura de cadenas y formación de entrecruzamientos <sup>9-11</sup>.

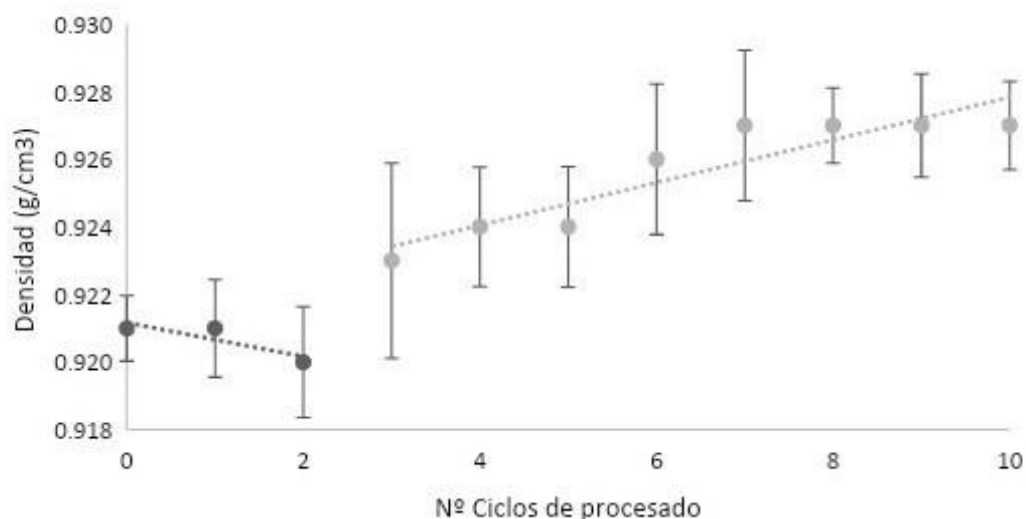


**Figura 2.** Representación gráfica de los resultados obtenidos de fluidez a 215°C en función de los ciclos de procesado.

### 3.2.- Densidad

Los valores de densidad obtenidos para cada uno de los ciclos de procesado realizados se muestran en la Figura 3.

Los datos muestran un ligero aumento de la densidad a medida que los ciclos de procesado se van acumulando. Estos valores se corresponden con los propios de la fluidez, a medida que se van degradando las muestras de LLDPE el grado de reticulación aumenta, con un incremento progresivo de la masa del polímero por unidad de volumen <sup>12</sup>. De manera similar a lo que ocurre con los valores de la fluidez, en los primeros ciclos hay una desviación de la tendencia, con un decrecimiento durante los primeros ciclos debido a la presencia de los antioxidantes y a partir del 3 ciclo presenta un crecimiento progresivo hasta el ciclo 10 debido a que empiezan a romperse y reticularse las cadenas.



**Figura 3.** Representación gráfica de los resultados obtenidos de densidad en función de los ciclos de procesado.

Comparando la evolución del índice de fluidez y la densidad (Figura 2 y 3) se observa una correlación entre ambas, donde un decremento de la fluidez se corresponde con un aumento de la densidad. Se puede observar un primer grupo con valores de fluidez  $> 1$ , donde hay una correlación más directa entre densidad y fluidez, donde las muestras con mayor fluidez son las que tienen una densidad más baja y un segundo grupo con fluidez  $< 1$  que se corresponden con alta densidad (0,926). El aumento de la fluidez es debido a una mayor facilidad en el movimiento de las cadenas poliméricas, una menor compactación y menor densidad, lo que explica el comportamiento del primer grupo. El segundo grupo el aumento de la reticulación implica mayor compactación, aumento de la densidad y una disminución de la fluidez.

