



CAMPUS UNIVERSITARIO DE LUGO
FACULDADE DE CIENCIAS
Departamento de Física Aplicada
Departamento de Enxeñería Química

Estudios de absorción en guantes de protección de uso sanitario



Santiago Díaz de Freijo López
TESIS DOCTORAL
Lugo, 2011



CAMPUS UNIVERSITARIO DE LUGO
FACULTADE DE CIENCIAS
Departamento de Física Aplicada
Departamento de Enxeñería Química

FRANCISCO FRAGA LÓPEZ y EUGENIO A. RODRÍGUEZ NÚÑEZ, profesores del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela,

JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ AGEITOS, profesor del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Santiago de Compostela,

AUTORIZAN:

a D. SANTIAGO DÍAZ DE FREIJO LÓPEZ, licenciado en Medicina, a presentar la memoria de la Tesis Doctoral titulada *Estudios de absorción en guantes de protección de uso sanitario*, que ha sido realizada bajo su dirección en la Facultad de Ciencias del campus universitario de Lugo, para optar al grado de Doctor en Medicina.

Lugo, 14 de Abril de 2011

Fdo.: Dr. Francisco Fraga López

Fdo.: Dr. Eugenio A. Rodríguez Núñez

Fdo.: Dr. José Manuel Martínez Ageitos

a mi familia

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer la realización de este trabajo de investigación:

En primer lugar a sus directores, Dr. Francisco Fraga López, Dr. Eugenio Rodríguez Núñez y Dr. José Manuel Martínez Ageitos, por haberme dado la posibilidad de trabajar en su grupo de investigación. Su interés y esfuerzo por ayudarme y asesorarme han hecho posible que el trabajo se haya realizado satisfactoriamente.

A mi gran amigo Carlos Quintas por su apoyo constante en todas las adversidades, y por sus constantes muestras de amistad.

A mis compañeras de laboratorio Erika y Beatriz por su inestimable colaboración.

A Javier Miragaya por haberme introducido con exquisita amabilidad en el mundo del laboratorio.

INDICE

1. <u>ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</u>	1
1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	5
2. <u>INTRODUCCIÓN</u>	7
2.1. MATERIALES POLIMÉRICOS.....	7
2.1.1. Clasificación de los Materiales Poliméricos.....	8
2.1.2. Guantes de Protección.....	13
2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	22
2.2.1. Técnicas de Análisis Térmico.....	22
2.2.1.1. Calorimetría.....	23
2.2.1.2. Termogravimetría.....	33
2.2.1.2.1. Mecanismos de reacción del estado sólido.....	38
2.2.1.2.2. Predicción del tiempo de vida media.....	47
2.2.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible.....	49
2.2.3. Técnicas de Microscopía.....	54
2.2.3.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	54
2.2.3.2. Microscopio Confocal.....	57
2.2.3.3. Análisis de muestras de Microscopía.....	59
2.3. ABSORCIÓN DE AGUA.....	61
2.3.1. Modos de absorción de agua.....	61
2.3.2. Difusión de agua en el Sistema Polimérico.....	62
3. <u>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	65
3.1. MATERIALES EMPLEADOS.....	65
3.1.1. Guantes de protección.....	65
3.1.2. Sudor artificial.....	68
3.1.3. Preparación de la disolución de azul de metileno.....	68
3.2. EQUIPOS UTILIZADOS.....	69
3.2.1. Estudios de Absorción.....	69
3.2.2. Calorímetro diferencial de barrido.....	69

3.2.3. Analizador termogravimétrico.....	70
3.2.4. Espectrómetro de absorción ultravioleta visible.....	71
3.2.5. Microscopio electrónico de barrido.....	72
3.2.6. Microscopio confocal.....	72
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	74
3.3.1. Estudios de absorción.....	74
3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido.....	74
3.3.3. Termogravimetría.....	75
3.3.4. Espectrofotometría ultravioleta visible.....	78
3.3.5. Estudios de imagen: Microscopio Electrónico de Barrido y Microscopio Confocal.....	79
4. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>.....	80
4.1. ESTUDIO GRAVIMÉTRICO: DIFUSIÓN DEL AGUA EN EL SISTEMA	80
4.1.1. Masa de Saturación.....	86
4.1.2. Coeficiente de Difusión.....	87
4.2. EFECTO DEL AGUA SOBRE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y LA TEMPERATURA DE FUSIÓN.....	95
4.2.1. Efectos de la inmersión sobre la Temperatura de transición Vítrea.....	97
4.2.2. Efectos de la inmersión sobre el Punto de Fusión.....	105
4.3. ANÁLISIS DE TERMODEGRADACIÓN Y SU CINÉTICA.....	107
4.3.1. Elección de los tiempos de inmersión y de los materiales a Estudiar...	107
4.3.2. Determinación de la Energía de Activación y del mecanismo de Termodegradación.....	108
4.3.2.1 Determinación de la Energía de Activación mediante los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa.....	115
4.3.2.2 Determinación de la Energía de Activación mediante el método de Coats-Redfern.....	124
4.3.2.3 Determinación de la Energía de Activación mediante los métodos de Van Krevelen y Horowitz-Metzger.....	128
4.4. ANÁLISIS DE LA VIDA MEDIA Y DE LA PERDIDA DE MASA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.....	135
4.4.1. Análisis de la vida Media.....	135
4.4.2. Pérdida de Masa en función de la Temperatura.....	144
4.5. ANÁLISIS DE LA PERMEABILIDAD.....	150

4.6. ESTUDIOS DE MICROSCOPIA.....	155
4.6.1. Elección de los tiempos de inmersión.....	155
4.6.2. Análisis mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	157
4.6.3. análisis mediante Microscopio Confocal.....	162
5. <u>CONCLUSIONES</u>.....	169
6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>.....	173
7. <u>NORMATIVA Y LEGISLACIÓN</u>.....	176
8. <u>ANEXOS</u>.....	177

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivos

Dentro de los objetivos del presente trabajo se encuentran los siguientes:

1. Estudiar mediante gravimetría la absorción a 37 °C de sudor artificial y agua destilada, en diversos tipos de guantes de protección sanitaria, fabricados con los polímeros Nitrilo, Vinilo, Neopreno, Látex para exploración y Látex quirúrgico.
Comprobar para estos sistemas poliméricos:
 - a. Que la absorción de agua por parte del sistema polimérico sigue un comportamiento similar a la ley de Fick, para lo cuál se ha estudiado el aumento de peso del sistema, mediante un método gravimétrico.
 - b. Que la absorción de agua absorbida provoca una plastificación de la red tridimensional de los polímeros, hecho que se ve reflejado en una disminución de la temperatura de transición vítrea.
 - c. Que la exposición del material polimérico a sudor artificial provoca un efecto similar a su exposición al agua.
2. Comprobar el efecto del agua y el sudor sobre los diferentes tipos de guantes, tras ser sometidos a ambos tipos de inmersión, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido.
3. Calcular la temperatura a partir de la cual los polímeros se termodegradan mediante el Analizador Termogravimétrico TG-50.
4. Estudiar las cinéticas de termodegradación para los distintos tipos de guantes de protección después de la inmersión en sudor, usando diferentes métodos cinéticos en condiciones no isothermas. Las variables utilizadas son temperaturas, velocidades de calentamiento y conversiones. Asimismo comprobaremos si el tiempo de inmersión en sudor es un parámetro determinante en el comportamiento de descomposición del material.
5. Conocer cual es el mecanismo de reacción en estado sólido al que más se ajusta el proceso de descomposición de nuestro material polimérico haciendo uso de los diferentes métodos cinéticos (Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern, Van Krevelen y Horowitz-Metzger).

6. Obtener el tiempo de vida media de dichos materiales para distintas temperaturas a partir de las curvas termogravimétricas obtenidas para los diferentes tipos de guantes a las distintas velocidades de calentamiento. El tiempo de vida media de un material se puede calcular a partir de los datos obtenidos experimentalmente o teniendo también en cuenta el mecanismo de termodegradación.
7. Determinar la permeabilidad de los diferentes polímeros mediante técnicas de Espectrofotometría-UV, comprobando la difusión de un indicador a través del guante.
8. Observar por medio de imágenes realizadas con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y el Microscopio Confocal Bio-Rad las modificaciones estructurales que sufre el polímero a la exposición de sudor artificial.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.

Los polímeros naturales, como son la lana, la seda, la celulosa, etc., se han empleado profusamente y han tenido mucha importancia a lo largo de la historia. Era lo que se conocía, hasta que a lo largo del siglo XIX fueron apareciendo los polímeros sintéticos.

Los primeros polímeros que se sintetizaron se obtuvieron a partir de transformaciones de polímeros naturales. Así, el inventor estadounidense Charles Goodyear (1800-1860) realizó en 1839 la primera vulcanización del caucho calentándolo con azufre.

El nitrato de celulosa lo sintetizó en el año 1846 el químico alemán Christian F. Schönbein (1799-1868), y en 1868 el americano John W. Hyatt (1837-1920) sintetizó el celuloide a partir de nitrato de celulosa y alcanfor. Este material revolucionó en esa época el campo de la fotografía, abriendo el camino al nacimiento del cine.

El primer polímero totalmente sintético se obtuvo en 1909, cuando el químico estadounidense de origen belga Leo H. Baekeland (1863-1944) sintetizó la baquelita a partir de formaldehído y fenol. Fue la primera de una serie de resinas sintéticas termoestables que revolucionaron la economía moderna y al vida tecnológica, iniciando la era del plástico.

Otros polímeros de gran importancia se sintetizaron por primera vez en años posteriores. Es el caso del poliestireno (PS), polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno, que se sintetizó en el año 1911, y cuya primera producción industrial fue realizada en Alemania en 1930. Las condiciones para producir el cloruro de polivinilo (PVC), otro polímero termoplástico que resulta de la polimerización del cloruro de vinilo, y uno de los materiales plásticos más interesantes en la actualidad, no quedaron definidas hasta el 1912.

Han sido muy importantes las contribuciones del químico alemán Hermann Staudinger (1881-1965), premio Nobel de Química 1953, que comenzó sus investigaciones estudiando los polímeros. En 1922 introdujo el término macromolécula y sentó las bases de la polimerización, y en 1926 expuso su hipótesis de que un polímero es una larga cadena de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes.

Sobre esta base, propuso las fórmulas estructurales del poliestireno y del polioximetileno tal como las conocemos actualmente, como cadenas moleculares gigantes, formadas por la asociación mediante enlace covalente de ciertos grupos atómicos llamados unidades estructurales. Este concepto estableció las bases de la Química Macromolecular, aunque hubo que esperar hasta el año 1930 para que fuese aceptado ampliamente por la comunidad científica.

El avance del mundo de los plásticos ya era imparable, y siguieron los desarrollos de nuevos polímeros, con aplicaciones de lo más diverso. Muy importantes fueron también las contribuciones del químico americano Wallace Carothers (1896-1937). Trabajando en la empresa DuPont desde 1928, desarrolló diferentes poliésteres, poliamidas, neopreno, e inventó el nylon en 1935.

La Segunda Guerra Mundial provocó un gran avance en la investigación de polímeros. Por ejemplo, fue muy importante la sustitución del caucho natural por caucho sintético.

En los años 50 el alemán Karl Ziegler (1898-1973) y el italiano Giulio Natta (1903-1979) desarrollaron los catalizadores de Ziegler-Natta, para la polimerización estereoselectiva de polialquenos terminales. Obtuvieron el Premio Nobel de Química en 1963 por sus trabajos en la tecnología de los polímeros de alta masa molecular.

Con el Premio Nobel de Química (1974) también fue galardonado el americano Paul J. Flory (1910-1985), por sus estudios sobre polímeros, que tuvieron gran importancia en la fabricación de plásticos.

La segunda mitad del siglo XX continuó con el desarrollo de nuevos métodos de obtención de polímeros, y diversas aplicaciones. Buen ejemplo de ello fueron los catalizadores metalocénicos, las fibras de alta resistencia, las estructuras complejas de polímeros, los polímeros cristales líquidos, y los polímeros conductores de electricidad, por cuyo desarrollo el estadounidense Alan J. Heeger, el neozelandés Alan G. MacDiarmid y el japonés Hideki Shirakawa, recibieron también el Premio Nobel de Química 2000.

Y no está claro hasta donde llegaremos. Siguen los estudios y desarrollos avanzados de nuevos materiales poliméricos sintéticos (plásticos), con propiedades a veces casi increíbles. Hoy en día son innumerables sus aplicaciones y ámbitos de utilización.

1.2. MATERIALES POLIMÉRICOS.

Polímero es un término genérico utilizado para describir sustancias de elevado peso molecular, que se diferencian unas de otras tanto por su estructura y composición, como por sus propiedades. La IUPAC (*Internacional Union of Pure Applied Chemistry*) es más rigurosa, y define el polímero como una sustancia formada por moléculas que se caracterizan por la repetición múltiple de una o más clases de átomos (unidades estructurales, o monómeros), unidas en una cantidad suficiente como para proporcionar un conjunto de propiedades que no varían al añadir unas pocas unidades estructurales.

Una molécula polimérica consta de un esqueleto (cadena lineal o ramificada, o una estructura de red) rodeado de átomos periféricos. La longitud de la cadena depende del número de unidades de repetición que contiene, valor que se conoce como grado de polimerización.⁸ Las dos características fundamentales de estos materiales son su estructura química y su modelo de distribuciones moleculares, que determinan algunas de sus propiedades, tales como las fuerzas de cohesión, la densidad de empaquetamiento y la movilidad molecular. De forma indirecta controlan tanto su morfología como sus fenómenos de relajación, o lo que es lo mismo, el comportamiento completo del polímero.

Por lo tanto, los polímeros tienen un peso molecular elevado. Puede variar desde 1104 a 2104 g/mol, en los considerados de bajo peso molecular, hasta 20000-30000 g/mol en los de alto peso molecular, que forman enormes cadenas diferentes.

Lo que más distingue a los polímeros de otros materiales constituidos por moléculas de tamaño normal, son sus propiedades mecánicas y su resistencia a la penetración y la permeación. Esto es debido en gran parte a las fuertes atracciones entre las grandes cadenas poliméricas, lo que da lugar a una estructura fuerte y resistente. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero, y pueden ser de varias clases:

Fuerzas de Van der Waals. También llamadas fuerzas de dispersión, presentes en las moléculas de muy baja polaridad, generalmente hidrocarburos. Estas fuerzas provienen de dipolos transitorios: como resultado de los movimientos de electrones, en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en otra región aparece una carga positiva equivalente. Así se forman dipolos no-permanentes. Estos dipolos producen atracciones electroestáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas,

las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes, como en el caso del polietileno.

Fuerzas de atracción. Debidas a dipolos permanentes, como en el caso de los poliésteres. Estas atracciones son mucho más potentes y a ellas se debe la gran resistencia tensil de las fibras de los poliésteres.

Enlaces de hidrógeno. Como en las poliamidas (nylon). Estas interacciones son tan fuertes, que una fibra obtenida con estas poliamidas tiene resistencia tensil mayor que la de una fibra de acero de igual masa.

1.2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS.

Para facilitar su estudio, y debido a su complejidad, estos materiales deben ser agrupados por categorías. Algunos de los parámetros utilizados para su clasificación son su naturaleza, su estructura y sus propiedades físicas

A) Atendiendo a su **naturaleza** se dividen en dos grandes grupos, polímeros naturales y sintéticos:

-Polímeros naturales, son los polímeros cuyos monómeros son derivados de productos de origen natural. De los más conocidos y más empleados a nivel industrial son el algodón, la seda, la lana, el caucho, etc. En los polímeros de origen biológico (naturales) se pueden identificar los residuos de los monómeros, que quedan unidos entre sí formando estructuras moleculares variadas: lineales, ramificadas o reticuladas.

Los mecanismos de las reacciones bioquímicas que dan lugar a este tipo de materiales son muy complejos y su conocimiento es muy incompleto y reciente. Sin embargo, la tecnología química ha permitido desde hace muchos años modificar las estructuras moleculares de estos materiales para su mejor aprovechamiento.

-Polímeros sintéticos. La investigación fisicoquímica ha permitido sintetizar polímeros mediante reacciones de polimerización de compuestos químicos, lo que ha resultado de gran utilidad para poder sustituir en ocasiones a los polímeros naturales. Suelen poseer propiedades interesantes, como es el caso de los que tienen elevada resistencia mecánica a la elongación, así como a ser atacados por una gran variedad de ácidos, bases y agentes atmosféricos. Todo ello contribuye a que tengan muchas aplicaciones cotidianas e industriales.

B) Atendiendo a su **estructura**, se diferencian dos grandes grupos (figura 1):

Por un lado están los originados a partir de cadenas independientes, como son los polímeros lineales y los ramificados. Por otro lado están los polímeros entrecruzados, que forman redes tridimensionales como resultado del entrecruzamiento de cadenas lineales mediante enlaces covalentes.

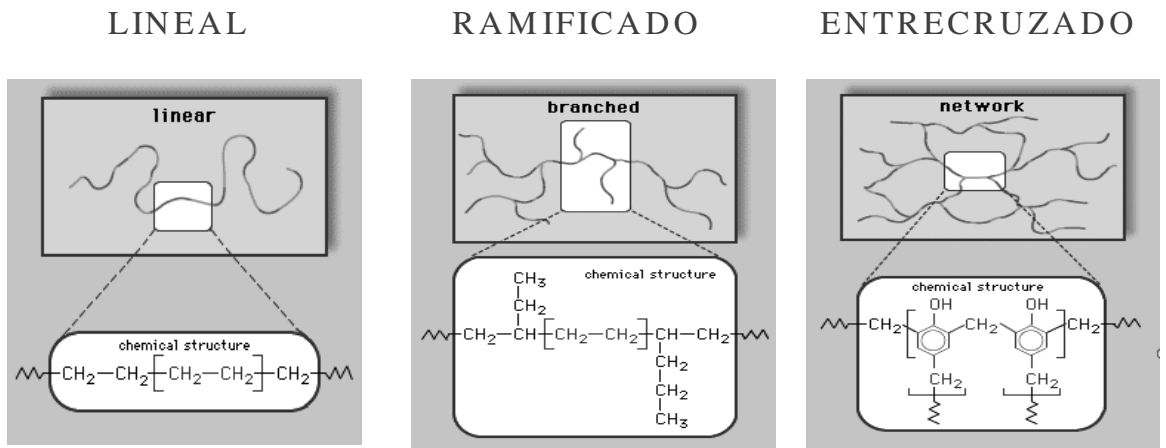


Figura 1. Clasificación de los polímeros según su estructura

C) Atendiendo a sus **propiedades físicas**, los polímeros se clasifican en termoplásticos, termoestables y elastómeros, siendo su principal diferencia la reticulación o no de su estructura molecular. Los termoplásticos tienen una estructura lineal, mientras que los termoestables y los elastómeros tienen estructura reticulada, aunque estos últimos en menor grado que los termoestables (figura 2).⁴ Todo ello da lugar a que tengan un comportamiento diferente frente al calor.

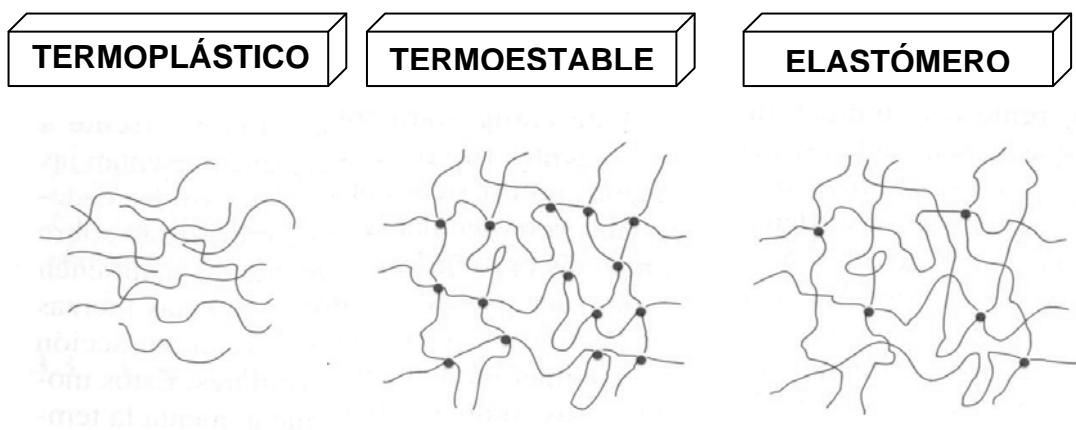


Figura 2. Clasificación de los polímeros según sus propiedades físicas

Termoplásticos.

Su nombre procede de las palabras griegas “*termos*” que significa (caliente) y “*plastikos*” que significa (moldeable). La estructura molecular que presentan es principalmente lineal, con o sin ramificaciones, y las moléculas están entrelazadas unas con otras mediante enlaces débiles, sin reticularse.

A temperatura ambiente son plásticos y deformables. Al calentarlos son capaces de fluir como un líquido viscoso. Al enfriar suficiente se solidifican y endurecen de nuevo. Es un proceso reversible que se puede repetir varias veces. Como además suelen ser maleables y moldeables, supone una gran ventaja, porque se pueden reciclar piezas construidas con esos materiales, formando otras nuevas. Pertenecen a este grupo el polietileno, el poliestireno, etc.

Termoestables.

El término *termoestable* se aplica a materiales con estructura reticulada que, una vez calentados, evolucionan irreversiblemente. No funden por efecto del calor, y al ser calentados prefieren arder. Por esto se les conoce a veces también como termorresistentes o duroplásticos. Por lo tanto, no pueden ser refundidos ni reprocesados. Son de este grupo las resinas epoxi, la melamina, los poliésteres insaturados, etc.).

Estos polímeros tienen en general mayor resistencia mecánica (dureza y rigidez) y química que los termoplásticos, pero son más frágiles, resistiendo peor los impactos. Pueden combinarse con distintos compuestos que aumentan sus propiedades eléctricas y mecánicas,⁹ lo que amplía su campo de aplicación.

Su comportamiento se debe a la existencia de reticulaciones entre las cadenas moleculares, que se producen en sus reacciones de curado. Se favorece este proceso aumentando la temperatura, dando lugar a una red tridimensional.

La importancia industrial de materiales termoestables ha crecido enormemente en los últimos años, precisamente debido a las propiedades que presentan. Destacar su:

- Buena resistencia mecánica
- Buena resistencia a los agentes químicos
- Bajo peso específico.
- Baja constante dieléctrica.
- Facilidad de transformación y manufactura de productos terminados.

- No se desprenden gases durante su endurecimiento.
- El material no se contrae una vez terminado el proceso de curado.
- Tienen una elevada adhesión.

La escasez creciente de productos de origen natural para determinadas aplicaciones, su posible uso a temperatura ambiente o algo más elevada, y el hecho de que sus costes totales de producción sean inferiores a los de otros materiales, da lugar a que las áreas de aplicación de los polímeros sean muy variadas. Entre ellas, podemos indicar:

Construcción: moldes, tubos y accesorios, pisos, contenedores, etc.

Industria: tubos, válvulas, tanques, piñones, carcasas, aislantes de cables y aparatos, tableros de circuitos eléctricos, etc.

Envasado: empaque espumado, botellas y envases, bolsas y envolturas, etc.

Transporte: componentes automotrices, de aviones, misiles y cohetes, tanques de combustible, etc.

Entretenimiento: instrumentos musicales, componentes de equipos de sonido, televisores, juguetes, etc.

Textil: ropa, fibras usadas en telas, etc.

Mobiliario y electrodomésticos: teléfonos, carcasas de electrodomésticos, etc.

Medicina: ortopedia, lentes y monturas, ropa, equipos de protección, instrumentos quirúrgicos desechables, etc.

Deporte: calzado deportivo, raquetas, palos de golf, cascos, componentes de bicicletas, etc.

En la figura 3 se puede apreciar que el consumo de plásticos es amplio y variado en la industria, a la vez que aumenta debido a los diferentes estudios que se realizan.

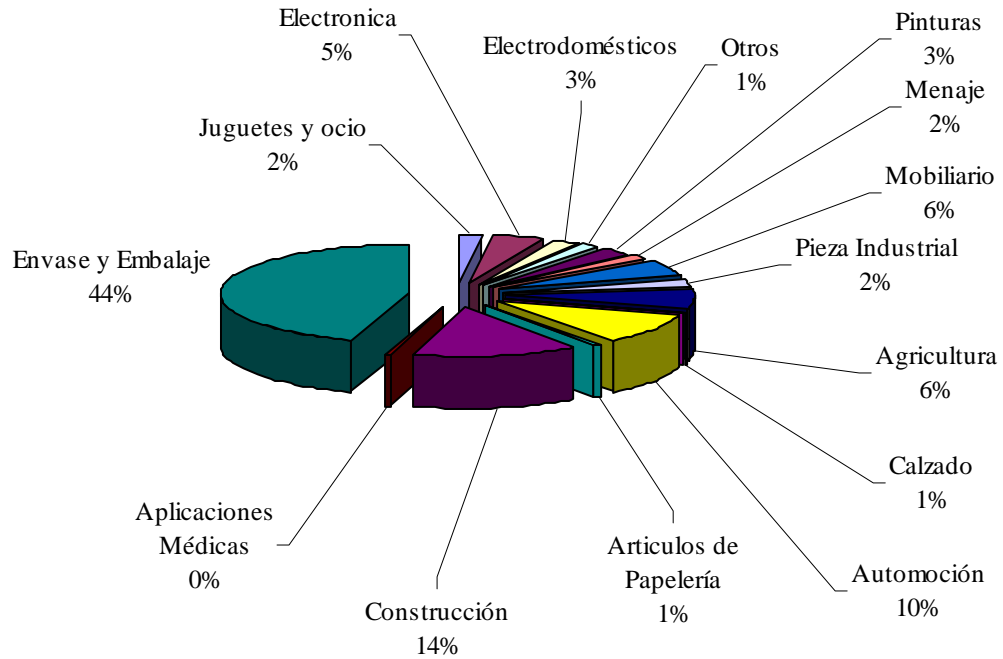


Figura 3. Consumo nacional de plásticos por sectores

CEFIQ, 2005 www.cefiq.org

Elastómeros.

Los elastómeros pueden someterse a grandes deformaciones y después recuperan parte de su estructura original debido a que están reticulados parcialmente comportándose como termoestables entrecruzados. Cuando se sobrepasa una temperatura determinada se deforman y fluyen, tal y como cabría esperar para los termoplásticos.

1.2.2. GUANTES DE PROTECCIÓN.

Según la norma UNE-EN 420 (*Guantes de protección: requisitos generales y métodos de ensayo*), un guante es un equipo de protección individual que protege la mano o una parte de ella contra los riesgos. En algunos casos puede cubrir también el antebrazo y el brazo.

TIPOS DE GUANTES

Una **primera clasificación** se realiza en función de los tipos de riesgos a proteger. En relación a los guantes fabricados con materiales poliméricos, objeto de nuestros estudios, son los riesgos de tipo químico y biológico los que adquieren mayor protagonismo.

Desde la perspectiva de la relevancia del riesgo, el R.D. 1407/1992 establece que los Equipos de Protección Individual pueden clasificarse en categorías I, II y III, en función del riesgo frente al que protejan. En las tres categorías podemos encontrar guantes de protección. En la categoría I se encuentran, por ejemplo, guantes de jardinería, guantes de protección térmica para temperaturas inferiores a los 50 °C, y guantes de protección frente a disoluciones diluidas de detergentes. Dentro de la categoría II están, entre otros, los guantes mecánicos, térmicos (hasta 100 °C), de protección frente a motosierras, frente al frío elevado, y de soldadores. En la categoría III se encuentran, por ejemplo, los guantes de protección química y biológica, de protección térmica (por encima de 100° C) y de bomberos.

Una **segunda clasificación** de las clases existentes de guantes, se determina en función del denominado "nivel de prestación". Estos niveles consisten en números que indican unas categorías o rangos de prestaciones, mediante los cuales pueden clasificarse los resultados de los ensayos contenidos en las normas técnicas destinadas a la evaluación de la conformidad de los guantes. Un nivel de prestación alto corresponde con un mayor nivel de protección. El rango de los niveles de prestación va desde 0 hasta 6. El nivel 0 implica que el resultado está por debajo del valor mínimo establecido para el riesgo dado, mientras que 4, 5 ó 6 representan el mayor valor posible y por tanto el más efectivo. Una "X", representando el resultado de un ensayo, implica que dicho guante no ha sido sometido al ensayo o que el método no es adecuado para el diseño o material del guante.

En los procedimientos de certificación de los guantes de protección es habitual aplicar la norma UNE EN 420. Los requisitos establecidos en ella son los que se van a considerar a la hora de desarrollar las características, de carácter general, que deben tener todos los guantes de protección, independientemente del riesgo específico frente al que protejan. Esta norma UNE EN 420 nunca debe usarse sola sino siempre en combinación con alguna de las normas específicas siguientes:

- UNE EN 374-12004 Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 1: Terminología y requisitos de prestaciones.
- UNE EN 374-22004 Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 2: Determinación de la resistencia a la penetración.
- UNE EN 374-32004 Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 3: Determinación de la resistencia a la permeación de productos químicos.

Por último, tendremos en cuenta una **tercera clasificación** de los guantes de protección, basada en la Norma Técnica MT-11 sobre guantes de protección frente a agresivos químicos, que clasifica los guantes en:

- Clase A: Guantes impermeables y resistentes a la acción de los agresivos ácidos (guantes tipo 1) y básicos (guantes tipo 2)
- Clase B: Guantes impermeables y resistentes a detergentes, jabones, amoníaco, etc.
- Clase C: Guantes impermeables y resistentes a disolventes orgánicos. Se subdividen en ocho tipos: resistentes a (T1)hidrocarburos alifáticos, (T2)hidrocarburos aromáticos, (T3)alcoholes, (T4)éteres, (T5)cetonas, (6)ácidos orgánicos, (T7)hidrocarburos clorados, y a (T8)ésteres.

PROTECCIÓN FRENTE A AGENTES QUÍMICOS






Entre los agentes químicos, podemos referirnos tanto a las sustancias químicas por sí mismas como a las mezclas constituyendo preparados comercializados. Tanto unas como otras son muy numerosas. En la actualidad, se estima el empleo a nivel industrial de más de 70.000 sustancias químicas, cada cual con unas propiedades fisicoquímicas y toxicológicas que determinan su peligrosidad. En la práctica, puede ocurrir, además, que la exposición no sea a una única sustancia o preparado conocido sino a varias sustancias presentes de forma simultánea, ya sea de forma intencionada o no. A veces, incluso, pueden ser sustancias que sean subproductos o productos intermedios de un determinado proceso industrial o de cualquier otra actividad con agentes químicos. La etiqueta de una sustancia o preparado químico debe contener entre toda la información para conocer sus riesgos, unos pictogramas de peligrosidad y unas frases R y S (denominadas frases de riesgo y de consejos de prudencia, respectivamente). Estas frases pueden aparecer solas o combinadas y van a describir si el efecto adverso para la salud de un producto puede ser por vía dérmica o no. En la Tabla 1 se indican aquellas frases de riesgo (R) directamente relacionadas con la piel:

Tabla 1: Riesgos relacionados con la piel derivados de la exposición a sustancias químicas

Frase R	Significado:
R21	NOCIVO EN CONTACTO CON LA PIEL
R24	TÓXICO EN CONTACTO CON LA PIEL
R27	MUY TÓXICO EN CONTACTO CON LA PIEL
R34	PROVOCA QUEMADURAS
R35	PROVOCA QUEMADURAS GRAVES
R38	IRRITA LA PIEL
R43	POSIBILIDAD DE SENSIBILIZACIÓN EN CONTACTO CON LA PIEL
R66	LA EXPOSICIÓN REPETIDA PUEDE PROVOCAR SEQUEDAD O FORMACION DE GRIETAS EN LA PIEL

En la Tabla 2 se muestran los pictogramas relativos a los riesgos químico y biológico.

Tabla 2. Pictogramas de peligrosidad relativos a los riesgos químico y biológico

DEFINICIÓN	PICTOGRAMA	OBSERVACIONES
Pictograma de protección química	<p>EN 374</p>  <p>A D F</p>	Los códigos «A», «D» y «F» designan los compuestos químicos para los cuales se ha obtenido al menos clase 2 en el ensayo de resistencia a la permeación. La norma UNE-EN 3741:2004 incluye una lista de 12 sustancias químicas (tabla 6) a las que se ha asignado una letra desde la «A» a la «L». Para que un guante sea considerado de protección química, ha de pasar el ensayo de resistencia a la permeación, con clase mínima 2, para al menos tres de los compuestos de la lista, al margen de todos los demás compuestos para los que el fabricante desee ensayar sus guantes.
Pictograma de baja resistencia química	 <p>EN 374</p>	Si no se cumple la condición anterior, pero se cumplen las condiciones de estanqueidad al agua y al aire, según los ensayos correspondientes de penetración UNE-EN 374-2:2004, podrá asignarse el pictograma de baja resistencia química.
Pictograma de riesgos mecánicos	 <p>abcd</p>	Las letras a,b,c,d indican los niveles de prestación obtenidos en los ensayos de abrasión, corte, rasgado y perforación. Van de 1 a 4, siendo 4 el mejor, salvo en la resistencia al corte donde los niveles van del 1 al 5.
Pictograma de protección contra microorganismos	 <p>EN 374</p>	Si se cumple la condición impuesta por la norma UN E-EN 3741:2004, con relación al control de la producción, y se acredita convenientemente al Organismo Notificado encargado del examen CE de tipo del guante, puede entonces marcarse el guante e incluirse en el folleto informativo este pictograma.
Pictograma consultar el folleto informativo		Este pictograma debe usarse junto a los demás pictogramas, e indicará la necesidad de consultar el folleto para información sobre todas las prestaciones del guante, así como instrucciones de uso, cuidados, etc.

Los códigos aplicables a los productos químicos a los que se hace referencia en los pictogramas se definen en la Tabla 3.

Tabla 3. Códigos aplicables a los productos químicos que aparecen en los pictogramas

Letra Código	Producto Químico
A	Metanol
B	Acetona
C	Acetonitrilo
D	Diclorometano
E	Sulfuro de Carbono
F	Tolueno
G	Dietilamina
H	Tetrahidrofurano
I	Acetato de etilo
J	n-Heptano
K	Hidróxido Sódico al 40%
L	Ac. Sulfúrico al 96%

Los guantes de protección química se fabrican a partir de materiales poliméricos "impermeables", ya que las Normas Europeas aplicables contienen entre sus requisitos que, además de proporcionar protección química, no dejen pasar aire a su través. Los materiales impermeables están elaborados a partir de polímeros, naturales o sintéticos, que por sus propiedades de ligereza, resistencia a agentes atmosféricos y químicos y facilidad de moldeo, permiten su utilización como materiales de protección química. No son transpirables. Ejemplos de este tipo de materiales son: Látex, PVC, Nitrilo, Neopreno, Polietileno, Vitón, Butilo, PVA.

Los materiales "impermeables", ofrecen una resistencia limitada a la permeación por productos químicos, por ello siempre se expresa el término entre comillas. La permeación es un proceso mediante el cual el producto químico se mueve a través del material a nivel molecular (Figura 4). Implica adsorción en la parte externa del material, difusión a través de él y desorción en fase vapor, desde su superficie interna. Llegado este punto, el producto químico podría ya entrar en contacto con la piel. Además, es importante señalar, que la permeación a través de un guante, deja su material inalterado, por lo que dicho proceso no se aprecia visualmente. Por otra parte, puede que incluso no se perciba por los sentidos, ya

- Tiempo de paso > 240 minutos Clase 5
- Tiempo de paso > 480 minutos Clase 6

PROTECCIÓN FRENTE A AGENTES BIOLÓGICOS

En cuanto a los guantes de protección frente a riesgos biológicos cabe resaltar que, en la actualidad, no existen guantes específicos frente al riesgo biológico. Se considera que los guantes que superan los ensayos resistencia a la penetración (al agua y al aire) y se ensayan según la Norma UNE-EN 374-2 (Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 2: Determinación de la resistencia a la penetración) protegen contra los microorganismos, constituyendo una barrera efectiva contra los riesgos microbiológicos. Este tipo de guantes es impermeable y, por supuesto, “ausente de poros e imperfecciones”. Están constituidos por materiales como látex natural u otros elastómeros como nitrilo, PVC, neopreno, etc. Si además se requiriese protección frente a productos químicos, estos guantes estarán ensayados para la determinación de su resistencia a la permeación frente a los productos químicos en cuestión según la norma UNE-EN 374-3. Junto a estas normas debe ser tenida en cuenta también la Norma UNE-EN 420, que trata de los requisitos generales para guantes.

En cualquier caso, los guantes de protección frente a agentes biológicos deben garantizar impermeabilidad, flexibilidad máxima y gran sensibilidad a fin de posibilitar su uso en todo tipo de trabajo. Cuando se precise, serán estériles. El material de los guantes de protección, según la norma UNE-EN 374-1 (Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 1: Terminología y requisitos de prestaciones), "es cualquier material o combinación de materiales utilizados en un guante con el fin de aislar las manos y los brazos del contacto directo con productos químicos y/o microorganismos". Aunque habitualmente son de látex, en caso de alergias al mismo, se pueden emplear guantes de un material sustitutivo como los ya mencionados.

Existe una norma UNE específica para los guantes médicos de un solo uso, la Norma UNE-EN 455 (Guantes médicos para un solo uso), que tiene tres partes: la UNE EN 455-1 (Requisitos y ensayos para determinar la ausencia de agujeros) que se destina a la determinación de ausencia de agujeros, la UNE EN 455-2 (Requisitos y ensayos para determinar las propiedades físicas) que atañe a las propiedades físicas y, por último, la UNE EN 455-3 (Requisitos y ensayos para la evaluación biológica) que, aunque relacionada con la Norma Europea EN ISO 10993 (Requisitos y métodos de ensayo aplicables a la evaluación biológica de productos sanitarios), se refiere específicamente a las reacciones

adversas que pueden resultar de la utilización de los guantes médicos, principalmente de tipo alérgico.

En este conjunto de normas se especifican los requisitos y proporcionan los medios de ensayo para la determinación de ausencia de agujeros y las propiedades físicas de los guantes médicos para un solo uso (es decir, guantes quirúrgicos y guantes para exploración/procedimiento) para asegurar que proporcionan y mantienen durante su utilización un nivel adecuado de protección contra la contaminación cruzada, tanto para el paciente como para el usuario.

Según la norma UNE EN 455-2 podemos distinguir los siguientes tipos de guantes de protección:

- Guantes quirúrgicos: son guantes médicos estériles y de forma anatómica, con el pulgar colocado hacia la superficie de la palma de la mano del dedo índice, en lugar de ocupar una posición desplegada, y destinados para ser utilizados en cirugía invasiva.
- Guantes para exploración/procedimiento: son guantes médicos estériles o no estériles, que pueden tener o no forma anatómica, diseñados para llevar a cabo exploraciones médicas, procedimientos diagnósticos y terapéuticos y para la manipulación de material médico contaminado.
- Guantes para uso médico con costura, guantes soldados: son guantes médicos fabricados con láminas planas de material unidas por soldadura o por otra técnica de unión.

La demanda mundial de guantes de goma se ha incrementado debido a la reciente normativa en materia de seguridad. La demanda de guantes de goma se espera que crezca en un 10% anual. En la actualidad, aunque los guantes de goma no ha sido muy afectadas por la crisis global, los fabricantes más pequeños se enfrentan a la dura competencia y los mayores costos operativos, dados los precios volátiles de látex en los últimos dos años. El fuerte crecimiento refleja en parte la subida de los precios de venta como consecuencia del aumento del gas natural y látex precios a mediados de 2008. La demanda de guantes de goma es cada vez mayor de la India, China y Vietnam debido al aumento de la conciencia de salud e higiene.

En la actualidad, las exportaciones de Malasia guantes de goma se realiza a los EE.UU., la Unión Europea, América Latina, China y la India. Malasia es el mayor país productor de guantes en el mundo con un 60 por ciento de la mercado mundial de los

guantes de goma natural y se estima que el 50 por ciento de participación de mercado global guantes sintéticos.

Aproximadamente 60 por ciento al 70 por ciento de los guantes producen en el mundo actualmente son los guantes de látex natural. Sin embargo, los guantes de látex sintético (como por ejemplo los guantes de nitrilo) se han vuelto más comunes en los países desarrollados, ya que carecen en su composición de derivados proteicos que podrían desencadenar reacciones alérgicas entre sus usuarios.

La concienciación en las medidas preventivas de seguridad está impulsando la demanda de guantes de goma en los países desarrollados. Diferentes normativas nacionales e internacionales han desempeñado un papel clave en la obligatoriedad de su uso en los distintos países, lo que ha influido de forma directa en la creciente demanda de estos guantes. El envejecimiento de la población es otro factor que influye en el incremento de la demanda, ya que los gastos de salud en población de edad superior a 80 ha estado aumentando en el mundo a un rápido ritmo de un 3% durante los últimos 20 años.

Algunas de las claves del mercado mundial actual de este tipo de guantes se definen en los siguientes puntos:

- El mercado mundial de guantes desechables médicos se estima que ha alcanzado cerca de 2,86 mil millones dólares a finales de 2009.
- La preocupación tanto por garantizar una eficaz barrera de protección, como la facilidad de uso, tacto y comodidad serán las claves del mercado en un futuro inmediato.
- Los principales fabricantes están cambiando la producción hacia guantes libres de polvo, látex con bajo contenido en proteínas y fibras sintéticas, para satisfacer las demandas del mercado.
- La demanda de guantes de examen ha experimentado alzas inesperadas con las recientes epidemias de gran impacto mundial como el SRAS y H1N1.
- La conciencia de la asistencia sanitaria y las exigencias derivadas de la normativa en seguridad y salud están impulsando la demanda de guantes en los países desarrollados.
- El envejecimiento de la población es otro factor que influye en la demanda de servicios de salud y, como consecuencia, en el consumo de guantes de protección. La población de edad superior a 80 en el mundo ha estado aumentando a un rápido ritmo de 3% en los últimos 20 años.

1.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

1.3.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO.

La denominación *Análisis Térmico* (TA) incluye una serie de técnicas experimentales analíticas, utilizadas para la determinación en un material de propiedades físicas que varían al variar la temperatura a lo largo del tiempo. Esta definición es sumamente amplia, pero en la práctica se puede reducir a que una técnica de análisis térmico es aquella que mide una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura, para lo que debe someterse a un programa de variación de temperatura controlada.¹⁰ Existen numerosas técnicas de este tipo, destacando la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (DTA), los Análisis Termomecánicos (TMA), y los Análisis Dinamomecánicos (DMA).

Las técnicas de análisis térmico se emplean frecuentemente porque permiten que la muestra pueda estudiarse en un amplio rango de temperaturas, se precisa poca cantidad, la atmósfera del entorno puede ser controlada continuamente, y el ensayo puede realizarse en un periodo corto de tiempo. Pese a considerarse como técnicas bastantes versátiles y simples, se debe trabajar con mucha cautela, pues una mala interpretación conduce normalmente a resultados dudosos, y conclusiones no firmes, con consecuencias no deseadas, principalmente si se trata de estudios con repercusiones a nivel industrial.

En general, un equipo de análisis térmico dispone de un sensor capaz de medir las propiedades físicas correspondientes en cada caso, de un horno que permite atmósfera controlada, de un programador de temperatura y de un sistema de adquisición de datos. Actualmente, todos los equipos suelen estar conectados a un ordenador que utiliza programas específicos que permiten controlar diferentes parámetros de interés, como son la velocidad de calentamiento y de enfriamiento, el flujo de gases y los tiempos de retardo. De forma esquemática, el funcionamiento de estos aparatos puede representarse como se muestra en la figura 5.

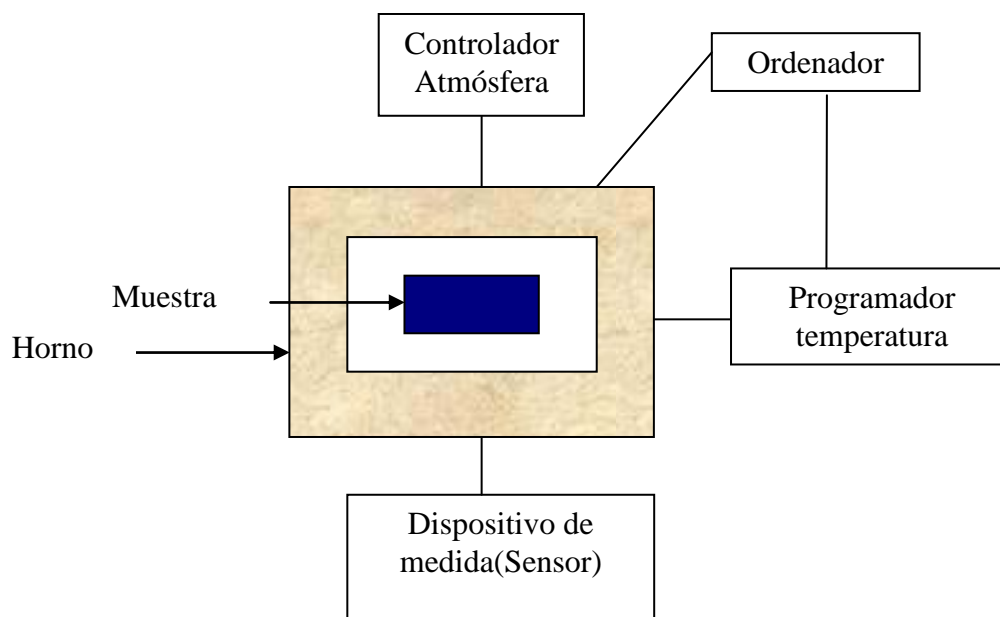


Figura 5. Esquema del funcionamiento de un equipo de Análisis Térmico

Comentaremos a continuación con más detalle diferentes aspectos relacionados con la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), la Termogravimetría (TG), dado que se han utilizado en la parte experimental de esta Tesis Doctoral.

1.3.1.1. CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).

La *calorimetría diferencial de barrido* se basa en la determinación del calor absorbido o desprendido por la muestra en función de la temperatura o del tiempo.¹¹ Los calorímetros diferencial de barrido pueden utilizarse en modo dinámico (variando la potencia térmica frente a la temperatura) o en modo isotérmico, a temperatura cte.

Los parámetros más importantes a tener en cuenta en los experimentos con DSC son:

- A. **La velocidad de calentamiento.** Si aumentamos el ritmo de calentamiento, una posible curva registrada se desplaza a valores mayores de temperatura, y se produce un aumento en el tamaño de la señal (altura del máximo). Por lo tanto, puede decirse que con velocidad de calentamiento rápida aumentamos la sensibilidad (valor mínimo de la potencia) el experimento, pero disminuimos la resolución de picos, y por lo tanto la precisión en la lectura de la temperatura. Incluso pueden enmascarse señales (*picos*) próximas.

Si en un barrido a una velocidad determinada de calentamiento, todas las condiciones excepto la entalpía permanecen constantes, significa que en la muestra se producen cambios estructurales o que tiene lugar en ella algún tipo de reacción química.

B. **La masa de la muestra.** El área debajo de la curva-señal registrada es proporcional al calor de reacción, y consecuentemente a la masa de la muestra. Si la muestra es grande se detectan mejor las transiciones de poca energía, pues aumenta la sensibilidad. Pero los picos de las curvas se ensanchan, lo que lleva ligado una menor resolución y exactitud en la determinación de las temperaturas. Por el contrario, si la masa es pequeña se obtienen picos más agudos de poca altura, que permiten una mejor resolución para la lectura de los valores de la temperatura.¹⁰

Deducimos que los dos parámetros descritos afectan a la sensibilidad y a la resolución del experimento DCS, pudiendo sumar o compensar sus efectos. Por ejemplo, para compensar la pérdida de sensibilidad de una muestra pequeña podemos usar una velocidad de calentamiento grande. La tabla 4 resume estas combinaciones.

Tabla 4. Posibles combinaciones de los parámetros que afectan a la sensibilidad y a la resolución del calorímetro.

Parámetros	Mayor resolución	Mayor sensibilidad
Velocidad de calentamiento	Lenta	Rápida
Tamaño de muestra	Pequeña	Grande

C. **La atmósfera del horno.** Siempre que en el proceso no se liberen o absorban gases, se obtiene una buena reproducibilidad si fluye regularmente un gas inerte. Cuando se opera por encima de la temperatura ambiente, el nitrógeno se usa frecuentemente como gas de purga. En todos los experimentos se utilizó como gas de purga nitrógeno estándar de pureza 99.99999% y con un caudal de 45 ml/min.

La calorimetría diferencial de barrido, tanto en su modo de trabajo isotérmico como en el dinámico, ha sido **ampliamente utilizada en el estudio de la cinética de los procesos de polimerización.**^{12, 13}

Cuando un polímero que es calentado sufre una transición térmica ligada a un cambio de estado físico (es el caso de una transición vítrea, de una cristalización o de una fusión), se produce una absorción o desprendimiento de energía calorífica. Si estos procesos tienen lugar a presión constante, sus intercambios de energía se identificarán con cambios de entalpía, y son medibles mediante Calorimetría de Barrido Diferencial.

Un esquema de un calorímetro de este tipo es el siguiente:

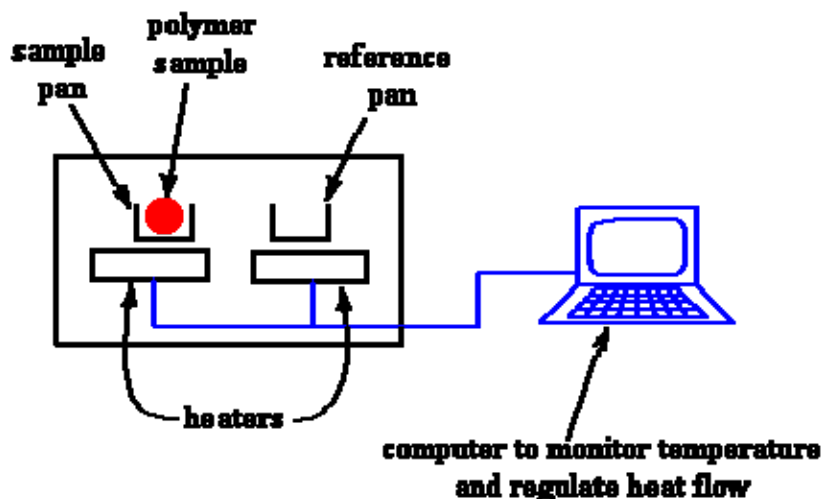


Figura 6. Esquema de un equipo calorimétrico DSC

En el cuerpo calorimétrico se dispone de dos crisoles (cada uno con un calefactor), en uno de los cuales se pone la muestra polimérica, y en el otro una sustancia inerte de referencia. Al inicio del experimento los calefactores son activados desde el software específico del ordenador, que controla para ambos crisoles una velocidad constante prefijada de variación de temperatura (ej., *barrido* a 10°C/min). Si el polímero sufre una transición térmica exotérmica o endotérmica, se modifica la potencia de entrada en el calefactor con el objetivo de anular esta diferencia de temperaturas. Esas variaciones de flujo de calor aportado se reflejan en el termograma DSC con depresiones o picos, respectivamente.

Con la técnica DSC se puede obtener mucha información acerca del material polimérico objeto de estudio. Se suele emplear para la determinación de diferentes propiedades físicas, como son el calor específico, y las temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión.¹⁴

↳ ESTUDIO POR DSC DEL CALOR ESPECÍFICO.

Cuando se introduce una muestra de un polímero en un crisol, el otro se mantiene vacío, y se calientan ambos, en el ordenador obtendremos una representación como la de la Figura 7. Refleja que por haber material en el crisol de muestra, su calefactor aporta más calor que el de referencia para conseguir que en ambos aumente la temperatura al mismo ritmo. El termograma DSC representa esa cantidad de calor adicional constante, que se corresponde con el calor absorbido por el polímero en función del aumento de temperatura.

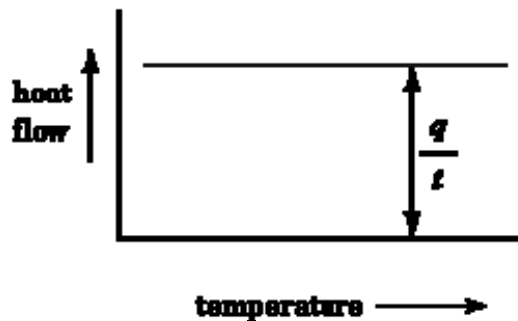


Figura 7. Termograma DSC: flujo de calor frente a la temperatura

El flujo de calor o potencia calorífica suministrada viene dado en unidades de energía calorífica q por unidad de tiempo t . La velocidad de calentamiento es el incremento de temperatura T por unidad de tiempo t .

Al dividir el flujo de calor entre el producto de la velocidad de calentamiento por la masa, obtenemos el calor suministrado a la muestra por unidad de masa y por unidad de variación de temperatura, que es su calor específico:

$$\frac{\frac{q}{t}}{m \cdot \frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{m \cdot \Delta T} = c_p \quad (\text{Ec.1})$$

↳ ESTUDIO POR DSC DE LA TRANSICIÓN VÍTREA.

La transición vítrea es una de las propiedades que mejor contribuyen a la caracterización de los polímeros. Esta propiedad se pone de manifiesto en los polímeros amorfos, cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están distribuidas al azar, aunque su consistencia dé la sensación de sólidos.

La Temperatura de Transición Vítrea T_g de un polímero amorfo, se define como aquella temperatura por debajo de la que el polímero cambia a un estado rígido y quebradizo, mientras que si se mantiene por encima de ella el polímero es blando, maleable y elástico, lo que le confiere una buena resistencia al impacto.

Al calentar un polímero amorfo hasta la T_g , la temperatura aumenta a una velocidad constante. A valores superiores, la temperatura sigue aumentando (no existe calor latente de transición vítrea), pero no a la misma velocidad. Se observa que el polímero experimenta un incremento de su capacidad calorífica (y por lo tanto de su calor específico) una vez superada la transición vítrea.

En la Figura 8a se representa el calor suministrado a un polímero amorfo frente a la temperatura. Se observa el incremento de pendiente, que significa un aumento de su capacidad calorífica. Ese incremento se da a una temperatura que es la T_g , que puede ser leída.

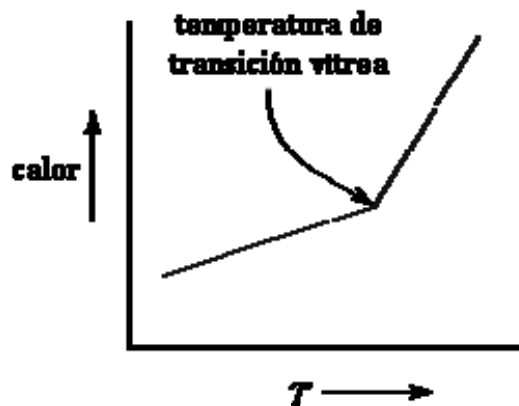


Figura 8a. Termograma con la Temperatura de Transición Vítrea para un polímero amorfo

En un termograma DSC la transición vítrea va ligada a un salto bastante brusco de la curva hacia arriba (Figura 8b). Esto quiere decir que hay un mayor flujo de calor hacia el crisol de la muestra, lo que refleja un incremento en la capacidad calorífica del polímero, porque ha sufrido la transición vítrea. Por lo tanto, podemos emplear también la DSC para medir la T_g de un polímero. El cambio no ocurre repentinamente, por lo

que normalmente se toma como T_g el punto medio del intervalo de temperaturas correspondiente a la transición.

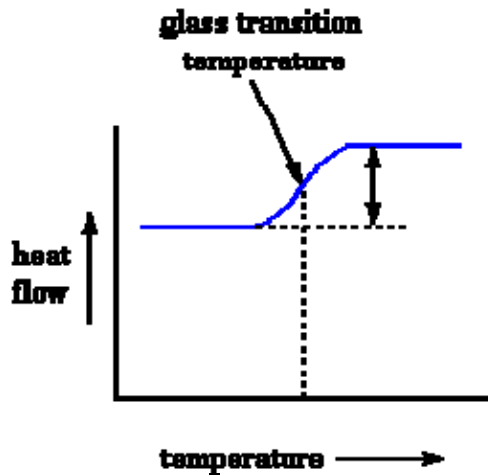


Figura 8b. Termograma DSC con la Temperatura de Transición Vítrea para un polímero amorfo

La importancia del estudio de la Temperatura de Transición Vítrea deriva de que su valor refleja la estabilidad química y las propiedades mecánicas, ópticas y viscoelásticas de un polímero amorfo.

Si un material sufre una perturbación externa, como puede ser un cambio de temperatura, su estructura se modifica para redistribuir la energía térmica ganada o perdida. A nivel microscópico esto afecta al reordenamiento molecular, ligado a los grados de libertad, traslaciones, rotaciones, y vibraciones moleculares. En un líquido el equilibrio se alcanza de forma instantánea debido a que los átomos y las moléculas se mueven libremente. Pero en el estado vítreo esto no sucede, ya que los átomos y las moléculas no se mueven, y su estructura se considera como congelada. Durante la transición vítrea la viscosidad del líquido aumenta drásticamente y el tiempo necesario para alcanzar el nuevo equilibrio estructural es superior al tiempo en el que se realiza la transición, por lo que el material no recupera el equilibrio, y se estará relajando, deformando o evolucionando. Por lo tanto, si la temperatura de transición vítrea de un polímero es cercana a la temperatura ambiente, se encontrará en continuo estado de relajación y por lo tanto sus propiedades mecánicas variarán a lo largo del tiempo en función de la temperatura.

El hecho de que un polímero posea una determinada T_g viene dado por una serie de factores, que afectan a esta temperatura. Los más importantes son los relacionados con la posibilidad de rotación de los segmentos moleculares en los enlaces simples de las macromoléculas de los polímeros:

1. Flexibilidad de la cadena principal. Es el factor más importante a tener en cuenta, ya que cuánto más flexible sea la cadena más baja será su T_g . Por ejemplo, las cadenas moleculares formadas a base de segmentos $-C-C-$ y $-C-O-$ son bastante flexibles.
2. Grupos sustituyentes y cadenas laterales. La temperatura de transición aumenta con sustituyentes más voluminosos, con cadenas laterales menos flexibles, de mayor polaridad e incluso por la simetría de la sustitución. La introducción en la cadena principal de anillos tales como los p-fenilos, se caracteriza también por aumentar la rigidez y por tanto la temperatura de transición vítrea.
3. Formación de enlaces secundarios. Son bastante corrientes los del tipo dipolo-dipolo, y los enlaces de hidrógeno. Dan origen a una disminución de la movilidad de la cadena, con el consiguiente aumento del valor de la T_g . A su vez estas fuerzas estarán afectadas por la separación entre los grupos polares, y así a mayor peso molecular corresponde una mayor T_g .
4. Entrecruzamiento entre las cadenas. Cuanto mayor sea la reticulación, más dificultará la movilidad de los segmentos de las cadenas, aumentando el valor de la T_g .

El comportamiento de los polímeros con la temperatura debe ser analizado también **a nivel macroscópico**. Cuando un polímero está sometido a una temperatura por encima de su T_g , las cadenas pueden moverse con mayor facilidad. Por lo tanto, si tomamos una porción de ese polímero y lo doblamos, las moléculas no tendrán problemas para moverse hacia posiciones nuevas, con el fin de disminuir la tensión que se ejerce sobre ellas. Sin embargo si hacemos esto mismo con una porción de polímero por debajo de su T_g , las cadenas ya no se pueden desplazar hacia otras posiciones, pudiendo suceder: (1) que las cadenas sean lo suficientemente resistentes como para soportar la fuerza que se está ejerciendo sobre la muestra, y por lo tanto ésta no se dobla. (2) que la fuerza aplicada sea suficientemente grande para que las cadenas

inmóviles no pueden resistirla, y como no se pueden mover en su entorno, se produce su no deseable fractura.

El movimiento que permite la flexibilidad de un polímero no es generalmente traslacional, moviéndose de un lado para otro. Si bien los polímeros no se encuentran impedidos de realizar dicho movimiento, en general no lo hacen. Pero sí se contornean de diferentes formas, realizando el movimiento denominado segmental de rango largo, que permite que el polímero sea flexible. Con este movimiento puede parecer que la totalidad la cadena polimérica no se desplaza, sin embargo los segmentos de la cadena sí pueden hacerlo, serpenteando, balanceándose y rotando como en un tirabuzón. Cuando la temperatura cae por debajo de la T_g , tiene lugar la transición vítrea y en el momento en el que la traspasamos y seguimos bajando, el entorno se vuelve demasiado frío como para que las moléculas del polímero, enredadas entre sí, se muevan en alguna dirección. El movimiento segmental finaliza, y consecuentemente el polímero pasa de un estado blando y flexible a otro rígido y quebradizo.

En un grado importante, la **utilidad de los polímeros y sus características dependen de la Temperatura de Transición Vítrea**. Algunos polímeros interesa utilizarlos por encima de su T_g y otros por debajo. Los plásticos duros como el poliestireno y el polimetilmetacrilato, se emplean a temperaturas por debajo de la de su transición vítrea, es decir en su estado vítreo. Sus T_g están sobre los 100°C, muy por encima de la temperatura ambiente. Los cauchos elastómeros como el poliisopreno y el poliisobutileno se usan por encima de sus T_g , cuando son blandos y flexibles.

Hay polímeros que presentan un T_g mas elevada de lo deseado para su utilización. Para disminuirla se recurre a los *plastificantes*, sustancias que se añaden a los polímeros para darles mayor flexibilidad. Actúan como separadores de las cadenas al introducirse entre ellas y aumentar el volumen libre del polímero. De esta forma las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad, con lo que podrán moverse a temperaturas más bajas que sin el plastificante. Sirven de ejemplo el nitrobenzeno y el sulfuro de carbono.

↳ ESTUDIO POR DSC DE LA CRISTALIZACIÓN.

Por encima de la temperatura de transición vítrea los polímeros poseen una gran movilidad. Pero cuando alcanzan cierta temperatura, denominada *Temperatura de Cristalización* T_c , los polímeros adquieren suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, formando cristales.

Cuando los polímeros adoptan un ordenamiento cristalino liberan calor (transición exotérmica), y en DSC el crisol de la muestra no necesita el aporte de calor normal para hacer que su temperatura aumente a la misma velocidad que el de referencia. Esta caída del flujo de calor es reflejado por el termograma DSC como una depresión (Figura 9).

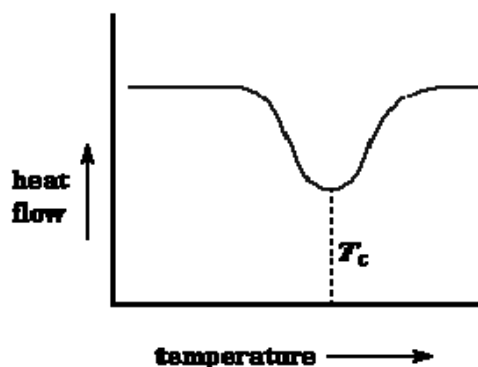


Figura 9. Termograma DSC de la Temperatura de Cristalización de un polímero

La T_c se corresponde con la temperatura en el punto más bajo de la curva. La medida del área dentro de la curva permite obtener el valor de la energía (calor latente) de cristalización del polímero.

Es muy importante tener en cuenta que con este tipo de experimentos DSC se demuestra si el polímero tiene capacidad de cristalizar. Existen polímeros 100% amorfos que no cristalizan, por lo que no darán este tipo de depresión.

↳ ESTUDIO POR DSC DE LA FUSIÓN.

Si seguimos calentando la muestra de polímero por encima de la T_c , se alcanza su *Temperatura de Fusión* T_m . En esta transición térmica los cristales poliméricos se

separan (funden), y las cadenas abandonan su disposición ordenada y empiezan a moverse libremente, tipo estado líquido.

Los cristales poliméricos formados en la etapa anterior absorben calor al fundirse (transición endotérmica) no variando la temperatura del polímero hasta que no termine de fundir completamente. En DSC el crisol de la muestra necesita un aporte de calor por encima del normal para hacer que su temperatura siga aumentando al mismo ritmo que en el crisol de referencia. Este aumento extra de flujo de calor es reflejado por el termograma DSC como un pico (Figura 10a).

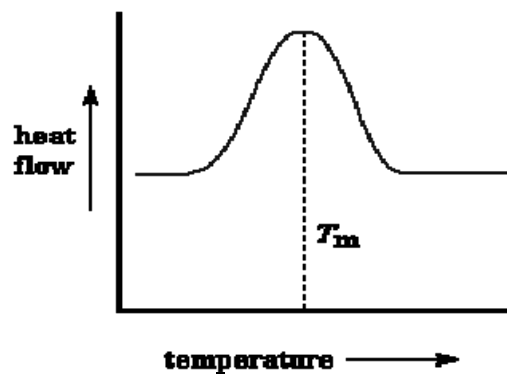


Figura 10a. Termograma DSC de la Temperatura de Fusión de un polímero

A partir del termograma DSC de fusión podemos determinar el calor latente de fusión midiendo el área del pico, y la T_m se corresponderá con el punto más alto de la curva.

No se debe confundir transición vítrea con fusión. Ésta es una transición que se pone de manifiesto en los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítrea se da en los polímeros amorfos. Pero incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa, que generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esto explica por qué una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea *como* una temperatura de fusión. Pero es importante saber que la porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión.

En un termograma de calor suministrado a un polímero cristalino frente a la temperatura (Figura 10b), se observará que hay una discontinuidad a la temperatura de fusión T_m , algo que no sucedía en la transición vítrea (Figura 8a) Es debido a que una vez alcanzada esa temperatura, se mantiene constante hasta que todo el polímero se

haya fundido aunque se siga suministrando calor. Esa energía que se agrega al polímero cristalino en su punto de fusión se corresponde con su calor latente de fusión.

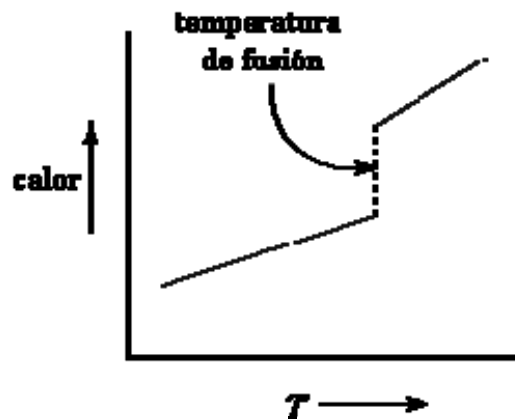
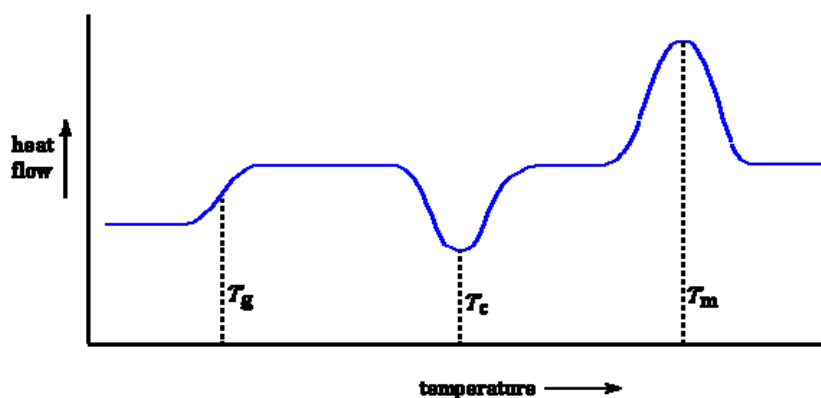


Figura 10b. Termograma con la Temperatura de Fusión para un polímero cristalino

Una vez que el polímero funde, la temperatura comienza a ascender pero con una velocidad más lenta, aspecto reflejado por una pendiente mayor de la curva. Esto se debe a que el polímero fundido posee mayor calor específico que el polímero cristalino en estado sólido.

↳ Comparación.

Si representamos el termograma DSC completo (figura 11) se puede apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión.



The entire DSC plot, right before your very eyes!

Figura 11. Termograma DSC completo de un polímero amorfo-cristalino

En la transición vítrea no hay depresión ni pico, porque sólo hay un cambio de la capacidad calorífica del polímero, y no hay calor latente liberado ni absorbido, como sucede en la cristalización y en la fusión.

Es importante tener presente que la depresión de cristalización y el pico de fusión no aparecerán en polímeros completamente amorfos, que si tendrán transición vítrea. Sólo aparecerán en los polímeros que son capaces de formar cristales. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, mostrarán todas las características del termograma anterior.

Dado que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, decimos que ésta es una *transición de segundo orden*. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas *transiciones de primer orden*.

1.3.1.2 TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

La termogravimetría (TG) es un tipo de técnica de análisis térmico que permite estudiar el cambio de masa de una muestra en función del tiempo (modo isoterma) o en función de la temperatura (modo dinámico).¹⁰ Esos cambios pueden ser debidos a reacciones químicas, procesos de descomposición, evolución de disolventes, transiciones de puntos de Curie u oxidaciones.¹⁵ La TG se puede utilizar para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales bajo distintas condiciones, y para examinar la cinética de los procesos físico-químicos que experimenta la muestra.

Siempre que se pueda observar un cambio de masa al someter un material a un proceso de calentamiento es posible utilizar la TG, como muestra la Figura 12.

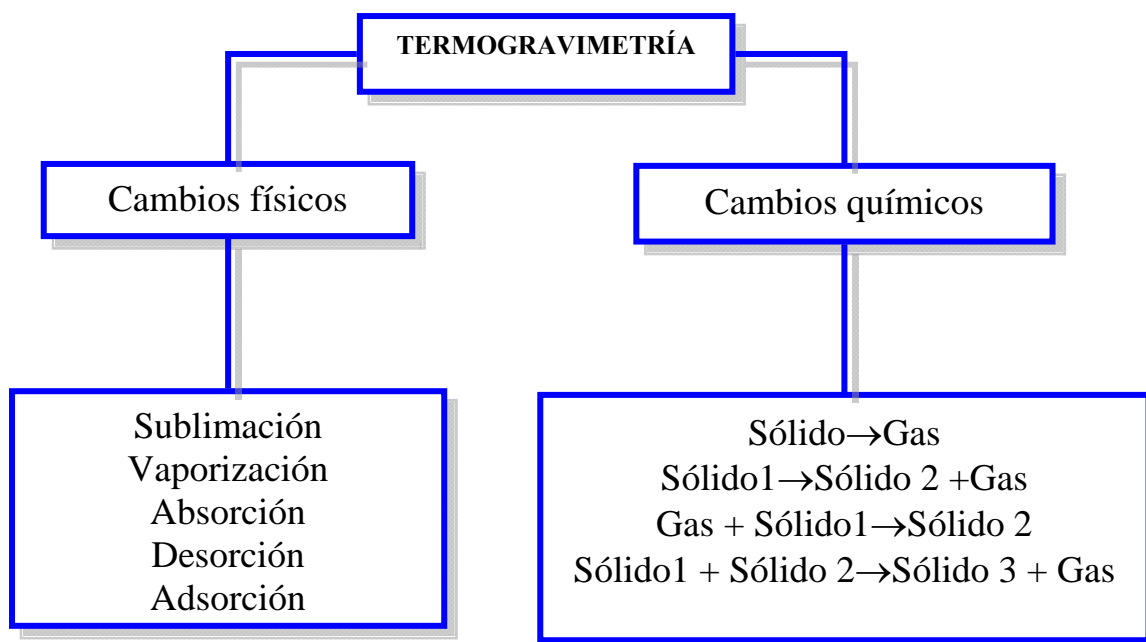


Figura 12. Aplicaciones de la Termogravimetría

Diversos fenómenos térmicos no llevan asociado un cambio en la masa de la muestra (cristalización, transición vítrea, etc.). Pero en otros hay una pérdida considerable de masa (absorción, oxidación, reducción, etc.), que depende mucho de las condiciones experimentales empleadas, tales como la masa, el volumen y el estado físico de la muestra, la forma y la naturaleza del horno, la presión atmosférica y la velocidad de calentamiento. Por consiguiente, estas condiciones influirán sobre las características de las curvas termogravimétricas registradas, y por lo tanto es esencial que sean prefijadas y controladas a lo largo del experimento, para garantizar su reproducibilidad.

Un termograma TG muestra el cambio de masa que experimenta una muestra frente a la temperatura o al tiempo. En el proceso de cambio de masa bajo unas determinadas condiciones experimentales se distinguen dos temperaturas características: (1) la previa a la descomposición T_i , que es la temperatura más baja a la cual la aparición de un cambio de masa es detectable, y (2) la temperatura final T_f , que es la más baja a la que el proceso de pérdida de masa ha acabado.

La pérdida porcentual de masa M_L , que se define como positiva, viene dada por la expresión:

$$M_L = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Ec.2})$$

siendo m_i y m_f las masas correspondientes a las temperaturas T_i y T_f .

Después de la reacción de descomposición queda un residuo que puede ser cuantificado a través de la siguiente expresión:

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Ec.3})$$

La derivada de un termograma es una función muy utilizada dado que determina la velocidad de pérdida de masa y la temperatura de descomposición máxima. Se expresa matemáticamente como función del tiempo, o de la temperatura:

$$\frac{dm}{dt} = f(t \text{ ó } T) \quad (\text{Ec.4})$$

Aunque de forma menos frecuente, también puede expresarse con respecto a la temperatura:

$$\frac{dm}{dT} = f(t \text{ ó } T) \quad (\text{Ec.5})$$

De cualquier forma, se obtienen una serie de picos cuyas áreas son proporcionales al cambio total de masa. La meseta de la curva original corresponde a la zona horizontal de la curva derivada en la que $dm/dt = 0$. En la curva derivada, se obtiene un máximo cuando la curva original tiene un punto de inflexión.

Tanto la curva original como la derivada ofrecen la misma información, cuando se obtienen bajo las mismas condiciones experimentales.¹⁶ Sin embargo, la curva derivada es más precisa ya que muestra el onset de la reacción acompañado de una pequeña pérdida de masa, y permite determinar de modo exacto la temperatura de la reacción. Algunos autores consideran este último punto como la ventaja más relevante del método.

Para el análisis de los termogramas se utilizan normalmente curvas originales de pérdida de masa. Sus curvas derivadas se usan para la determinación rápida de la temperatura en la que el cambio de masa es máximo.

Para la adecuada **interpretación de las curvas TG**, se tienen en cuenta los tipos de termogramas siguientes:

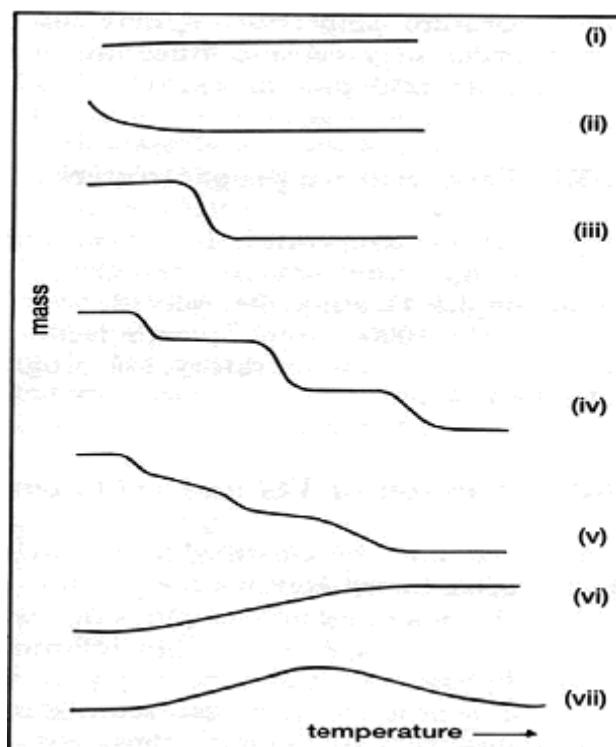


Figura 13. Principales tipos de termogramas *TG*.

Tipo (i): la muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudieran ocurrir reacciones tipo transición de fase, fundido, y polimerización.

Tipo(ii): reflejan una rápida pérdida de masa inicial, característica de procesos de desorción o secado.

Tipo(iii): representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo(iv): representa una descomposición multietapa, con intermedios relativamente estables. Permite definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.

Tipo(v): también indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, obteniéndose poca información de la estequiometría de la reacción.

Tipo(vi): representa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo(vii): se observa que el producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

Las **aplicaciones más importantes de la Termogravimetría** tienen que ver con los siguientes procesos:

- Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales: problemas con los peligros derivados del almacenamiento de explosivos, periodo de vigencia de los fármacos, condiciones de secado de tabaco y cultivos, etc.
- Estudiar mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones que favorecen la oxidación de metales, o la degradación de polímeros.
- Las curvas *TG* de materiales complejos (ej., minerales y polímeros) no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.
- Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva *TG* de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad, comportamiento de los explosivos, etc.).

Parámetros característicos de las curvas termogravimétricas

Como ya hemos anticipado, **en la *TG* existen numerosos factores que afectan a la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados**, principalmente debido a la naturaleza dinámica del cambio de temperatura de la muestra. Clasificados por categorías, se resumen en la tabla 5.

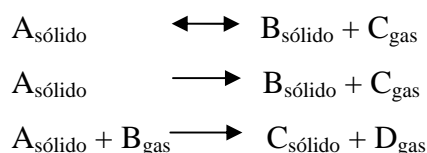
Tabla 5. Factores que influyen en las curvas de pérdida de masa

Instrumentales	Características de la muestra
Velocidad de calentamiento del horno	Cantidad y naturaleza de la muestra
Velocidad de recogida de datos	Sensibilidad gases emitidos por la muestra
Velocidad de construcción de gráficos	
Atmósfera del horno	Tamaño partícula
Geometría del crisol y del horno	Calor reacción
Sensibilidad en el registro de datos	Conductividad térmica
Composición del contenedor de la muestra	

Entre estos factores destacan la velocidad de calentamiento, la atmósfera del horno y la masa de la muestra, que son los que más influyen en las curvas *TG*.

La **velocidad de calentamiento** tiene una gran influencia en la forma del termograma, principalmente en lo que se refiere a la determinación de las temperaturas inicial y final de la reacción. Una muestra se descompone cuando la presión de vapor de los productos gaseosos es superior a la presión atmosférica, siempre y cuando los gases se puedan difundir libremente en la muestra. Si la velocidad de calentamiento es alta, la difusión gaseosa se detiene y la temperatura de descomposición aumenta. A bajas velocidades de calentamiento la muestra presenta una temperatura más uniforme y la difusión de los gases en su interior puede disminuir la temperatura de descomposición.

