



# Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados

MARGARITA SAN ANDRÉS / RUTH CHÉRCOLES /  
JOSÉ MANUEL DE LA ROJA / MARISA GÓMEZ

Los materiales poliméricos de origen sintético utilizados en tratamientos de Conservación y Restauración deben ser sometidos a estudios previos, dirigidos a identificar sus componentes y establecer su comportamiento a largo plazo. En este trabajo se explican los principales factores responsables de su degradación, los protocolos de envejecimiento lumínico adaptados al estudio de ciertos materiales y los resultados experimentales obtenidos. Las técnicas utilizadas han sido: espectroscopia FTIR-ATR, análisis colorimétrico y análisis morfológico. Los materiales investigados han sido un cartón pluma, dos fundas de archivo (SECOL y JCR), un adhesivo termofundible (Archibond –sin soporte–) y una lámina de plástico celular (Cell-Aire®). Los resultados obtenidos han demostrado que el comportamiento de estos materiales varía dependiendo de la composición química del polímero constituyente.



## INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la química de los polímeros y los avances de la industria asociada a su producción y procesado, han puesto en el mercado una gran variedad de productos con múltiples aplicaciones en el ámbito de la conservación del patrimonio cultural. Así, los polímeros sintéticos son utilizados dentro del contexto de la manipulación, exposición, almacenamiento y transporte de objetos patrimoniales. Igualmente son muy empleados en tratamientos de conservación.

El interés de estos nuevos materiales en diversos campos ha propiciado el estudio de sus propiedades físicas, químicas y comportamiento a largo plazo. Con esta finalidad se promueven investigaciones con el objetivo de determinar estas características y favorecer el desarrollo de otros nuevos materiales que mejoren las prestaciones de los ya existentes. Esta preocupación no es ajena al campo de la conservación, prueba de ello son los trabajos realizados en las últimas décadas, dirigidos a seleccionar aquellos productos con mejores características y compatibilidad con los objetos con los que van a estar en contacto [1].

Independientemente de las distintas razones que motivan este tipo de investigaciones, hay que partir de la realidad de que todos los polímeros modifican su composición original transcurrido un cierto período de tiempo; estas modificaciones son favorecidas por la acción aislada o combinada de determinadas condiciones ambientales. El tipo de transformaciones experimentadas, su intensidad y la velocidad a la que se producen están promovidos por diferentes factores, entre los que destaca la propia composición del material. A este respecto, hay que indicar que la mayor parte de los productos utilizados en conservación han sido desarrollados para otros usos industriales y frecuentemente su composición no se conoce con exactitud; por otra parte, durante su transformación o procesado se suelen mezclar con aditivos y cargas que tienen por finalidad mejorar sus propiedades o bien facilitar su propio procesado. Por estas razones, resulta aconsejable revisar la información proporcionada por el suministrador y el fabricante que, normalmente, contiene datos de interés [2]. Por otra parte, también es fundamental la consulta de bibliografía científica relacionada con la investigación de polímeros: ciencia de los polímeros, procesos de polimerización y de transformado, causas y efectos de su degradación. Algunas de estas publicaciones tienen como objetivo prioritario el estudio de estos materiales dentro del contexto de la conservación del patrimonio [3]. No obstante, además de lo anterior, es necesario llevar a cabo la caracterización analítica de estos materiales, así como realizar los ensayos previos necesarios para conocer su comportamiento a largo plazo.

En una primera etapa de la investigación llevada a cabo por nuestro grupo, se han revisado distintas cuestiones relacionadas con la estructura de los polímeros sintéticos, el proceso de polimerización y los sistemas de procesado [4]. Asimismo, también se han analizado diferentes materiales utilizados en tareas de conservación, especialmente, exposición, almacenamiento y transporte [5].

La segunda etapa de este proyecto, algunos de cuyos primeros resultados se presentan en este trabajo, está relacionada con el desarrollo de protocolos de envejecimiento que permitan establecer el comportamiento a largo plazo de los materiales investigados. Sin embargo, como fase previa a su aplicación, es conveniente revisar los factores que afectan a la estabilidad de los polímeros, tanto los rela-

[1] Cappitelli *et al.*, 2006.

[2] Las empresas especializadas en la comercialización de materiales para su uso en conservación del patrimonio, suelen tener una especial preocupación por conocer las características de los materiales que suministran y, además, facilitarla a sus clientes.

[3] Eaton and Meredith, 1988; Brommelle *et al.*, 1984; Haupt, 1985; Allen *et al.*, 1992; Grattan, 1993; Horie, 1994; Van Oosten *et al.*, 2002; Keneghan y Egan, 2008; Shashoua, 2008.

[4] San Andrés *et al.*, 2010.

[5] Chéroleos *et al.*, 2009.

cionados con la composición de los materiales estudiados, como los referentes a las causas externas que promueven estas transformaciones. Igualmente es necesario establecer unas condiciones de envejecimiento acelerado, que hagan posible estudiar la relación existente entre las transformaciones observadas, la composición del material y las condiciones de envejecimiento ensayadas.

Con el fin de establecer esta relación se pueden aplicar distintas técnicas instrumentales de análisis, entre las que destacan las de espectroscopia vibracional; en nuestro caso se ha utilizado la espectroscopia FTIR en modo ATR. Por otra parte, muchas de las reacciones relacionadas con el envejecimiento de los polímeros van asociadas a su amarilleamiento y a cambios en su morfología inicial; por esta razón, también se han realizado medidas colorimétricas y análisis morfológico.

En los siguientes apartados se explican las etapas desarrolladas en esta investigación y los resultados correspondientes al envejecimiento acelerado de algunos materiales. Concretamente, estos resultados se refieren a una variedad de cartón pluma, un adhesivo termofundible (*Archibond* –sin soporte–), dos tipos de fundas utilizadas para el almacenamiento de material fotográfico (SECOL y JCR) y una lámina espumada (*Cell-Aire*<sup>®</sup>)

## FACTORES RESPONSABLES DE LA DEGRADACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Por degradación de un material se entiende todo tipo de transformaciones que afectan a su composición original y repercuten en sus propiedades y prestaciones iniciales. Cuando se trata de materiales constituidos por polímeros estas transformaciones pueden ser de tipo físico, tal es el caso de la pérdida de algún aditivo, como por ejemplo plastificantes, o bien de tipo químico. En este último caso, el polímero experimenta cambios en su composición química y estos, a su vez, provocan variaciones en sus propiedades físicas iniciales (color, resistencia, flexibilidad, solubilidad, etc.). Además cualquiera de esos procesos puede ir acompañado de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Las causas responsables de estas transformaciones son, por una parte, la composición y estructura del polímero y, por otra, las condiciones ambientales en las que se encuentran. En los siguientes apartados se revisan estos factores.

### COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL POLÍMERO

Una de las principales causas de alteración de los polímeros es su propia composición química. Dentro de ésta hay que destacar la existencia de determinados grupos químicos, que pueden estar presentes en la cadena principal o bien en las ramificaciones, según se trate de un polímero de estructura lineal o ramificada. Como es sabido, cualquier reacción química que afecte a un compuesto orgánico implica una ruptura de enlaces covalentes, por tanto, el valor de las energías de enlace puede informar sobre la estabilidad de una cierta unión o grupo químico [Tabla 01]. Sin embargo, en el caso de los polímeros, éste no es el único factor determinante y, en consecuencia, los grupos químicos o enlaces implicados

en estas reacciones pueden mostrar una reactividad química diferente que en las moléculas sencillas. Una de las razones es que en los polímeros, estos grupos se encuentran unidos de manera repetitiva a lo largo de la cadena, ya que forman parte de su unidad estructural y, por tanto, están muy próximos entre sí. Esta disposición puede favorecer la reacción entre los mismos (reacciones intramoleculares) dando lugar a estructuras cíclicas.

Enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )
C – F	485	O – H	464	C = O	732
C – H	416	O – H	391	C = C	612
C – O	361				
C – C	349				
C – Cl	340				
C – N	307				

Pero, además, hay otros factores de orden estructural, tales como su conformación espacial y su temperatura de transición vítrea, que son responsables de que la propia matriz polimérica favorezca la estabilidad del material o, por el contrario, propicie su alteración [6]. Concretamente, cierto tipo de conformaciones o configuraciones espaciales facilitan la ordenación y empaquetamiento de las cadenas y proporcionan, por tanto, polímeros cristalinos o semicristalinos [7]. Otras configuraciones, sin embargo, priorizan las estructuras amorfas. Así, en el caso de polímeros ramificados, las configuraciones *tácticas* [8] (*isotáctica* y *sindiotáctica*) favorecen la cristalinidad, mientras que la configuración *atáctica* [9] da lugar a polímeros amorfos [F. 01].

Por otra parte, cuando se trata de polímeros ramificados con dobles enlaces en su cadena principal, la configuración *trans* facilita el grado de ordenación o cristalinidad, ya que permite la aproximación y ordenación de las cadenas, mientras que la configuración *cis* no lo hace posible [F. 02].

Según lo anterior, la cristalinidad dificulta la difusión de los agentes responsables de la transformación química de los polímeros y la accesibilidad a sus correspondientes grupos reactivos. Por tanto, para una determinada composición química, los polímeros cristalinos o semicristalinos serán más estables que los que presentan una estructura amorfa.

Otra propiedad importante es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que es la temperatura a la que el polímero recibe la energía térmica suficiente para que sus cadenas experimenten un cierto desplazamiento relativo; a medida que esta energía aumenta (es decir, se produce un aumento de temperatura) este desplazamiento se intensifica, hasta que finalmente el polímero funde. Algunas reacciones químicas no tienen lugar cuando el polímero se encuentra por debajo de su  $T_g$  [10]. En estas condiciones las cadenas poliméricas no tienen capacidad de vibración, sus cadenas (principal y ramificaciones) están “fijas” y sus enlaces o grupos químicos son menos reactivos.

Aunque las características descritas afectan a la estabilidad de los polímeros, no cabe duda de que uno de los factores más importantes responsable de su reactividad es su propia composición química que, al

[6] McNeill, 1992.

[7] Nicholson, 1991, pp. 45-49; Rubio y Moragues, 1990, pp. 18-20

[8] Las configuraciones *tácticas* presentan una determinada ordenación de los grupos sustituyentes (ramificaciones) que están dispuestos a lo largo de la cadena principal. El término *isotáctico* se refiere a polímeros en los que estos grupos están en el mismo lado de la cadena, mientras que el término *sindiotáctico* indica que se disponen alternativamente.

[9] Las ramificaciones están distribuidas al azar.

