

ESTUDIO DE LA FRACTURA EN TERMOPLASTICOS COMERCIALES, UTILIZANDO LA ESPECTROFOTOMETRIA F.T.-i.r.; APLICACION AL HDPE

P. Pagés y A. Andrés

Departament de Ciència de Materials i Enginyeria Metallúrgica
Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Terrassa
Universitat Politècnica de Catalunya

Resumen. Una muestra de film de HDPE, se ha sometido a un alargamiento hasta su rotura, y otra a un 50% de dicho alargamiento. Los alargamientos se han realizado en sentido longitudinal y transversal. La espectrofotometria F.T.-i.r. realizada en dichas muestras, se utiliza para estudiar los cambios microestructurales originales como consecuencia del estirado y la fractura.

Abstract. A Sample of HDPE film was extended till it reached its breaking point. Another sample was extended up to 50% of its breaking point. The extensions were realized in longitudinal and transversal direction. F.T.-i.r. spectrophotometry realized on these samples is used to study microstructural changes occurred as a result of the extension and fracture.

1. INTRODUCCION

El presente artículo constituye el primero de una serie de estudios destinados a evaluar los cambios microestructurales que sufren los termoplásticos de gran consumo durante su fractura, utilizando la espectrofotometria F.T.-i.r. Se examina en este caso el comportamiento del polietileno de alta densidad (HDPE), tratándose de un estudio parcial cuya continuación está prevista con otras muestras de polietileno (PE), con films de distintos espesores y con diversas presentaciones de muestra. No obstante, los resultados obtenidos se han considerado suficientemente interesantes para ser presentados a un encuentro dedicado a la fractura de los materiales técnicos.

La idea de utilizar la

espectrofotometria F.T.-i.r. para el estudio de la fractura del PE semicristalino, fue utilizada por primera vez por Zhurkov (1), basándose en que en dicho material se origina una concentración apreciable de radicales, cuando se le aplica una tensión externa capaz de fracturarlo. Dichos radicales tenderán a reaccionar, produciendo grupos funcionales que podrán detectarse mediante F.T.-i.r.

Recientemente, dicha técnica ha sido aplicada para el estudio de grupos terminales en determinados polimeros (2), para la determinación de isómeros conformacionales en el PET (3), para la caracterización de copolimeros (4), como instrumento útil para evaluar la modificación superficial de elastómeros (5), o para el examen de mezclas de polimeros (6), por citar sólo algunas de las publicaciones más representativas.

Si además se considera que la espectrofotometría F.T.-i.r. puede complementarse con otras técnicas como la NMR en el estudio de resinas epoxi (7), ó del PPS (8), con la espectrofotometría Raman y Fotoacústica para el estudio de polímeros multicapa (9), con la potenciometría para el estudio del comportamiento esencial de determinados polímeros (10), ó con la simple evaluación de las propiedades mecánicas de dichos materiales, y se tienen en cuenta también sus distintas posibilidades operatorias como la FMIR, la Reflectancia Especular Múltiple (11), ó sus posibilidades de acoplamiento (microscopio ó cromatógrafo), se llega a la conclusión de que se trata de una valiosa herramienta para el estudio fiable y rápido de cualquier aspecto relacionado con los materiales orgánicos (12).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales utilizados

Film de HDPE con una baja proporción de LDPE y cargas de CaCO_3 y TiO_2 . Alargamiento longitudinal a la rotura 944%, alargamiento transversal a la rotura 584%. (Esselte Meto).

2.1. Instrumental utilizado

- . Medidor Instrom modelo TTDM.
- . Espectrofotómetro F.T.-i.r., marca Nicolet, modelo 510M.

2.3. Parte experimental

Muestras de HDPE se han sometido a un alargamiento hasta la rotura, a una velocidad de 10 cm/min, en el sentido del eje del film ó longitudinal (HDPE RL), y otras, en sentido perpendicular ó transversal (HDPE RT). También se han preparado muestras que se han sometido a un 50% de su alargamiento a la rotura en los sentidos longitudinal (HDPE 5ORL) y transversal (HDPE 5ORT).

De todas las muestras se ha registrado su espectro de infrarrojos (4000 a 400 cm^{-1}), con 128 barridos, a una velocidad de 0,3164 cm/seg (lenta), y a una resolución de 4 cm^{-1} .

Las sustracciones espectrales se han realizado eligiendo en cada caso un factor que compensará la disminución del espesor del film como consecuencia del alargamiento sufrido.