La **atmósfera del horno:** ^{17 y 18} los tres tipos de reacción a tener en cuenta son:



Si se emplea un gas inerte como atmósfera, su función será eliminar los productos gaseosos de descomposición de las reacciones a y b y evitar que se produzca

la reacción c. Debido a las corrientes de convección en el horno, se aconseja el uso de atmósferas inertes en régimen dinámico.

La **masa de la muestra**¹⁹ afecta también a la curva experimental. Cuanto mayor sea el tamaño de la muestra, mayor será la desviación en el alcance de las reacciones endotérmicas o exotérmicas. Influirá en el grado de difusión del gas producto a través de los huecos de las partículas sólidas, y variará la temperatura de descomposición de la muestra. Puede provocar elevados gradientes térmicos dentro de la muestra, sobre todo si esta tiene baja conductividad térmica.

Se ha comprobado²⁰ que si se toman masas de aproximadamente 10 mg se obtiene un comportamiento bastante uniforme.

1.3.1.2.1. MECANISMOS DE REACCIÓN DEL ESTADO SÓLIDO.

Para el estudio del comportamiento de los materiales termoestables resulta de gran ayuda la determinación de parámetros cinéticos, a partir de las reacciones de curado o bien de las reacciones de termodegradación.

Mediante el uso de la *TG* se puede estudiar la cinética de la termodegradación, herramienta de gran utilidad, puesto que a partir de un simple termograma se puede obtener mucha información sobre el mecanismo de descomposición del sistema polimérico a estudiar. Podremos utilizar métodos diferenciales o integrales para determinar, a partir de los datos obtenidos en la termogravimetría, parámetros tales como la energía de activación (*Ea*), el factor preexponencial (*A*), el orden de reacción (*n*) o el mecanismo del proceso.

El análisis cinético se basa en la obtención de datos *TG* a partir de cambios de masa de la muestra en función de la temperatura (método dinámico), utilizando un programa de calentamiento para que la temperatura aumente de forma constante. Es preferible trabajar así que hacerlo con técnicas isotérmicas, ya que permite medir en cada experimento los detalles de la reacción durante su fase inicial y durante el intervalo completo de pérdida de masa.

La descomposición es uno de los fenómenos que pueden ocurrir cuando una muestra se somete a un proceso de calentamiento. Para poder determinar los parámetros cinéticos que caracterizan este cambio, es necesario realizar un estudio cinético,²¹ definiendo previamente un grado de conversión α como:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (\text{Ec.6})$$

Dónde m_i y m_f son la masa inicial y final en un instante dado.

Dado que la conversión se define en función de la pérdida de masa, parece posible diseñar un **modelo cinético para describir la degradación térmica del sistema**.

Se ha estimado que la velocidad del proceso $d\alpha/dt$,²² depende linealmente de la constante de velocidad k , dependiente de la temperatura, y de la conversión, independiente de la temperatura, obteniéndose:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (\text{Ec.7})$$

De acuerdo con Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{Ec.8})$$

Donde A es el factor preexponencial, E es la energía de activación y R es la constante de los gases.

Combinando las ecuaciones 7 y 8, la ecuación de velocidad de la reacción será:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (\text{Ec.9})$$

Conviene destacar que la velocidad depende también de la presión parcial de los gases originados en la termodegradación (gases producto), por lo que esta expresión debería incluir además una función de la presión.²¹ Sin embargo, en la mayoría de los casos se trabaja con un flujo de gas inerte a presión constante con lo que la influencia de los gases producto puede ser despreciada.

Si la temperatura de la muestra se aumenta de forma constante (régimen dinámico), la variación en el grado de conversión puede ser analizada como función de la temperatura, que a su vez es dependiente del tiempo de calentamiento. En estos casos la ecuación de velocidad se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{Ec.10})$$

Si se despeja $d\alpha/dT$:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{Ec.11})$$

La combinación de las ecuaciones 9 y 11 lleva a:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (\text{Ec.12})$$

Reordenando variables e integrando esta ecuación, desde una temperatura inicial T_0 que corresponde a una conversión α_0 , hasta una temperatura T_p con una conversión α_p , se obtiene:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Ec.13})$$

Para temperaturas iniciales pequeñas es razonable suponer que $\alpha_0=0$, y admitiendo que no existe reacción entre 0 y T_0 ²³ se puede definir la función integral de conversión, $g(\alpha)$, en esta forma:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{Ec.14})$$

donde A , E y $f(\alpha)$ han de ser determinados experimentalmente.

En los polímeros, el proceso de degradación se comporta como una función sigmoïdal o deceleratoria. En la tabla siguiente se presentan las expresiones de $g(\alpha)$ para los distintos mecanismos de estado sólido. Estas funciones se emplean satisfactoriamente^{21,24} en la estimación de los mecanismos de reacción a partir de curvas dinámicas.²⁵

Tabla 6. Expresiones algebraicas para los $g(\alpha)$ de los mecanismos de los procesos de estado sólido frecuentemente utilizados.

Símbolo	$g(\alpha)$	Proceso de estado-sólido
Curvas sigmoides		
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Nucleación y crecimiento Ecuación de Avrami 1
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Nucleación y crecimiento Ecuación de Avrami 2
A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Nucleación y crecimiento Ecuación de Avrami 3
Curvas deceleratorias		
R1	α	Movimiento unidimensional
R2	$[-(1-\alpha)^{1/2}]$	Contracción del área
R3	$[-(1-\alpha)^{1/3}]$	Contracción del volumen
F1	$-\ln(1-\alpha)$	Nucleación aleatoria con un núcleo en una partícula individual
F2	$\frac{1}{1-\alpha}$	Nucleación con dos núcleos en cada partícula
F3	$\frac{1}{(1-\alpha)^2}$	Nucleación con tres núcleos en cada partícula
D1	$(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + \alpha$	Difusión unidimensional
D2	α^2	Difusión bidimensional
D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Difusión tridimensional Ecuación de Jander
D4	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right) - (1-\alpha)^{2/3}$	Difusión tridimensional Ecuación de Ginstling-Brounshtein

Como se ha mencionado anteriormente, en los ensayos dinámicos la pérdida de masa se realiza de acuerdo a un programa controlado de temperaturas. Estos métodos dinámicos se dividen en diferenciales e integrales, según se basen en la ecuación general de velocidad o en su forma integrada respectivamente.

MÉTODOS DIFERENCIALES.

El análisis de los cambios de masa, producidos como consecuencia de variaciones en la velocidad de calentamiento, es la base de los métodos diferenciales más importantes para el estudio y determinación de parámetros cinéticos. Entre éstos, el más destacable es el método de Kissinger, que utiliza los puntos de inflexión de los

termogramas (punto en el cual la velocidad de reacción es máxima) para la determinación de la energía de activación.

Método de Kissinger:²⁶

Kissinger desde la ecuación general de velocidad obtuvo:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E\beta}{RT^2} \cdot \frac{d\alpha}{dt} + A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f'(\alpha) \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \left[\frac{E\beta}{RT^2} + A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f'(\alpha) \right] \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{Ec.15})$$

Particularizando la ecuación anterior para el punto de inflexión a la temperatura T_m en que se da la máxima degradación:

$$0 = \frac{E\beta}{RT_m^2} + A \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot f'(\alpha_m) \quad (\text{Ec.16})$$

Reordenando y utilizando logaritmos, la ecuación adopta la forma:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m) \cdot \frac{AR}{E}\right] \quad (\text{Ec.17})$$

De modo que si se representa $\ln(\beta/T_m^2)$ frente al inverso de la temperatura puede obtenerse la energía de activación a partir de la pendiente de la recta.

El método de Kissinger se puede utilizar independientemente de la función de conversión. Es decir, que no es necesario conocer el orden de reacción n para determinar la energía de activación. Esto se comprueba fácilmente ya que si se considera que el comportamiento general de los polímeros obedece a una función tipo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, y repitiendo el proceso matemático anterior, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n \quad (\text{Ec.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\alpha}{dT^2} &= \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{E}{RT^2} \cdot (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1-\alpha)^{n-1} \cdot n \cdot \frac{d\alpha}{dT} = \\ &= \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{E}{RT^2} \cdot (1-\alpha) - \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{(1-\alpha)^n}{(1-\alpha)} \cdot n \cdot \frac{d\alpha}{dT} \end{aligned} \quad (\text{Ec.19})$$

$$\frac{d\alpha^2}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (\text{Ec.20})$$

En el punto de inflexión se anula la segunda derivada, de modo que:

$$\frac{E}{RT^2} = \frac{n}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{Ec.21})$$

A la temperatura de degradación máxima esta expresión se escribe como:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{n}{1-\alpha_m} \cdot \frac{d\alpha}{dT_m} \quad (\text{Ec.22})$$

De modo que si conocemos n también podremos conocer E , ya que $d\alpha/dT_m$, α_m y T_m son datos experimentales evaluables a partir de ensayos termogravimétricos.

Combinando las ecuaciones (18) y (22) para α_m sale:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot (1-\alpha)^n \cdot \frac{n}{1-\alpha_m} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot n \cdot (1-\alpha)^{n-1} \quad (\text{Ec.23})$$

Para un valor determinado de n , $(1-\alpha_m)$ es constante, por lo que reordenando:

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{AR}{E} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \cdot n \cdot (1-\alpha)^{n-1} \quad (\text{Ec.24})$$

Y tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E} \cdot n \cdot (1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E}{RT_m} \quad (\text{Ec.25})$$

De este modo se comprueba que no es necesario conocer previamente el mecanismo de reacción. Criado y Ortega²⁷ determinaron la influencia de la cinética de la reacción y el error en el cálculo de la energía de activación utilizando este método. Esta es la principal ventaja del método de Kissinger, pues permite determinar la energía de activación sin previo conocimiento del orden de reacción.

MÉTODOS INTEGRALES.

Estos métodos tratan de dar una estimación aproximada de la ecuación (14). Aunque existen muchos métodos de este tipo, en este trabajo se hará referencia a los de Flynn-Wall-Ozawa^{28,29}, Coats-Redfern³⁰, Horowitz-Metzger³¹ y Van Krevelen.³²

Método de Flynn-Wall-Ozawa.

En los casos en los que la muestra se calienta a una velocidad constante se verifica que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{Ec.26})$$

Como ya se describió anteriormente, mediante una serie de consideraciones se llegaba a la ecuación (14). La resolución de esta integral se simplifica notablemente introduciendo la variable x definida como:

$$x = \frac{E}{RT}$$

Despejando T y derivando:

$$T = \frac{E}{Rx} \quad (\text{Ec.27})$$

$$dT = -\frac{E}{Rx^2} dx \quad (\text{Ec.28})$$

Dado que introducimos una nueva variable, también debemos cambiar los límites de integración:

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow x \rightarrow \infty$$

$$T \rightarrow T \Rightarrow x \rightarrow \frac{E}{RT}$$

Para poder reescribir la integral de la siguiente forma:

$$g(\alpha) = \int_{\infty}^x \frac{A}{\beta} \cdot \left(-\frac{E}{R} \right) \cdot \frac{e^{-x}}{x^2} \cdot dx = \frac{AE}{\beta R} \cdot p(x) \quad (\text{Ec.29})$$

Donde,

$$p(x) = \int_{\infty}^0 \frac{e^{-x}}{x^2} dx.$$

Esta nueva integral puede ser evaluada para varios valores de x y en la bibliografía existen varias aproximaciones.^{33,34} Una de las series más comúnmente utilizadas para la estimación de $p(x)$ es la expansión de Schlömlich, utilizada con buenos resultados por Doyle.

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{(1+x)x} = \left(1 - \frac{1}{x+2} + \frac{2}{(x+2)(x+3)} - \frac{3}{(x+2)(x+3)(x+4)} + \dots \right) \quad (\text{Ec.30})$$

Doyle considera suficiente tomar sólo los dos primeros términos de cada serie, con lo que:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \quad (\text{Ec.31})$$

Y comprobó que para $x > 20$ y tomando logaritmos podía expresar $p(x)$ como:

$$\log_{10} p(x) \approx -2.315 - 0.457x \quad (\text{Ec.32})$$

Flynn y Wall, por un lado, y Ozawa por otro, desarrollaron un método en el que usaban la aproximación de Doyle³⁵ para determinar la energía de activación sin necesidad de conocer el orden de reacción. Según esto la ecuación (14) se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \cdot \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \quad (\text{Ec.33})$$

Si tomamos logaritmos y reordenamos:

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \quad (\text{Ec.34})$$

De este modo se puede representar $\log \beta$ frente al inverso de la temperatura absoluta y obtener E como la pendiente del ajuste lineal.

Estos dos últimos métodos tienen la ventaja, frente a otros, de no necesitar el conocimiento del mecanismo de reacción para la determinación de la energía de activación. Muchos autores^{36,37} utilizan estos métodos basados en el análisis de resultados experimentales como referencia para la determinación del mecanismo de reacción mediante métodos integrales. Para nuestro estudio tomaremos como referencia el método de Kissinger por tratarse de un método diferencial que no necesita ningún tipo de aproximación para la resolución de la cinética de reacción.

Método de Coats-Redfern.

Para resolver la integral de temperatura, Coats y Redfern sugieren una expansión asintótica, de modo que la ecuación integral se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{Ec.35})$$

Tomando logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AR}{\beta E} + 2 \ln T + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (\text{Ec.36})$$

Suponiendo que $\ln(1-2RT/E)$ tiende a cero para las condiciones de trabajo empleadas ($x > 20$), se puede escribir:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (\text{Ec.37})$$

Para cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido, presentes en la tabla 6, se puede definir una $g(\alpha)$ a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para conversiones comprendidas entre 0.2 y 0.35. Una vez conocidas las funciones $g(\alpha)$ se puede hacer el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación a cada velocidad de calentamiento.

Método de Van Krevelen y Horowitz-Metzger.

Ambos métodos consideran una temperatura arbitraria T_r , y después de una serie de aproximaciones y simplificaciones matemáticas para la función $p(x)$:

$$\text{En el caso de Van Krevelen: } \frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} \left(1 - \frac{T - T_r}{T_r} + \dots \right) \quad (\text{Ec.38})$$

$$\text{Y en el caso de Horowitz-Metzger: } \frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} \left(1 - \ln \frac{T}{T_r} + \dots \right) \quad (\text{Ec.39})$$

Llegan, respectivamente, a las expresiones:

$$\log g(\alpha) = \log B + \left(\frac{E}{RT_r} + 1 \right) \log T \quad (\text{Ec. 40})$$

$$\text{donde, } B = \frac{A}{\beta} \left(\frac{E}{RT_r} + 1 \right)^{-1} \left(\frac{0.368}{T_r} \right)^{\frac{E}{T_r}}$$

y :

$$g(\alpha) = e^{-\frac{E\theta}{RT_r^2}} \quad (\text{Ec. 41})$$

siendo $\theta = T - T_r$.

Ambos métodos presentan el problema de que la elección de la temperatura de referencia es totalmente arbitraria. De forma bastante extendida, se elige la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima, es decir, la temperatura del pico de las curvas derivadas de los ensayos dinámicos, o lo que es lo mismo, la temperatura del punto de inflexión en un barrido dinámico.

Estos métodos permiten determinar la energía de activación, sin conocer previamente la cinética de termodegradación, a partir de la pendiente de la representación de $\ln g(\alpha)$ frente a la temperatura y de $\log g(\alpha)$ frente a $\log T$. Existe una contradicción aparente entre ambos métodos porque $\log g(\alpha)$ no puede ser simultáneamente una función lineal de T y de $\log T$. Por eso Zsakó recomienda el método integral de Coats-Redfern, ya que en todos los estudios analizados muestra una linealidad igual o incluso mejor.³⁸

1.3.1.2.2. PREDICCIÓN DEL TIEMPO DE VIDA MEDIA.

La predicción del tiempo de vida media es una técnica usualmente utilizada en la industria para conocer el comportamiento probable de materiales nuevos a lo largo del tiempo.³⁹ La filosofía de la predicción del tiempo de vida media se basa en identificar la reacción crítica que limita la vida de un material, estudiando su cinética a altas temperaturas, donde la reacción es más rápida. Finalmente, utilizando las expresiones de las propiedades cinéticas, se extrapolan a tiempos de reacción mucho más largos, asociados a temperaturas mucho más bajas a las que la muestra estará en servicio. Naturalmente, el proceso es reversible porque extrapolando las cinéticas a temperaturas más altas también podemos encontrar los tiempos de vida más cortos.

En los estudios realizados en esta investigación, se consideró que los parámetros cinéticos del análisis termogravimétrico eran suficientes para determinar el tiempo de vida media del material. Como los materiales elegidos en esta tesis para la determinación del tiempo de vida media son termoplásticos y elastómeros y la técnica analizada es la de pérdida de masa, la vida útil de un material puede haber finalizado mucho antes de que pueda detectarse la pérdida de masa. En estos casos habría que determinar la transición vítrea, ya que el material se termodegradaría muy rápidamente sin dar tipo a la realización de medidas fiables, mediante DSC o DMA. Sin embargo, la termogravimetría se considera una técnica apropiada para predecir el tiempo de vida media. En un experimento termogravimétrico ese tiempo se puede considerar asociado a una pérdida del 5% de la masa inicial⁴⁰ o cuando se ha alcanzado el 5% de la conversión (Liaw, 1994).

Uno de los métodos más comunes para el análisis cinético es el basado en los datos de pérdida de masa, tomados a partir de una serie de ensayos a velocidad de calentamiento constante (experimentos dinámicos). La isoconversión ocurre a distintas temperaturas para distintas velocidades de calentamiento.

La información cinética puede extraerse a partir de los experimentos cinéticos usando el método de Flynn-Wall-Ozawa.

Para dos velocidades de calentamiento distintas podemos escribir:

$$\log \beta_2 - \log \beta_1 = -\frac{0.457E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Ec. 42})$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius, la relación entre las velocidades de las dos reacciones viene dada por:

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{-\frac{E}{RT_2} + \frac{E}{RT_1}} = e^{-\frac{E\Delta T}{RT_1 T_2}} \quad (\text{Ec. 43})$$

siendo T_1 y T_2 dos temperaturas arbitrarias y $\Delta T = T_1 - T_2$

A la expresión $e^{-\frac{E\Delta T}{RT_1 T_2}}$ se le denomina factor de escala³⁹ y se representa por r_2/r_1 .

El uso de esta ecuación conduce al cálculo del factor de escala que permite una corrección de los datos experimentales.

Considerando que el error es igual a dos veces la desviación estándar se tiene que:

$$\text{error} = e^{\pm \frac{2\sigma\Delta T}{RT_1 T_2}} \quad (\text{Ec. 44})$$

que refleja una pequeña propagación multiplicativa y exponencial, por lo que se debe tener presente que errores relativamente pequeños en la energía de activación pueden producir errores muy grandes en el tiempo de vida.

También puede determinarse el tiempo de vida media una vez conocido el mecanismo de reacción, utilizando la expresión de $g(\alpha)$ del mecanismo de estado sólido correspondiente. A partir de la energía de activación y del factor preexponencial, calculados a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa, la constante de velocidad puede deducirse a partir de la ecuación de Arrhenius como una función de la temperatura.

Teniendo en cuenta que se pueda definir el el tiempo vida media como el necesario para alcanzar el 5% de la conversión, la ecuación para la determinación de la vida media una vez conocido el mecanismo de reacción es la siguiente:

$$t = \frac{g(0.05)}{k} \quad (\text{Ec. 45})$$

1.3.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE.

La espectrofotometría se basa en la capacidad que tienen las moléculas de absorber, transmitir y emitir selectivamente ondas electromagnéticas de una longitud de

onda específica, o mejor dicho, en un rango determinado del espectro de radiación electromagnética.

El principio de la espectrofotometría de absorción deriva de que todas las sustancias pueden absorber energía radiante, y esa absorción depende de la estructura de las moléculas, siendo característica para cada sustancia. Esto puede ser usado por ejemplo para medir la concentración de esas moléculas en una disolución.

Para la mayoría de las aplicaciones de laboratorio se utilizan radiaciones de longitudes de onda en el rango ultravioleta (200-380 nm), visible (380-780 nm) o infrarrojo (700-800 nm). En la figura 1.4. se representan estas regiones del espectro electromagnético.

LONGITUD DE ONDA		FRECUENCIA
780 nm	INFRARROJO	$3,8 \times 10^{14}$ Hz
	Rojo	
620 nm	Rojo-anaranjado	
	Naranja	Máxima visibilidad Visión fotópica
560 nm	Amarillo	
	Amarillo-verdoso	← Máxima sensibilidad Visión escotópica
	Verde	
480 nm	Turquesa	
	Azul	← $7,8 \times 10^{14}$ Hz
430 nm	Añil	
380 nm	Violeta	
	ULTRAVIOLETA	

Figura 14. Regiones del espectro electromagnético

Un fotómetro es un equipo que nos permite hacer mediciones a una longitud de onda λ fija. Un espectrofotómetro nos permite también hacer barridos, midiendo a distintas λ en una sola operación, y presentar el resultado como un gráfico de la absorbancia frente a la λ . En ellos se mide fundamentalmente la distribución espectral de energía radiante en las regiones espectrales ultravioleta (UV), visible (VIS), y desde regiones de infrarrojo (IR) próximo hasta medio.

En los espectrofotómetros de absorción,^{41, 42} la luz policromática procedente de una fuente se convierte en luz monocromática, de una longitud de onda seleccionada. Al

atravesar la muestra se da el fenómeno de absorción, y los correspondientes cambios de luz son detectados por el fotodetector, y amplificados para su posterior registro. El equipo consta de un sistema óptico y de un sistema electrónico, que agrupan las siguientes partes (figura 15):

- Fuente de luz
- Monocromador
- Portamuestras
- Detector
- Amplificador /Acondicionador de señal
- Procesador de la señal



Figura 15. Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro

Las **fuentes de luz** para los espectrofotómetros deberán generar una radiación intensa, estable y uniforme en un intervalo de rango espectral suficientemente amplio. Su tamaño debe ser adecuado, su duración debe ser buena, y su precio no debe ser excesivo.

Como fuente de luz se utiliza normalmente la lámpara de tungsteno o la lámpara de deuterio, controladas por un sistema electrónico para proporcionar estabilidad en la emisión del haz luminoso. La lámpara de tungsteno se emplea para longitudes de onda de 380 a 780 nm. Cuando funciona con corriente constante, tiene una potencia de salida muy uniforme, un alto grado de estabilidad, y una vida larga. La lámpara de deuterio se usa para longitudes de onda de 200 a 380 nm. En ella hay gas deuterio, cuyas moléculas son excitadas a niveles de energía superiores. Cuando retornan al estado inicial el deuterio emite luz UV. Como el proceso se repite de forma constante mientras la lámpara está en funcionamiento, se obtiene una radiación UV continua.

El **monocromador** es la parte del espectrofotómetro, cuya función es proveer el haz de radiación con longitud de onda única y un determinado ancho de banda espectral. El monocromador recibe luz policromática a través de una rendija de entrada, la dispersa, y selecciona la longitud de onda deseada. Después la envía a través de una rendija de salida hacia el portamuestras.

La **cubeta portamuestras** será de un material que no interfiera con la radiación que se utiliza. Para la región del ultravioleta (menos de 350 nm) se utilizan cubetas de cuarzo. En la región entre 350 y 200 nm se utilizan cubetas de vidrio de silicato. El plástico se puede utilizar para el visible (400- 800 nm). El ancho más común de una cubeta de este tipo es un centímetro. La calidad de los datos de absorbancia depende mucho de cómo se usen y mantengan las cubetas. Las huellas dactilares, la grasa o la suciedad en las paredes alteran de forma notable las características de transmisión de una cubeta. Por lo tanto, la superficie de sus ventanas no debe tocarse durante su manipulación, y nunca se deben frotar ni limpiar con abrasivos.

El **foto detector** mide la intensidad del haz transmitido. Generalmente se trata de una célula fotoeléctrica que convierte la señal luminosa en señal eléctrica (intensidad de corriente o diferencia de potencial), que es transmitida al procesador de señal. Dado que la señal que se obtiene en el sensor es muy pequeña, es necesario amplificarla y acondicionarla para su posterior procesado. Para esto se utilizan circuitos electrónicos a base de amplificadores operacionales.

Para la presentación de los datos al usuario (**registro**) se utilizan circuitos integrados digitales de mediana escala de integración, en los que se procesa la información y se presenta de manera sencilla.

Ley de Lambert-Beer.

Es una ley que relaciona la absorción de radiación con las propiedades del material que atraviesa.

Si se hace incidir un haz de luz sobre una disolución de una especie absorbente de concentración c , contenida en una cubeta de b cm de grosor, el haz se atenúa de I_0 hasta I . I_0 e I son las energías radiantes que inciden y salen del portamuestras, por unidad de superficie y por unidad de tiempo (potencia radiante o intensidad de

radiación). La transmitancia T de la solución es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución (Figura 16),

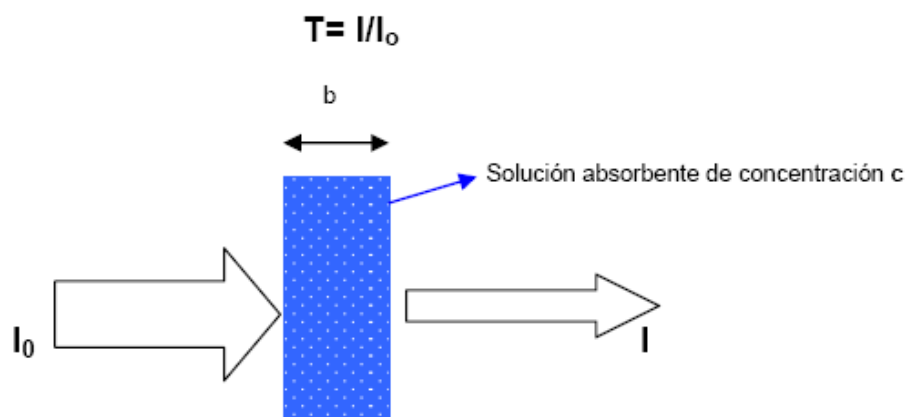


Figura 16. Figura alusiva a la ley de Lambert-Beer

que puede expresarse por la relación:

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha b \cdot c} = e^{-A}$$

donde $A = \alpha \cdot b \cdot c$ es la absorbancia de la disolución, siendo α el coeficiente de absorción o absorptividad.

Así, la absorbancia también puede ser expresada como:

$$A = -\ln (I/I_0) = \ln I_0/I = -\ln T$$

Esta ley indica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos b y α , la concentración de la sustancia puede ser determinada a partir de la cantidad de luz transmitida.

Las unidades de c y α dependen del modo en que se exprese la concentración de la sustancia absorbente. Si la sustancia es líquida, se suele expresar como una fracción molar, con lo que las unidades de α serán la inversa de la longitud (por ejemplo cm^{-1}). Cuando c se expresa en molaridad (mol/l o M), entonces α pasa a ser la absorptividad molar ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Si b está en centímetros y c en gramos por litro, la absorptividad tiene unidades de $\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. El valor del coeficiente de absorción α varía según los

materiales absorbentes y con la longitud de onda para cada material en particular. Se suele determinar experimentalmente.

La ley tiende a no ser válida para concentraciones muy elevadas, especialmente si el material dispersa mucho la luz. Asimismo, la radiación incidente debe ser monocromática, las especies deben actuar independientemente unas de otras durante la absorción, y esta debe realizarse en un volumen de muestra con sección transversal uniforme. Influyen también otros factores, como la dispersión de la luz debido a la presencia de material particulado en la muestra, una posible fluorescencia o fosforescencia de la muestra, y posibles cambios en el equilibrio químico dependientes de la concentración (por ejemplo sí el analito se asocia, disocia o reacciona con el disolvente en función de su concentración).

La relación que establece la ley entre concentración y absorción de luz es la base del uso de la espectroscopia para identificar sustancias. Así, se puede determinar la concentración en una disolución de algún compuesto utilizando las fórmulas mencionadas, se pueden elucidar estructuras moleculares, e identificar unidades estructurales específicas, si tienen distintos tipos de absorbancia (grupos funcionales o isomerías).

En los espectrofotómetros de emisión, la luz policromática que emite la muestra se dirige al monocromador, que barre sobre la región espectral especificada, proporcionando al fotodetector luz monocromática a longitudes de onda conocidas e intensidades indicativas del espectro de emisión.

Por otro lado, están los espectrofotómetros de fluorescencia, en los cuales son seleccionadas longitudes de onda de luz monocromática a partir de la emisión de una fuente de luz (que emite en una región espectral, incluyendo UV). La luz monocromática proveniente del monocromador de excitación es dirigida sobre la muestra, en la que se presentará fluorescencia para ciertas longitudes de onda de excitación. Entonces se analiza el contenido espectral de la luz fluorescente, que es policromática, mediante el monocromador de emisión y el fotodetector.

1.3.3. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA.

1.3.3.1. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

La microscopía electrónica de barrido, o *SEM* (*Scanning Electron Microscope*), es una técnica de imagen que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, y donde las lentes se sustituyen por electroimanes. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La mayoría de SEMs sólo requieren que las muestras sean conductoras. Si no lo son, generalmente son recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro, para darle propiedades conductoras.

Así, en la *SEM* un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial sale del cañón, y es enfocado hacia la muestra por las lentes condensadora y objetiva. Interesa que el haz que incida sea lo más pequeño posible (para tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la superficie de la muestra, punto por punto y línea por línea (Figura 17).

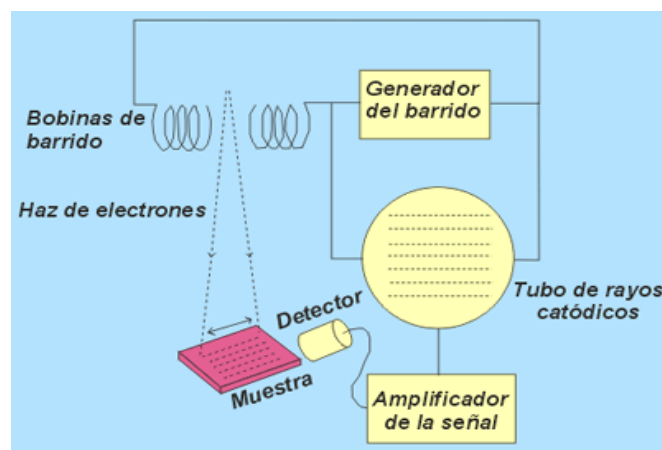


Figura 17. Esquema del funcionamiento del Microscopio electrónico de Barrido (SEM)

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra (Figura 18). Hay dos tipos fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía emitidos por

los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión sobre ellos del haz incidente.

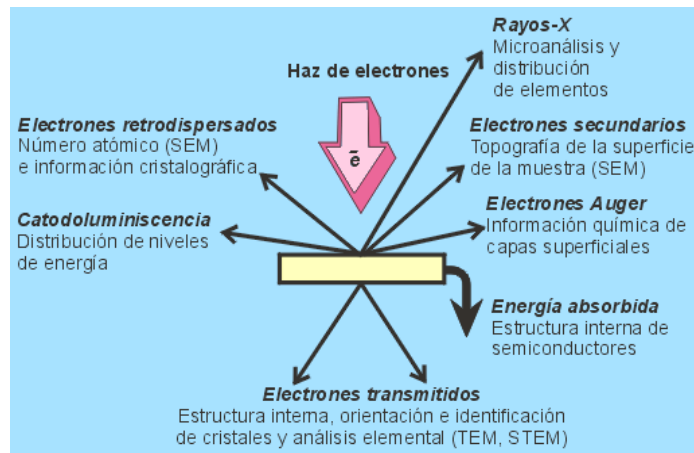


Figura 18. Incidencia del haz de electrones y resultados de su interacción con la muestra

Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es definido directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear.

MODOS DE OPERACIÓN. Si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los **electrones secundarios** y la generada por los **electrones retrodispersados**.

El modo más común de trabajo es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Con los **electrones secundarios** se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra (ej., Figura 19).

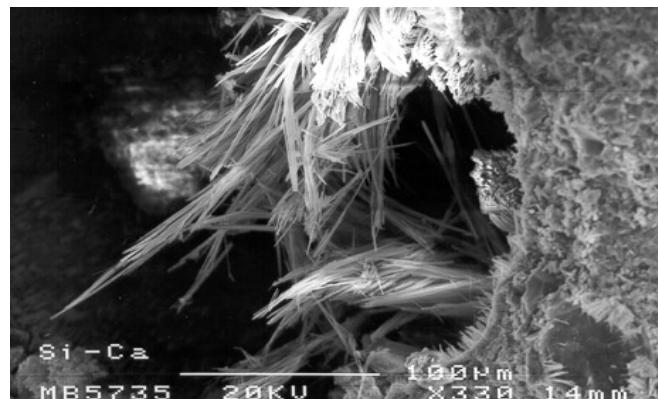


Figura 19. Imagen tridimensional obtenida con SEM

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra. Los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los **electrones retrodispersados** revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste, como se puede observar en la Figura 20.

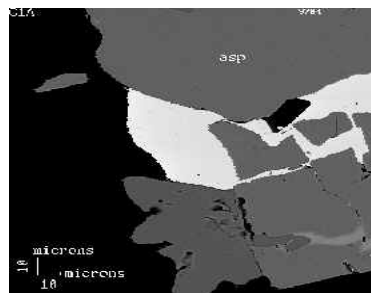


Figura 20. Imagen de SEM obtenida a partir de electrones retrodispersados

APLICACIONES. La *SEM* es ampliamente utilizada en muchos campos, aunque sólo puede ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utiliza la luz. Tiene una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, pero permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones. Con esta técnica se puede observar y caracterizar superficialmente materiales inorgánicos y orgánicos, obteniendo información morfológica de ellos.

1.3.3.2. MICROSCOPIO CONFOCAL.

La microscopía confocal ha supuesto una mejora sustancial en las técnicas clásicas de microscopía óptica (campo claro y fluorescencia), obteniendo imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal, así como la posibilidad de “secciones ópticas” de la muestra, lo que posibilita su estudio tridimensional. En las técnicas clásicas la luz interacciona con la muestra a varias profundidades, por lo que la imagen que llega al observador presenta áreas borrosas debido a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque, lo que produce una degradación en el contraste y resolución de la imagen. El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores (Figura 21).

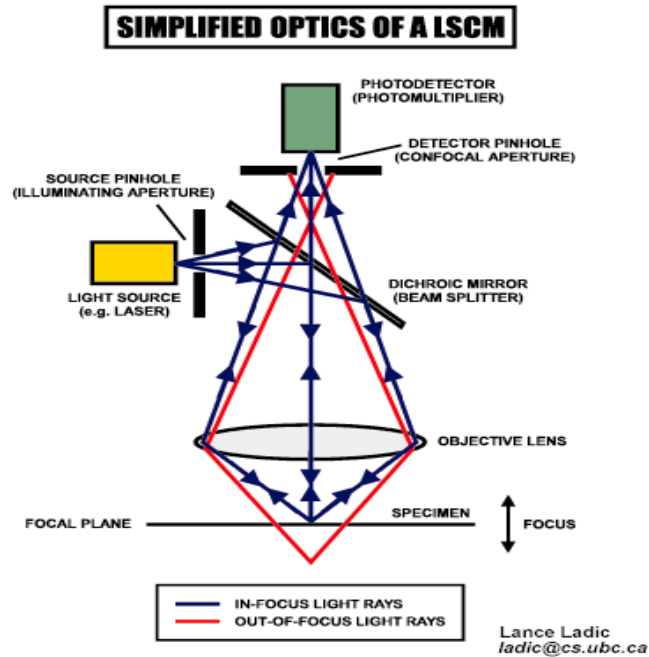


Figura 21. Esquema del funcionamiento del Microscopio Confocal

Entre las principales **ventajas de la microscopia confocal** frente a la microscopia óptica tradicional se pueden mencionar las siguientes:

1) Mayor resolución. Los límites de resolución (distancia mínima entre dos objetos para que sean distinguidos) vienen dados por las siguientes fórmulas: $[0.8 \times \lambda / 2NA]$ en XY y $[1.4 \times \lambda \times \eta / NA^2]$ en Z, donde η es el índice de refracción del medio, λ es la longitud de onda de excitación y NA es la apertura numérica del objetivo. Por lo tanto, la resolución del sistema disminuye al aumentar la longitud de onda de excitación (máxima resolución en azul) y aumenta con la apertura numérica del objetivo (máxima resolución con objetivos 60-63X ó 100x Plan-Apo con aperturas numéricas de 1.4). Para un objetivo de inmersión en aceite con una apertura numérica de 1.4 y una longitud de onda de 442 nm es posible alcanzar resoluciones de 0.13 mm en horizontal y 0.47 mm en vertical.

Este concepto de resolución, que implica la capacidad de distinguir estructuras o detalles muy próximos en una preparación, es diferente al concepto de resolución de imagen, que suele hacer referencia al número de píxeles que contiene.

2) Mejor contraste. Debido a que se elimina la luz procedente de las zonas fuera de foco.

3) Posibilidad de realizar secciones ópticas. Restringiendo el tamaño del “pinhole” y variando el plano de enfoque mediante un eje Z motorizado, el sistema es capaz de tomar secciones ópticas a diferente profundidad, lo que permite obtener información tridimensional de la muestra. Esto a su vez tiene la ventaja de poder observar preparaciones de gran grosor (más de 100 μm), que en un microscopio de fluorescencia convencional resultaría imposible (se requieren grosores en torno a 10-20 μm).

4) Reconstrucción en tres dimensiones. A partir de esas secciones ópticas es posible visualizar las estructuras subcelulares en 3D.

5) Reconstrucciones 4D. También es posible hacer estudios en 3D a lo largo del tiempo, tomando secciones ópticas durante un determinado tiempo a intervalos programados. Posteriormente, mediante el procesamiento de las imágenes, es posible realizar una película de video.

6) Análisis de imágenes. La obtención de imágenes digitalizadas permite la aplicación de técnicas de análisis de imágenes como mejora de la calidad y combinación de imágenes, estudios de cambios en el tiempo (*Time Lapse*), medida de intensidades, medidas morfométricas, estereología, etc.

1.3.3.3. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE POLÍMEROS CON MICROSCOPIO.

Los polímeros cristalizan cuando sus cadenas se empaquetan unas paralelas a otras,⁵ resultando una estructura ordenada. Para que esto suceda se requiere que tengan una estructura molecular bastante regular, dependiendo en gran medida su grado de cristalización de su grado de regularidad.

Las estructuras cristalinas más frecuentes que resultan a partir de un polímero fundido son las **esferulitas**, estructuras redondeadas que aparecen inmersas en un medio desordenado, con un diámetro que suele variar entre la micra y el milímetro. A veces pueden darse otros tipos de morfologías, como es el caso de las axialitas, en forma de gavilla.

En realidad, las esferulitas tienen simetría esférica solo en las primeras fases de la cristalización. Dependiendo de la temperatura de cristalización, que condiciona el número que se forma por unidad de tiempo, llega un momento en que colisionan unas

con otras destruyéndose así su apariencia redondeada. Cuando lo que se cristaliza es una lámina delgada de polímero las entidades cristalinas que se forman son discos, como si fuesen secciones transversales.

En resumen, las esferulitas son agregados de cristales individuales que se orientan en forma radial, como hojas o laminillas. Las cadenas de polímero son casi perpendiculares a la superficie plana horizontal de la laminilla (dirección radial). En la Figura 22 se observa que la parte cristalina de una esferulita consiste en multitud de láminas delgadas que parten desde un punto central ramificándose.

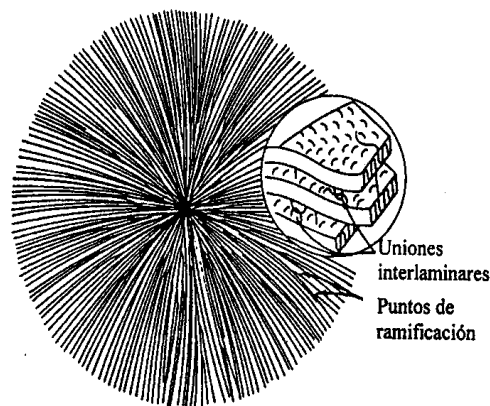


Figura 22. Esquema de una esferulita compuesta por laminillas de cadenas plegadas y uniones interlaminares

El mecanismo de formación de las esferulitas (Figura 23) comienza con la aparición de un primer cristalito precursor (a), del que emana progresivamente una fina textura radial (b) formada por laminillas que crecen por las puntas. Las etapas de formación intermedias están representadas por (c) y (d). Estas estructuras intermedias tienen forma de gavilla y degeneran rápidamente hacia la estructura esférica (e) final.

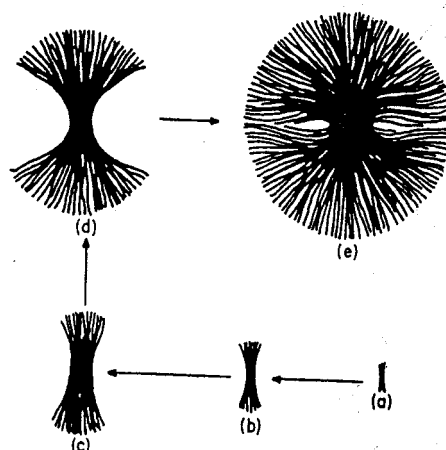


Figura 23. Sucesivas etapas en la formación de una esferulita.

1.4. ABSORCIÓN DE AGUA.

1.4.1. MODOS DE ABSORCIÓN DE AGUA.

La absorción de agua por un sistema polimérico puede producirse de diferentes formas.

Apicella *et al.*⁶ contemplan tres formas diferentes:

- ↳ Disolución.
- ↳ Adsorción en huecos.
- ↳ Adsorción en lugares hidrofílicos entre el polímero y el agua.

Moy and Karasz,⁴³ y Pethrick *et al.*⁴⁴, dicen que en los compuestos epoxídicos el agua está presente como:

- ↳ Agua libre que llena los microhuecos y grietas de la estructura, formando cavidades microscópicas rellenas de agua agrupada, denominadas **clusters**. Éstos se forman cuando el polímero está saturado con agua a elevada temperatura y se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente. Durante este enfriamiento la solubilidad del agua en el material polimérico disminuye, y parte del agua condensa en cavidades microscópicas, que quedan rellenas de agua.⁴

- ↪ Agua ligada al polímero mediante enlaces de hidrogeno e interacciones dipolo-dipolo, que está distribuida de forma homogénea en la matriz polimérica.

Como es obvio, la diferencia entre la cantidad de agua total absorbida por el polímero y la concentración de agua presente en forma de clusters, es igual a la cantidad de agua ligada.

La presencia de los dipolos moviéndose dentro del polímero da lugar a un efecto plastificante en el sistema, relacionado con la disminución de la temperatura de transición vítrea T_g . Esta disminución se debe a que los enlaces de hidrogeno de la red polimérica se debilitan en presencia de agua.¹⁴ Se demostró la disminución de la T_g puede alcanzar los 20 °C.

Estudios calorimétricos DSC sobre un sistema polimérico previamente expuesto a humedad, han revelado ese efecto que el agua ejerce sobre la T_g . A la vez indican la ausencia de endotermas de fusión de agua, que en principio eran de esperar si el agua se encontrase o estuviese presente en el sistema. Pero esta ausencia de endotermas no quiere decir que no haya agua en el polímero, sino que el agua está inmovilizada por estar ligada al sistema. Por lo tanto, se demuestra que el sistema absorbe agua, y que el conjunto se comporta como que ha aceptado el agua como ligada.⁴³

Por lo tanto, la **determinación de la cantidad de agua absorbida por un polímero** es una medida muy útil para caracterizar su comportamiento.⁵

Una de las formas más sencillas utilizadas es el método gravimétrico (aplicado en este trabajo) en el que se determina mediante una balanza de alta precisión el peso de las muestras antes y después de haber estado en agua durante un tiempo determinado y a distintas temperaturas. La variación de masa correspondiente a ese periodo de tiempo se corresponde con el agua absorbida. Este método no establece diferencia entre el agua ligada y el agua presente en los microhuecos.^{11, 44}

Bair y Jonhson⁴⁵ establecieron otra forma para medir la cantidad de agua absorbida por un polímero, que distingue entre el agua ligada y el agua agrupada. Consiste en realizar un estudio calorimétrico para determinar la cantidad de agua asociada a la estructura del polímero en forma de microcavidades (clusters), y combinar este estudio con otro método basado en la medida de corrientes eléctricas, para conocer la cantidad de agua ligada al sistema⁴.

1.4.2. DIFUSIÓN DE AGUA EN EL SISTEMA POLIMÉRICO.

La difusión de agua en los polímeros depende principalmente de la interacción polímero-agua. El coeficiente de difusión, o difusividad, de una sustancia refleja la variación de la concentración de la sustancia en el sistema, en función del tiempo y de la posición.

Cuando un polímero está formado por muchos enlaces de hidrogeno, como es el caso de la celulosa, proteínas, etc., la difusividad aumenta con el contenido de agua. Esto se explica debido a la fuerte localización del agua absorbida inicialmente hasta un número limitado de sitios, donde un alto contenido de agua hará que la matriz del polímero se hinche cada vez más, de forma que el agua absorbida se hará cada vez mas móvil en el interior de la estructura del sistema. Como buena aproximación podemos utilizar la siguiente expresión que nos relaciona el contenido de agua w (%) con la difusividad,⁴⁶

$$\log D = \log D_0 + 0,08 \cdot w \quad (\text{Ec. 46})$$

En el caso de los polímeros menos hidrofílicos, como por ejemplo poliéteres y polimetacrilatos, la difusividad disminuye al aumentar la cantidad de agua absorbida por el sistema. Esto se debe al aumento del agrupamiento de agua en el polímero (en centros polares o en microcavidades-clusters) entrando a formar parte del agua inmóvil. En este caso la influencia del agua se aproxima a la expresión:⁴⁶

$$\log D = \log D_0 - 0,08 \cdot w \quad (\text{Ec. 47})$$

Para los polímeros muy hidrofóbicos, como poliolefinas, y algunos poliésteres, la solubilidad es tan baja (comportamiento termodinámicamente ideal) que la difusividad es independiente del contenido en agua.⁴

Aunque en general los procesos de difusión de líquidos y vapor en los polímeros siguen mecanismos complejos, la difusión del agua cumple aceptablemente con la Ley de Fick,⁴⁴ cuyos principales aspectos son:

1. Las curvas de sorción son lineales en las etapas iniciales.

2. Por encima de la región lineal, las curvas de absorción y desorción son cóncavas respecto a la abscisa. Para la absorción la región lineal se extiende hasta el 60% e incluso más de la región estudiada.
3. Cuando se representan curvas de absorción para películas de diferentes espesores las curvas se superponen.

Matemáticamente, el comportamiento del agua difundiéndose a través del sistema polimérico se puede representar por la segunda ley de Fick:¹¹

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Ec. 48})$$

dónde:

C es la concentración de agua absorbida,

D es le coeficiente de difusión

x es la posición en el interior de la muestra.

Si el material tiene una concentración inicial uniforme difundiéndose C_0 y la superficie se mantiene a una concentración C_{max} , la solución de la ecuación anterior será:⁸

$$\frac{(C - C_0)}{(C_{max} - C_0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{(2 \cdot n + 1)} \cdot \exp \left[-D \cdot (2 \cdot n + 1)^2 \cdot \frac{\pi^2 \cdot t}{h^2} \right] \cdot \cos \frac{(2 \cdot n + 1) \cdot \pi \cdot x}{h} \right) \quad (\text{Ec. 49})$$

siendo h el espesor de la muestra.

La cantidad total de sustancia M_t difundiéndose en el material polimérico como función del tiempo, viene dada por la integral de la última expresión a través del espesor de la muestra, h :⁴⁴

$$\frac{M_t}{M_{max}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp \left[-D \cdot (2 \cdot n + 1)^2 \cdot \frac{\pi^2 \cdot t}{h^2} \right] \right) \quad (\text{Ec. 50})$$

dónde M_{max} es la máxima cantidad de sustancia difundiéndose en un tiempo infinito, que corresponde a la saturación o al equilibrio.

La curva puede resolverse en dos partes:^{44, 47}

-una primera parte para $D_t/h^2 > 0.05$, la relación se reduce a:

$$\frac{M_t}{M_{\max}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{D \cdot t}{h^2}\right) \cdot \pi^2\right] \quad (\text{Ec. 51})$$

-una segunda parte para $D_t/h^2 \ll 0.05$, o para $M_t/M_{\max} < 0.6$, la relación toma la forma simplificada:

$$\frac{M_t}{M_{\max}} = \frac{4}{h \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (\text{Ec. 52})$$

de forma que a partir de la región lineal de la curva de absorción se puede calcular el coeficiente de difusión D .⁴⁷

En este trabajo consideraremos que C se corresponde con la concentración de agua total absorbida (ligada + agrupada), sin hacer un tratamiento por separado, debido a que el método utilizado no lo permite.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1. MATERIALES.

3.1.1. GUANTES DE PROTECCIÓN.

En el presente trabajo se estudiaron cinco tipos diferentes de guantes fabricados a partir de polímeros elastómeros. Se codificaron como M1, M2, M3, M4 y M5:

- **M1:** Guante de examen sin polvo no estéril (Figura 1).
 - Marca: SYNTATION
 - Empresa comercializadora: Dextro Médica S.L.
 - Material de base: Cloruro de Polivinilo
 - Plastificante: Dioctyl-phtalate
 - Plastificante/Agente de viscosidad: 2,2,4-trimetil, 1-3, pentanediol, diisobutirato (TXIB).
 - Plastificante: Aceite de granos de soja epoxidado.
 - Estabilizador de calor: Estabilizador complejo Ca-Zn.
 - Espesor: 0,115 mm.



Figura 1. Guantes de Cloruro de Polivinilo (Nitrilo)

- **M2:** Guantes de examen (Figura 2).
 - Marca: STAR/PREMIUN
 - Empresa comercializadora: Krape, S.A.
 - Material de base: Vinilo
 - Espesor: 0,05 mm.
 - Ingredientes químicos primarios:

▪ PVC	45,80%
▪ 2-Dietilhexil Ftalato	45,80%
▪ 2-Dietilhexil Adipato	4,50%
▪ 2,2,4-Trimetil-1, 3-Pentanediol	2,30%
▪ Estearatos de Calcio y Zinc	0,50%
▪ Aceite de Soja Epoxidizado	0,90%
▪ Poliuretano	0,20%



Figura 2. *Guantes de Vinilo*

- **M3:** Guantes quirúrgicos estériles (Figura 3).
 - Marca: Guante quirúrgico sintético Duraprene
 - Empresa comercializadora: Cardinal Health
 - Material de base: Neopreno.

- Aditivos químicos: cantidades inferiores a los límites detectables de ZDBC (Zinc dibutil-ditiocarbamato).
- Espesor: 0,248 mm.



Figura 3. *Guantes de Neopreno*

- **M4:** Guantes estéril para examen/curas (Figura 4):
 - Empresa comercializadora: Krape, S.A.
 - Material de base: Látex.
 - Espesor: 0,16 mm.



Figura 4. *Guantes de Látex para exploración*

- **M5:** Guante quirúrgico sin polvo (Figura 5).
 - Marca: Sempermed
 - Empresa comercializadora: IZASA, S.A.
 - Material de base: Látex.
 - Espesor: 0,54 mm.



Figura 5. Guantes de Látex para uso quirúrgico

3.1.2. SUDOR ARTIFICIAL.

La Preparación de sudor artificial ha sido realizada de acuerdo con el estándar ISO 3160/2, a partir de los componentes que, para una cantidad total de 1000 cc. y un pH ajustado a 4,7,⁴⁸ se mencionan en la Tabla 1.

Tabla 1. Preparación de sudor artificial

Compuesto	Fabricante	Pureza	Peso (g)
<i>Cloruro sódico</i>	PANREAK	98%	20
<i>Cloruro amónico</i>	PANREAK	100%	17,5
<i>Acido acético</i>	NORMAPUR	100%	15
<i>Lactato sódico</i>	FLUKA	50%	34
<i>Ácido Clorhídrico</i>	MERCK	99%	-
<i>Hidróxido Sódico</i>	MERCK	99%	-

3.1.3. PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN DE AZUL DE METILENO.

Se ha preparado una disolución con azul de metileno $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (figura 6) y sudor.

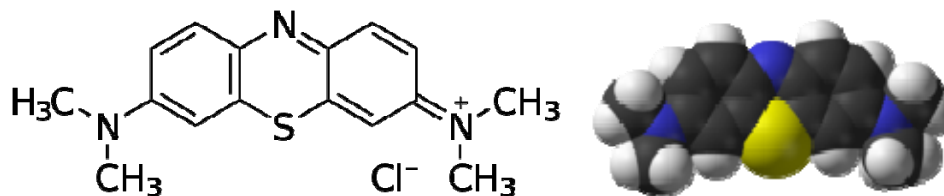


Figura 6. Azul de metileno

Para preparar 100 ml de disolución 10 mM se necesita pesar en la báscula de precisión 0,32 g del azul de metileno, cuyo peso molecular es de 319,86 g/mol.

3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

3.2.1. ESTUDIOS DE ABSORCIÓN.

La inmersión de los guantes en baño de sudor artificial y agua destilada se realizó a una temperatura constante de 37° C. Para ello se utilizó un Termostato Selecta Tectron 200 C 2000, con una estabilidad de 0,1 °C.

El análisis gravimétrico de las muestras fue realizado mediante una Balanza Precisa 290-9480 IG 100M-300C, con una precisión de 0,00001 g.

3.2.2. CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).

El análisis térmico fue realizado con un Calorímetro de Barrido Diferencial modelo Q100, de la casa Thermal Analysis Instruments (Figura 7). Dispone de muestreador automático y de sistema de enfriamiento RSC (Refrigerated Cooling System). Con este calorímetro se han obtenido los valores de Temperatura de Transición Vítrea.

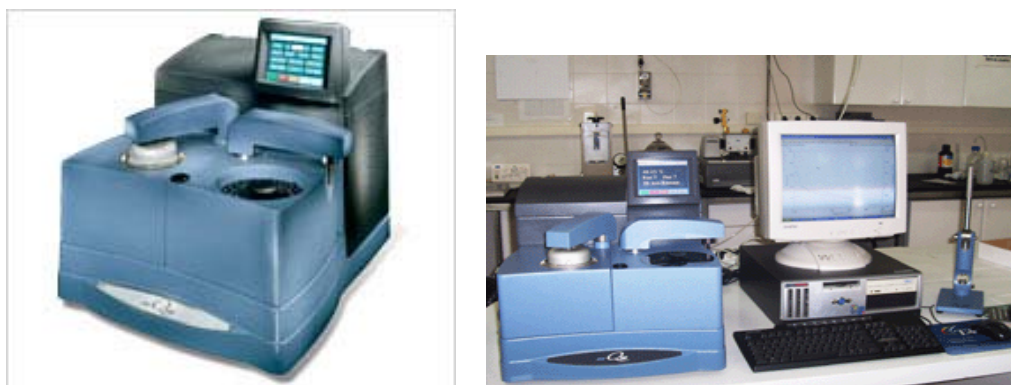


Figura 7. DSC Q100 (TA Instruments)

3.2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

Se han realizado las determinaciones con un equipo de análisis termogravimétrico TG-50 de Perkin Elmer. Permite cuantificar el cambio de masa que experimenta una muestra como función de la temperatura o del tiempo. Es un analizador termogravimétrico de alto rendimiento y altamente sofisticado,¹⁵ que presenta una elevada sensibilidad en las medidas y una alta resistencia a las vibraciones externas. Está compuesto por un analizador termogravimétrico, un controlador del sistema y un registro gráfico.

El Analizador Termogravimétrico TGA-50 de Perkin Elmer (Figura 8) consta de dos elementos básicos:

(1) Una **microbalanza electrónica**, cuyas medidas se basan en el sistema de balance nulo, para lo que utiliza un motor de torsión servo-controlado para compensar los cambios de masa de la muestra colocada en el portamuestras. La potencia eléctrica necesaria en el servomotor para mantener el sistema en ese balance nulo es directamente proporcional al cambio de masa, lo que permite medir ésta. La microbalanza es extremadamente sensible pudiendo detectar variaciones de 0.001 mg trabajando con un peso máximo de 20 mg.

(2) Un **horno**, que permite trabajar en un rango muy amplio de temperaturas (desde ambiente hasta 1000 °C) y con velocidades de calentamiento muy distintas (entre 0,1 °C/min y 200 °C/min). Se trata de un horno de pequeño tamaño que está recubierto

de platino para favorecer que los calentamientos y enfriamientos sean rápidos si es necesario y que los tiempos de ensayo se acorten.

Dispone de un calentador y de un termostato que detecta su temperatura, y suministra la energía necesaria para calentar la muestra con gran precisión y sensibilidad en el control de temperatura. A lo largo de todo el ensayo, un termopar de cromel-alumel situado en la base del horno proporciona las medidas de temperatura. En el interior del horno se puede trabajar con atmósferas de aire, gas inerte, con flujo de gas o en vacío (pudiéndose alcanzar un vacío máximo de 10^{-3} torr).

El horno debe cumplir las siguientes características:⁴⁹

- Disponer de una amplia zona de calentamiento homogéneo.
- Ser capaz de alcanzar la temperatura deseada de inicio rápidamente.
- No debe afectar al mecanismo de la balanza por radiación o convección.

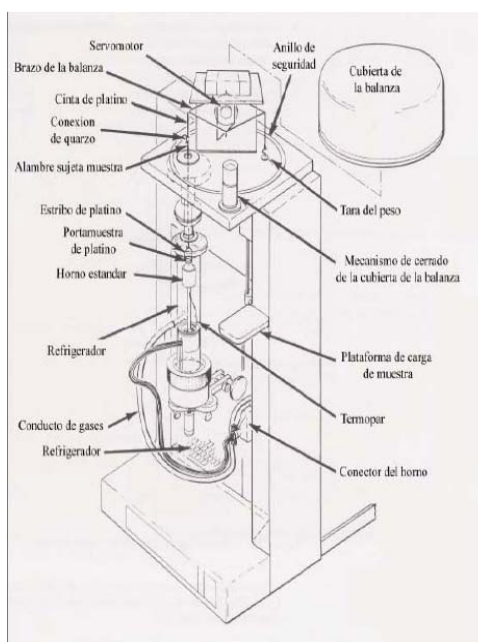


Figura 8. Analizador Termogravimétrico TGA-50 de Perkin Elmer

3.2.4. ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE.

Las medidas de los espectros de absorción de las muestras del ensayo de permeación se llevaron a cabo en un espectrofómeto Vis-UV de doble haz Cary 300 de la casa Varian (Figura 9)

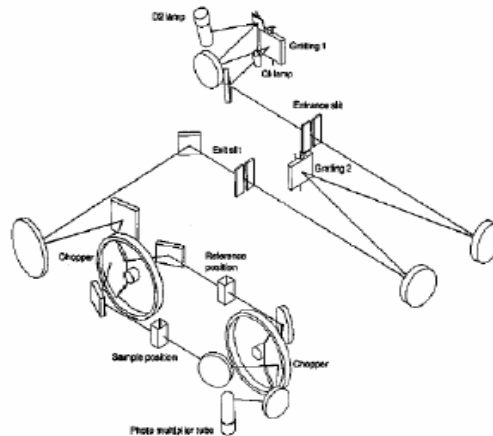


Figura 9. Esquema óptico del espectrómetro Cary 300 de Varian

3.2.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

El equipo utilizado en este estudio fue el Microscopio Electrónico de Barrido Leica 440 (Figura 10).



Figura 10. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Sus características son:

- Voltaje variable entre 0,3 y 30 kV
- Magnificación comprendida entre 15x hasta 290000x
- Resolución de 4,5 nm
- Dispone también de detector de electrones secundarios.

Los ensayos realizados en este trabajo fueron llevados a cabo a un voltaje de 20 kV, empleando el detector de electrones secundarios.

3.2.6. MICROSCOPIO CONFOCAL.

Se utilizó un Microscopio Confocal Bio-Rad MRC 1024ES equipado con un microscopio invertido Nikon Eclipse TE300 con objetivos de 10x, 20x y 60x. (Figura 11)



Figura 11. *Microscopio Confocal Bio Rad MRC 1024ES*

Este equipo dispone de un láser de argón y otro de Helio-Neón (en este trabajo se usó el de argón, que emite a una longitud de 488 nm para excitar la muestra).

La muestra excitada con el láser emite a su vez fluorescencia que es recogida en los fotomultiplicadores (este confocal consta de 3 fotomultiplicadores):

- A uno de los fotomultiplicadores llega la fluorescencia que tiene una longitud de onda mayor de 640 nm (no se utiliza filtro).
- Al segundo fotomultiplicador llega la fluorescencia de longitud de onda menor de 565 nm. En este caso se usa un filtro de fluorescencia de 522/35, de forma que la longitud que llega al fotomultiplicador está entre 540 y 504 nm.

- Por último al tercer multiplicador llega una imagen que es debida a la luz transmitida por la muestra al iluminarla con el láser (imagen en escala de grises).

La obtención de imágenes se produce mediante un barrido puntual confocal, de manera que las lentes del microscopio enfocan la luz del láser sobre un punto focal de la muestra y a continuación el láser explora la muestra punto por punto.

La luz extrafocal, es decir la emisión procedente de los planos superiores o inferiores al plano focal, no llega al detector, obteniéndose así una imagen de mayor calidad que en un microscopio de fluorescencia normal.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.3.1. ESTUDIOS DE ABSORCIÓN.

Han sido preparadas dos series de muestras iguales de cada uno de los cinco tipos de guantes que se han tomado como productos de partida, todas ellas con un tamaño de unos 2 cm de diámetro. Se pesaron en una balanza de precisión (± 0.00001), y posteriormente durante diferentes períodos de tiempo fue sumergida cada muestra en 10 cm³ de sudor artificial (serie A) y en 10 cm³ de agua destilada (serie B). La temperatura se ha mantenido constante para todas las muestras a 37° C (temperatura corporal), mediante la inmersión de los tubos de ensayo en un baño termostático.

Una vez transcurridos los diferentes tiempos de inmersión, cada una de las muestras ha sido secada con papel de laboratorio y pesada de nuevo en la balanza de precisión, con la finalidad de calcular el incremento de masa registrado tras la inmersión en el sudor artificial y en el agua destilada.

3.3.2. CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL.

En esta etapa del trabajo experimental, se estudiaron mediante DSC muestras de los cinco tipos de guantes de referencia, pudiendo así realizar el cálculo de sus Temperaturas de Transición Vítrea. Dichas muestras fueron manipuladas como en los estudios de absorción, sometiéndolas a inmersión durante diferentes períodos de tiempo, unas en el baño de sudor artificial, y otras en el de agua destilada. La elección de los tiempos de inmersión se realizó en función de las determinaciones previas de sus masas de saturación, obtenidas en los estudios de absorción. El tamaño de las muestras fue en este caso algo menor, para adaptarse al diámetro de las cápsulas portamuestra utilizadas en el Calorímetro.

Al calorímetro se le realizaron tres **calibraciones**: (1) la de T_{zero} ; (2) la de constante de entalpía (o de célula); y (3) la de temperatura.

1. La calibración de T_{zero} requiere dos experimentos. El primero es en vacío, sin muestras, y el segundo se realiza con discos de zafiro sin encapsular, uno colocado en el calefactor de muestra y el otro en el calefactor de referencia. Los dos experimentos se realizan con el mismo método: equilibrado a temperatura inicial, calentamiento isoterma durante 5 minutos, una *rampa* de calentamiento hasta la temperatura final, y un mantenimiento isoterma durante otros 5 minutos. El rango de temperaturas al que se realiza la calibración es de -90 a 400 °C, que es el rango más amplio de temperaturas que tiene el calorímetro.
2. La calibración de la constante de entalpía está basada en un experimento en el que un material normalizado (indio) es calentado hasta superar su punto de fusión. El calor de fusión determinado (27.66 J/g) es comparado con el valor esperado (28.39 J/g). La constante de la célula es la proporción entre estos dos valores.
3. De forma similar, la calibración de Temperatura se basa en la determinación del punto de fusión de un metal standard (indio). La temperatura obtenida (157.95 °C) se compara con la del Indio (156.61 °C), y se calcula la diferencia de calibración de la temperatura.

Todos los experimentos se realizaron bajo una atmósfera inerte de Nitrógeno, utilizado como gas de purga, con un caudal de flujo de 50 ml/min. Las cápsulas utilizadas para los experimentos fueron de aluminio.

3.3.3. TERMOGRAVIMETRÍA.

La preparación de la muestra, la atmósfera de medida y el control de temperatura se realizaron teniendo en cuenta las siguientes consideraciones previas:

1. Pueden existir muestras de igual composición que exhiban diferentes comportamientos térmicos, dependiendo de la preparación de las muestras.
2. Normalmente el comportamiento de un sólido es diferente si se calienta en forma de cristales individuales, como polvo, o en bloque.
3. Siempre que sea posible, se preparará la muestra de forma dispersa y uniforme en el contenedor, con lo que facilita el desprendimiento de gases de la misma.
4. No es conveniente trabajar con mucha cantidad de masa, pues la temperatura en la misma no será homogénea. Por otra parte, el uso de cantidades pequeñas protege al aparato en caso de explosiones o deflagraciones fortuitas.
5. Debe tenerse en cuenta también que la masa de la muestra afecta a la curva experimental, especialmente sobre: ¹⁹ (a) la desviación en el alcance de las reacciones endotérmicas o exotérmicas, que será mayor a mayor tamaño de la muestra, mayor; (b) en el grado de difusión del gas producto a través de los huecos de las partículas sólidas, lo que influye en la temperatura de descomposición de la muestra; (c) en la existencia de elevados gradientes térmicos dentro de la muestra, sobre todo si tiene baja conductividad térmica. Se ha comprobado²⁰ que si se toman masas de aproximadamente 10 mg se obtiene un comportamiento suficientemente uniforme.
6. Las termobalanzas permiten realizar medidas a diferentes presiones, desde el vacío (10^{-4} Pa) hasta altas presiones ($3 \cdot 10^6$ Pa).
7. Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes, reductores o corrosivos.
8. A presión atmosférica se puede trabajar con un flujo dinámico, con la ventaja de que se reduce la condensación de los productos de reacción en las partes más frías del mecanismo de pesada, se limpian

los productos corrosivos, se minimizan las reacciones secundarias y se actúa como refrigerante para el mecanismo de la balanza.

9. La temperatura de la muestra T_m normalmente se alcanza con retraso respecto a la temperatura del horno T_h , y por lo tanto no puede ser medida rápidamente sin que se interfiera el proceso de pesada.

En esta Tesis, los ensayos termogravimétricos realizados permitieron cuantificar la pérdida de masa que experimenta una muestra como función de la temperatura.

Como muestras se eligieron los tipos de guantes que demostraron una mayor capacidad de absorción: nitrilo y neopreno. Su preparación se realizó de forma similar a la utilizada en los estudios de absorción y calorimetría diferencial de barrido.

Las muestras se cortaron de los guantes en círculos de diámetro aproximado 5 mm, para adaptarlos al tamaño de las cápsulas de la termobalanza. Posteriormente ambas muestras se sumergieron en 10 cm³ de sudor artificial. En un baño termostático a 37 °C (temperatura corporal), durante períodos de tiempo de 20 horas y 8 días. Estos tiempos se seleccionaron a partir de las gráficas de absorción, y corresponden a un punto de la zona lineal de la curva, y a otro de la fase de saturación.

De cada muestra se realizó en un Analizador Termogravimétrico TG-50 el correspondiente experimento de termodegradación. Consistió en poner la pequeña muestra en la microbalanza del equipo, dentro del horno, e ir aumentando la temperatura de forma constante (10 °C/min). Se registró la variación de masa de la muestra en función de la temperatura.

Antes de realizar las medidas fue preciso calibrar la termobalanza. Se realizó siguiendo las instrucciones suministradas por el fabricante Perkin-Elmer en la rutina Calibration Program, y con sus patrones de calibrado. En realidad, es preciso realizar tres calibrados:

- a) Calibrado del horno: lo hace automáticamente el equipo entre el rango de las dos temperaturas a las que se llevan a cabo los experimentos. La temperatura del termopar queda ligada a la temperatura del horno cuando la rutina se completa, pues el sistema de control establece una relación lineal entre ambas temperaturas.

- b) Calibrado de la temperatura: se realiza utilizando las temperaturas de los puntos de Curie de distintos metales y aleaciones. Se basa en que un material ferromagnético pierde esta propiedad, para convertirse en paramagnético cuando se alcanza una temperatura característica conocida como temperatura de transición de Curie. Si se coloca un imán por debajo de este material, la fuerza total hacia abajo sobre la muestra, a temperaturas inferiores al punto de Curie, es la suma del peso de la muestra y de la fuerza magnética. En el punto de Curie, la fuerza magnética se reduce a cero y la microbalanza indica la disminución en la lectura del peso.

Se realizó un calibrado de dos standares, utilizando los patrones ferromagnéticos alumel y perkalloy, aleaciones cuyas temperaturas de transición magnética son 163 °C y 596 °C, respectivamente.

- c) Calibrado en peso: permite calibrar el eje de coordenadas de la TGA-50 utilizando cápsulas de aluminio iguales a las que se utilizaron después al realizar nuestros ensayos.

3.3.4. ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE.

En cuanto al ensayo de permeación se ha hecho un montaje que consiste en sumergir en sudor artificial un dedo de guante con una disolución de azul de metileno de concentración conocida en su interior (Figura 13). La temperatura se controló a 37 °C realizando el montaje dentro de un vaso encamisado conectado a un baño termostático. Los guantes se mantuvieron sumergidos durante 4 días, realizando medidas mediante alícuotas cada 24 horas para comprobar la cantidad de azul de metileno que se difundió a través del guante pasando al baño de sudor.



Figura 13. *Montaje para el ensayo de permeabilidad*

Antes de realizar las medidas es necesario obtener la línea base, que se utilizará para corregir los espectros obtenidos. Para ello se puso el mismo disolvente en las dos cubetas y se hizo un barrido que permitió obtener las pequeñas diferencias entre los caminos ópticos de la referencia y de la muestra. Para comprobar que la línea base es correcta se realizó una medida de la absorción del disolvente, que debe dar como resultado un espectro con absorbancia nula en todo el intervalo de longitudes de onda. Si el resultado es el esperado se puede colocar la muestra y medir la absorbancia, si no fuera así se mide de nuevo la línea base.

Como es aconsejable, se esperó del orden de diez minutos desde que se encendió el aparato antes de medir la línea base, para que la lámpara adquiriese la temperatura necesaria y para que se estabilizase el equipo.

3.3.5. ESTUDIOS DE IMAGEN: MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM) Y MICROSCOPIO CONFOCAL.

La preparación de las muestras ha consistido en elaborar una serie de muestras iguales de cada uno de los guantes que se han tomado como productos de partida, todas ellas con un tamaño de unos 2 cm de diámetro. Posteriormente fueron sumergidas en 10 cm³ de sudor artificial a 37 °C (temperatura corporal) durante diferentes períodos de tiempo (20 horas y 8 días). La temperatura se ha mantenido constante mediante la inmersión de los tubos de ensayo en un baño termostatado. Una vez transcurrido el tiempo de inmersión previsto, las muestras fueron analizadas en ambos microscopios.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. ESTUDIO GRAVIMÉTRICO: DIFUSIÓN DEL AGUA EN EL SISTEMA POLIMÉRICO.

La termogravimetría se utilizó para el estudio de la absorción de agua por los materiales poliméricos objeto de estudio. Previamente ya se comentó que las muestras provenientes de 5 tipos de guantes, se sumergieron en sudor artificial (serie A) y en agua destilada (serie B) a 37 °C, hasta alcanzar la saturación.

A continuación, transcurridos ciertos intervalos de tiempo t , se extrajeron las muestras de los tubos de ensayo con agua destilada y sudor artificial, se secaron, y se pesaron con la balanza de precisión ± 0.00001 g. Se realizaron medidas a 5 muestras para cada una de ambas series.

Para que los incrementos de masa fueran comparativos, se consideró el aumento de masa relativo de cada una de las muestras, calculado mediante la expresión:

$$\Delta m_{ti} = \frac{m_{ti} - m_{oi}}{m_{oi}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde m_{ti} la masa de la muestra después de la inmersión en el disolvente y m_{oi} es la masa de la muestra antes de la inmersión en disolvente.

Posteriormente se calculó el porcentaje medio de humedad absorbida, utilizando la expresión:

$$M_t(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta m_{ti}}{n} \quad (\text{Ec. 2})$$

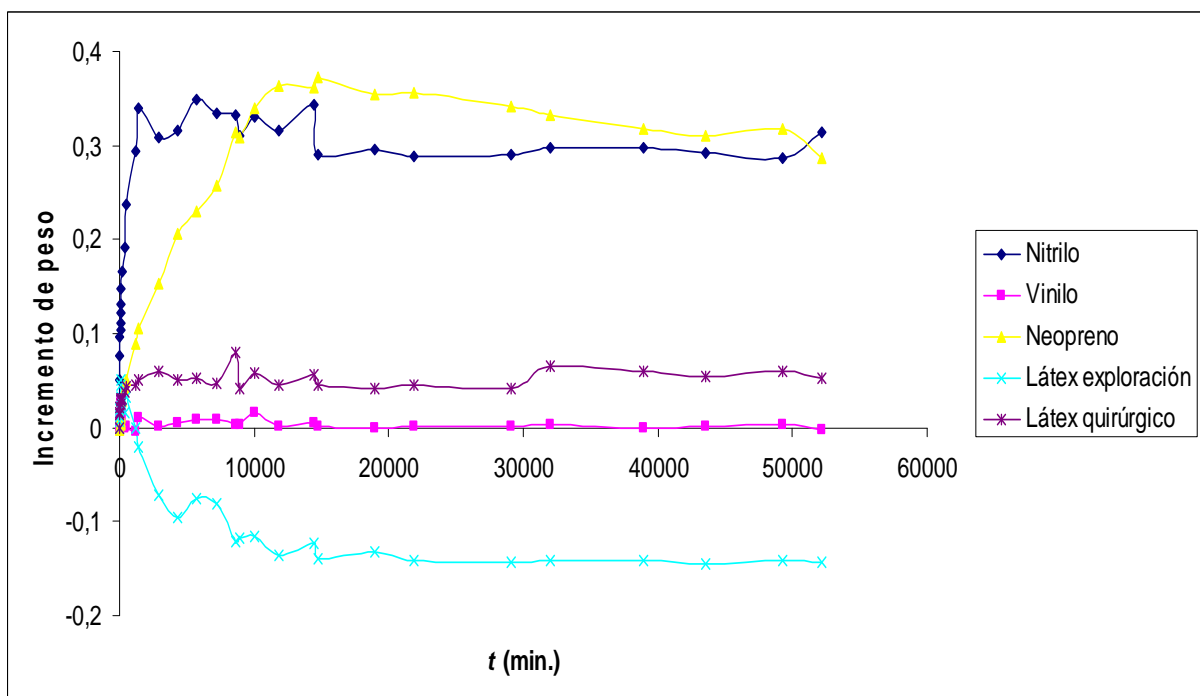
Los resultados se expresan considerando el error igual a dos veces la desviación estándar de la media de los valores tenidos en cuenta. Así, de forma general, la desviación estándar de n valores viene dada por:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

En nuestro caso tendremos que cada valor de M_t (%) va a venir afectado por un error

$$2 \cdot \sigma_{M_t} = 2 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (\Delta m - M_t)^2} \quad (\text{Ec. 4})$$

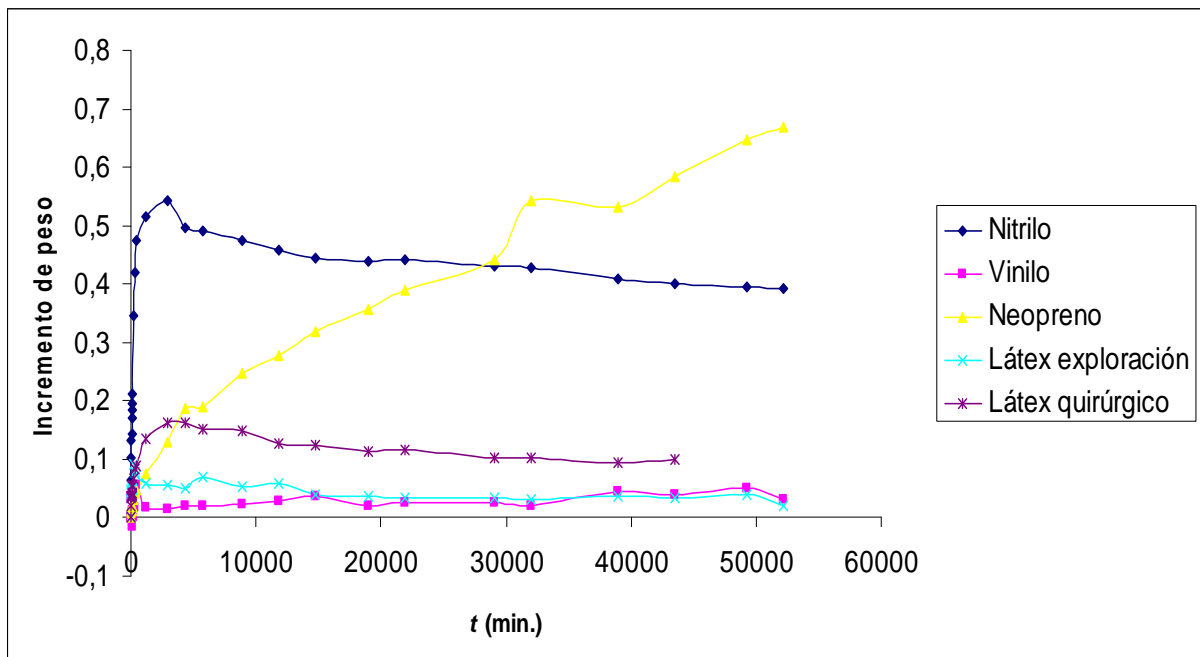
A partir de los datos obtenidos (tablas del Anexo I) se obtuvieron las gráficas de absorción frente al tiempo, tanto en sudor artificial (gráfica 1) como en agua destilada (gráfica 2).