[10] Mills y White, 1996, p. 164.

igual que en el ca

- Ciertos grupos químicos son sensible a las reacciones de hidrólisis; este es el caso de los ésteres  $[-C(O)O-]$ , amidas  $[-C(O)NH-]$  y carbonatos  $[-OC(O)O-]$ . Cuando estos grupos se encuentran en la cadena principal, su hidrólisis provoca una reducción del tamaño molecular. Sin embargo, si se disponen en cadenas laterales o ramificaciones, las consecuencias de estas reacciones no afectan a la longitud de la cadena principal, sino a otras propiedades como la solubilidad del compuesto. Por otra parte, hay que tener en cuenta que estos procesos de hidrólisis van acompañados de la formación de compuestos de carácter ácido. Este es el caso del poli(acetato de vinilo) (PVAc), en el que la hidrólisis de los grupos acetato  $[CH_3CO(O)-]$  presentes en las cadenas laterales, da lugar a la formación de ácido acético  $[CH_3C(O)OH]$ .
- El grupo hidroxilo ( $-OH$ ) es muy reactivo. Esta característica es especialmente importante en el caso de la molécula de celulosa (biopolímero) y en el poli(alcohol vinílico) o alcohol polivinílico (PVAL o PVOH). Los grupos hidroxilo pueden experimentar reacciones de oxidación y transformarse en grupos carboxílicos  $[-C(O)OH]$ , como ocurre en el caso de la celulosa; también pueden intervenir en reacciones de eliminación intramoleculares, que dan lugar a estructuras insaturadas ( $C=C$ ), o intermoleculares, que van acompañadas de un proceso de entrecruzamiento por formación de uniones éter ( $-O-$ ) entre cadenas.
- Los grupos carbonilo ( $C=O$ ) actúan como grupos cromóforos, por tanto favorecen el desarrollo de reacciones provocadas por la acción de la luz. Por otra parte, su formación, como consecuencia de la degradación del polímero, va acompañada del amarilleamiento de éste.
- Como ya se ha mencionado, la unión  $C-H$  de los átomos de  $C$  terciarios, tales como los existentes en el PE de baja densidad, el PP, el poli(estireno) (PS) y los poliacrilatos, puede experimentar una ruptura homolítica. Los radicales libres así formados son muy inestables e intervienen en otras reacciones.

TABLA 02. REACCIONES CARACTERÍSTICAS DE CIERTOS GRUPOS QUÍMICOS		
	GRUPO QUÍMICO	TIPO DE REACCIONES
DOBLE ENLACE	$C = C$	ADICIÓN (OXIDACIÓN)
HIDROXI	$O-H$	OXIDACIÓN, ELIMINACIÓN (DESHIDRATACIÓN/RETICULACIÓN)
HALOGENURO DE ALQUILO	$C-Cl$	ELIMINACIÓN (DESHIDROCLORACIÓN)
ESTER	$[-C(O)O-]$	HIDRÓLISIS
AMIDA	$[-C(O)NH-]$	
CARBONATO	$[-OC(O)O-]$	
CARBONILO	$C=O$	CROMÓFORO (ABSORCIÓN DE LUZ)
C Terciario	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0 $C$	OXIDACIÓN

## CONDICIONES AMBIENTALES

Los factores extrínsecos responsables de la degradación de los polímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos: mecánicos y químicos. Respecto a los factores de tipo mecánico, éstos pueden aparecer en dos etapas de la vida de los materiales plásticos. La primera se refiere al procesado del polímero, operación asociada a su transformación en un producto de utilidad práctica (láminas, tubos, espumas, etc.). En su transcurso el polímero es sometido a procesos de extrusión o inyección, acompañados de un aumento de temperatura y, todo ello, en presencia de oxígeno. Se ha comprobado que la acción de cizalla aplicada al polímero fundido durante su procesado, provoca ruptura de enlaces y la aparición de especies radicáticas inestables [14] [Tabla 03]. Por tanto, estas condiciones pueden contribuir a su degradación. Además, la degradación mecánica también es consecuencia de las tensiones de flexión, torsión o elongación a las que el polímero puede ser sometido durante su vida útil. A todo lo anterior hay que añadir los procesos de molienda a las que son sometidos los materiales plásticos durante su reciclado.

[14]  
Areizaga *et al.* 2002,  
pp. 412-414.

TABLA 03. ESPECIES RADICÁLCICAS ASOCIADAS A LA DEGRADACIÓN MECÁNICA DE ALGUNOS POLÍMEROS		
POLÍMERO	RUPTURA HOMOLÍTICA DE LA UNIDAD ESTRUCTURAL	ESPECIES RADICÁLCICAS FORMADAS
PE	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0
PP	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0
PVOH	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0
PMMA	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0	EMBED CHEMDRAW.DOCUMENT.6.0

Asimismo, los factores responsables de la degradación de tipo químico se clasifican en los siguientes grupos: termodescomposición, oxidación, hidrólisis y fotodegradación. No hay que olvidar la degradación provocada por la acción de microorganismos (biodegradación).

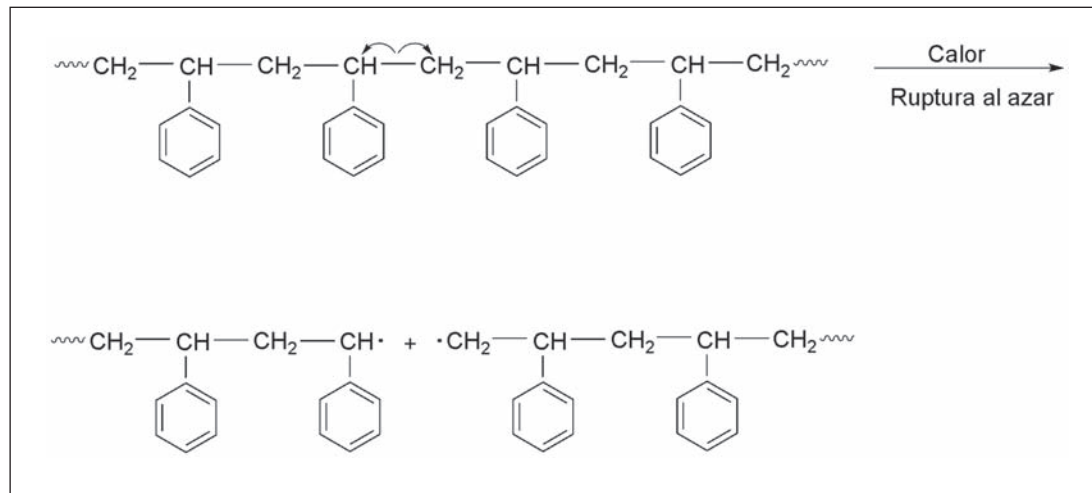
## TERMODESCOMPOSICIÓN

Las reacciones de termodescomposición o degradación térmica se pueden producir en ausencia de oxígeno (pirólisis) o en presencia de éste (termo-oxidación). La tendencia de los polímeros a experimentar reacciones de tipo pirolítico tiene relación con las energías de enlace asociadas a su composición química (Tabla 1) y para que ocurran es necesario alcanzar niveles de temperatura relativamente elevados, tal es el caso de, p. ej.: poli(carbonato) (PC) (~425°C), copolímero poli(etileno/polipropileno) (~415°C), poli(etilentereftalato) (PET) (~390°C), poli(estireno) (PS) (~375°C), poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (~320°C), poli(acetato de vinilo) (PVAc) (~310°C) [15]. Por tanto, en estos casos las reacciones de tipo pirolítico no son significativas, puesto que durante su procesado no se alcanzan valores tan altos.

[15]  
McNeill, 1992.

**F. 03**

Reacción de termodescomposición al azar del poliestireno (PS)



Sin embargo, otros polímeros son muy sensibles a los efectos de la temperatura; dentro de éstos hay que destacar el poli(cloruro de vinilo) (PVC) que puede experimentar termodescomposición a temperaturas inferiores a 200°C. Esta inestabilidad ya se pone de manifiesto durante su procesamiento, por esta razón, este polímero se aditiva con una cantidad importante de plastificante, de manera que pueda ser transformado a temperaturas dentro del intervalo (100–200°C). La temperatura de procesamiento dependerá de la naturaleza y dosificación de estos aditivos [16].

Estos procesos de descomposición son característicos de los polímeros obtenidos mediante un proceso de polimerización por adición y pueden ocurrir al azar (a lo largo de la cadena) o en cadena (iniciándose en un extremo de ésta) [17]. En el primer caso, como su nombre indica, la fragmentación es al azar y a lo largo de la cadena, produciendo fragmentos de menor tamaño que el polímero de partida, pero de tamaño muy superior al de las unidades del monómero. En este caso el producto es una mezcla polidispersa de fragmentos de distintos tamaños; así ocurre, por ejemplo, en el PS [F. 03]. Por el contrario, en la descomposición en cadena se produce la liberación sucesiva de unidades de monómero; en este caso la ruptura radicalica de enlaces tiene lugar en un extremo de la cadena del polímero. Esta reacción se conoce también como despropagación y se puede considerar la reacción inversa a la polimerización por adición, formándose grandes cantidades de monómero; este es el caso del poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Estos dos tipos de reacciones pueden ocurrir separadamente o en combinación [F. 04]. Asimismo, pueden ser iniciadas térmicamente o por la energía radiante u otro tipo de agente externo como el O<sub>2</sub>.

En ciertos polímeros los procesos pirolíticos o de termodescomposición pueden afectar a los grupos laterales o ramificaciones. Este es el caso del PVC y del PVAc en los que se elimina cloruro de hidrógeno (HCl) y ácido acético [CH<sub>3</sub>C(O)OH], respectivamente. En ambos, el proceso va acompañado de la formación de dobles enlaces conjugados en la cadena principal [F. 05 y 06] [18] que, a su vez, pueden promover reacciones de oxidación y fotodegradación.

[16]

Sashoua, 2001; García Fernández-Villa *et al.*, 2008.

[17]

Horta, 1991, pp. 466-467; Billmeyer, 1978, p. 375.

[18]

En estos casos no se sabe con exactitud el tipo de ruptura de enlaces (radicalico o iónico).