### 3.3.- Análisis Térmico de las muestras de LLDPE

#### Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

El ensayo se realiza en atmósfera de aire en presencia de oxígeno y el método consiste en un primer calentamiento para borrar la historia térmica de la muestra hasta  $180^{\circ}\text{C}$ , seguido de un enfriamiento lento con lo que la muestra vuelve a cristalizar, hasta  $30^{\circ}\text{C}$ . En el 2º calentamiento se determina la entalpia y temperatura de fusión, así como la temperatura de inducción a la descomposición térmica y la temperatura máxima de descomposición. Para todas las muestras analizadas se ha obtenido la  $T_f$ ,  $T_c$  y se ha calculado el grado de cristalización de acuerdo con la siguiente ecuación (1):



$$X_{\text{cLLDPE}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $\Delta H_m$  corresponde a la entalpía de fusión obtenida para cada muestra,  $\Delta H_0$  corresponde a la entalpía de fusión del LLDPE 100% cristalino con un valor de 293 J/g.<sup>13</sup>

Tras la segunda fusión, se observa una desviación de la línea base al producirse la transición entre el proceso endotérmico (fusión) y el exotérmico (degradación). El punto en el que se cortan las pendientes ambas curvas corresponde a la temperatura de inducción a la oxidación ( $T_{\text{ox}}$ ), temperatura a la cual comienza el proceso de degradación del polímero debido a la rotura de los enlaces covalentes, como se puede apreciar en la Figura 4 a.

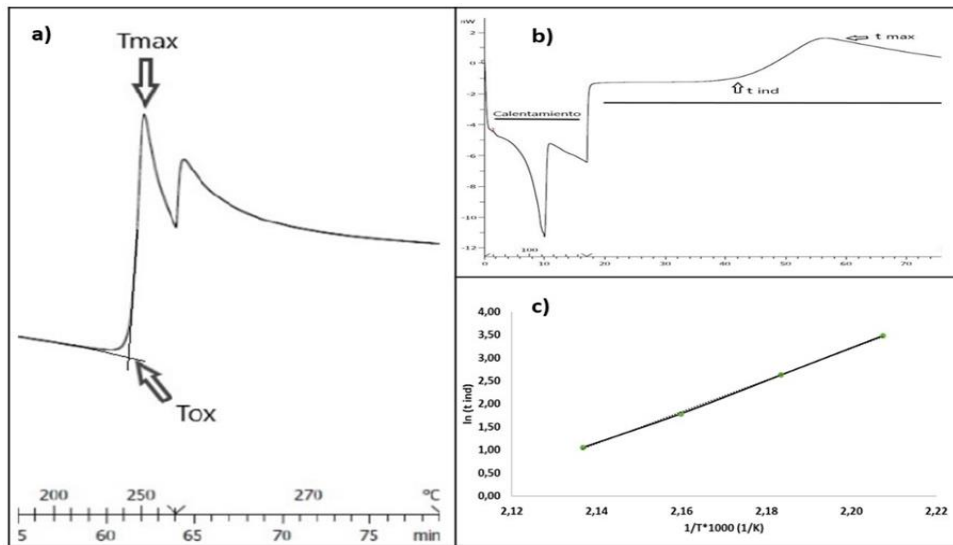
También podemos apreciar el punto máximo de oxidación, que corresponde al punto de máxima entalpía una vez superada la  $T_{\text{ox}}$  ( $H_{\text{max}}$ ,  $T_{\text{max}}$ ), que permite el análisis comparativo en función del número de ciclos ya que constituye otro de los puntos de caracterización.

El método isotérmico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) consiste en incrementar la temperatura con una velocidad constante de 10°C/min hasta alcanzar la temperatura de ensayo. Temperatura que se mantiene constante durante 2 h en presencia de oxígeno como se muestra en la Figura 4 b.

La energía de activación ( $E_a$ ), energía mínima que es necesaria aportar al polímero para que comience el proceso de degradación termo-oxidativa, se obtiene a partir de la pendiente de la recta resultante de la representación del  $\ln(t_{\text{ind}})$  frente a la inversa de la temperatura ( $1/T$ ) según la ecuación (2) como muestra la figura 4 c.<sup>14,15</sup>

$$t_{\text{ind}} = \tau e^{(-E_a/RT)} \rightarrow \ln(t_{\text{ind}}) = \ln(\tau) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

donde  $t_{\text{ind}}$  es el tiempo de inducción, tiempo en que el polímero tarda en oxidarse a una temperatura constante,  $\tau$  es un parámetro que depende del orden de reacción y de la concentración de antioxidante que presente la muestra, (para las reacciones de 1<sup>er</sup> orden  $\tau=1/A_0$ , donde  $A_0$  es un constante relaciona con la rotura efectiva de los enlaces de las macromoléculas),  $R$  es la constante universal de los gases (8,315 J/K·mol) y  $T$  es la temperatura de inducción.