Gráfica;figura? 1. Incremento del masa con el tiempo, en muestras de guantes sumergidas en sudor artificial a 37° C

En la gráfica 1 se observa el porcentaje de absorción de agua para las 5 muestras con inmersión a 37° C en sudor artificial, en función del tiempo. En las curvas correspondientes a los guantes de Nitrilo y Neopreno (M1 y M3) la región plana de la curva (*plateau*) se alcanza después de un incremento inicial de la absorción. Los guantes de Vinilo y Látex quirúrgico (M2 y M5) incrementan poco su masa, manteniéndola en valores prácticamente constantes. Las muestras de guantes de Látex de exploración (M4) presentan un comportamiento claramente diferente, ya que no solamente no se aprecia incremento de masa, sino que el *plateau* se observa después de

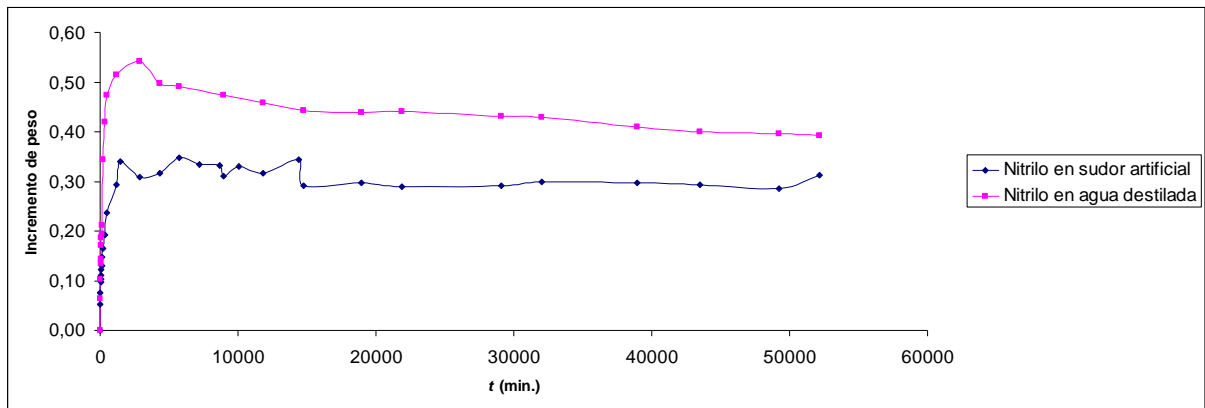
un descenso de la masa. Este hecho podría estar asociado a que el disolvente se deposite sobre la superficie del guante debido al pequeño tamaño de los poros, con lo cual sería mucho más fácil la evaporación del disolvente.



Gráfica 2. Incremento de la masa con el tiempo, en muestras de guantes sumergidas en agua destilada a 37°C

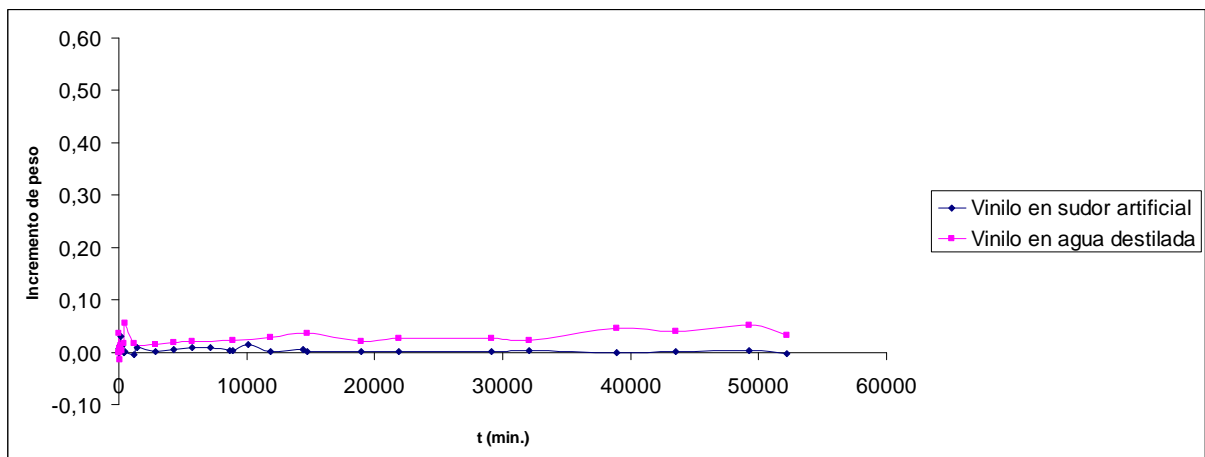
En la gráfica 2 se representa el porcentaje de saturación para las 5 muestras analizadas después de su inmersión a 37°C en agua destilada, en función del tiempo. En esta gráfica se manifiestan dos comportamientos diferentes. Los guantes de Vinilo, Látex de exploración y Látex quirúrgico alcanzan el *plateau* después de un incremento pequeño o casi nulo de masa, según el caso. En cambio, los guantes de Nitrilo y de Neopreno presentan una absorción apreciable antes de alcanzar el *plateau*, que en el caso del Neopreno es menos evidente que en el del Nitrilo.

Ambas gráficas indican un comportamiento diferente de las muestras en función del líquido en el que se sumergieron. Estas diferencias, que en algunos casos son más ostensibles que en otros, se aprecian mejor a partir de las siguientes gráficas:



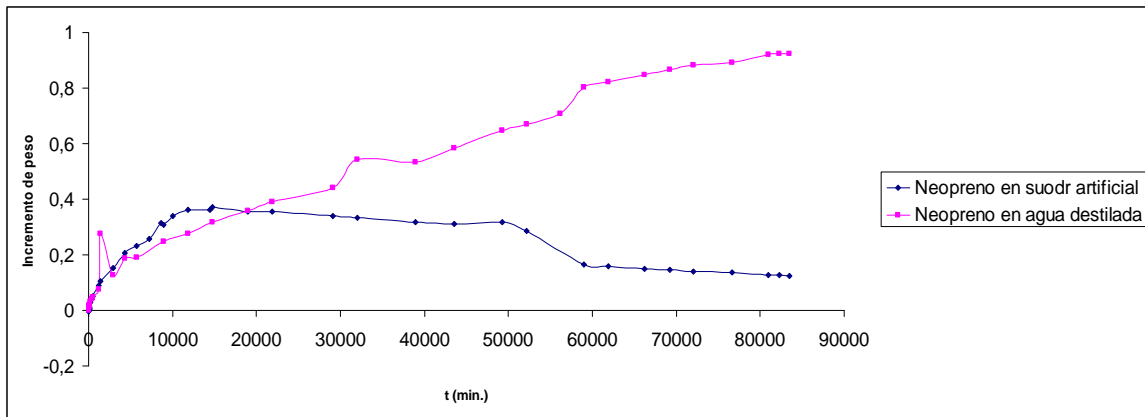
Gráfica 3. Incremento de masa con el tiempo en muestras de guantes de Nitrilo sumergidas en sudor artificial y en agua destilada a 37° C

De la gráfica 3 se deduce que los guantes de Nitrilo tienen mayor absorción en agua que en sudor artificial. La forma de las curvas es similar, con una fase de absorción rápida de líquido, que se representa por la región lineal de la curva (aproximadamente hasta los 3000 minutos), seguida de una fase en la que la absorción prácticamente finaliza, representada por la región plana de la curva. También se aprecia que la absorción es elevada, con porcentajes en masa por encima del 30 %.



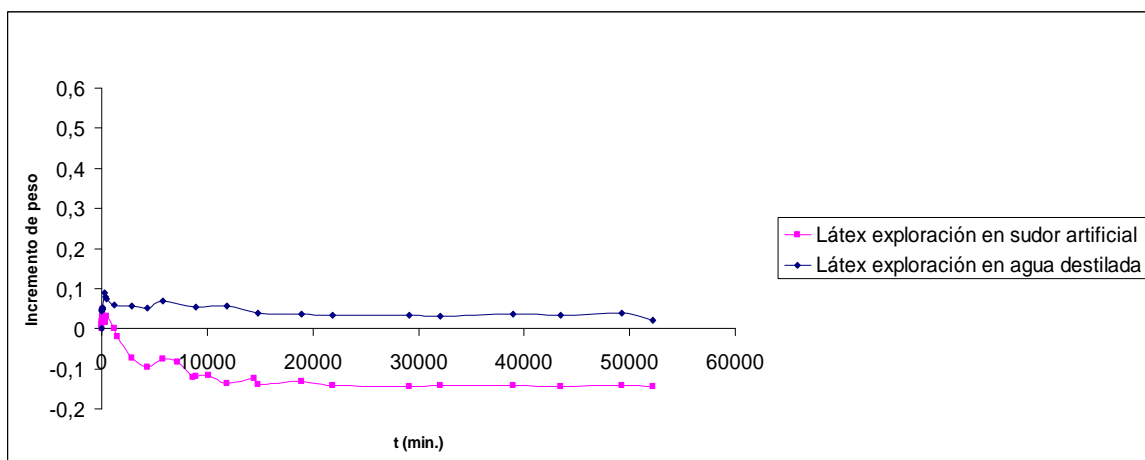
Gráfica 4. Incremento de la masa con el tiempo en muestras de guantes de Vinilo sumergidas en sudor artificial y en agua destilada a 37° C

La gráfica 4 indica que el material de los guantes de Vinilo tiene un comportamiento muy similar en ambos tipos de inmersión, con valores bastante constantes a lo largo del tiempo, y ligeramente superiores para las muestras sumergidas en agua destilada. También se aprecia que la absorción es baja, no superando porcentajes en masa en torno al 6 %.



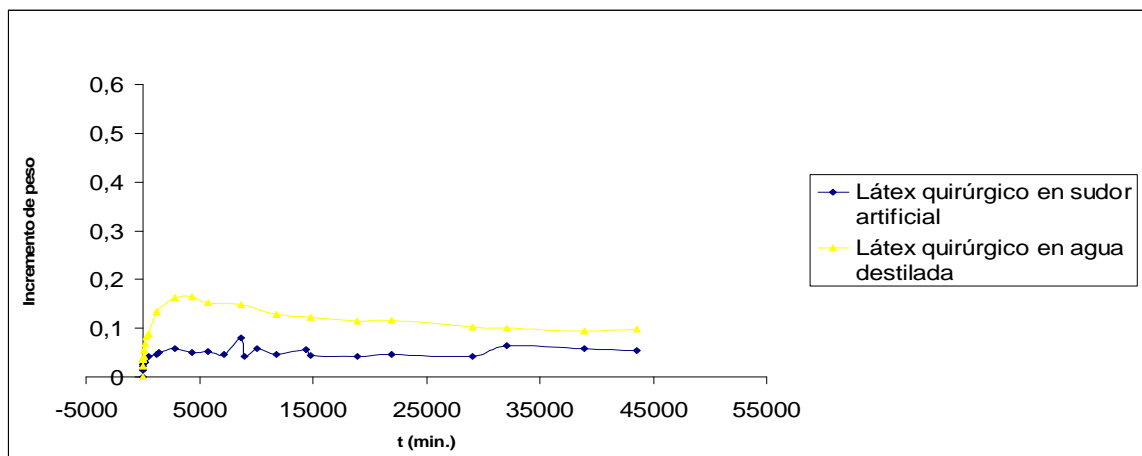
Gráfica 5. Incremento de la masa con el tiempo en muestras de guantes de Neopreno sumergidas en sudor artificial y en agua destilada a 37° C

En la gráfica 5 se puede apreciar que las muestras de Neopreno presentan un comportamiento diferente a partir de los 30000 minutos de inmersión (aprox. 21 días). Es significativo observar que las muestras sumergidas en agua continúan incrementando su masa prácticamente hasta los 60000 minutos (aprox. 42 días), mientras que las sumergidas en sudor descienden después de los 50000 minutos (aprox. 35 días). Este hecho está asociado al posicionamiento de los cristales de sudor en el interior o sobre la superficie de los poros, impidiendo la colocación de agua. Por este motivo es lógico ver una bajada del porcentaje de absorción ya que hay menos huecos en los que el agua pueda quedar ocluida. Por este mismo motivo, la región lineal de la curva es más breve y ligeramente más pronunciada en el caso de la inmersión en sudor (aprox. hasta los 1000 min), mientras que en agua destilada se prolonga durante más tiempo.



Gráfica 6. Incremento de la masa con el tiempo en muestras de guantes de Látex de exploración sumergidas en sudor artificial y en agua destilada a 37° C

El comportamiento de absorción de las muestras de guantes de Látex para exploración (gráfica 6) es también muy diferente, como cabía esperar ya que este tipo de guantes tiene un tamaño de poro muy pequeño debido a que su utilización principal es en el ámbito quirúrgico, necesitando una protección mucho mayor a la migración de cualquier tipo de fluido. En las sumergidas en sudor artificial se aprecia un descenso de masa, mientras que en las sumergidas en agua destilada mantienen una escasa absorción a lo largo del tiempo. Este descenso puede ser debido a que se produzca una termodegradación del material, poco probable en tiempos de inmersión tan cortos. También puede ser debido a un proceso de desorción muy rápido antes de realizar la pesada del material o, como ya se explicó anteriormente, por un efecto de la posición de los cristales de sudor sobre la superficie que impedirían la absorción, ya que el látex deja muy poco espacio intersticial para el posicionamiento de cualquier tipo de fluido.



Gráfica 7. Incremento de la masa con el tiempo en muestras de guantes de Látex quirúrgico sumergidas en sudor artificial y en agua destilada a 37° C

Por último, la gráfica 7 refleja una absorción mayor en las muestras de Látex quirúrgico sumergidas en agua destilada, en las que la región lineal de la curva se mantiene hasta los 1200 minutos. Cuando la inmersión se realiza en sudor, la región lineal de la curva es más corta (480 minutos). Una vez más, la explicación está motivada porque los cristales de sudor ocupan los espacios intersticiales impidiendo la absorción del fluido.

Como resumen del estudio de los perfiles observados en las gráficas anteriores, en las que se comparan los resultados obtenidos en los dos tipos de inmersión utilizados, es destacable que:

- La absorción es mayor cuando la inmersión se realiza en agua destilada, principalmente en los casos de los guantes de Nitrilo y Neopreno. Esto se debe principalmente a que los cristales que se forman con el sudor artificial, se posicionan sobre la superficie de los poros del guante, impidiendo en parte la absorción del líquido. Este hecho será estudiado y verificado mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía confocal, y comentado posteriormente.
- Los guantes de Nitrilo y Neopreno son los que absorben más líquido, tanto en el caso de sudor como de agua destilada, seguramente debido asociado al hecho de poseer un mayor espacio intersticial.
- Los guantes de Látex para exploración, cuando se sumergen en sudor artificial, parecen experimentar un fenómeno de desorción, lo que no ocurre si la inmersión es en agua destilada. Esto, una vez más, es debido a que los cristales de sudor impiden el posicionamiento del fluido en los espacios intersticiales de la superficie del material, unido a la baja absorción de este tipo de material.

El paso siguiente en este estudio fue la obtención de dos valores de gran importancia en el estudio de la absorción de líquidos: la **Masa de Saturación** y el **Coefficiente de Difusión**. Para el primero de ellos, se utilizan los valores de absorción correspondientes a la región plana o plateau de la curva. En el caso del Coeficiente de Difusión, se trabajará sobre la región lineal de la curva.

4.1.1. MASA DE SATURACIÓN.

A partir de los resultados obtenidos y, particularmente de la zona en la que la absorción alcanza el *plateau*, se consideró como masa de saturación M_{sat} el valor inicial de ese plateau.

En las tablas 4 y 5 se indican los valores medios del porcentaje de saturación de absorción del sistema para los dos tipos de inmersión estudiados.

Tabla 4. Porcentajes medios de saturación de absorción para las muestras sumergidas en sudor artificial

Tipos de muestra	M_{sat} (%)	$2\sigma(M_{sat})$
<i>M1 Nitrilo</i>	0,2936	0,00769
<i>M2 Vinilo</i>	0,0016	0,00229
<i>M3 Neopreno</i>	0,3196	0,01615
<i>M4 Látex exploración</i>	-	-
<i>M5 Látex quirúrgico</i>	0,0564	0,00669

Como se puede observar, los guantes que obtienen mayor masa de saturación son los de Neopreno y Nitrilo, con valores próximos al 30 %, mientras que en los de Látex para exploración no se ha podido obtener este dato ya que, como se ha visto en la gráfica 6, se produce una pérdida en vez de una absorción de líquido.

Tabla 5. Porcentajes medios de saturación de absorción para las muestras sumergidas agua destilada

Tipos de muestras	M_{sat} (%)	$2\sigma(M_{sat})$
M1 Nitrilo	0,4382	0,009135
M2 Vinilo	0,0232	0,015401
M3 Neopreno	0,9156	0,339233
M4 Látex exploración	0,0344	0,005677
M5 Látex quirúrgico	0,0993	0,063054

En esta serie de muestras sometidas a inmersión en agua destilada, los valores de masa de saturación más elevados son también para el Neopreno y el Nitrilo. Los que menor masa de saturación obtuvieron fueron los guantes de Látex quirúrgico, con valores próximos al 1 %. Este hecho refleja lo comentado anteriormente sobre las diferencias existentes en los espacios intersticiales de los diferentes guantes y, por lo tanto, de la absorción que presentan.

En las tablas 6 y 7 se indican las masas iniciales m_0 de las muestras utilizadas, así como su masa de saturación, después de inmersión en sudor artificial y en agua destilada, respectivamente. En estas tablas se observa que la masa de saturación de los

polímeros no depende directamente del peso inicial de la muestra, de tal forma que a mayor peso inicial no se corresponde una mayor absorción de agua. Por lo tanto no se puede obtener una relación directa entre el peso inicial de la muestra y la masa de saturación obtenida, ya que los fenómenos de desorción al estar considerando volúmenes de fluido tan pequeños, en muchas ocasiones pueden provocar variaciones en los valores de absorción de las muestras.

Tabla 6. Porcentajes de saturación y masa inicial para las muestras sumergidas en sudor artificial

	M1	M2	M3	M4	M5
m_0 (g)	21,20	35,20	51,74	19,56	28,54
M_{sat} (%)	0,2936	0,0016	0,3196	-	0,0564

Tabla 7. Porcentajes de saturación y masa inicial para las muestras sumergidas en agua destilada

	M1	M2	M3	M4	M5
m_0 (g)	21,97	12,06	43,88	21,05	36,21
M_{sat} (%)	0,4382	0,0232	0,9156	0,0344	0,0993

4.1.2. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

Por otra parte, la región lineal de la curva (gráficas 1 y 2) nos permite calcular el Coeficiente de Difusión D del agua en el interior del sistema. Partiendo de la expresión obtenida en la introducción:

$$\frac{M_t}{M_{\max}} = \frac{4}{h \cdot \pi} \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (\text{Ec. 5})$$

En donde podemos determinar D a partir de la pendiente m del ajuste de la parte lineal de la curva de absorción:

$$M_t = M_{\max} \cdot \frac{4}{h \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D \cdot t} \Rightarrow m = M_{\max} \cdot \frac{4}{h \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D} \Rightarrow D = \left(\frac{m \cdot h \cdot \sqrt{\pi}}{4 \cdot M_{\max}} \right)^2$$

(Ec. 6)

Siendo los valores de h (espesor de las muestras en metros) medidas con un calibre o pie de rey para cada una de las muestras:

- M1: 0,000115
- M2: 0,00005
- M3: 0,000248
- M4: 0,00016
- M5: 0,00054

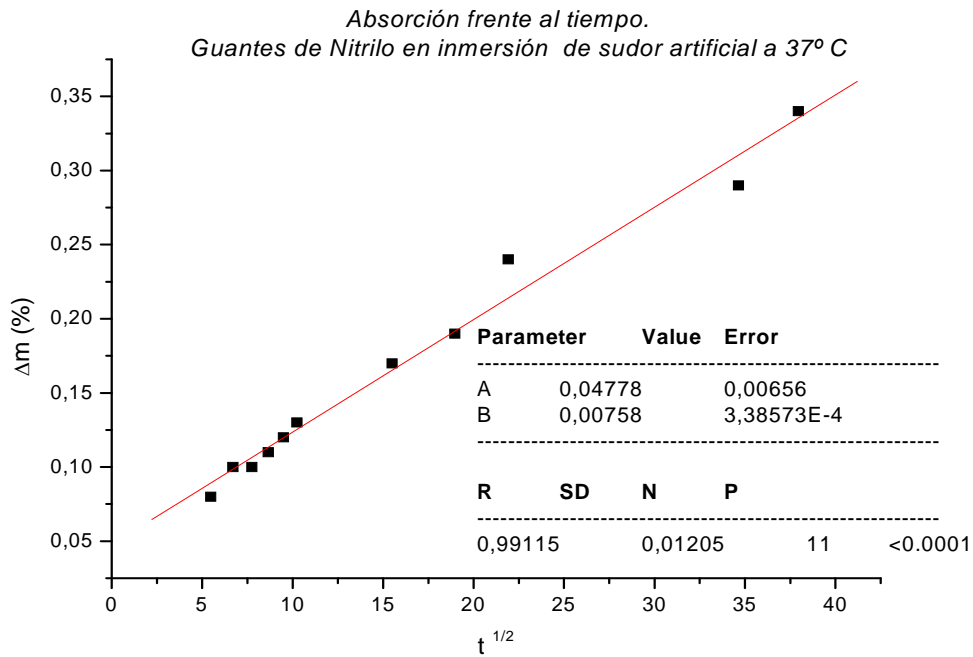
Y siendo M_{max} el valor de la masa de saturación M_{sat} en cada una de las dos series (tablas 6 y 7).

Los datos del incremento de masa frente al la raíz cuadrada del tiempo en la parte lineal de las curvas de absorción se ajustaron a una recta de ecuación:

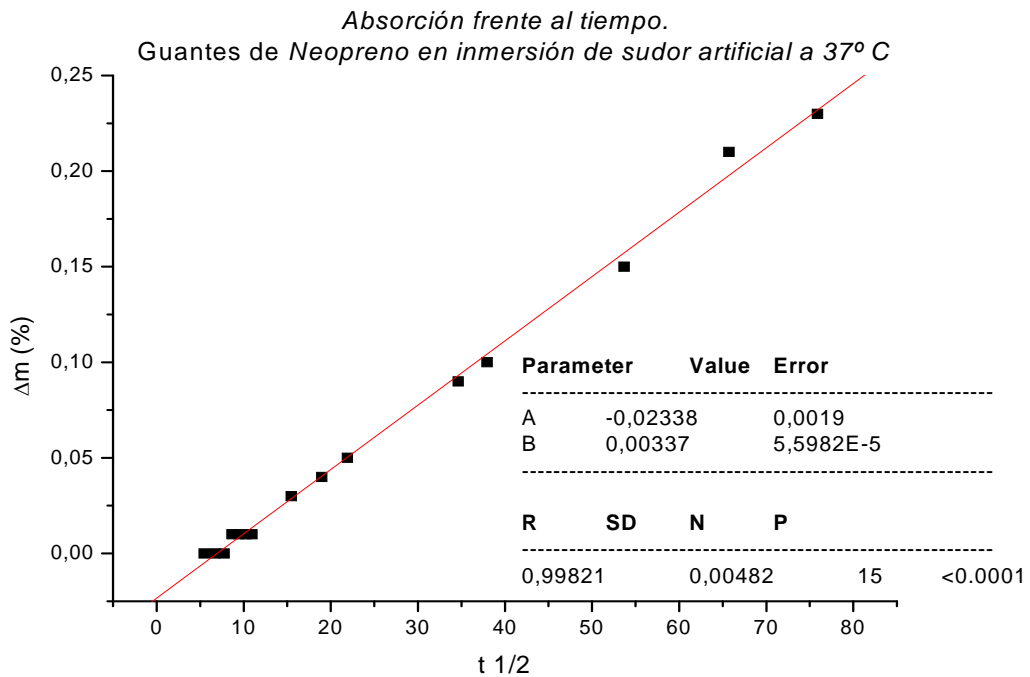
$$M_t = M_0 + m \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Ec.7})$$

De donde se obtienen los resultados de los ajustes lineales para cada una de las series estudiadas (sudor artificial y agua destilada), en las muestras de Nitrilo, Neopreno y Látex quirúrgico de los guantes estudiados, se exponen en las gráficas 8 a 13. Para las muestras de Vinilo y Látex de exploración no se han obtenido las correspondientes regiones lineales de sus respectivas curvas al no haberse registrado absorción de líquido suficiente.

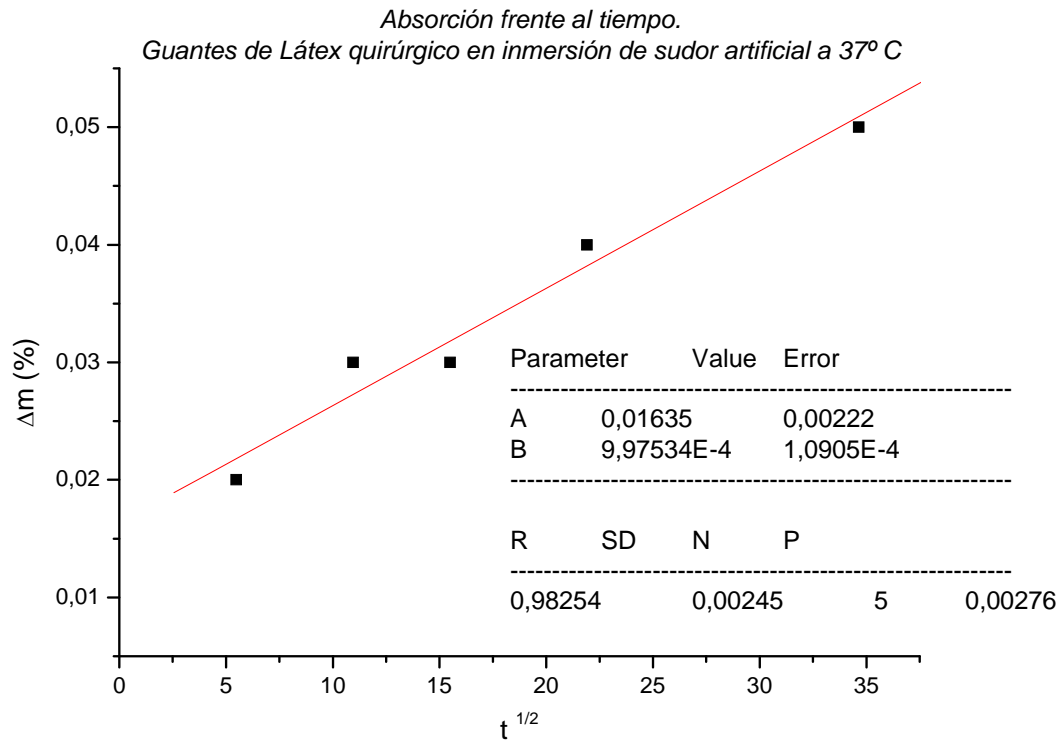
En las gráficas 8, 9 y 10 se representan los ajustes lineales para las muestras en baño de sudor artificial. El valor obtenido B corresponde a la pendiente m , con su error $s(m)$. El valor obtenido R corresponde al coeficiente de correlación.



Gráfica 8. Correlación de los datos correspondientes a la región lineal de la curva de absorción para muestras de Guantes de Nitrilo en baño de sudor artificial a 37° C



Gráfica 9. Correlación de los datos correspondientes a la región lineal de la curva de absorción para muestras de guantes de Neopreno en baño de sudor artificial a 37° C



Gráfica 10. Correlación de los datos correspondientes a la región lineal de la curva de absorción para muestras de guantes de látex quirúrgico en baño de sudor artificial a 37° C

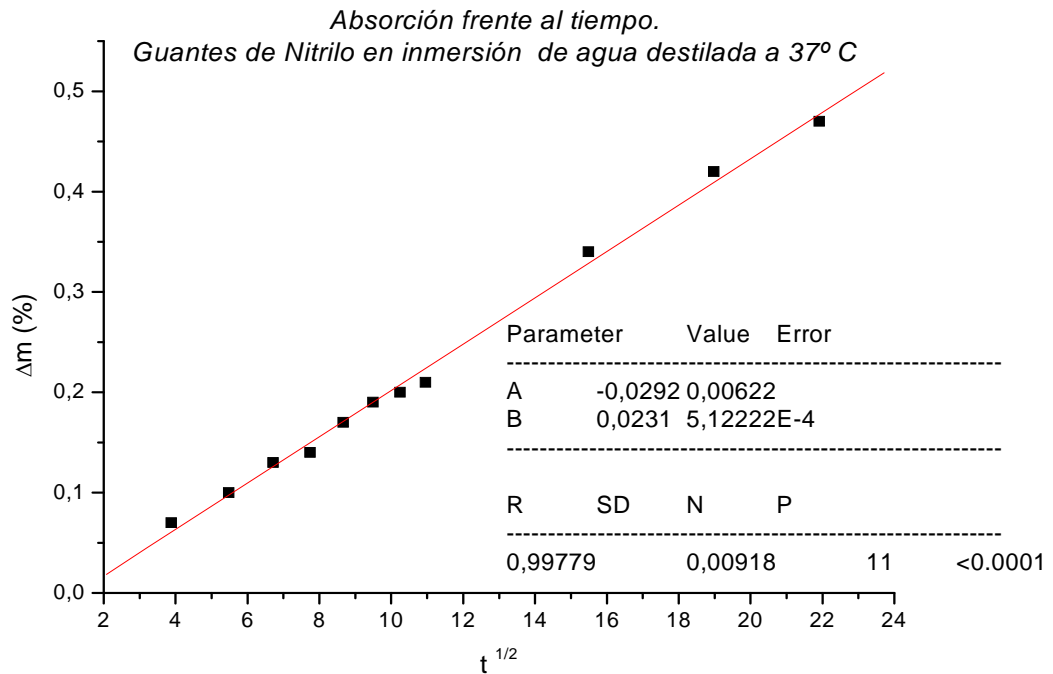
En la tabla 8 se muestran los valores de la Masa de Saturación M_{sat} , de la pendiente m , del error de la pendiente $s(m)$ y del coeficiente de correlación R para cada una de estas muestras de guantes sumergidas en sudor artificial.

Tabla 8. Valores de las pendientes para cada muestra en inmersión de sudor artificial

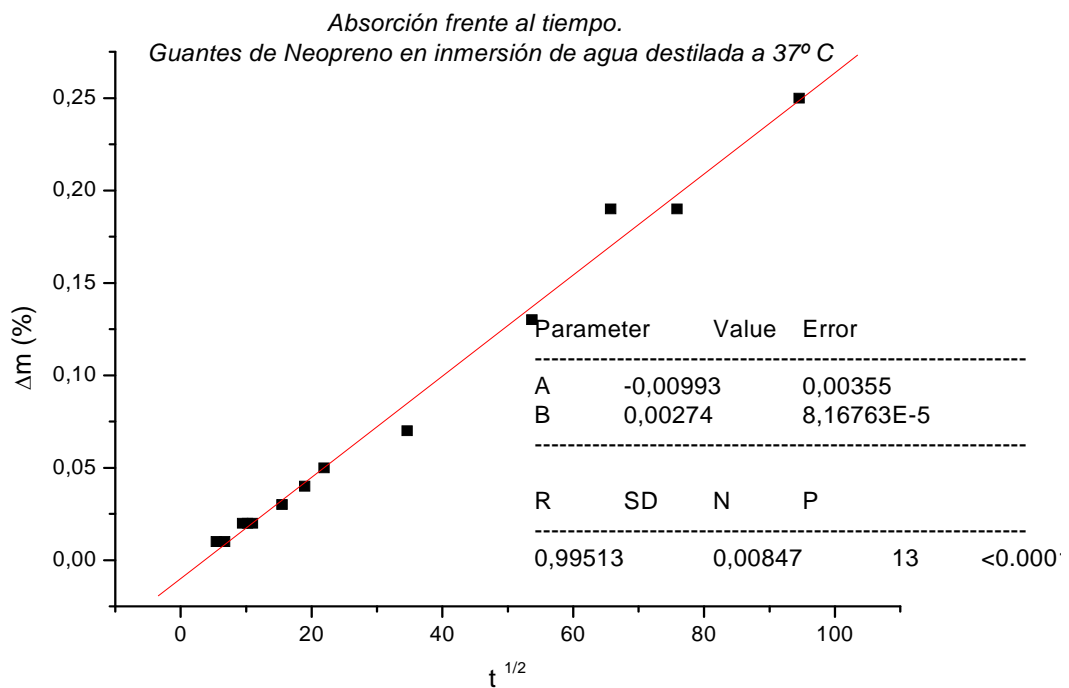
Muestra	M_{sat}	m	$s(m)$	R
M1 Nitrilo	0,2936	0,00758	3,90E-04	0,99115
M2 Vinilo	0,0016	-	-	-
M3 Neopreno	0,3196	0,00337	5,60E-05	0,99821
M4 látex exploración	-	-	-	-
M5 látex quirúrgico	0,0564	9,98E-04	1,09E-04	0,98254

En cuanto a los valores de la pendiente, el obtenido en las muestras de guantes de látex quirúrgico ha sido el más bajo. En todos los casos el coeficiente de correlación se sitúa en torno a 0,99.

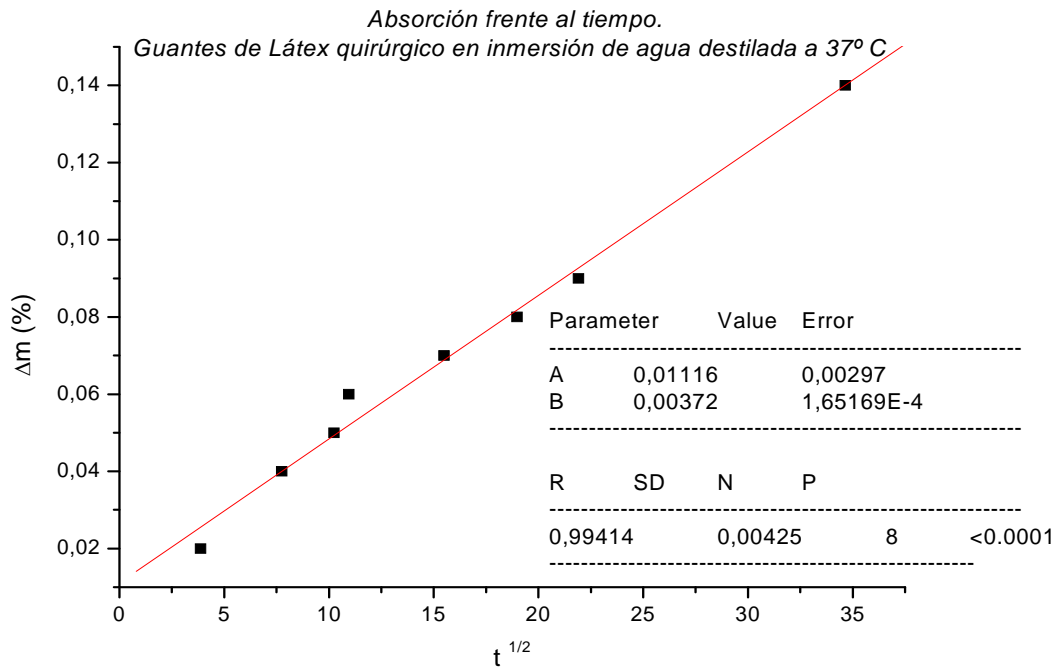
En lo que respecta a las muestras sumergidas en agua destilada, en las gráficas 11, 12 y 13 se representan los ajustes correspondientes a las regiones lineales de las curvas.



Gráfica 11. Correlación de los datos correspondientes a la región lineal de la curva de absorción para muestras de Nitrilo en baño agua destilada a 37° C



Gráfica 12. Correlación de los datos correspondientes a la región lineal de la curva de absorción para muestras de Neopreno en baño de agua destilada a 37° C



Gráfica 13. Correlación de los datos correspondientes a la región lineal de la curva de absorción para muestras de guantes de látex quirúrgico en baño de agua destilada a 37° C

En la tabla 9 se muestran los valores de la Masa de Saturación M_{sat} , de la pendiente m , del error de la pendiente $s(m)$ y del coeficiente de correlación R para cada uno de los materiales de los guantes.

Tabla 9. Valores de las pendientes para cada muestra en inmersión de agua destilada

Muestra	M_{sat}	m	$s(m)$	R
M1 Nitrilo	0,4382	0,0231	5,12E-04	0,99779
M2 Vinilo	0,0232	-	-	-
M3 Neopreno	0,9156	0,00274	8,17E-05	0,99513
M4 látex exploración	0,0344	-	-	-
M5 látex quirúrgico	0,0993	0,00372	1,65E-04	0,99414

En la serie de inmersión en agua destilada el valor de la pendiente más alto ha sido observado en los guantes de Nitrilo. Los valores de la pendiente están entre 0,004 y 0,02. Los coeficientes de correlación se sitúan en todos los casos en valores muy próximos a la unidad.

A partir de los valores medios obtenidos de las pendientes de los ajustes en cada una de las muestras (Tablas 8 y 9) se calcula el Coeficiente de Difusión o Difusividad D , según la ecuación 6 de este apartado:

$$D = \left(\frac{m \cdot h \cdot \sqrt{\pi}}{4 \cdot M_{\max}} \right)^2 \quad (\text{Ec. 8})$$

El error cometido en el cálculo de D se obtiene mediante la fórmula general de transmisión de errores. Así, teniendo en cuenta que la Difusividad es función de la m (pendiente de la recta), h (espesor de la muestra) y M_{sat} (porcentaje de saturación obtenido de las dos primeras gráficas), tendremos que:

$$s(D) = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial D}{\partial m} \right)^2 \cdot s(m)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial h} \right)^2 \cdot s(h)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial M_{sat}} \right)^2 \cdot s(M_{sat})^2 \right)} \quad (\text{Ec. 9})$$

Realizando los cálculos necesarios, llegamos a la expresión:

$$s(D) = \frac{m \cdot h \cdot \pi}{8 \cdot M_{sat}^2} \sqrt{\left(h^2 \cdot s(m)^2 + m^2 \cdot s(h)^2 + \left(\frac{m \cdot h}{M_{sat}} \right)^2 \cdot s(M_{sat})^2 \right)} \quad (\text{Ec. 10})$$

Para el cálculo de $s(D)$ se tuvo en cuenta el error correspondiente a la media de las pendientes obtenidas por los ajustes $s(m)$, el error en la medida del espesor de los guantes $s(h)$ y el error en la masa de saturación $s(M_{sat})$, que se tomó como $2\sigma(M_{sat})$.

En las tablas 10 y 11 se muestran los valores obtenidos para el Coeficiente de Difusión D y su error correspondiente $s(D)$ en cada una de las muestras de guantes estudiadas en las dos series de inmersión utilizadas en este trabajo. Como ya se ha mencionado en anteriores ocasiones, en las muestras correspondientes a los guantes de Vinilo y Látex para exploración no se ha podido obtener estos resultados ya que no se ha observado absorción de líquido en ninguna de las dos series (sudor artificial y agua destilada)

Tabla 10. Valores de los Coeficientes de Difusión y su desviación para muestras sumergidas en sudor artificial

Muestra	D (m ² /s)	$s(D)$ (m ² /s)
M1 Nitrilo	1,7308E-12	3,1632E-13
M2 Vinilo	-	-
M3 Neopreno	1,3427E-12	1,5978E-13
M4 Látex exploración	-	-
M5 Látex quirúrgico	1,7911E-11	9,5137E-16

Tabla 11. Valores de los Coeficientes de Difusión y su desviación para muestras sumergidas en agua destilada

Muestra	D (m ² /s)	$s(D)$ (m ² /s)
M1 Nitrilo	7,2161E-12	6,5440E-12
M2 Vinilo	-	-
M3 Neopreno	1,08149E-13	8,6868E-13
M4 Látex exploración	-	-
M5 Látex quirúrgico	8,03535E-11	1,8374E-11

De los resultados anteriores se puede deducir que:

- Los guantes que presentan un mayor Coeficiente de Difusión D , tanto en sudor como en agua, son los de Látex quirúrgico.
- En los tres tipos de guantes en los que se ha podido calcular D (de Nitrilo, de Neopreno y de Látex de uso quirúrgico) se ha comprobado que tanto en el caso de inmersión en sudor y en agua, los guantes de Látex quirúrgico obtienen la menor Masa de Saturación M_{sat} . Esto se debe a que el líquido de inmersión difunde más rápidamente en este polímero y, por lo tanto, se satura más rápidamente la red estructural provocando que el líquido retenido en la saturación sea menor.

Si se comparan los resultados obtenidos para el Coeficiente de Difusión de nuestras, con los obtenidos para otros sistemas poliméricos (tabla 12), se encuentra que están dentro del mismo orden

Tabla 12. Coeficientes de Difusión para distintos sistemas poliméricos

Sistema	D (m ² /s)	M_t (%)
<i>BADGE</i> ($n=0$) / <i>m-XDA</i> ¹⁷	$1,60530 \cdot 10^{-8}$	2,58965
<i>BADGE</i> ($n=0$) / <i>1,2-DCH</i> ¹⁸	$1,05 \cdot 10^{-12}$	0,947
<i>Nylon 6,6</i> ¹⁹	$0,48 \cdot 10^{-12}$	8,1
<i>TGDDM-DDS</i> ²⁰	$3,2 \cdot 10^{-9}$	----
<i>T 300/1034</i> ²¹	$1,45 \cdot 10^{-14}$	----
<i>AS/3501-5</i> ²¹	$2,32 \cdot 10^{-14}$	----
<i>T 30075208</i> ²¹	$1,92 \cdot 10^{-14}$	----

4.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INMERSIÓN SOBRE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y SOBRE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN.

Se comentó previamente que la absorción de agua en los sistemas poliméricos provoca la plastificación de los mismos. Este proceso lleva asociado habitualmente variaciones en su Temperatura de Transición Vítrea T_g , y en su Temperatura de Fusión T_f .

Para el estudio de la Temperatura de Transición Vítrea y de la Temperatura de Fusión se realizaron Termogramas mediante un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC), en n^omuestras obtenidas de los diferentes tipos de guantes para determinar sus respectivas T_g y T_f (tabla 13).

Tabla 13. Valores de T_g y T_f en los cinco tipos de guantes

		T_g (°C)	T_f (°C)
<i>Nitrilo</i>	M1	99,36	
<i>Vinilo</i>	M2	99,30	
<i>Neopreno</i>	M3		185,97
<i>Látex exploración</i>	M4	99,54	
<i>Látex quirúrgico</i>	M5	99,93	

Para los polímeros amorfos, como son el Nitrilo, el Vinilo y el Látex, tanto de uso quirúrgico como de exploración, se obtuvo una T_g de referencia para cada una de las muestras. En el caso del Neopreno, debido a su estructura semicristalina (ya que no se

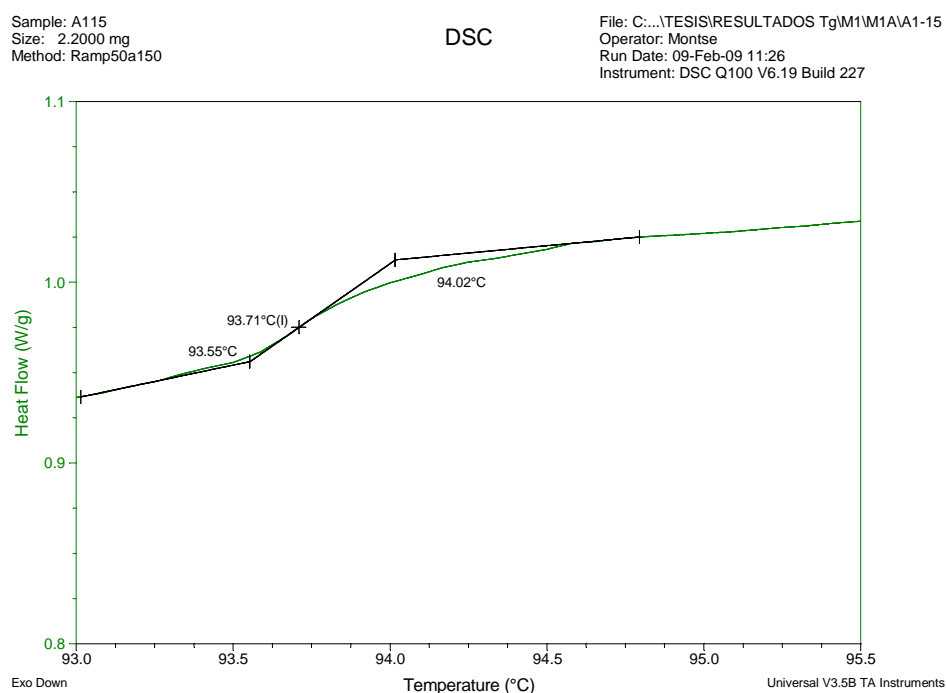
trata de neopreno puro -amorfo- sino de una mezcla de diferentes polímeros que le confieren este tipo de estructura), se obtuvo la la Temperatura de Fusión (T_f) del material.

Primero se prepararon las muestras de los guantes, sometiéndolos a baños de inmersión a 37°C, en sudor artificial y agua destilada. Las muestras se pesaron antes y una vez transcurrido el tiempo de inmersión predeterminado. Posteriormente, se sometieron a un barrido de temperaturas desde 10°C a 150°C las muestras de los guantes amorfos (M1, M2, M4 y M5). La muestra del guante semicristalino (M3) se sometió a un barrido de temperaturas desde 10° C a 250° C en función de los experimentos preliminares realizados con distintas muestras. En todos los casos la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.

El aumento de masa relativo para cada una de las muestras, a cada tiempo t , se calculó en base a la Ecuación 1.

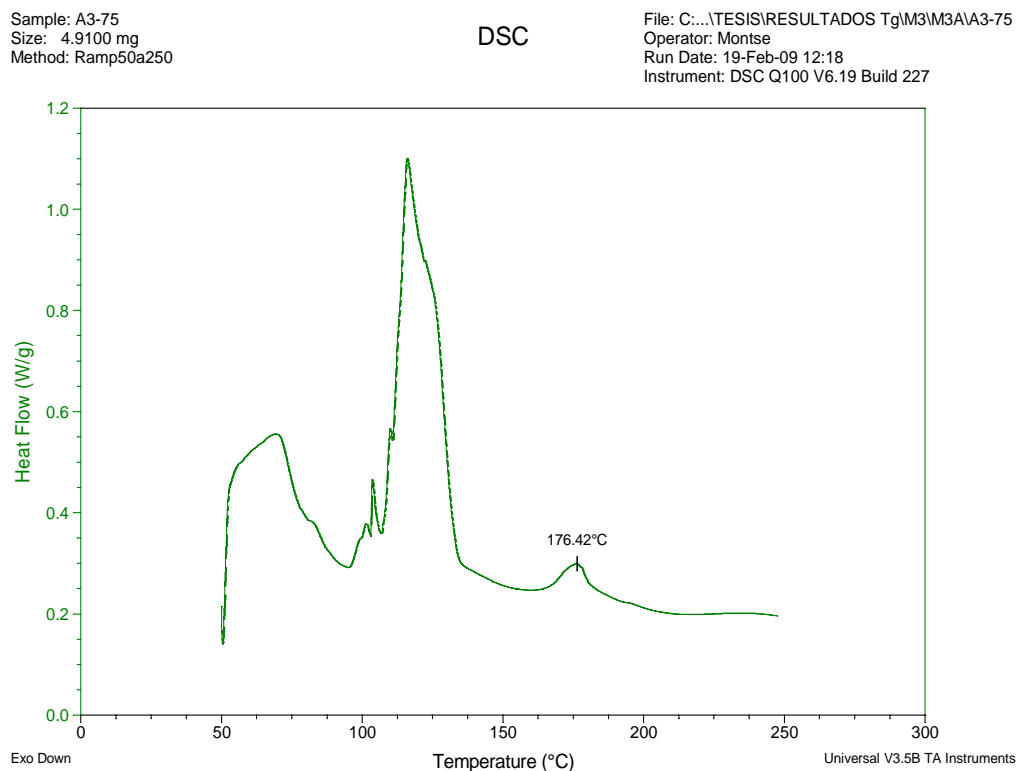
La determinación de la T_g se realizó a partir del Termograma DSC obtenido, tomando el punto medio de la zona de inflexión de la curva. Para el cálculo de la T_f se midió el pico correspondiente al punto de fusión de la curva. El programa empleado para poder obtener ambos valores fue T. A. Universal Analysis.

La gráfica 14 refleja el cálculo de la Temperatura de Transición Vítrea a partir de una muestra de Nitrilo, después de la inmersión a una temperatura de 37 °C.



Gráfica 14. Termograma obtenido para una muestra de Nitrilo

En la gráfica 15 se muestra un ejemplo del cálculo de la T_f a partir del punto de fusión.



Gráfica 15. Termograma obtenido para una de las muestras de Neopreno

En el Anexo I se muestran los termogramas utilizados para ambos cálculos (T_g y T_f) de los diferentes guantes de ambas series (sudor artificial y agua destilada), comentándose a continuación los resultados obtenidos.

4.2.1. EFECTOS DE LA INMERSIÓN SOBRE LA T_g .

En el Anexo I se muestran los datos y las gráficas correspondientes a los resultados de T_g obtenidos a partir del estudio calorimétrico DSC en los diferentes tipos de guantes, tras haber sido sometidos a la inmersión en sudor artificial y agua destilada.

En la tabla 14 y en la gráfica 16 se muestran los valores y la representación gráfica de las T_g obtenidas tras inmersión en sudor artificial.

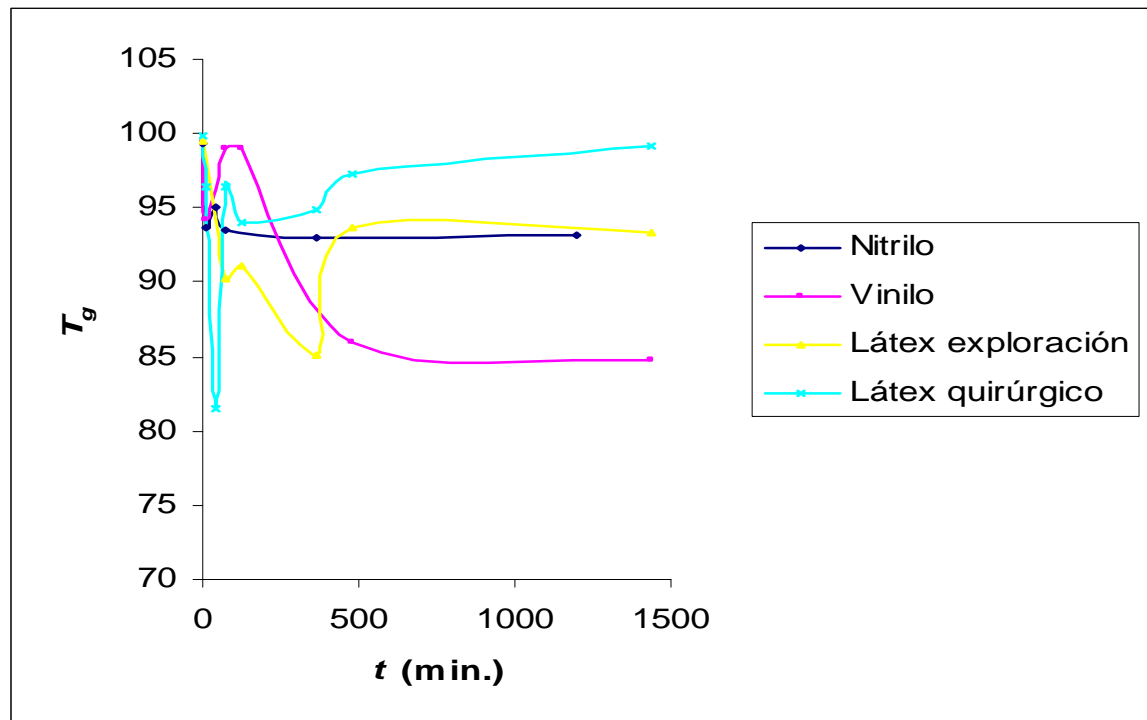
Tabla 14. Valores de T_g obtenidos en las muestras de guantes sumergidas en sudor artificial a 37° C

m_0 (g)	21,20	35,20	19,56	28,54
T_g (°C)	99,36	99,30	99,54	99,93
t (min)	M1	M2	M4	M5 *
0	99,36	99,30	99,54	99,93
15	93,71	94,17		96,37
45	95,03			81,47
75	93,48	99,01	90,25	96,49
120		99,06	91,07	93,96
360	93,01		85,09	94,85
480		85,90	93,63	97,34
1200	93,09			
1440		84,80	93,27	99,11
2880				100,52

* **M1** *Nitrilo*
M2 *Vinilo*
M4 *Látex exploración*
M5 *Látex quirúrgico*

Se observa que:

- Los guantes de Nitrilo alcanzan una plastificación máxima del 6% en un tiempo de inmersión comprendido entre los 15 y los 75 minutos, valor que se mantiene al final del tiempo de inmersión (1200 minutos).
- Los guantes de Vinilo presentan una plastificación cercana al 5% a los 15 minutos, mientras que alcanzan su plastificación máxima (del 15%) al final del tiempo de inmersión (1440 minutos).
- Los guantes de Látex para exploración presentan su máxima plastificación (14%) a los 360 minutos.
- Los guantes de Látex quirúrgico presentan su máxima plastificación (18%) a los 45 minutos, volviendo a valores de T_g similares a los iniciales al final del tiempo de inmersión.
- Estos resultados de plastificación son elevados si los comparamos con los obtenidos en polímeros termoestables, en los que la plastificación no supera el 4% .^{50,51}



Gráfica 16. Representación de la T_g frente al tiempo (min) correspondiente a la inmersión de las muestras de guantes en sudor artificial a 37°C

En la tabla 15 y en la gráfica 17 se muestran los valores y la representación gráfica de las T_g obtenidas a partir de las muestras de guantes que se mantuvieron sumergidas intervalos de tiempo diferentes en agua destilada.

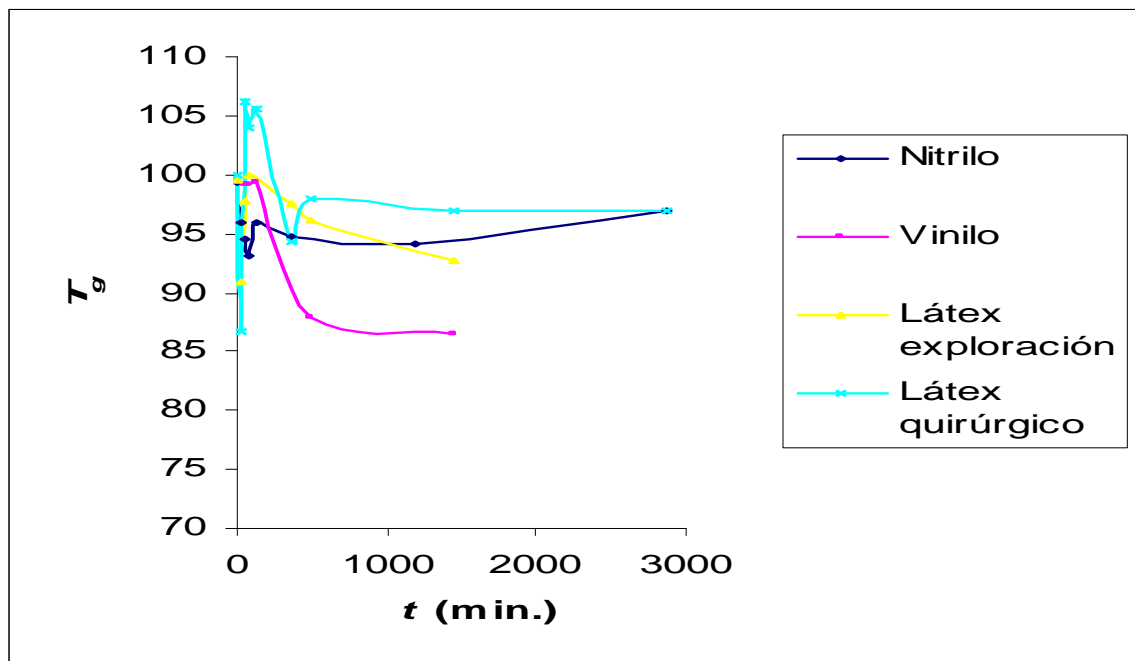
Tabla 15. Valores de T_g obtenidos en las muestras de guantes sumergidas en agua destilada a 37°C

m_0 (g)	21,97	12,06	21,05	36,21
T_g ($^\circ\text{C}$)	99,36	99,30	99,54	99,93
t (min)	M1	M2	M3	M4 *
0	99,36	99,30	99,54	99,93
15	95,96		90,86	86,72
45	94,51	99,06	97,69	106,20
75	93,20	99,24	99,85	103,96
120	96,01	99,25		105,60
360	94,72		97,44	94,28
480		87,88	96,09	97,95
1200	94,06			
1440		86,54	92,73	97,00
2880	96,85			96,96

* M1 Nitrilo
 M2 Vinilo
 M3 Neopreno
 M4 Látex exploración
 M5 Látex quirúrgico

A partir de estos datos se pueden realizar las siguientes observaciones:

- Los guantes de Nitrilo alcanzan su máxima plastificación (del 6%) en un tiempo de inmersión de 75 minutos, al igual que ocurría en la serie anterior.
- Los guantes de Vinilo presentan una máxima plastificación (13%) a los 1440 minutos de inmersión. Es decir, en esta serie la máxima plastificación se alcanza mucho más tarde que en la serie anterior.
- Los guantes de Látex para exploración presentan su máxima plastificación (9%) a los 15 minutos, también de forma rápida como en la serie anterior.
- Los guantes de Látex quirúrgico presentan su máxima plastificación (13%) a los 15 minutos, un poco más prematuramente que en la serie anterior.
- De forma similar a los resultados de plastificación obtenidos en las muestras sumergidas en sudor, los obtenidos en agua destilada son también elevados si los comparamos con los registrados en polímeros termoestables, en los que la plastificación no supera el 4% .^{50,52}



Gráfica 17. Representación de la T_g frente al tiempo (min) correspondiente a la inmersión de las muestras de guantes en agua destilada a $37^\circ C$

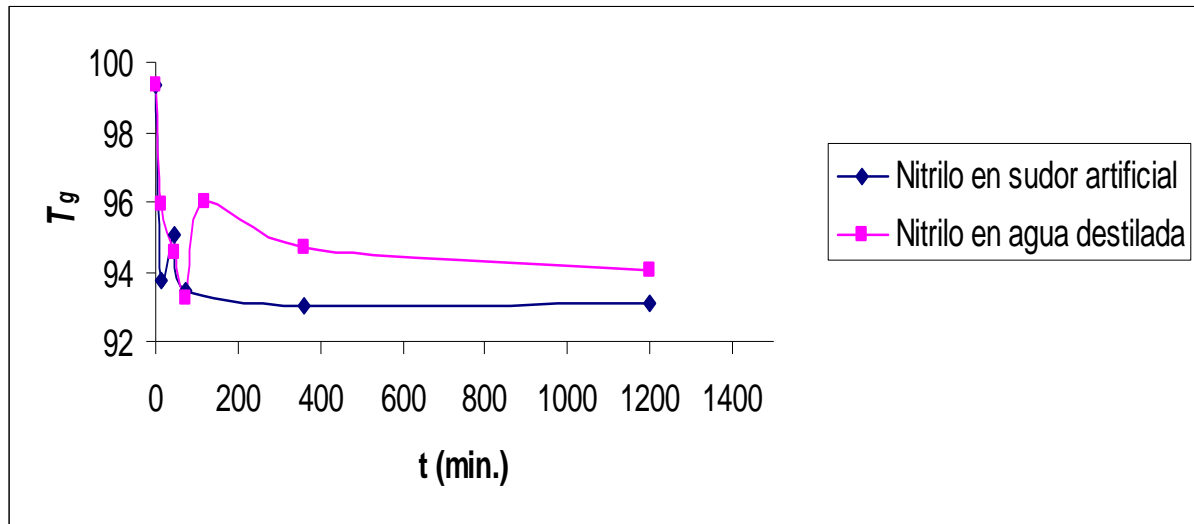
Así pues, los guantes de Látex son los que presentan una plastificación más rápida en ambas series. En el caso de los guantes de Látex quirúrgico en sudor artificial, son los que presentan una plastificación más intensa de todos los estudiados, aunque con el tiempo de inmersión vuelven a valores de T_g similares a los iniciales. En la primera parte del estudio se había observado que los guantes de Látex de exploración no presentaban absorción significativa, sino que su comportamiento podía hacer pensar que sufrían una desorción. Después del estudio calorimétrico DSC y debido al descenso tan pronunciado en la Temperatura de Transición Vítrea, la causa más probable de esta baja absorción parece deberse más a una termodegradación del material al estar en contacto con los diferentes líquidos, que a una desorción, que no provocaría un descenso en la Transición Vítrea. Un comportamiento similar podría darse en el caso de los guantes de Látex quirúrgico y de Vinilo en contacto con los dos líquidos, ya que su baja absorción hace pensar que el descenso en la T_g fuese provocado también por una termodegradación de ambos guantes.

En las siguientes tablas y figuras se presentan los valores de Temperaturas de Transición Vítrea obtenidos así como la cantidad de agua absorbida para un tiempo de inmersión t , en cada uno de los tipos de guantes por separado, comparando los resultados en sudor artificial y agua destilada.

Los datos registrados en el estudio de los **guantes de Nitrilo** se muestran en la tabla 16 y en la gráfica 18.

Tabla 16. Valores de T_g e incremento de masa obtenidos en las muestras de guantes de Nitrilo después de la inmersión en sudor artificial (M1A) y agua destilada (M1B) a 37° C

M1A	0	15	45	75	360	1200		
Δm (%)	0,0000	0,0515	0,0968	0,1115	0,1915	0,2939		
T_g	99,36	93,71	95,03	93,48	93,01	93,09		
M1B	0	15	45	75	120	360	1200	2880
Δm (%)	0,0000	0,0650	0,1331	0,1717	0,2109	0,4201	0,5134	0,5426
T_g	99,36	95,96	94,51	93,20	96,01	94,72	94,06	96,85



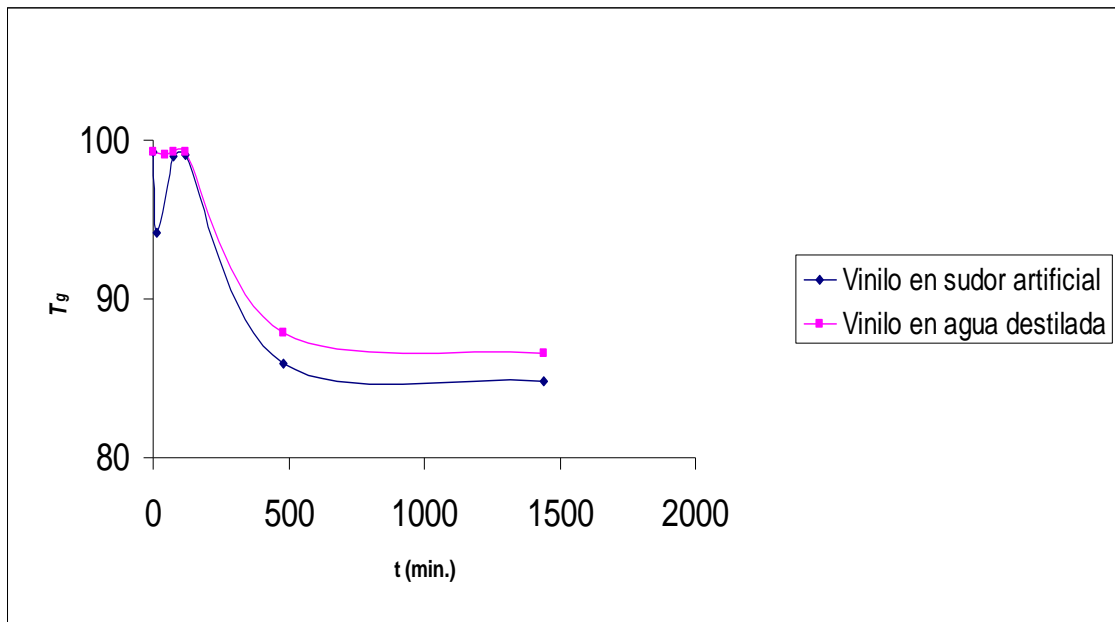
Gráfica 18. Representación de la T_g en función del tiempo de inmersión, de muestras de guantes de Nitrilo en sudor artificial (M1A) y en agua destilada (M1B) a 37°C

Se observa que existen pequeñas diferencias en los valores de T_g al cambiar el líquido de inmersión para los guantes de Nitrilo. En todo caso, la absorción es superior en agua destilada, aunque las diferencias tienden a desaparecer al final del tiempo de inmersión (1200 minutos).

Los datos registrados en el estudio de los **guantes de vinilo** se muestran en la tabla 17 y en la gráfica 29.

Tabla 17. Valores de T_g e incremento de masa obtenidos en las muestras de guantes de Vinilo después de la inmersión en sudor artificial (M2A) y agua destilada (M2B) a 37°

M2A	0	15	75	120	480	1440
Δm (%)	0,0000	0,0074	0,0078	0,0294	0,0014	0,0097
T_g	99,30	94,17	99,01	99,06	85,90	84,80
M2B	0	15	75	120	480	1440
Δm (%)	0,0000	0,0000	0,0062	0,0133	0,5660	
T_g	99,30	99,06	99,24	99,25	87,88	86,54



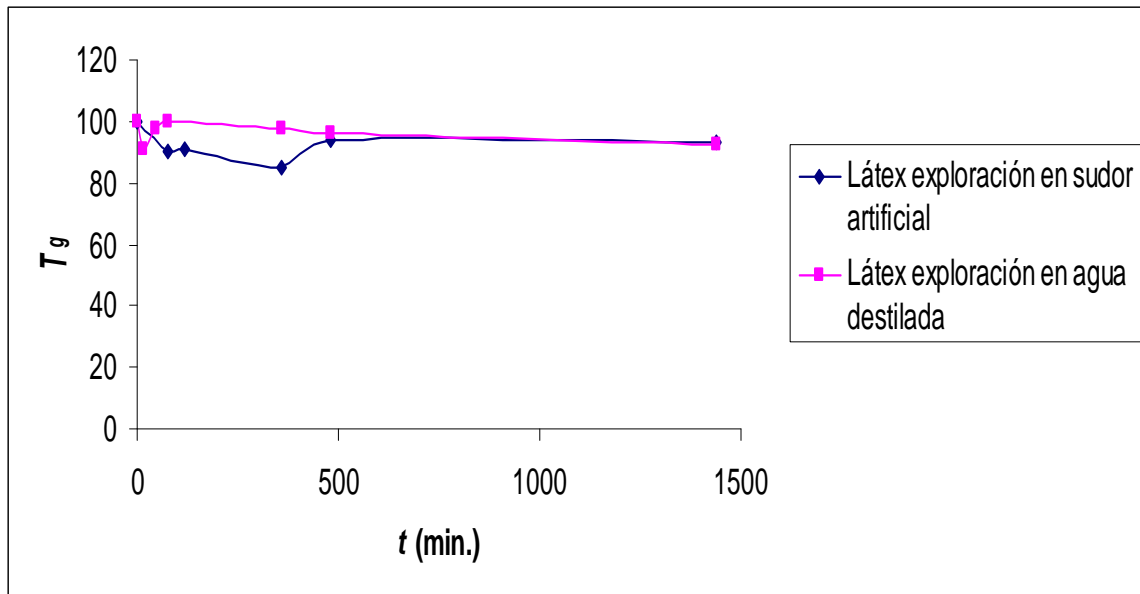
Gráfica 19. Representación de la T_g frente al tiempo de inmersión, de muestras de guantes de Vinilo en sudor artificial (M2A) y agua destilada (M2B) a 37° C

Al igual que en los guantes de Nitrilo, en el caso de los guantes de Vinilo se aprecia que la plastificación se produce más precozmente en la serie sumergida en sudor artificial. Posteriormente, los valores son similares, aunque ligeramente superiores en agua destilada. Como ya se comentó anteriormente, esta plastificación está asociada a una termodegradación del material.

Los resultados obtenidos en el estudio de los **guantes de Látex para exploración** se muestran en la tabla 18 y en la gráfica 20.

Tabla 18. Valores de T_g e incremento de masa obtenidos en las muestras de guantes de Látex para exploración después de la inmersión en sudor artificial (muestra M4A) y agua destilada (M4B) a 37° C

M4A	0	75	120	360	480	1440	
Δm (%)	0,0000	0,0322	0,0498	0,0153	0,0317	-0,0201	
T_g	99,54	90,25	91,07	85,09	93,63	93,27	
M4B	0	15	45	75	360	480	1440
Δm (%)	0,0000	0,0489	0,0453	0,0525	0,0784	0,0736	
T_g	99,54	90,86	97,69	99,85	97,44	96,09	92,73



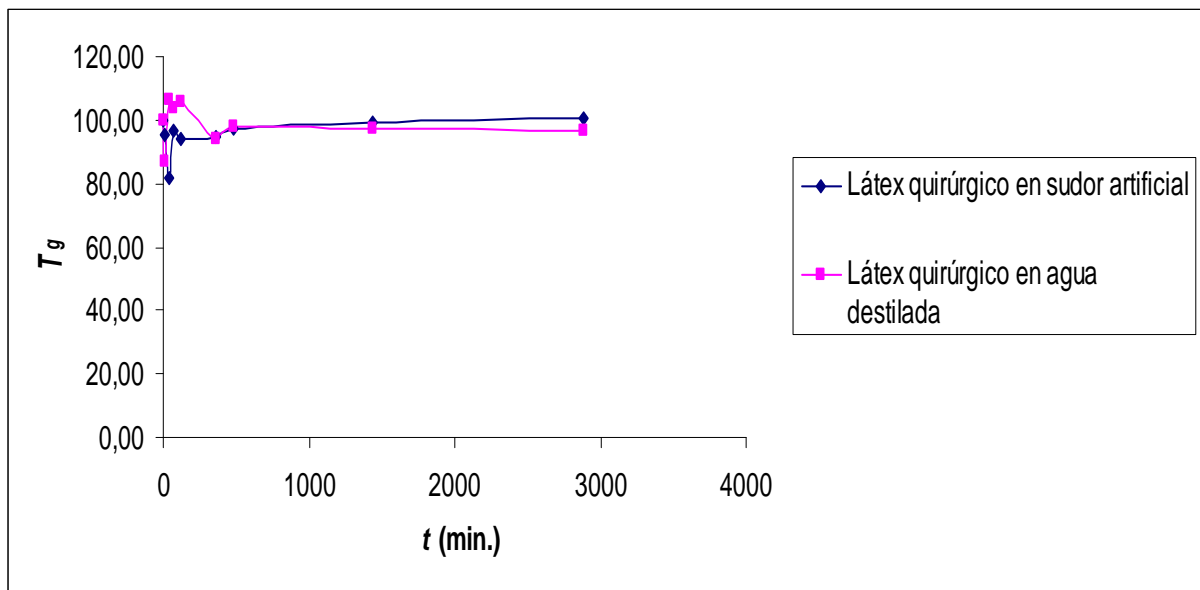
Gráfica 20. Representación de la T_g frente al tiempo de inmersión, de muestras de guantes de látex para exploración, en sudor artificial (M4A) y agua destilada (M4B) a 37°C

En los guantes de látex de exploración, para ambas series de inmersión, los valores de T_g disminuyeron precozmente con el tiempo de inmersión, aunque de forma más rápida en la serie de agua destilada (un 9% a los 15 minutos de inmersión). En la serie de sudor artificial se aprecia una plastificación máxima (del 14%) a los 360 minutos. A partir de los 500 minutos, los valores de la T_g se superponen, siendo la plastificación al final del tiempo de inmersión similar en ambas series. Como ya se comentó anteriormente, esta plastificación está asociada a una termodegradación del material.

Los datos registrados en el estudio de los **guantes de látex quirúrgico** se muestran en la tabla 19 y en la gráfica 21.

Tabla 19. Valores de T_g e incremento de masa obtenidos en las muestras de guantes de látex quirúrgico después de la inmersión en sudor artificial (muestra M3A) y agua destilada (M3B) a 37°C

M5A	0	15	45	75	120	360	480	1440	2880
Δm (%)	0,0000	0,0140	0,0215	0,0254	0,0302	0,0371	0,0427	0,4990	0,0589
T_g	99,93	95,37	81,47	96,49	93,96	94,85	97,34	99,11	100,52
M5B	0	15	45	75	120	360	480	1440	2880
Δm (%)	0,0000	0,0216	0,0363	0,0386	0,0556	0,0831	0,0881		0,1629
T_g	99,93	86,72	106,20	103,96	105,60	94,28	97,95	97,00	96,96



Gráfica 21. Representación de la T_g frente al tiempo de inmersión, de muestras de guantes de Látex quirúrgico en sudor artificial (M5A) y agua destilada (M5B) a 37°C

En el caso de los guantes de Látex quirúrgico, las mayores diferencias se observan en los primeros 15-45 minutos de inmersión, que es cuando se produce la máxima plastificación en ambas series. Se da algo antes en el caso del baño de agua destilada, pero más intensamente (hasta un 18%) se da en el caso del la inmersión en sudor artificial. Como ya se comentó anteriormente, esta plastificación está asociada a una termodegradación del material.

4.2.2. EFECTOS DE LA INMERSIÓN SOBRE LA T_f .

Los resultados obtenidos para los **guantes de Neopreno** de las variaciones de la Temperatura de Fusión T_f con el tiempo de inmersión en sudor artificial y en agua destilada a 37°C , se muestran en la tabla 20 y en la gráfica 22.

Tabla 20. Valores de T_f obtenidos en las muestras de guantes de Neopreno tras inmersión en sudor artificial y agua destilada a 37°C

m0 (gr.)	51,74	43,88
Tf (°C)	185,97	185,97
t(min.)	M3A	M3B *
0	185,97	185,97
15	172,38	191,60

45	177,10	191,50
75	176,40	193,04
120	178,00	191,51
360		
480	174,50	193,60
1200	176,90	192,64
1440		
2880		189,34
7200		188,87
11820		185,92

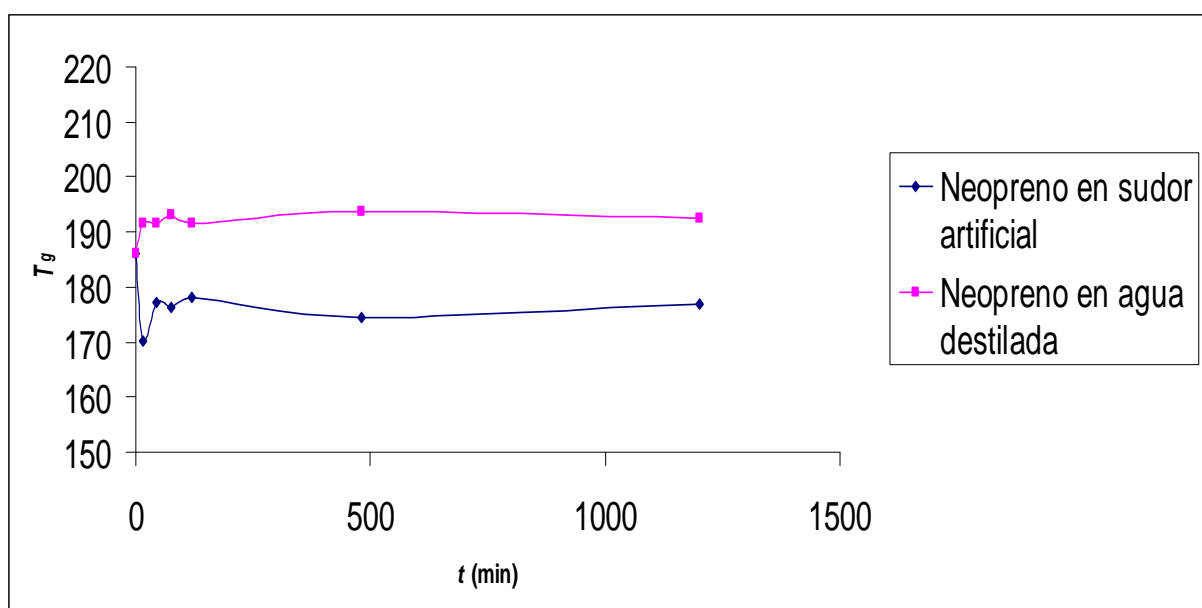
***M3A** Neopreno en sudor artificial

M3B Neopreno en agua destilada

Las muestras correspondientes a los guantes de Neopreno registran diferencias en los valores de la T_f que muestran dos comportamientos claramente distintos:

- En la serie sumergida en sudor artificial se obtiene el máximo descenso de la T_f (7%) a los 15 minutos de inmersión, manteniéndose en valores similares hasta el final del tiempo de estudio (1200 minutos).
- En la serie sumergida en agua destilada, en cambio, no se aprecia una disminución de la T_f con el tiempo de inmersión.