**F. 04**

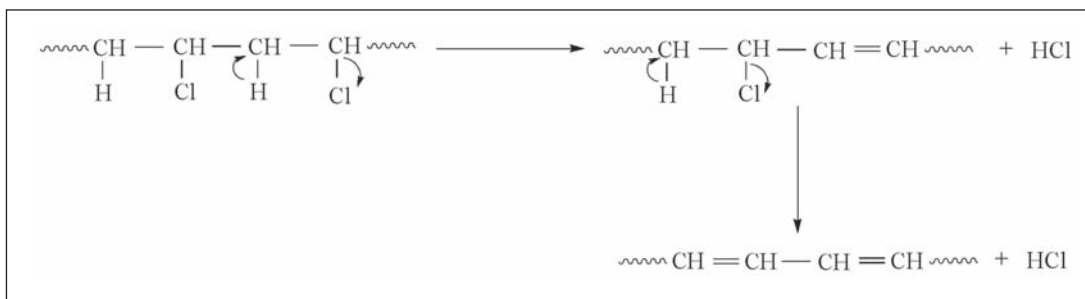
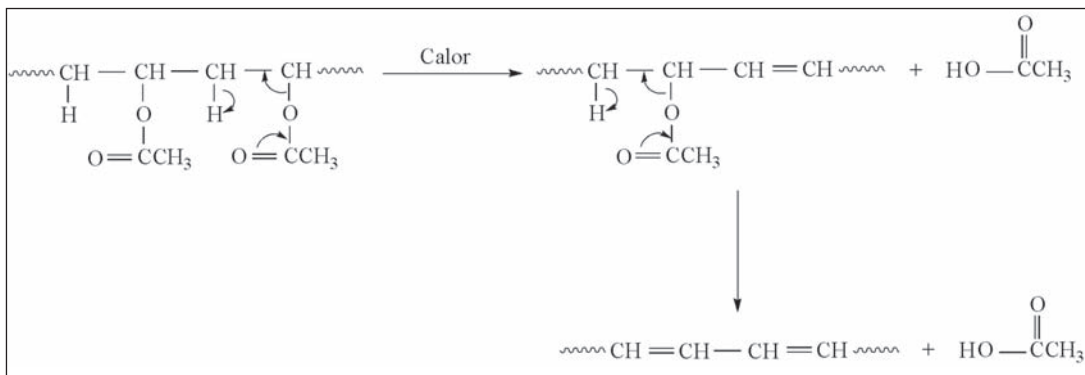
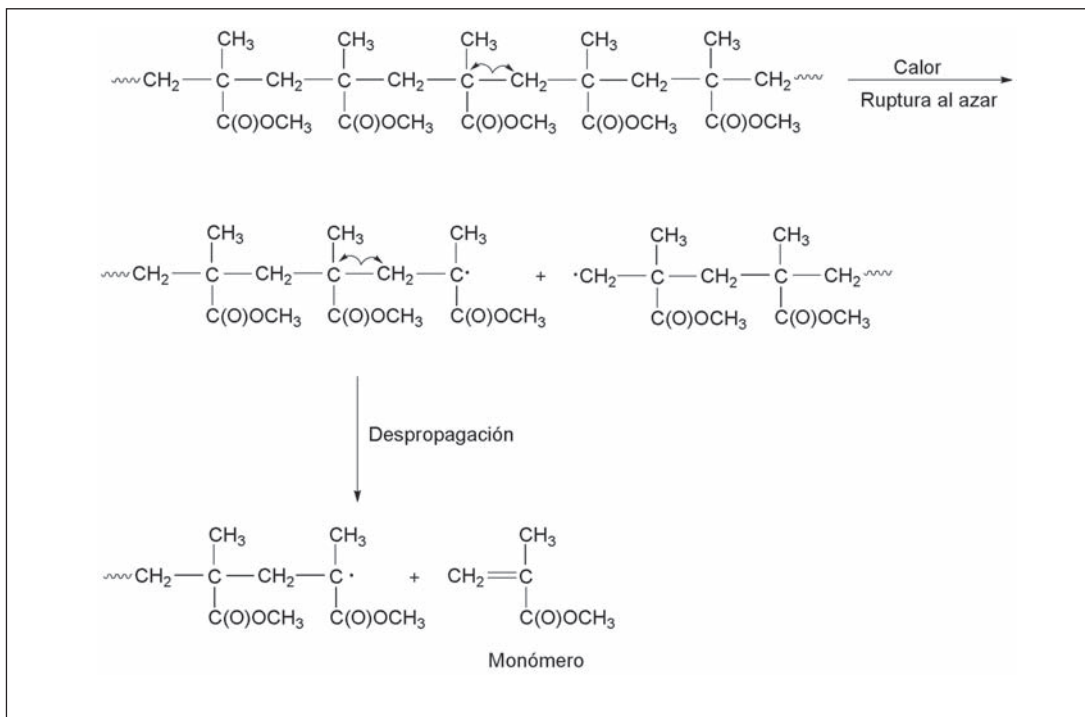
Reacción de termodescomposición del polimetacrilato de metilo (PMMA) al azar y por despropagación

**F. 06**

Termodescomposición del policloruro de vinilo (PVC)

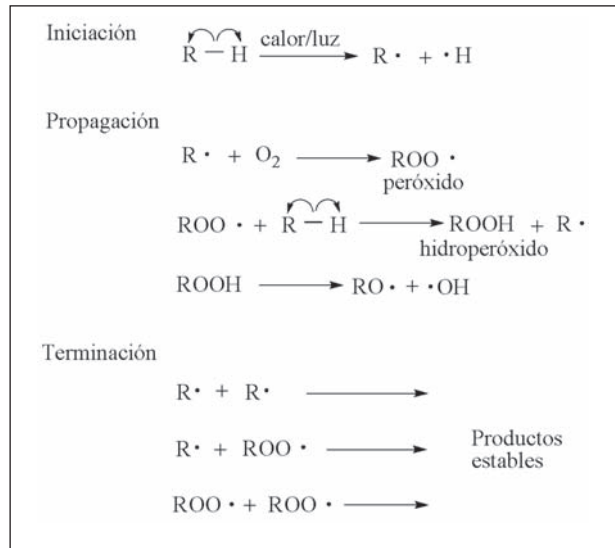
**F. 05**

Termodescomposición del poliacetato de vinilo (PVAc)



**F. 07**

Mecanismo general de las reacciones de oxidación (termooxidación y fotooxidación)

**F. 08**

Proceso de formación de grupo carbonilo a partir de un hidroperóxido

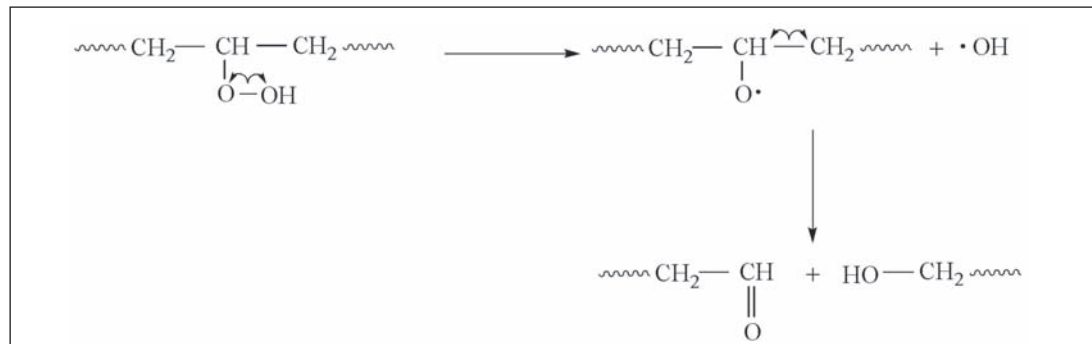
**OXIDACIÓN**

Los gases atmosféricos pueden provocar cambios químicos. Dentro de estos destaca la acción del oxígeno en combinación con la temperatura (termo-oxidación) o con la luz (fotooxidación).

Los procesos de oxidación de los polímeros siguen un mecanismo en etapas de tipo radicalico. La primera etapa (iniciación) es promovida por una fuente de energía (térmica o radiante). Los radicales libres así formados experimentan sucesivos procesos de oxidación en la etapa de propagación; como consecuencia, se forman peróxidos e

hidroperóxidos, ambos inestables. Finalmente, en la etapa de terminación, estas especies químicas reaccionan entre sí y dan lugar a productos estables [F. 07].

Conviene señalar que cuando el radical peróxido (-O-O-) o hidroperóxido (-O-OH) se forma a partir de un C terciario, se pueden generar grupos cromóforos como, por ejemplo, el grupo carbonilo (C=O), que son responsables del amarilleamiento del polímero [F. 08].

**HIDRÓLISIS**

Estas reacciones afectan a los polímeros obtenidos mediante un proceso de polimerización por condensación, en el que además del polímero se forman otros productos de pequeño tamaño (normalmente agua). El proceso inverso a esta reacción se conoce como hidrólisis. Para su desarrollo es necesaria la presencia de agua y, además, que el medio sea ácido (hidrólisis ácida) o básico (hidrólisis básica).

Por tanto, para que este tipo de degradación polimérica tenga lugar, es necesario que en la cadena principal del polímero o en sus ramificaciones existan grupos hidrolizables; tal es el caso de poliésteres, poliamidas y PVAc. En este último, los grupos hidrolizables están en las cadenas laterales o ramificaciones. Hay que señalar, que este tipo de proceso no es significativo a temperatura ambiente y pH neutro.

## FOTODEGRADACIÓN

Las reacciones promovidas por la acción de la luz pueden ser fotolíticas o fotoquímicas. Las primeras están provocadas por la acción exclusiva de la luz, mientras que las segundas se deben a la acción combinada de ésta con algún otro agente, como por ejemplo el O<sub>2</sub> (fotooxidación) o la humedad [19].

La energía asociada a la radiación electromagnética se conoce como energía radiante y puede considerarse formada por pequeños paquetes o cuantos de energía (fotones). Su energía está determinada por su longitud de onda ( $\lambda$ ) o su frecuencia ( $\nu$ ), y su valor viene regido por la ecuación de Planck; por tanto, la energía radiante asociada a un mol de fotones será:  $E = 119.255 / \lambda$  (kJ/mol).

Puesto que el intervalo de longitudes de onda que corresponde a la luz visible es aproximadamente de 400 a 750 nm, su contenido energético estará dentro del intervalo de 298 a 159 kJ/mol (71–38kcal/mol). Por tanto, la luz azul tiene más energía radiante que la luz roja y, lógicamente, la radiación ultravioleta ( $\lambda < 400$  nm) es más energética que la radiación visible ( $E_{UV} > 298$  kJ/mol).

Para que una reacción fotolítica tenga lugar, es necesario que el contenido energético de la radiación sea suficientemente elevado como para provocar la ruptura de enlaces. Según los valores de energía de enlace recogidos en la [Tabla 01], se deduce que muchos polímeros son estables frente a la acción de la luz. Sin embargo, hay que recordar que en su procesado se pueden producir ciertas degradaciones mecánicas y termoxidativas, que provocan la aparición de grupos peróxido inestables ( $-O-O-$ ) ( $E_{enlace} = \sim 150$  kJ/mol) y grupos cromóforos absorbentes de la radiación electromagnética, tal es el caso de los grupos carbonilo (C=O) y dobles enlaces conjugados ( $-C=C-C=C-$ ). Estos grupos absorbentes pueden estar presentes en la estructura original del polímero, tal es el caso del anillo aromático del poli(estireno). La energía radiante absorbida por estos grupos es transferida a otro enlace de la estructura, por ejemplo, una unión C-H, y provoca su ruptura.