**Figura 4.** Estudio de oxidación: a) Método dinámico DSC, determinación de  $T_{ox}$  y  $T_{max}$ . b) Método isotérmico DSC, obtención de  $t_{ind}$ . c) Representación gráfica  $\ln(t_{ind})$  frente a la inversa de la temperatura ( $1/T$ ).

Nº Ciclo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E_a$ (KJ/mol)	233,7	271,1	285,8	215,9	194,6	286,9	165,3	235,4	230,7	192,7	150,3
$\ln(\tau)$	55,44	65,86	70,46	53,00	48,18	72,75	40,97	59,65	58,90	48,91	37,96

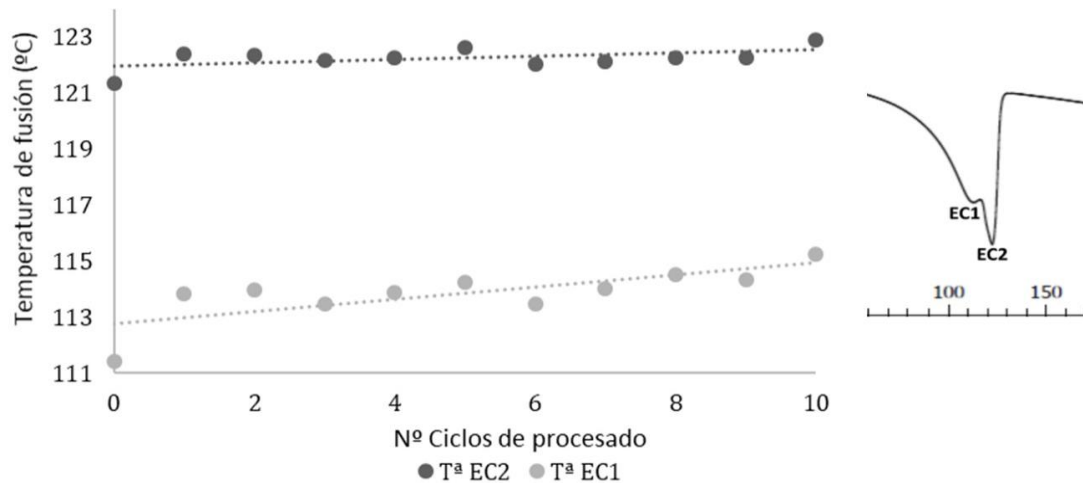
**Tabla 1.** Valores obtenidos de la energía de activación y el logaritmo neperiano  $\tau$  para cada una de las muestras sometidas a distintos ciclos de degradación.

Se observa como el valor de la energía de activación sigue la misma tendencia observada anteriormente. La  $E_a$ , aumenta y es elevada en los primeros ciclos debido a la presencia de los antioxidantes, pero a partir del tercer ciclo, presenta una tendencia decreciente, eso significa que las muestras necesitan un menor aporte de energía para comenzar a degradarse lo cual se debe a que las muestras están parcialmente degradadas en función de los ciclos a los que se han sometido, generando una ruptura de cadenas y formación de ramificación con un mayor número de puntos sensibles a la oxidación.

Tal como se observa en las figuras 5 y 6, las temperaturas de cristalización y fusión de las muestras en función del número de ciclos presentan valores muy parecidos. Es cierto que se observa una ligera tendencia creciente de la temperatura de fusión y cristalización. Esto es debido al incremento de radicales libres con formación de nuevas ramificaciones, rotura de cadenas y generación

de entrecruzamientos que se han ido creando en la estructura del LLDPE a medida que se ha ido degradando.<sup>10,11</sup>

Así mismo, los núcleos ramificados y los entrecruzamientos dentro de la propia estructura cristalina evitan la movilidad de las cadenas con lo que la  $T_f$  y también la  $T_c$  aumentan ligeramente.



**Figura 5.** Evolución del doble pico de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) en función de los ciclos de degradación termo-oxidativa y gráfico DSC (2º calentamiento) donde se observa este doblete de fusión del LLDPE.

Los materiales LLDPE, muestran un gráfico DSC característico, donde se observa un doblete en la zona de fusión, tal como muestra en la figura 5. Este doblete se corresponde con dos estructuras cristalinas parcialmente distintas.