Estas observaciones se representan en el siguiente gráfico:



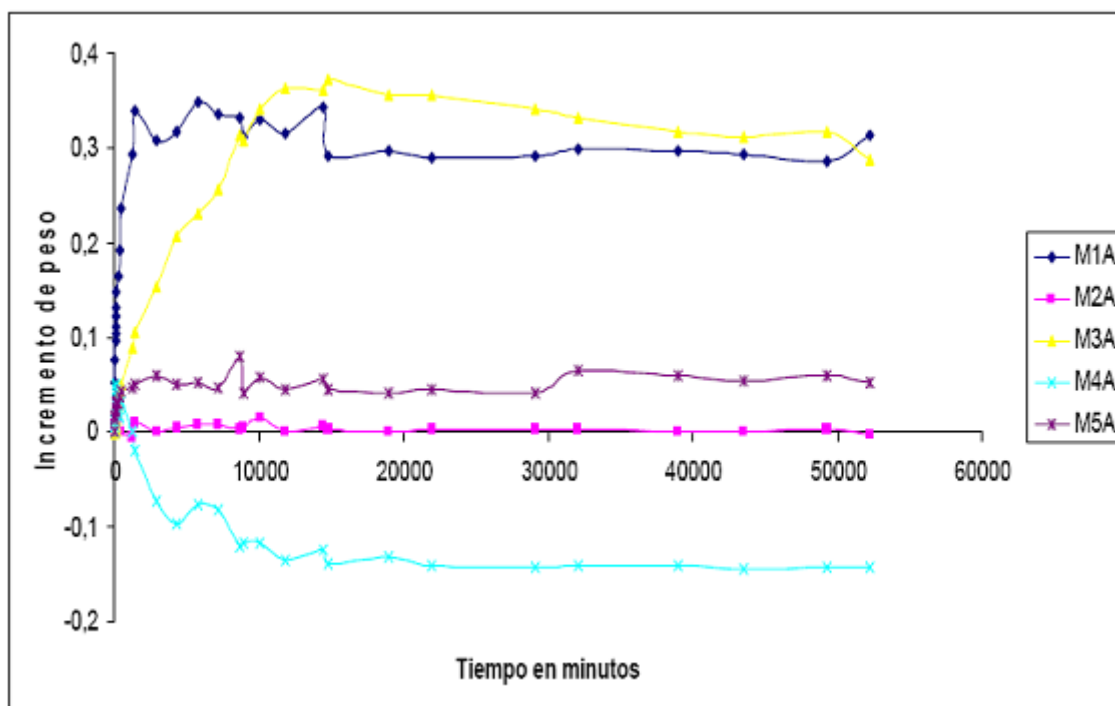
Gráfica 22. Representación de la T_f frente al tiempo de inmersión de muestras de guantes de Neopreno en sudor artificial (M3A) y agua destilada (M3B) a 37°C

En la gráfica 22 se observan las variaciones de la T_f con el tiempo de inmersión. Los valores obtenidos en baño de sudor son entre 10° C y 20° C más bajos que los registrados en agua destilada. Esto es debido a que en el intervalo temporal utilizado (gráfica 5) hay una mayor absorción de sudor artificial, lo que provocaría una mayor plastificación del material, correspondiendo con un descenso más acusado en su punto de fusión.

4.3. ANÁLISIS DE TERMODEGRADACIÓN Y SU CINÉTICA.

4.3.1. ELECCIÓN DE LOS TIEMPOS DE INMERSIÓN Y DE LOS MATERIALES A ESTUDIAR.

En el estudio de absorción de líquidos anteriormente expuesto se llevó a cabo un análisis del incremento de masa a diferentes tiempos de inmersión en sudor artificial para cada polímero obteniéndose las curvas de la gráfica 23.



Gráfica 23. Variación de la masa frente al tiempo de inmersión, de muestras de guantes en sudor artificial.

Se realizó la termodegradación sólo de las muestras M1 (nitrilo), M3 (neopreno) y M5 (látex quirúrgico), ya que son las que incrementan sus pesos después de la inmersión en sudor.

Los tiempos de inmersión elegidos para cada guante corresponden a los obtenidos en dos fases: la mitad de la curva de saturación y el momento en el que las muestras están saturadas de líquido. En el caso del látex solo tomamos el tiempo de saturación ya que este tipo de material se satura rápidamente. A partir de los resultados obtenidos en la gráfica 23 se ha realizado un resumen de los tiempos considerados tal y como se muestra en la tabla 21.

Tabla 21. *Tiempos de inmersión en sudor.*

	<i>Tiempo mitad saturación</i>	<i>Tiempo saturado</i>
Nitrilo (M1)	20 horas	2 días
Neopreno (M3)	5 días	8 días
Látex (M5)	20 horas

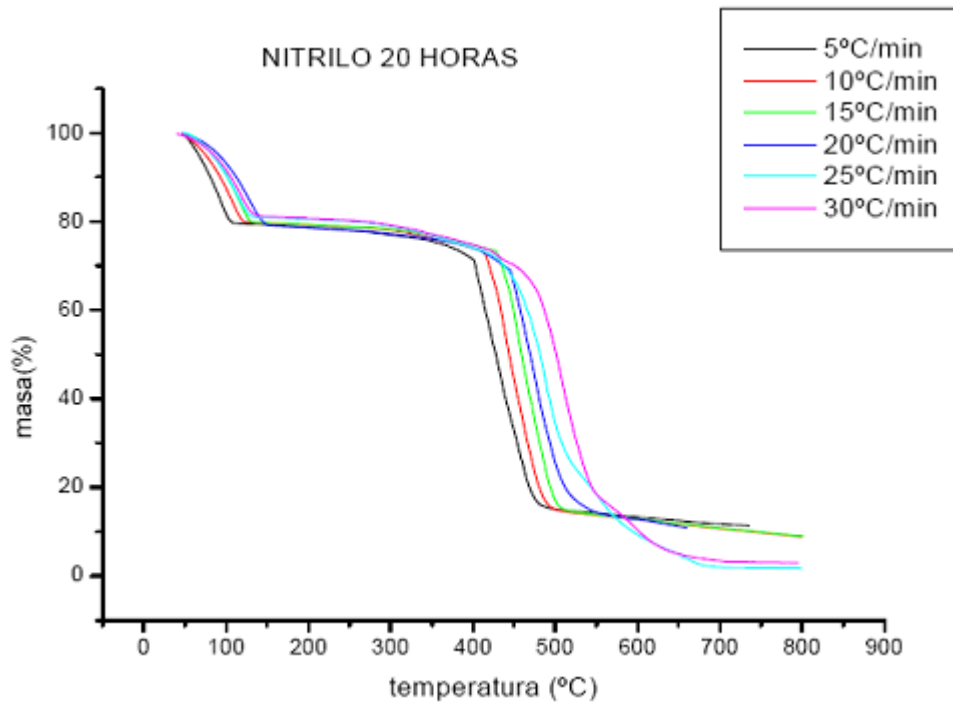
4.3.2. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y DEL MECANISMO DE TERMODEGRADACIÓN.

Este estudio tiene por objeto la aplicación de los distintos modelos cinéticos de termodegradación (que ya han sido descritos en el apartado) para tratar de identificar la cinética de termodegradación de los diferentes tipos de guantes.

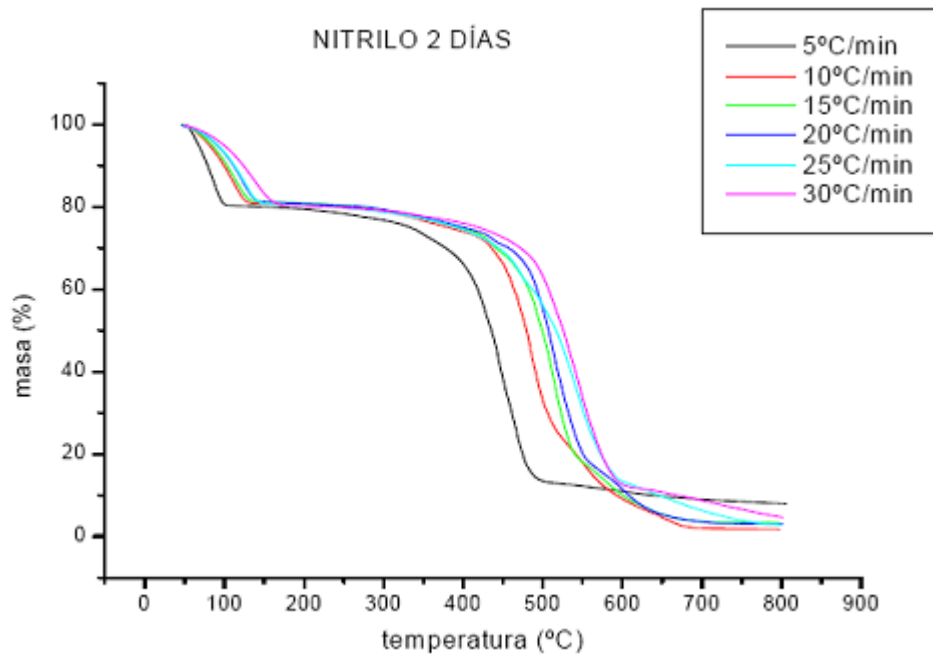
La conversión se define en función de la pérdida de masa, y el análisis termogravimétrico relaciona la conversión con la temperatura. Por consiguiente, se puede utilizar un modelo cinético para describir la degradación térmica del sistema.

El estudio de degradación de nuestros sistemas se realizó mediante ensayos dinámicos. Estos ensayos se llevaron a cabo a las velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C/min, en un intervalo de temperaturas de 50 a 800 °C.

En las **gráficas** 24 y 25 se representa la pérdida de masa frente a la temperatura en las muestras correspondientes a los **guantes de Nitrilo**, para determinados tiempos de inmersión en sudor artificial a 37°C.



Gráfica 24. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento, para muestras de guantes de Nitrilo después de 20 horas sumergidas en sudor artificial a 37°C

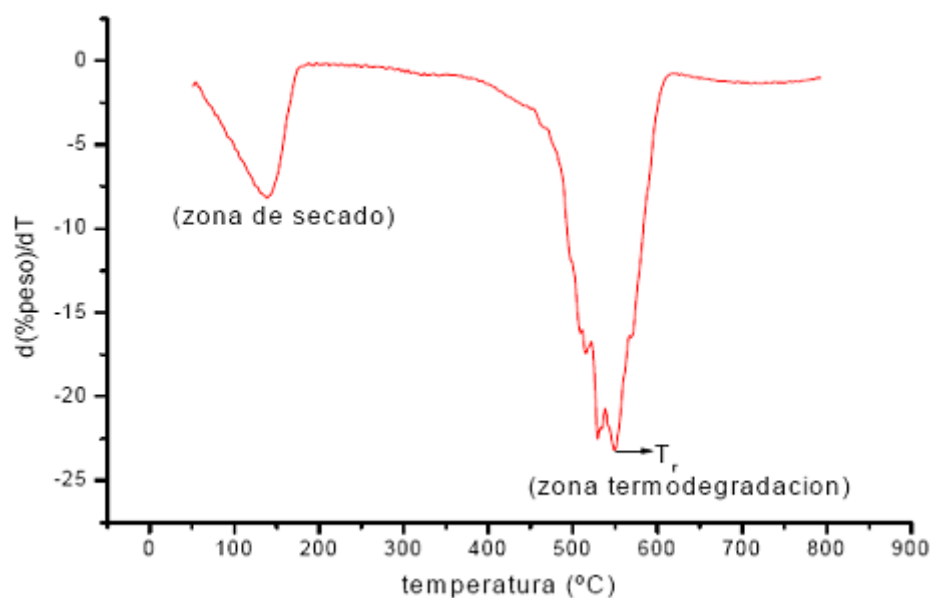


Gráfica 25. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento, para muestras de guantes de Nitrilo después de 2 días sumergidas en sudor artificial a 37°C

En ambas graficas observamos dos zonas de pérdida de masa claramente diferenciadas:

- Desde los 50°C hasta los 150°C se observa una rápida pérdida de masa inicial, que es característica de los procesos de secado (esta zona representa curvas del tipo ii). Se corresponde con la evaporación del exceso de sudor.
- Desde los 350°C a los 600°C el material se termodegrada a las distintas velocidades de calentamiento. Esta zona representa curvas tipo (iii), que representan la descomposición de la muestra en un proceso simple. Las curvas la vamos utilizar para investigar la cinética de las reacciones.

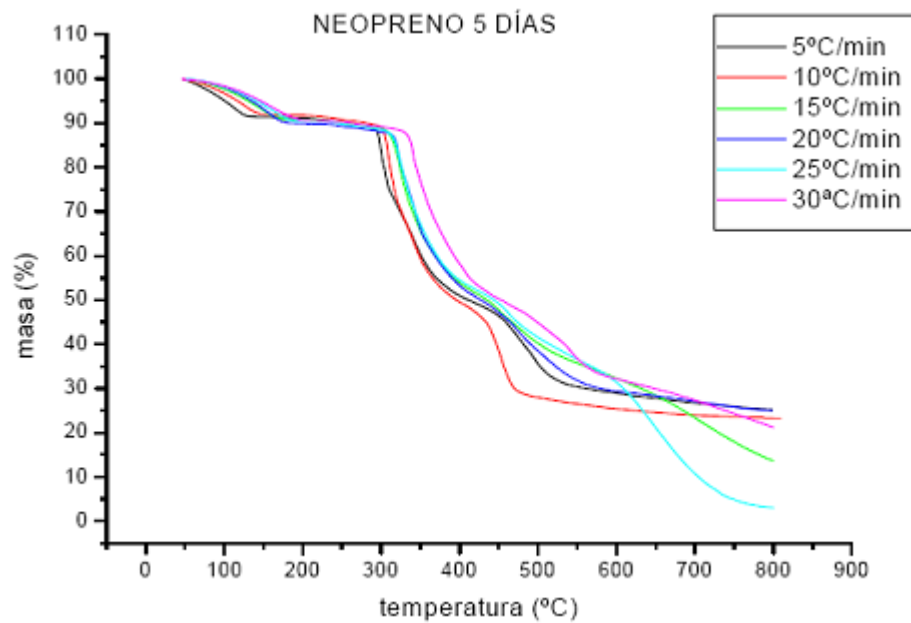
Para la resolución de curvas complejas de termodegradación (TG), en las que no está claro si el proceso es simple o multietapa, se realizan las curvas derivadas de la termodegradación (DTG) como vemos representado en la gráfica (gráfica 26):



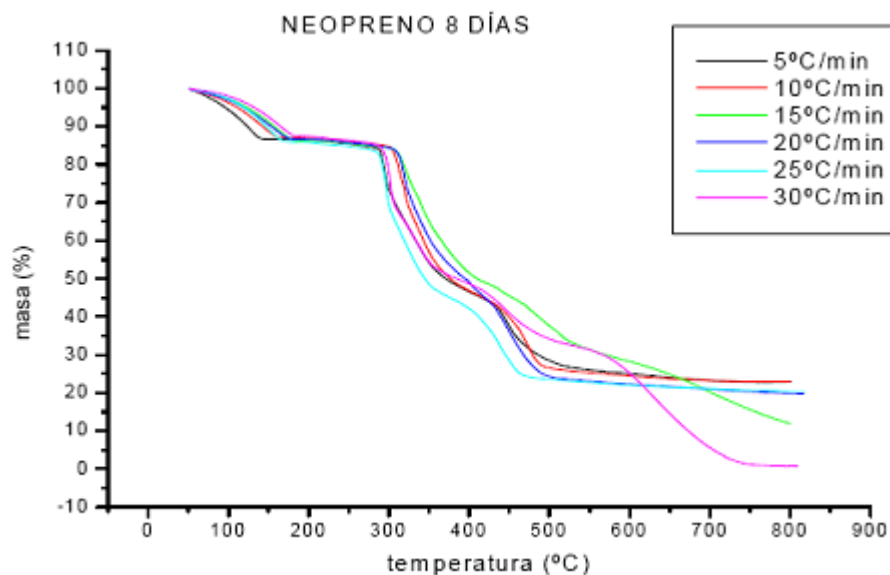
Gráfica 26. Variación del % masa con respecto a la temperatura para muestras de guantes de Nitrilo sumergidas en sudor artificial a 37°C.

A partir de estas curvas experimentales se puede obtener la temperatura del punto de inflexión T_r , que se corresponde con la velocidad máxima de degradación, o lo que es lo mismo, con el mínimo de la curva derivada. Además, confirma que la curva se corresponde con un proceso simple después de la fase de secado.

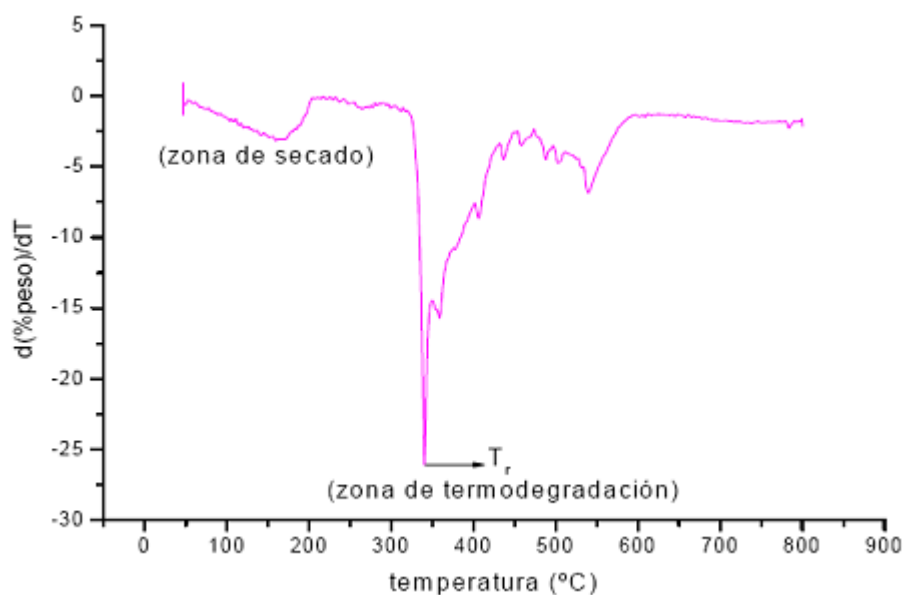
Las gráficas 27 y 28 representa la pérdida de masa frente a la temperatura en las muestras correspondientes a los **guantes de Neopreno**, para determinados tiempos de inmersión en sudor artificial a 37°C. En la gráfica 29 se representa la derivada de la curva de Termodegradación (DTG).



Gráfica 27. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento, para muestras de guantes de Neopreno después de 5 horas sumergidas en sudor artificial a 37°C



Gráfica 28. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento, para muestras de guantes de Neopreno después de 8 días sumergidas en sudor artificial a 37°C

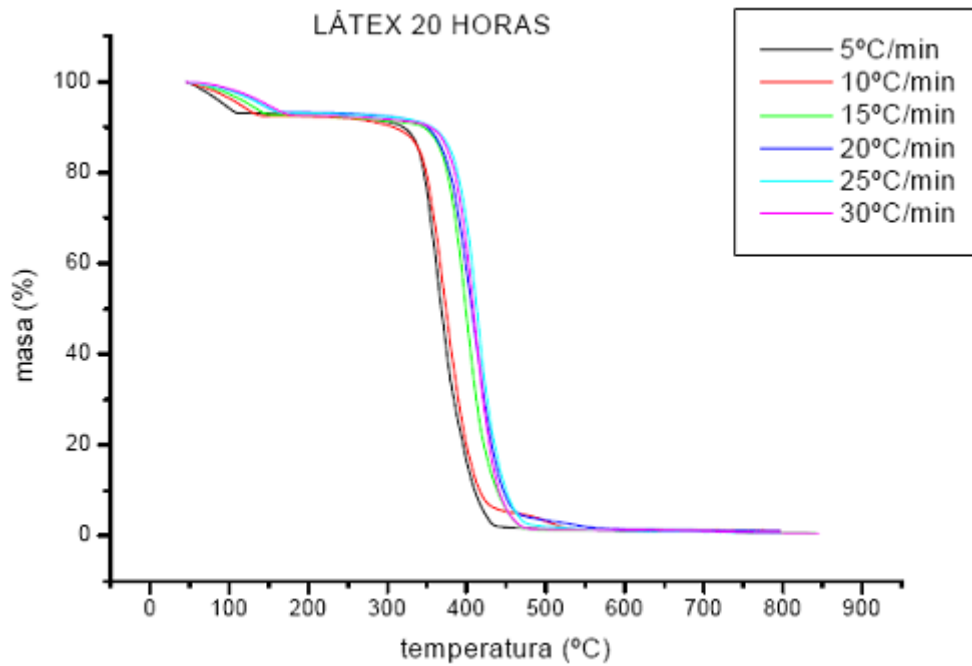


Gráfica 29. Variación del % masa con respecto a la temperatura para muestras de guantes de Neopreno sumergidas en sudor artificial a 37°C.

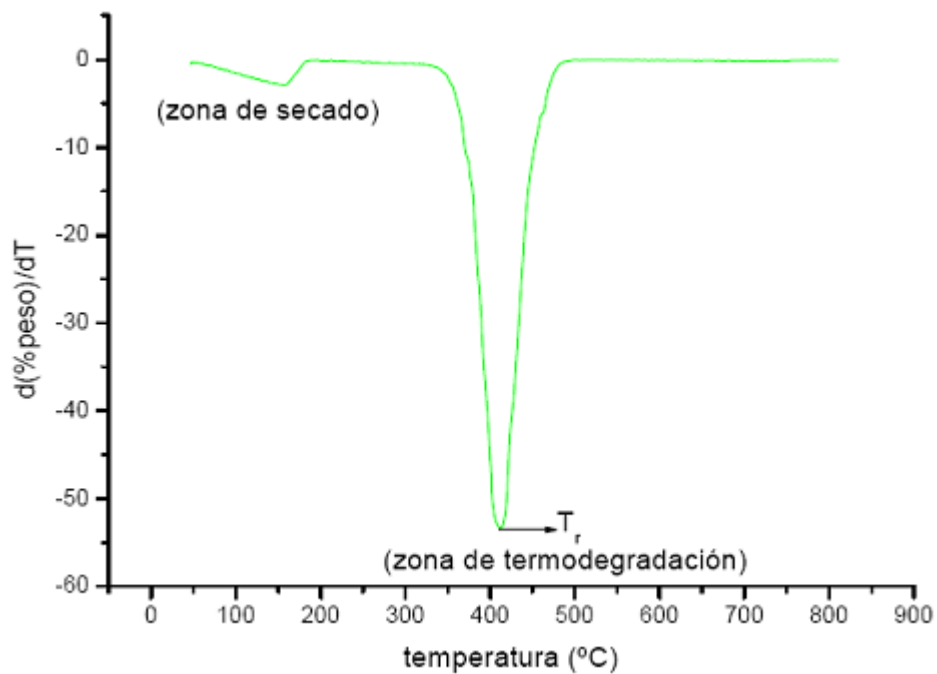
En estas graficas observamos también las dos zonas características de pérdida de masa:

- Desde los 50°C hasta los 150°C se observa la rápida pérdida de masa inicial, característica de procesos de secado (esta zona representa curvas del tipo ii), es decir en esta zona se evapora el exceso de sudor.
- Desde los 250°C a los 600°C el material se termodegrada a las distintas velocidades de calentamiento. A diferencia del caso de los guantes de Nitrilo, esta zona representa curvas tipo (v), que indican una descomposición multietapa con intermedios no estables. Este tipo de curvas no son adecuadas para determinar la cinética de la degradación térmica ya que éstas están pensadas para termodegradaciones de una sólo etapa y, debido a esto, la determinación del mecanismo de degradación y de la energía de activación es inexacta.

En la gráfica 30 se muestra la pérdida de masa frente a la temperatura en las muestras de **guantes de Látex**. En la gráfica 31 se representa la curva derivada de la termodegradación (DTG).



Gráfica 30. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura a las distintas velocidades de calentamiento para el látex después de 20 horas de inmersión en sudor a 37°C.



Gráfica 31. Ejemplo de curva derivada de la variación del % masa con respecto a la variación de temperatura para las muestras de neopreno.

En estas graficas observamos, como en los casos anteriores, dos zonas:

- Desde los 50°C hasta los 150°C se observa una rápida pérdida de masa inicial que es característica de procesos de secado (esta zona representa curvas del tipo ii), es decir en esta zona se seca el exceso de sudor.
- Desde los 300°C a los 500°C el material se termodegrada a las distintas velocidades de calentamiento. Esta zona representa curvas tipo (iii), estas representan la descomposición de la muestra en un proceso simple. Las curvas las vamos utilizar para investigar la cinética de las reacciones. El Látex presenta un comportamiento similar al del Nitrilo, con la diferencia de que la degradación del Látex se produce más rápidamente.

En las tablas 22, 23, 24, 25 y 26 están los valores de la temperatura del punto de inflexión, correspondientes a cada una de las velocidades de degradación para las distintas muestras, estos valores se obtienen de las curvas derivadas. Todas estas curvas se pueden ver en el Anexo A. Estas temperaturas serán de gran utilidad en diversos procedimientos de cálculo, como se expondrá posteriormente.

Tabla 22. Temperaturas a la velocidad de reacción máxima (T_r) para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 20 horas en sudor.

β (°C/min)	T_r (°C)	T_r (K)
5	432,10	705,25
10	448,15	721,30
15	471,87	745,02
20	480,92	754,07
25	486,41	759,56
30	505,57	778,72

Tabla 23. Temperaturas a la velocidad de reacción máxima (T_r) para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 2 días en sudor.

β (°C/min)	T_r (°C)	T_r (K)
5	445,43	718,58
10	483,89	757,04
15	512,79	785,94
20	524,38	797,53
25	548,01	821,16
30	552,58	825,73

Tabla 24. Temperaturas a la velocidad de reacción máxima (T_r) para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 5 días en sudor.

β (°C/min)	T_r (°C)	T_r (K)
5	298,79	571,94
10	308,08	581,23
15	323,97	597,12
20	321,55	594,70
25	325,18	598,33
30	341,09	614,24

Tabla 25. Temperaturas a la velocidad de reacción máxima (T_r) para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 8 días en sudor.

β (°C/min)	T_r (°C)	T_r (K)
5	294,84	567,99
10	309,24	582,39
15	320,53	593,68
20	318,54	591,69
25	323,05	598,20
30	331,95	605,10

Tabla 26. Temperaturas a la velocidad de reacción máxima (T_r) para las distintas velocidades de calentamiento para el látex tras 20 horas en sudor.

β (°C/min)	T_r (°C)	T_r (K)
5	364,99	638,14
10	372,92	646,07
15	399,47	672,62
20	406,91	680,06
25	409,82	682,97
30	411,85	685,00

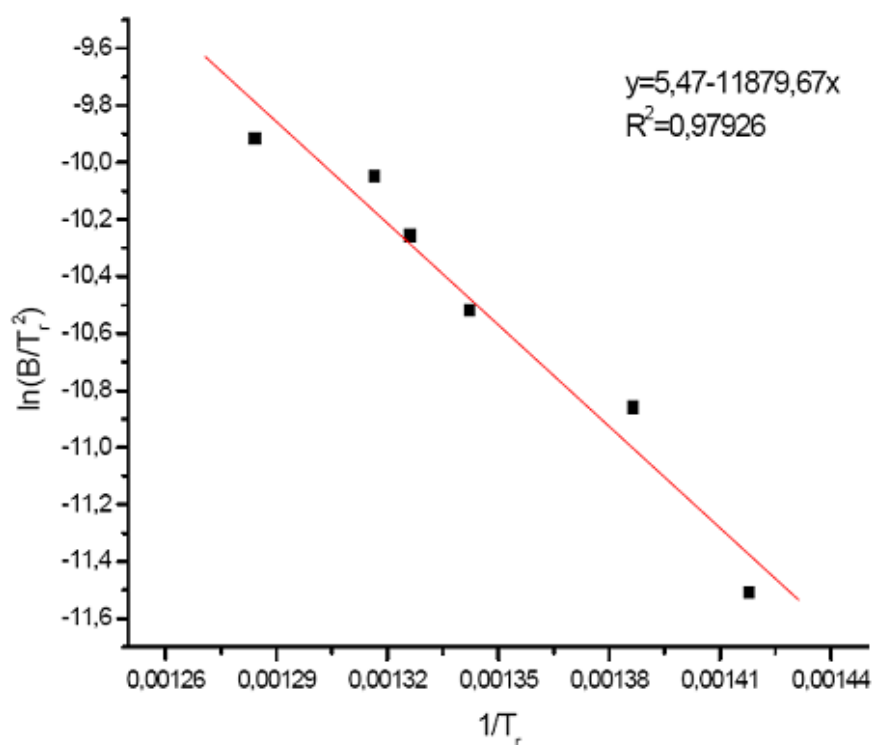
4.3.2.1. DETERMINACIÓN DE E_a MEDIANTE LOS MÉTODOS DE KISSINGER Y FLYNN-WALL-OZAWA.

A partir de los datos experimentales obtenidos de las curvas termogravimétricas, se calculó la energía de activación E_a del sistema. Para ello se utilizó el método de Kissinger,²⁶ representando $\ln(\beta/T_r^2)$ frente a $1/T_r$, lo que da lugar a una recta cuya pendiente nos conduce al valor de E_a sin necesidad de tener conocimiento previo del mecanismo de reacción. T_r es la temperatura absoluta del punto de inflexión de los termogramas correspondientes a cada una de las velocidades de calentamiento a que se realizaron los ensayos.

También se determinó la energía de activación utilizando el método de Flynn-Wall-Ozawa.^{28,29} En este caso, a partir del ajuste lineal de las curvas de $\ln \beta$ frente a $1/T$ a distintas conversiones. Si observamos que todas las rectas son paralelas, esto nos indica que las energías de activación para cada una de las conversiones serán próximas entre sí. Por lo tanto el método es aplicable a nuestro sistema en el intervalo de conversiones^{53,54} utilizado. Debido a que la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa se deduce utilizando la aproximación de Doyle,³⁵ utilizaremos diferentes conversiones que cumplen dicha aproximación. Todas las regresiones lineales obtenidas para el método Flynn-Wall-Ozawa a las diferentes conversiones se pueden ver en el Anexo B para los distintos tipos de guantes.

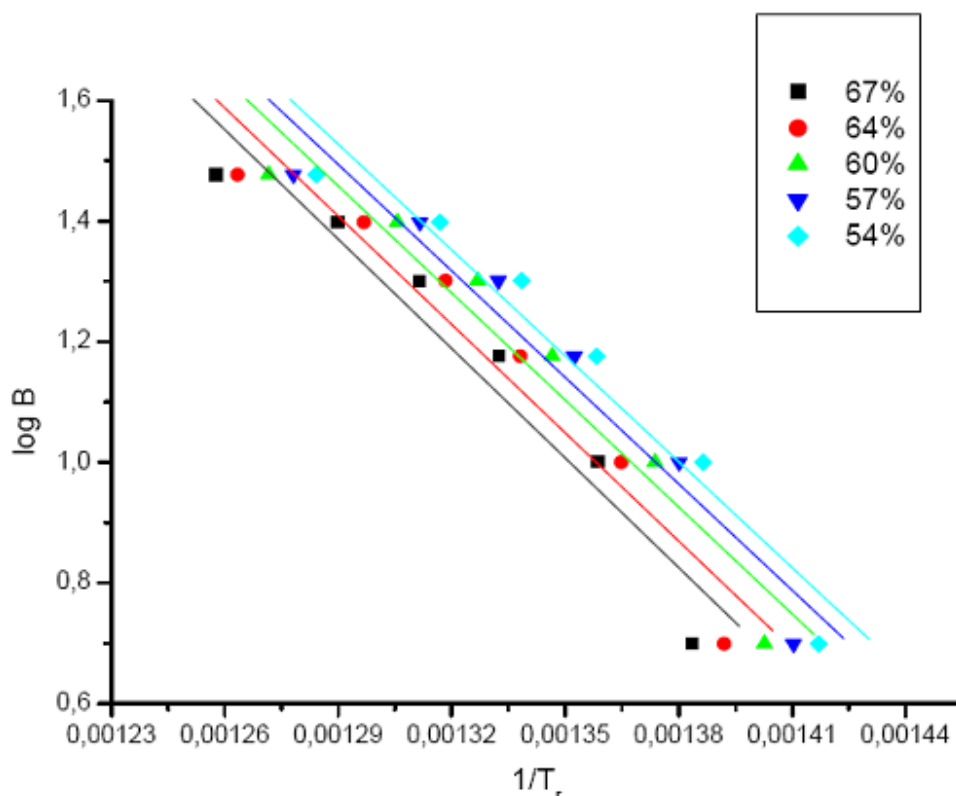
Las **energías de activación que se obtuvieron para el nitrilo** tras 20 horas en sudor fueron las siguientes:

En el nitrilo tras 20 horas en sudor la energía de activación que se obtuvo por el método Kissinger fue de 98,7 kJ/mol, con una correlación $R^2 = 0,97926$ (gráfica 32).



Gráfica 32. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger para el nitrilo después de 20 horas en sudor.

La energía de activación utilizando el método de Flynn-Wall-Ozawa.



Gráfica 33. Cálculo de la E_a según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el nitrilo tras 20 horas en sudor

En la tabla 27 se muestran las energías de activación calculadas a partir de las pendientes de la gráfica anterior (gráfica 33).

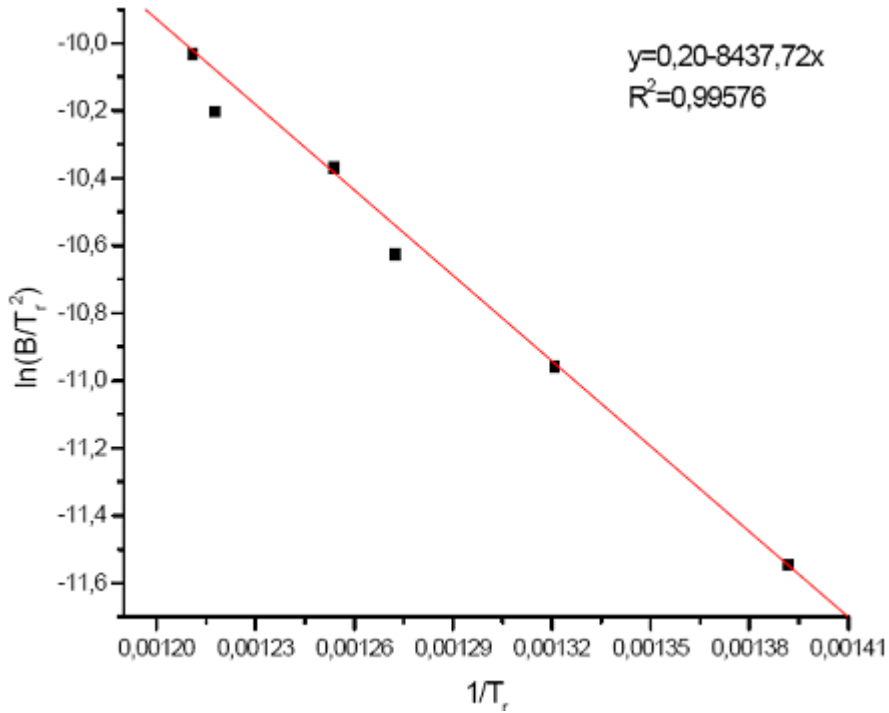
Tabla 27. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el nitrilo tras 20 horas en sudor

α	E_a (KJ/mol)	R^2
0,54	106,3	0,97293
0,57	106,9	0,97198
0,60	107,5	0,96876
0,64	108,8	0,96636
0,67	109,9	0,96404

El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es 107,9 kJ/mol, siendo el valor de la desviación estándar 1,3 kJ/mol.

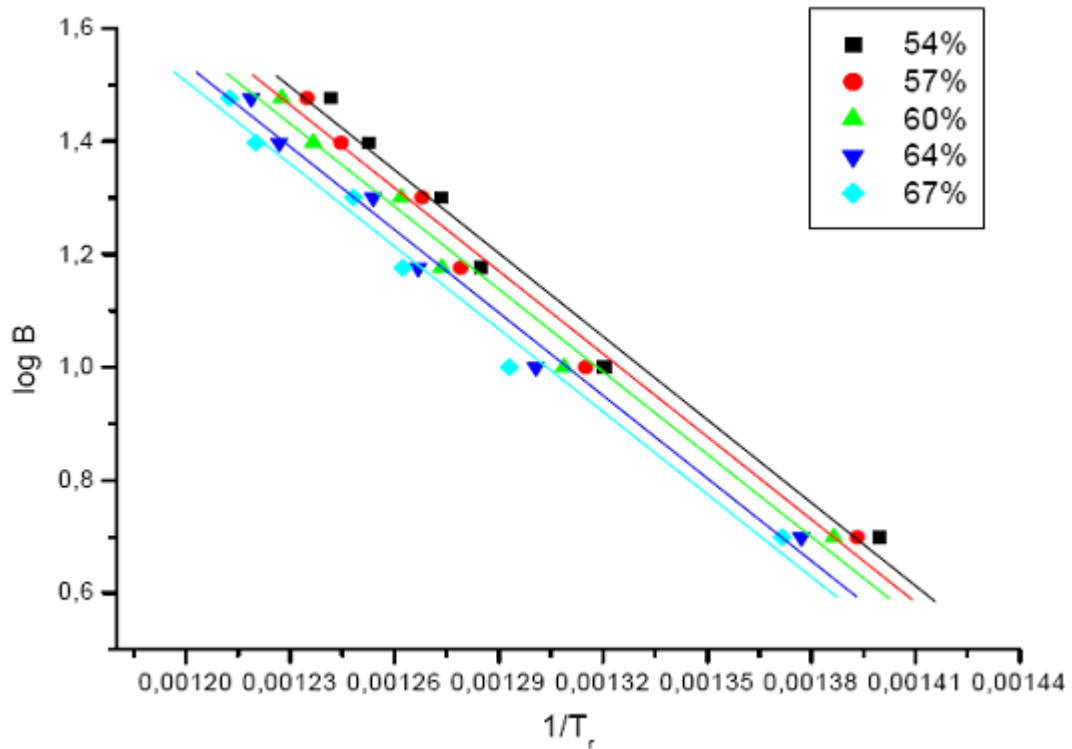
Las energías de activación que se obtuvieron para el nitrilo tras 2 días en sudor fueron las siguientes:

En el nitrilo tras 2 días en sudor la energía de activación que se obtuvo por el método Kissinger fue de 70,1 kJ/mol, con una correlación $R^2 = 0,99576$ (gráfica 34).



Gráfica 34. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger para el nitrilo tras 2 días en sudor

La energía de activación utilizando el método de Flynn-Wall-Ozawa.



Gráfica 35. Cálculo de la E_a según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el nitrilo tras 2 días en sudor

En la tabla 4.13 se muestran las energías de activación calculadas a partir de las

pendientes de la gráfica 35:

Tabla 28. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el nitrilo tras 2 días en sudor

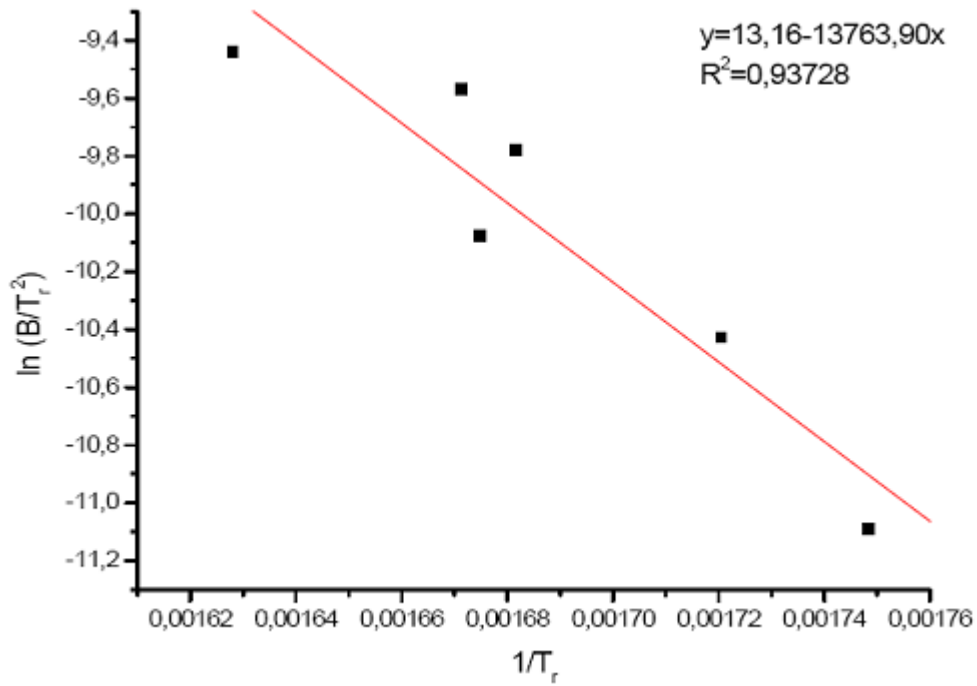
α	E_a (KJ/mol)	R^2
0,54	89,3	0,98948
0,57	88,9	0,99074
0,60	88,7	0,99177
0,64	88,9	0,99301
0,67	88,7	0,99236

El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es 88,9 kJ/mol, siendo el valor de la desviación estándar 0,2 kJ/mol.

Las **energías de activación para el neopreno** se calculan a continuación. Aunque como dijimos anteriormente en este caso el cálculo es inexacto, porque hemos tenido que eliminar datos y las correlaciones son bajas. Esto es debido a que las curvas tipo (v) (descomposición multietapa con intermedios no estables) no son adecuadas para determinar la degradación térmica.

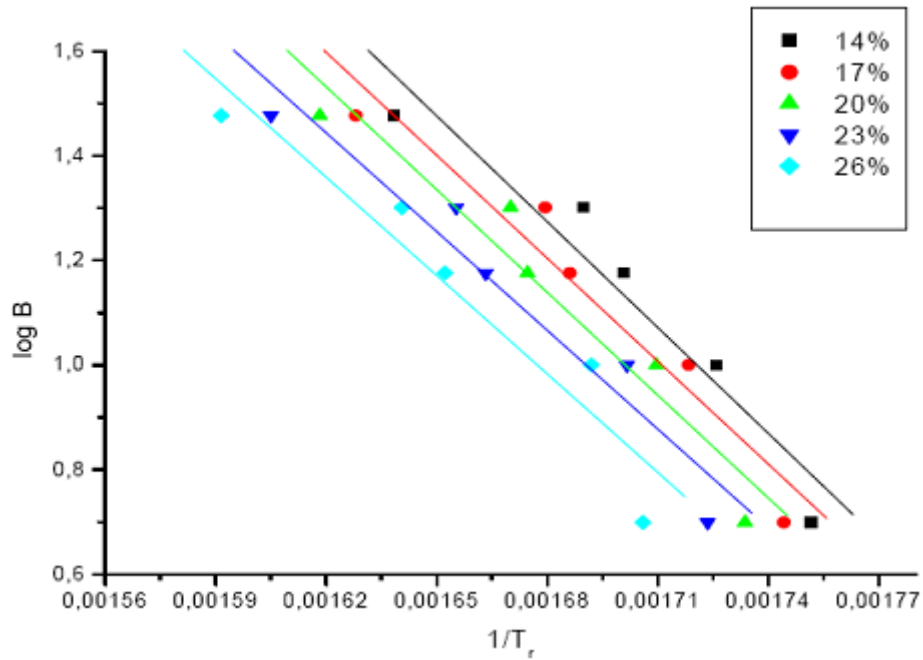
Las energías de activación que se obtuvieron para el neopreno tras 5 días en sudor fueron las siguientes:

En el neopreno tras 5 días en sudor la energía de activación que se obtuvo por el método Kissinger fue de 113,3 kJ/mol, con una correlación $R^2 = 0,93728$ (gráfica 36).



Gráfica 36. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger para el neopreno tras 5 días en sudor.

La energía de activación utilizando el método de Flynn-Wall-Ozawa.



Gráfica 37. Cálculo de la E_a según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el neopreno tras 5 días en sudor

En la tabla 29 se muestran las energías de activación calculadas a partir de las pendientes de la gráfica 37:

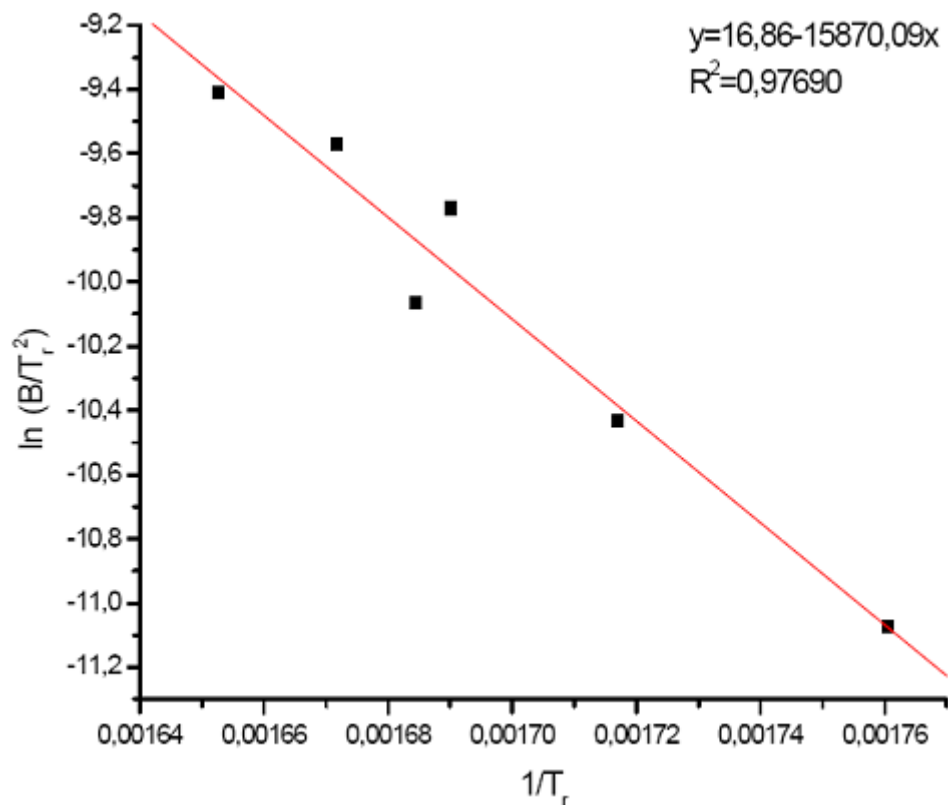
Tabla 29. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el neopreno tras 5 días en sudor

α	E_a (KJ/mol)	R^2
0,14	122,6	0,96275
0,17	119,3	0,96739
0,20	119,1	0,96466
0,23	119,6	0,97143
0,26	114,0	0,95330

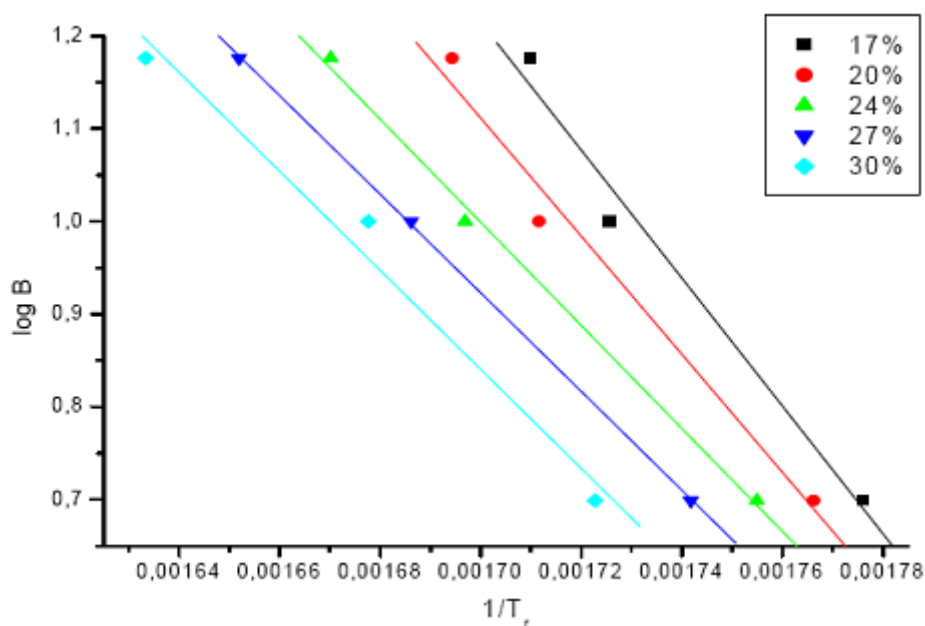
El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es 118,9 kJ/mol, siendo el valor de la desviación estándar 2,8 kJ/mol.

Las energías de activación que se obtuvieron para el neopreno tras 8 días en sudor fueron las siguientes:

En el neopreno tras 8 días en sudor la energía de activación que se obtuvo por el método Kissinger fue de 131,9 kJ/mol, con una correlación $R^2 = 0,97690$ (gráfica 38).

**Gráfica 38.** Cálculo de la E_a según el método de Kissinger para el neopreno tras 8 días en sudor.

La energía de activación utilizando el método de Flynn-Wall-Ozawa.



Gráfica 39. Cálculo de la E_a según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el neopreno tras 8 días en sudor

En la tabla 4.15 se muestran las energías de activación calculadas a partir de las pendientes de la gráfica 39:

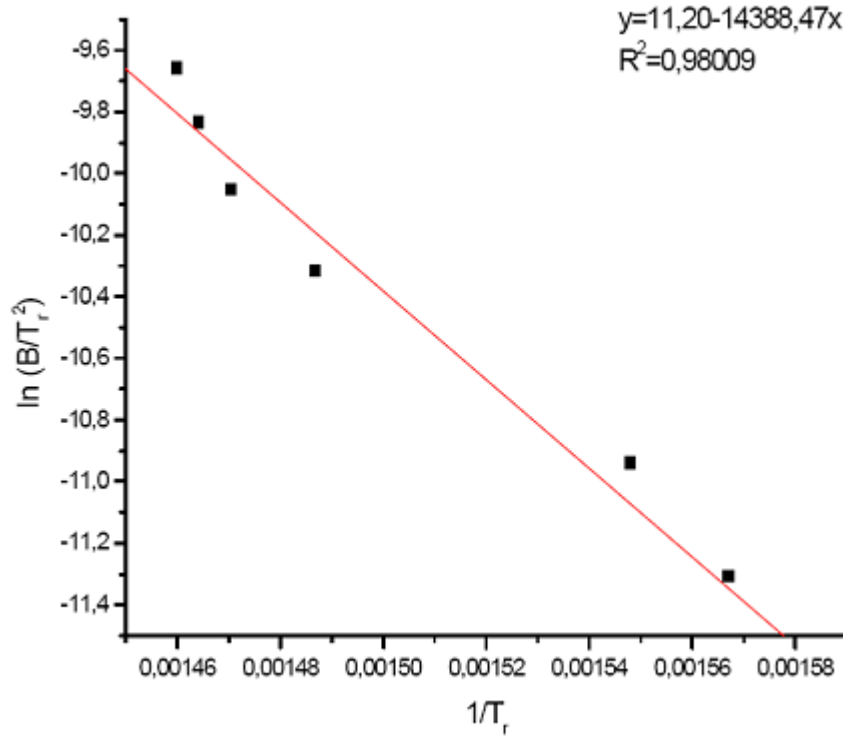
Tabla 30. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el neopreno tras 8 días en sudor

α	E_a (KJ/mol)	R^2
0,17	125,4	0,98965
0,20	115,8	0,99006
0,24	101,1	0,99820
0,27	96,7	0,99911
0,30	97,1	0,98953

El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es 107,2 kJ/mol, siendo el valor de la desviación estándar 11,4 kJ/mol.

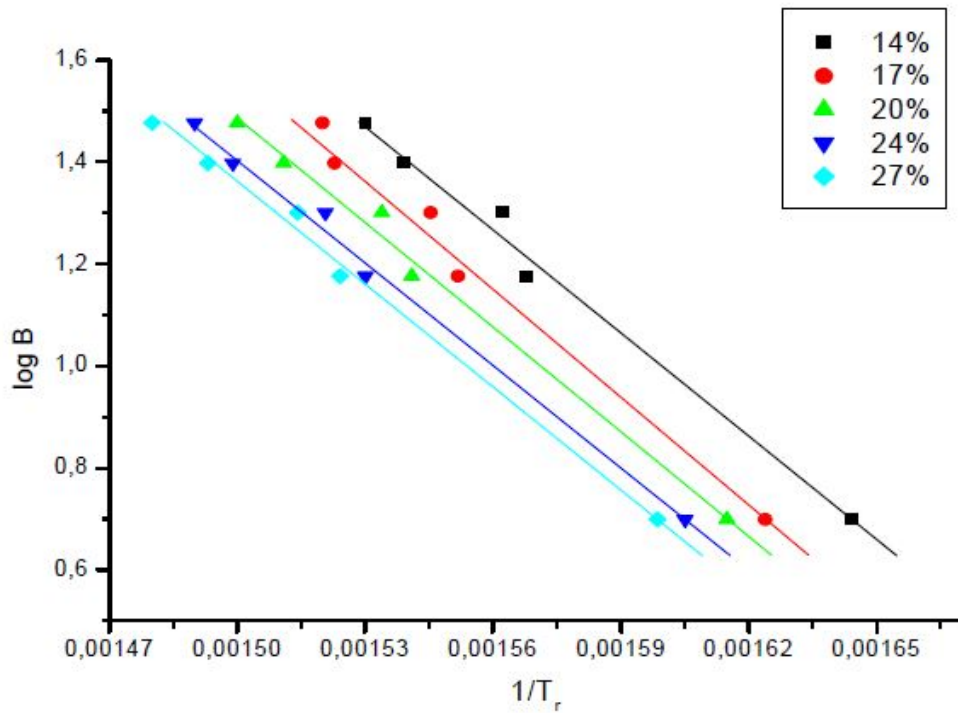
Las energías de activación que se obtuvieron para el látex tras 20 horas en sudor fueron las siguientes:

La que se obtuvo por el método Kissinger fue de 119,6 kJ/mol, con una correlación $R^2 = 0,97926$ (gráfica 40).



Gráfica 40. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger para el látex tras 20 horas en sudor.

La energía de activación utilizando el método de Flynn-Wall-Ozawa:



Gráfica 41. Cálculo de la E_a según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el látex tras 20 horas en sudor.

En la tabla 31 se muestran las energías de activación calculadas a partir de las

pendientes de la gráfica 41:

Tabla 31. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa para el látex tras 20 horas en sudor

α	E_a (KJ/mol)	R^2
0,14	122,5	0,99317
0,17	128,1	0,99394
0,20	124,4	0,99428
0,24	121,8	0,99631
0,27	122,3	0,99677

El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa fue de 123,8 kJ/mol, siendo el valor de la desviación estándar 2,3 kJ/mol.

Estos dos métodos tienen la ventaja, frente a otros, de no necesitar el conocimiento del mecanismo de reacción para la determinación de la energía de activación. Algunos autores^{37,50} utilizan estos métodos basados en el análisis de resultados experimentales como referencia para la determinación del mecanismo de reacción mediante métodos integrales. Para nuestro estudio tomaremos como referencia el método de Flynn-Wall-Ozawa aunque, como podemos comprobar, las energías de activación calculadas por este método no difieren demasiado del valor obtenido a partir del método Kissinger.

4.3.2.2. DETERMINACIÓN E_a CON EL MÉTODO DE COATS-REDFERN.

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos para las energías de activación calculadas utilizando el método de Coats-Redfern, que tienen en cuenta cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido citados en el apartado 1; **ojo que hubo cambios!** de este proyecto. Para cada uno de estos mecanismos de descomposición puede definir una $g(\alpha)$ a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para las distintas conversiones (las mismas que utilizamos en el método de Flynn-Wall-Ozawa) . Una vez conocidas las funciones $g(\alpha)$ podremos realizar el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación para cada velocidad de calentamiento. En dicho ajuste representaremos $\ln g(\alpha)/T^2$ frente a $1/T$. Todas las ecuaciones de estos ajustes las podemos ver en el anexo C.

En las tablas 32 y 33 se muestran los resultados de las **energías de activación para el nitrilo:**

Tabla 32. Energías de activación obtenidas mediante el método de Coats-Redfern para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 20 horas en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	32,2	0,99722	40,7	0,99984	44,2	0,99900	40,9	0,99752	41,4	0,99741	42,2	0,99974
A3	17,5	0,99576	23,1	0,99978	25,3	0,99957	23,1	0,99650	23,3	0,99634	23,7	0,99964
A4	10,2	0,99286	14,3	0,99967	15,9	0,99938	14,2	0,99474	14,3	0,99447	14,5	0,99947
R1	41,5	0,99461	51,8	0,99907	56,1	0,99880	52,1	0,99474	52,7	0,99484	53,8	0,99950
R2	57,3	0,99678	70,7	0,99967	76,4	0,99948	71,3	0,99553	72,5	0,99686	73,7	0,99981
R3	63,3	0,99727	77,9	0,99977	84,0	0,99961	78,6	0,99757	79,5	0,99733	81,2	0,99983
D1	94,8	0,99590	115,7	0,99927	124,6	0,99904	116,8	0,99646	118,1	0,99591	120,8	0,99961
D2	114,1	0,99686	138,7	0,99958	149,3	0,99940	140,1	0,99723	141,8	0,99686	145,0	0,99979
D3	138,5	0,99774	167,9	0,99981	180,5	0,99967	169,7	0,99793	171,7	0,99773	175,5	0,99986
D4	122,2	0,99720	148,4	0,99968	159,6	0,99951	149,9	0,99750	151,7	0,99719	155,1	0,99983
F1	76,3	0,99804	93,4	0,99988	100,7	0,99976	94,4	0,99815	95,5	0,99808	97,5	0,99980
F2	70,7	0,99985	86,4	0,99859	93,2	0,99871	87,4	0,99913	88,5	0,99996	90,1	0,99764
F3	153,2	0,99988	184,9	0,99876	198,3	0,99886	137,4	0,99913	189,8	0,99970	193,2	0,99794

Tabla 33. Energías de activación obtenidas mediante el método de Coats-Redfern para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 2 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	39,7	0,99913	41,6	0,99701	52,4	0,99854	44,6	0,99978	31,8	0,99927	36,9	0,99939
A3	22,4	0,99881	23,5	0,99579	30,6	0,99812	25,3	0,99969	16,7	0,99887	20,1	0,99911
A4	13,8	0,99825	14,4	0,99368	19,7	0,99748	15,7	0,99954	9,2	0,99798	11,7	0,99857
R1	50,6	0,99921	52,9	0,99445	66,3	0,99978	56,8	0,99895	41,4	0,99995	47,5	0,99980
R2	69,1	0,99942	72,5	0,99652	89,8	0,99937	77,5	0,99959	57,7	0,99982	65,6	0,99979
R3	76,1	0,99942	79,8	0,99700	98,6	0,99920	85,3	0,99971	63,8	0,99972	72,4	0,99973
D1	113,2	0,99938	118,6	0,99560	145,7	0,99982	126,7	0,99917	96,3	0,99996	108,6	0,99985
D2	135,2	0,99949	142,4	0,99656	174,2	0,99962	151,9	0,99951	116,1	0,99992	130,6	0,99987
D3	164,3	0,99950	172,4	0,99744	210,3	0,99929	183,8	0,99975	141,0	0,99977	158,4	0,99977
D4	145,2	0,99951	152,3	0,99690	186,1	0,99951	162,5	0,99961	124,3	0,99988	139,8	0,99984
F1	91,4	0,99934	95,9	0,99777	117,9	0,99883	102,4	0,99984	77,1	0,99948	87,3	0,99955
F2	84,4	0,99676	88,9	0,99973	108,9	0,99454	94,7	0,99864	71,0	0,99581	80,4	0,99635
F3	180,8	0,99716	190,5	0,99977	230,8	0,99512	202,6	0,99880	155,4	0,99647	174,4	0,99687

Se analizan los resultados obtenidos y se comparan con los obtenidos utilizando los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa (tabla 34).

Tabla 34. Energías de activación obtenidas mediante los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa para el nitrilo.

	Nitrilo 20 horas	Nitrilo 2 días
Kissinger	98,7 (KJ/mol)	70,1 (KJ/mol)
Flynn-Wall-Ozawa	107,9 (KJ/mol)	88,9 (KJ/mol)

La energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos dos métodos corresponde a los mecanismos en estado sólido de tipo F1 para el nitrilo tras 20 horas en sudor y R3 para el nitrilo tras 2 días en sudor. Por lo que se puede afirmar que el mecanismo de descomposición del nitrilo es de tipo deceleratorio, y que el tiempo de inmersión en sudor es un parámetro determinante en el cambio del mecanismo de descomposición del material.

Observamos que el nitrilo tras 20 horas de inmersión en sudor presenta un modelo de descomposición de nucleación al azar con un núcleo en cada partícula individual, es decir empieza en una zona al azar y luego se dirige en cualquier dirección. Un ejemplo típico de este tipo de comportamiento lo podemos apreciar cuando quemamos un papel. El nitrilo tras 2 días en sudor presenta sin embargo una

descomposición basada en la contracción de volumen, es decir una reducción del material en las tres direcciones. Un ejemplo típico de este tipo de comportamiento lo podemos apreciar cuando quemamos un plástico (como por ejemplo la típica bolsa de plástico), ya que se aprecia claramente una disminución del volumen del material

En las tablas 35 y 36 se muestran los resultados de las **energías de activación, obtenidos para el neopreno:**

Tabla 35. Energías de activación obtenidas mediante el método de Coats- Redfern para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 5 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	51,8	0,96211	74,6	0,99128	49,8	0,99912	47,4	0,97616	47,4	0,99537	50,3	0,98346
A3	31,4	0,95441	46,5	0,99002	29,9	0,99890	28,2	0,97037	28,3	0,99418	30,1	0,97950
A4	21,1	0,94421	32,4	0,98846	19,9	0,99858	18,7	0,96226	18,7	0,99249	20,0	0,97398
R1	100,2	0,96432	141,2	0,99065	97,0	0,99877	92,6	0,97747	92,7	0,99523	98,0	0,98395
R2	106,6	0,96626	149,9	0,99153	103,2	0,99906	98,5	0,97902	98,6	0,99576	104,3	0,98522
R3	108,8	0,96687	152,9	0,99180	105,2	0,99914	100,6	0,97950	100,6	0,99593	106,4	0,98562
D1	210,1	0,96740	292,1	0,99126	204,0	0,99890	195,1	0,97969	195,4	0,99572	206,3	0,98551
D2	218,5	0,96846	303,5	0,99179	212,0	0,99907	202,9	0,98054	203,1	0,99602	214,5	0,98622
D3	227,3	0,96953	315,5	0,99230	220,4	0,99922	211,1	0,98138	211,2	0,99631	223,2	0,98693
D4	221,4	0,96883	307,5	0,99197	214,8	0,99912	205,6	0,98083	205,8	0,99612	217,4	0,98646
F1	113,3	0,96805	158,9	0,99233	109,5	0,99928	104,7	0,98044	104,7	0,99623	110,8	0,98639
F2	17,6	0,97718	27,2	0,99944	16,0	0,99308	15,3	0,99012	15,0	0,99398	16,3	0,99598
F3	44,9	0,98586	64,2	0,99960	41,9	0,99586	40,6	0,99445	40,0	0,99653	42,9	0,99773

Tabla 36. Energías de activación obtenidas mediante el método de Coats-Redfern para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 8 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	41,0	0,96043	46,4	0,99977	24,9	0,99085	19,1	0,98573	59,8	0,99345	72,3	0,99688
A3	24,2	0,95002	27,7	0,99971	13,3	0,98559	26,1	0,98194	36,7	0,99233	41,7	0,99637
A4	15,7	0,93513	18,3	0,99964	75,0	0,97444	17,0	0,97646	25,2	0,99088	28,9	0,99574
R1	78,6	0,96362	88,6	0,99986	51,1	0,99162	84,3	0,98656	111,9	0,99522	124,9	0,99661
R2	84,9	0,96590	95,5	0,99986	55,3	0,99275	90,9	0,98756	120,2	0,99479	134,3	0,99698
R3	87,1	0,96661	97,8	0,99984	56,8	0,99309	93,1	0,98787	123,1	0,99464	137,5	0,99709
D1	166,8	0,96752	187,0	0,99988	112,1	0,99309	178,4	0,98801	233,2	0,99558	259,4	0,99686
D2	174,9	0,96870	195,9	0,99988	117,6	0,99365	187,0	0,98854	244,1	0,99531	271,6	0,99707
D3	183,6	0,96988	205,4	0,99986	123,6	0,99420	196,2	0,98906	255,7	0,99502	284,6	0,99728
D4	177,8	0,96910	199,1	0,99987	119,6	0,99384	190,0	0,98872	247,9	0,99521	257,9	0,99715
F1	92,5	0,96796	102,6	0,99980	59,8	0,99373	97,8	0,98845	129,0	0,99435	142,5	0,99728
F2	17,4	0,97414	19,5	0,98849	8,4	0,99945	18,5	0,98838	26,5	0,97182	30,7	0,99469
F3	44,3	0,98397	48,8	0,99249	26,8	0,99979	46,8	0,99266	62,4	0,97935	71,0	0,99599

Analizando los resultados obtenidos y comparándolos con los obtenidos

previamente utilizando los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa (tabla 37):

Tabla 37. Energías de activación obtenidas mediante los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa para el neopreno.

	Neopreno 5 días	Nitrilo 8 días
Kissinger	113,3 (KJ/mol)	131,9 (KJ/mol)
Flynn-Wall-Ozawa	118,9 (KJ/mol)	107,2(KJ/mol)

Podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos dos métodos corresponde a los mecanismos en estado sólido de tipo Rn y F1, por lo que podemos afirmar que el mecanismo de descomposición del neopreno es de tipo deceleratorio.

En la tabla 38 se muestran los resultados, de las **energías de activación, obtenidos por el método de Coats-Redfern para el látex:**

Tabla 38. Energías de activación obtenidas mediante el método de Coats -Redfern para las distintas velocidades de calentamiento para el látex tras 20 horas en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	57,3	0,97873	52,9	0,98970	58,9	0,99295	52,5	0,99570	54,8	0,99371	56,7	0,99109
A3	34,8	0,97460	31,8	0,98747	35,7	0,99153	31,4	0,99471	32,9	0,99230	34,2	0,98918
A4	23,5	0,96914	21,3	0,98442	24,1	0,98963	20,8	0,99333	21,9	0,99036	22,9	0,98659
R1	110,6	0,98370	102,7	0,99271	113,7	0,99527	102,4	0,99763	106,6	0,99593	110,1	0,99381
R2	117,6	0,98281	109,2	0,99205	120,9	0,99465	109,0	0,99690	113,5	0,99535	117,1	0,99317
R3	120,0	0,98252	111,5	0,99182	123,4	0,99445	111,2	0,99674	115,8	0,99515	119,5	0,99295
D1	231,5	0,98505	215,6	0,99336	238,2	0,99567	215,6	0,99760	224,2	0,99630	231,0	0,99435
D2	240,6	0,98447	224,2	0,99294	247,7	0,99529	224,2	0,99733	233,2	0,99594	240,2	0,99396
D3	250,2	0,98368	233,2	0,99250	257,7	0,99488	233,3	0,99702	242,6	0,99556	249,9	0,99353
D4	243,8	0,98426	227,2	0,99279	251,0	0,99515	227,2	0,99722	236,3	0,99581	243,4	0,99381
F1	124,9	0,98192	116,0	0,99137	128,5	0,99403	115,8	0,99642	120,6	0,99475	124,4	0,99252
F2	19,3	0,92005	17,5	0,94267	19,9	0,95285	17,1	0,95905	18,0	0,95194	18,9	0,94673
F3	48,9	0,94749	45,3	0,96433	50,6	0,96977	45,1	0,97548	47,0	0,97067	48,6	0,96666

Analizando los resultados obtenidos y comparándolos con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa (tabla 39).

Tabla 39. Energías de activación obtenidas mediante los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa para el látex.

	Látex 20 horas
Kissinger	119,6 (KJ/mol)
Flynn-Wall-Ozawa	123,8 (KJ/mol)

Podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos dos métodos corresponde a los mecanismos en estado sólido de tipo R3 y F1, por lo que podemos afirmar que el mecanismo de descomposición del látex es de tipo deceleratoria.

4.3.2.3. DETERMINACIÓN DE E_a MEDIANTE LOS MÉTODOS DE VAN KREVELEN Y HOROWITZ-METZGER.

Los métodos de Van Krevelen y Horowitz-Metzger [¿bibliografía?](#) también necesitan conocer el mecanismo de reacción en estado sólido para determinar la energía de activación del sistema.

Según el *MÉTODO DE VAN KREVELEN*, si representamos $\log g(\alpha)$ frente a $\log T$, podremos obtener de la pendiente el valor de la energía de activación.

Aunque mediante el método de Coats-Redfern hemos comprobado que la cinética de termodegradación se aproxima más a los mecanismos de tipo R3 y F1, hemos preferido tener en cuenta de nuevo todos los mecanismos para demostrar la veracidad de lo concluido. Todas las ecuaciones de estos ajustes las podemos ver en el anexo D.

Los valores de **energía de activación obtenidos para el nitrilo** mediante el método de Van Krevelen se presentan en las tablas 40 y 41:

Tabla 40. Energías de activación obtenidas mediante el método de Van Krevelen para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 20 horas en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	43,5	0,99838	52,0	0,99989	56,6	0,99979	55,0	0,99910	53,6	0,99836	54,7	0,99986
A3	29,0	0,99838	34,7	0,99989	37,8	0,99979	36,7	0,99910	35,7	0,99836	36,5	0,99986
A4	21,7	0,99838	26,7	0,99989	28,4	0,99979	27,4	0,99910	26,8	0,99836	27,4	0,99986
R1	52,6	0,99653	63,0	0,99931	68,6	0,99911	66,5	0,99770	64,8	0,99645	66,3	0,99963
R2	68,3	0,99761	81,7	0,99971	88,9	0,99956	86,2	0,99853	84,0	0,99756	85,9	0,99985
R3	74,2	0,99790	88,7	0,99979	96,6	0,99966	93,7	0,99875	91,3	0,99786	93,3	0,99987
D1	105,3	0,99653	125,9	0,99931	137,2	0,99911	133,0	0,99770	129,5	0,99645	132,5	0,99963
D2	124,4	0,99722	148,7	0,99958	162,0	0,99941	157,0	0,99823	153,0	0,99716	156,4	0,99979
D3	148,4	0,99790	177,4	0,99979	193,2	0,99966	187,4	0,99875	182,6	0,99786	186,6	0,99987
D4	132,3	0,99748	158,2	0,99967	172,3	0,99952	167,1	0,99843	162,8	0,99742	166,4	0,99983
F1	87,1	0,99838	104,0	0,99989	113,4	0,99979	109,9	0,99910	107,1	0,99836	109,4	0,99986
F2	81,5	0,99989	97,1	0,99902	105,8	0,99909	102,8	0,99976	100,2	0,99996	102,1	0,99834
F3	163,0	0,99989	194,2	0,99902	211,7	0,99909	205,6	0,99976	200,5	0,99996	204,1	0,99834

Tabla 41. Energías de activación obtenidas mediante el método de Van Krevelen para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 2 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	51,5	0,99951	53,7	0,99811	65,5	0,99915	58,1	0,99985	46,0	0,99970	51,1	0,99972
A3	34,3	0,99951	35,8	0,99811	43,7	0,99915	38,7	0,99985	30,6	0,99970	34,0	0,99972
A4	25,7	0,99951	26,9	0,99811	32,8	0,99915	29,0	0,99985	23,0	0,99970	25,5	0,99972
R1	62,3	0,99945	64,9	0,99618	79,4	0,99988	70,3	0,99923	55,7	0,99996	61,9	0,99986
R2	80,8	0,99957	84,2	0,99730	102,9	0,99958	91,2	0,99965	72,2	0,99992	80,2	0,99988
R3	87,8	0,99957	91,5	0,99760	111,7	0,99945	99,0	0,99974	78,4	0,99986	87,1	0,99984
D1	124,7	0,99945	129,8	0,99618	158,9	0,99988	140,6	0,99923	111,4	0,99996	123,8	0,99986
D2	147,2	0,99955	153,4	0,99689	187,4	0,99972	166,0	0,99951	131,5	0,99996	146,0	0,99989
D3	145,7	0,99957	183,1	0,99760	223,6	0,99945	198,1	0,99974	156,8	0,99986	174,2	0,99984
D4	156,6	0,99957	163,2	0,99716	199,4	0,99963	176,6	0,99961	139,9	0,99993	155,3	0,99989
F1	102,9	0,99951	107,4	0,99811	131,0	0,99915	116,2	0,99985	92,0	0,99970	102,1	0,99972
F2	96,0	0,99766	100,5	0,99977	122,1	0,99584	108,5	0,99905	85,7	0,99726	95,2	0,99752
F3	192,0	0,99766	201,1	0,99977	244,1	0,99584	216,9	0,99905	171,4	0,99726	190,5	0,99752

Si observamos estas tablas concluimos de igual forma que mediante el método Coats-Redfern. La energía de activación más próxima a la del método de Flynn-Wall-Ozawa para un mecanismo en estado sólido es de tipo F1 para el nitrilo tras 20 horas en sudor, y de tipo R3 para el nitrilo tras 2 días en sudor. Como vemos, nuestro sistema se sigue aproximando más a las curvas de tipo deceleratorias.

Los valores de **energía de activación obtenidos para el neopreno** mediante el método de Van Krevelen se presentan en las tablas 42 y 43:

Tabla 42. Energías de activación obtenidas mediante el método de Van Krevelen para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 5 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	60,7	0,97181	83,7	0,99286	59,7	0,99927	56,7	0,98292	57,2	0,99660	60,1	0,98798
A3	40,5	0,97181	55,8	0,99286	39,8	0,99927	37,8	0,98292	38,1	0,99660	40,0	0,98798
A4	30,4	0,97181	41,9	0,99286	29,9	0,99927	28,4	0,98292	28,6	0,99660	30,0	0,98798
R1	108,5	0,96914	149,8	0,99145	107,0	0,99882	101,5	0,98080	102,4	0,99580	107,3	0,98617
R2	114,8	0,97051	158,5	0,99218	113,0	0,99907	107,3	0,98189	108,3	0,99622	113,6	0,98711
R3	117,0	0,97095	161,4	0,99241	115,3	0,99914	109,4	0,98224	110,3	0,99635	115,7	0,98740
D1	216,9	0,96914	299,6	0,99145	214,1	0,99882	202,9	0,98080	204,9	0,99580	214,7	0,98617
D2	225,2	0,97004	311,0	0,99193	222,1	0,99898	210,6	0,98152	212,6	0,99608	222,8	0,98679
D3	234,0	0,97095	323,0	0,99241	230,5	0,99914	218,7	0,98224	220,7	0,99635	231,4	0,98740
D4	228,1	0,97035	314,9	0,99210	224,9	0,99904	213,3	0,98177	215,3	0,99618	225,7	0,98700
F1	121,4	0,97181	167,5	0,99286	119,5	0,99927	113,5	0,98292	114,5	0,99660	120,0	0,98798
F2	26,9	0,98990	36,7	0,99966	25,9	0,99753	25,0	0,99614	24,9	0,99792	29,1	0,99835
F3	53,8	0,98990	73,4	0,99966	51,9	0,99753	50,1	0,99614	49,9	0,99792	52,8	0,99835

Tabla 43. Energías de activación obtenidas mediante el método de Van Krevelen para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 8 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	50,1	0,97253	55,7	0,99987	34,6	0,99485	53,6	0,99015	73,2	0,99532	81,0	0,99748
A3	33,4	0,97253	37,1	0,99987	23,0	0,99485	35,7	0,99015	48,8	0,99532	54,0	0,99748
A4	25,1	0,97253	27,8	0,99987	17,3	0,99485	26,8	0,99015	36,6	0,99532	40,5	0,99748
R1	87,5	0,96973	97,5	0,99987	60,5	0,99353	93,7	0,98883	128,2	0,99612	141,5	0,99691
R2	93,7	0,97118	104,3	0,99989	64,7	0,99422	100,3	0,98952	137,0	0,99573	151,6	0,99722
R3	95,8	0,97164	106,6	0,99989	66,2	0,99444	102,6	0,98974	140,1	0,99560	155,0	0,99731
D1	174,9	0,96973	195,0	0,99987	120,9	0,99353	187,5	0,98883	256,4	0,99612	283,4	0,99691
D2	183,0	0,97067	203,8	0,99989	126,5	0,99399	196,0	0,98928	267,9	0,99587	296,3	0,99712
D3	191,6	0,97164	213,2	0,99989	132,4	0,99444	205,1	0,98974	280,2	0,99560	310,0	0,99731
D4	185,9	0,97101	206,9	0,99989	128,5	0,99414	199,1	0,98944	272,0	0,99578	300,9	0,99719
F1	100,2	0,97253	111,4	0,99987	69,2	0,99485	107,2	0,99015	146,3	0,99532	162,0	0,99748
F2	26,7	0,98851	29,0	0,99510	18,2	0,99987	28,2	0,99515	37,9	0,98477	42,4	0,99701
F3	53,4	0,98851	58,1	0,99510	36,5	0,99987	56,5	0,99515	75,9	0,98477	84,9	0,99701

Si observamos estas tablas seguimos sin saber cual es el mecanismo que más se aproxima (ya que hay bastantes variaciones dependiendo de la velocidad) a la energía de activación por método de Flynn-Wall-Ozawa; del mismo modo que por el método Coats-Redfern concluimos que el mecanismo en estado sólido es de tipo F1 o de tipo Rn.

Los valores de **energía de activación obtenidos para el látex** mediante el método de Van Krevelen se presentan en la tabla 44:

Tabla 44. Energías de activación obtenidas mediante el método de Van Krevelen para las distintas velocidades de calentamiento para el látex tras 20 horas en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	69,9	0,98517	65,9	0,99319	72,4	0,99529	66,2	0,99730	68,1	0,99594	70,6	0,99408
A3	46,6	0,98517	43,9	0,99319	48,3	0,99529	44,1	0,99730	45,4	0,99594	47,1	0,99408
A4	35,0	0,98517	32,9	0,99319	36,2	0,99529	33,1	0,99730	34,0	0,99594	35,3	0,99408
R1	125,1	0,98691	117,8	0,99440	129,5	0,99637	118,4	0,99809	121,8	0,99696	126,4	0,99523
R2	132,4	0,98604	124,6	0,99380	137,0	0,99584	125,3	0,99771	128,9	0,99646	133,7	0,99466
R3	134,9	0,98575	126,5	0,99360	139,6	0,99566	127,7	0,99758	131,3	0,99629	136,2	0,99447
D1	250,3	0,98691	235,6	0,99440	258,9	0,99637	236,8	0,99809	243,6	0,99696	251,0	0,99523
D2	259,8	0,98635	244,5	0,99402	268,8	0,99603	245,8	0,99784	252,8	0,99664	262,3	0,99486
D3	269,8	0,98575	253,9	0,99360	279,2	0,99566	255,3	0,99758	262,6	0,99629	272,4	0,99447
D4	263,1	0,98615	247,6	0,99388	272,3	0,99590	249,0	0,99775	256,1	0,99652	265,7	0,99473
F1	139,9	0,98517	131,7	0,99319	144,8	0,99529	132,5	0,99730	136,2	0,99594	141,3	0,99408
F2	30,6	0,96416	29,0	0,97671	31,9	0,97983	29,3	0,98447	30,0	0,98110	31,1	0,97811
F3	61,3	0,96416	58,0	0,97671	63,8	0,97983	58,5	0,98447	60,0	0,98110	62,2	0,97811

Por el método de Coats dudábamos entre los mecanismos R3 y F1 para el látex tras 20 horas en sudor. Si observamos las tablas obtenidas por Van Krevelen concluimos que la energía de activación más próxima a la del método de Flynn-Wall-Ozawa para el látex es un mecanismo en estado sólido de tipo R3.