3. RESULTADOS Y SU CONSIDERACION

3.1. Rotura y estiramiento longitudinal

En la Figura 1, se observan los espectros infrarrojos (4000 a 400 cm^{-1})

de las muestras HDPE, HDPE 5ORL y HDPE RL. El espesor de los films, ha permitido el estudio de las evoluciones de las bandas a 1460 (flexión C-H del CH_2), y a 713 (vibraciones de esqueleto de $(\text{CH}_2)_n$), ya que éstas han dado unos valores de absorbancias adecuadas para su perfecta caracterización.

Por otro lado, se ha considerado interesante el estudio de estas zonas, por cubrir la región del infrarrojo medio, que es la que suministra una mayor información para la caracterización de compuestos orgánicos.

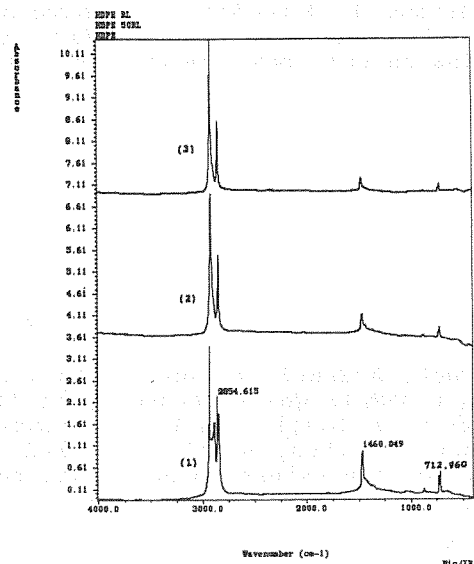


Fig.1. Espectros infrarrojos HDPE (1), HDPE 5ORL (2), y HDPE RL (3), para un intervalo de números de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} .

Las Figuras 2 y 3 representan detalles ampliados de las zonas seleccionadas para la realización de los estudios.

Dejando aparte las evidentes diferencias en las absorbancias de las tres muestras estudiadas derivadas de la disminución de su espesor como consecuencia del alargamiento sufrido, se observa que la banda de 1464, disminuye su importancia relativa con respecto a la de 1472 a medida que progresa el estiramiento que conduce a la rotura, lo que supone cambios estructurales a considerar, ya que dichas bandas se asignan a vibraciones de deformación de los grupos CH_2 y C-CH_3 .

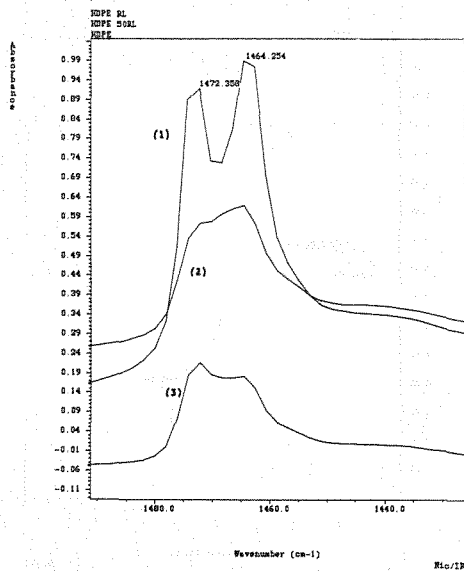


Fig.2. Detalle del espectro de infrarrojos (1490 a 1430 cm^{-1}) de las muestras HDPE (1), HDPE 5ORL (2), y HDPE RL (3).

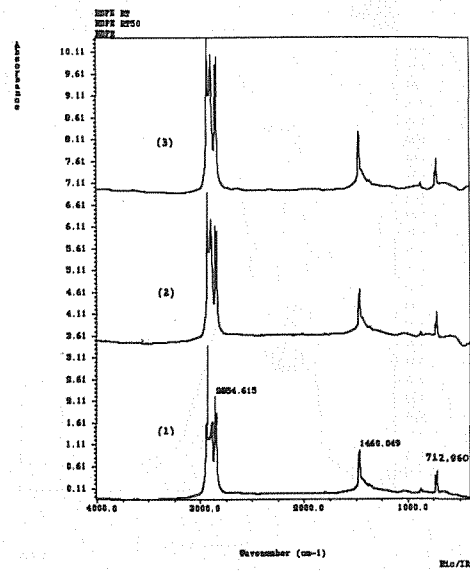


Fig.4. Espectros infrarrojos de HDPE(1) HDPE 5ORL(2), y HDPE RT(3), para un intervalo de números de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} .