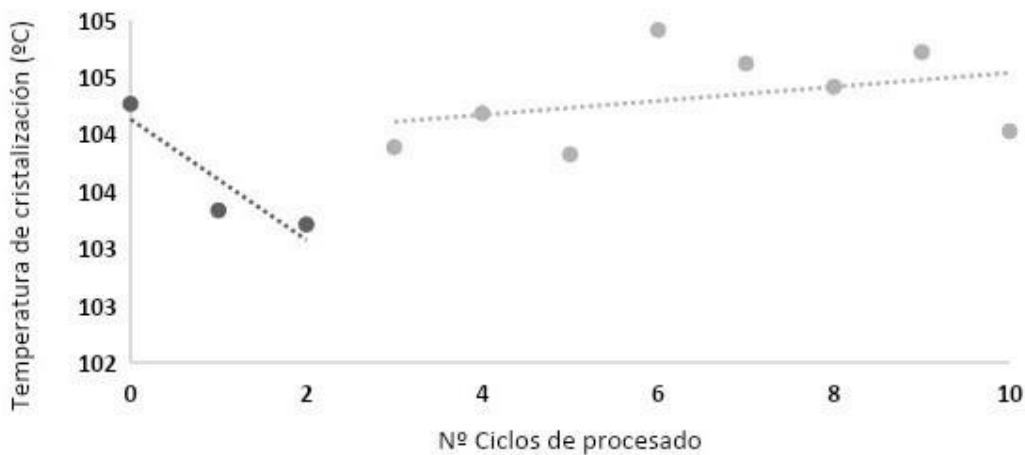
La estructura tipo I (EC1), presenta un mayor número de ramificaciones en la cadena principal, que presenta una menor capacidad de formar enlaces intercadena y por ello la temperatura de fusión es menor, ( $T_{f1}$ ) alrededor de 112°C, con una cristalinidad próxima al 22 %.

La estructura tipo II (EC2) presenta menos ramificaciones a lo largo de la cadena, lo que permite una mayor capacidad de interacción entre ellas y por ello presenta una temperatura más elevada ( $T_{f2}$ ) de aproximadamente 122°C y con una cristalinidad del 11%, ya que se encuentra en una menor cantidad.

Pese a que las variaciones de la temperatura son muy pequeñas (Figura 5), se observa un mayor aumento de la temperatura de fusión de la estructura cristalina tipo I (EC1), que en el caso de la estructura cristalina de tipo II (EC2). Esta diferencia que se observa (pendiente de 0,214 EC1 frente a 0,058 EC2) se debe a que la estructura de tipo I está más ramificada y presenta más carbonos activos

formándose radicales, que permiten la reticulación de sus cadenas de forma más efectiva conforme aumenta la degradación de las muestras de LLDPE en función del número de ciclos. También se observa que los puntos de fusión de la muestra virgen presentan valores significativamente bajos si comparamos con los obtenidos para los primeros ciclos de degradación termo-oxidativa  $\Delta T_{EC1}= 2,5$  y  $\Delta T_{EC2}= 1^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Este incremento es debido a que durante los primeros ciclos de procesado hay escisión de cadena con rotura de las ramificaciones, provocando una mayor capacidad de reorganización en la EC1 y un aumento ligero de la  $T_f$ .

La Figura 6 muestra la evolución de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) que aumenta en función de los ciclos de degradación termo-oxidativa. Esto es debido a que, durante el proceso de cristalización, las macromoléculas que han adquirido movilidad debido a la temperatura van posicionándose según sus respectivas conformaciones cristalinas. La presencia de zonas con elevada densidad de entrecruzamiento restringe esta movilidad con lo que la  $T_c$  aumenta. Como en todos los análisis precedentes, también se observa que durante los primeros ciclos de procesado y debido al predominio de escisión, hay un ligero descenso de  $T_c$ . Fenómeno que se corresponde con las propiedades físicas comentadas previamente.<sup>16</sup>



**Figura 6.** Evolución de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) en función de los ciclos de degradación termo-oxidativa.