Sin embargo, resultan mucho más frecuentes las reacciones fotoquímicas, especialmente fotooxidación. Estas siguen un mecanismo radicalico que se desarrolla en etapas y que de manera general se ha recogido en la [F. 07]. Se trata de cambios químicos iniciados por la acción de la luz y en los que interviene otro agente químico. Bajo el término de fotooxidación se incluyen una gran variedad de reacciones que afectan mayoritariamente a los compuestos orgánicos y que son responsables de su oxidación.

Los polímeros suelen estar en contacto con otras sustancias orgánicas o inorgánicas que pueden tener su origen en, por ejemplo: el procesado del material, su mezcla con otros aditivos o cargas, la manufactura de materiales compuestos, la contaminación (externa o interna), etc. Estas sustancias son, por ejemplo, partículas metálicas, polvo ambiental, pigmentos y compuestos orgánicos volátiles

[19]

San Andrés y de la Viña, 2004, pp. 383-392.

(COV). Como consecuencia de la influencia de estas sustancias y de la acción de la luz, el O<sub>2</sub> del aire puede adquirir una forma excitada y provocar una degradación oxidativa del material. Las energías necesarias para que estos procesos tengan lugar son mucho más bajas que las que corresponden a los procesos fotolíticos, por lo que se pueden producir fácilmente dentro de la región del espectro correspondiente a la radiación visible.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Una vez revisados los factores responsables de la degradación de los polímeros, se ha procedido a establecer un protocolo de envejecimiento acelerado para estudiar el comportamiento de ciertos materiales fabricados a partir de polímeros de origen sintético. Todos los materiales investigados son de uso frecuente en el contexto de la conservación, exposición, manipulación, almacenaje y transporte de objetos patrimoniales. Su selección se ha realizado a partir de la información y necesidades planteadas por restauradores de distintos departamentos del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE).

Puesto que la fotodegradación es uno de los procesos químicos más comúnmente asociados a la degradación de los polímeros, en esta etapa de la investigación se ha considerado oportuno estudiar el efecto que la radiación electromagnética provoca sobre los materiales seleccionados. En etapas posteriores se estudiará la acción de la temperatura y la humedad.

Los materiales investigados han sido previamente analizados, con el fin de identificar la naturaleza del polímero del que están constituidos. Asimismo, todos ellos han sido nuevamente analizados a lo largo del proceso de envejecimiento, según los intervalos de tiempo especificados en la [Tabla 04]. La técnica analítica utilizada ha sido espectroscopia FTIR-ATR. El conjunto de los análisis realizados y la interpretación de los espectros obtenidos ha hecho posible detectar las transformaciones químicas provocadas por el envejecimiento acelerado. Puesto que las reacciones de fotodegradación van asociadas a la formación de grupos cromóforos responsables del amarillamiento del polímero, en todos los materiales se han realizado las correspondientes medidas colorimétricas. Estas medidas se han efectuado después de cada ciclo de envejecimiento.

El estudio comparativo de todos los espectros FTIR-ATR correspondientes a cada una de las muestras investigadas y los resultados de las medidas colorimétricas han hecho posible establecer la relación existente entre las variaciones colorimétricas experimentadas (concretamente amarilleamiento) y las transformaciones químicas que han tenido lugar en el transcurso del envejecimiento. Para ello se ha tenido en consideración que uno de los grupos cromóforos, habitualmente formados como consecuencia de los procesos de fotooxidación de los polímeros, es el grupo carbonilo (C=O). Su formación va asociada a la aparición de su correspondiente banda de vibración de tensión  $\nu_{C=O}$ , que aparece *ca.* 1720 cm<sup>-1</sup> en el espectro FTIR, y cuya intensidad se intensifica a medida que evoluciona la oxidación del compuesto [20].

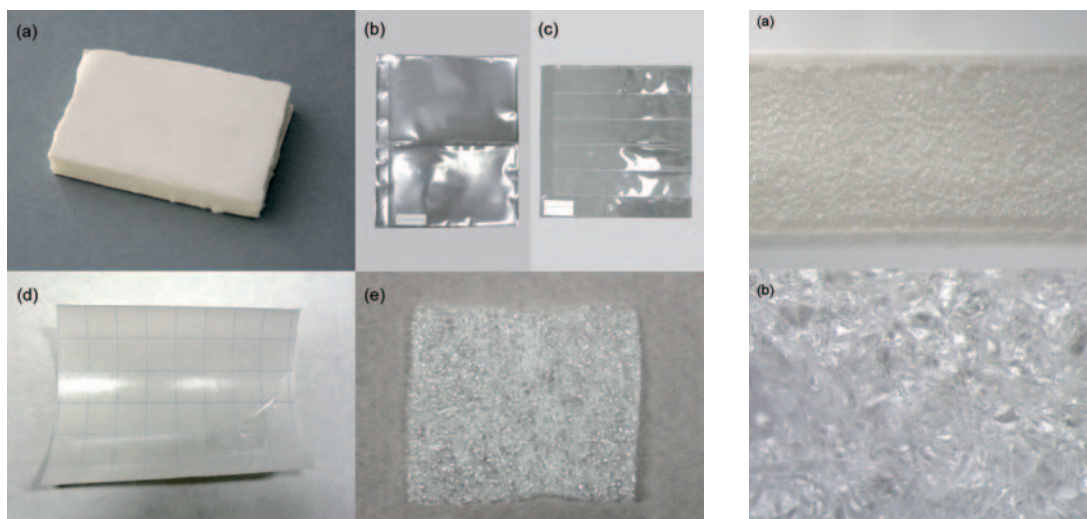
[20]  
Chércoles *et al.*, 2010.

**F. 09**

Materiales estudiados: a) Cartón pluma; b) Funda de archivo SECOL; c) Funda de archivo JCR; d) Archibond; e) Cell-Aire®

**F. 10**

Cartón pluma. Imagen con microscopio estereoscópico: a) Corte transversal; b) Núcleo interior espumado (célula cerrada)



## MATERIALES INVESTIGADOS

Las muestras estudiadas corresponden a los siguientes materiales: cartón pluma, fundas de archivo (SECOL y JCR), *Archibond* (sin soporte) y *Cell-Aire*® [F. 09]. El cartón pluma es un material compuesto laminado constituido por un núcleo de polímero espumado (célula cerrada) recubierto por ambos lados con una cartulina satinada de color blanco [F. 09a y 10]. Se trata de un material muy ligero y con propiedades aislantes, utilizado en el montaje y exposición de Bienes Culturales. Las fundas de archivo SECOL y JCR son materiales plásticos utilizados para el almacenaje de negativos e imágenes fotográficas [F. 09b y 09c]. El *Archibond* es un adhesivo termofundible usado en la restauración de textiles y abanicos, en documentos y obra gráfica, así como en el montaje de ex-libris, ilustraciones, etc. Hay diferentes tipos de *Archibond*: *Archibond* tisú, *Archibond* sin soporte y *Archibond* tela. El tipo estudiado en este trabajo es *Archibond* sin soporte; en este caso el adhesivo, en forma laminar, se comercializa dispuesto sobre un soporte de papel siliconado antiadherente [F. 09d]. El *Cell-Aire*® es un material plástico celular o espumado de célula cerrada, por lo que presenta unas buenas propiedades como aislante térmico y mecánico (frente a vibraciones) [F. 09e]. Este material se utiliza normalmente como soporte de relleno en almacenaje, montajes y embalajes, así como sistema de protección.

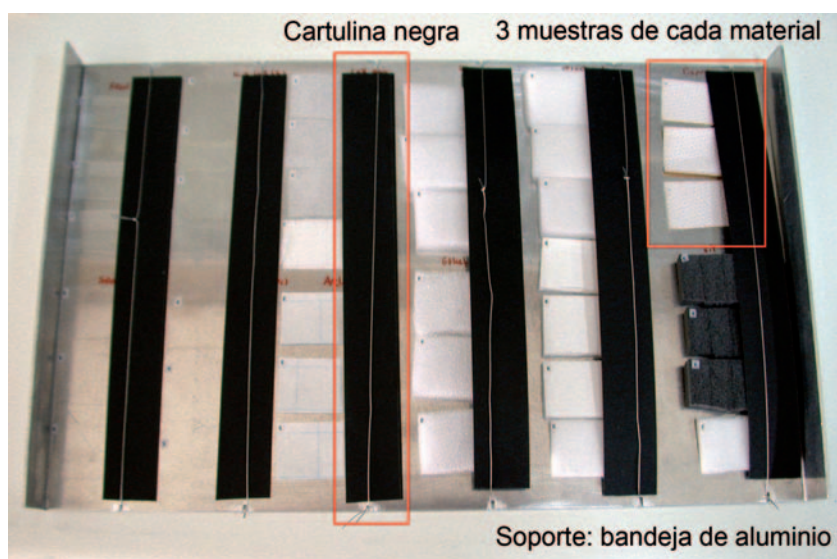
## PROTOCOLO Y CONDICIONES DE ENVEJECIMIENTO

Los ensayos de envejecimiento acelerado inducidos bajo la acción de la radiación lumínica fueron aplicados siguiendo la norma ISO 4892-2, que se refiere a los ciclos de tiempos de envejecimiento (horas de exposición a la radiación / horas de oscuridad). Para llevar a cabo este ensayo se ha utilizado una cámara equipada con una lámpara arco-xenon Suntest XLS+ que trabaja a una longitud de onda ( $\lambda \geq 295\text{nm}$ ), con





**F. 11**  
Muestras dispuestas en el soporte-bandeja de aluminio



una radiación de  $765 \text{ W/m}^2$  y con un control de temperatura (BST), siendo la  $T_{\text{max}}=45^\circ\text{C}$ . Dispone de un filtro ventana para simular exposición a través de cristales de 3 mm de espesor (interior de museos).

Las muestras han sido preparadas atendiendo a las normas de ensayo consultadas, las dimensiones de la cámara utilizada, los análisis que iban a ser realizados y las propias características del material. Sus medidas han sido de  $5 \times 2,5 \text{ cm}$  y se han preparado tres por cada uno de los materiales estudiados. En el caso de los materiales compuestos laminados, se han ensayado tantas muestras como láminas o capas componen el material.