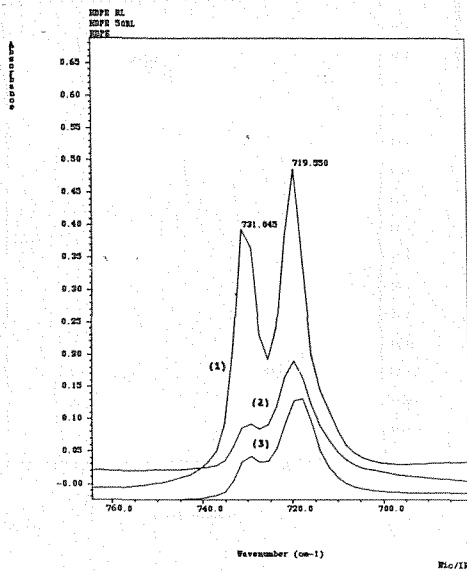


Fig.3. Detalle del espectro de infrarrojos (760 a 680 cm^{-1}) de las muestras HDPE (1), HDPE 5ORL(2) y HDPE RL(3).

3.2. Rotura y estiramiento transversal

En la Figura 4, se observan los espectros(4000 a 400 cm^{-1}), de las muestras de HDPE, HDPE 5ORL, y HDPE RT. Por las razones expuestas, se han estudiado las mismas zonas a que se ha hecho referencia en el apartado anterior.

Las Figuras 5 y 6 representan detalles ampliados de las zonas seleccionadas para su estudio.

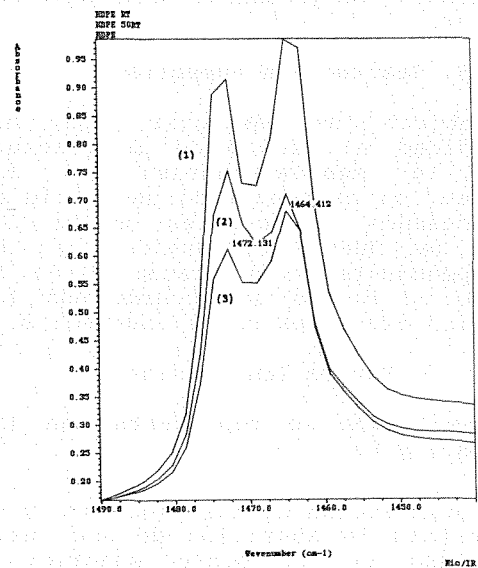


Fig.5. Detalle del espectro de infrarrojos (1490 a 1440 cm^{-1}) de las muestras HDPE(1), HDPE 5ORL(2), y HDPE RT(3).

Además de las diferencias en las absorbancias de las tres muestras debidas a la disminución de su espesor como consecuencia del alargamiento sufrido, se observa un cambio en la intensidad relativa de las bandas a 1472 y 1464, que pone en evidencia una

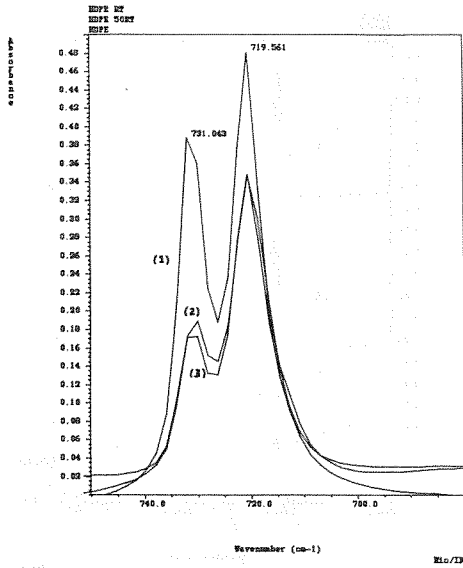


Fig.6. Detalle del espectro de infrarrojos (750 a 680 cm^{-1}), de las muestras HDPE(1), HDPE 50RT(2), y HDPE RT(3).