Analizando la entalpía global de cristalización se observa cómo ésta se mantiene estable durante los primeros ciclos (32,20 J/g) y empieza a decrecer a partir del 4º ciclo. Tal como se ha comentado anteriormente, se debe a la presencia de antioxidantes durante los primeros ciclos de degradación y a partir de aquí empieza el proceso de ramificación y entrecruzamiento, entre los cuales, una pequeña

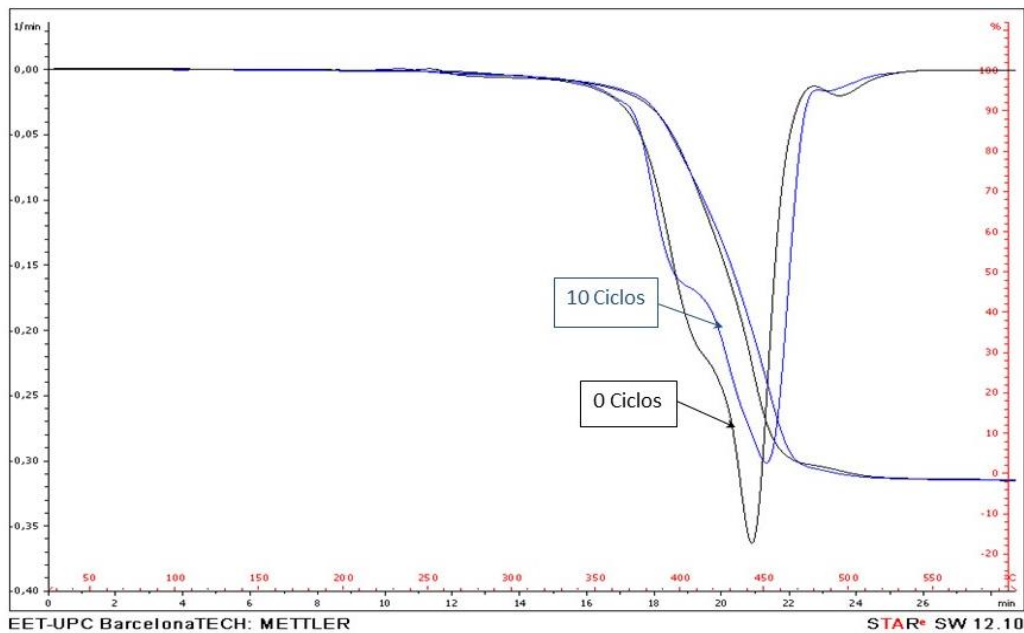
parte de la estructura cristalina pasa a formar parte de la parte amorfa del polietileno, disminuyendo así el porcentaje de cristalinidad total.

El porcentaje de cristalinidad  $X$  es directamente proporcional a la entalpia de fusión tal y como muestra la ecuación 1. Experimentalmente se determina que la entalpia asociada a la EC1 es mayor que la EC2 de ahí se concluye que  $X_{c1}$  es mayor que de  $X_{c2}$ .

La Tabla 2 muestra los valores de cristalinidad (%) parcial  $X_{c1}$  y  $X_{c2}$  y la cristalinidad total ( $X_c$  total) obtenidos mediante la técnica de DSC. También se observa un decrecimiento mayor en la EC1 ( $\Delta X_{c1}= 1,42\%$ ) más que en la EC2 ( $\Delta X_{c2}=0,28\%$ ), esto es debido al mismo razonamiento que se ha ido dilucidando durante toda la discusión de las propiedades térmicas, una estructura más ramificada se degrada más fácilmente, pasando a formar parte de la estructura amorfa, y en consecuencia su grado de cristalinidad disminuye con mayor facilidad.<sup>9</sup>

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X_{c_{EC1}}$	21,86	20,01	20,47	20,89	20,59	20,70	20,82	20,74	21,41	20,47	20,46
$X_{c_{EC2}}$	10,45	11,43	11,31	11,00	11,00	10,67	10,55	10,62	10,79	10,34	10,17
$X_{c_{TOT}}$	32,57	31,92	32,16	32,12	32,10	31,62	31,10	31,85	32,51	31,51	31,35