De igual modo, si representamos $\ln g(\alpha)$ frente a $(T-T_r)/T_r^2$, obtendremos la energía de activación según el MÉTODO DE HOROWITZ-METZGER, en el cual T_r es la temperatura a la cual la velocidad de termodegradación es máxima, temperatura que ya hemos utilizado anteriormente, en la aplicación del método de Kissinger. Todas las ecuaciones de estos ajustes las podemos ver en el anexo E.

Los valores de **energía de activación obtenidos para el nitrilo** mediante el método de Horowitz-Metzger se presentan en las tablas 43 y 44:

Tabla 43. Energías de activación obtenidas mediante el método de Horowitz-Metzger para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 20 horas en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	43,1	0,99820	51,3	0,99986	56,9	0,99975	55,0	0,99898	53,3	0,99819	54,3	0,99987
A3	28,7	0,99820	34,2	0,99986	37,9	0,99975	36,8	0,99898	35,5	0,99819	36,1	0,99987
A4	21,7	0,99820	25,6	0,99986	28,5	0,99975	27,5	0,99898	26,6	0,99819	27,1	0,99987
R1	52,3	0,99626	62,0	0,99921	68,7	0,99900	67,0	0,99750	64,4	0,99621	65,4	0,99956
R2	68,1	0,99739	80,7	0,99965	89,3	0,99949	86,5	0,99838	83,6	0,99736	85,1	0,99982
R3	73,5	0,99769	87,5	0,99974	96,9	0,99960	93,9	0,99861	90,8	0,99767	92,3	0,99986
D1	104,8	0,99626	124,4	0,99921	137,8	0,99900	133,6	0,99750	129,2	0,99621	131,2	0,99956
D2	123,5	0,99697	146,8	0,99950	162,6	0,99933	157,4	0,99806	152,5	0,99694	155,0	0,99974
D3	147,3	0,99769	174,9	0,99974	193,7	0,99960	187,6	0,99861	181,4	0,99767	184,7	0,99986
D4	131,3	0,99725	156,2	0,99960	172,8	0,99944	167,5	0,99827	162,0	0,99721	164,9	0,99980
F1	86,3	0,99820	102,6	0,99986	113,7	0,99975	110,1	0,99892	106,4	0,99819	108,3	0,99987
F2	80,7	0,99987	95,9	0,99914	106,3	0,99919	102,7	0,99979	99,3	0,99994	101,3	0,99850
F3	161,0	0,99987	191,9	0,99914	212,5	0,99919	205,7	0,99979	198,8	0,99994	202,7	0,99850

Tabla 44. Energías de activación obtenidas mediante el método de Horowitz-Metzger para las distintas velocidades de calentamiento para el nitrilo tras 2 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	51,3	0,99953	53,3	0,99793	65,9	0,99924	58,5	0,99982	46,7	0,99978	51,9	0,99978
A3	34,2	0,99953	35,5	0,99793	43,7	0,99924	39,0	0,99982	31,1	0,99978	34,5	0,99978
A4	25,6	0,99953	26,6	0,99793	32,8	0,99924	29,3	0,99982	23,3	0,99978	25,9	0,99978
R1	62,0	0,99939	64,9	0,99592	79,9	0,99990	71,0	0,99912	56,5	0,99994	62,9	0,99982
R2	80,7	0,99956	83,8	0,99708	103,1	0,99964	91,7	0,99959	73,5	0,99995	81,5	0,99989
R3	87,5	0,99957	91,0	0,99739	112,0	0,99952	99,6	0,99969	79,9	0,99991	88,3	0,99987
D1	124,4	0,99939	129,4	0,99592	159,2	0,99990	141,8	0,99912	113,2	0,99994	125,5	0,99982
D2	146,8	0,99952	152,8	0,99665	187,6	0,99977	167,2	0,99943	133,6	0,99997	148,1	0,99989
D3	174,9	0,99957	181,8	0,99739	224,0	0,99952	199,3	0,99969	159,2	0,99991	176,4	0,99987
D4	155,9	0,99955	162,3	0,99693	199,8	0,99969	177,9	0,99954	142,0	0,99996	157,4	0,99989
F1	102,6	0,99953	106,7	0,99793	131,5	0,99924	116,9	0,99982	93,4	0,99978	103,6	0,99978
F2	96,1	0,99782	99,5	0,99974	123,1	0,99606	109,3	0,99916	87,5	0,99753	97,0	0,99775
F3	191,9	0,99782	198,8	0,99974	246,6	0,99606	218,7	0,99916	174,9	0,99753	194,2	0,99775

Los valores de **energía de activación** obtenidos para el neopreno mediante el método de Horowitz-Metzger se presentan en las tablas 45 y 46:

Tabla 45. Energías de activación obtenidas mediante el método de Horowitz-Metzger para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 5 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	63,4	0,97087	84,4	0,99251	59,8	0,99911	58,1	0,98215	57,7	0,99630	61,1	0,98732
A3	42,4	0,97087	56,1	0,99251	39,9	0,99911	38,8	0,98215	38,3	0,99630	40,7	0,98732
A4	31,8	0,97087	42,2	0,99251	30,0	0,99911	29,05	0,98215	28,7	0,99630	30,5	0,98732
R1	114,3	0,96817	151,4	0,99106	107,4	0,99861	104,5	0,97998	103,1	0,99545	109,6	0,98546
R2	120,6	0,96956	160,1	0,99181	113,5	0,99888	110,4	0,98110	108,9	0,99590	115,7	0,98642
R3	122,7	0,97000	162,9	0,99205	115,6	0,99897	112,3	0,98146	110,9	0,99604	117,7	0,98673
D1	228,9	0,96817	303,3	0,99106	214,7	0,99861	208,8	0,97998	206,2	0,99545	219,3	0,98546
D2	236,7	0,96908	313,6	0,99156	222,8	0,99879	216,4	0,98071	214,2	0,99575	227,0	0,98609
D3	245,9	0,97000	325,9	0,99205	231,5	0,99897	224,6	0,98146	222,	0,99604	235,4	0,98673
D4	239,5	0,96940	318,4	0,99173	225,8	0,99885	219,3	0,98097	216,4	0,99585	230,2	0,98631
F1	127,1	0,97087	168,6	0,99251	119,7	0,99911	116,2	0,98215	115,1	0,99630	122,0	0,98732
F2	27,2	0,98934	36,4	0,99961	26,1	0,99782	24,9	0,99580	25,0	0,99809	26,3	0,99812
F3	54,3	0,98934	72,9	0,99961	52,3	0,99782	50,1	0,99580	50,1	0,99809	52,6	0,99812

Tabla 46. Energías de activación obtenidas mediante el método de Horowitz-Metzger para las distintas velocidades de calentamiento para el neopreno tras 8 días en sudor.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min		25°C/min		30°C/min	
	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²	Ea	R ²
A2	52,6	0,97146	55,4	0,99989	34,8	0,99421	54,7	0,98963	78,4	0,99556	85,8	0,99743
A3	35,1	0,97146	36,8	0,99989	23,1	0,99412	36,4	0,98963	51,9	0,99556	57,3	0,99743
A4	26,4	0,97146	27,6	0,99989	17,3	0,99421	27,2	0,98963	39,0	0,99556	42,8	0,99743
R1	92,5	0,96861	96,6	0,99984	61,1	0,99280	95,6	0,98825	136,4	0,99632	150,3	0,99673
R2	98,8	0,97008	103,4	0,99988	64,9	0,99354	102,2	0,98897	146,0	0,99595	160,7	0,99706
R3	101,0	0,97055	105,7	0,99989	66,5	0,99377	104,5	0,98920	149,5	0,99583	164,2	0,99716
D1	185,1	0,96861	193,3	0,99984	121,7	0,99280	191,5	0,98825	273,3	0,99632	301,1	0,99673
D2	193,3	0,96957	202,2	0,99987	127,3	0,99329	199,8	0,98872	285,9	0,99609	314,8	0,99695
D3	201,7	0,97055	211,4	0,99989	133,0	0,99377	208,8	0,98920	298,9	0,99583	328,5	0,99716
D4	196,0	0,96991	205,2	0,99988	129,0	0,99345	202,7	0,98889	289,5	0,99600	319,6	0,99702
F1	105,3	0,97146	110,4	0,99989	69,2	0,99421	109,2	0,98963	156,8	0,99556	171,7	0,99743
F2	27,2	0,98784	29,1	0,99548	18,1	0,99980	28,5	0,99507	41,3	0,98531	44,9	0,99716
F3	54,3	0,98784	58,1	0,99548	36,1	0,99980	56,9	0,99507	83,1	0,98531	90,0	0,99716

Los valores de **energía de activación** obtenidos para el látex mediante el método de Horowitz-Metzger se presentan en la tabla 47:

5. CONCLUSIONES.

En base a lo expuesto en el presente trabajo, se puede concluir que:

1. Se ha estudiado mediante gravimetría la absorción a 37 °C de sudor artificial y agua destilada, en diversos tipos de guantes de protección sanitaria, fabricados con los polímeros Nitrilo, Vinilo, Neopreno, Látex para exploración y Látex quirúrgico. Los polímeros en los que se ha observado una mayor absorción, evidenciada por los valores de la Masa de Saturación, fueron el Nitrilo y el Neopreno.
2. En los guantes de Nitrilo, Neopreno y Látex de uso quirúrgico se comprobó que la cantidad de líquido absorbido era mayor si la inmersión se realizaba en agua destilada. Este hecho se atribuyó a la formación de los cristales de las sales del sudor en el interior de los poros de los polímeros.
3. En los guantes de Látex de exploración y de Vinilo no se evidenció una absorción significativa. Después del estudio calorimétrico, en que se observó un descenso pronunciado de la Temperatura de Transición Vítrea, se dedujo que es probable que eso sea debido a una termodegradación del material. Un comportamiento similar se observó en los guantes de Látex quirúrgico.
4. Utilizando la Ley de Fick se determinaron los Coeficientes de Difusión, encontrándose valores similares a otros materiales termoplásticos y termoestables. En los guantes de Vinilo y Látex para exploración, este cálculo no fue posible debido a que la absorción de líquido fue insuficiente.
5. Comparando la Masa de Saturación y el Coeficiente de Difusión en los tres tipos de guantes en los que se pudo realizar este estudio (Nitrilo, Neopreno y Látex quirúrgico), en ambas series de inmersión, los guantes que han obtenido un mayor Coeficiente de Difusión (Látex de uso

quirúrgico) son los que han alcanzado una menor Masa de Saturación, apreciándose por lo tanto una relación inversa entre ambos valores.

6. Se estudió el efecto del agua y el sudor sobre los diferentes tipos de guantes, tras ser sometidos a ambos tipos de inmersión, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido. Se comprobó que el tiempo de inmersión produjo un descenso en la Temperatura de Transición Vítea en los guantes de Nitrilo, Vinilo y Látex. Este descenso está asociado a una plastificación en el primero de ellos y a una termodegradación en los otros dos.
7. En los guantes de Neopreno sumergidos en sudor artificial se produjo un descenso en la Temperatura de Fusión, observación que no se obtuvo cuando este tipo de guante fue sumergido en agua destilada. Esto puede ser debido a que algunos de los componentes del sudor artificial pueda provocar una plastificación del material.
8. En los guantes de Látex para uso quirúrgico se alcanzó la máxima plastificación en menores tiempos de inmersión. Se observó una relación entre el Coeficiente de Difusión, la Masa de Saturación y la Temperatura de Transición Vítea. Cuanto mayor es el Coeficiente de Difusión, menor es la Masa de Saturación, y mayor y más rápido es el descenso de la Temperatura de Transición Vítea.
9. Mediante un analizador termogravimétrico TGA-50 de Perkin Elmer, se estudió la termodegradación de los guantes de protección de Nitrilo, Neopreno, y Látex quirúrgico, bajo la influencia del sudor. A partir de los datos experimentales obtenidos, se han determinado los valores de la energía de activación utilizando los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa. Los distintos materiales presentan energías de activación alrededor de 100 KJ/mol, siendo la menor la correspondiente al Nitrilo.
10. La termodegradación de los tipos de guantes estudiados nos permite concluir que el Neopreno tiene una temperatura de termodegradación

(punto de inflexión) un poco mayor que el Nitrilo. Además cuando se realiza la inmersión en sudor de los polímeros anteriores se observa un aumento de la temperatura de termodegradación, directamente relacionada con el proceso de evaporación del líquido.

11. En relación con el tipo de termodegradación de los materiales estudiados, mientras el Nitrilo y el Látex presentan una descomposición simple, el Neopreno presenta una descomposición multietapa (no adecuada para determinar la cinética de degradación). Por este motivo la identificación del mecanismo de termodegradación y el tiempo de vida media solamente ha realizado para el Nitrilo y para el Látex.
12. Se ha comprobado que el tiempo de inmersión en sudor es un parámetro determinante en el comportamiento de descomposición de los materiales estudiados y en su energía de activación.
13. Para identificar el mecanismo de termodegradación que sigue el sistema, se compararon las energías de activación obtenidas por los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa, con las obtenidas mediante los métodos de Coats-Redfern, Van Krevelen y Horowitz-Metzger. La cinética de termodegradación del sistema es deceleratoria para todos los materiales estudiados, de tipo F1 para el Nitrilo tras 20 horas en sudor, y de tipo R3 para el Nitrilo y el Látex saturados de sudor. Se confirma así el papel determinante del tiempo de inmersión en la cinética de termodegradación.
14. A partir de los estudios de termodegradación se han calculado los tiempos de vida media para todos los materiales estudiados, obteniéndose que para las muestras de Nitrilo y Látex el tiempo de vida media es de miles de años a temperatura ambiente. Desde el punto de vista industrial, el Nitrilo no debe utilizarse por encima de 370 °C y el Látex por encima de 290 °C.

15. Se ha estudiado la permeabilidad de los diferentes tipos de guantes, encontrándose que en los de Neopreno no se observa migración. En los de Látex la migración es muy pequeña. En el caso de los de Nitrilo y, sobre todo los de Vinilo, se observa ese fenómeno de una manera importante. Esto pone en evidencia la problemática que presentan estos dos últimos tipos de guantes, ya que permitirán con mayor facilidad el paso de fluidos a través de ellos.

16. A partir del análisis de las imágenes obtenidas con la microscopía SEM y Confocal se deduce que:

- Para todos los materiales estudiados en ausencia de inmersión el tamaño de los poros está comprendido entre 1 y 10 μ m. Derivado de esto, los virus de un tamaño comprendido entre 24-300 nm podrían atravesar la superficie de los guantes estudiados.
- La inmersión en sudor artificial aumenta el tamaño de los poros de forma evidente en el caso de los guantes de Látex quirúrgico. Este hecho se ha evidenciado superado el tiempo de inmersión correspondiente a su saturación, lo que estaría en relación con que este tipo de guantes presenta una mayor y más precoz plastificación.
- Después de un tiempo de inmersión en baño de sudor artificial superior al necesario para alcanzar su saturación, en los guantes de Nitrilo no se aprecia un aumento del tamaño de los poros, mientras que en las muestras de Neopreno sí se aprecia este aumento.
- Se ha evidenciado que la microscopía SEM ofrece un mayor rendimiento que la Confocal en el estudio de estas muestras, ya que permite obtener imágenes más claras, que a su vez posibilitan la medición del tamaño de los cristales de sudor, e incluso observar su ubicación dentro los poros del polímero.

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*. 3^a Completely Revised Ed., Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam. 1990.
2. European Agency for Safety and Health at Work "An introduction to dangerous substances in the Workplace", Fact No. 33, 2003
3. Kaupinnen, T. et al., "Occupational exposure to carcinogens in the European Union", Finnish Institute of Occupational Health, Helsinki, Finland, *Occup Environ Med*. 2000 Jan;57(1):10-8
4. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic & Press., California, 1981.
5. B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993.
6. A. Apicella, L. Nicolais and C. de Cataladis, *Journal of Membrane Science*, 18, 211, 1984.
7. L. Núñez, M. Villanueva, F. Fraga, M. R. Núñez, *Journal of Applied Polymers Science*, 74, 353-358 (1999).
8. Billmeyer F.W., *Textbook of Polymer Science*. 3^a Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1984.
9. Rodriguez, F., *Principles of Polymers System*. 3^a Ed., Hemisphere Publishing Corporation. New York. 1989.
10. T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John Wiley & Sons Ltd, 1999.
11. A. Apicella, L. Nicolais and C. de Cataladis, *Journal of Membrane Science*, 66, 189, 1985.
12. Prime R. B., *Thermal Characterization of Polymer Materials*. Ed. E. A. Turi, Academic Press. 1981
13. Barton J. M., *Adv. Polym. Sci.*, 72, 111, 1985.
14. R. J. Young and P. A. Lowell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, London, 1991.
15. Users Manual, Series TGA-50, *Thermal Analysis System*. The Perkin Elmer Corporation. (1993).
16. Newkirk A. E. and Simons E. L., *Talanta*, 13, 1401, 1966.
17. W. W. Wendlandt and E. L. Simons, *Thermochim. Acta*, 3, 171 (1972).
18. J. M. Criado and J. Morales, *Thermochim. Acta*, 23, 257 (1978).
19. W. Coats and J. P. Redfern, *Analyst*, 88, 906 (1963).
20. M^a Carmen Ramírez Gómez, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela (1997).
21. Brown M. E., *Introduction to Thermal Analysis. Technique and Applications*. 1^o ed., Ed. Chapman and Hall. Great Britain. 1988.

22. Craver C. D., *Polymer Characterization*. Ed. American Chemical Society. Washington. 1987.
23. Núñez Lisardo, Fraga López F., Fraga Grueiro L., and Rodríguez Añón J. A., *J. Therm. Anal.*, 47, 743, 1996.
24. Criado J. M., Malek J. and Ortega A., *Thermochim. Acta*, 147, 377, 1989.
25. Sestak J. and Berggren G., *Thermochim. Acta*, 3, 1, 1997.
26. Kissinger H. E., *Anal. Chem.*, 29, 1702, 1957.
27. Criado J. M. and Ortega A., *J. Non-Crystalline Solids*, 87, 302, 1986.
28. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Standars A Physics. Chem.*, 70A, 4887 (1966).
29. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 38, 1881 (1965).
30. A. W. Coats and J. P. Redfern, 201, 68 (1964).
31. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35, 1464 (1963).
32. D. W. Krevelen, C. Van Krevelen and F. J. Huntjens, *Fuel*, 30, 253 (1951).
33. Brown M. E., Dollimore D. and Galwey A. K., *Reaction in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 22. Ed. Elsevier. Amsterdam. 1980.
34. Kassman A. J., *Thermochim. Acta*, 84, 89, 1985.
35. Doyle C. D., *Nature*, 207, 290, 1965.
36. Ma S., Hill J. O. and Heny S., *J. Thermal Anal.*, 37, 1161, 1991.
37. Jiménez A., Berenguer V., López J. and Sánchez A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1565, 1993.
38. Nam J. and Seferis J. C., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 29, 601, 1991.
39. Wunderlich B., *Thermal Analysis*. Ed. Academic Press Inc. USA. 1990.
40. Flynn J. H., *J. Thermal Anal.*, 44, 499, 1995.
41. N. Harry, *Sensores y analizadores*, (Gustavo Gili, S.A., Barcelona), pp. 418-472.
42. J. Frank, *Fundamentos de Física*, (Prentice Hall, México), pp. 634-730.
43. P. Moy and F. E. Karasz, *Polym. Eng. sci.*, 20, 315, 1980.
44. R. A. Pethrick, E. A. Hollins, I. Mcewan, E. A. Pollock, D. Hayward and P. Johncock, *Polym. Int.*, 39, 275, 1996.
45. E. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxi Resins*, McGraw-Hill, New York, 1967.
46. D. W. Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1990 B Ellis.
47. Z. A. Mohd Isaac and J. P. Berry, *Journal Applied Polymer Science*, 51, 2145, 1994.
48. Melissa Long, David A. Kidwel. *Improving the Pharmachek Sweat Patch*. 196030. September 20, 2002. 2000-RD-CX-A038.
49. Brown M. E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications*. Ed. Chapman and Hall (1988).

50. L. Barral, J. Cano , A.J. López, P. Nogueira nd C. Ramirez, J. Termal Anal, 47, 791, 1996.
51. Francesc Catala, Ingeniería Química, 1998, Febrero,171.
52. R.M. Sanjuan Martinez, M Blasco Piquer y M.J. Galotto López; Alimentación, equipos y Tecnología, 1994. Enero/febrero, 1999.
53. J. H. Flynn, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 675 (1980).
54. J. H. Flynn, *J. Thermal Analysis*, 34, 367 (1988).
55. Skoog, D.A. y West, D.M. 1984. *Análisis Instrumental*. 2a. Edición. Ed.Interamericana.

8. ANEXO A.

Las tablas que se presentan en esta sección se corresponden con los aumentos de peso relativos de las muestras para las que se estudio la difusión a 25 y 35 °C.

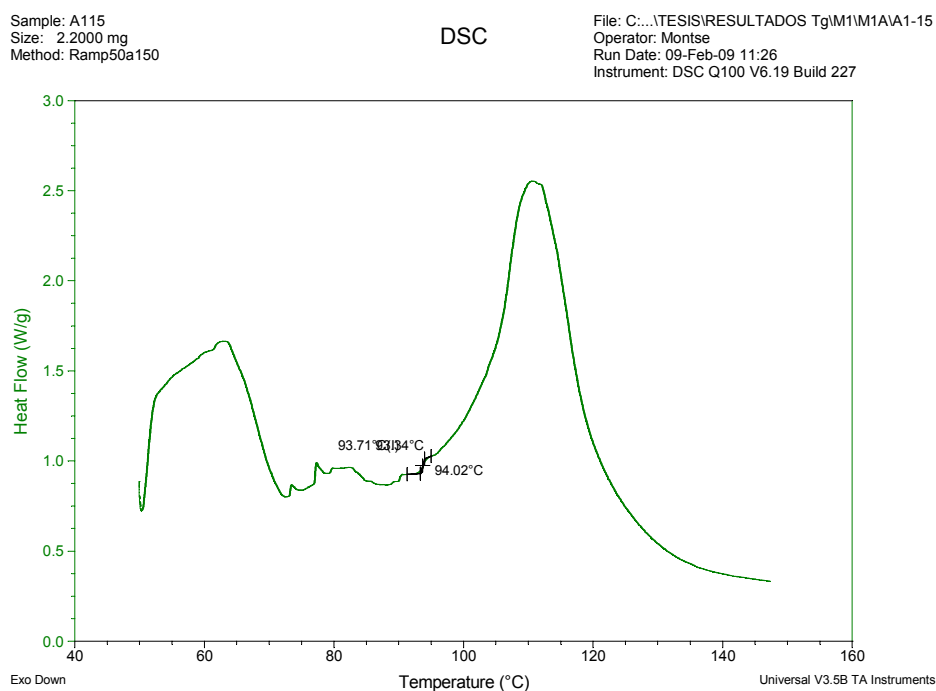
Tabla A1. Valores del aumento de peso de las muestras sumergidas en sudor artificial a 37°C

	M1	M2	M3	M4	M5
m₀ (gr.)	21,20	36,20	51,74	19,56	28,54
t^{1/2} (min)	m(%)	m(%)	m(%)	m(%)	m(%)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,87	0,05	0,01	0,00	0,01	0,01
5,48	0,08	0,00	0,00	0,01	0,02
6,71	0,10	0,00	0,00	0,02	0,02
7,75	0,10	0,00	0,00	0,03	0,03
8,66	0,11	0,01	0,01	0,03	0,03
9,49	0,12	0,01	0,01	0,03	0,03
10,25	0,13	0,00	0,01	0,04	0,03
10,95	0,15	0,03	0,01	0,05	0,03
15,49	0,17	0,01	0,03	0,02	0,03
18,97	0,19	0,00	0,04	0,02	0,04
21,91	0,24	0,00	0,05	0,03	0,04
34,64	0,29	0,00	0,09	0,00	0,05
37,95	0,34	0,01	0,10	-0,02	0,05
53,67	0,31	0,00	0,15	-0,02	0,06
65,73	0,32	0,00	0,21	-0,07	0,05
75,89	0,35	0,01	0,23	-0,10	0,05
84,85	0,33	0,01	0,26	-0,08	0,05
92,95	0,33	0,00	0,31	-0,08	0,08
94,55	0,31	0,00	0,31	-0,12	0,04
100,40	0,33	0,02	0,34	-0,12	0,06
108,72	0,32	0,00	0,36	-0,12	0,05
120,00	0,34	0,01	0,36	-0,14	0,06
121,49	0,29	0,00	0,37	-0,12	0,04
137,70	0,30	0,00	0,36	-0,14	0,04
147,99	0,29	0,00	0,36	-0,13	0,05
170,59	0,29	0,00	0,34	-0,14	0,04
179,00	0,30	0,00	0,33	-0,14	0,07
197,33	0,30	0,00	0,32	-0,14	0,06
208,57	0,29	0,00	0,31	-0,14	0,05
221,95	0,29	0,00	0,32	-0,14	0,06
228,47	0,31	0,00	0,29	-0,14	0,05
242,98			0,16		
248,84			0,16		
257,37			0,15		
263,13			0,15		
268,33			0,14		
276,80			0,14		
284,60			0,13		
286,81			0,13		
288,89			0,12		

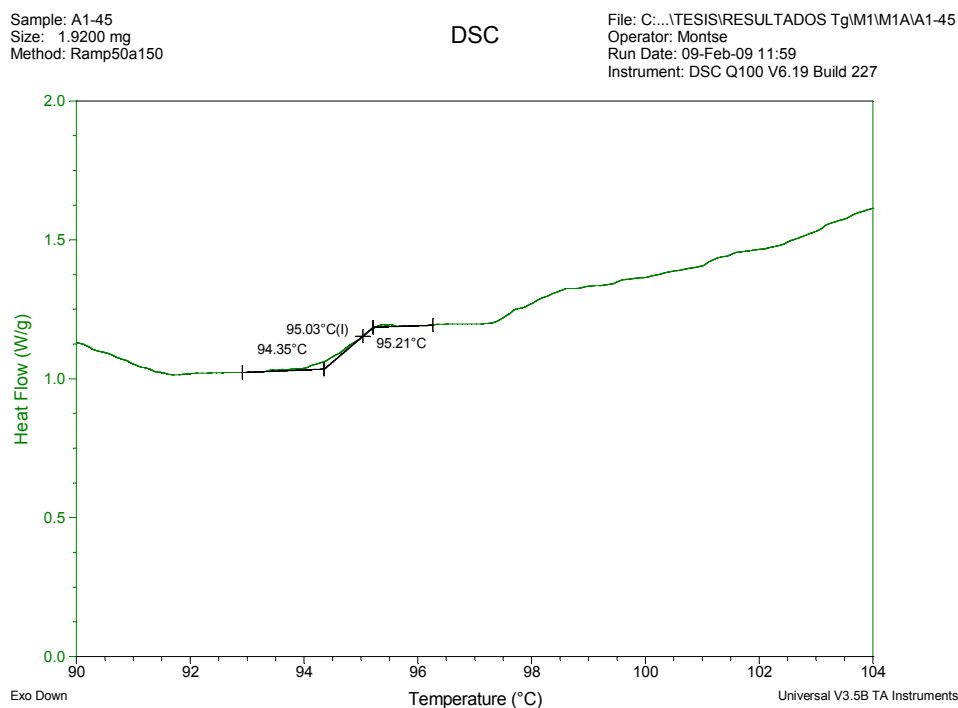
Tabla A2. Valores del aumento de peso de las muestras sumergidas en agua destilada a 37 °C

	M1	M2	M3	M4	M5
m₀ (gr.)	21,97	12,06	43,88	21,05	36,21
t^{1/2} (min)	m(%)	m(%)	m(%)	m(%)	m(%)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,87	0,07	0,04	0,02	0,05	0,02
5,48	0,10	0,00	0,01	0,04	0,04
6,71	0,13	0,00	0,01	0,05	0,04
7,75	0,14	-0,01	0,02	0,05	0,04
8,66	0,17	0,01	0,01	0,05	0,04
9,49	0,19	0,01	0,02	0,05	0,04
10,25	0,20	0,00	0,02	0,05	0,05
10,95	0,21	0,01	0,02	0,05	0,06
15,49	0,34	0,00	0,03	0,09	0,07
18,97	0,42	0,02	0,04	0,08	0,08
21,91	0,47	0,06	0,05	0,07	0,09
34,64	0,51	0,02	0,07	0,06	0,14
53,67	0,54	0,01	0,13	0,06	0,16
65,73	0,50	0,02	0,19	0,05	0,16
75,89	0,49	0,02	0,19	0,07	0,15
94,55	0,47	0,02	0,25	0,05	0,15
108,72	0,46	0,03	0,28	0,06	0,13
121,49	0,44	0,04	0,32	0,04	0,12
137,70	0,44	0,02	0,36	0,04	0,11
147,99	0,44	0,03	0,39	0,03	0,12
170,59	0,43	0,03	0,44	0,03	0,10
179,00	0,43	0,02	0,54	0,03	0,10
197,33	0,41	0,05	0,53	0,04	0,10
208,57	0,40	0,04	0,59	0,03	0,10
221,95	0,40	0,05	0,65	0,04	
228,47	0,39	0,03	0,67	0,02	
242,98			0,80		
248,84			0,82		
257,37			0,85		
263,13			0,87		
268,33			0,88		
276,80			0,89		
284,60			0,92		
286,81			0,92		
288,89			0,93		

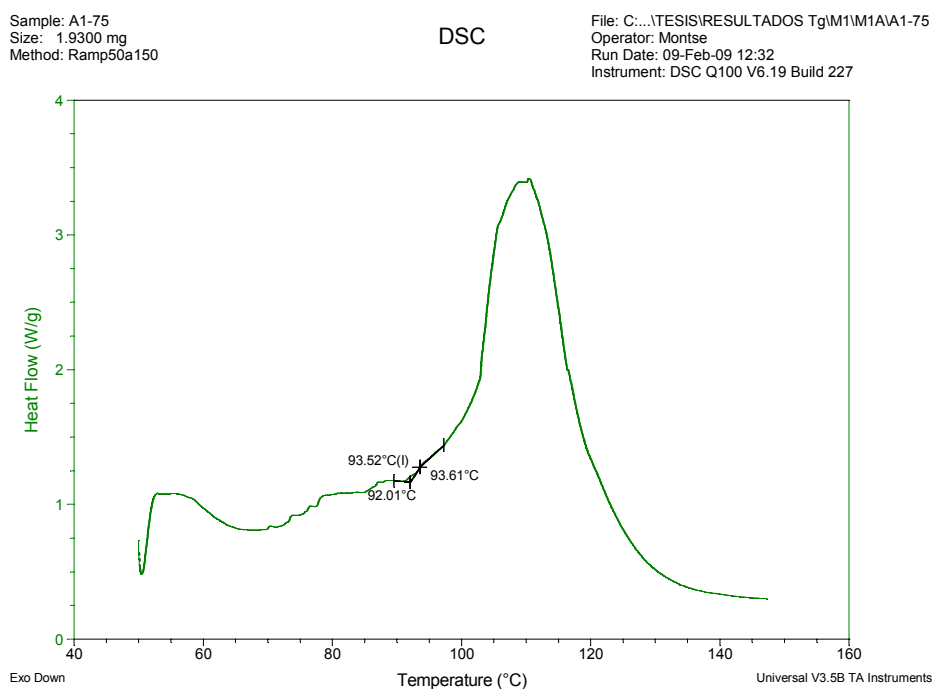
A continuación se exponen los termogramas correspondientes a las muestras analizadas de los 5 tipos de guantes (M1: Nitrilo, M2: Vinilo, M3: Neopreno, M4: Látex exploración y M5: Látex quirúrgico) en cada una de las series estudiadas (A: sudor artificial y B: agua destilada).



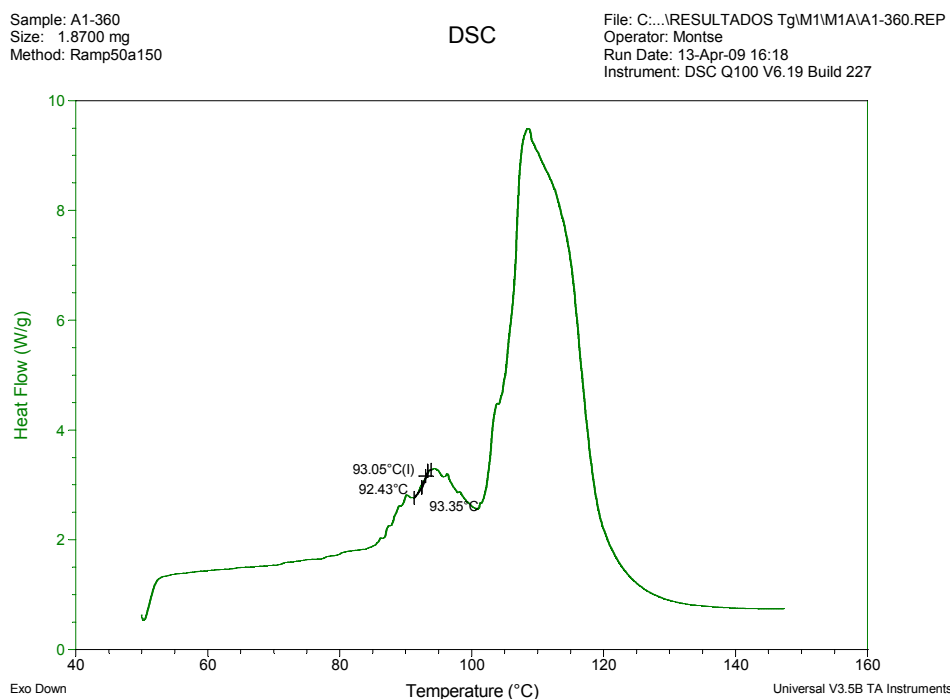
Gráfica A1. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de sudor artificial durante 15 min. a 37° C.



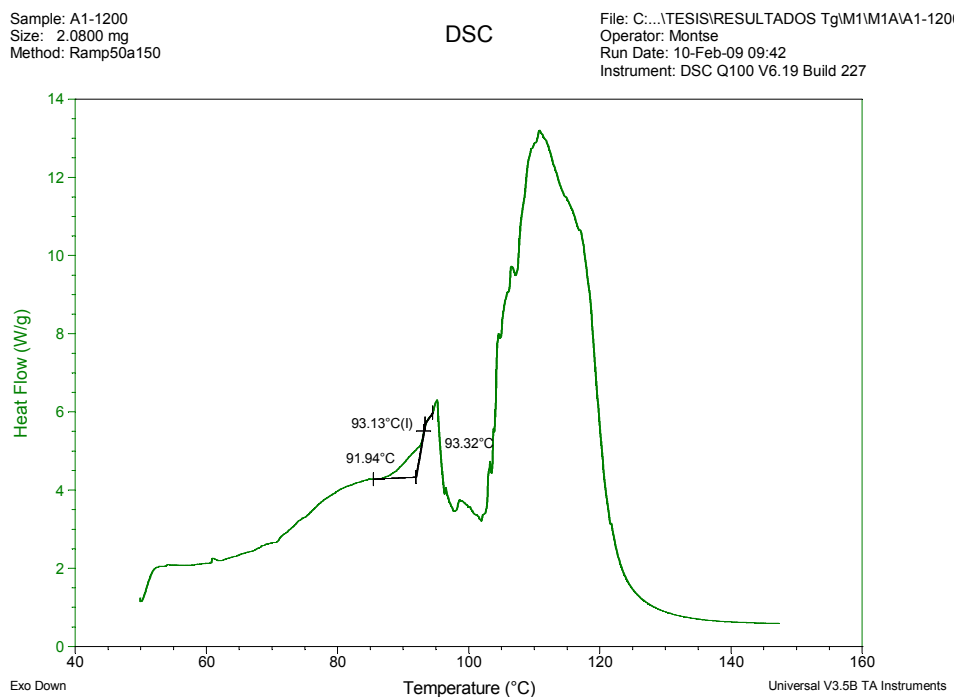
Gráfica A2. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de sudor artificial durante 45 min. a 37° C.



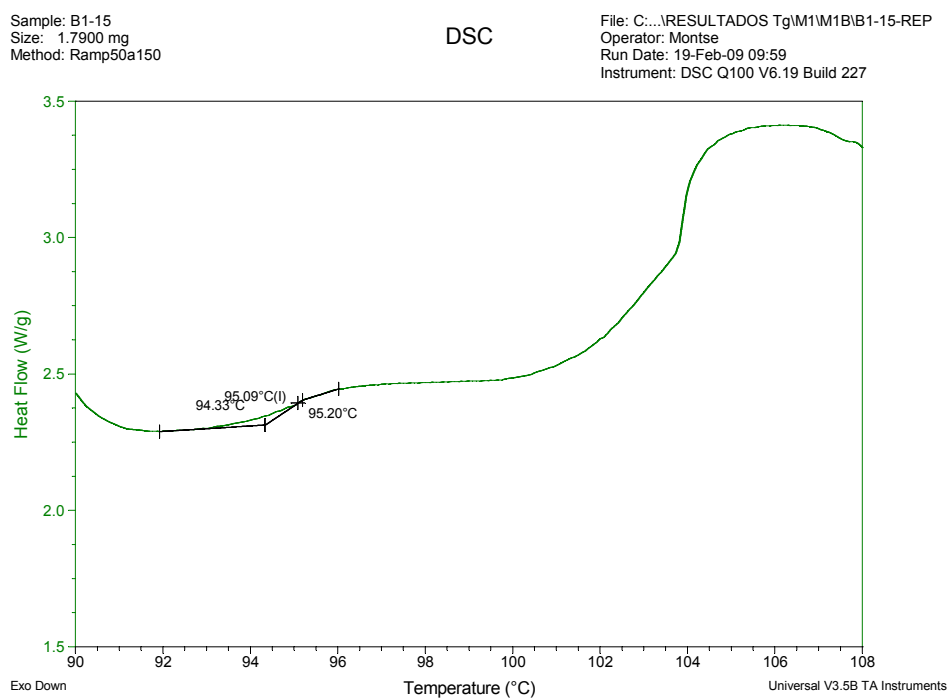
Gráfica A3. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de sudor artificial durante 75 min. a 37° C.



Gráfica A4. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de sudor artificial durante 360 min. a 37° C.



Gráfica A5. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de sudor artificial durante 1200 min. a 37° C.

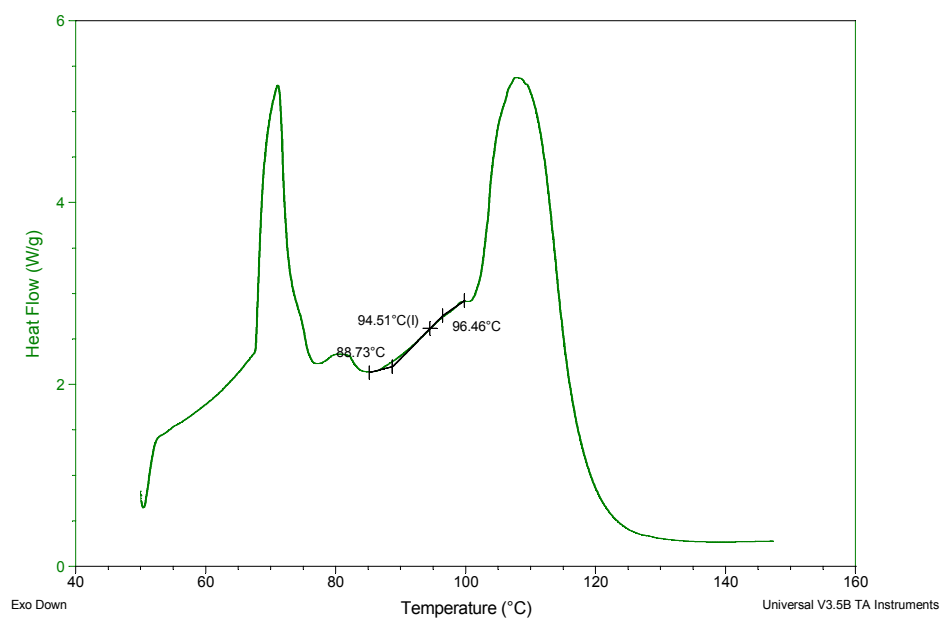


Gráfica A6. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de agua destilada durante 15 min. a 37° C.

Sample: B1-45
Size: 1.7200 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M1M1B\B1-45
Operator: Montse
Run Date: 09-Feb-09 12:15
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

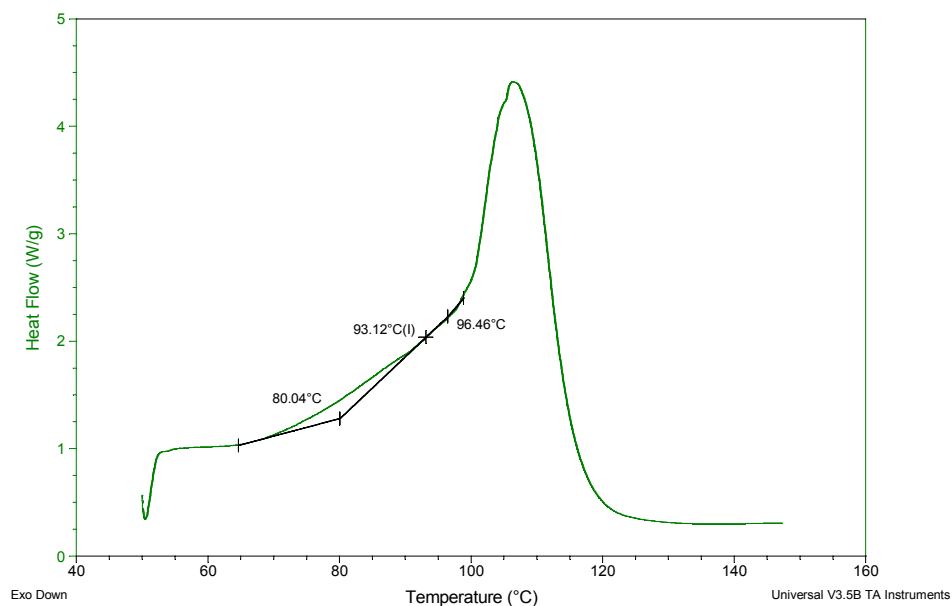


Gráfica A7. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de agua destilada durante 45 min. a 37° C.

Sample: B1-75
Size: 1.9500 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M1M1B\B1-75
Operator: Montse
Run Date: 09-Feb-09 12:48
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

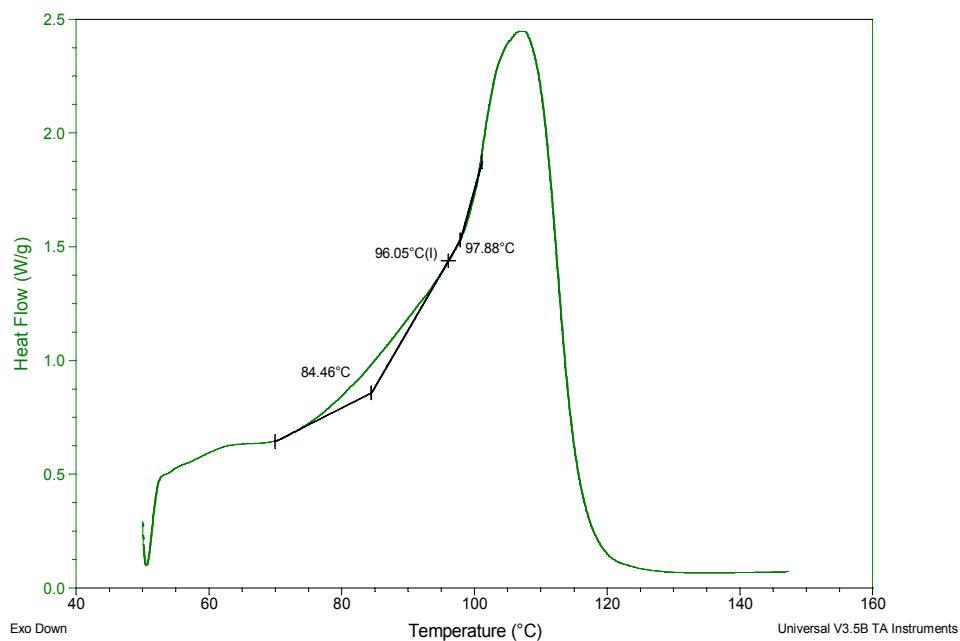


Gráfica A8. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de agua destilada durante 75 min. a 37° C.

Sample: B1-120
Size: 2.8800 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM1M1B1B1-120
Operator: Montse
Run Date: 09-Feb-09 13:24
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

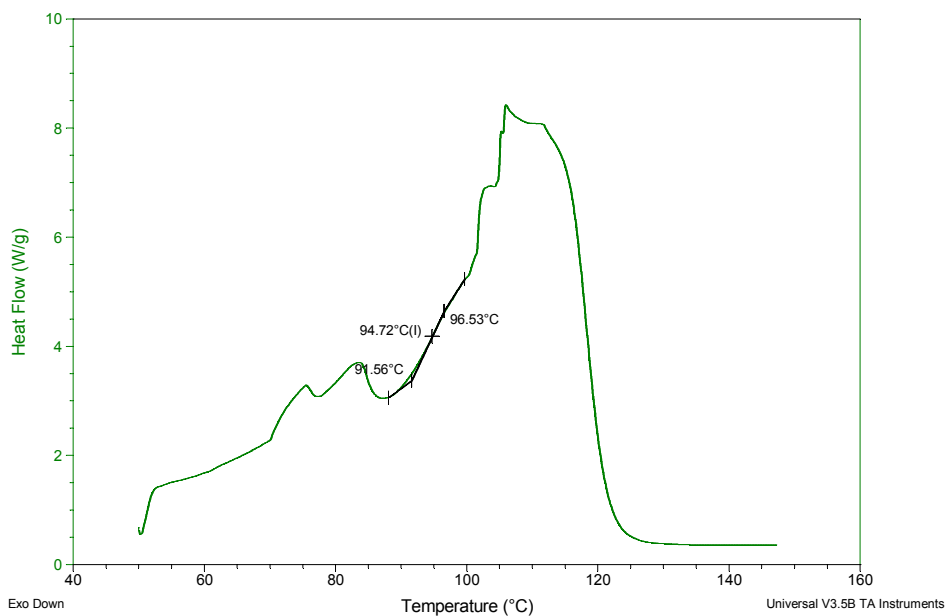


Gráfica A9. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de agua destilada durante 120 min. a 37° C.

Sample: B1-360
Size: 1.8900 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM1M1B1B1-360
Operator: Montse
Run Date: 09-Feb-09 17:19
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

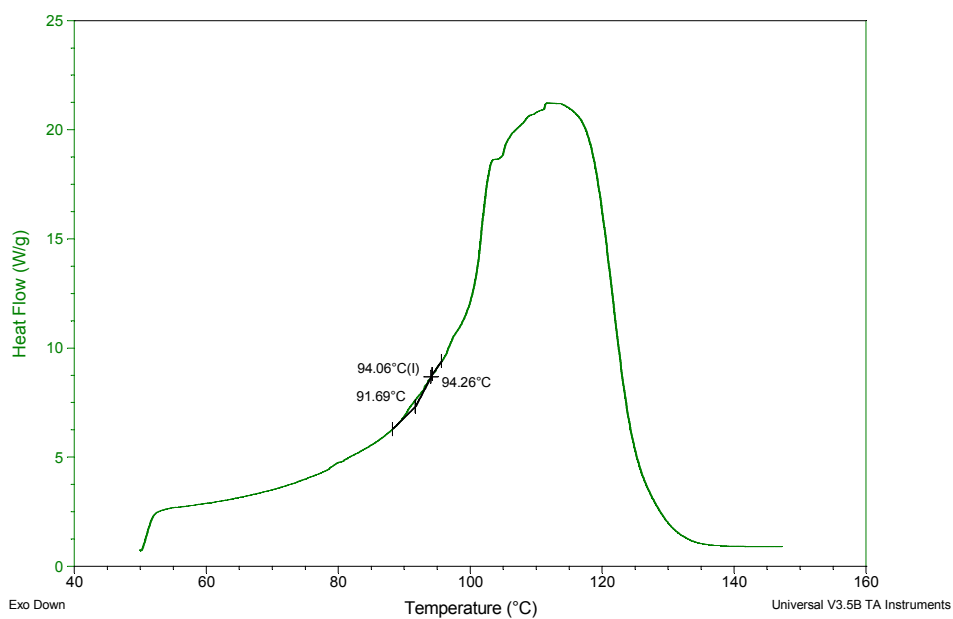


Gráfica A10. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de agua destilada durante 360 min. a 37° C.

Sample: B1-1200
Size: 1.3600 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M1M1B\B1-1200
Operator: Montse
Run Date: 10-Feb-09 10:13
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

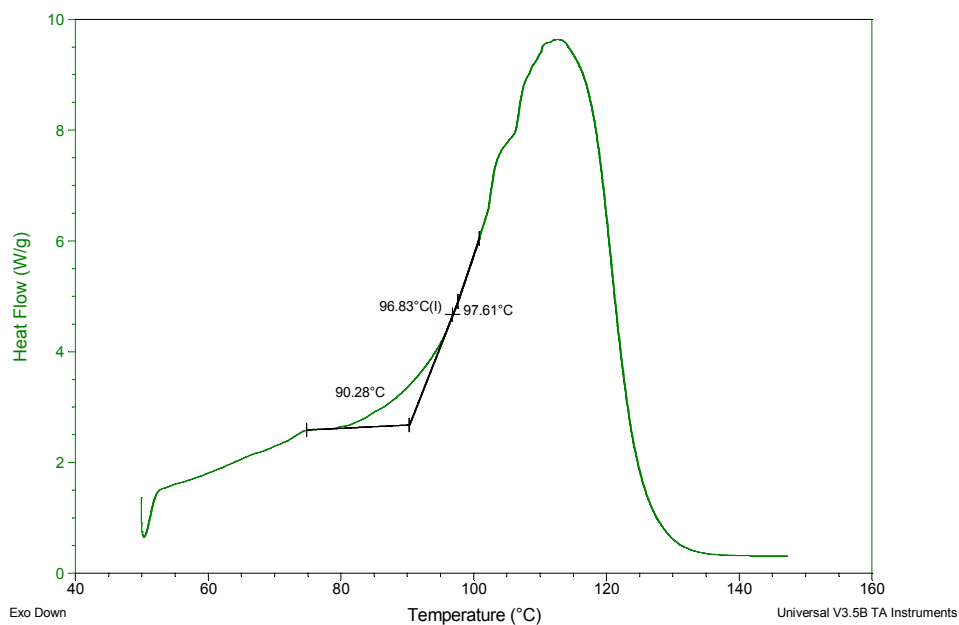


Gráfica A11. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de agua destilada durante 1200 min. a 37° C.

Sample: B1-2880
Size: 1.8700 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M1M1B\B1-2880
Operator: Montse
Run Date: 11-Feb-09 11:36
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

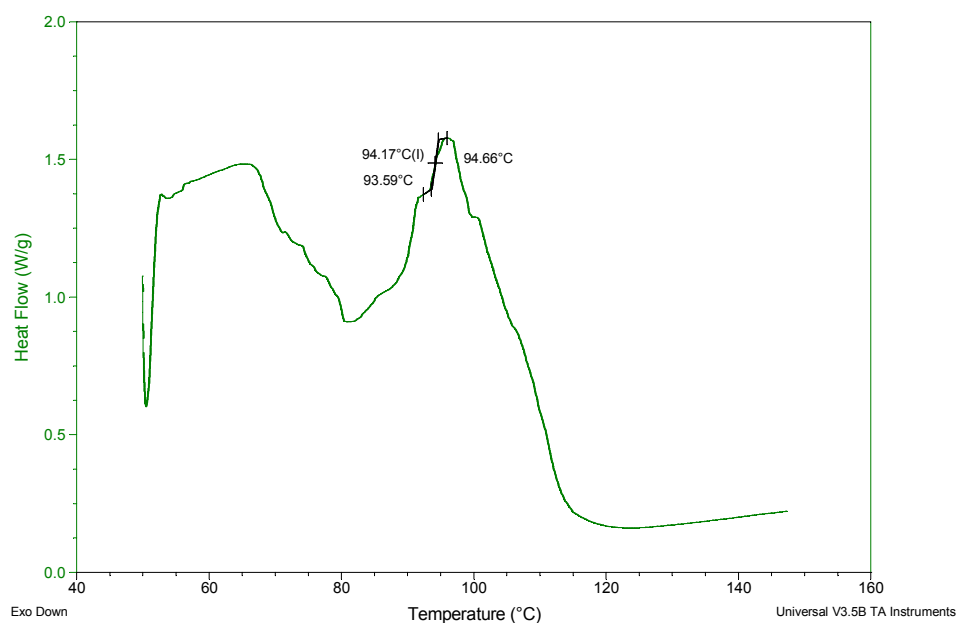


Gráfica A12. Termograma de la muestra de guantes de Nitrilo en baño de agua destilada durante 2880 min. a 37° C.

Sample: A2-15
Size: 0.9900 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM2\M2A\A2-15
Operator: Montse
Run Date: 12-Feb-09 11:47
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

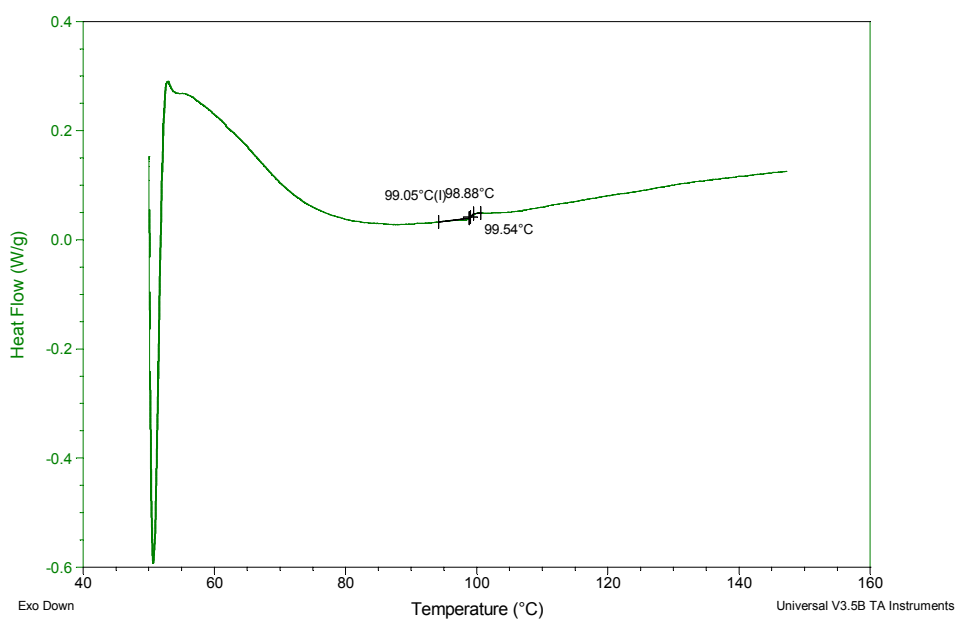


Gráfica A13. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en baño de sudor artificial durante 15 min. a 37° C.

Sample: A2-75
Size: 0.7000 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM2\M2A\A2-75
Operator: Montse
Run Date: 12-Feb-09 13:26
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

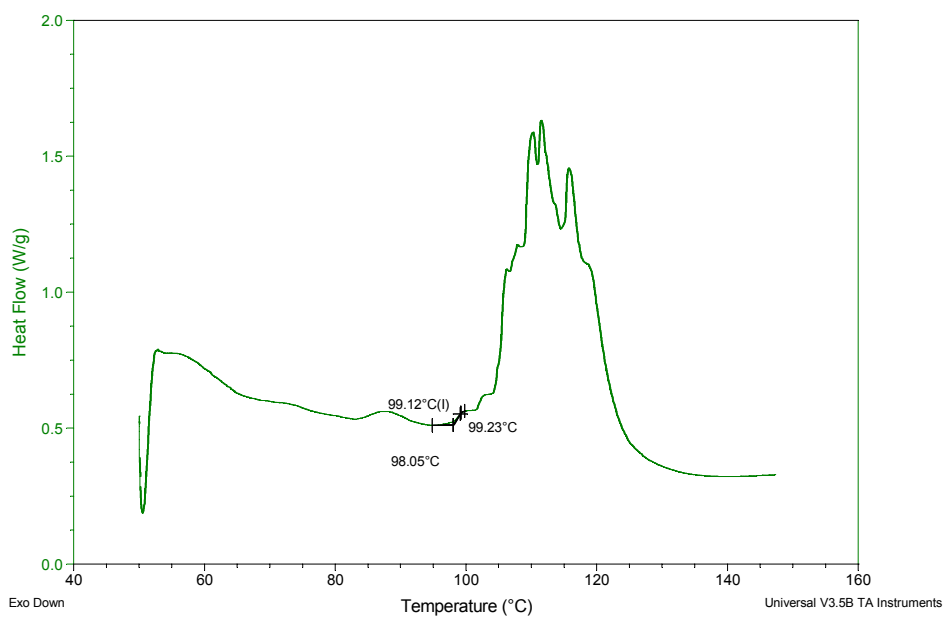


Gráfica A14. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en baño de sudor artificial durante 75 min. a 37° C.

Sample: A2-120
Size: 1.2900 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM2\M2A\A2-120
Operator: Montse
Run Date: 12-Feb-09 12:20
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

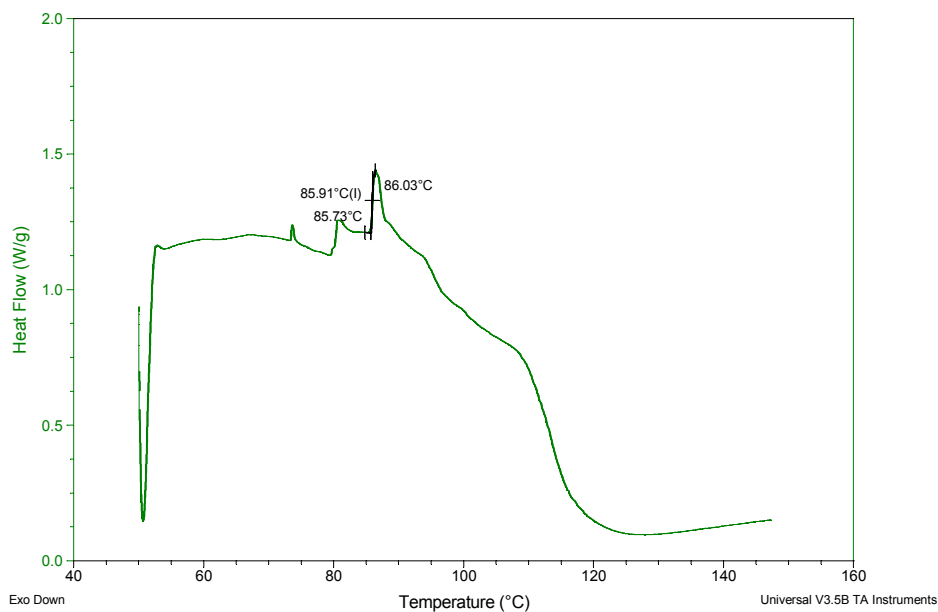


Gráfica A15. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en baño de sudor artificial durante 120 min. a 37° C.

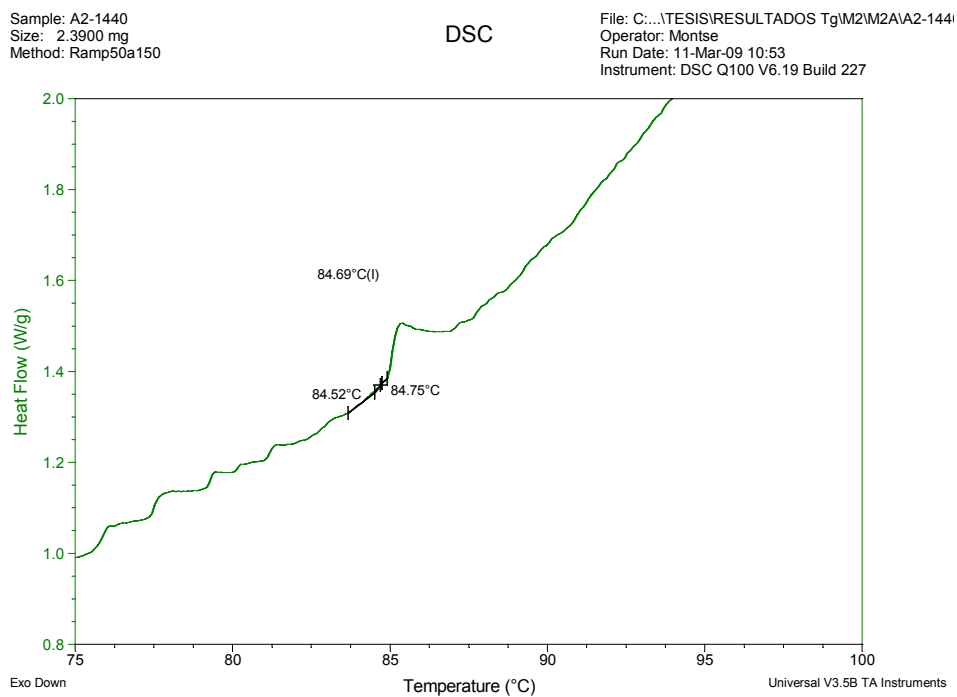
Sample: A2-480
Size: 0.6500 mg
Method: Ramp50a150

DSC

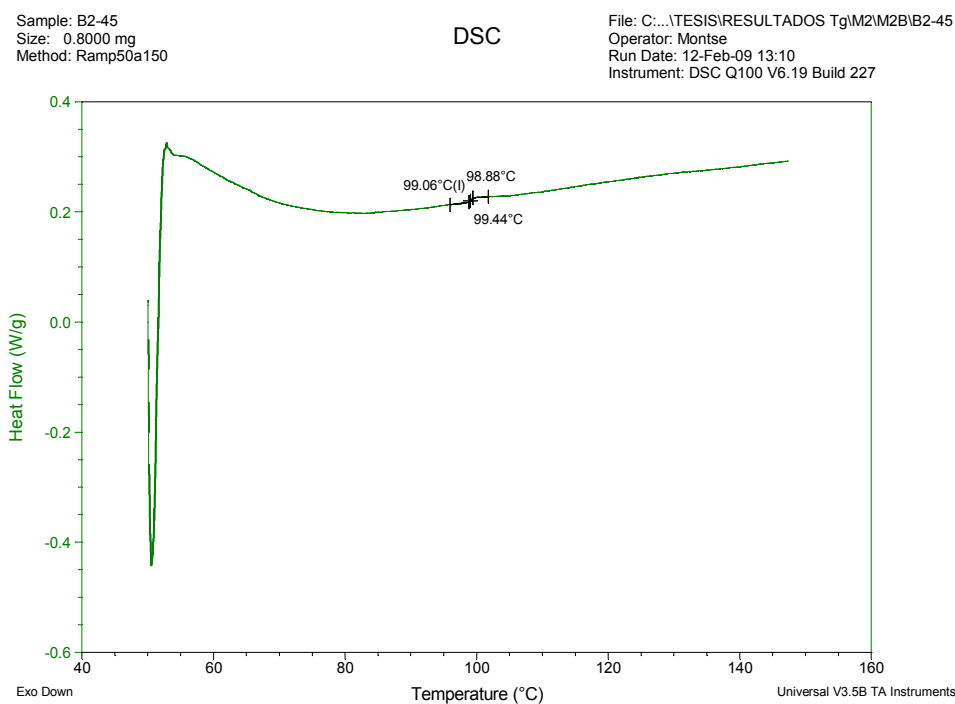
File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM2\M2A\A2-480
Operator: Montse
Run Date: 12-Feb-09 18:05
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227



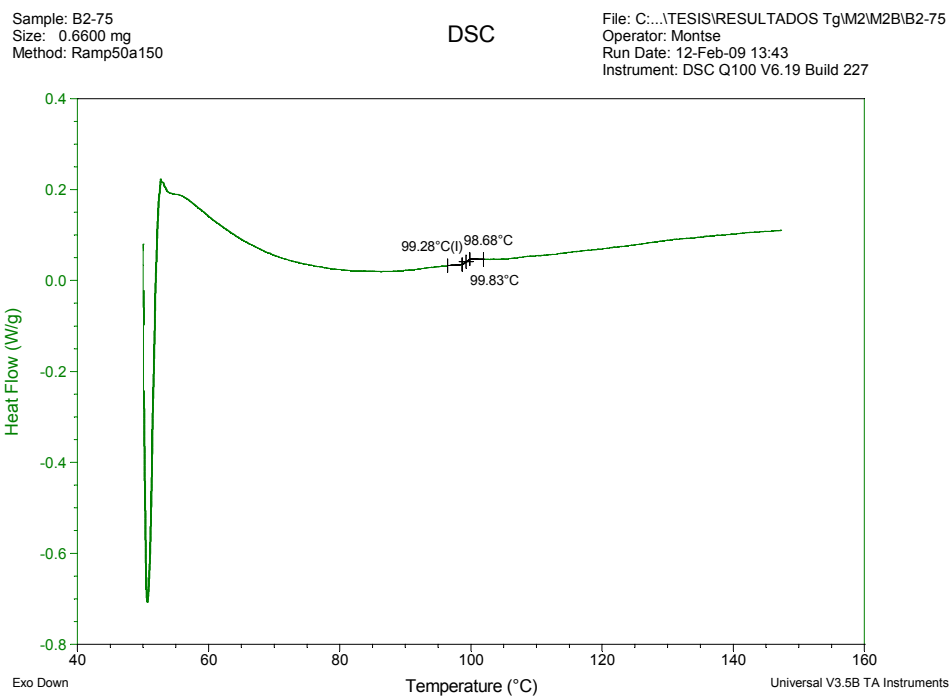
Gráfica A16. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en baño de sudor artificial durante 480 min. a 37° C.



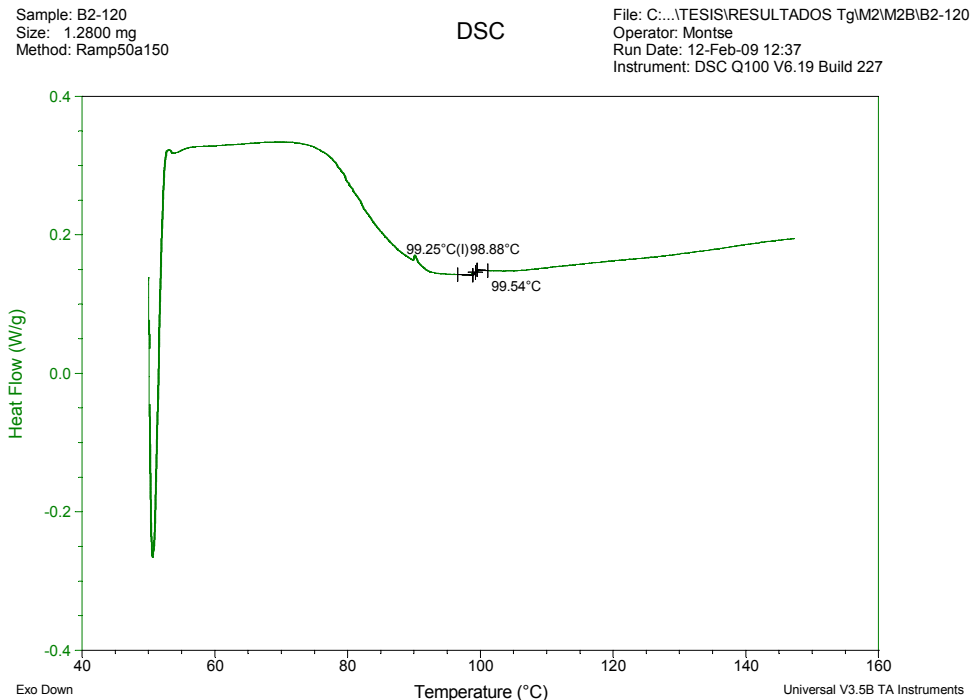
Gráfica A17. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en baño de sudor artificial durante 1440 min. a 37° C.



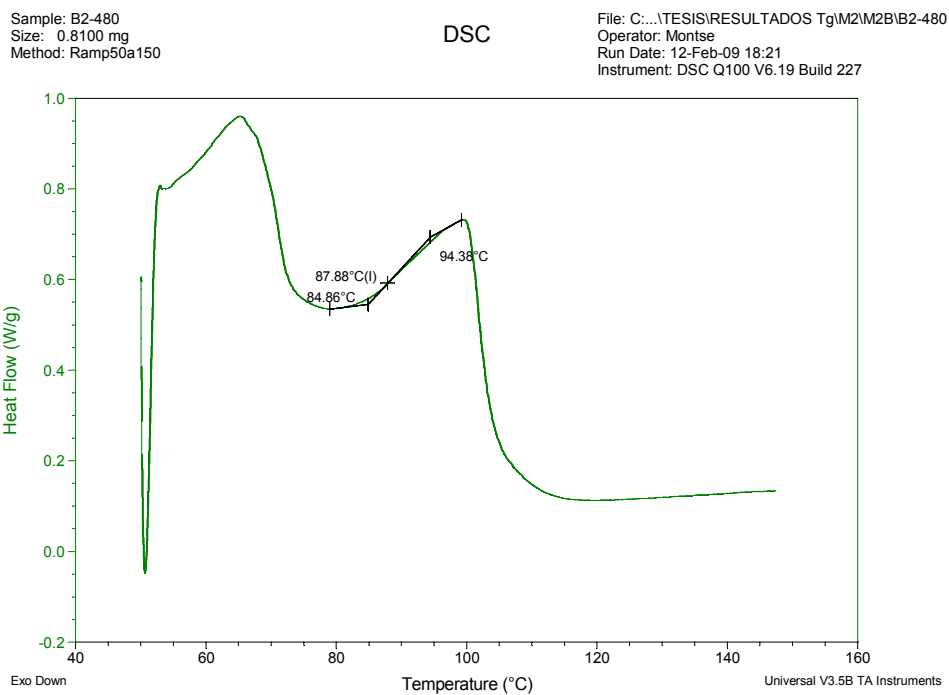
Gráfica A18. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en agua destilada durante 45 min. a 37° C.



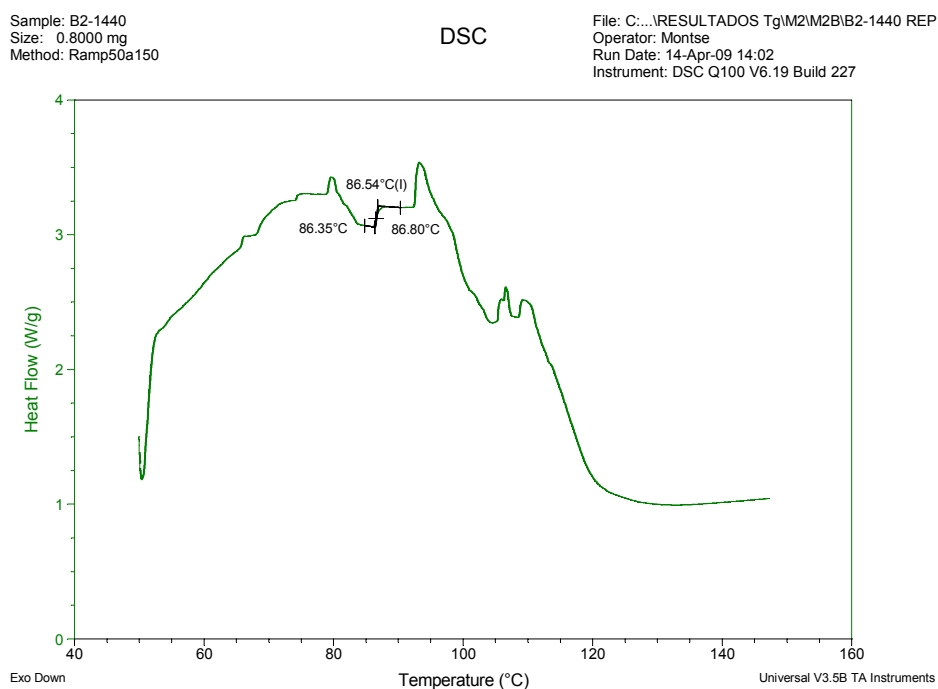
Gráfica A19. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en agua destilada durante 75 min. a 37° C.



Gráfica A20. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en agua destilada durante 120 min. a 37° C.



Gráfica A21. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en agua destilada durante 480 min. a 37° C.

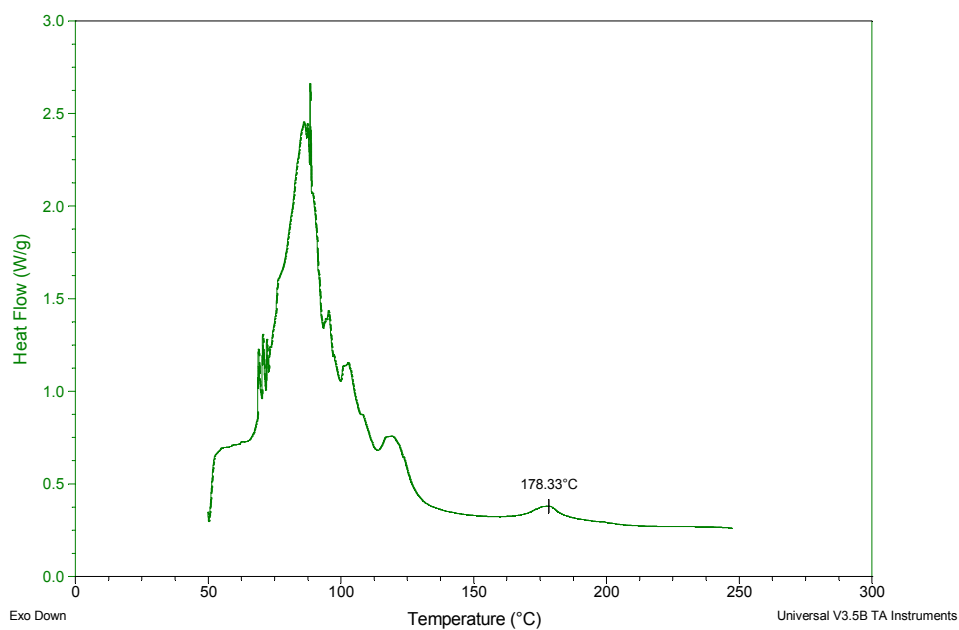


Gráfica A22. Termograma de la muestra de guantes de Vinilo en agua destilada durante 1440 min. a 37° C.

Sample: A3-15
Size: 4.8100 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM3M3AIA3-15
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 10:13
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

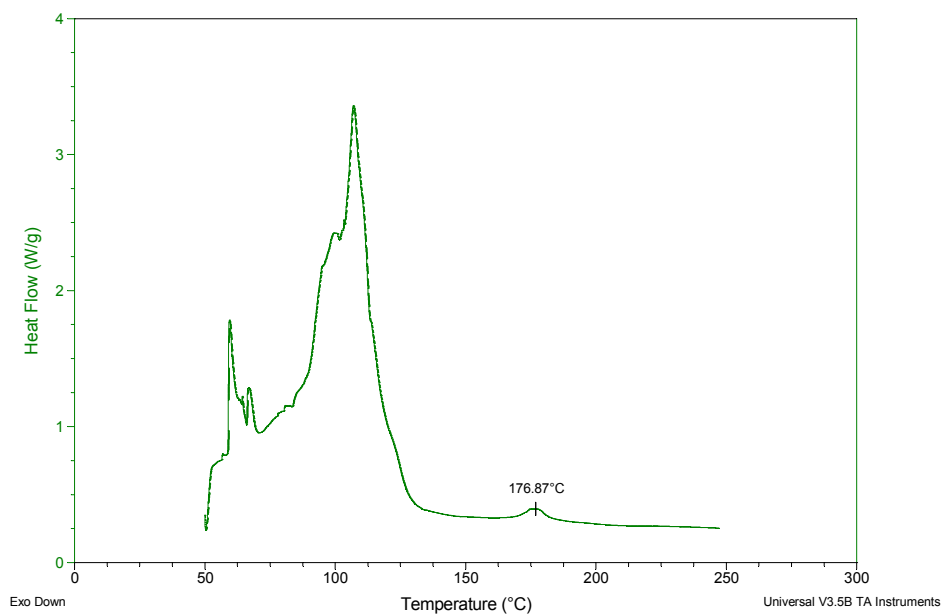


Gráfica A23. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en sudor artificial durante 15 min. a 37° C.

Sample: A3-45
Size: 3.1300 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM3M3AIA3-45
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 11:09
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

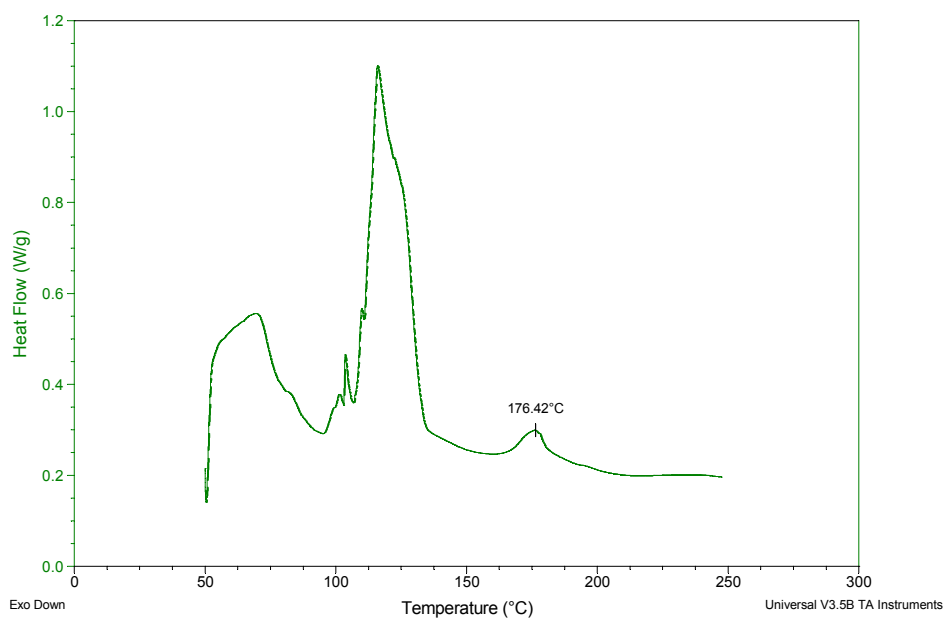


Gráfica A24. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en sudor artificial durante 45 min. a 37° C.