Así, en el caso del cartón pluma se han estudiado dos tipos de muestras: tres corresponden a la cara externa de cartón y las otras tres al núcleo interno espumado; para obtener estas últimas se ha retirado con un bisturí el cartón externo. Respecto a las fundas de archivo (SECOL y JCR), en ambos materiales se han ensayado un total de seis muestras: tres han sido colocadas de manera que la cara expuesta a la radiación era la interna (siendo ésta la que se encuentra en contacto con el objeto) y en las otras tres la cara expuesta ha sido la externa.

Todas las muestras han sido convenientemente etiquetadas, con el fin de identificar la cara expuesta a la radiación. Asimismo, para facilitar su manipulación y ordenación, han sido colocadas en una bandeja de aluminio especialmente diseñada al efecto, que presenta unas ranuras para poder situar elementos de sujeción (cordones de aluminio) que evitan su movimiento debido a la ventilación existente en el interior de la cámara [F. 11]. La mitad de la superficie de las muestras se ha cubierto con una cartulina, para evitar su exposición a la radiación. Además, se han guardado en oscuridad tres muestras de las mismas medidas por cada uno de los materiales ensayados (patrones de referencia).

En la Tabla 4 se recogen los ciclos de envejecimiento aplicados y los intervalos de tiempo a los que se han hecho los análisis por espectroscopia FTIR-ATR y las medidas colorimétricas (tiempos de control).





TABLA 04. CICLOS DE ENVEJECIMIENTO Y TIEMPOS DE CONTROL			
CICLOS DE ENVEJECIMIENTO		TIEMPOS DE CONTROL*	
CICLO	EXPOSICIÓN A LA RADIACIÓN (H)	OSCURIDAD (H)	EXPOSICIÓN + OSCURIDAD
1	120	24	120H + 24H
2	240	48	360H + 72H
3	480	72	840H + 144H
4	960	96	1800H + 240H

\* HORAS TOTALES DE ENVEJECIMIENTO QUE CORRESPONDEN A CADA CONTROL. EXPOSICIÓN + OSCURIDAD.

## TÉCNICAS ANALÍTICAS

### ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Para analizar la composición inicial de los materiales, así como para determinar los cambios químicos provocados por la radiación lumínica, se ha utilizado un equipo Thermo Nicolet 380, con detector DTGS, rango 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y resolución 4  $\text{cm}^{-1}$ . Registro de espectros 64 barridos. Accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de cristal de diamante. Espectros analizados con Omnic v 7.3 y procesados con Origin v 7.0. Se han recogido al menos tres espectros para cada una de los materiales (en cada tiempo de control).

### ESPECTROFOTOCOLORIMETRÍA

Para realizar las medidas colorimétricas se ha utilizado un espectrofotómetro Konica Minolta CM 2600d, rango 400nm-700nm con un intervalo de 10nm, iluminante D65 y observador estándar de 10°. Geometría óptica mediante sistema de esfera integradora de luz difusa d/8 (iluminación difusa, 8° ángulo detección). Diámetro de área de medida de 3 mm, componente especular excluido (SCE) y espacio CIELab. Valores promedios a partir de al menos cinco medidas. Datos de color tomados con el *software* CM-S100w 1.91.0002 SpectraMagic y procesados en hoja de cálculo. En el caso de los materiales transparentes (fundas de archivo SECOL y JCR) las medidas han sido realizadas sobre el blanco Standard de referencia del equipo; ( $L=99,31$ ;  $a = -0,04$ ;  $b = -0,05$ ).

Los resultados obtenidos han sido representados en el espacio CIEa\*b\* (los valores  $L^*$  de cada medida se indican entre paréntesis). Los cambios de color fueron calculados mediante la ecuación:  $\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ .

### MICROSCOPIO ESTEREOSCÓPICO

El examen morfológico de los materiales fue realizado con un equipo Leica MZ125. Con este examen se ha valorado la degradación morfológica producida por el envejecimiento acelerado (amarilleamiento, craquelado, pulverulencia, etc.). En el caso de los plásticos celulares, este tipo de examen resulta imprescindible para identificar el tipo de célula (abierta o cerrada).



## RESULTADOS EXPERIMENTALES. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

Como se ha indicado anteriormente, antes de proceder a su envejecimiento, todos los materiales han sido analizados por espectroscopia FTIR-ATR. Las bandas más significativas han sido asignadas a sus correspondientes grupos químicos [21] y, a partir de la interpretación de estos resultados, se ha identificado su naturaleza química [Tabla 05].

Así, el *Cell-Aire*<sup>®</sup> es un poli(etileno) de baja densidad (LDPE), las fundas de archivos JCR son de poli(etilentereftalato) (PET), mientras que las fundas de archivo marca SECOL responden a la composición de un material compuesto multicapa: la cara externa es de poli(etilen tereftalato) (PET), mientras que la cara interna (en contacto con la obra) es un poli(etileno) de alta densidad [22] (HDPE). El *Archibond* (sin soporte) es un polímero acrílico, más específicamente se trata de un poli(acrilato de metilo–metacrilato de etilo) cuyo espectro FTIR-ATR tiene una buena coincidencia con el del Paraloid B-72. Por último, el cartón pluma estudiado también es un material compuesto multicapa. El núcleo interno es de poli(estireno) espumado (EPS) y el cartón externo está elaborado con pasta de celulosa que contiene restos de lignina, además se ha constatado la presencia de calcita (CaCO<sub>3</sub>).

Respecto a este último material es importante destacar que existen diferentes variedades de cartón pluma, dependiendo de la composición del núcleo espumado [poli(estireno) o poli(uretano)]. Por otra parte, en algunos, el cartón externo es de celulosa (sin lignina) y calcita [23], mientras que en otros el cartón está recubierto de un recubrimiento de poli(acetato de vinilo) [24].

Los materiales estudiados tienen diferentes comportamientos en las condiciones de envejecimiento ensayadas. Como muestran los espectros FTIR-ATR del *Archibond* [poli(acrilato de metilo–metacrilato de etilo)] y de la funda de archivo JCR (PET) su composición química no presenta variaciones apreciables [F. 12 y 14]. De igual manera, sus características cromáticas iniciales no se ven afectadas [F. 13 y 15].

En el caso de la funda de archivo SECOL, la cara externa (PET) no presenta ningún tipo de variación en su composición y color [F. 16], mientras que la cara interna (HDPE) muestra una ligera modificación en su composición original. Este efecto es apreciable a partir del tercer ciclo de envejecimiento (tiempo de control = 840h exposición + 144h de oscuridad) [F. 17]. En la [F. 18] se puede observar la aparición de una banda de absorción *ca.* 1716 cm<sup>-1</sup> que puede ser asignada al grupo carbonilo (C=O). No obstante, su intensidad es muy baja y no provoca modificaciones significativas de sus valores cromáticos originales [F. 19]. Sin embargo, la espuma laminada *Cell-Aire*<sup>®</sup> (LDPE) y el cartón pluma estudiado experimentan un importante proceso de oxidación. Respecto al primero, en las [F. 20 y 21] se aprecian diferencias significativas entre sus espectros FTIR-ATR, que son más acusadas a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento. En el último ciclo (tiempo de control = 1800h de exposición + 240h oscuridad) se detectan dos bandas, una de ellas *ca.* 1735 cm<sup>-1</sup>, asignada al grupo éster [-CH<sub>2</sub>-C(O)O-CH<sub>2</sub>-], y la otra *ca.* 1715 cm<sup>-1</sup>, asignada al grupo cetona [-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>2</sub>-]. Estos resultados indican que se forma más de un producto de oxidación [25]. Esta transformación química provoca una ligera modificación cromática [F. 22].

Respecto al cartón pluma analizado hay que destacar que sus componentes experimentan modificaciones muy importantes. Así, el núcleo de poli(estireno) expandido (EPS) sufre notables cambios

[21]  
Socrates, 2001.

[22]  
En su proceso de polimerización se emplean catalizadores tipo Ziegler-Natta por lo que el proceso de polimerización del etileno se lleva a cabo a bajas presiones. En estas condiciones se forman escasas ramificaciones a lo largo de la cadena principal, lo que permite una gran aproximación entre las cadenas de polímero y el producto obtenido es más denso.

[23]  
San Andrés *et al.*, 2010.

[24]  
Chércoles *et al.*, 2009.

[25]  
Gulmine *et al.*, 2003.