**Tabla 2.** Grado de cristalinidad de las dos estructuras cristalinas del LLDPE en función de los ciclos de procesado



**Figura 7.-** Termogramas y curvas DTGA de las muestras de 0 y 10 Ciclos

La figura 7 muestra el termograma y el DTGA de las muestras Ciclo 0 (virgen) y Ciclo 10. Ambas presentan 2 temperaturas de descomposición térmica, una primera a 410°C y una segunda a 440-450°C, que se corresponden con los dos tipos de estructuras que se han observado previamente. Mientras que en los termogramas no se observa ninguna diferencia debido a la degradación termo-oxidativa generada por el número de ciclos a los que se ha sometido la muestra, las curvas DTGA sí que presentan diferencias, tanto a nivel de distribución de las estructuras como desplazamiento del pico de la 2ª descomposición térmica. La estructura que se ve más afectada es la dominante que corresponde a la 2ª descomposición térmica, esta se desplaza desde 440°C hasta 450°C. Por un lado, el proceso de degradación termo-oxidativa provoca rotura de cadenas y por otro aumenta los entrecruzamientos, el desplazamiento de la Tdt a temperaturas más altas nos indica que prevalece la formación de entrecruzamientos frente a la rotura de cadenas.

### **3.4.- Determinación de pesos moleculares mediante GPC**

Mediante la cromatografía de permeación de gel (GPC), técnica que permite separar los polímeros en función de su tamaño se han obtenidos los resultados que se muestran en la tabla 4. Estos resultados ponen de manifiesto que el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), que se corresponde con la cantidad de cadenas de un número de moléculas de LLDPE con una masa definida, se mantiene constante durante todo el proceso de degradación. Por el contrario, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), y el peso molecular promedio en tamaño ( $M_z$ ), que resulta de la distribución de los cuadrados de los pesos moleculares, sufren una disminución de los mismos en función de los ciclos de procesado. Así mismo, también se observa un decrecimiento del grado de dispersión del mismo. Estos resultados se corresponden con todo lo que se ha comentado referente al comportamiento térmico de este polímero. Durante los primeros ciclos la degradación termo-oxidativa es muy leve y prácticamente no modifica la estructura, pero a partir del 4º ciclo sí que la estructura del polímero se ve perturbada por el proceso de degradación que sufre.

	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Mz</b>	<b>Mw/Mn</b>
<b>0</b>	27,6	116,4	369,7	4,21
<b>1</b>	27,7	116,8	374,6	4,22
<b>2</b>	27,6	116,3	372,5	4,21
<b>3</b>	27,5	116,8	377,5	4,24
<b>4</b>	27,6	116,5	365,6	4,22
<b>5</b>	27,7	114,4	352,7	4,13
<b>6</b>	27,7	114,1	355,3	4,12
<b>7</b>	27,5	114,1	350,4	4,15
<b>8</b>	27,8	114,9	355,7	4,12
<b>9</b>	27,8	113,4	340,9	4,08
<b>10</b>	27,8	112,8	333,1	4,06

**Tabla 3.** Resultados de pesos moleculares mediante la técnica GPC ( $\times 1000$ )

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) disminuye, lo que quiere decir que sus cadenas son más cortas, y por tanto se ha producido la escisión de las mismas.<sup>17</sup>

Este hecho genera un aumento en el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), ya que se encuentra a pesos moleculares menores que el  $M_w$ , es decir, hay mayor número de moléculas con menor peso molecular.

Por otro lado, el índice de polidispersión ( $M_w/M_n$ ), muestra la distribución de pesos moleculares mediante la relación en peso y número de las moléculas. Esta también disminuye, lo que indica que las moléculas tienden a ser más similares, con un peso molecular más parecido.<sup>18</sup>

#### 4.- Conclusiones

La caracterización físico-térmica de muestras de LLDPE sometidas a distintos ciclos de degradación termo-oxidativa pone de manifiesto una evolución en el proceso de degradación en dos fases diferenciadas.

Una primera fase que abarca los primeros ciclos donde se consumen los antioxidantes sin provocar degradación en el material, ya que prácticamente no modifican ni el grado de cristalinidad, ni el peso molecular medio en peso, ni el grado de dispersión.

Una segunda fase, a partir del 3<sup>er</sup> ciclo donde la degradación se muestra de forma más significativa. La rotura de las cadenas se acentúa, lo cual se manifiesta en una disminución del grado de cristalinidad, del peso molecular y del grado de

dispersión. Asimismo, también se forman algunos entrecruzamientos que afectan a la disminución del valor de fluidez y al aumento de la densidad. Este hecho se ve apoyado con el desplazamiento del pico de descomposición térmica, observado mediante TGA, de las muestras sometida a diez ciclos.