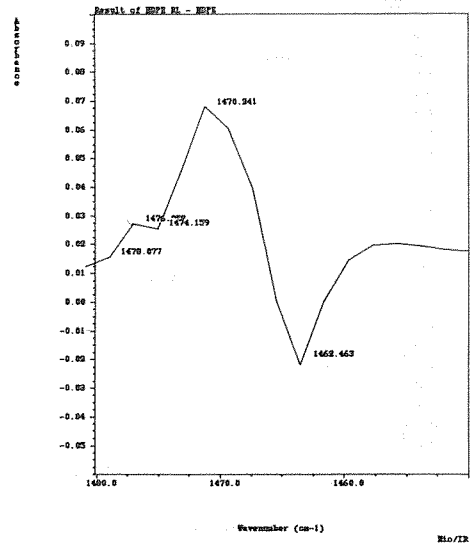


Fig.7. Resultado de la sustracción espectral (1480 a 1450 cm^{-1}), entre las muestras HDPE RL y HDPE.

evolución de la conformación estructural de las muestras como consecuencia del estiramiento. Dichas diferencias no resultan tan marcadas como en el tratamiento longitudinal del apartado anterior.

3.3. Sustracción espectral

Con objeto de estudiar con más profundidad el efecto de la fractura sobre la microestructura de las muestras, se ha realizado una serie de sustracciones espectrales entre los films de HDPE fracturados, y los correspondientes sin tratar. Se ha elegido un factor de acuerdo con los criterios expuestos en el apartado 2.3.

. Rotura longitudinal

Los resultados se representan en las Figuras 7 y 8.

De la observación de las Figuras 7 y 8, se constata la aparición de una serie de bandas en la parte superior e inferior de la línea de base, que se asimilarán a la formación y eliminación, respectivamente, de determinados grupos funcionales, como consecuencia de la fractura. Dichas bandas se representan en la Tabla I, con indicación de su asignación.

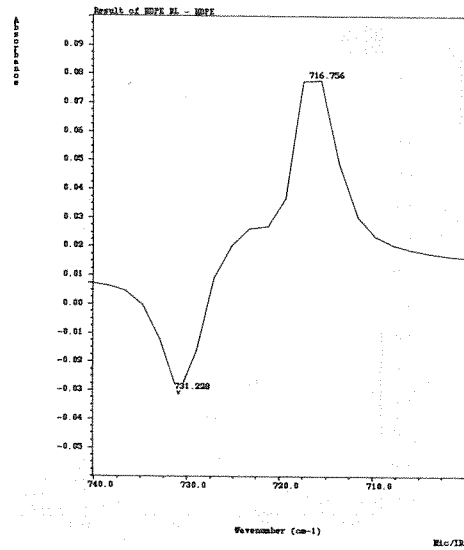


Fig.8. Resultado de la sustracción espectral (740 a 700 cm^{-1}), entre las muestras HDPE RL y HDPE.

TABLA I. Bandas de absorción observadas como consecuencia de la rotura longitudinal del film de HDPE. Se indican las interpretaciones sugeridas.

SUSTRACCION (HDPE RL)-(HDPE)		
Banda nº de ondas	Zona de la línea de base	Interpretación sugerida
1476-78	Superior	Deformac.CH ₂ -O
1470	Superior	Deformac.C-CH ₃
1462	Inferior	Deformac.CH ₂
731	Inferior	Esqueleto(CH ₂) _n
717	Superior	Deformac.C-H

Los resultados tabulados constatan la rotura y/o ramificación de cadenas poliméricas por aparición de vibraciones de grupos CH₃, así como variaciones conformacionales de la estructura debidas a cambios en vibraciones asociadas a grupos CH₂, además de reacciones de oxidación por aparición de vibraciones CH₂-O.

. Rotura transversal

La sustracción se ha realizado de idéntica forma que para el caso de rotura longitudinal. Los resultados se representan en las Figuras 9 y 10.

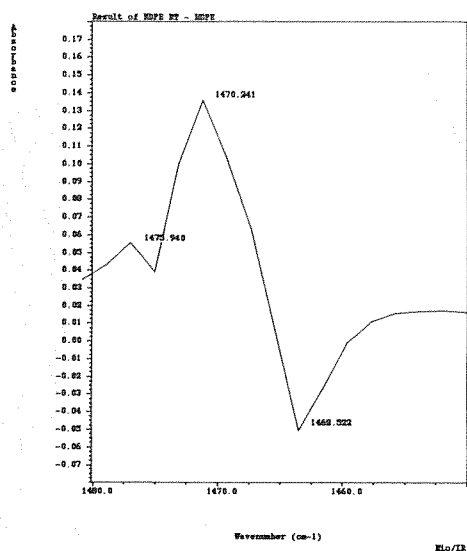


Fig.9. Resultado de la sustracción espectral (1480-50cm⁻¹)entre las muestras HDPE RT y HDPE.