Tabla 05. BANDAS DE ABSORCIÓN FTIR – ATR PRESENTES EN LOS MATERIALES ANALIZADOS		
Nombre Comercial	Tipo de Polímero	Principales bandas de absorción IR identificadas (cm <sup>-1</sup> )
Cell-Aire®	Poli(etileno) de baja densidad – LDPE	$\nu_{as}$ y $\nu_s$ –CH <sub>2</sub> – (2915 y 2845) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (1470 y 1377) $\delta_{balanceo}$ C–H (–CH <sub>2</sub> –) <sub>n±6</sub> (717)
Archibond (sin soporte)	Poli(acrilato de metilo–metacrilato de etilo) (Paraloid B-72)	$\nu_s$ y $\nu_s$ –CH <sub>3</sub> (2982, 2951 y 2874) $\nu$ C=O <sub>éster</sub> (1720) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (–CH <sub>2</sub> –) (1471 y 1384) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (–CH <sub>3</sub> ) (1446 y 1367) $\nu$ [C–C(O)–O] (1233) $\nu$ [–O–C–] (1140) $\delta_{balanceo}$ y $\delta_{aleteo}$ –CH <sub>2</sub> – (1022) $\delta_{balanceo}$ –CH <sub>2</sub> – (858 y 753)
Fundas SECOL	Poli(etilen tereftalato) (PET) (Cara externa)	$\nu_{as}$ y $\nu_s$ –CH <sub>2</sub> – (2969, 2908 y 2852) $\nu$ C=O <sub>éster</sub> (1713) $\nu$ C=C <sub>anillo aromático</sub> (1578 y 1505) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (1471, 1409 y 1340) $\nu$ [C–C(O)–O] (1246) $\nu$ [–O–C–] (1120 y 1098) $\delta_{en}$ el plano C–H <sub>anillo aromático</sub> (1018 y 970) $\delta_{fuera}$ del plano C–H <sub>anillo aromático</sub> (871) $\delta_{balanceo}$ C–H (–CH <sub>2</sub> –) (847) $\delta_{aleteo}$ C–H <sub>anillo aromático</sub> (722)
	Poli(etileno) de alta densidad (HDPE) (cara interna)	$\nu_{as}$ y $\nu_{sc}$ –CH <sub>2</sub> – (2915 y 2848) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (1471 y 1462) $\delta_{balanceo}$ C–H (–CH <sub>2</sub> –) <sub>n±6</sub> (730 y 719)
Fundas JCR	Poli(etilen tereftalato) (PET) (Cara externa)	$\nu_{as}$ y $\nu_s$ –CH <sub>2</sub> – (2965, 2958, 2920, 2908 y 2852) $\nu$ C=O <sub>éster</sub> (1713) $\nu$ C=C <sub>anillo aromático</sub> (1578 y 1505) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (1471, 1409 y 1340) $\nu$ [C–C(O)–O] (1246) $\nu$ [–O–C–] (1120 y 1098) $\delta_{en}$ el plano C–H <sub>anillo aromático</sub> (1018 y 970) $\delta_{fuera}$ del plano C–H <sub>anillo aromático</sub> (871) $\delta_{balanceo}$ C–H (–CH <sub>2</sub> –) (847) $\delta_{aleteo}$ C–H <sub>anillo aromático</sub> (722)
	Poli (etilen tereftalato) (PET) (Cara interna)	$\nu_{as}$ y $\nu_s$ –CH <sub>2</sub> – (2965, 2958, 2920, 2908 y 2851) $\nu$ C=O <sub>éster</sub> (1715) $\nu$ C=C <sub>anillo aromático</sub> (1578 y 1505) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (1471, 1409 y 1340) $\nu$ [C–C(O)–O] (1247) $\nu$ [–O–C–] (1121 y 1097) $\delta_{en}$ el plano C–H <sub>anillo aromático</sub> (1018 y 970) $\delta_{fuera}$ del plano C–H <sub>anillo aromático</sub> (872) $\delta_{balanceo}$ C–H (–CH <sub>2</sub> –) (847) $\delta_{aleteo}$ C–H <sub>anillo aromático</sub> (722)
Cartón pluma	Cartón	Celulosa
	Lignina	Vibración esqueleto aromático y $\nu$ C=O (1594) Vibración esqueleto aromático (1508)
	Calcita	$\nu_{as}$ C–O (1417) $\delta_{fuera}$ del plano C–O (874) $\delta_{en}$ el plano (711) $\nu$ C–H <sub>anillo aromático</sub> (3082, 3059 y 3025) $\nu_{as}$ y $\nu_s$ –CH <sub>2</sub> – (2920 y 2848) Sobretonos anillo aromático monosustituido (1940, 1866 y 1800) C=C <sub>anillo aromático</sub> (1601, 1583, 1492 y 1451) $\delta_{as}$ en el plano y $\delta_s$ en el plano C–H (–CH <sub>2</sub> –) (1371 y 1311) $\delta_{en}$ el plano = C–H (1181, 1154, 1068 y 1027) $\delta_{fuera}$ del plano = C–H (906, 841 y 749) $\delta_{en}$ el plano anillo aromático (695 y 537) Núcleo espumado Poli(estireno)

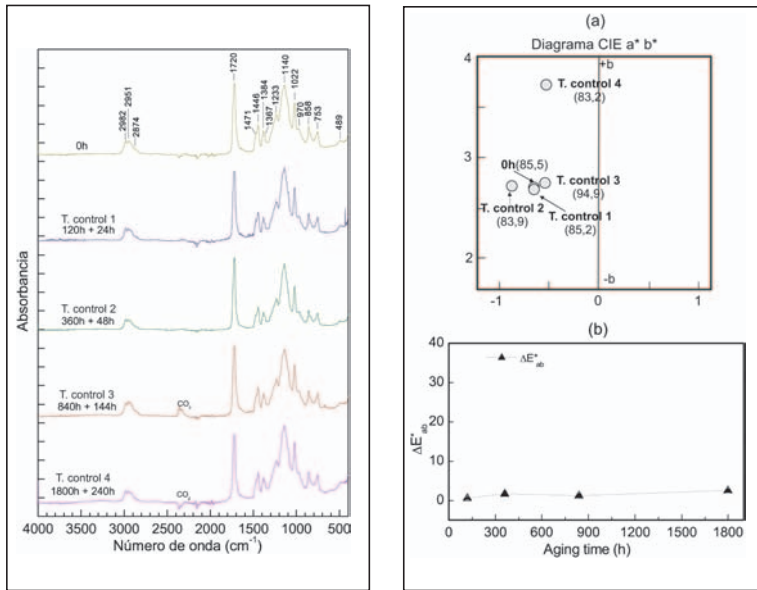


**F. 12**

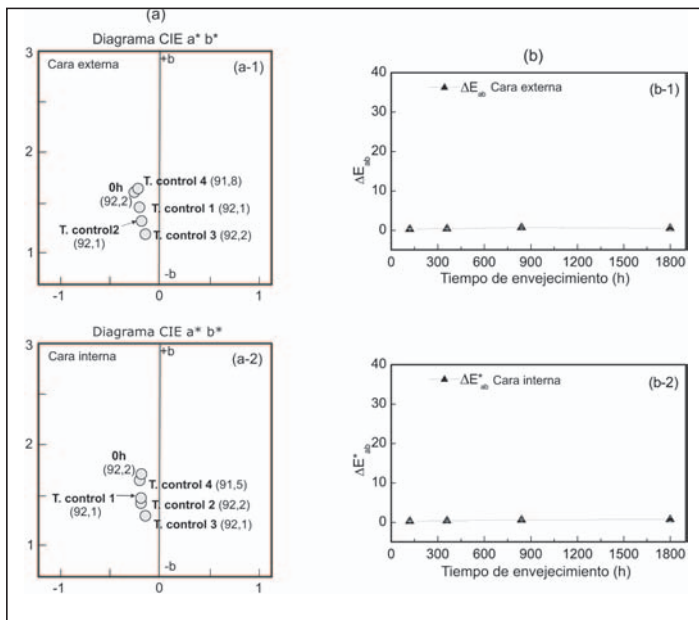
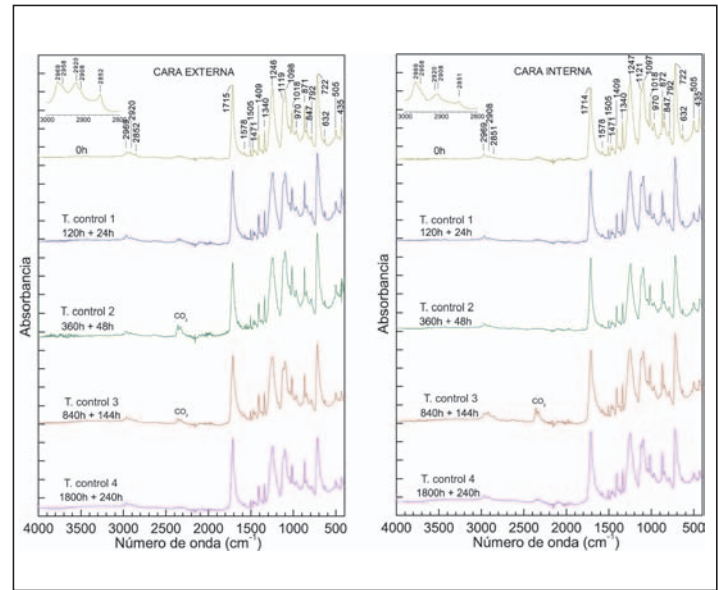
Archibond (sin soporte). Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas

**F. 13**

Archibond (sin soporte). Evolución de las características cromáticas: a) Diagrama CIEa\*b\*; b) Variación de color ( $\Delta E_{ab}^*$ ) vs. tiempo de envejecimiento

**F. 14**

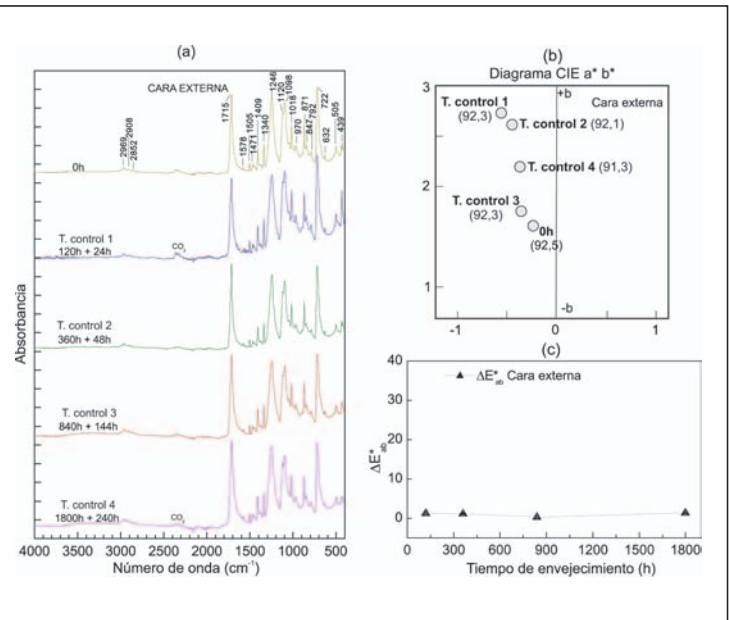
Fundas de archivo JCR. Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas

**F. 15**

Fundas de archivo JCR. Evolución de las características cromáticas: a) Diagrama CIEa\*b\*; b) Variación de color ( $\Delta E_{ab}^*$ ) vs. tiempo de envejecimiento

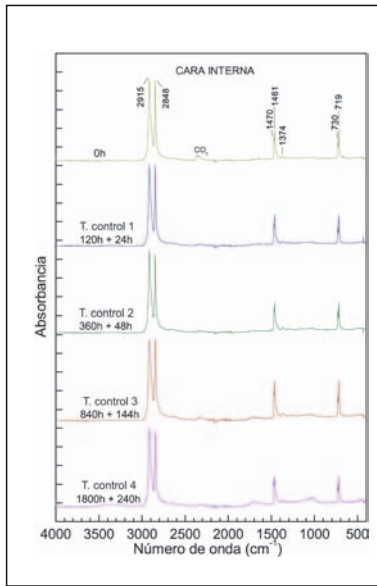
**F. 16**

Fundas de archivo SECOL.(Cara externa): a) Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas; b) Diagrama CIEa\*b\*; c) Variación de color ( $\Delta E_{ab}^*$ ) vs. tiempo de envejecimiento