Los resultados obtenidos en este estudio nos permitirán establecer un marco de referencia de tal manera que al tomar una muestra de polímero reciclado y analizarlo siguiendo las técnicas descritas, los resultados de dichos análisis nos mostrarán “el ciclo” al que pertenece permitiéndonos esta información optimizar su procesado y la calidad del producto final.



## 5.- Bibliografía

- 1.- World Economic Forum. The world's plastic problem in numbers. <https://www.weforum.org/agenda/2018/08/the-world-of-plastics-in-numbers>
- 2.- Ellen MacArthur Foundation. Towards a Circular Economy -Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition. *Greener Manag Int* 2012:97. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/es/economia-circular/concepto>
- 3.-Ecoembes. La economía circular en España. <https://www.ecoembes.com/es/ciudadanos/envases-y-proceso-reciclaje/la-economia-circular-en-espana>
- 4.- European Commission. Communication from the comission to the European Parliament, the council, the european economic and social comitee and the comitee of the regions. Roadmap to a Resource Efficient Europe. *Eur Comm* 2019.
- 5.- D'Amato, M.J. "Thermal Degradation Of High Molecular Weight Polyethylene To Obtain Low Molecular Weight Polyethylene Wax" Theses and dissertations. Paper 1310 (2012).
- 6.- Al –Bayaty, S.A.; Jubier, N.J.; Al-Uqaily, R.A.H. "Study of Thermal Decomposition Behavior and Kinetics of Epoxy/Polystyrene Composites by using TGA and DSC" *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology* (2020) 12(3):1331-1341.
- 7.- Contat-Rodrigo, L; Ribes Greus, A. C. "Thermal Analysis of High-Density Polyethylene and Low-Density Polyethylene with Enhanced Biodegradability" *Journal of Applied Polymer Science* (2002), 86(3):764 –772.
- 8.- Colom, X.; Cañavate, J.; Pages, P.; Saurina, J.; Carrasco, F. "Changes in Crystallinity of the HDPE Matrix in Composites with Cellulosic Fiber Using DSC and FTIR" *Journal of Reinforced Plastics and Composites* (2000); 19; 818-830.
- 9.- Mendes, A.A; Cunha, A.M.; Bernardo, C.A. "Study of degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing". *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1125-1133)
- 10.- Carrasco, F.; Pagés, P.; Saurina, J.; Colom, X. "Estudio mediante FTIR y DSC de los cambios de cristalinidad del HDPE inducidos por condiciones climáticas drásticas." *AFINIDAD* (1995) 52(458), 231.
- 11.- Pagés, P.; Carrasco, F.; Saurina, J.; Colom, X. "FTIR and DSC Study of HDPE Structural Changes and Mechanical Properties Variation When Exposed to Weathering Aging During Canadian Winter." *Journal of Applied Polymer Science*, (1996) 60. 153-159.

- 12.- Boldizar, A.; Jansson, A.; Gevert, T.; Möller, K. "Simulated recycling of post-consumre high density polyethylene material" *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 317-319.
- 13.- Gedde, U.W.; Jansson, J.F. "Determination of thermal oxidation of high density polyethylene pipes were investigated by differential scanning calorimetry." *Polymer testing* 1 (1980) 303-312.
- 14.- Focke, W. W.; Van der Westhuizen, I. "Oxidation induction time and oxidation onset temperature of polyethylene in air Testing Gimzewski's postúlate." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2010) 99(1):285-293
- 15.- Bharel, R.; Anand, R. C.; Choudhary, V.; Varma, I. K. "Performance evaluation of antioxidants in polyethylene by DSC." *Polymer Degradation and Stability* 38 (1992) 107-112.
- 16.- Seong Ok Han, Dong Won Lee, Oc Hee Han. "Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene." *Polymer Degradation and Stability* (1999), 63, 237.
- 17.- Mier, J.L.; Artiaga, R.; García, L. "Pesos moleculares. Conformación y configuración." *Síntesis de polímeros*. Universidad de A Coruña (1997) 11-48.
- 18.- Novotný, Č.; Malachová, K.; Adamus, G.; Kwiecień, M.; Lotti, N.; Soccio, M.; Verney, V.; Fava, F. "Deterioration of irradiation/high-temperature pretreated, linear low-density polyethylene (LLDPE) by *Bacillus amyloliquefaciens*" *International Biodegradation & Biodegradation* 132 (2018) 259-267