Sample: A3-75
Size: 4.9100 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgIM3\3AIA3-75
Operator: Montse
Run Date: 19-Feb-09 12:18
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

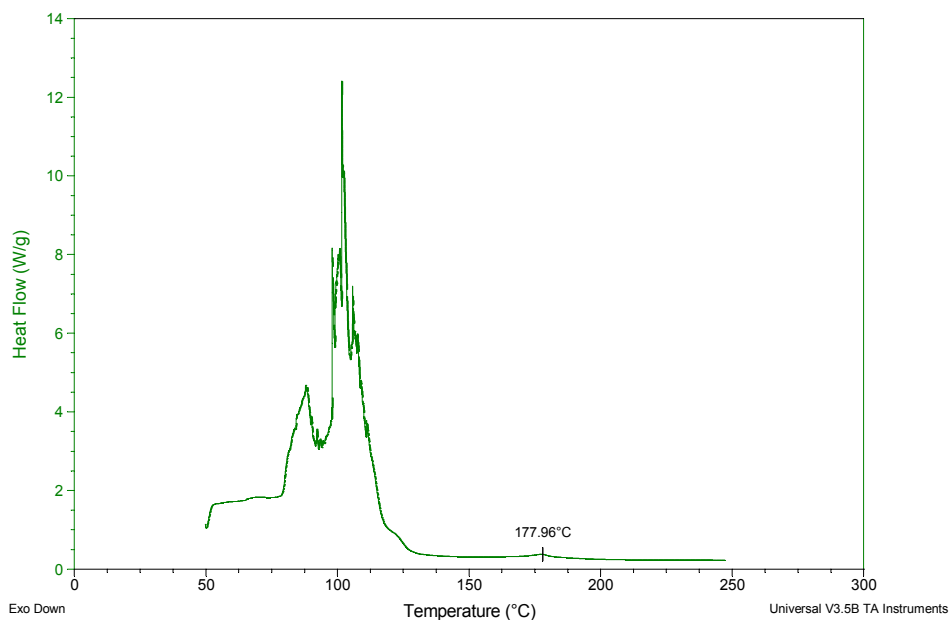


Gráfica A25. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en sudor artificial durante 75 min. a 37° C.

Sample: A3-120
Size: 3.1600 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgIM3\3AIA3-120
Operator: Montse
Run Date: 19-Feb-09 11:50
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

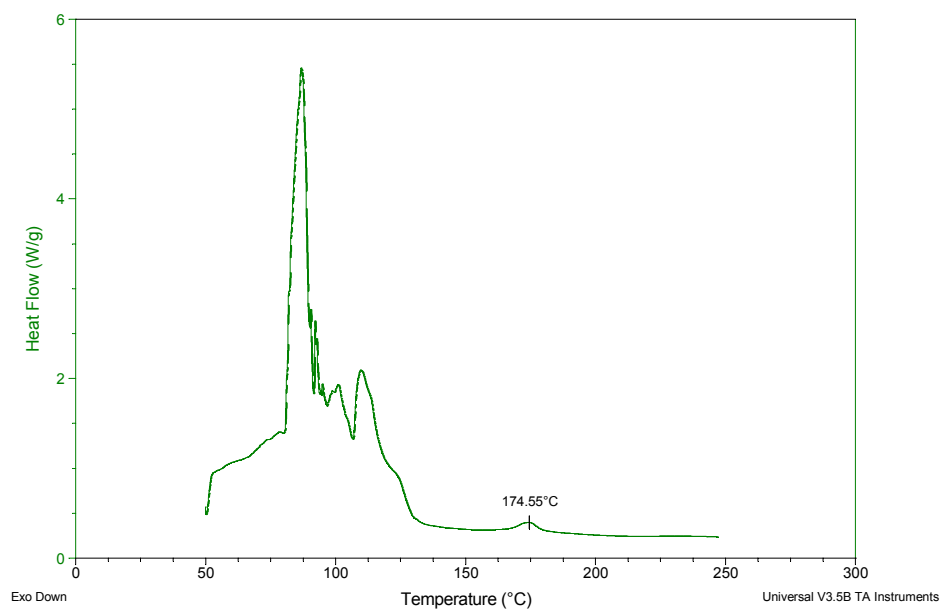


Gráfica A26. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en sudor artificial durante 120 min. a 37° C.

Sample: A3-480
Size: 3.4500 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M3\M3AIA3-480
Operator: Montse
Run Date: 19-Feb-09 16:38
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

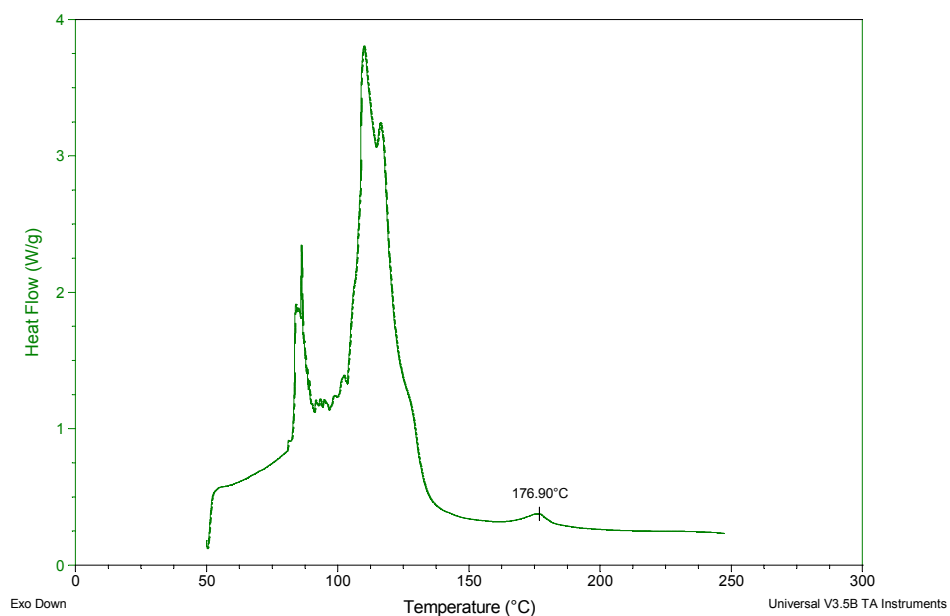


Gráfica A27. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en sudor artificial durante 480 min. a 37° C.

Sample: A3-1200
Size: 4.2200 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M3\M3AIA3-120
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 12:05
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

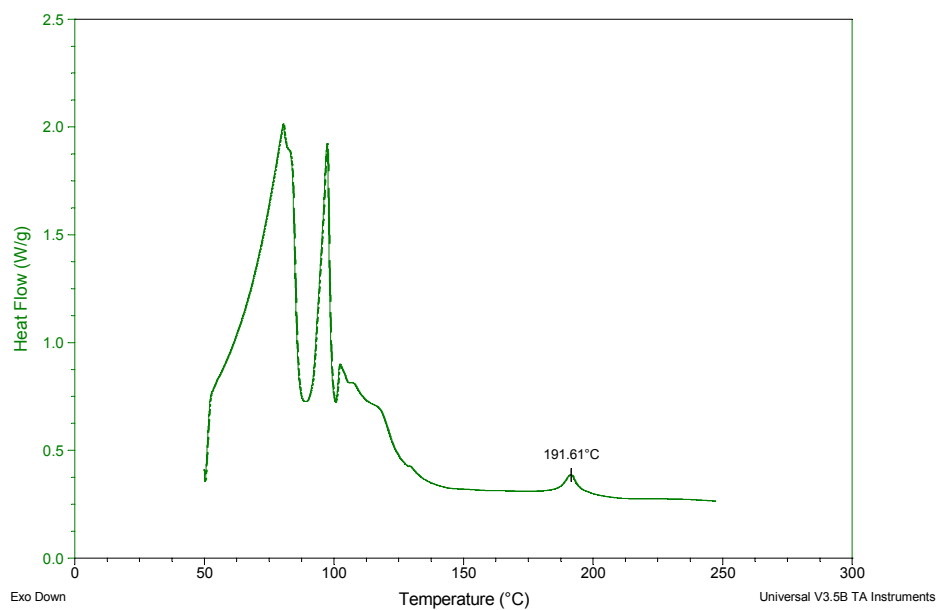


Gráfica A28. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en sudor artificial durante 1200 min. a 37° C.

Sample: B3-15
Size: 4.0400 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\IM3\IM3B\B3-15
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 10:41
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

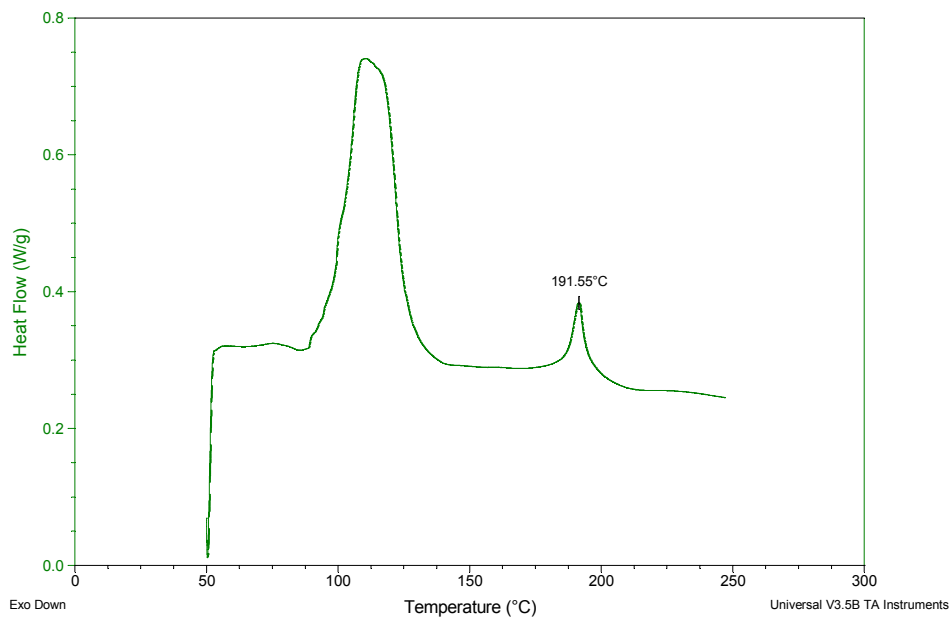


Gráfica A29. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 15 min. a 37° C.

Sample: B3-45
Size: 4.2600 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\IM3\IM3B\B3-45
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 11:37
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

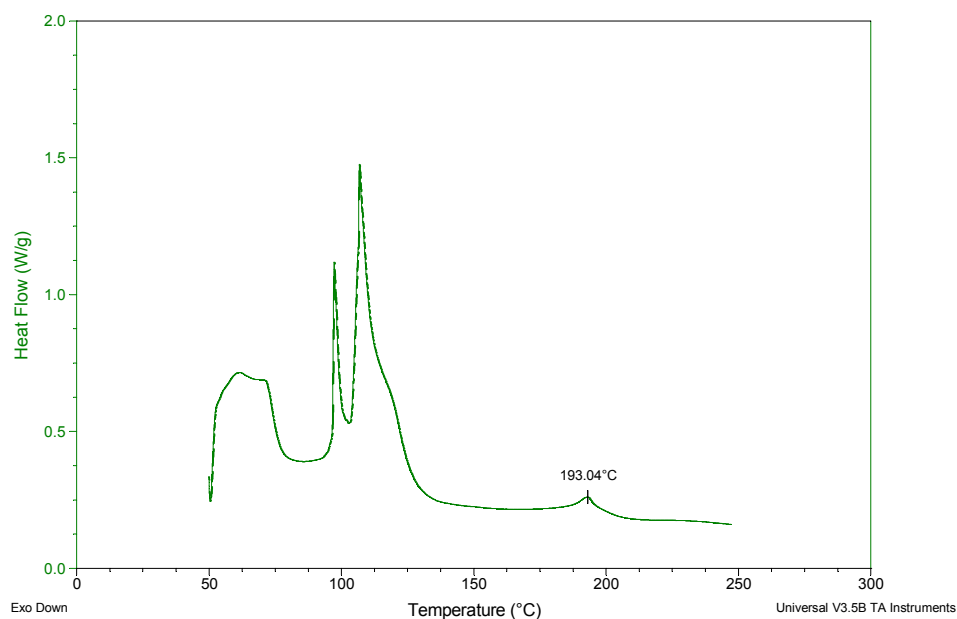


Gráfica A30. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 45 min. a 37° C.

Sample: B3-75
Size: 4.0000 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM3\M3B\B3-75
Operator: Montse
Run Date: 19-Feb-09 12:46
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

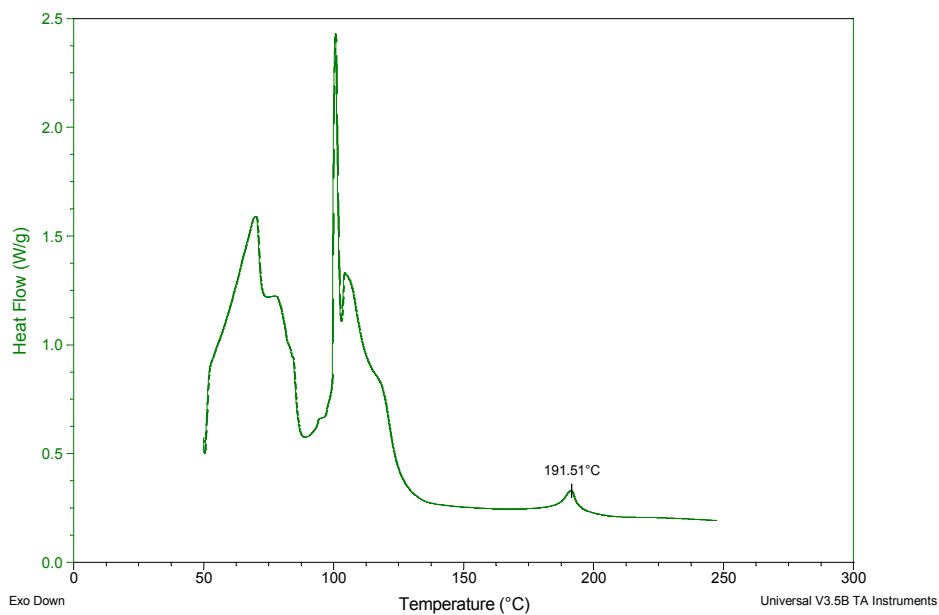


Gráfica A31. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 75 min. a 37° C.

Sample: B3-120
Size: 3.2600 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgM3\M3B\B3-120
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 13:02
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

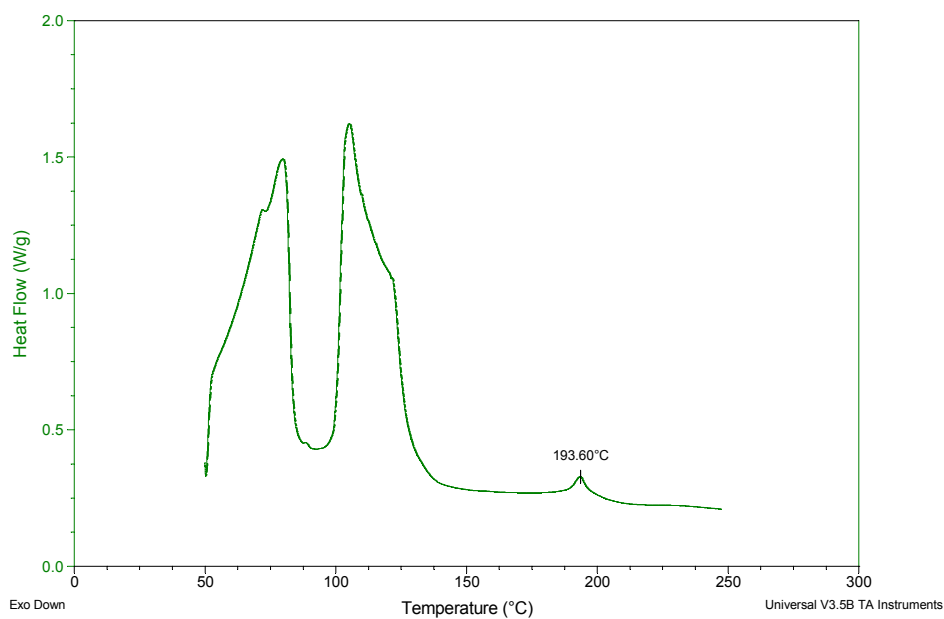


Gráfica A32. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 120 min. a 37° C.

Sample: B3-480
Size: 4.3500 mg
Method: Ramp50a250

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M3\B3\B3-480
Operator: Montse
Run Date: 19-Feb-09 17:06
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

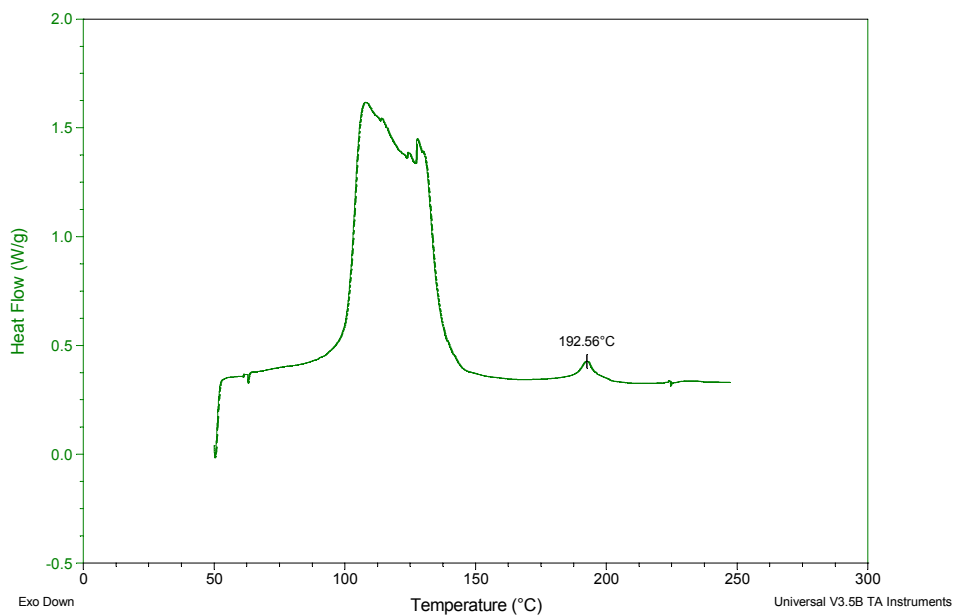


Gráfica A33. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 480 min. a 37° C.

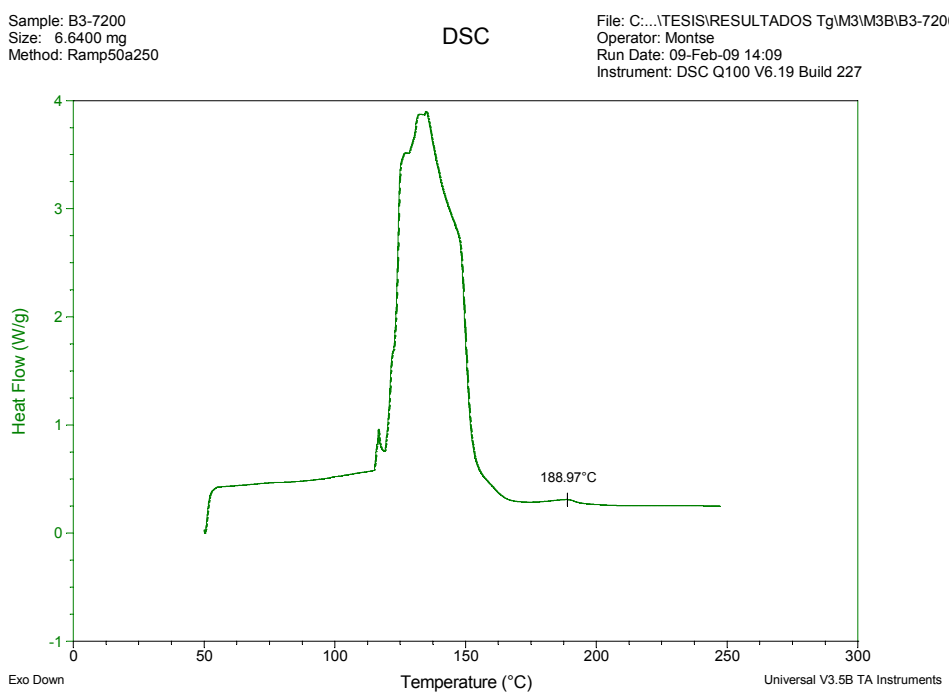
Sample: B3-1200
Size: 4.1600 mg
Method: Ramp50a250

DSC

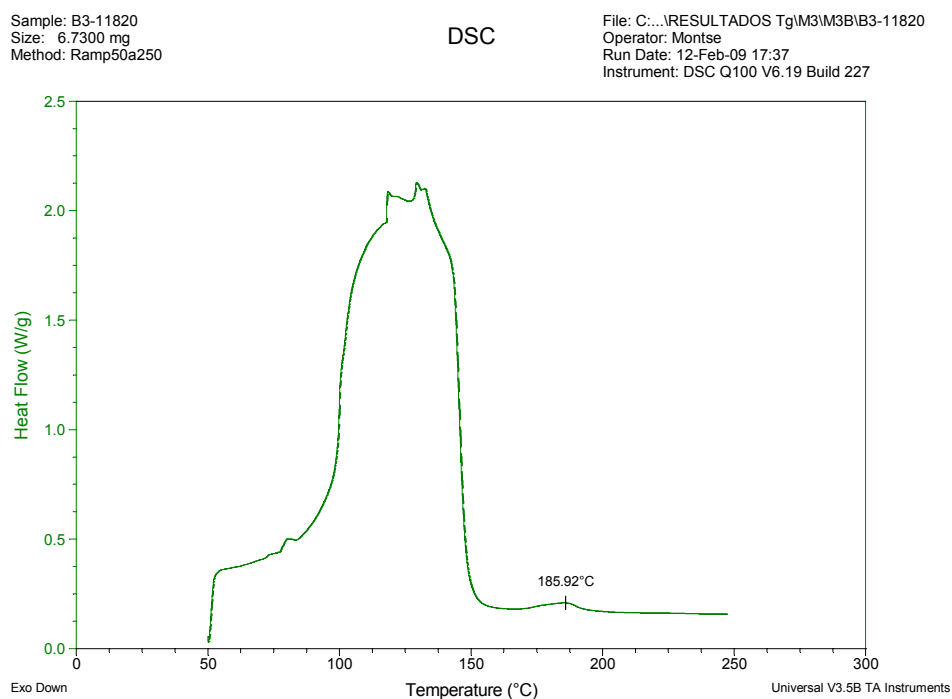
File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M3\B3\B3-1200
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 12:34
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227



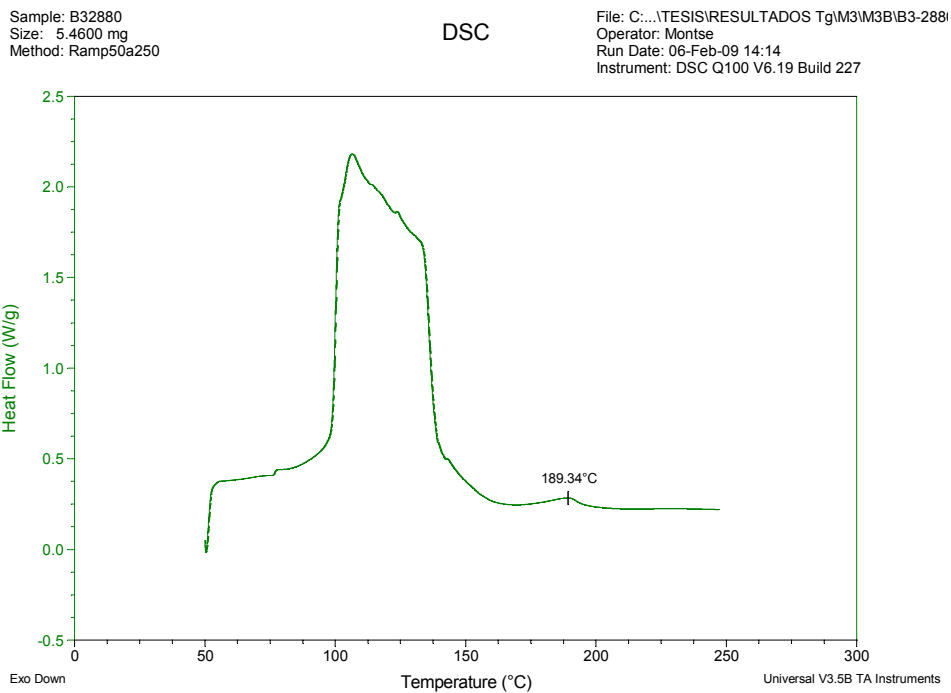
Gráfica A34. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 1200 min. a 37° C.



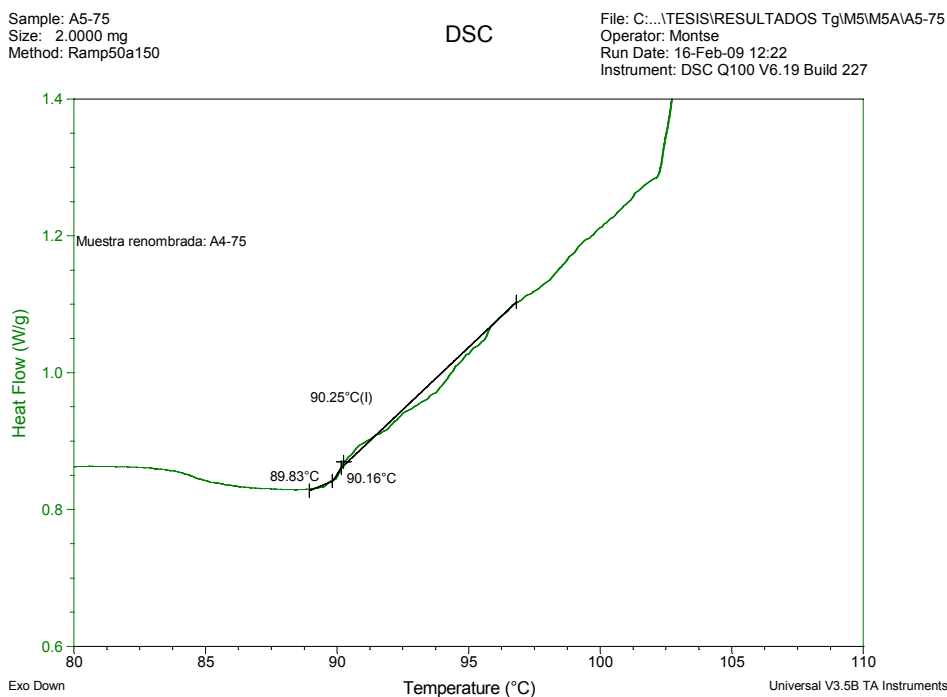
Gráfica A35. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 7200 min. a 37° C.



Gráfica A36. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 11820 min. a 37° C.



Gráfica A37. Termograma de la muestra de guantes de Neopreno en agua destilada durante 32880 min. a 37° C.

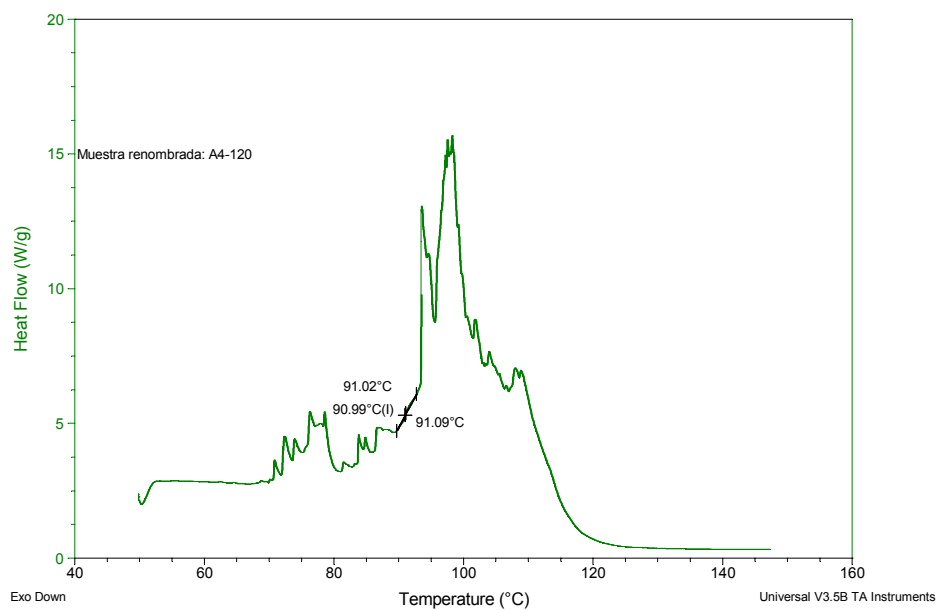


Gráfica A38. Termograma de la muestra de guantes de Látex exploración en sudor artificial durante 75 min. a 37° C.

Sample: A5-120
Size: 1.6000 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\IM5\A5\A5-120
Operator: Montse
Run Date: 17-Feb-09 11:47
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

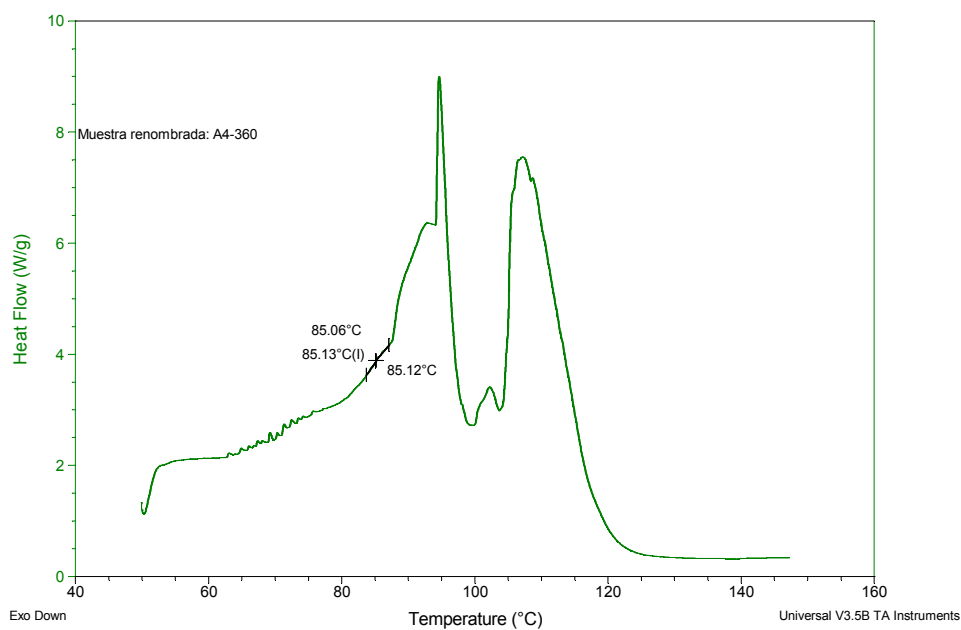


Gráfica A39. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en sudor artificial durante 120 min. a 37° C.

Sample: A5-360
Size: 1.6500 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\IM5\A5\A5-360
Operator: Montse
Run Date: 16-Feb-09 17:00
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

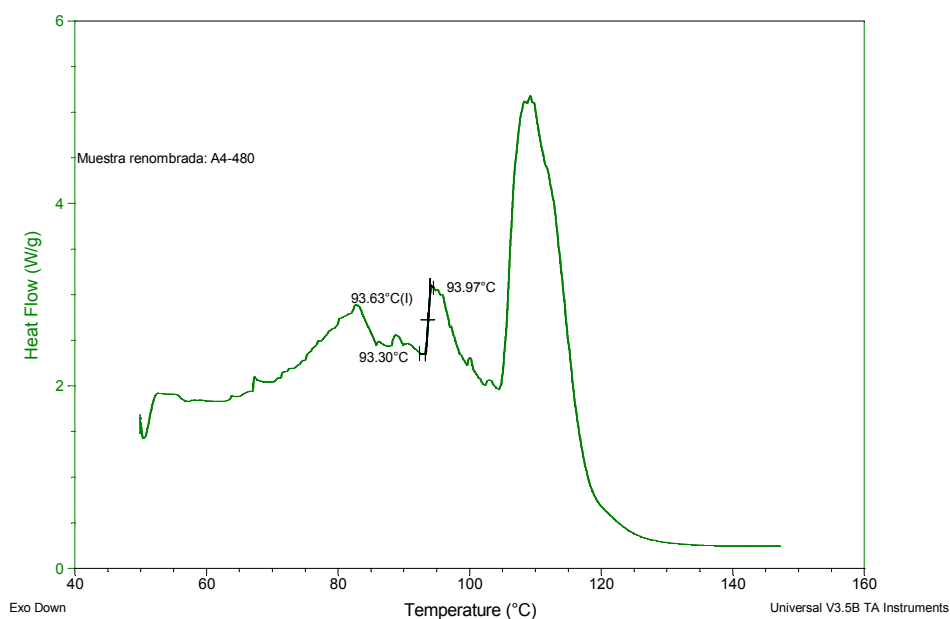


Gráfica A40. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en sudor artificial durante 360 min. a 37° C.

Sample: A5-480
Size: 1.9300 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgIM5M5AIA5-480
Operator: Montse
Run Date: 16-Feb-09 17:47
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

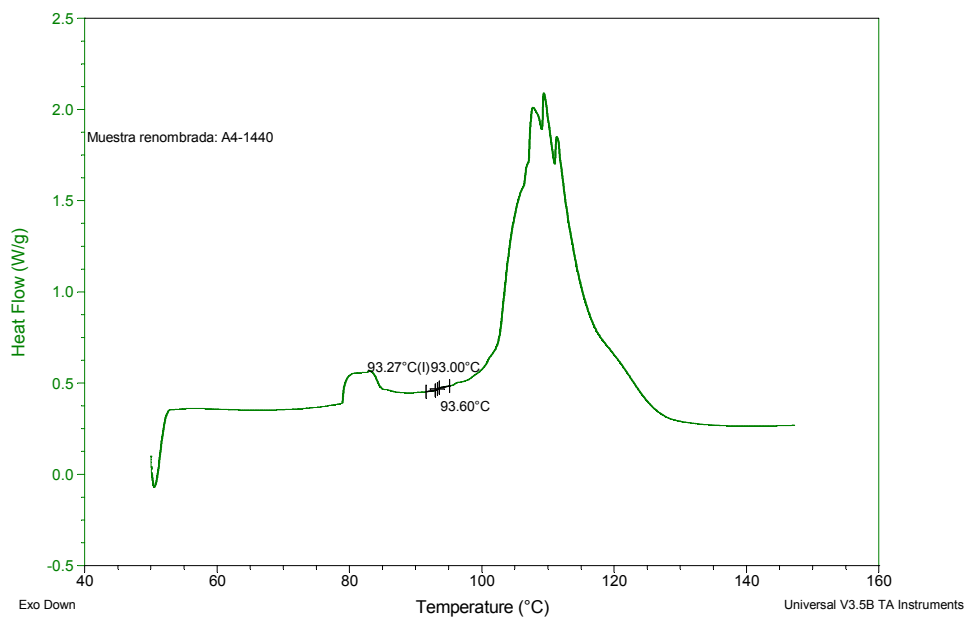


Gráfica A41. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en sudor artificial durante 480 min. a 37° C.

Sample: A5-1440
Size: 2.6000 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...RESULTADOS TgIM5M5AIA5-1440-REP
Operator: Montse
Run Date: 11-Mar-09 11:26
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

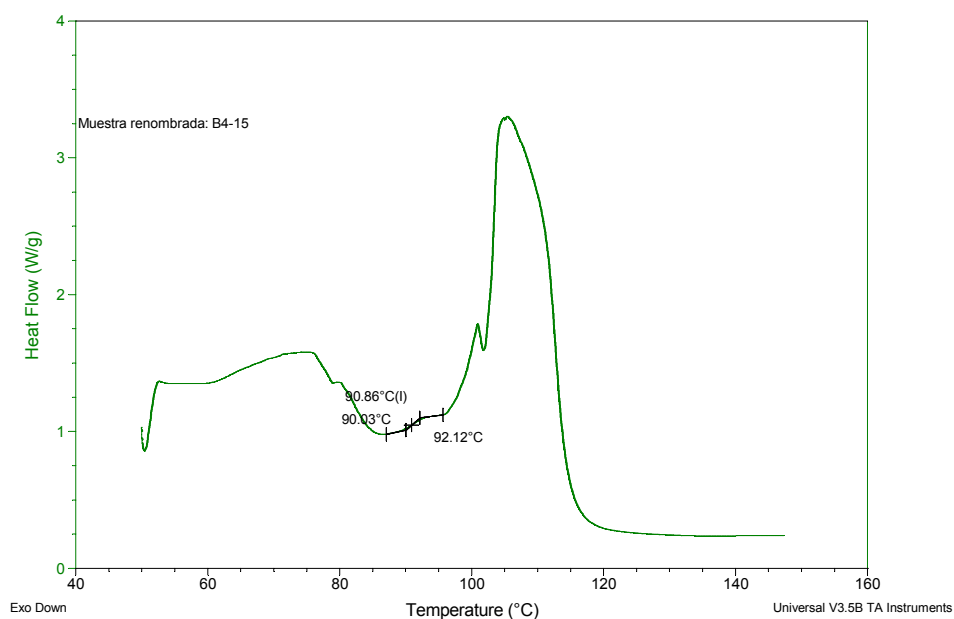


Gráfica A42. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en sudor artificial durante 1440 min. a 37° C.

Sample: B5-15
Size: 2.0900 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M5\M5BIB5-15
Operator: Montse
Run Date: 16-Feb-09 11:32
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

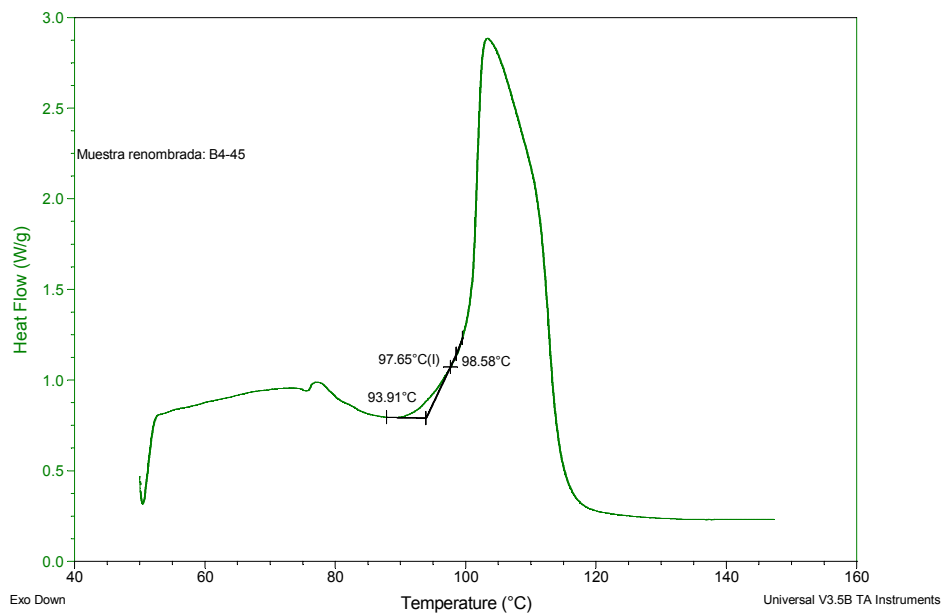


Gráfica A43. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en agua destilada durante 15 min. a 37° C.

Sample: B5-75
Size: 2.0900 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M5\M5BIB5-45
Operator: Montse
Run Date: 16-Feb-09 12:05
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

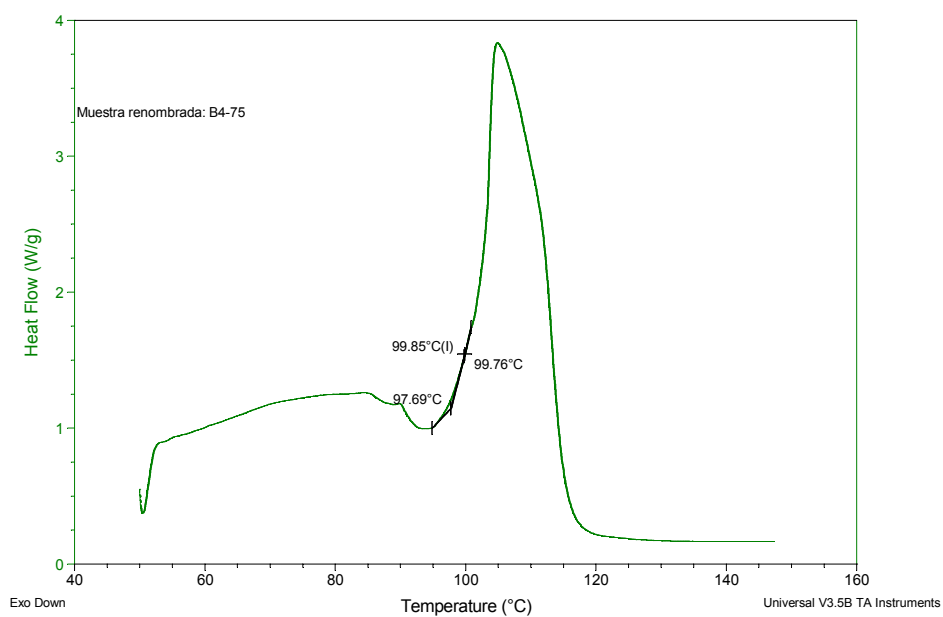


Gráfica A44. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en agua destilada durante 45 min. a 37° C.

Sample: B5-75
Size: 2.0900 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M5\M5B\B5-75
Operator: Montse
Run Date: 16-Feb-09 12:38
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

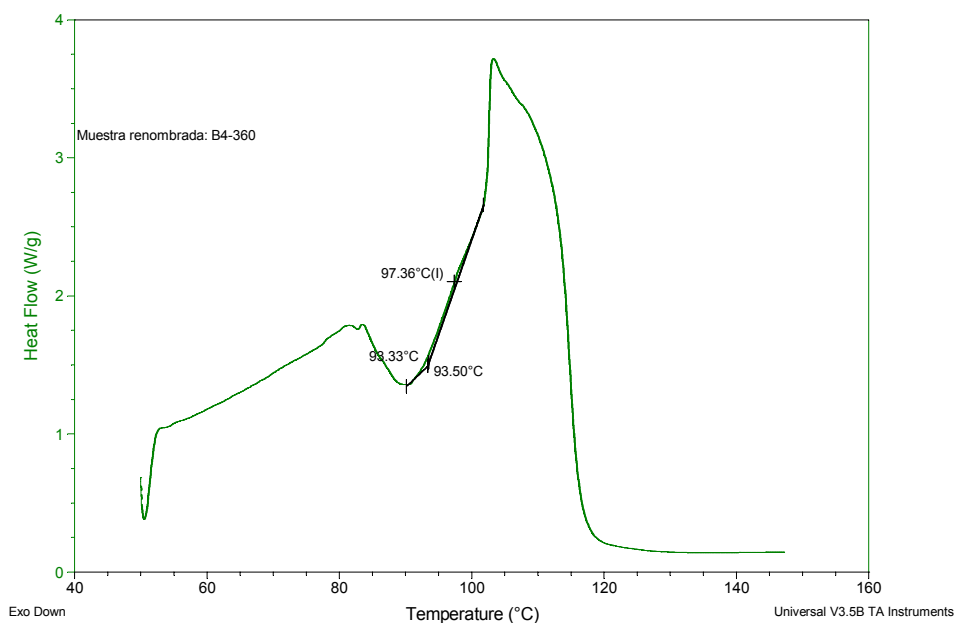


Gráfica A45. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en agua destilada durante 75 min. a 37° C.

Sample: B5-360
Size: 1.6000 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M5\M5B\B5-360
Operator: Montse
Run Date: 16-Feb-09 17:16
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

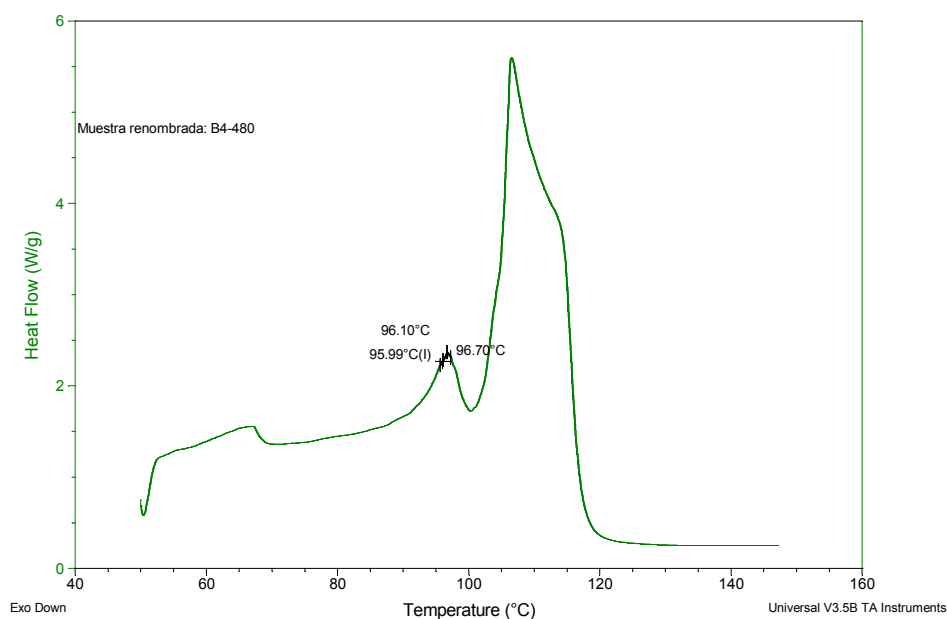


Gráfica A46. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en agua destilada durante 360 min. a 37° C.

Sample: B5-480
Size: 1.9400 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\IM5\M5B\B5-480
Operator: Montse
Run Date: 16-Feb-09 18:04
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

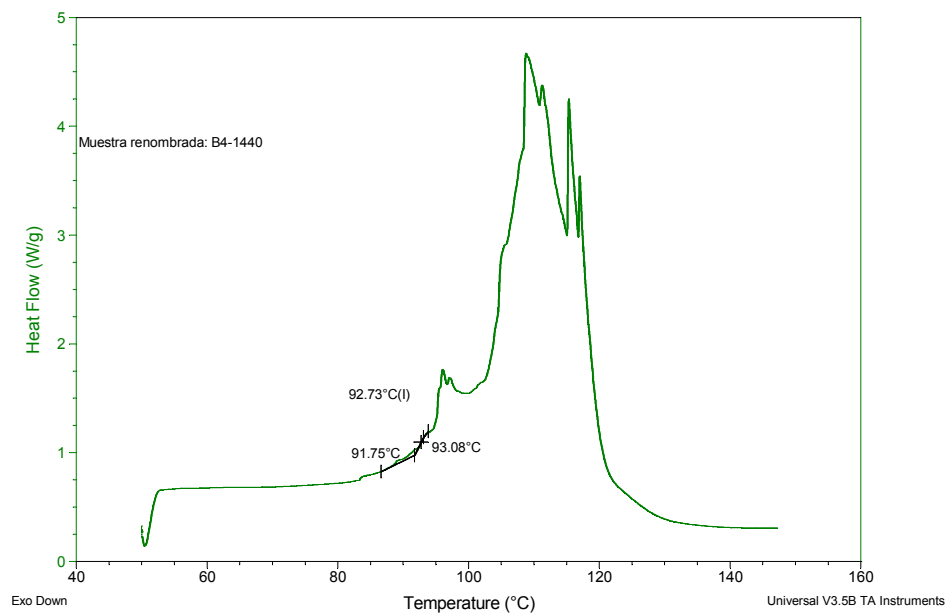


Gráfica A47. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en agua destilada durante 480 min. a 37° C.

Sample: B5-1440
Size: 2.2400 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\IM5\M5B\B5-1440
Operator: Montse
Run Date: 11-Mar-09 11:42
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

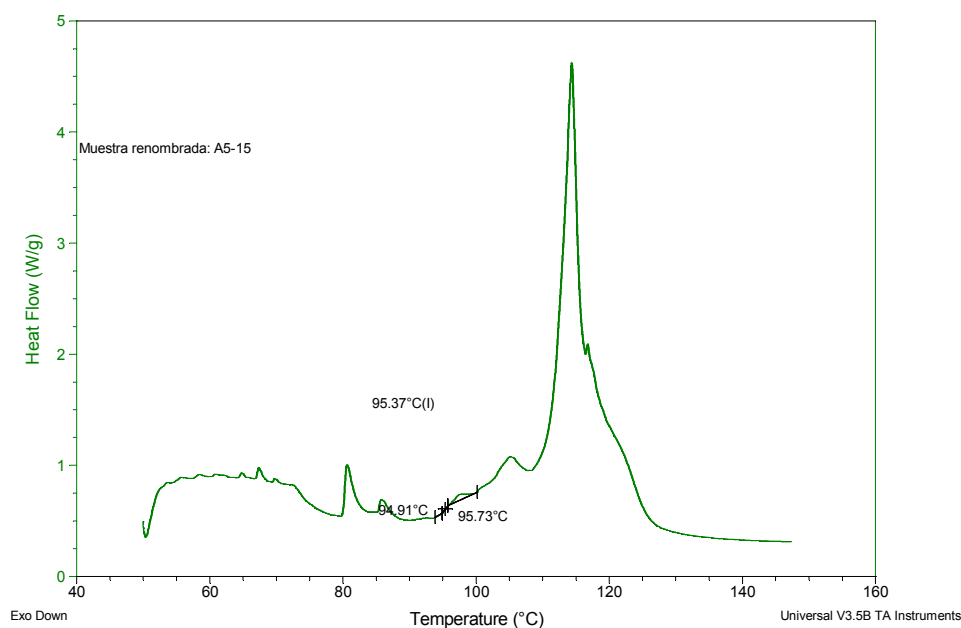


Gráfica A48. Termograma de la muestra de guantes de látex exploración en agua destilada durante 1440 min. a 37° C.

Sample: A6-15
Size: 2.8200 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M6\M6A6-15
Operator: Montse
Run Date: 18-Feb-09 11:16
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

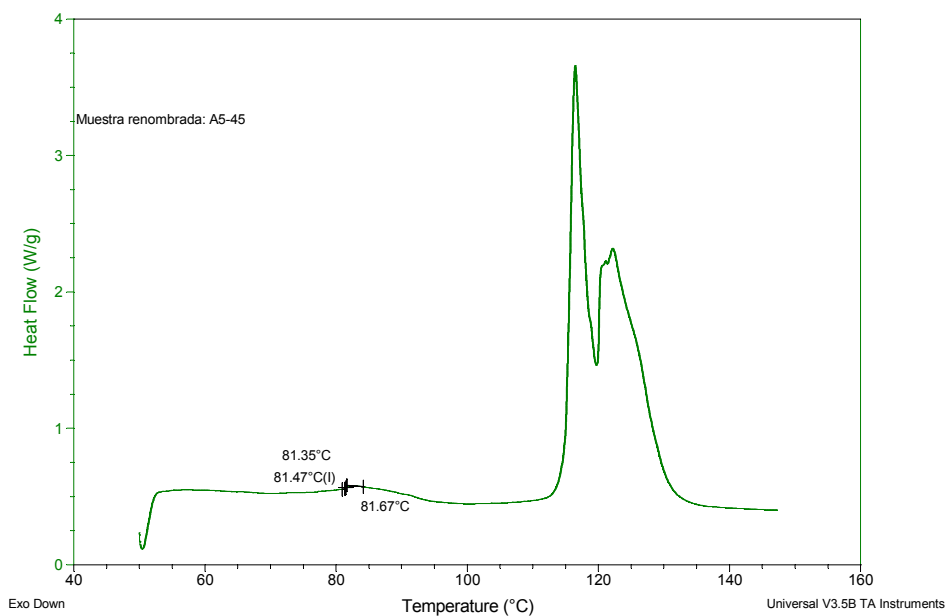


Gráfica A49. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 15 min. a 37° C.

Sample: A6-45
Size: 3.3000 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M6\M6A6-45
Operator: Montse
Run Date: 18-Feb-09 11:49
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

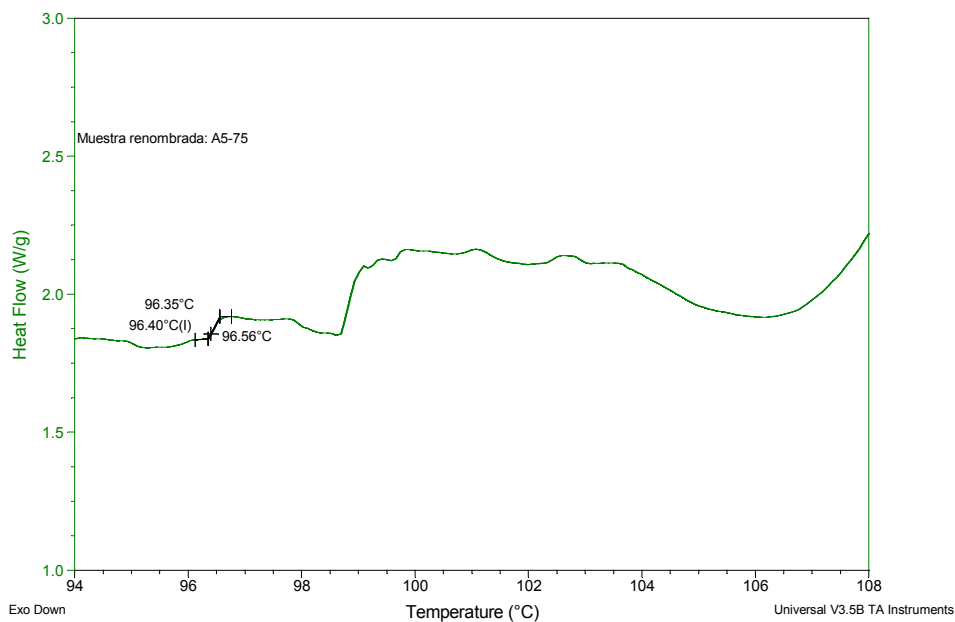


Gráfica A50. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 45 min. a 37° C.

Sample: A6-75
 Size: 3.6500 mg
 Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgIM6\M6A\A6-75
 Operator: Montse
 Run Date: 18-Feb-09 10:09
 Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

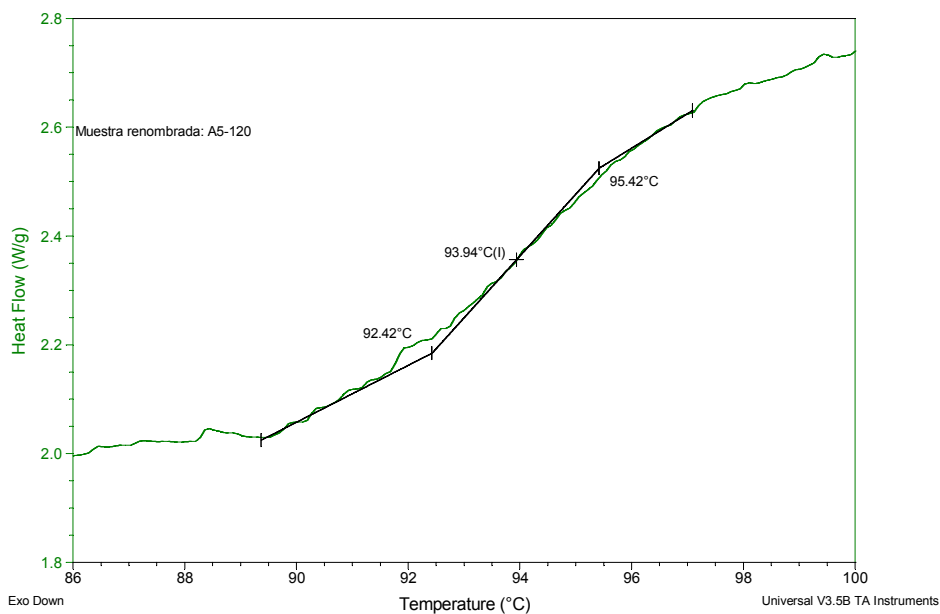


Gráfica A51. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 75 min. a 37° C.

Sample: A6-120
 Size: 3.6400 mg
 Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS TgIM6\M6A\A6-120
 Operator: Montse
 Run Date: 18-Feb-09 10:43
 Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

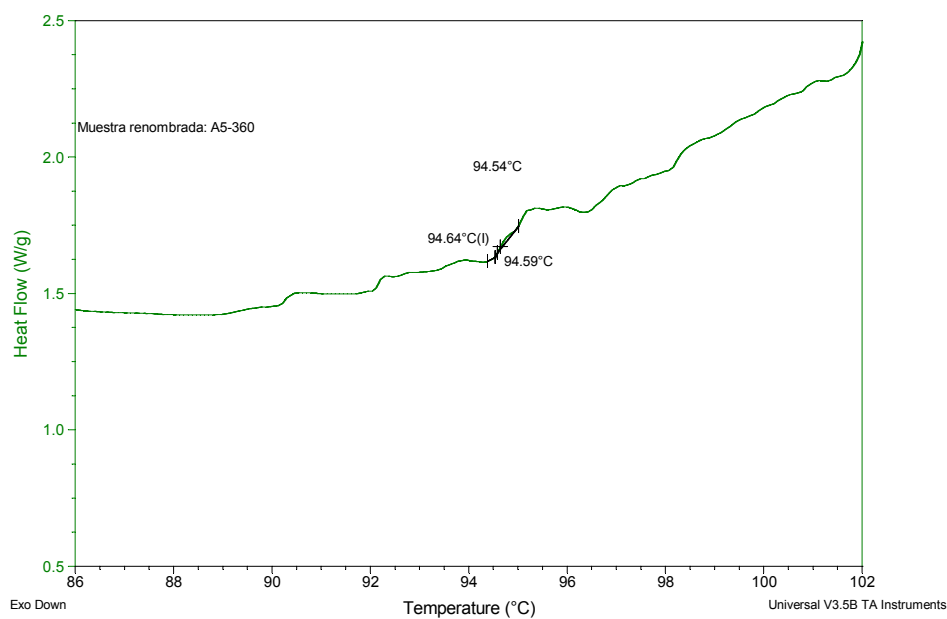


Gráfica A52. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 120 min. a 37° C.

Sample: A6-360
Size: 3.1600 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M6\M6A6-360
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 16:35
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

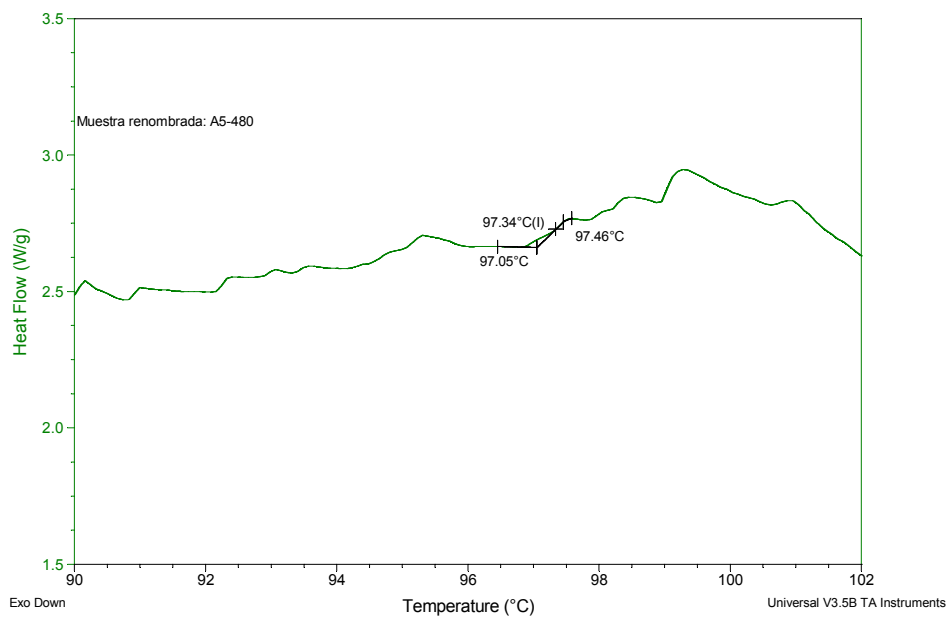


Gráfica A53. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 360 min. a 37° C.

Sample: A6-480
Size: 3.0200 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M6\M6A6-480
Operator: Montse
Run Date: 18-Feb-09 16:48
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

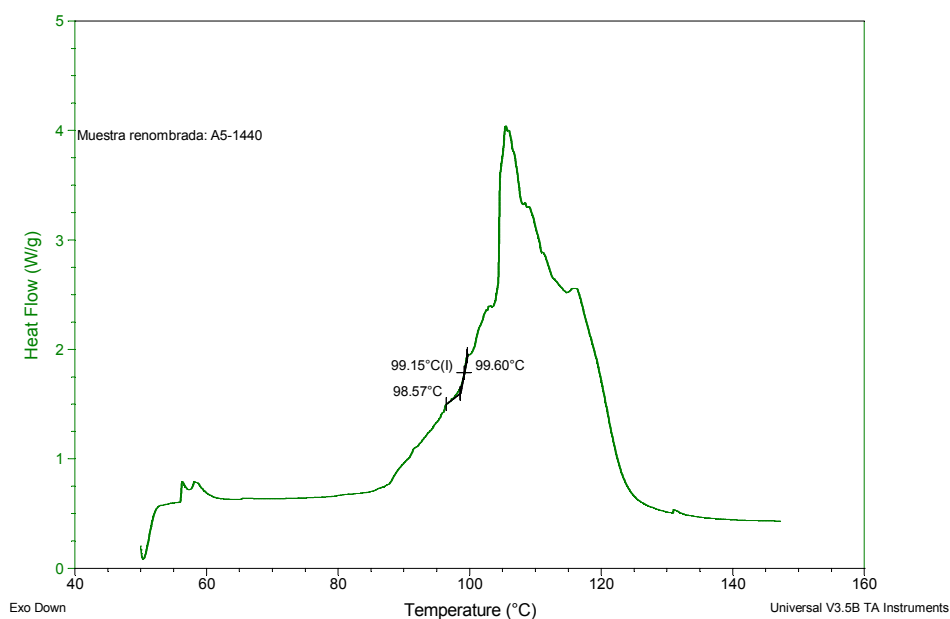


Gráfica A54. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 480 min. a 37° C.

Sample: A6-1440
Size: 3.0700 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESISRESULTADOS TgiM6IM6A6-1440
Operator: Montse
Run Date: 11-Mar-09 11:59
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

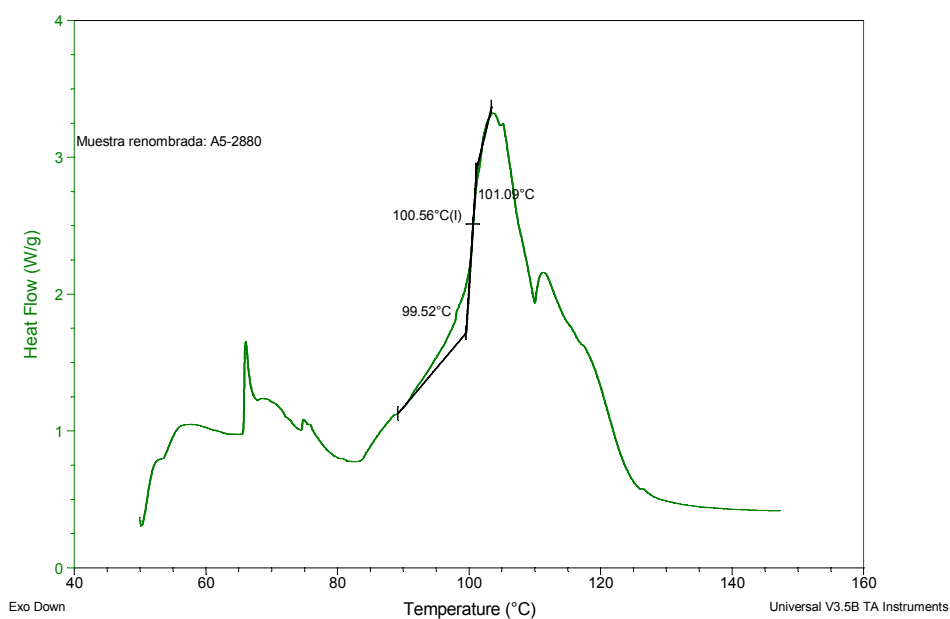


Gráfica A55. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 1440 min. a 37° C.

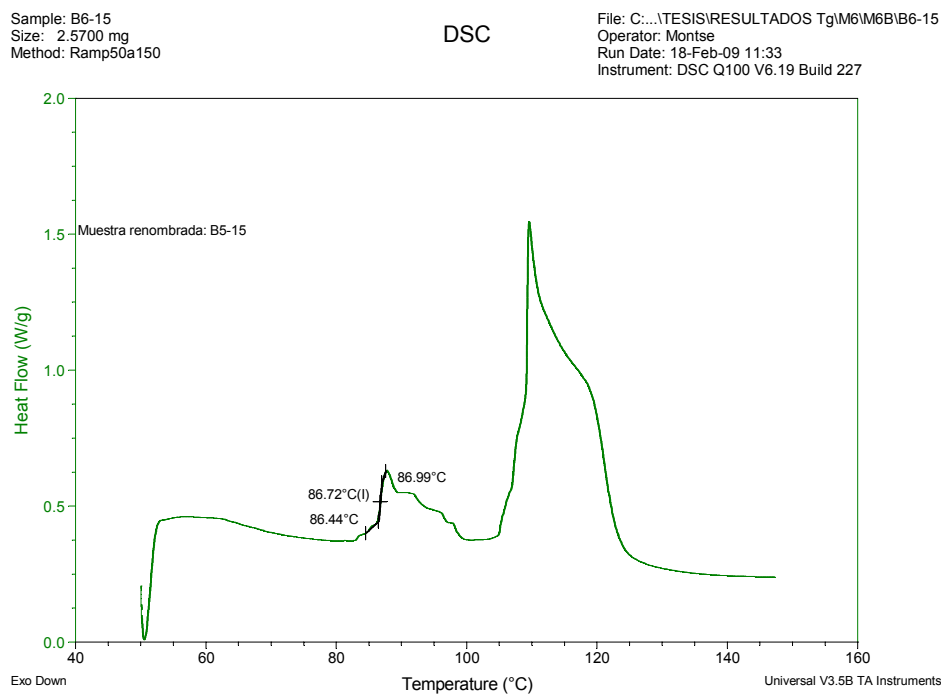
Sample: A6-2880
Size: 3.8200 mg
Method: Ramp50a150

DSC

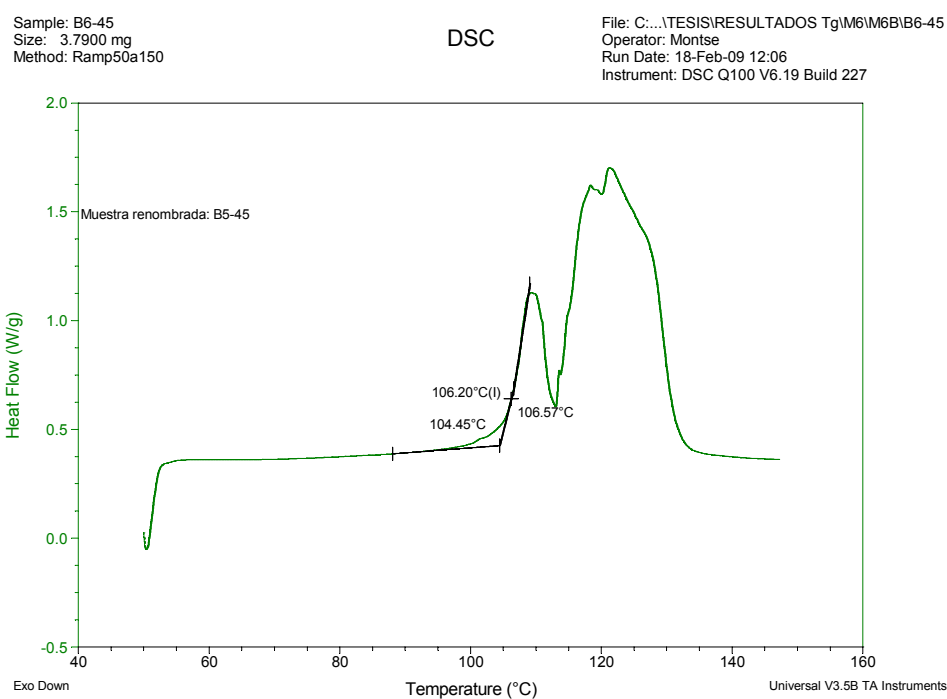
File: C:\...TESISRESULTADOS TgiM6IM6A6-2880
Operator: Montse
Run Date: 20-Feb-09 11:43
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227



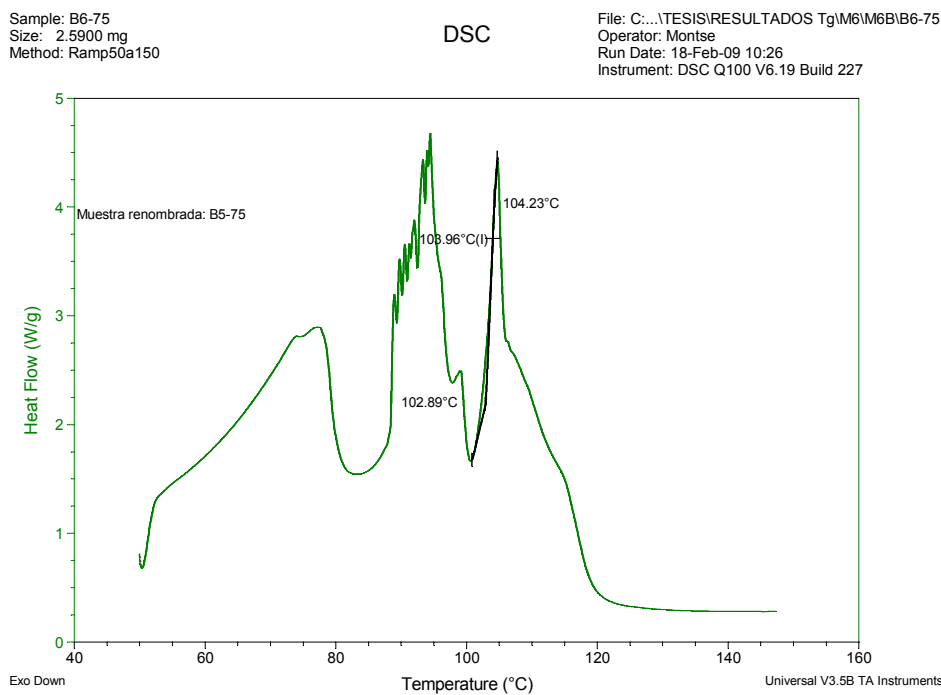
Gráfica A56. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico en sudor artificial durante 2880 min. a 37° C.



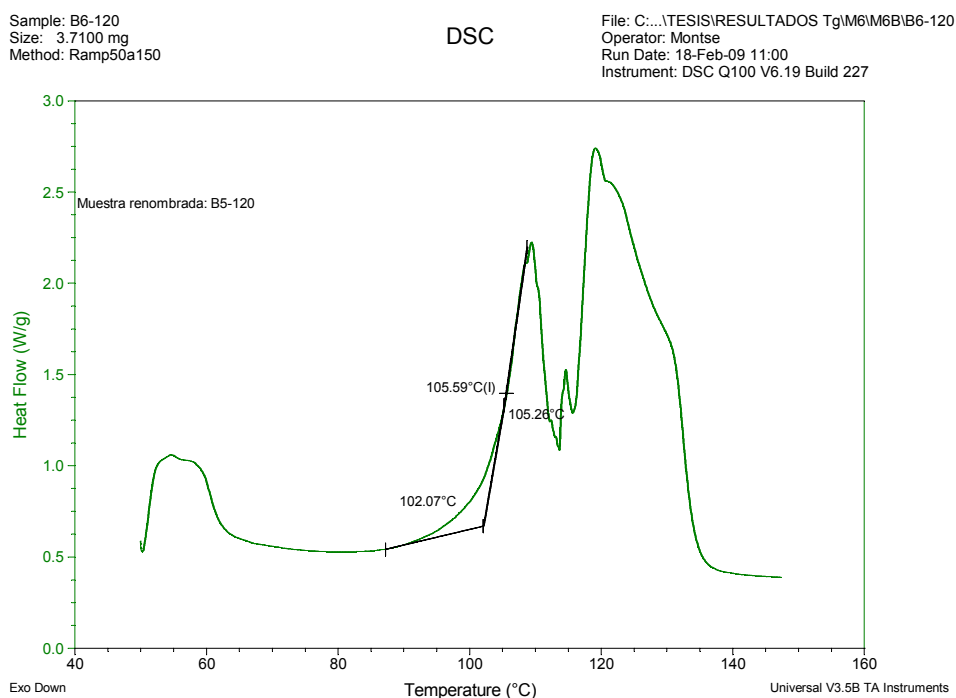
Gráfica A57. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico agua destilada durante 15 min. a 37° C.



Gráfica A58. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico agua destilada durante 45 min. a 37° C.



Gráfica A59. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico agua destilada durante 75 min. a 37° C.

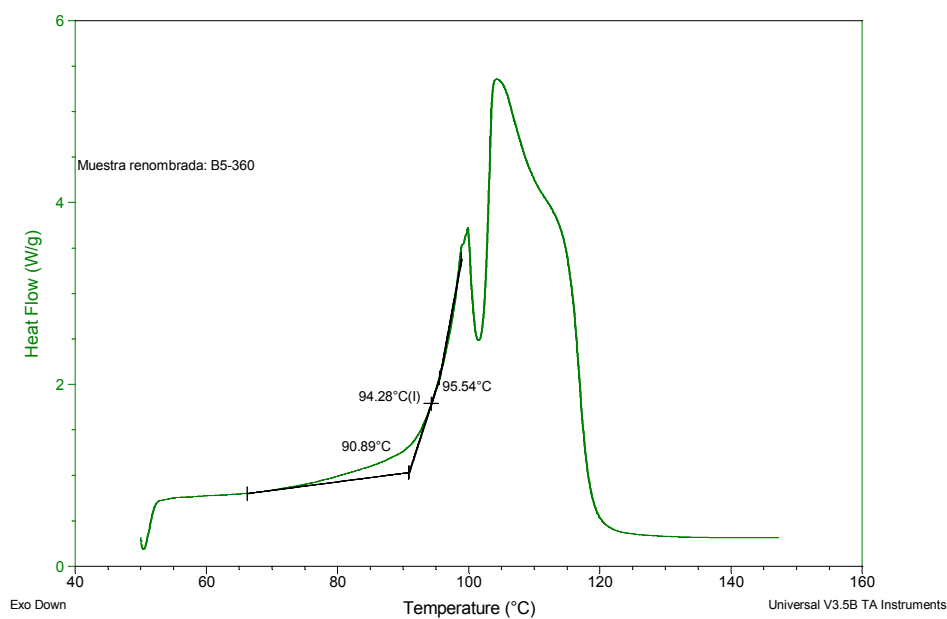


Gráfica A60. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico agua destilada durante 120 min. a 37° C.

Sample: B6-360
Size: 2.5400 mg
Method: Ramp50a150

DSC

File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M6\M6B\B6-360
Operator: Montse
Run Date: 10-Mar-09 16:51
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227

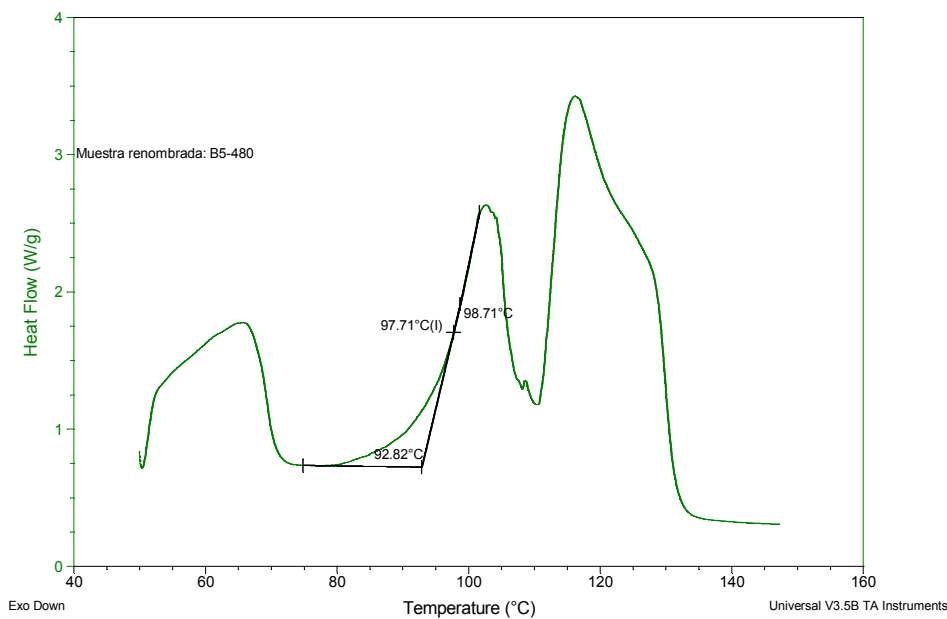


Gráfica A61. Termograma de la muestra de guantes de Látex quirúrgico agua destilada durante 360 min. a 37° C.