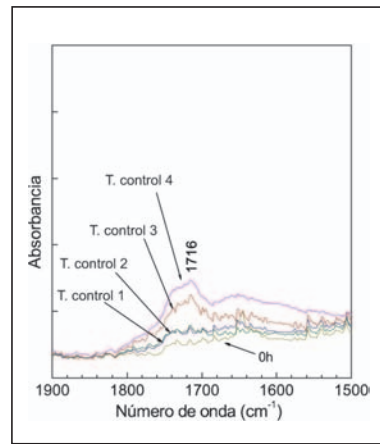


**F. 17**

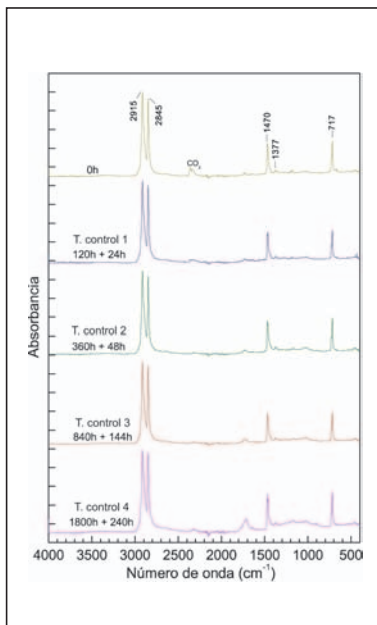
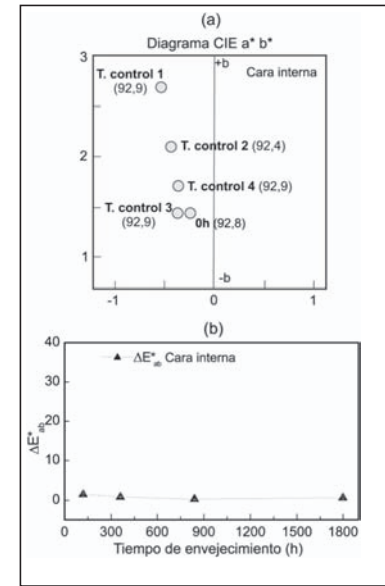
Fundas de archivo SECOL (cara interna)  
Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y  
muestras envejecidas

**F. 18**

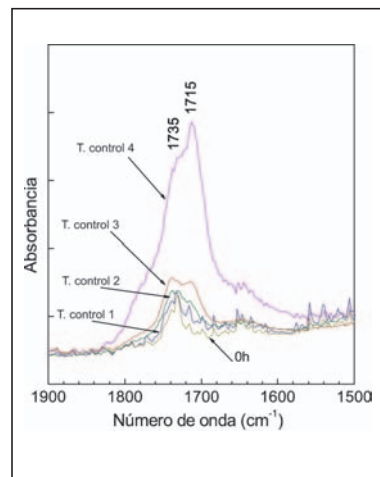
Fundas de archivo SECOL (cara interna).  
Espectros FTIR-ATR. Detalle del intervalo  
de número de onda correspondiente al grupo  
carbonilo (C=O): muestra patrón  
y muestras envejecidas

**F. 19**

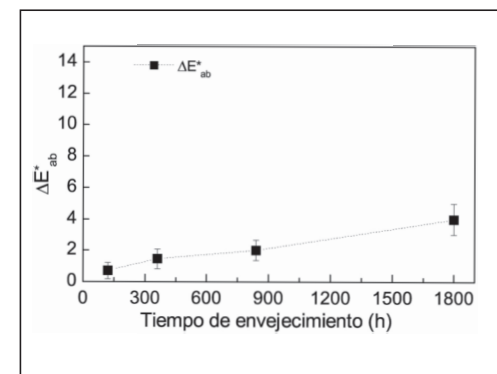
Fundas de archivo SECOL  
(cara interna). Evolución de  
las características cromáticas:  
a) Diagrama CIE a\* b\*;  
b) Variación de color ( $\Delta E_{ab}^*$ )  
vs. tiempo de envejecimiento

**F. 21**

Cell-Aire®. Espectros FTIR-ATR. Detalle  
del intervalo de número de onda  
correspondiente al grupo carbonilo (C=O):  
muestra patrón y muestras envejecidas

**F. 22**

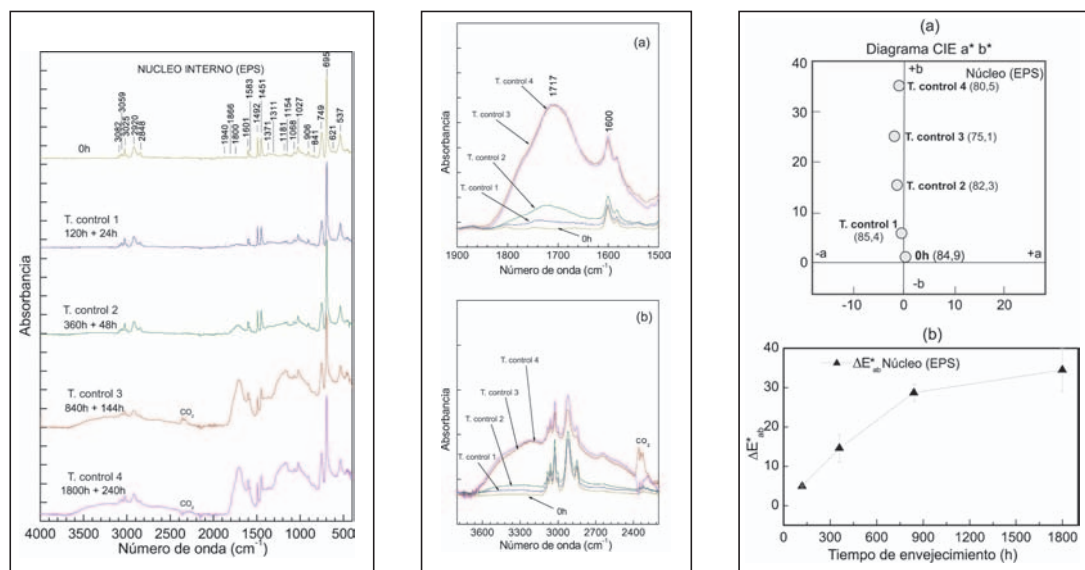
Fundas de archivo SECOL  
(cara interna). Variación  
de color ( $\Delta E_{ab}^*$ ) vs. tiempo de  
envejecimiento

**F. 20**

Cell-Aire®. Espectros FTIR-ATR:  
muestra patrón y muestras envejecidas

**F. 23**  
Cartón pluma (núcleo espumado).  
Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas

**F. 24**  
Cartón pluma (núcleo espumado). Espectros FTIR-ATR.  
Muestra patrón y muestras envejecidas. Detalle de intervalos  
de número de onda: a) grupo carbonilo (C=O); b) grupos  
hidroxilo



químicos que resultan evidentes desde los primeros ciclos de envejecimiento [F. 23]; los más significativos aparecen en el rango de número de onda correspondiente al grupo carbonilo (C=O) (1800-1640cm<sup>-1</sup>) [F. 24a] y al grupo hidroxilo (-OH) (3600-3100cm<sup>-1</sup>) [F. 24b]. También se aprecian modificaciones importantes en la zona de la huella dactilar (1300-900cm<sup>-1</sup>). Estos cambios químicos van acompañados de un apreciable amarilleamiento y degradación mecánica que se pone de manifiesto en forma de pulverulencia [F. 25 y 26].

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la conocida inestabilidad del poli(estireno) frente a la acción de la luz. Bajo los efectos combinados de la radiación lumínica y el oxígeno, este polímero experimenta fotooxidación. Según la bibliografía, los productos formados son hidroperóxidos (-OOH) inestables que evolucionan a otros productos de oxidación, entre los que destacan cetonas (especialmente cetonas alifáticas). La formación de éstas va asociada a la aparición de una banda de absorción *ca.* 1720 cm<sup>-1</sup>, cuya intensidad aumenta con el tiempo de envejecimiento [26] y, además, está relacionada con el amarilleamiento de este material [27]. Por tanto, nuestros resultados son coincidentes con el mecanismo propuesto.

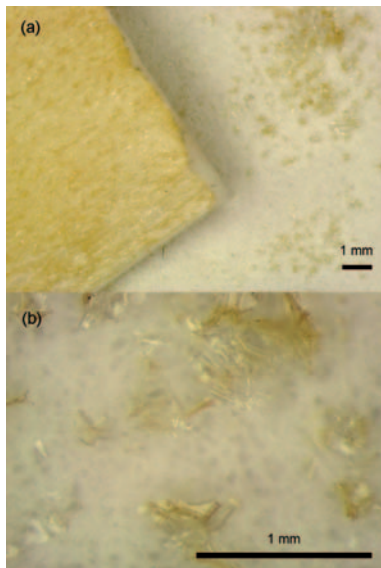
Respecto al cartón externo, como ya se ha indicado, en el espectro FTIR-ATR de esta capa se han identificado las bandas características de la celulosa y de la calcita (CaCO<sub>3</sub>). Sin embargo, también presenta bandas que pueden ser asignadas a la lignina (1594 y 1508 cm<sup>-1</sup>) [F. 27 y Tabla 05]. Su presencia es responsable del amarilleamiento en este cartón, este efecto es apreciable en el primer ciclo de envejecimiento, aunque luego no se intensifica en los ciclos posteriores [F. 28]. Respecto a estos resultados, es bien conocido el amarilleamiento experimentado por el papel que contiene lignina, especialmente cuando es sometido a la acción de la luz. En la imagen de la [F. 29], se pone de manifiesto la heterogeneidad del cartón estudiado, en cuya superficie se aprecian fibras que han experimentado un impor-

[26]  
Geuskens *et al.*, 1978.

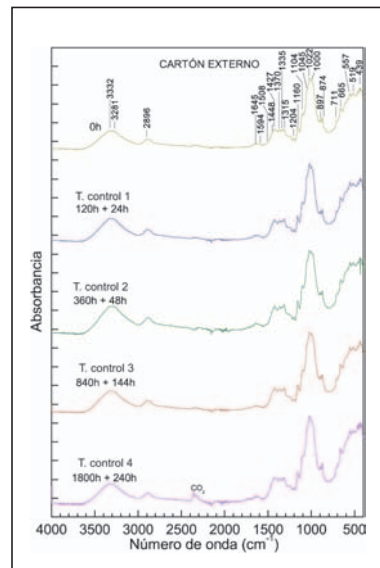
[27]  
Chércoles *et al.* 2010.