La Tabla II, indica las bandas detectadas en la parte superior e inferior de la línea base, para las sustracciones espectrales efectuadas, así como la interpretación asignada a cada una de ellas.

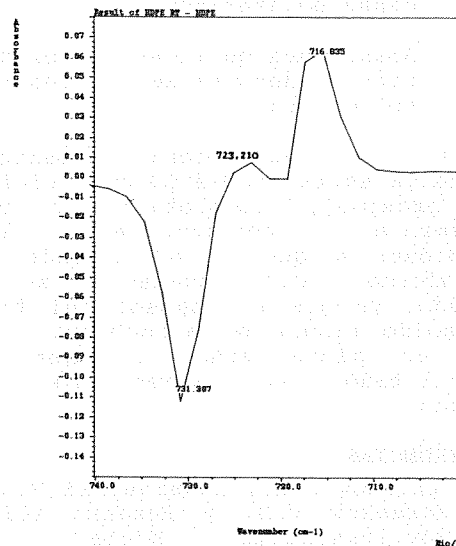


Fig.10. Resultado de la sustracción espectral (740 a 700 cm⁻¹),entre las muestras HDPE RT y HDPE.

TABLA II.Bandas de absorción observadas como consecuencia de la rotura transversal del film de HDPE. Se indican las interpretaciones sugeridas.

SUSTRACCION (HDPE RT)-(HDPE)		
Banda nº de ondas	Zona de la línea de base	Interpretación sugerida
1476	Superior	Deformac.CH ₂ -O
1470	Superior	Deformac.C-CH ₃
1463	Inferior	Deformac.CH ₂
731	Inferior	Esqueleto(CH ₂) _n
723-17	Superior	Deformac.C-H

Los resultados de esta Tabla conducen a consideraciones muy similares a las correspondientes a la rotura longitudinal.

4. DISCUSION

Los espectros infrarrojos de las muestras de HDPE alargadas hasta su rotura y a un 50% de la misma, en sentido paralelo y perpendicular respecto al eje del film, y especialmente, el procesado de dichos espectros mediante sustracción espectral entre la muestra conducida hasta el limite de su rotura y la correspondiente muestra sin tratar, con elección del factor adecuado para compensar las variaciones de espesor como consecuencia de los estiramientos sufridos, han permitido constatar:

1. Cambios conformacionales de consideración en la estructura del polimero como consecuencia de la fractura/estiramiento.

2. Rotura y/o ramificación de cadenas poliméricas.
3. Reacciones químicas de oxidación en determinadas cadenas poliméricas.

El estudio de la zona espectral comprendida entre 3500-2500 cm^{-1} (infrarrojo próximo), completaría y muy posiblemente confirmaría las conclusiones a que se ha llegado en este informe. Dicho examen no se ha realizado, ya que el espesor del film ha ofrecido bandas de absorbancia muy grande en dicha zona, lo que ha imposibilitado su apreciación y procesado.

5. REFERENCIAS

- [1] Zhurkov S.N., Zakarevskii V.A., Korsukov V.E. y Rusenko V.S., Sov.Phys.Solid State 13, 1680(1972).
- [2] Scola D.A., Pike R.A., Vontell J.H., Pinto J.P. y Brunete C.M., High Performance Polymers 1, n^o1, 17-30(1989).
- [3] Yang X., Long F., Shen D. y Qian R., Polymer Communications 32, n^o4, 125-128(1991).
- [4] Nanasimahas - Wamy T., Sumathi S.C. y Reddy B.S.R., Polymer 32, n^o18, 3426-3432(1991).
- [5] Gaboury S.R. y Urban M.W., Polymer Communications 32, n^o13, 390-392(1991).
- [6] Fernández-Berridi M.J., Valero M., Martínez de Ilarduya A., Espi E. y Iruín J.J. (pendiente de publicación).
- [7] Mertz E. y Kolnig J. en "Application of FT-i.r. and NMR to Epoxy Resins"(Ed, Springer-Verlag) pp.75-112(1986).
- [8] Hruszka P., Jurga J., Brycki B. y Pislewski N., Polymer 32, n^o16, 2921-2925(1991).
- [9] Dolby P.A., McIntyre R., Polymer 32, n^o4, 586-589(1991).
- [10] Barbucci R., Casolaro M., Magnani A. y Roncolini C., Polymer 32, n^o5, 897-903(1991).
- [11] Sondag A.H.M., Raas M.C., Polymer 32, n^o6, 2917-2920(1991).
- [12] Goldner M.J., Research and Development Magazine, 56-60 (1991).