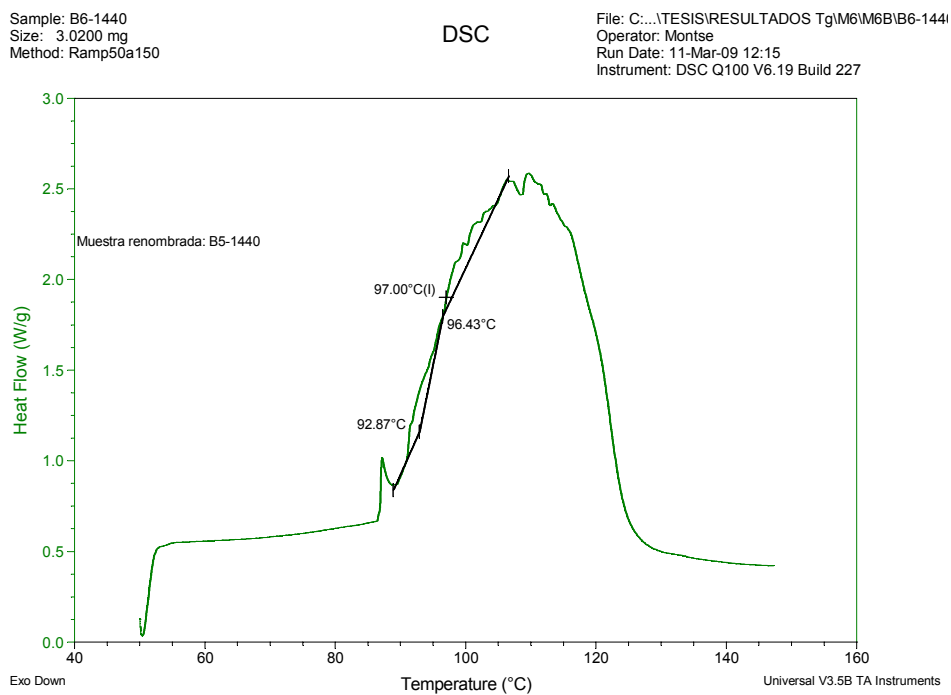
Sample: B6-480
Size: 3.0100 mg
Method: Ramp50a150

DSC

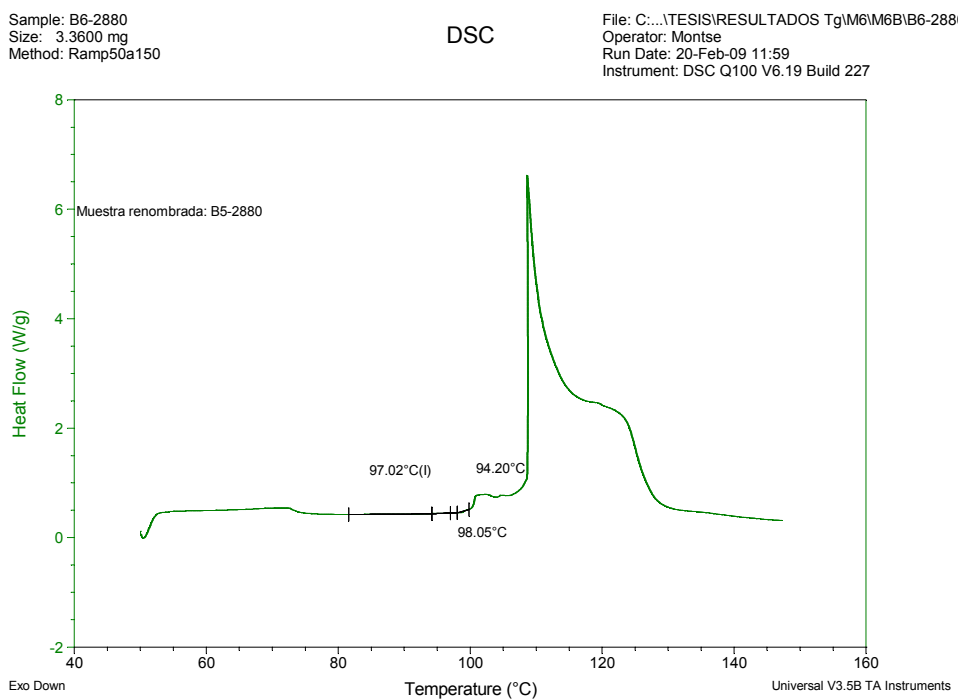
File: C:\...TESIS\RESULTADOS Tg\M6\M6B\B6-480
Operator: Montse
Run Date: 18-Feb-09 17:04
Instrument: DSC Q100 V6.19 Build 227



Gráfica A62. Termograma de la muestra de guantes de Látex quirúrgico agua destilada durante 480 min. a 37° C.



Gráfica A63. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico agua destilada durante 1440 min. a 37° C.

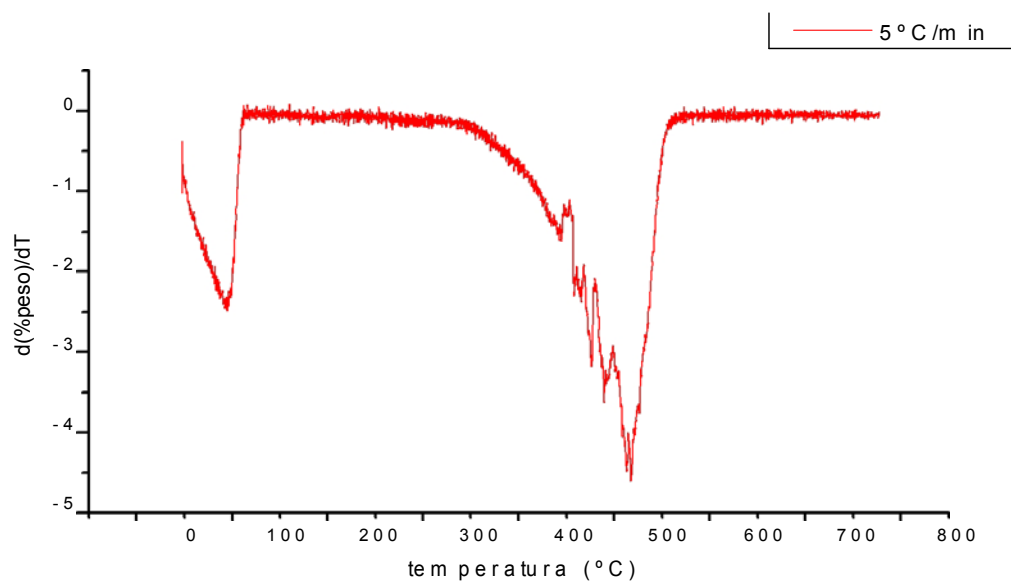


Gráfica A64. Termograma de la muestra de guantes de látex quirúrgico agua destilada durante 2880 min. a 37° C.

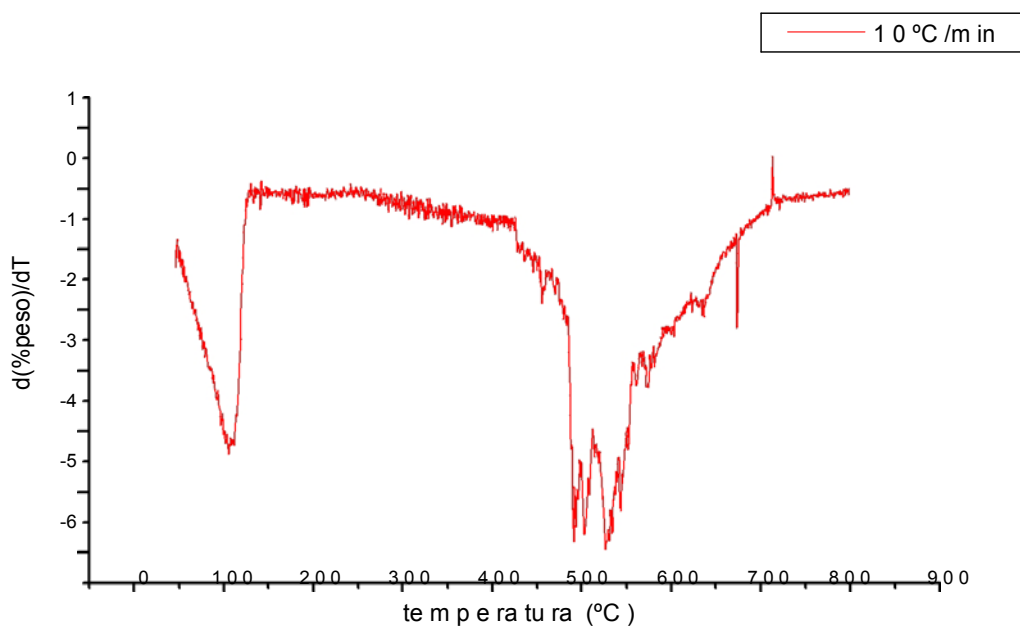
Anexo B

Curvas derivadas de los termogramas a las distintas velocidades de calentamiento.

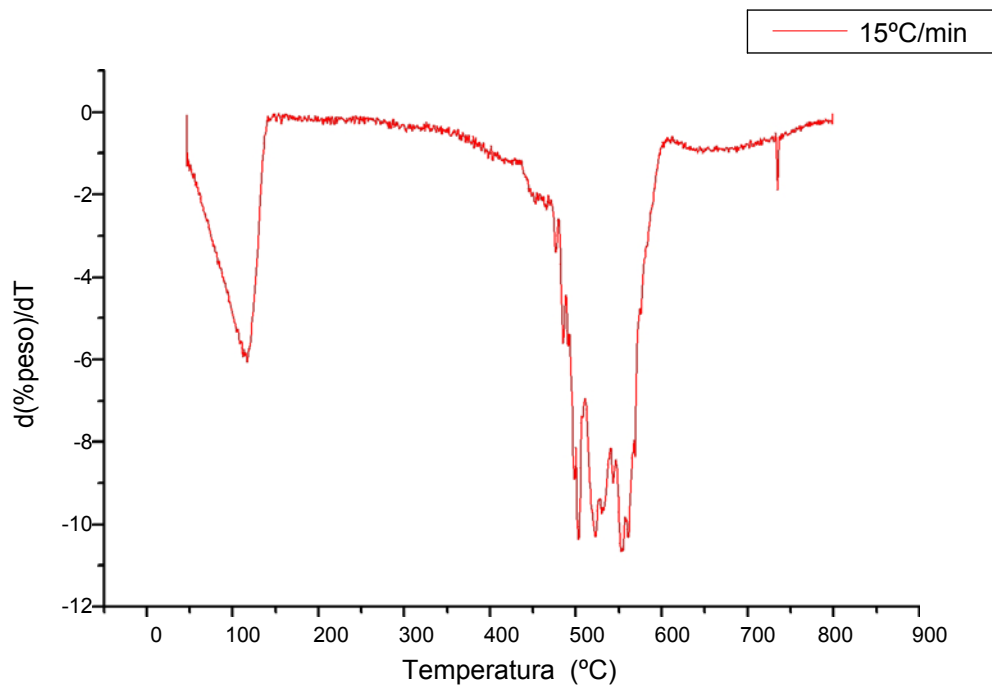
□ Nitrilo 20 horas



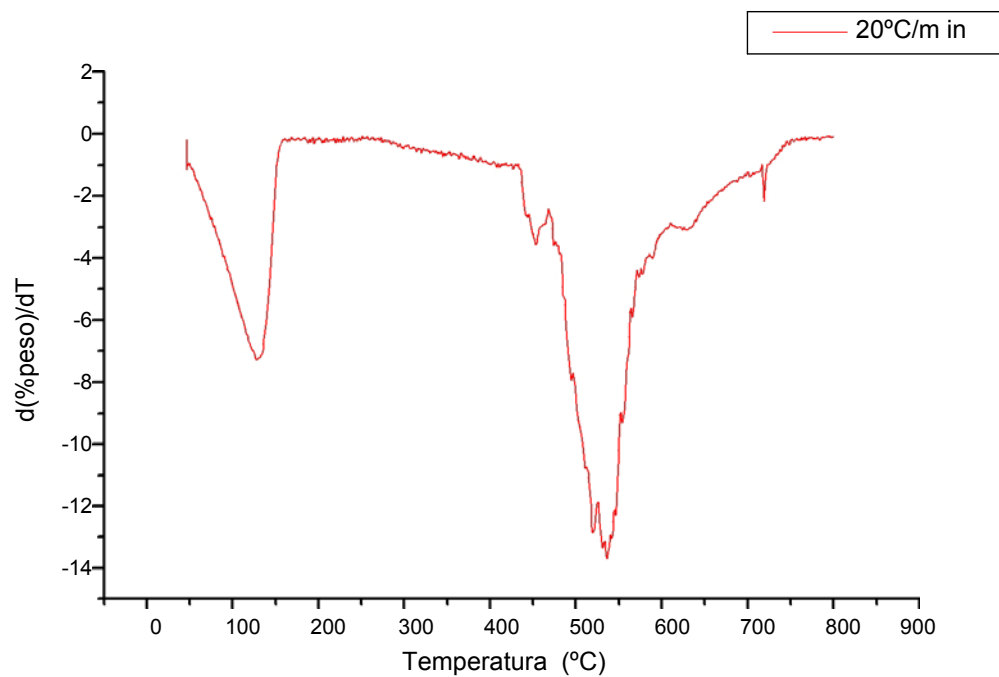
Gráfica B1. Velocidad de calentamiento: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



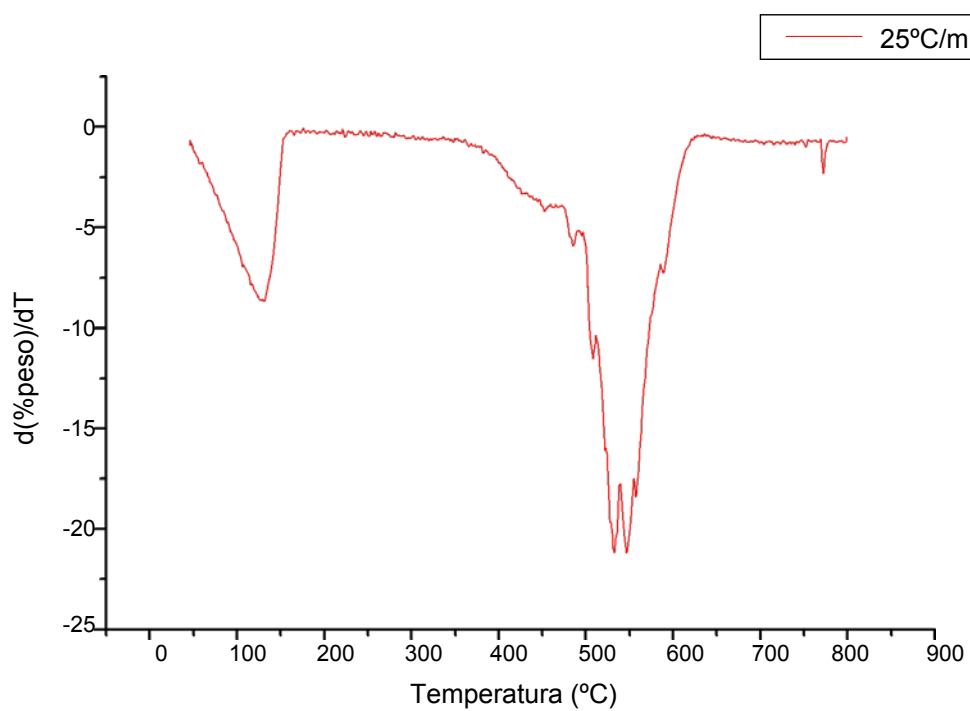
Gráfica B2. Velocidad de calentamiento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



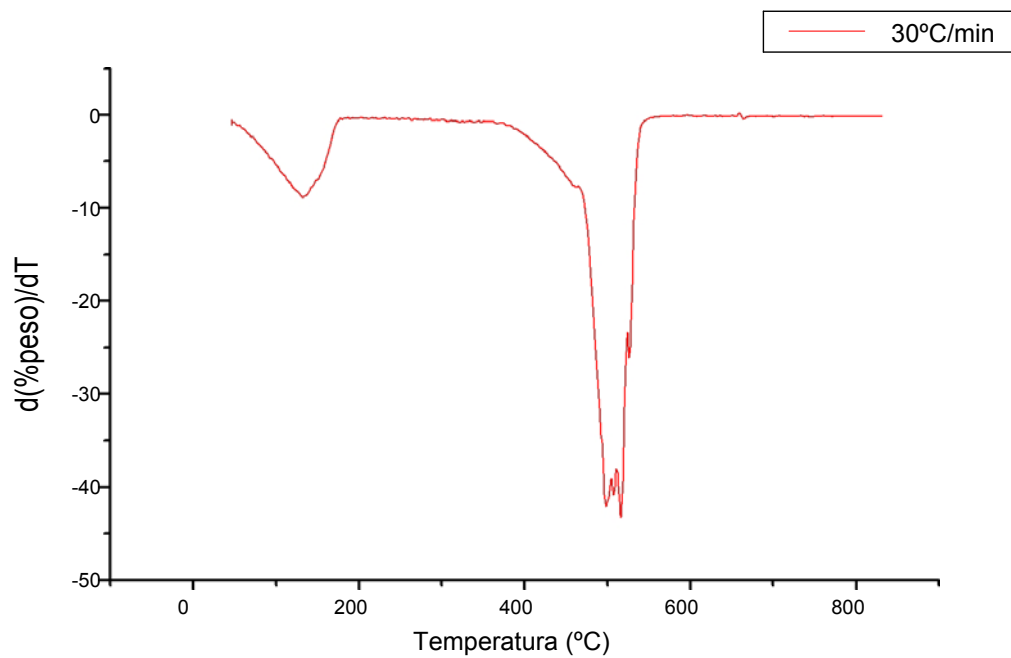
Gráfica B3. Velocidad de calentamiento: $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Gráfica B4. Velocidad de calentamiento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

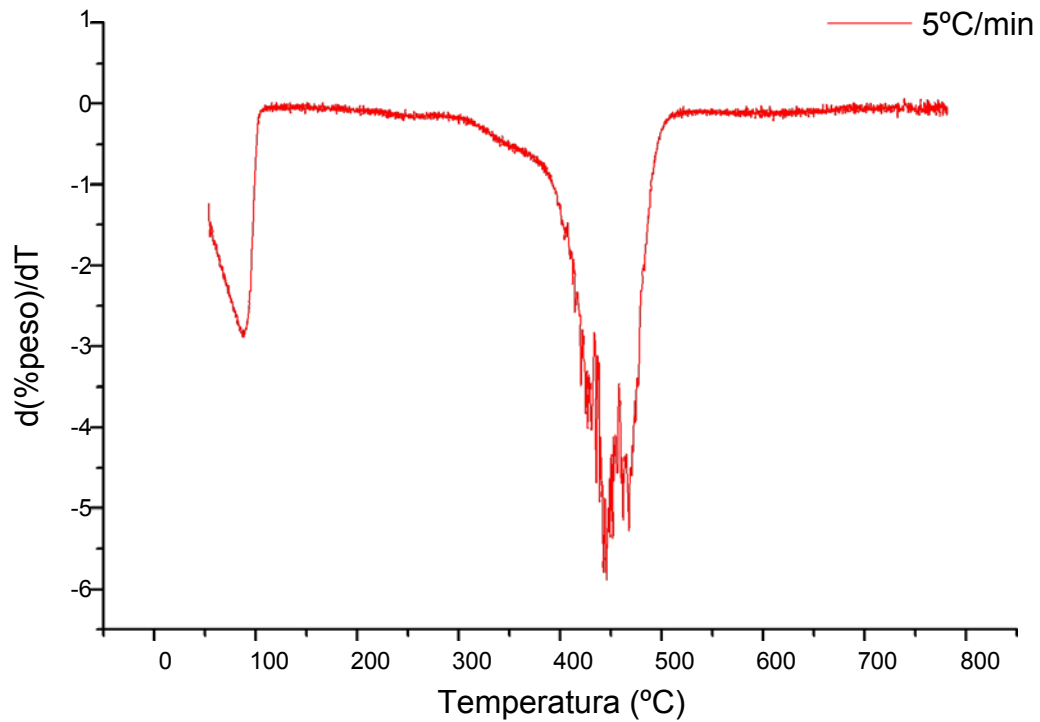
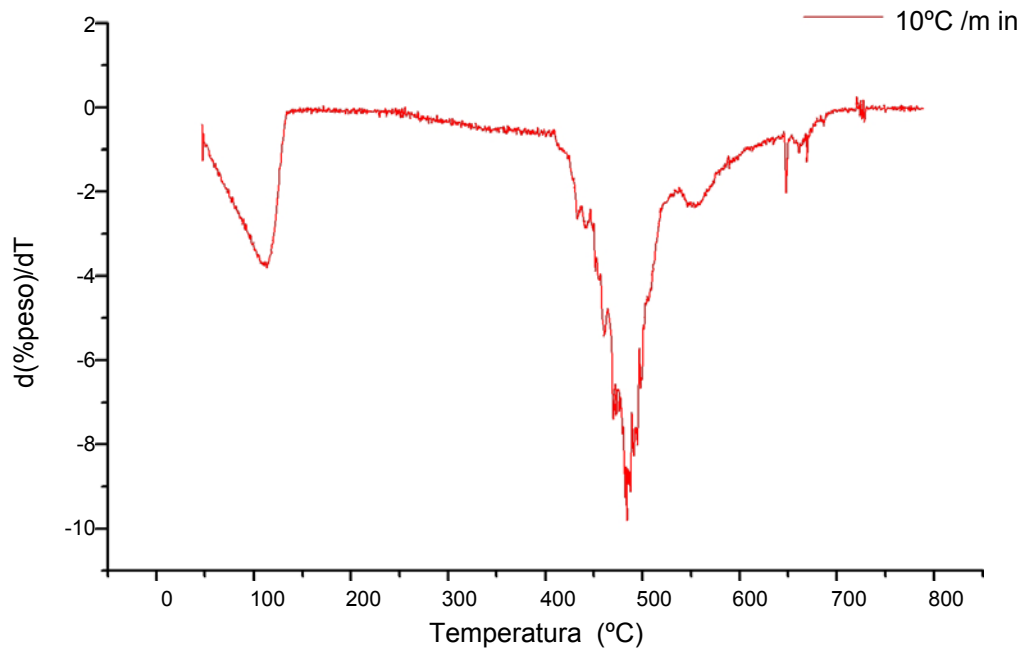


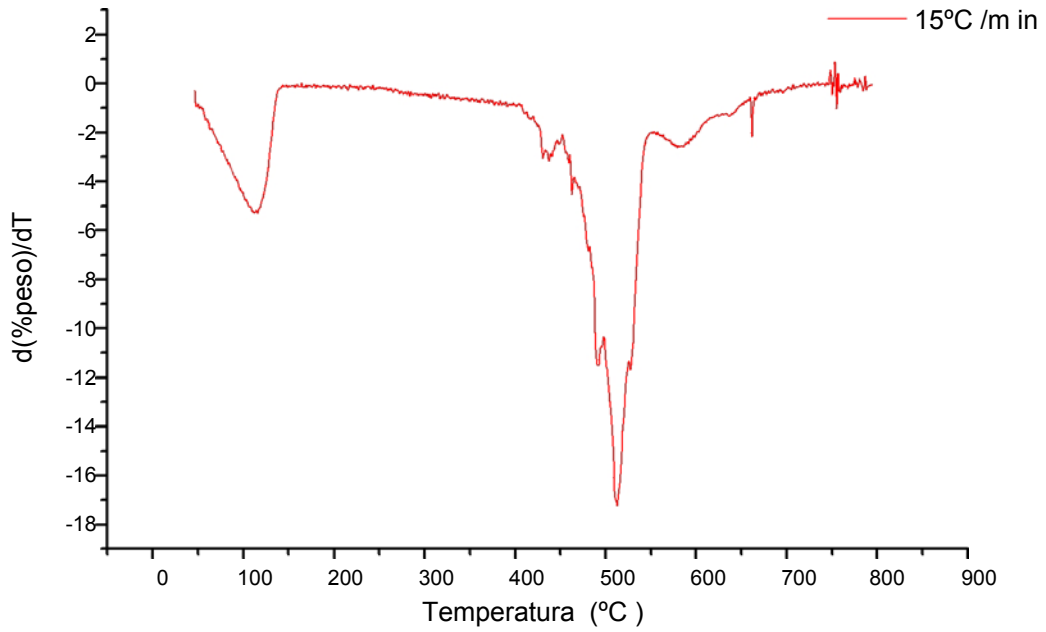
Gráfica B5. Velocidad de calentamiento: 25°C/min.



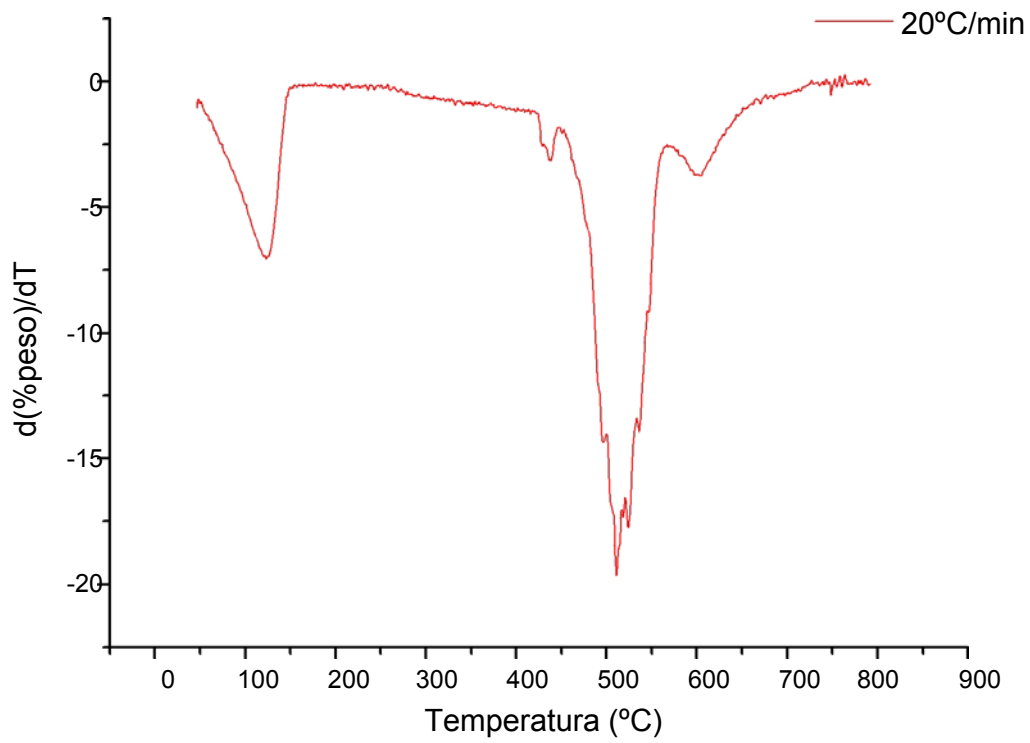
Gráfica B6. Velocidad de calentamiento: 30°C/min.

□ Nitrilo 2 días

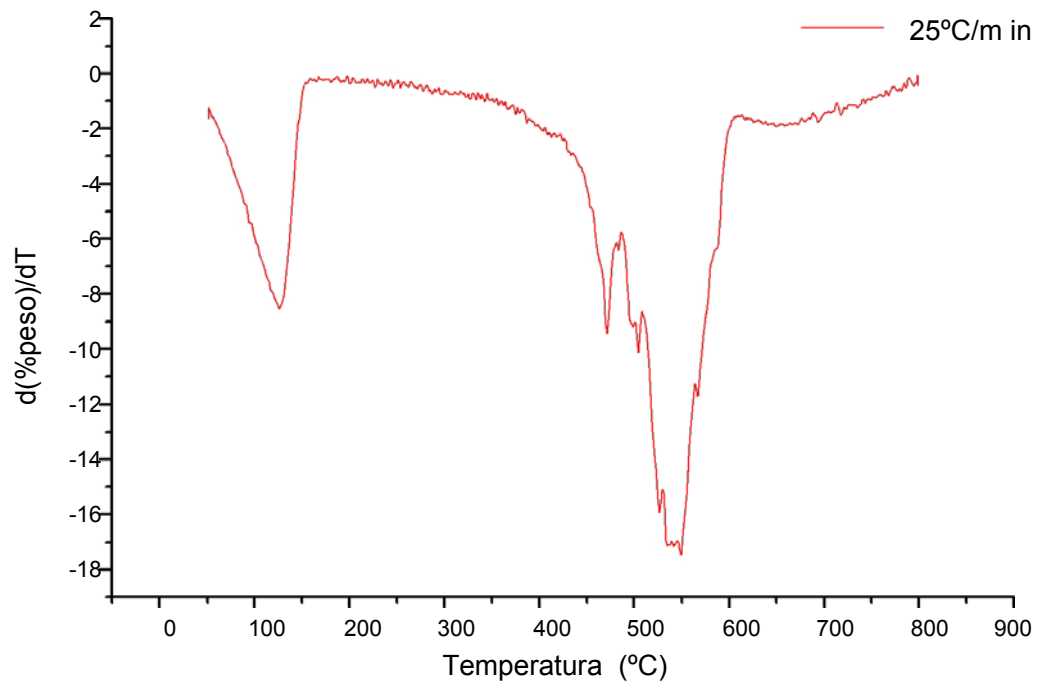
**Gráfica B7.** Velocidad de calentamiento: 5°C/min.**Gráfica B8.** Velocidad de calentamiento: 10°C/min.



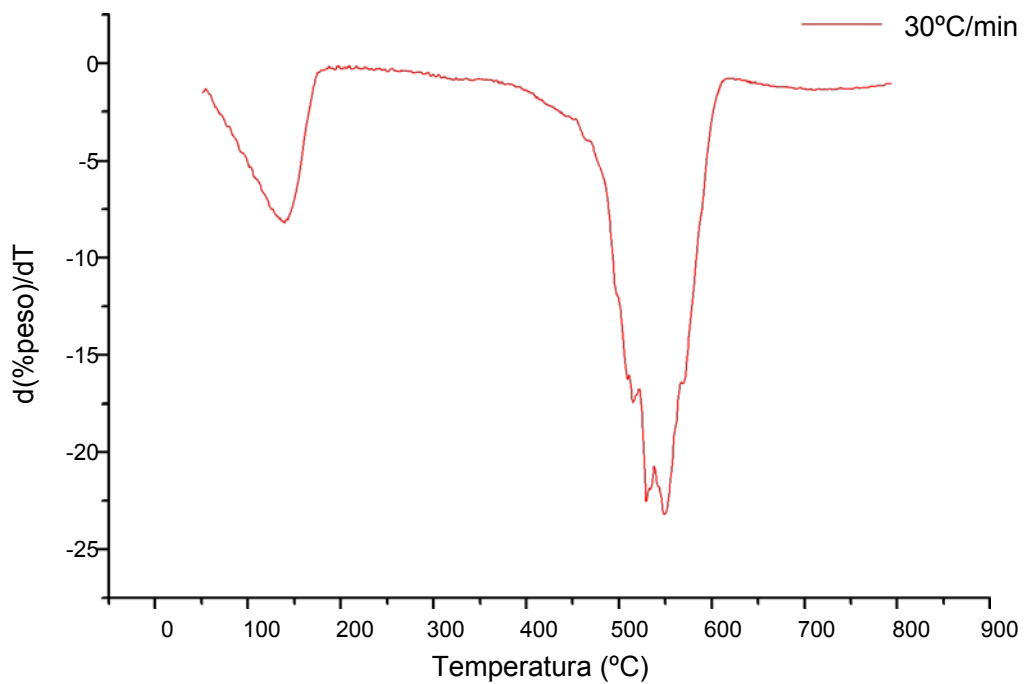
Gráfica B9. Velocidad de calentamiento: 15°C/min.



Gráfica B10. Velocidad de calentamiento: 20°C/min.

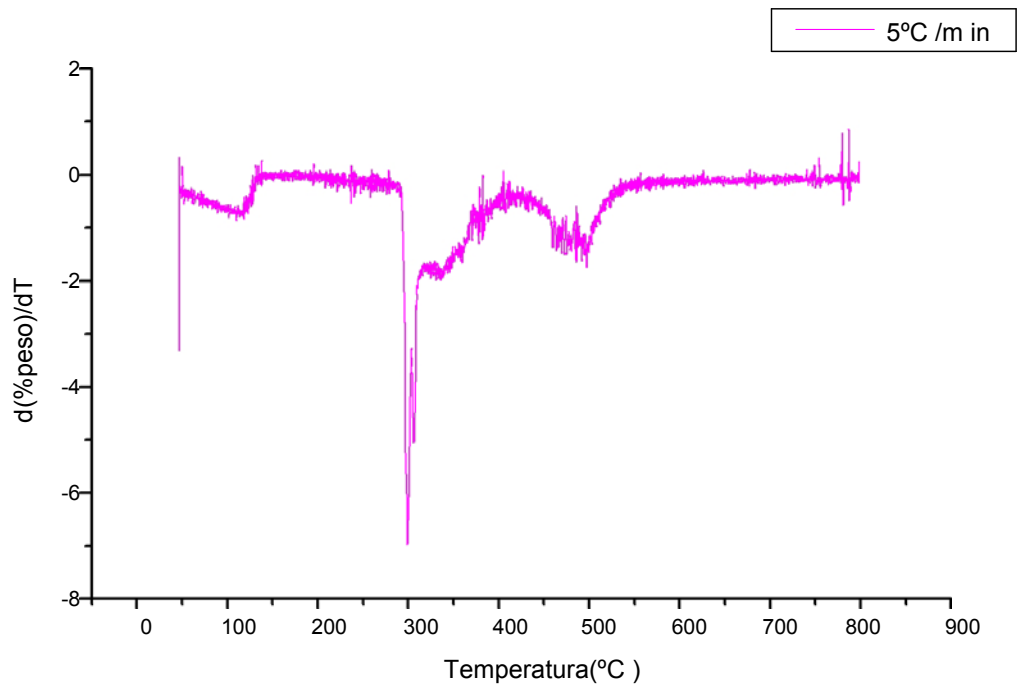


Gráfica B11. Velocidad de calentamiento: 25°C/min.

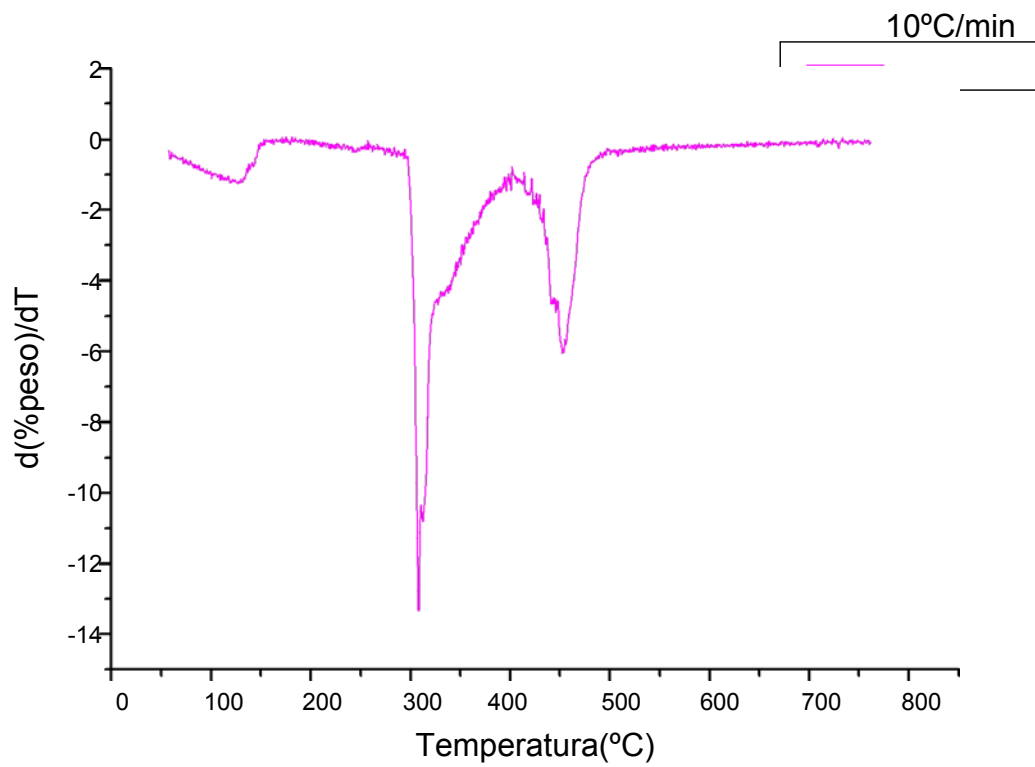


Gráfica B12. Velocidad de calentamiento: 30°C/min.

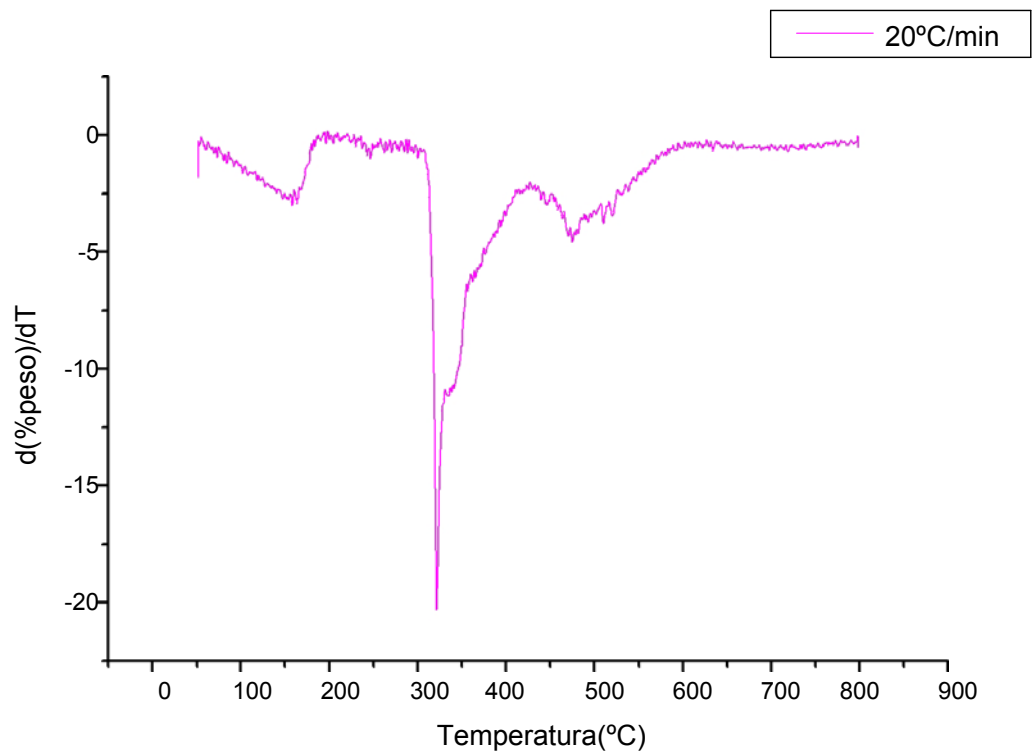
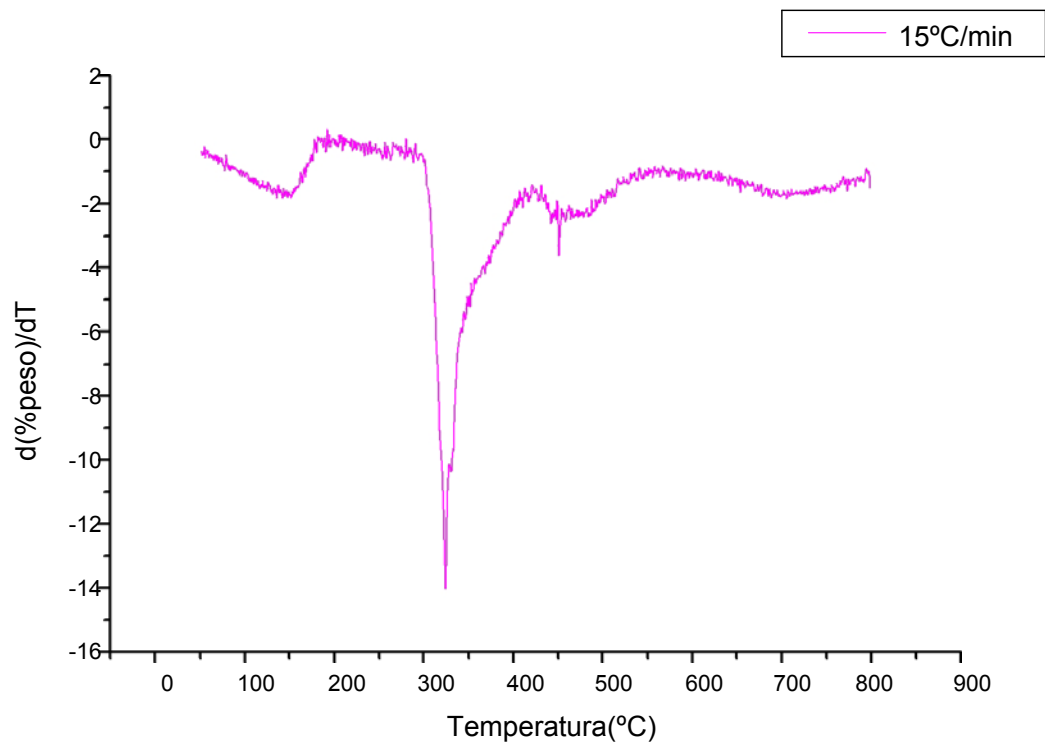
□ Neopreno 5 días

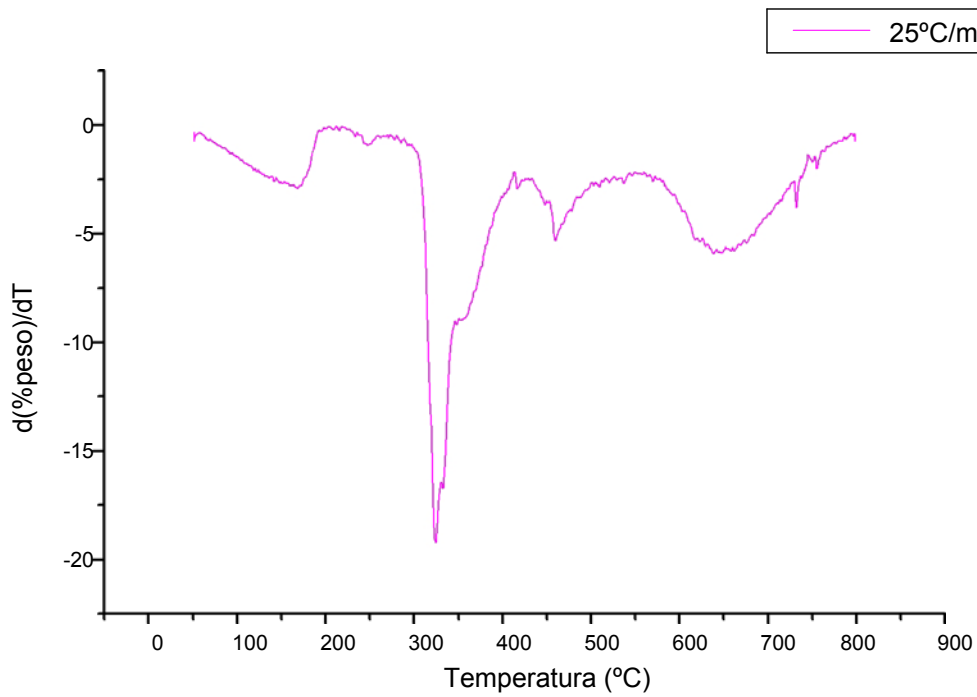


Gráfica B13. Velocidad de calentamiento: 5°C/min.

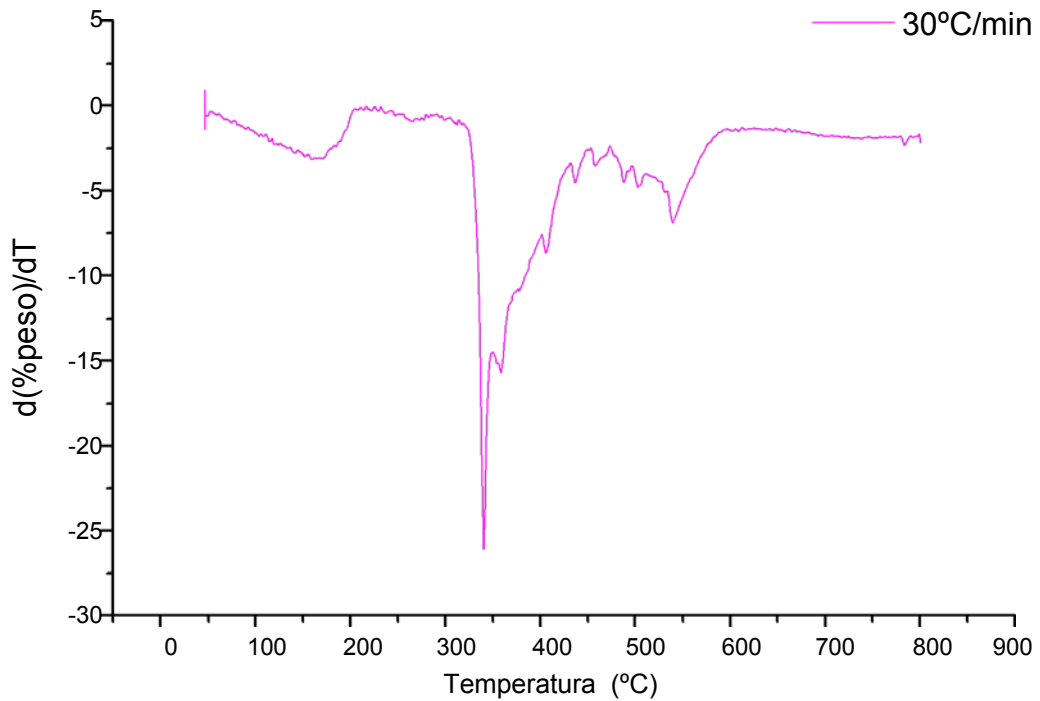


Gráfica B14. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.



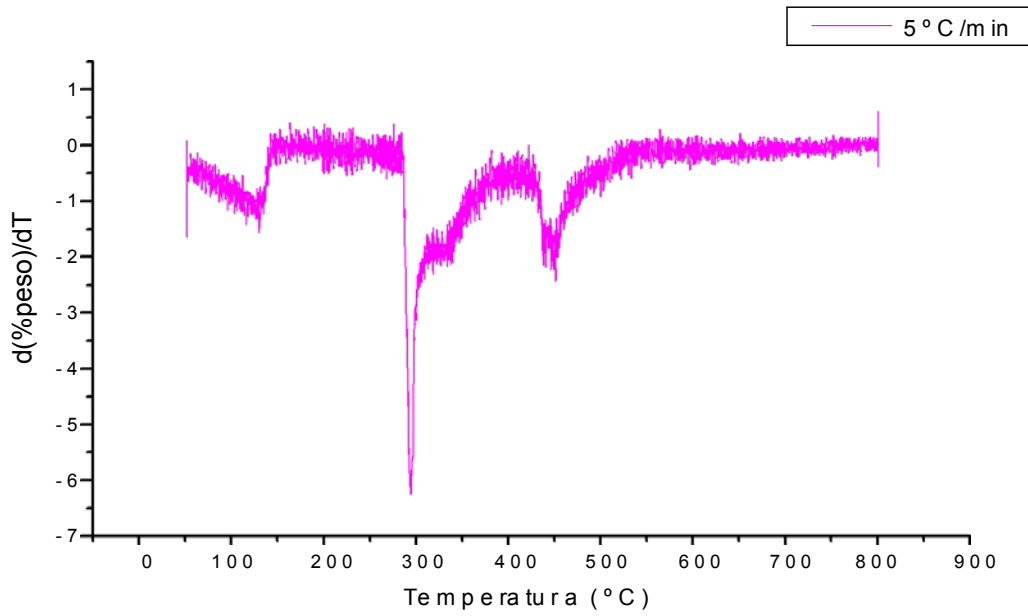
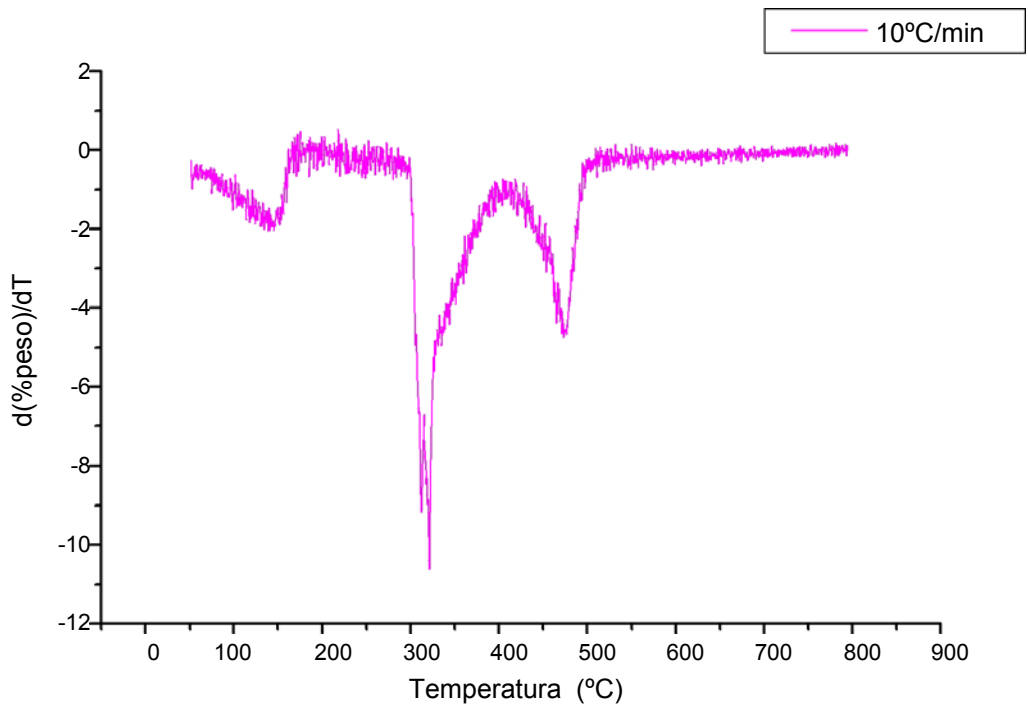


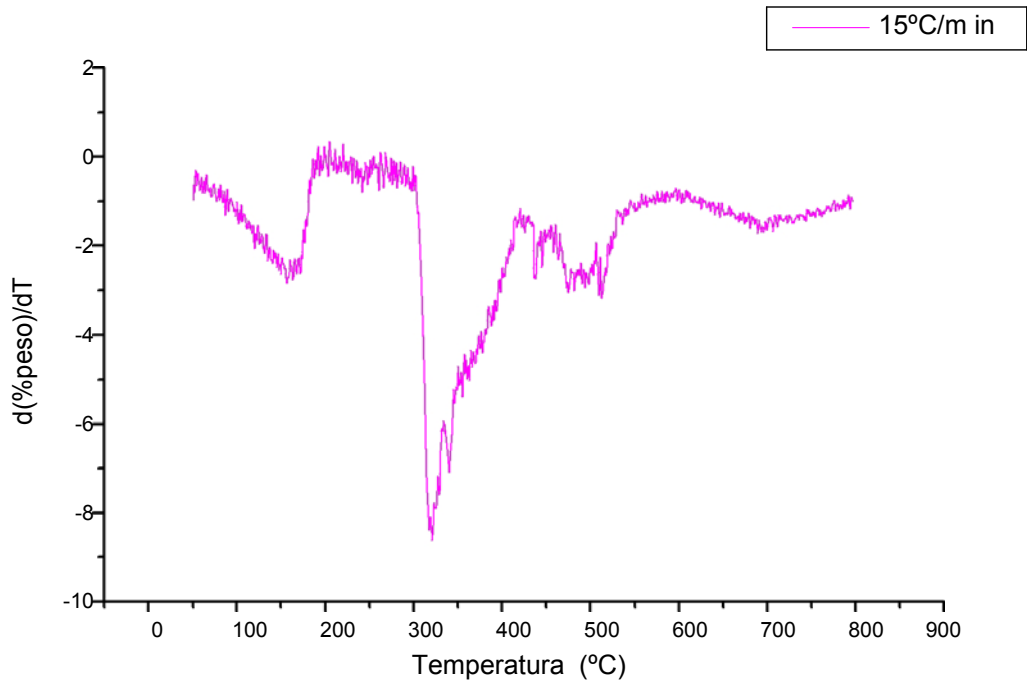
Gráfica B17. *Velocidad de calentamiento: 25°C/min.*



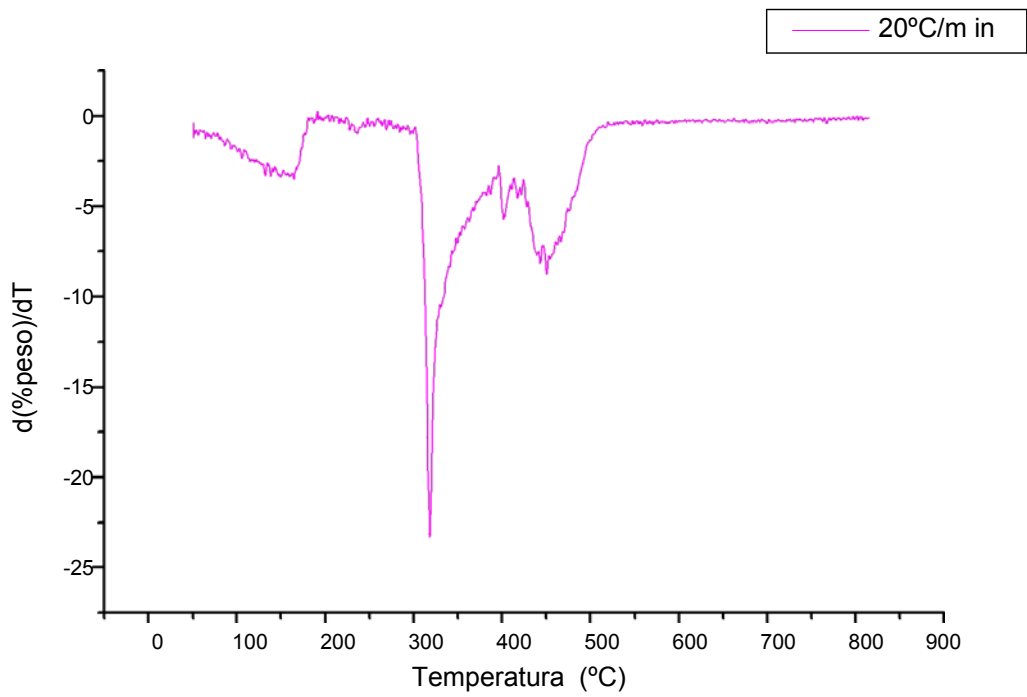
Gráfica B18. *Velocidad de calentamiento: 30°C/min.*

□ Neopreno 8 días

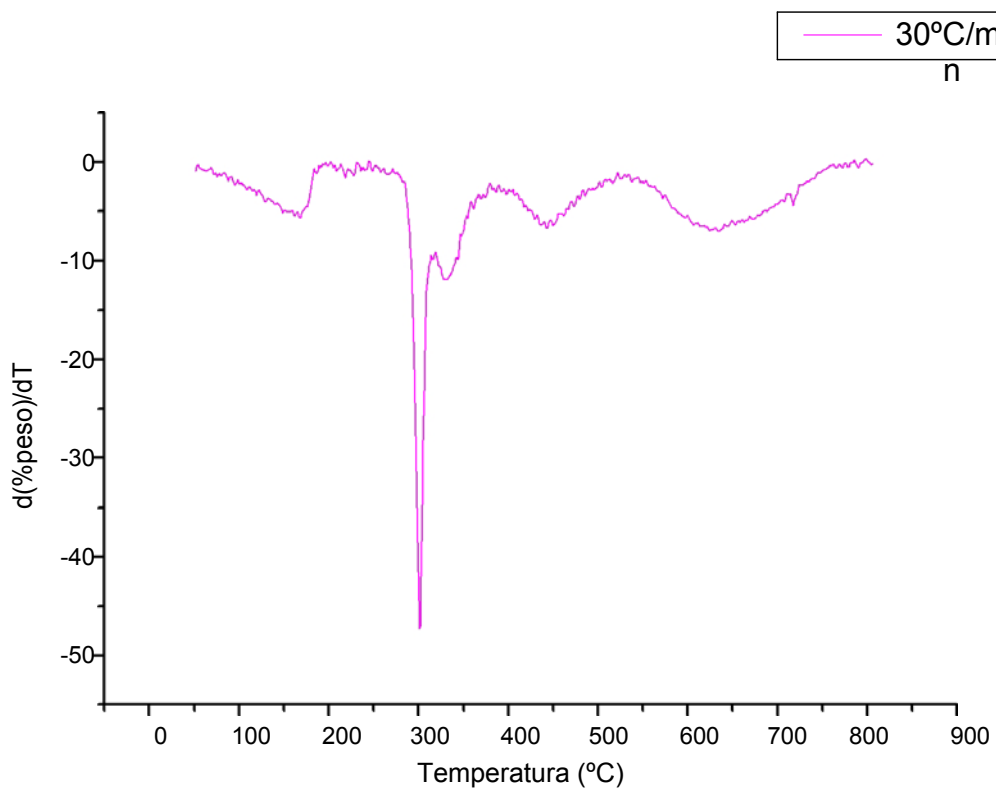
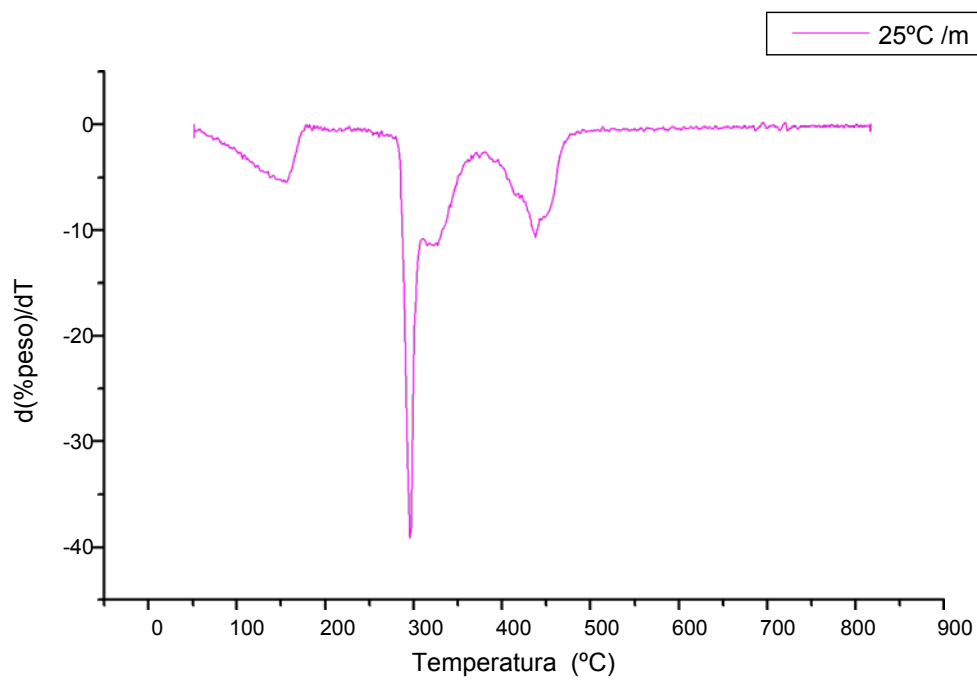
**Gráfica B19.** Velocidad de calentamiento: 5°C/min.**Gráfica B20.** Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

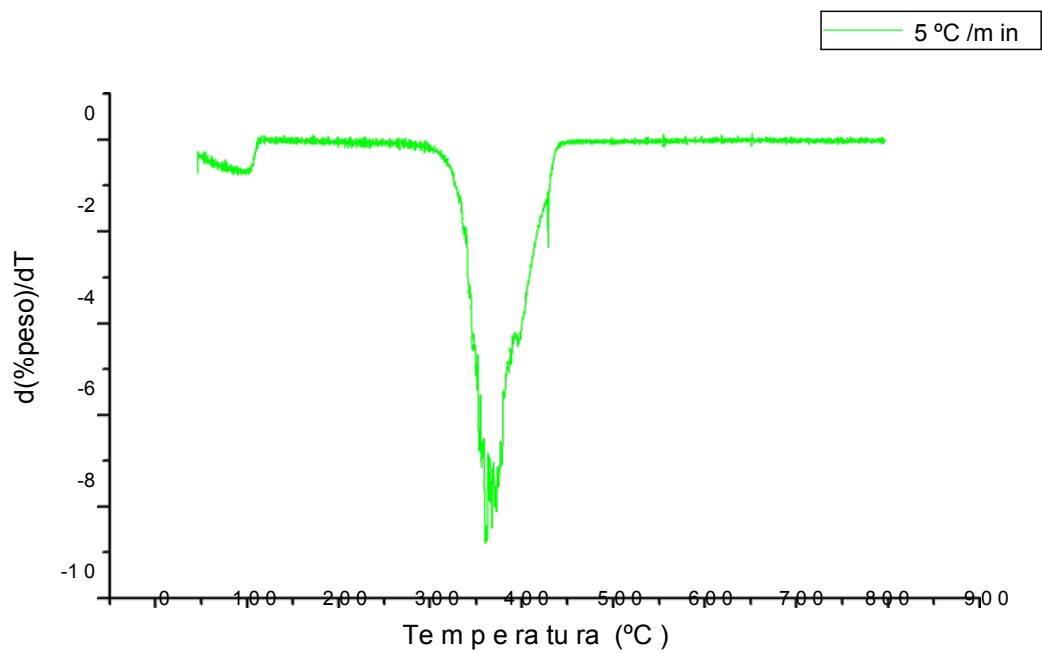


Gráfica B21. Velocidad de calentamiento: 15°C/min.

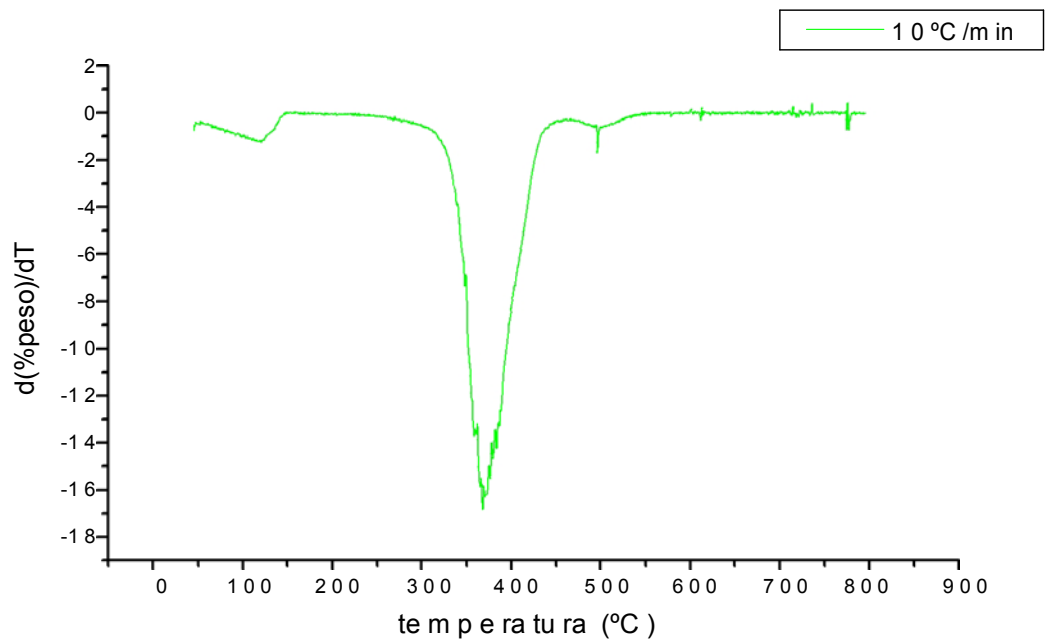


Gráfica B22. Velocidad de calentamiento: 20°C/min.

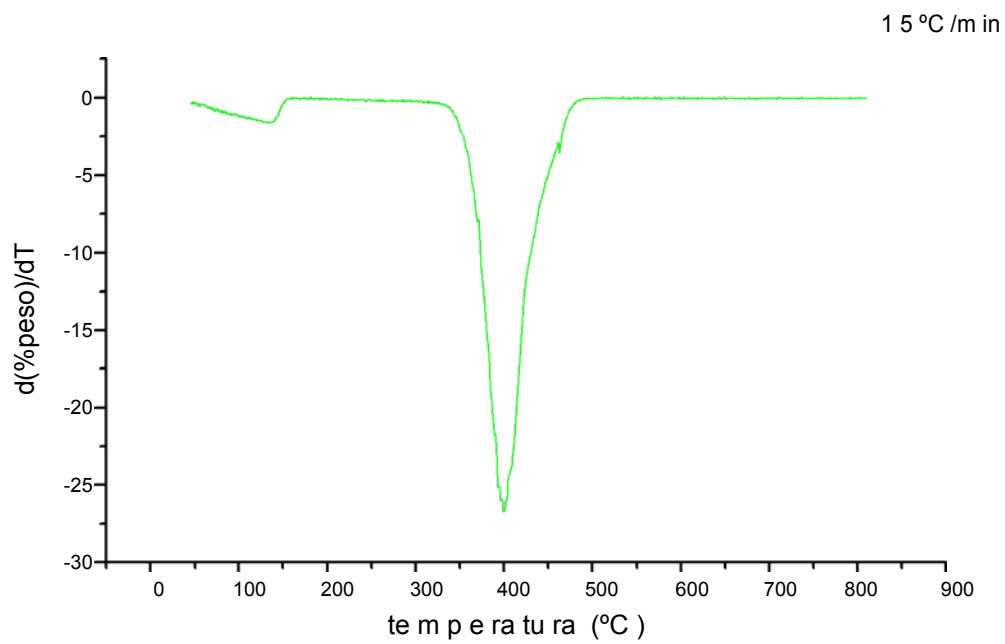


□ **Látex 20 horas**

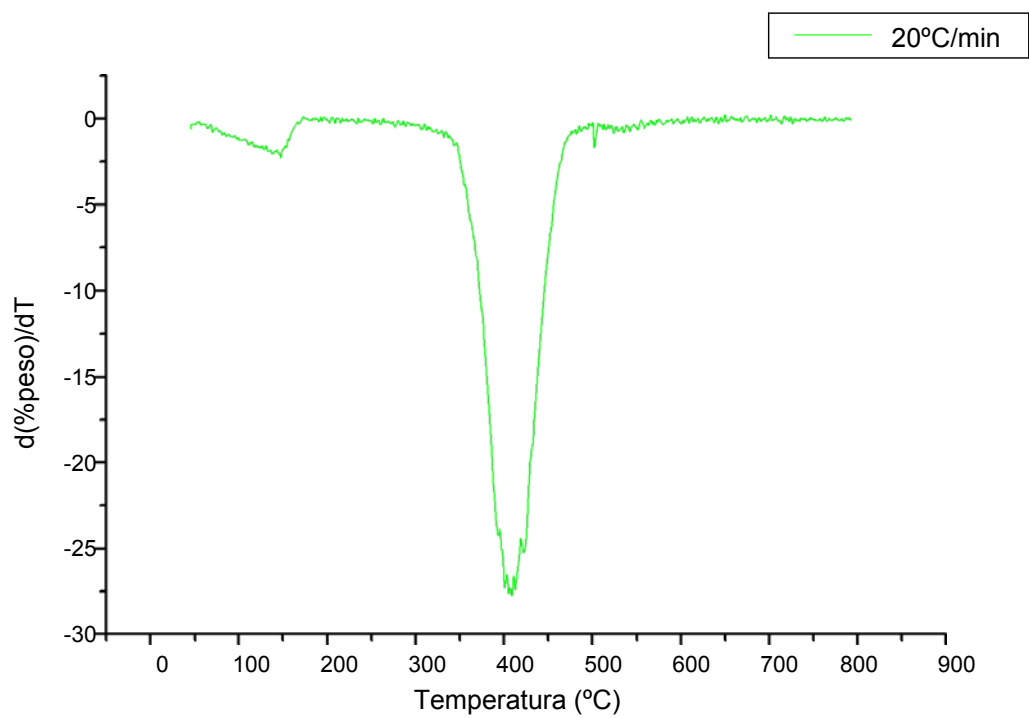
Gráfica B25. Velocidad de calentamiento: 5°C/min.



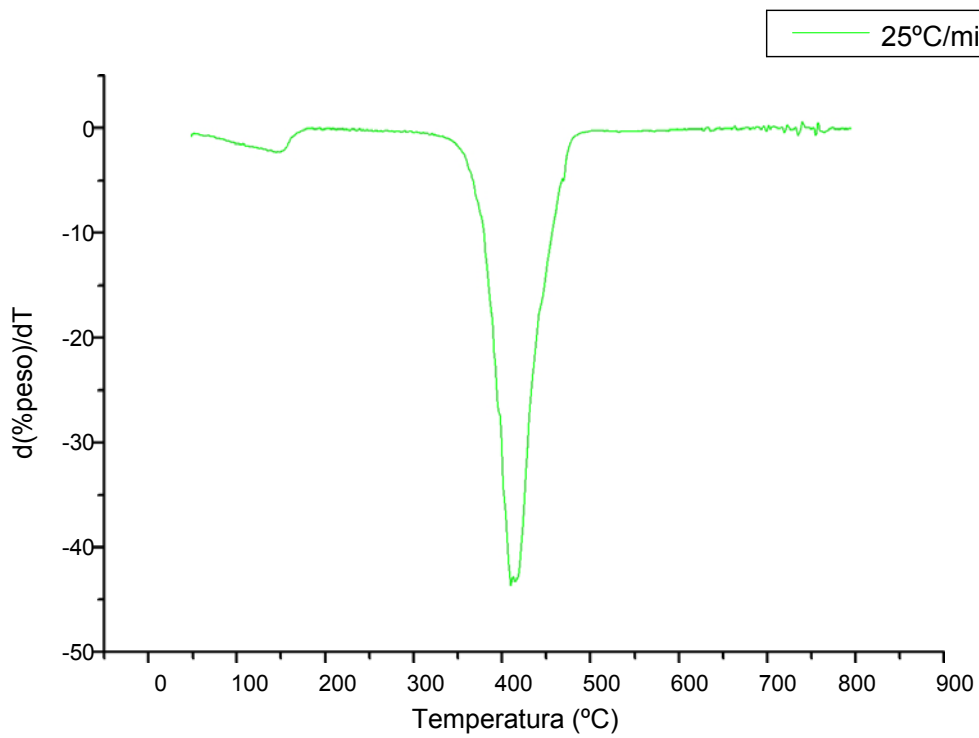
Gráfica B26. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.



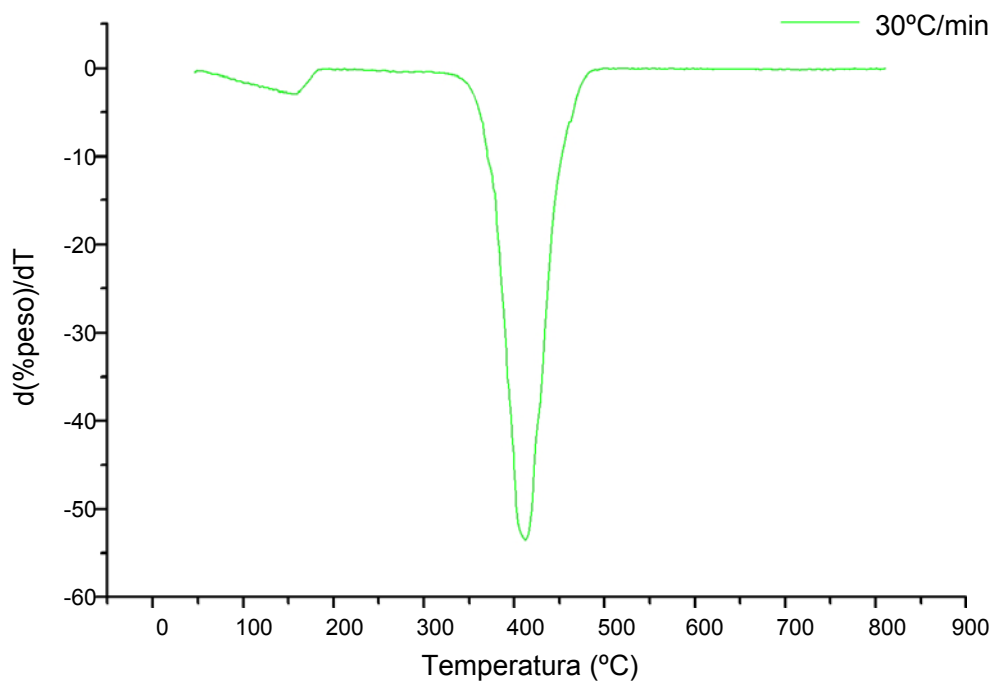
Gráfica B27. Velocidad de calentamiento: 15°C/min.



Gráfica B28. Velocidad de calentamiento: 20°C/min.



Gráfica B29. Velocidad de calentamiento: 25°C/min.

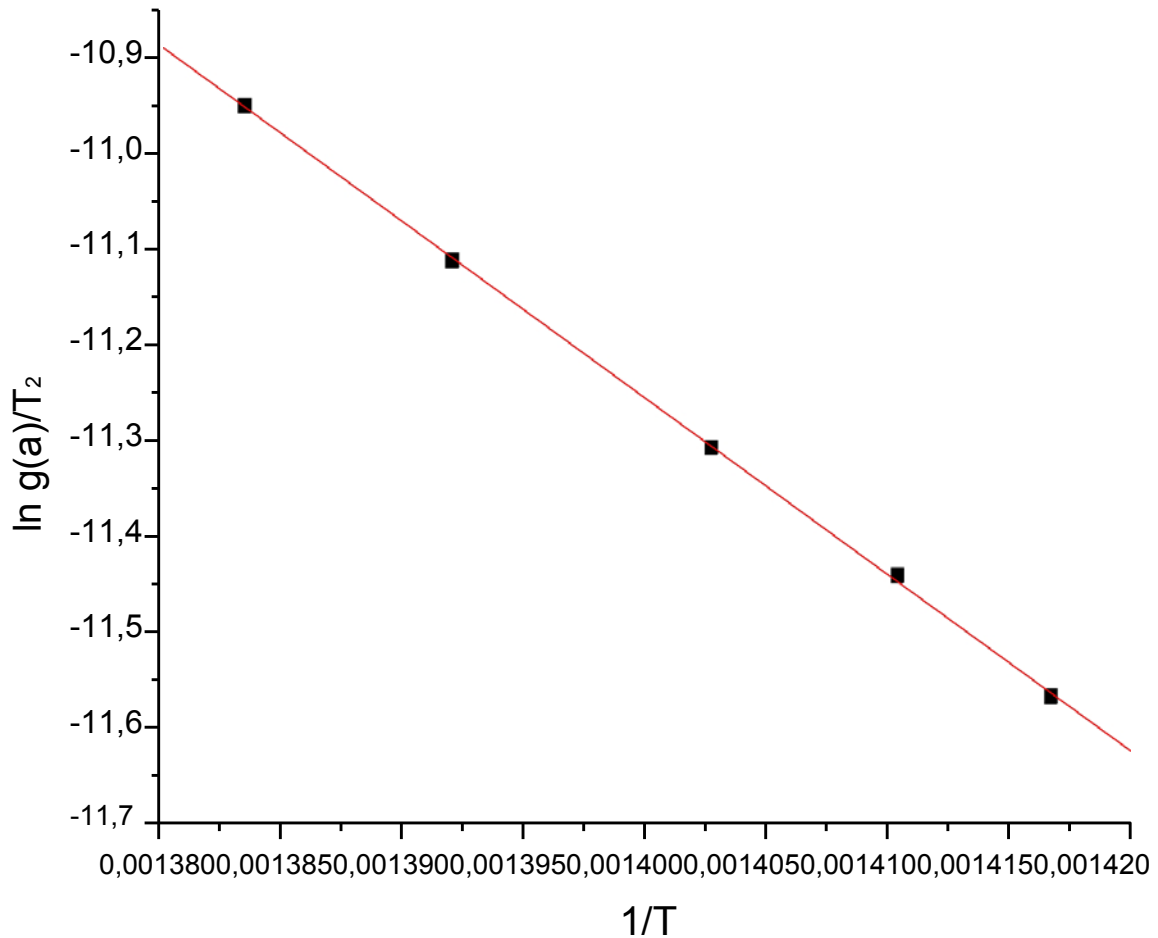


Gráfica B30. Velocidad de calentamiento: 30°C/min.

Anexo C

Ecuaciones de las regresiones lineales obtenidas por el método Coats-Redfern para los distintos tipos de guantes a las diferentes velocidades de calentamiento.

Todas las graficas obtenidas por el método Coats-Redfern son como la que se muestra a continuación, donde representamos $\ln g(\alpha)/T^2$ frente a $1/T$.