**F. 26**

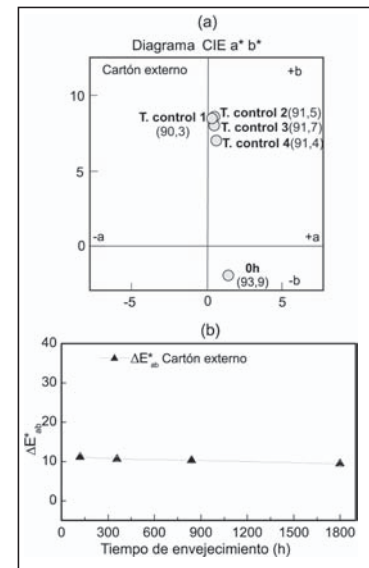
Cartón pluma (núcleo espumado). Imagen con microscopio estereoscópico: a) Aspecto del núcleo espumado después del envejecimiento lumínico (amarilleamiento de la cara expuesta y pulverulencia); b) Detalle de la pulverulencia (celdas fragmentadas y amarillentas)

**F. 27**

Cartón pluma (lámina externa). Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas

**F. 28**

Cartón pluma (lámina externa). Evolución de las características cromáticas: a) Diagrama CIEa\*b\*; b) Variación de color ( $\Delta E_{ab}^*$ ) vs. tiempo de envejecimiento



tante amarilleamiento como consecuencia de su exposición a la radiación lumínica. Hay que señalar que en la variedad de cartón pluma cuya lámina externa está constituida por papel de celulosa pura (sin lignina), los ensayos de envejecimiento realizados con radiación UV no han provocado modificaciones apreciables de sus características iniciales [28].

[28]

San Andrés *et al.*, 2010.

## CONCLUSIONES

Mediante la metodología aplicada se ha podido establecer la relación existente entre la composición química de los materiales investigados y su comportamiento en las condiciones de envejecimiento acelerado ensayadas (envejecimiento por radiación lumínica).

Algunos materiales han resultado estables; este es el caso del *Archibond* (sin soporte), un poli(acrilato de metilo-metacrilato de etilo) y la funda de archivo de JCR, un poli(etilen tereftalato). Sin embargo, otros han experimentado notables modificaciones en su composición original, promovidas por procesos de fotooxidación. Este es el caso del poli(estireno) (núcleo de EPS cartón pluma) y del poli(etileno) de baja densidad (*Cell-Aire*<sup>®</sup>). Ambos polímeros presentan en su estructura carbonos terciarios, que son puntos reactivos por los que se producen fácilmente procesos de oxidación. Estos procesos dan lugar a la aparición de grupos cromóforos, especialmente grupos carbonilo (C=O), responsables del amarilleamiento del polímero. Este proceso es muy acusado en el poli(estireno) espumado y va acompañado de su degradación mecánica (pulverulencia).

En los materiales compuestos multicapa, el comportamiento observado depende de la composición de cada capa. La cara externa de las fundas de archivo SECOL constituida por poli(etilen terefta-

**F. 29**

Cartón pluma envejecido (capa externa). Imagen con microscopio estereoscópico. Detalle de las fibras de papel. Algunas presentan un marcado amarilleamiento

lato) resulta estable; asimismo, la cara interna, constituida por poli(etileno) de alta densidad, experimenta una leve fotooxidación que apenas afecta sus valores cromáticos iniciales.

El estudio comparativo de los resultados correspondientes al *Cell-Aire*<sup>®</sup>, poli(etileno) de baja densidad (LDPE), y a la cara interna de las fundas SECOL, poli(etileno) de alta densidad (HDPE), pone de manifiesto la diferencia de comportamiento de este polímero, según se trate de alta o baja densidad (siendo más estable el primero).

La presencia de lignina en la lámina o cartulina externa del cartón pluma provoca un apreciable amarilleamiento por efecto de la radiación lumínica.

Como última conclusión, hay que señalar que es necesario identificar la naturaleza química de los materiales utilizados en la conservación de objetos patrimoniales. Su comportamiento en el proceso de envejecimiento depende de ésta y de las condiciones a las que van a estar sometidos en el transcurso de su vida útil.



## AGRADECIMIENTOS

Proyecto 252/2008 financiado por la DGBBAA y el Ministerio de Cultura. Proyecto CTQ2010-20831 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Proyecto BSCH-UCM (GR58/08). Los autores agradecen la ayuda prestada por los conservadores y restauradores del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE).

El suministro de material de conservación procede de:

- SECOL: Fabricante británico de materiales de archivo fabricados en poliéster y utilizados para el almacenamiento y exposición ([www.secol.co.uk/](http://www.secol.co.uk/))
- JCR: Suministrador español de materiales de conservación (calidad de archivo) ([www.jcr1.com/prodle.html](http://www.jcr1.com/prodle.html))
- La Riva: Suministrador español de papeles especiales, cartulinas, materiales pictóricos, entre otros (<http://www.lariva.com/>)
- Sealed Air: Fabricante americano de materiales de protección (empaquetado), por ejemplo, Cell-Aire<sup>®</sup> ([www.sealedair.com](http://www.sealedair.com)).



## BIBLIOGRAFÍA

- ALLEN, N.S.; EDGE, M. y HORIE, C.V.(Ed). *Polymers in Conservation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992.
- AREIZAGA, J.; CORTÁZAR, M.M.; ELORZA, J.M. e ITUIN, J.J. *Polímeros*. Madrid: Síntesis, 2002.
- BILMEYER, W. *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona: Reverté, 1978.
- BROMMELLE N.S.; PYE E.; SMITH P. y THOMSON, G. (eds.) *Adhesives and Consolidants*. Londres: International Institute for Conservation (IIC), 1984.
- BRYDSON, J.A. *Plastics Materials*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1989.
- CAPPITELI, F.; SHASHOUA, Y. y VASSALLO, E. (ed), "Macromolecules in Cultural Heritage", *Macromolecular Symposia*, 238 (1), 2006, pp. 1-104.
- CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M. y GÓMEZ, M. "Analytical Characterization of Polymers Used in Conservation". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 2009, pp. 2081-2096.
- CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M. y GÓMEZ, M. "Compositional Variations of Polymers Used in Conservation. Study by ATR-FTIR Spectroscopy of Changes Promoted by UV Radiation". Book of Abstracts *IRUG9 (9th Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group)*, Buenos Aires (3-6 March), 2010, p. 82.
- CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M. y GÓMEZ, M. "Compositional Variations of Some Polymers Used in Conservation. Study by ATR-FTIR Spectroscopy of Changes Promoted by Radiation", *e-Preservation Science*, 2010, (enviado para su aceptación).
- EATON, L. y MEREDITH, C. (Ed). Preprints of the Contribution to the *Modern Organic Materials*, Edinburgh, 14 - 15 April, Scottish Society for Conservation & Restoration, 1988.
- GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; DE LA ROJA, J.M. y SAN ANDRÉS, M. "Procesos y efectos de la degradación del PVC plastificado". En: *9ª Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo*. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 2009, pp. 47-59
- GRATTAN, D. (Ed). *Saving the Twentieth Century: the Conservation of Modern Materials. Proceedings of a Conference Symposium '91*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993.
- GEUSKENS, G.; BAEYENS-VOLANT, D.; DELAUNOIS, G.; LU-VINH, Q.; PIRET, W. y DAVID, C. "Photo-Oxidation of Polymers-I. A Quantitative Study of the Chemical Reactions Resulting from Irradiation of Polystyrene at 253.7nm in the Presence of Oxygene". *European Polymer Journal*, nº 14, 1978, pp. 291-297.
- GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M. y AKCELROD, L. "Degradation Profile of Polyethylene after Artificial Accelerated Weathering" En: *Polymer Degradation and Stability*, nº 79, 2003, pp. 385 - 397.
- HAUPT V.P. *Produits synthétiques pour la conservation et la restauration des oeuvres d'art*. Berna: SCR, 1985.
- HORIE, C.V. *Materials for Conservation, Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.
- HORTA SUBYAGA, A. *Macromoléculas*. Vol. 2. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1991.
- KENEGHAN, B. y EGAN, L. *Plastics. Looking at the Future and Learning from the Past*. Londres: Archetype Publications, 2008.



- MCNEILL, I.C. "Fundamental Aspects of Polymer Degradation". En: Allen, N.S.; Edge, M.; Horie, C.V. (eds.): *Polymers in Conservation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, pp. 14-31.
- MILLS, J. y WHITE, R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.
- NICHOLSON, J.W. *The Chemistry of Polymers*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991.
- RUBIO ENCINAS, M.J. y MORAGUES TERRADES, A. *Descriptiva de Polímeros Sintéticos*, Madrid: ETS. Ingenieros de Caminos, 1990.
- SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R.; GÓMEZ, M. y DE LA ROJA, J.M. "Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de obras de arte y bienes culturales. Caracterización por espectroscopia FTIR-ATR". En: *10ª Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo*. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 2010, pp. 33-51.
- SAN ANDRÉS, M.; J.M. DE LA ROJA, J. M.; CHÉRCOLES, R.; GÓMEZ, M. y BAONZA, V.G. "Envejecimiento con radiación UV de un cartón pluma neutro. Estudio de su evolución cromática y composición", *Proceedings IX Congreso Nacional del Color, Sociedad Española de Óptica*. Alicante, (29 Junio - 2 Julio), 2010, pp. 388 - 391.
- SAN ANDRÉS, M.; J.M. DE LA ROJA, J. M.; CHÉRCOLES, R.; GÓMEZ, M. y BAONZA, V.G. "Envejecimiento con radiación UV de un cartón pluma neutro. Estudio de su evolución cromática y composición", *Óptica Pura y Aplicada* (2010) (enviado para su aceptación).
- SAN ANDRÉS, M. y DE LA VIÑA, S. *Fundamentos de Química y Física para la Conservación y Restauración*. Madrid: Síntesis, 2004.
- SHASHOUA, Y. *Inhibiting the Deterioration of Plastized Poly(vinyl chloride). A Museum Perspective*. Ph.D. Thesis, Danish Polymer Center, Technical University of Denmark, 2001.
- SHASHOUA, Y. *Conservation of Plastics. Materials Science, Degradation and Preservation*. Londres: Butterworth-Heinemann, 2008.
- SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*. Los Ángeles: Wiley, 2001.
- VAN OOSTEN, T.; SHASHOUA, Y. y WAENTING, F. (Ed.) *Plastics in Art. History, Technology and Preservation*. Múnich: Siegl, 2002.





## CURRÍCULUM VITAE

---

### MARGARITA SAN ANDRÉS

Profesora Titular del Departamento Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes (Universidad Complutense de Madrid). Doctora en Ciencias Químicas y responsable del Grupo de Investigación "Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio" (Grupo 930420).

### RUTH CHÉRCOLES

Profesora del Departamento de Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes (Universidad Complutense de Madrid). Licenciada en CC Químicas y miembro del Grupo de Investigación "Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio" (Grupo 930420). Investigadora del área de investigación del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE).

### MARISA GÓMEZ

Licenciada en CC Químicas y Diplomada en Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Conservadora científica del área de investigación del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE).

### JOSÉ MANUEL DE LA ROJA

Colaborador Honorífico del Departamento Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes (Universidad Complutense de Madrid). Doctor en Bellas Artes (especialidad Restauración) y miembro del Grupo de Investigación "Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio" (Grupo 930420).