Gráfica C1. Representación de $\ln g(\alpha)/T^2$ frente a $1/T$. Método Coats-Redfern

□ **Nitrilo 20 horas**

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -7,74 - 3880,11x$ $R^2 = 0,99722$
A ₃	$y = -10,21 - 2110,54x$ $R^2 = 0,99576$
A ₄	$y = -11,44 - 1225,76x$ $R^2 = 0,99286$
R ₁	$y = -6,65 - 4991,42x$ $R^2 = 0,99461$
R ₂	$y = -4,47 - 6899,86x$ $R^2 = 0,99678$
R ₃	$y = -3,79 - 7619,78x$ $R^2 = 0,99727$
D ₁	$y = 1,83 - 11411,43x$ $R^2 = 0,99590$
D ₂	$y = 4,66 - 13734,11x$ $R^2 = 0,99686$
D ₃	$y = 7,56 - 16668,16x$ $R^2 = 0,99774$
D ₄	$y = 4,61 - 14702,76x$ $R^2 = 0,99720$
F ₁	$y = -0,34 - 9188,83x$ $R^2 = 0,99804$
F ₂	$y = -0,29 - 8505,69x$ $R^2 = 0,99985$
F ₃	$y = 14,56 - 18439,97x$ $R^2 = 0,99988$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,50 - 4893,24x$ $R^2 = 0,99984$
A ₃	$y = -9,39 - 2776,39x$ $R^2 = 0,99978$
A ₄	$y = -10,84 - 1717,96x$ $R^2 = 0,99967$
R ₁	$y = -5,13 - 6232,38x$ $R^2 = 0,99907$
R ₂	$y = -2,49 - 8511,51x$ $R^2 = 0,99967$
R ₃	$y = -1,64 - 9310,99x$ $R^2 = 0,99977$
D ₁	$y = 4,91 - 13922,08x$ $R^2 = 0,99927$
D ₂	$y = 4,66 - 13734,11x$ $R^2 = 0,99686$
D ₃	$y = 11,89 - 20199,31x$ $R^2 = 0,99981$
D ₄	$y = 8,47 - 17853,03x$ $R^2 = 0,99968$
F ₁	$y = 2,18 - 11243,79x$ $R^2 = 0,99686$
F ₂	$y = 2,03 - 10398,66x$ $R^2 = 0,99859$
F ₃	$y = 19,23 - 22254,63x$ $R^2 = 0,99876$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,10 - 5318,58x$ $R^2 = 0,99900$
A ₃	$y = -9,14 - 3050,12x$ $R^2 = 0,99957$
A ₄	$y = -10,66 - 1915,89x$ $R^2 = 0,99938$
R ₁	$y = -4,64 - 6752,82x$ $R^2 = 0,99988$
R ₂	$y = -1,84 - 9195,51x$ $R^2 = 0,99948$
R ₃	$y = -0,94 - 10111,69x$ $R^2 = 0,99961$
D ₁	$y = 5,94 - 14992,44x$ $R^2 = 0,99904$
D ₂	$y = 9,51 - 17966,01x$ $R^2 = 0,99940$
D ₃	$y = 13,35 - 21720,18x$ $R^2 = 0,99967$
D ₄	$y = 9,77 - 19205,47x$ $R^2 = 0,99951$
F ₁	$y = 3,01 - 12123,96x$ $R^2 = 0,99976$
F ₂	$y = 2,81 - 11220,60x$ $R^2 = 0,99871$
F ₃	$y = 20,84 - 23928,00x$ $R^2 = 0,99886$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,77 - 4921,67x$ $R^2 = 0,99752$
A ₃	$y = -9,50 - 2777,72x$ $R^2 = 0,99650$
A ₄	$y = -11,01 - 1705,74x$ $R^2 = 0,99474$
R ₁	$y = -5,45 - 6270,65x$ $R^2 = 0,99553$
R ₂	$y = -2,49 - 8511,51x$ $R^2 = 0,99967$
R ₃	$y = -2,05 - 9453,60x$ $R^2 = 0,99757$
D ₁	$y = 4,35 - 14051,49x$ $R^2 = 0,99646$
D ₂	$y = 7,65 - 16864,45x$ $R^2 = 0,99723$
D ₃	$y = 11,15 - 20417,39x$ $R^2 = 0,99793$
D ₄	$y = 7,80 - 18037,43x$ $R^2 = 0,99750$
F ₁	$y = 1,71 - 11353,54x$ $R^2 = 0,99815$
F ₂	$y = 1,62 - 10518,90x$ $R^2 = 0,99913$
F ₃	$y = 18,49 - 22547,99x$ $R^2 = 0,99924$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,83 - 4978,69x$ $R^2 = 0,99741$
A ₃	$y = -9,65 - 2807,57x$ $R^2 = 0,99634$
A ₄	$y = -11,06 - 1722,01x$ $R^2 = 0,99447$
R ₁	$y = -5,52 - 6341,71x$ $R^2 = 0,99484$
R ₂	$y = -2,95 - 8683,39x$ $R^2 = 0,99484$
R ₃	$y = -2,13 - 9566,76x$ $R^2 = 0,99733$
D ₁	$y = 4,24 - 14218,07x$ $R^2 = 0,99591$
D ₂	$y = 7,53 - 17068,01x$ $R^2 = 0,99686$
D ₃	$y = 11,01 - 20668,20x$ $R^2 = 0,99773$
D ₄	$y = 7,67 - 18256,58x$ $R^2 = 0,99719$
F ₁	$y = 1,62 - 11492,06x$ $R^2 = 0,99808$
F ₂	$y = 1,54 - 10655,30x$ $R^2 = 0,99996$
F ₃	$y = 18,37 - 22845,27x$ $R^2 = 0,99997$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,92 - 5079,37x$ $R^2 = 0,99974$
A ₃	$y = -9,72 - 2861,63x$ $R^2 = 0,99964$
A ₄	$y = -11,13 - 1752,76x$ $R^2 = 0,99947$
R ₁	$y = -5,60 - 6485,16x$ $R^2 = 0,99950$
R ₂	$y = -3,05 - 8871,81x$ $R^2 = 0,99981$
R ₃	$y = -2,24 - 9771,75x$ $R^2 = 0,99983$
D ₁	$y = 4,13 - 14544,17x$ $R^2 = 0,99961$
D ₂	$y = 7,40 - 17449,76x$ $R^2 = 0,99979$
D ₃	$y = 10,85 - 21117,34x$ $R^2 = 0,99986$
D ₄	$y = 7,53 - 18660,65x$ $R^2 = 0,99983$
F ₁	$y = 1,50 - 11732,59x$ $R^2 = 0,99980$
F ₂	$y = 1,37 - 10839,04x$ $R^2 = 0,99764$
F ₃	$y = 18,08 - 23251,93x$ $R^2 = 0,99794$

□ **Nitrilo 2 días**

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,58 - 4778,09x$ $R^2 = 0,99913$
A ₃	$y = -9,44 - 2704,21x$ $R^2 = 0,99881$
A ₄	$y = -10,87 - 1667,27x$ $R^2 = 0,99825$
R ₁	$y = -5,23 - 6093,95x$ $R^2 = 0,99921$
R ₂	$y = -2,62 - 8325,29x$ $R^2 = 0,99942$
R ₃	$y = -1,79 - 9166,63x$ $R^2 = 0,99942$
D ₁	$y = 4,71 - 13631,45x$ $R^2 = 0,99938$
D ₂	$y = 8,04 - 16348,07x$ $R^2 = 0,99949$
D ₃	$y = 11,59 - 19776,81x$ $R^2 = 0,99950$
D ₄	$y = 8,21 - 17480,11x$ $R^2 = 0,99951$
F ₁	$y = 2,00 - 10999,72x$ $R^2 = 0,99934$
F ₂	$y = 1,85 - 10160,42x$ $R^2 = 0,99676$
F ₃	$y = 18,86 - 21764,39x$ $R^2 = 0,99716$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,77 - 5003,43x$ $R^2 = 0,99701$
A ₃	$y = -9,61 - 2825,41x$ $R^2 = 0,99579$
A ₄	$y = -11,03 - 1736,40x$ $R^2 = 0,99368$
R ₁	$y = -5,46 - 6370,57x$ $R^2 = 0,99445$
R ₂	$y = -2,87 - 8719,76x$ $R^2 = 0,99652$
R ₃	$y = -2,04 - 9605,98x$ $R^2 = 0,99700$
D ₁	$y = 4,37 - 14271,77x$ $R^2 = 0,99560$
D ₂	$y = 7,68 - 17130,81x$ $R^2 = 0,99656$
D ₃	$y = 11,19 - 20742,59x$ $R^2 = 0,99744$
D ₄	$y = 7,83 - 18323,20x$ $R^2 = 0,99690$
F ₁	$y = 1,73 - 11537,50x$ $R^2 = 0,99777$
F ₂	$y = 1,64 - 10698,82x$ $R^2 = 0,99973$
F ₃	$y = 18,57 - 22928,28x$ $R^2 = 0,99977$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -5,34 - 6306,65x$ $R^2 = 0,99854$
A ₃	$y = -8,67 - 3680,95x$ $R^2 = 0,99812$
A ₄	$y = -10,34 - 2368,11x$ $R^2 = 0,99748$
R ₁	$y = -3,68 - 7980,14x$ $R^2 = 0,99978$
R ₂	$y = -0,57 - 10802,23x$ $R^2 = 0,99937$
R ₃	$y = 0,45 - 11866,10x$ $R^2 = 0,99920$
D ₁	$y = 7,98 - 17530,73x$ $R^2 = 0,99982$
D ₂	$y = 11,92 - 20967,07x$ $R^2 = 0,99962$
D ₃	$y = 16,23 - 25302,66x$ $R^2 = 0,99929$
D ₄	$y = 12,34 - 22398,56x$ $R^2 = 0,99951$
F ₁	$y = 4,65 - 14183,75x$ $R^2 = 0,99883$
F ₂	$y = 4,28 - 13099,82x$ $R^2 = 0,99454$
F ₃	$y = 23,89 - 27770,08x$ $R^2 = 0,99512$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -6,62 - 5366,33x$ $R^2 = 0,99978$
A ₃	$y = -9,53 - 3048,77x$ $R^2 = 0,99969$
A ₄	$y = -10,99 - 1889,99x$ $R^2 = 0,99954$
R ₁	$y = -5,24 - 6832,09x$ $R^2 = 0,99895$
R ₂	$y = -2,58 - 9327,46x$ $R^2 = 0,99959$
R ₃	$y = -1,73 - 10268,50x$ $R^2 = 0,99971$
D ₁	$y = 4,87 - 15250,53x$ $R^2 = 0,99917$
D ₂	$y = 8,27 - 18288,25x$ $R^2 = 0,99951$
D ₃	$y = 11,89 - 22123,33x$ $R^2 = 0,99975$
D ₄	$y = 8,46 - 19554,42x$ $R^2 = 0,99961$
F ₁	$y = 2,11 - 12319,00x$ $R^2 = 0,99984$
F ₂	$y = 1,95 - 11394,71x$ $R^2 = 0,99864$
F ₃	$y = 19,26 - 24375,76x$ $R^2 = 0,99880$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -8,69 - 3832,52x$ $R^2 = 0,99927$
A ₃	$y = -10,92 - 2015,71x$ $R^2 = 0,99887$
A ₄	$y = -12,04 - 1107,31x$ $R^2 = 0,99798$
R ₁	$y = -7,73 - 4987,59x$ $R^2 = 0,99995$
R ₂	$y = -5,80 - 6941,41x$ $R^2 = 0,99982$
R ₃	$y = -5,13 - 7678,05x$ $R^2 = 0,99972$
D ₁	$y = -0,07 - 11593,07x$ $R^2 = 0,99996$
D ₂	$y = 2,44 - 13971,97x$ $R^2 = 0,99992$
D ₃	$y = 4,94 - 16974,01x$ $R^2 = 0,99977$
D ₄	$y = 2,25 - 14963,14x$ $R^2 = 0,99988$
F ₁	$y = 1,99 - 9282,94x$ $R^2 = 0,99948$
F ₂	$y = 1,90 - 8541,19x$ $R^2 = 0,99581$
F ₃	$y = 11,59 - 18700,27x$ $R^2 = 0,99647$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -8,00 - 4435,27x$ $R^2 = 0,99939$
A ₃	$y = -10,47 - 2413,56x$ $R^2 = 0,99911$
A ₄	$y = -11,70 - 1402,70x$ $R^2 = 0,99857$
R ₁	$y = -6,89 - 5719,61x$ $R^2 = 0,99980$
R ₂	$y = -4,71 - 7894,19x$ $R^2 = 0,99979$
R ₃	$y = -4,04 - 8714,10x$ $R^2 = 0,99973$
D ₁	$y = 1,62 - 13069,09x$ $R^2 = 0,99985$
D ₂	$y = 4,44 - 15716,71x$ $R^2 = 0,99987$
D ₃	$y = 7,33 - 19058,08x$ $R^2 = 0,99977$
D ₄	$y = 4,38 - 16819,91x$ $R^2 = 0,99984$
F ₁	$y = -0,59 - 10500,43x$ $R^2 = 0,99955$
F ₂	$y = -0,59 - 9677,91x$ $R^2 = 0,99635$
F ₃	$y = 14,21 - 20985,69x$ $R^2 = 0,9687$

□ Neopreno 5 días

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -2,67 - 6240,14x$ $R^2 = 0,96211$
A ₃	$y = -6,69 - 3774,41x$ $R^2 = 0,95441$
A ₄	$y = -8,69 - 2541,54x$ $R^2 = 0,94421$
R ₁	$y = 6,54 - 12060,92x$ $R^2 = 0,96432$
R ₂	$y = 7,24 - 12833,52x$ $R^2 = 0,96626$
R ₃	$y = 7,31 - 13097,99x$ $R^2 = 0,96687$
D ₁	$y = 27,79 - 25278,90x$ $R^2 = 0,96740$
D ₂	$y = 28,92 - 26288,88x$ $R^2 = 0,96846$
D ₃	$y = 29,33 - 27353,03x$ $R^2 = 0,96953$
D ₄	$y = 28,06 - 26642,99x$ $R^2 = 0,96883$
F ₁	$y = 9,38 - 13637,33x$ $R^2 = 0,96805$
F ₂	$y = -8,82 - 2120,69x$ $R^2 = 0,97718$
F ₃	$y = -2,92 - 5398,44x$ $R^2 = 0,98586$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -1,84 - 8978,51x$ $R^2 = 0,99128$
A ₃	$y = -3,68 - 5595,56x$ $R^2 = 0,99002$
A ₄	$y = -6,45 - 3904,08x$ $R^2 = 0,98846$
R ₁	$y = 14,66 - 16988,35x$ $R^2 = 0,99065$
R ₂	$y = 15,82 - 18036,92x$ $R^2 = 0,99153$
R ₃	$y = 16,04 - 18395,74x$ $R^2 = 0,99180$
D ₁	$y = 44,07 - 35147,05x$ $R^2 = 0,99126$
D ₂	$y = 45,80 - 36518,10x$ $R^2 = 0,99179$
D ₃	$y = 46,83 - 37961,83x$ $R^2 = 0,99230$
D ₄	$y = 45,14 - 36998,51x$ $R^2 = 0,99197$
F ₁	$y = 18,43 - 19126,35x$ $R^2 = 0,99233$
F ₂	$y = -6,92 - 3275,20x$ $R^2 = 0,99944$
F ₃	$y = 0,90 - 7720,73x$ $R^2 = 0,99960$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -3,50 - 5993,17x$ $R^2 = 0,99912$
A ₃	$y = -7,26 - 3597,77x$ $R^2 = 0,99890$
A ₄	$y = -9,14 - 2400,07x$ $R^2 = 0,99858$
R ₁	$y = 5,15 - 11677,44x$ $R^2 = 0,99877$
R ₂	$y = 5,74 - 12413,82x$ $R^2 = 0,99906$
R ₃	$y = 5,78 - 12665,76x$ $R^2 = 0,99914$
D ₁	$y = 25,08 - 24547,89x$ $R^2 = 0,99890$
D ₂	$y = 26,07 - 25510,91x$ $R^2 = 0,99907$
D ₃	$y = 26,34 - 26524,53x$ $R^2 = 0,99922$
D ₄	$y = 25,16 - 25848,20x$ $R^2 = 0,99912$
F ₁	$y = 7,77 - 13179,35x$ $R^2 = 0,99928$
F ₂	$y = -9,33 - 1927,44x$ $R^2 = 0,99308$
F ₃	$y = -3,88 - 5047,90x$ $R^2 = 0,99586$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -4,05 - 5700,43x$ $R^2 = 0,97616$
A ₃	$y = -7,63 - 3399,83x$ $R^2 = 0,97037$
A ₄	$y = -9,42 - 2249,53x$ $R^2 = 0,96226$
R ₁	$y = 4,14 - 11138,61x$ $R^2 = 0,97747$
R ₂	$y = 4,70 - 11856,01x$ $R^2 = 0,97902$
R ₃	$y = 4,72 - 12101,55x$ $R^2 = 0,97950$
D ₁	$y = 23,08 - 23478,61x$ $R^2 = 0,97969$
D ₂	$y = 24,02 - 24416,52x$ $R^2 = 0,98054$
D ₃	$y = 24,24 - 25404,47x$ $R^2 = 0,98138$
D ₄	$y = 23,09 - 24745,27x$ $R^2 = 0,98083$
F ₁	$y = 6,69 - 12602,23x$ $R^2 = 0,98044$
F ₂	$y = -9,49 - 1841,23x$ $R^2 = 0,99012$
F ₃	$y = -4,20 - 4883,85x$ $R^2 = 0,99445$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -4,40 - 5702,05x$ $R^2 = 0,99537$
A ₃	$y = -7,63 - 3401,47x$ $R^2 = 0,99418$
A ₄	$y = -9,42 - 2251,59x$ $R^2 = 0,99249$
R ₁	$y = 4,18 - 11156,46x$ $R^2 = 0,99523$
R ₂	$y = 4,73 - 11865,65x$ $R^2 = 0,99576$
R ₃	$y = 4,74 - 12108,29x$ $R^2 = 0,99593$
D ₁	$y = 23,16 - 23511,79x$ $R^2 = 0,99572$
D ₂	$y = 24,08 - 24439,19x$ $R^2 = 0,99602$
D ₃	$y = 24,28 - 25415,47x$ $R^2 = 0,99631$
D ₄	$y = 23,14 - 24764,05x$ $R^2 = 0,99612$
F ₁	$y = 6,70 - 12602,99x$ $R^2 = 0,99623$
F ₂	$y = -9,55 - 1806,87x$ $R^2 = 0,99398$
F ₃	$y = -4,32 - 4812,61x$ $R^2 = 0,99653$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -3,84 - 6049,06x$ $R^2 = 0,98346$
A ₃	$y = -7,51 - 3619,83x$ $R^2 = 0,97950$
A ₄	$y = -9,35 - 2405,22x$ $R^2 = 0,97398$
R ₁	$y = 4,58 - 11795,62x$ $R^2 = 0,98395$
R ₂	$y = 5,16 - 12551,04x$ $R^2 = 0,98522$
R ₃	$y = 5,19 - 12809,57x$ $R^2 = 0,98562$
D ₁	$y = 24,01 - 24829,86x$ $R^2 = 0,98551$
D ₂	$y = 24,98 - 25817,54x$ $R^2 = 0,98622$
D ₃	$y = 25,24 - 26857,77x$ $R^2 = 0,98693$
D ₄	$y = 24,06 - 26163,69x$ $R^2 = 0,98646$
F ₁	$y = 7,18 - 13336,73x$ $R^2 = 0,98639$
F ₂	$y = -9,45 - 1964,74x$ $R^2 = 0,99598$
F ₃	$y = -4,05 - 5168,10x$ $R^2 = 0,99773$

□ Neopreno 8 días

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -4,72 - 4932,17x$ $R^2 = 0,96043$
A ₃	$y = -8,04 - 2906,96x$ $R^2 = 0,95002$
A ₄	$y = -9,71 - 1894,35x$ $R^2 = 0,93513$
R ₁	$y = 2,42 - 9463,83x$ $R^2 = 0,96362$
R ₂	$y = 3,12 - 10217,38x$ $R^2 = 0,96590$
R ₃	$y = 3,19 - 10476,75x$ $R^2 = 0,96661$
D ₁	$y = 19,55 - 20071,12x$ $R^2 = 0,96752$
D ₂	$y = 20,66 - 21052,20x$ $R^2 = 0,96870$
D ₃	$y = 21,08 - 22096,96x$ $R^2 = 0,96988$
D ₄	$y = 19,79 - 21399,90x$ $R^2 = 0,96910$
F ₁	$y = 5,26 - 11007,80x$ $R^2 = 0,96797$
F ₂	$y = -8,76 - 2092,10x$ $R^2 = 0,97414$
F ₃	$y = -2,81 - 5327,67x$ $R^2 = 0,98397$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -3,92 - 5587,27x$ $R^2 = 0,99977$
A ₃	$y = -7,53 - 3333,06x$ $R^2 = 0,99971$
A ₄	$y = -9,34 - 2205,96x$ $R^2 = 0,99964$
R ₁	$y = 3,91 - 10665,41x$ $R^2 = 0,99986$
R ₂	$y = 4,68 - 11487,98x$ $R^2 = 0,99986$
R ₃	$y = 4,77 - 11770,90x$ $R^2 = 0,99984$
D ₁	$y = 22,57 - 22506,18x$ $R^2 = 0,99988$
D ₂	$y = 23,78 - 23577,66x$ $R^2 = 0,99988$
D ₃	$y = 24,30 - 24717,15x$ $R^2 = 0,99986$
D ₄	$y = 22,95 - 23956,89x$ $R^2 = 0,99987$
F ₁	$y = 6,90 - 12349,89x$ $R^2 = 0,99980$
F ₂	$y = -8,49 - 2351,14x$ $R^2 = 0,98849$
F ₃	$y = -2,22 - 5877,64x$ $R^2 = 0,99249$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -8,43 - 3001,56x$ $R^2 = 0,99085$
A ₃	$y = -10,55 - 1602,24x$ $R^2 = 0,98559$
A ₄	$y = -11,61 - 902,59x$ $R^2 = 0,97444$
R ₁	$y = -3,98 - 6144,23x$ $R^2 = 0,99162$
R ₂	$y = -3,74 - 6659,41x$ $R^2 = 0,99275$
R ₃	$y = -3,83 - 6836,67x$ $R^2 = 0,99309$
D ₁	$y = 6,83 - 13484,84x$ $R^2 = 0,99309$
D ₂	$y = 7,34 - 14155,72x$ $R^2 = 0,99365$
D ₃	$y = 7,12 - 14869,72x$ $R^2 = 0,99420$
D ₄	$y = 6,27 - 14393,37x$ $R^2 = 0,99384$
F ₁	$y = -2,08 - 7199,49x$ $R^2 = 0,99373$
F ₂	$y = -10,82 - 1013,80x$ $R^2 = 0,99945$
F ₃	$y = -6,85 - 3223,48x$ $R^2 = 0,99979$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -1,96 - 2297,60x$ $R^2 = 0,98573$
A ₃	$y = -7,94 - 3130,95x$ $R^2 = 0,98194$
A ₄	$y = -9,65 - 2051,22x$ $R^2 = 0,97646$
R ₁	$y = 2,85 - 1014027x$ $R^2 = 0,98656$
R ₂	$y = 3,57 - 10935,30x$ $R^2 = 0,98756$
R ₃	$y = 3,64 - 11208,85x$ $R^2 = 0,98787$
D ₁	$y = 20,48 - 21468,51x$ $R^2 = 0,98801$
D ₂	$y = 21,62 - 22503,85x$ $R^2 = 0,98854$
D ₃	$y = 22,06 - 23605,65x$ $R^2 = 0,98906$
D ₄	$y = 20,77 - 22870,54x$ $R^2 = 0,98872$
F ₁	$y = 5,73 - 11768,78x$ $R^2 = 0,98845$
F ₂	$y = -8,75 - 2223,03x$ $R^2 = 0,98838$
F ₃	$y = -2,73 - 5634,02x$ $R^2 = 0,99266$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -0,65 - 7197,34x$ $R^2 = 0,99345$
A ₃	$y = -5,33 - 4420,86x$ $R^2 = 0,99233$
A ₄	$y = -7,66 - 3032,61x$ $R^2 = 0,99088$
R ₁	$y = 9,60 - 13463,58x$ $R^2 = 0,99522$
R ₂	$y = 10,75 - 14471,22x$ $R^2 = 0,99479$
R ₃	$y = 10,98 - 14817,75x$ $R^2 = 0,99464$
D ₁	$y = 33,88 - 28059,29x$ $R^2 = 0,99558$
D ₂	$y = 35,60 - 29372,01x$ $R^2 = 0,99531$
D ₃	$y = 36,64 - 30767,61x$ $R^2 = 0,99502$
D ₄	$y = 34,93 - 29836,47x$ $R^2 = 0,99521$
F ₁	$y = 13,37 - 15526,80x$ $R^2 = 0,99435$
F ₂	$y = -6,79 - 3186,25x$ $R^2 = 0,97182$
F ₃	$y = 1,10 - 7504,62x$ $R^2 = 0,97935$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 0,73 - 8699,60x$ $R^2 = 0,99688$
A ₃	$y = -4,41 - 5017,05x$ $R^2 = 0,99637$
A ₄	$y = -6,99 - 3475,78x$ $R^2 = 0,99574$
R ₁	$y = 12,01 - 15034,17x$ $R^2 = 0,99661$
R ₂	$y = 13,35 - 16163,55x$ $R^2 = 0,99698$
R ₃	$y = 13,64 - 16552,06x$ $R^2 = 0,99709$
D ₁	$y = 38,72 - 31216,38x$ $R^2 = 0,99686$
D ₂	$y = 40,68 - 32687,34x$ $R^2 = 0,99707$
D ₃	$y = 41,99 - 34252,16x$ $R^2 = 0,99728$
D ₄	$y = 40,11 - 33208,12x$ $R^2 = 0,99715$
F ₁	$y = 13,37 - 17147,23x$ $R^2 = 0,99728$
F ₂	$y = -5,99 - 3695,52x$ $R^2 = 0,99469$
F ₃	$y = 2,70 - 7504,62x$ $R^2 = 0,97935$

□ **Látex 20 horas**

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -2,45 - 6895,80x$ $R^2 = 0,97873$
A ₃	$y = -6,58 - 4185,10x$ $R^2 = 0,97460$
A ₄	$y = -8,65 - 2831,25x$ $R^2 = 0,96914$
R ₁	$y = 7,06 - 13313,67x$ $R^2 = 0,98370$
R ₂	$y = 7,78 - 14151,93x$ $R^2 = 0,98281$
R ₃	$y = 7,86 - 14439,17x$ $R^2 = 0,98252$
D ₁	$y = 28,97 - 27858,62x$ $R^2 = 0,98505$
D ₂	$y = 30,12 - 28955,89x$ $R^2 = 0,98447$
D ₃	$y = 30,56 - 30111,63x$ $R^2 = 0,98386$
D ₄	$y = 29,27 - 29340,47x$ $R^2 = 0,98426$
F ₁	$y = 9,94 - 15024,89x$ $R^2 = 0,98192$
F ₂	$y = -8,86 - 2326,00x$ $R^2 = 0,92005$
F ₃	$y = -2,87 - 5885,29x$ $R^2 = 0,94749$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -3,38 - 6361,31x$ $R^2 = 0,98970$
A ₃	$y = -7,20 - 3827,60x$ $R^2 = 0,98747$
A ₄	$y = -9,12 - 2560,74x$ $R^2 = 0,98442$
R ₁	$y = 5,40 - 12354,02x$ $R^2 = 0,99271$
R ₂	$y = 6,03 - 13142,34x$ $R^2 = 0,99205$
R ₃	$y = 6,08 - 13412,17x$ $R^2 = 0,99182$
D ₁	$y = 25,66 - 25947,86x$ $R^2 = 0,99336$
D ₂	$y = 26,71 - 26978,44x$ $R^2 = 0,99294$
D ₃	$y = 27,03 - 28064,19x$ $R^2 = 0,99250$
D ₄	$y = 25,81 - 27339,73x$ $R^2 = 0,99279$
F ₁	$y = 8,10 - 13962,45x$ $R^2 = 0,99137$
F ₂	$y = -9,25 - 2104,30x$ $R^2 = 0,94267$
F ₃	$y = -3,63 - 5448,44x$ $R^2 = 0,96433$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -2,77 - 7084,65x$ $R^2 = 0,99295$
A ₃	$y = -6,83 - 4291,82x$ $R^2 = 0,99153$
A ₄	$y = -8,86 - 2895,41x$ $R^2 = 0,98963$
R ₁	$y = 6,55 - 13688,26x$ $R^2 = 0,99527$
R ₂	$y = 7,26 - 14558,15x$ $R^2 = 0,99465$
R ₃	$y = 7,33 - 14855,91x$ $R^2 = 0,99445$
D ₁	$y = 28,05 - 28670,35x$ $R^2 = 0,99567$
D ₂	$y = 29,19 - 29807,54x$ $R^2 = 0,99529$
D ₃	$y = 29,61 - 31005,65x$ $R^2 = 0,99488$
D ₄	$y = 28,32 - 30206,22x$ $R^2 = 0,99515$
F ₁	$y = 9,41 - 15463,14x$ $R^2 = 0,99403$
F ₂	$y = -9,02 - 2396,44x$ $R^2 = 0,95285$
F ₃	$y = -3,10 - 6086,71x$ $R^2 = 0,96977$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -4,01 - 6318,96x$ $R^2 = 0,99570$
A ₃	$y = -7,66 - 3779,13x$ $R^2 = 0,99471$
A ₄	$y = -9,48 - 2509,21x$ $R^2 = 0,99333$
R ₁	$y = 4,34 - 12320,21x$ $R^2 = 0,99736$
R ₂	$y = 4,92 - 13113,29x$ $R^2 = 0,99690$
R ₃	$y = 4,95 - 13384,78x$ $R^2 = 0,99647$
D ₁	$y = 23,63 - 25940,96x$ $R^2 = 0,99760$
D ₂	$y = 24,60 - 26977,69x$ $R^2 = 0,99733$
D ₃	$y = 24,85 - 28070,10x$ $R^2 = 0,99702$
D ₄	$y = 23,68 - 27341,20x$ $R^2 = 0,99722$
F ₁	$y = 6,94 - 13938,46x$ $R^2 = 0,99642$
F ₂	$y = -9,56 - 2064,40x$ $R^2 = 0,95905$
F ₃	$y = -4,16 - 5429,33x$ $R^2 = 0,97548$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

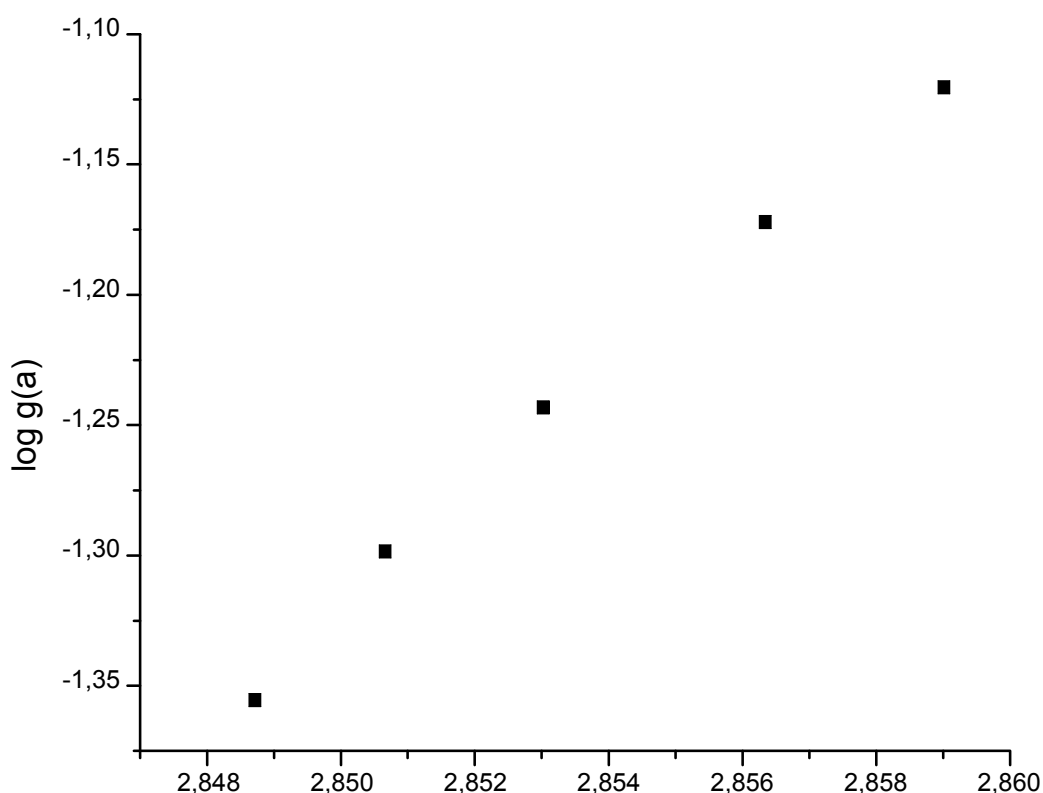
mecanismo	Látex 20 horas $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -3,76 - 6595,78x$ $R^2 = 0,99371$
A ₃	$y = -7,50 - 3957,38x$ $R^2 = 0,99230$
A ₄	$y = -9,37 - 2638,18x$ $R^2 = 0,99036$
R ₁	$y = 4,81 - 12833,24x$ $R^2 = 0,99593$
R ₂	$y = 5,42 - 13655,52x$ $R^2 = 0,99535$
R ₃	$y = 5,46 - 13936,99x$ $R^2 = 0,99515$
D ₁	$y = 24,61 - 26985,91x$ $R^2 = 0,99630$
D ₂	$y = 25,61 - 28060,85x$ $R^2 = 0,99594$
D ₃	$y = 25,90 - 29193,40x$ $R^2 = 0,99556$
D ₄	$y = 24,70 - 28437,72x$ $R^2 = 0,99581$
F ₁	$y = 7,46 - 14510,99x$ $R^2 = 0,99475$
F ₂	$y = -9,48 - 2168,95x$ $R^2 = 0,95194$
F ₃	$y = -3,97 - 5657,32x$ $R^2 = 0,97067$

Látex 20 horas	
$\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = -3,34 - 6828,21x$ $R^2 = 0,99109$
A ₃	$y = -7,22 - 4114,80x$ $R^2 = 0,98918$
A ₄	$y = -9,16 - 2758,10x$ $R^2 = 0,98659$
R ₁	$y = 5,56 - 13244,95x$ $R^2 = 0,99381$
R ₂	$y = 6,20 - 14089,65x$ $R^2 = 0,99317$
R ₃	$y = 6,26 - 14378,79x$ $R^2 = 0,99295$
D ₁	$y = 26,09 - 27801,92x$ $R^2 = 0,99435$
D ₂	$y = 27,15 - 28906,18x$ $R^2 = 0,99396$
D ₃	$y = 27,49 - 30069,57x$ $R^2 = 0,99353$
D ₄	$y = 26,26 - 29293,31x$ $R^2 = 0,99381$
F ₁	$y = 8,29 - 14968,42x$ $R^2 = 0,99252$
F ₂	$y = -9,29 - 2271,31x$ $R^2 = 0,94673$
F ₃	$y = -3,61 - 5854,63x$ $R^2 = 0,96666$

Anexo D

Ecuaciones de las regresiones lineales obtenidas por el método Van Krevelen para los distintos tipos de guantes a las diferentes velocidades de calentamiento.

Todas las graficas obtenidas por el método Van Krevelen son como la que se muestra a continuación, donde representamos $\log g(\alpha)$ frente a $\log T$



log T

Gráfica D1. *Representación de $\log g(a)$ frente a $\log T$. Método Van Krevelen*

□ **Nitrilo 20 horas**

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -21,22 + 7,43x$ $R^2 = 0,99838$
A ₃	$y = -14,14 + 4,95x$ $R^2 = 0,99838$
A ₄	$y = -10,61 + 3,71x$ $R^2 = 0,99838$
R ₁	$y = -25,86 + 8,98x$ $R^2 = 0,99653$
R ₂	$y = -33,70 + 11,66x$ $R^2 = 0,99761$
R ₃	$y = -36,72 + 12,66x$ $R^2 = 0,99790$
D ₁	$y = -51,72 + 17,97x$ $R^2 = 0,99653$
D ₂	$y = -61,19 + 21,22x$ $R^2 = 0,99722$
D ₃	$y = -73,43 + 25,33x$ $R^2 = 0,99790$
D ₄	$y = -65,67 + 22,58x$ $R^2 = 0,99748$
F ₁	$y = -42,44 + 14,86x$ $R^2 = 0,99838$
F ₂	$y = -39,28 + 13,91x$ $R^2 = 0,99989$
F ₃	$y = -78,56 + 27,81x$ $R^2 = 0,99989$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -24,96 + 8,71x$ $R^2 = 0,99989$
A ₃	$y = -16,64 + 5,81x$ $R^2 = 0,99989$
A ₄	$y = -12,48 + 4,36x$ $R^2 = 0,99989$
R ₁	$y = -30,42 + 10,55x$ $R^2 = 0,99931$
R ₂	$y = -39,59 + 13,68x$ $R^2 = 0,99971$
R ₃	$y = -43,11 + 14,86x$ $R^2 = 0,99979$
D ₁	$y = -60,85 + 21,10x$ $R^2 = 0,99931$
D ₂	$y = -71,92 + 24,92x$ $R^2 = 0,99958$
D ₃	$y = -86,22 + 29,72x$ $R^2 = 0,99979$
D ₄	$y = -77,09 + 26,50x$ $R^2 = 0,99967$
F ₁	$y = -49,93 + 17,43x$ $R^2 = 0,99989$
F ₂	$y = -46,17 + 16,27x$ $R^2 = 0,99902$
F ₃	$y = -92,35 + 32,54x$ $R^2 = 0,99902$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -26,30 + 9,15x$ $R^2 = 0,99979$
A ₃	$y = -17,53 + 6,10x$ $R^2 = 0,99979$
A ₄	$y = -13,15 + 4,58x$ $R^2 = 0,99979$
R ₁	$y = -32,04 + 11,08x$ $R^2 = 0,99911$
R ₂	$y = -41,68 + 14,37x$ $R^2 = 0,99956$
R ₃	$y = -45,39 + 15,61x$ $R^2 = 0,99966$
D ₁	$y = -64,08 + 22,16x$ $R^2 = 0,99911$
D ₂	$y = -75,75 + 26,16x$ $R^2 = 0,99941$
D ₃	$y = -90,78 + 31,21x$ $R^2 = 0,99966$
D ₄	$y = -81,15 + 27,83x$ $R^2 = 0,99952$
F ₁	$y = -52,60 + 18,31x$ $R^2 = 0,99979$
F ₂	$y = -48,68 + 17,09x$ $R^2 = 0,99909$
F ₃	$y = -97,35 + 34,19x$ $R^2 = 0,99909$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -25,26 + 8,77x$ $R^2 = 0,99910$
A ₃	$y = -16,84 + 5,85x$ $R^2 = 0,99910$
A ₄	$y = -12,63 + 4,38x$ $R^2 = 0,99910$
R ₁	$y = -30,76 + 10,61x$ $R^2 = 0,99770$
R ₂	$y = -40,04 + 13,76x$ $R^2 = 0,99853$
R ₃	$y = -43,61 + 14,95x$ $R^2 = 0,99875$
D ₁	$y = -61,52 + 21,23x$ $R^2 = 0,99770$
D ₂	$y = -72,75 + 25,06x$ $R^2 = 0,99823$
D ₃	$y = -87,22 + 29,91x$ $R^2 = 0,99875$
D ₄	$y = -77,97 + 26,66x$ $R^2 = 0,99843$
F ₁	$y = -50,52 + 17,54x$ $R^2 = 0,99910$
F ₂	$y = -46,80 + 16,41x$ $R^2 = 0,99976$
F ₃	$y = -93,61 + 32,81x$ $R^2 = 0,99976$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -24,50 + 8,49x$ $R^2 = 0,99836$
A ₃	$y = -16,33 + 5,66x$ $R^2 = 0,99836$
A ₄	$y = -12,25 + 4,24x$ $R^2 = 0,99836$
R ₁	$y = -29,82 + 10,26x$ $R^2 = 0,99645$
R ₂	$y = -38,84 + 13,31x$ $R^2 = 0,99756$
R ₃	$y = -42,30 + 14,46x$ $R^2 = 0,99786$
D ₁	$y = -59,65 + 20,52x$ $R^2 = 0,99645$
D ₂	$y = -70,55 + 24,24x$ $R^2 = 0,99716$
D ₃	$y = -84,61 + 28,93x$ $R^2 = 0,99742$
D ₄	$y = -75,62 + 25,79x$ $R^2 = 0,99742$
F ₁	$y = -48,99 + 16,97x$ $R^2 = 0,99836$
F ₂	$y = -45,42 + 15,88x$ $R^2 = 0,99996$
F ₃	$y = -90,84 + 31,77x$ $R^2 = 0,99996$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -24,50 + 8,45x$ $R^2 = 0,99986$
A ₃	$y = -16,33 + 5,64x$ $R^2 = 0,99986$
A ₄	$y = -12,25 + 4,23x$ $R^2 = 0,99986$
R ₁	$y = -29,87 + 10,24x$ $R^2 = 0,99963$
R ₂	$y = -38,87 + 13,27x$ $R^2 = 0,99985$
R ₃	$y = -42,33 + 14,42x$ $R^2 = 0,99987$
D ₁	$y = -59,75 + 20,48x$ $R^2 = 0,99963$
D ₂	$y = -70,63 + 24,17x$ $R^2 = 0,99979$
D ₃	$y = -84,65 + 28,83x$ $R^2 = 0,99987$
D ₄	$y = -75,70 + 25,71x$ $R^2 = 0,99983$
F ₁	$y = -49,00 + 16,91x$ $R^2 = 0,99986$
F ₂	$y = -45,28 + 15,78x$ $R^2 = 0,99834$
F ₃	$y = -90,56 + 31,55x$ $R^2 = 0,99834$

□ **Nitrilo 2 días**

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -24,66 + 8,62x$ $R^2 = 0,99951$
A ₃	$y = -16,44 + 5,75x$ $R^2 = 0,99951$
A ₄	$y = -12,33 + 4,31x$ $R^2 = 0,99951$
R ₁	$y = -30,07 + 10,44x$ $R^2 = 0,99945$
R ₂	$y = -39,12 + 13,53x$ $R^2 = 0,99957$
R ₃	$y = -42,59 + 14,70x$ $R^2 = 0,99957$
D ₁	$y = -60,14 + 20,88x$ $R^2 = 0,99945$
D ₂	$y = -71,08 + 24,65x$ $R^2 = 0,99955$
D ₃	$y = -85,19 + 24,40x$ $R^2 = 0,99957$
D ₄	$y = -76,18 + 26,22x$ $R^2 = 0,99957$
F ₁	$y = -49,31 + 17,24x$ $R^2 = 0,99951$
F ₂	$y = -45,56 + 16,08x$ $R^2 = 0,99766$
F ₃	$y = -91,11 + 32,16x$ $R^2 = 0,99766$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -24,63 + 8,54x$ $R^2 = 0,99811$
A ₃	$y = -16,42 + 5,69x$ $R^2 = 0,99811$
A ₄	$y = -12,31 + 4,27x$ $R^2 = 0,99811$
R ₁	$y = -29,98 + 10,32x$ $R^2 = 0,99618$
R ₂	$y = -39,04 + 13,39x$ $R^2 = 0,99730$
R ₃	$y = -42,53 + 14,55x$ $R^2 = 0,99760$
D ₁	$y = -59,96 + 20,64x$ $R^2 = 0,99618$
D ₂	$y = -70,92 + 24,38x$ $R^2 = 0,99689$
D ₃	$y = -85,06 + 29,90x$ $R^2 = 0,99760$
D ₄	$y = -76,03 + 25,94x$ $R^2 = 0,99716$
F ₁	$y = -49,26 + 17,07x$ $R^2 = 0,998111$
F ₂	$y = -45,67 + 15,98x$ $R^2 = 0,99977$
F ₃	$y = -91,34 + 31,96x$ $R^2 = 0,99977$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -29,06 + 10,03x$ $R^2 = 0,99915$
A ₃	$y = -19,37 + 6,69x$ $R^2 = 0,99915$
A ₄	$y = -14,53 + 5,02x$ $R^2 = 0,99915$
R ₁	$y = -35,43 + 12,16x$ $R^2 = 0,99988$
R ₂	$y = -46,05 + 15,76x$ $R^2 = 0,99958$
R ₃	$y = -50,12 + 17,11x$ $R^2 = 0,99945$
D ₁	$y = -70,87 + 24,33x$ $R^2 = 0,99988$
D ₂	$y = -83,72 + 28,79x$ $R^2 = 0,99972$
D ₃	$y = -100,24 + 34,23x$ $R^2 = 0,99945$
D ₄	$y = -89,61 + 30,53x$ $R^2 = 0,99963$
F ₁	$y = -58,12 + 20,06x$ $R^2 = 0,99915$
F ₂	$y = -53,69 + 37,37x$ $R^2 = 0,99584$
F ₃	$y = -107,39 + 37,37x$ $R^2 = 0,99584$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -25,43 + 8,76x$ $R^2 = 0,99985$
A ₃	$y = -16,95 + 5,84x$ $R^2 = 0,99985$
A ₄	$y = -12,71 + 4,38x$ $R^2 = 0,99985$
R ₁	$y = -30,99 + 10,61x$ $R^2 = 0,99923$
R ₂	$y = -40,32 + 13,76x$ $R^2 = 0,99965$
R ₃	$y = -43,91 + 14,94x$ $R^2 = 0,99974$
D ₁	$y = -61,98 + 21,22x$ $R^2 = 0,99923$
D ₂	$y = -73,27 + 25,05x$ $R^2 = 0,99951$
D ₃	$y = -87,81 + 29,89x$ $R^2 = 0,99974$
D ₄	$y = -78,51 + 26,65x$ $R^2 = 0,99961$
F ₁	$y = -50,86 + 17,53x$ $R^2 = 0,99985$
F ₂	$y = -47,05 + 16,37x$ $R^2 = 0,99905$
F ₃	$y = -94,10 + 32,73x$ $R^2 = 0,99905$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -19,61 + 6,74x$ $R^2 = 0,99970$
A ₃	$y = -13,07 + 4,49x$ $R^2 = 0,99970$
A ₄	$y = -9,80 + 3,37x$ $R^2 = 0,99970$
R ₁	$y = -23,96 + 8,16x$ $R^2 = 0,99996$
R ₂	$y = -31,20 + 10,58x$ $R^2 = 0,99992$
R ₃	$y = -33,99 + 11,49x$ $R^2 = 0,99986$
D ₁	$y = -47,93 + 16,33x$ $R^2 = 0,99996$
D ₂	$y = -56,67 + 19,27x$ $R^2 = 0,99996$
D ₃	$y = -67,99 + 22,98x$ $R^2 = 0,99986$
D ₄	$y = -60,84 + 20,50x$ $R^2 = 0,99993$
F ₁	$y = -39,22 + 13,48x$ $R^2 = 0,99970$
F ₂	$y = -36,12 + 12,56x$ $R^2 = 0,99726$
F ₃	$y = -72,25 + 25,12x$ $R^2 = 0,99726$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 2 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -21,68 + 7,44x$ $R^2 = 0,99972$
A ₃	$y = -14,46 + 4,96x$ $R^2 = 0,99972$
A ₄	$y = -10,84 + 3,72x$ $R^2 = 0,99972$
R ₁	$y = -26,47 + 9,02x$ $R^2 = 0,99986$
R ₂	$y = -34,45 + 11,69x$ $R^2 = 0,99988$
R ₃	$y = -37,53 + 12,69x$ $R^2 = 0,99984$
D ₁	$y = -52,95 + 18,04x$ $R^2 = 0,99986$
D ₂	$y = -62,59 + 21,28x$ $R^2 = 0,99989$
D ₃	$y = -75,06 + 25,39x$ $R^2 = 0,99984$
D ₄	$y = -67,14 + 22,64x$ $R^2 = 0,99989$
F ₁	$y = -43,37 + 14,88x$ $R^2 = 0,99972$
F ₂	$y = -39,99 + 13,88x$ $R^2 = 0,99752$
F ₃	$y = -79,99 + 27,76x$ $R^2 = 0,99752$

□ Neopreno 5 días

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -35,61 + 12,77x$ $R^2 = 0,97181$
A ₃	$y = -23,74 + 8,52x$ $R^2 = 0,97181$
A ₄	$y = -17,80 + 6,39x$ $R^2 = 0,97181$
R ₁	$y = -63,74 + 22,82x$ $R^2 = 0,96914$
R ₂	$y = -67,70 + 24,16x$ $R^2 = 0,97051$
R ₃	$y = -69,13 + 24,62x$ $R^2 = 0,97095$
D ₁	$y = -127,48 + 45,65x$ $R^2 = 0,96914$
D ₂	$y = -132,57 + 47,39x$ $R^2 = 0,97004$
D ₃	$y = -138,27 + 49,23x$ $R^2 = 0,97095$
D ₄	$y = -134,90 + 48,01x$ $R^2 = 0,97035$
F ₁	$y = -71,21 + 25,55x$ $R^2 = 0,97181$
F ₂	$y = -15,54 + 5,66x$ $R^2 = 0,98990$
F ₃	$y = -31,08 + 11,32x$ $R^2 = 0,98990$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -48,30 + 17,34x$ $R^2 = 0,99286$
A ₃	$y = -32,20 + 11,56x$ $R^2 = 0,99286$
A ₄	$y = -24,15 + 8,67x$ $R^2 = 0,99286$
R ₁	$y = -86,54 + 31,02x$ $R^2 = 0,99145$
R ₂	$y = -91,78 + 32,81x$ $R^2 = 0,99218$
R ₃	$y = -93,64 + 33,42x$ $R^2 = 0,99241$
D ₁	$y = -173,09 + 62,04x$ $R^2 = 0,99145$
D ₂	$y = -179,84 + 64,38x$ $R^2 = 0,99193$
D ₃	$y = -187,29 + 66,85x$ $R^2 = 0,99241$
D ₄	$y = -182,76 + 65,20x$ $R^2 = 0,99210$
F ₁	$y = -96,61 + 34,67x$ $R^2 = 0,99286$
F ₂	$y = -20,92 + 7,59x$ $R^2 = 0,99966$
F ₃	$y = -41,85 + 15,19x$ $R^2 = 0,99966$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -33,77 + 12,04x$ $R^2 = 0,99927$
A ₃	$y = -22,51 + 8,03x$ $R^2 = 0,99927$
A ₄	$y = -16,88 + 6,02x$ $R^2 = 0,99927$
R ₁	$y = -60,59 + 21,57x$ $R^2 = 0,99882$
R ₂	$y = -64,29 + 22,81x$ $R^2 = 0,99907$
R ₃	$y = -65,64 + 23,23x$ $R^2 = 0,99914$
D ₁	$y = -121,18 + 43,14x$ $R^2 = 0,99882$
D ₂	$y = -125,93 + 44,76x$ $R^2 = 0,99898$
D ₃	$y = -131,27 + 46,46x$ $R^2 = 0,99914$
D ₄	$y = -128,15 + 45,32x$ $R^2 = 0,99904$
F ₁	$y = -67,53 + 24,09x$ $R^2 = 0,99927$
F ₂	$y = -14,43 + 5,23x$ $R^2 = 0,99753$
F ₃	$y = -28,86 + 10,46x$ $R^2 = 0,99753$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -32,22 + 11,48x$ $R^2 = 0,98292$
A ₃	$y = -21,48 + 7,65x$ $R^2 = 0,98292$
A ₄	$y = -16,11 + 5,74x$ $R^2 = 0,98292$
R ₁	$y = -57,73 + 20,53x$ $R^2 = 0,98080$
R ₂	$y = -61,33 + 21,72x$ $R^2 = 0,98189$
R ₃	$y = -62,63 + 22,13x$ $R^2 = 0,98224$
D ₁	$y = -115,46 + 41,05x$ $R^2 = 0,98080$
D ₂	$y = -120,07 + 42,61x$ $R^2 = 0,98152$
D ₃	$y = -125,26 + 44,26x$ $R^2 = 0,98224$
D ₄	$y = -122,23 + 43,16x$ $R^2 = 0,98177$
F ₁	$y = -64,45 + 22,96x$ $R^2 = 0,98292$
F ₂	$y = -13,97 + 5,06x$ $R^2 = 0,99614$
F ₃	$y = -27,94 + 10,13x$ $R^2 = 0,99614$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -32,30 + 11,51x$ $R^2 = 0,99660$
A ₃	$y = -21,53 + 7,67x$ $R^2 = 0,99660$
A ₄	$y = -16,15 + 5,75x$ $R^2 = 0,99660$
R ₁	$y = -57,94 + 20,60x$ $R^2 = 0,99580$
R ₂	$y = -61,51 + 21,79x$ $R^2 = 0,99622$
R ₃	$y = -62,80 + 22,19x$ $R^2 = 0,99635$
D ₁	$y = -115,89 + 41,21x$ $R^2 = 0,99580$
D ₂	$y = -120,46 + 42,76x$ $R^2 = 0,99608$
D ₃	$y = -125,60 + 44,38x$ $R^2 = 0,99635$
D ₄	$y = -122,61 + 43,30x$ $R^2 = 0,99618$
F ₁	$y = -64,60 + 23,02x$ $R^2 = 0,99660$
F ₂	$y = -13,83 + 5,01x$ $R^2 = 0,99792$
F ₃	$y = -27,67 + 10,03x$ $R^2 = 0,99792$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -33,16 + 11,76x$ $R^2 = 0,98798$
A ₃	$y = -22,10 + 7,84x$ $R^2 = 0,98798$
A ₄	$y = -16,58 + 5,88x$ $R^2 = 0,98798$
R ₁	$y = -59,42 + 21,03x$ $R^2 = 0,98617$
R ₂	$y = -63,10 + 22,25x$ $R^2 = 0,98711$
R ₃	$y = -64,43 + 22,67x$ $R^2 = 0,98740$
D ₁	$y = -118,84 + 42,06x$ $R^2 = 0,98617$
D ₂	$y = -123,56 + 43,66x$ $R^2 = 0,98679$
D ₃	$y = -128,87 + 45,34x$ $R^2 = 0,98740$
D ₄	$y = -125,76 + 44,22x$ $R^2 = 0,98700$
F ₁	$y = -66,31 + 23,52x$ $R^2 = 0,98798$
F ₂	$y = -14,34 + 5,71x$ $R^2 = 0,99835$
F ₃	$y = -28,68 + 10,34x$ $R^2 = 0,99835$

□ Neopreno 8 días

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -29,55 + 10,61x$ $R^2 = 0,97253$
A ₃	$y = -19,70 + 7,08x$ $R^2 = 0,97253$
A ₄	$y = -14,77 + 5,31x$ $R^2 = 0,97253$
R ₁	$y = -51,72 + 18,53x$ $R^2 = 0,96973$
R ₂	$y = -55,62 + 19,85x$ $R^2 = 0,97118$
R ₃	$y = -57,03 + 20,30x$ $R^2 = 0,97164$
D ₁	$y = -103,43 + 37,06x$ $R^2 = 0,96973$
D ₂	$y = -108,42 + 38,78x$ $R^2 = 0,97067$
D ₃	$y = -114,07 + 40,60x$ $R^2 = 0,97164$
D ₄	$y = -110,74 + 39,38x$ $R^2 = 0,97101$
F ₁	$y = -59,10 + 21,23x$ $R^2 = 0,97253$
F ₂	$y = -15,47 + 5,65x$ $R^2 = 0,98851$
F ₃	$y = -30,94 + 11,31x$ $R^2 = 0,98851$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -32,16 + 11,51x$ $R^2 = 0,99987$
A ₃	$y = -21,44 + 7,67x$ $R^2 = 0,99987$
A ₄	$y = -16,08 + 5,75x$ $R^2 = 0,99987$
R ₁	$y = -56,44 + 20,15x$ $R^2 = 0,99987$
R ₂	$y = -60,59 + 21,55x$ $R^2 = 0,99989$
R ₃	$y = -62,09 + 22,03x$ $R^2 = 0,99989$
D ₁	$y = -112,88 + 40,29x$ $R^2 = 0,99987$
D ₂	$y = -118,19 + 42,12x$ $R^2 = 0,99989$
D ₃	$y = -124,18 + 44,06x$ $R^2 = 0,99989$
D ₄	$y = -120,62 + 42,76x$ $R^2 = 0,99989$
F ₁	$y = -64,32 + 23,01x$ $R^2 = 0,99987$
F ₂	$y = -16,51 + 6,00x$ $R^2 = 0,99510$
F ₃	$y = -33,02 + 12,01x$ $R^2 = 0,99510$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -19,76 + 7,01x$ $R^2 = 0,99485$
A ₃	$y = -13,18 + 4,67x$ $R^2 = 0,99485$
A ₄	$y = -9,88 + 3,51x$ $R^2 = 0,99485$
R ₁	$y = -34,69 + 12,26x$ $R^2 = 0,99353$
R ₂	$y = -37,35 + 13,12x$ $R^2 = 0,99422$
R ₃	$y = -38,34 + 13,42x$ $R^2 = 0,99444$
D ₁	$y = -69,37 + 24,52x$ $R^2 = 0,99353$
D ₂	$y = -72,75 + 25,65x$ $R^2 = 0,99399$
D ₃	$y = -76,68 + 26,84x$ $R^2 = 0,99444$
D ₄	$y = -74,50 + 26,04x$ $R^2 = 0,99414$
F ₁	$y = -39,53 + 14,03x$ $R^2 = 0,99485$
F ₂	$y = -10,14 + 3,69x$ $R^2 = 0,99987$
F ₃	$y = -20,28 + 7,39x$ $R^2 = 0,99987$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -30,53 + 10,90x$ $R^2 = 0,99015$
A ₃	$y = -20,35 + 7,27x$ $R^2 = 0,99015$
A ₄	$y = -15,26 + 5,45x$ $R^2 = 0,99015$
R ₁	$y = -53,50 + 19,06x$ $R^2 = 0,98883$
R ₂	$y = -57,49 + 20,40x$ $R^2 = 0,98952$
R ₃	$y = -58,93 + 20,86x$ $R^2 = 0,98974$
D ₁	$y = -107,01 + 38,13x$ $R^2 = 0,98883$
D ₂	$y = -112,11 + 39,87x$ $R^2 = 0,98928$
D ₃	$y = -117,87 + 41,72x$ $R^2 = 0,98974$
D ₄	$y = -114,46 + 40,49x$ $R^2 = 0,98944$
F ₁	$y = -61,05 + 21,80x$ $R^2 = 0,99015$
F ₂	$y = -15,81 + 5,74x$ $R^2 = 0,99515$
F ₃	$y = -31,62 + 11,49x$ $R^2 = 0,99515$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -40,82 + 14,72x$ $R^2 = 0,99532$
A ₃	$y = -27,21 + 9,81x$ $R^2 = 0,99532$
A ₄	$y = -20,41 + 7,36x$ $R^2 = 0,99532$
R ₁	$y = -71,65 + 25,29x$ $R^2 = 0,99612$
R ₂	$y = -76,83 + 27,57x$ $R^2 = 0,99573$
R ₃	$y = -78,68 + 28,18x$ $R^2 = 0,99560$
D ₁	$y = -143,30 + 51,58x$ $R^2 = 0,99612$
D ₂	$y = -149,95 + 53,90x$ $R^2 = 0,99587$
D ₃	$y = -157,36 + 56,37x$ $R^2 = 0,99560$
D ₄	$y = -152,85 + 54,72x$ $R^2 = 0,99578$
F ₁	$y = -81,63 + 29,44x$ $R^2 = 0,99532$
F ₂	$y = -20,90 + 7,63x$ $R^2 = 0,98477$
F ₃	$y = -41,80 + 15,27x$ $R^2 = 0,98477$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -44,73 + 16,11x$ $R^2 = 0,99748$
A ₃	$y = -29,82 + 10,74x$ $R^2 = 0,99748$
A ₄	$y = -22,37 + 8,05x$ $R^2 = 0,99748$
R ₁	$y = -78,40 + 28,14x$ $R^2 = 0,99691$
R ₂	$y = -84,11 + 30,15x$ $R^2 = 0,99722$
R ₃	$y = -86,14 + 30,83x$ $R^2 = 0,99731$
D ₁	$y = -156,81 + 56,37x$ $R^2 = 0,99691$
D ₂	$y = -164,14 + 58,93x$ $R^2 = 0,99712$
D ₃	$y = -172,28 + 61,66x$ $R^2 = 0,99731$
D ₄	$y = -167,29 + 59,84x$ $R^2 = 0,99719$
F ₁	$y = -89,47 + 32,22x$ $R^2 = 0,99748$
F ₂	$y = -23,17 + 8,44x$ $R^2 = 0,99701$
F ₃	$y = -46,33 + 16,88x$ $R^2 = 0,99701$

□ **Látex 20 horas**

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -37,15 + 13,19x$ $R^2 = 0,98517$
A ₃	$y = -24,77 + 8,79x$ $R^2 = 0,98517$
A ₄	$y = -18,57 + 6,60x$ $R^2 = 0,98517$
R ₁	$y = -66,59 + 23,60x$ $R^2 = 0,98691$
R ₂	$y = -70,67 + 24,97x$ $R^2 = 0,98604$
R ₃	$y = -72,14 + 25,44x$ $R^2 = 0,98575$
D ₁	$y = -133,18 + 47,21x$ $R^2 = 0,98691$
D ₂	$y = -138,42 + 48,99x$ $R^2 = 0,98635$
D ₃	$y = -144,28 + 50,87x$ $R^2 = 0,98575$
D ₄	$y = -140,80 + 49,61x$ $R^2 = 0,98615$
F ₁	$y = -74,30 + 26,38x$ $R^2 = 0,98517$
F ₂	$y = -16,03 + 5,78x$ $R^2 = 0,96416$
F ₃	$y = -32,06 + 11,56x$ $R^2 = 0,96416$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -34,59 + 12,27x$ $R^2 = 0,99319$
A ₃	$y = -23,06 + 8,18x$ $R^2 = 0,99319$
A ₄	$y = -17,30 + 6,13x$ $R^2 = 0,99319$
R ₁	$y = -61,98 + 21,94x$ $R^2 = 0,99440$
R ₂	$y = -65,82 + 23,21x$ $R^2 = 0,99380$
R ₃	$y = -67,20 + 23,65x$ $R^2 = 0,99360$
D ₁	$y = -123,97 + 43,88x$ $R^2 = 0,99440$
D ₂	$y = -128,88 + 45,54x$ $R^2 = 0,99402$
D ₃	$y = -134,40 + 47,29x$ $R^2 = 0,99360$
D ₄	$y = -131,16 + 46,12x$ $R^2 = 0,99388$
F ₁	$y = -69,19 + 24,54x$ $R^2 = 0,99319$
F ₂	$y = -14,98 + 5,40x$ $R^2 = 0,97671$
F ₃	$y = -29,97 + 10,80x$ $R^2 = 0,97671$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -36,76 + 12,96x$ $R^2 = 0,99529$
A ₃	$y = -24,50 + 8,64x$ $R^2 = 0,99529$
A ₄	$y = -18,38 + 6,48x$ $R^2 = 0,99529$
R ₁	$y = -65,84 + 23,17x$ $R^2 = 0,99637$
R ₂	$y = -69,90 + 24,51x$ $R^2 = 0,99584$
R ₃	$y = -71,36 + 24,97x$ $R^2 = 0,99566$
D ₁	$y = -131,68 + 46,33x$ $R^2 = 0,99637$
D ₂	$y = -136,90 + 48,09x$ $R^2 = 0,99603$
D ₃	$y = -142,73 + 49,95x$ $R^2 = 0,99566$
D ₄	$y = -139,27 + 48,71x$ $R^2 = 0,99590$
F ₁	$y = -73,51 + 25,91x$ $R^2 = 0,99529$
F ₂	$y = -15,95 + 5,71x$ $R^2 = 0,97983$
F ₃	$y = -31,90 + 11,42x$ $R^2 = 0,97983$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -33,31 + 11,72x$ $R^2 = 0,99730$
A ₃	$y = -22,20 + 7,81x$ $R^2 = 0,99730$
A ₄	$y = -16,65 + 5,86x$ $R^2 = 0,99730$
R ₁	$y = -59,66 + 20,95x$ $R^2 = 0,99809$
R ₂	$y = -63,37 + 22,17x$ $R^2 = 0,99771$
R ₃	$y = -64,71 + 22,59x$ $R^2 = 0,99758$
D ₁	$y = -119,31 + 41,90x$ $R^2 = 0,99809$
D ₂	$y = -124,07 + 43,50x$ $R^2 = 0,99784$
D ₃	$y = -129,42 + 45,18x$ $R^2 = 0,99758$
D ₄	$y = -126,29 + 44,06x$ $R^2 = 0,99775$
F ₁	$y = -66,62 + 23,44x$ $R^2 = 0,99730$
F ₂	$y = -14,47 + 5,18x$ $R^2 = 0,98447$
F ₃	$y = -28,94 + 10,36x$ $R^2 = 0,98447$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -34,18 + 12,00x$ $R^2 = 0,99594$
A ₃	$y = -22,78 + 8,00x$ $R^2 = 0,99594$
A ₄	$y = -17,09 + 6,00x$ $R^2 = 0,99594$
R ₁	$y = -61,22 + 21,46x$ $R^2 = 0,99696$
R ₂	$y = -65,02 + 22,71x$ $R^2 = 0,99646$
R ₃	$y = -66,39 + 23,13x$ $R^2 = 0,99629$
D ₁	$y = -122,45 + 42,92x$ $R^2 = 0,99696$
D ₂	$y = -127,31 + 44,55x$ $R^2 = 0,99664$
D ₃	$y = -132,78 + 46,27x$ $R^2 = 0,99629$
D ₄	$y = -129,57 + 45,12x$ $R^2 = 0,99652$
F ₁	$y = -68,35 + 24,00x$ $R^2 = 0,99594$
F ₂	$y = -14,82 + 5,29x$ $R^2 = 0,98110$
F ₃	$y = -29,65 + 10,58x$ $R^2 = 0,98110$

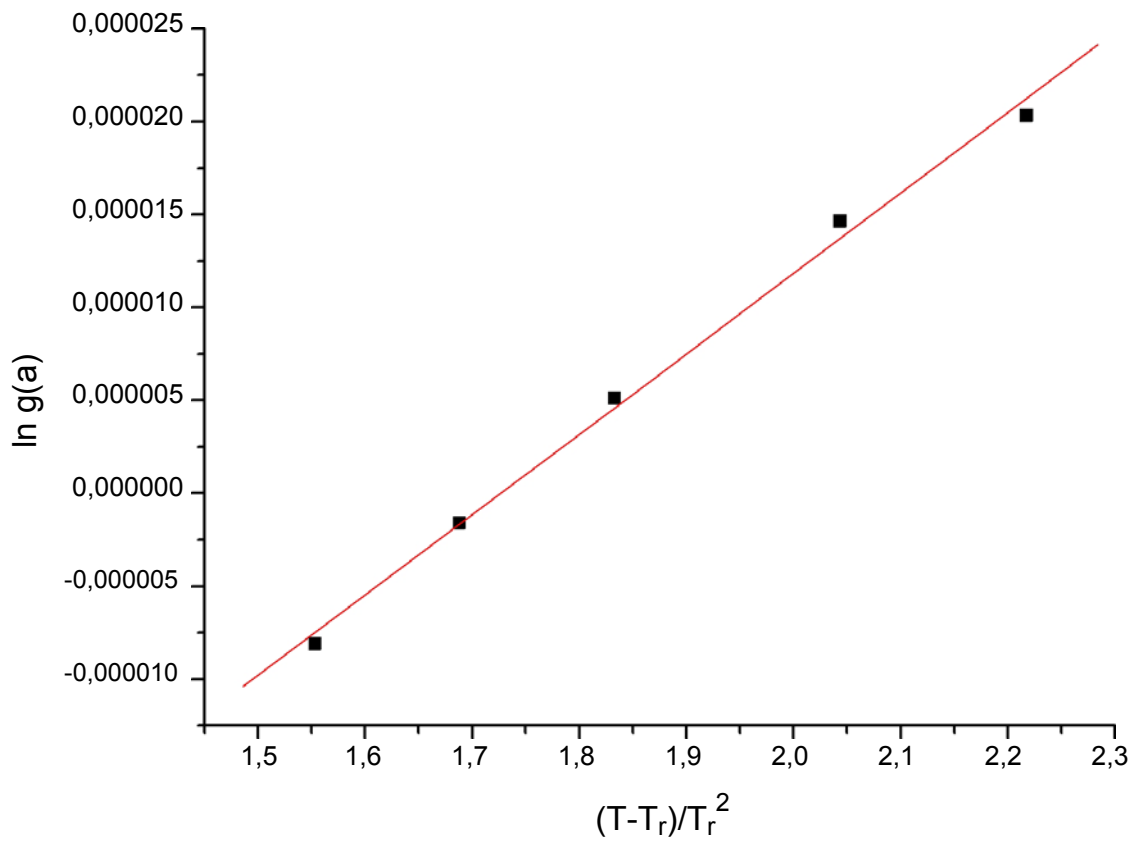
Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -35,31 + 12,41x$ $R^2 = 0,99408$
A ₃	$y = -23,54 + 8,28x$ $R^2 = 0,99408$
A ₄	$y = -17,65 + 6,21x$ $R^2 = 0,99408$
R ₁	$y = -63,25 + 22,20x$ $R^2 = 0,99523$
R ₂	$y = -67,16 + 23,49x$ $R^2 = 0,99466$
R ₃	$y = -68,57 + 23,93x$ $R^2 = 0,99447$
D ₁	$y = -126,51 + 44,40x$ $R^2 = 0,99523$
D ₂	$y = -131,52 + 46,08x$ $R^2 = 0,99486$
D ₃	$y = -137,15 + 47,86x$ $R^2 = 0,99447$
D ₄	$y = -133,83 + 46,67x$ $R^2 = 0,99473$
F ₁	$y = -70,61 + 24,83x$ $R^2 = 0,99408$
F ₂	$y = -15,30 + 5,47x$ $R^2 = 0,97811$
F ₃	$y = -30,61 + 10,93x$ $R^2 = 0,97811$

Anexo E

Ecuaciones de las regresiones lineales obtenidas por el método Horowitz-Metzger para los distintos tipos de guantes a las diferentes velocidades de calentamiento.

Todas las graficas obtenidas por el método Horowitz-Metzger son como la que se muestra a continuación (Gráfica E1), donde representamos $\ln g(\alpha)$ frente a $(T-T_r)/T_r^2$.



Grafica E1. Representación de $\ln g(\alpha)$ frente a $(T-Tr)/Tr^2$. Método Horowitz-Metzger.

□ **Nitrilo 20 horas**Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Nitrilo 20 horas $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A2	$y = 2,46 \cdot 10^{-5} + 1,93 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99820$
A3	$y = 2,46 \cdot 10^{-5} + 2,89 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99820$
A4	$y = 2,46 \cdot 10^{-5} + 3,85 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99820$
R1	$y = 9,76 \cdot 10^{-5} + 1,59 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99626$
R2	$y = 1,39 \cdot 10^{-4} + 1,22 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99820$
R3	$y = 1,67 \cdot 10^{-4} + 1,13 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99769$
D1	$y = 9,76 \cdot 10^{-5} + 7,93 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99626$
D2	$y = 1,14 \cdot 10^{-4} + 6,73 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99697$
D3	$y = 1,67 \cdot 10^{-4} + 5,64 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99769$
D4	$y = 1,97 \cdot 10^{-4} + 6,33 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99725$
F1	$y = 2,46 \cdot 10^{-5} + 9,63 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99725$
F2	$y = -7,92 \cdot 10^{-5} + 1,03 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99987$
F3	$y = -7,92 \cdot 10^{-5} + 5,16 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99987$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Nitrilo 20 horas $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A2	$y = 2,50 \cdot 10^{-5} + 1,62 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99986$
A3	$y = 2,50 \cdot 10^{-5} + 2,43 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99986$
A4	$y = 2,50 \cdot 10^{-5} + 3,24 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99986$
R1	$y = 8,75 \cdot 10^{-5} + 1,34 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99921$
R2	$y = 1,22 \cdot 10^{-4} + 1,03 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99965$
R3	$y = 1,46 \cdot 10^{-4} + 9,50 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99974$
D1	$y = 8,75 \cdot 10^{-5} + 6,68 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99921$
D2	$y = 1,46 \cdot 10^{-4} + 4,75 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99974$
D3	$y = 1,46 \cdot 10^{-4} + 4,75 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99974$
D4	$y = 1,71 \cdot 10^{-4} + 5,32 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99960$
F1	$y = 2,60 \cdot 10^{-5} + 8,10 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99986$
F2	$y = -6,11 \cdot 10^{-5} + 8,66 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99914$
F3	$y = -6,11 \cdot 10^{-5} + 4,33 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99914$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 2,30 \cdot 10^{-6} + 1,46 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99975$
A ₃	$y = 2,30 \cdot 10^{-6} + 2,19 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99975$
A ₄	$y = 2,30 \cdot 10^{-6} + 2,92 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99975$
R ₁	$y = 5,78 \cdot 10^{-5} + 1,21 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99900$
R ₂	$y = 8,92 \cdot 10^{-5} + 9,31 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99949$
R ₃	$y = 1,10 \cdot 10^{-4} + 8,57 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99960$
D ₁	$y = 5,78 \cdot 10^{-5} + 6,03 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99900$
D ₂	$y = 7,05 \cdot 10^{-5} + 5,11 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99933$
D ₃	$y = 1,10 \cdot 10^{-4} + 4,29 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99960$
D ₄	$y = 1,34 \cdot 10^{-4} + 4,81 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99944$
F ₁	$y = 2,30 \cdot 10^{-6} + 7,31 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99975$
F ₂	$y = -7,63 \cdot 10^{-5} + 7,82 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99919$
F ₃	$y = -7,63 \cdot 10^{-5} + 3,91 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99919$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 6,54 \cdot 10^{-6} + 1,51 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99898$
A ₃	$y = 6,54 \cdot 10^{-6} + 2,26 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99898$
A ₄	$y = 6,54 \cdot 10^{-6} + 3,02 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99898$
R ₁	$y = 6,38 \cdot 10^{-5} + 1,24 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99750$
R ₂	$y = 9,63 \cdot 10^{-5} + 9,61 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99838$
R ₃	$y = 1,18 \cdot 10^{-4} + 8,85 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99861$
D ₁	$y = 6,38 \cdot 10^{-5} + 6,22 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99750$
D ₂	$y = 7,69 \cdot 10^{-5} + 5,28 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99806$
D ₃	$y = 1,18 \cdot 10^{-4} + 4,43 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99861$
D ₄	$y = 1,42 \cdot 10^{-4} + 4,96 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99827$
F ₁	$y = 6,54 \cdot 10^{-6} + 7,55 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99898$
F ₂	$y = -7,48 \cdot 10^{-5} + 8,09 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99979$
F ₃	$y = -7,48 \cdot 10^{-5} + 4,04 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99979$

Velocidad de calentamiento $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$		Velocidad de calentamiento $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$	mecanismo	Nitrilo 20 horas $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 1,86 \cdot 10^{-5} + 1,56 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99819$	A ₂	$y = 1,93 \cdot 10^{-5} + 1,53 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99987$
A ₃	$y = 1,86 \cdot 10^{-5} + 2,34 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99819$	A ₃	$y = 1,93 \cdot 10^{-5} + 2,30 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99987$
A ₄	$y = 1,86 \cdot 10^{-5} + 3,12 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99819$	A ₄	$y = 1,93 \cdot 10^{-5} + 3,07 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99987$
R ₁	$y = 7,78 \cdot 10^{-5} + 1,29 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99621$	R ₁	$y = 7,76 \cdot 10^{-5} + 1,27 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99956$
R ₂	$y = 1,11 \cdot 10^{-4} + 9,94 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99736$	R ₂	$y = 1,10 \cdot 10^{-4} + 9,77 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99982$
R ₃	$y = 1,34 \cdot 10^{-4} + 9,15 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99767$	R ₃	$y = 1,33 \cdot 10^{-4} + 9,00 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99986$
D ₁	$y = 7,78 \cdot 10^{-5} + 6,43 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99621$	D ₁	$y = 7,76 \cdot 10^{-5} + 6,33 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99956$
D ₂	$y = 9,14 \cdot 10^{-5} + 5,45 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99694$	D ₂	$y = 9,08 \cdot 10^{-5} + 5,36 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99974$
D ₃	$y = 1,34 \cdot 10^{-4} + 4,58 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99767$	D ₃	$y = 1,33 \cdot 10^{-4} + 4,50 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99986$
D ₄	$y = 1,59 \cdot 10^{-4} + 5,13 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99721$	D ₄	$y = 1,57 \cdot 10^{-4} + 5,04 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99980$
F ₁	$y = 1,86 \cdot 10^{-5} + 7,81 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99819$	F ₁	$y = 1,93 \cdot 10^{-5} + 7,67 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99987$
F ₂	$y = -6,55 \cdot 10^{-5} + 8,37 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99994$	F ₂	$y = -6,32 \cdot 10^{-5} + 8,20 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99850$
F ₃	$y = -6,55 \cdot 10^{-5} + 4,18 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99994$	F ₃	$y = -6,32 \cdot 10^{-5} + 4,10 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99850$

□ **Nitrilo 2 días**Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Nitrilo 2 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 1,23 \cdot 10^{-5} + 1,62 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99953$
A ₃	$y = 1,23 \cdot 10^{-5} + 2,43 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99953$
A ₄	$y = 1,23 \cdot 10^{-5} + 3,24 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99953$
R ₁	$y = 7,39 \cdot 10^{-5} + 1,34 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99939$
R ₂	$y = 1,09 \cdot 10^{-4} + 1,03 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99956$
R ₃	$y = 1,32 \cdot 10^{-4} + 9,50 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99957$
D ₁	$y = 7,39 \cdot 10^{-5} + 6,68 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99939$
D ₂	$y = 8,79 \cdot 10^{-5} + 5,66 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99952$
D ₃	$y = 1,32 \cdot 10^{-4} + 4,75 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99957$
D ₄	$y = 1,58 \cdot 10^{-4} + 5,33 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99955$
F ₁	$y = 1,23 \cdot 10^{-5} + 8,10 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99953$
F ₂	$y = -7,47 \cdot 10^{-5} + 8,65 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99782$
F ₃	$y = -7,47 \cdot 10^{-5} + 4,33 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99782$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Nitrilo 2 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 1,95 \cdot 10^{-5} + 1,56 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99793$
A ₃	$y = 1,95 \cdot 10^{-5} + 2,34 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99793$
A ₄	$y = 1,95 \cdot 10^{-5} + 3,12 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99793$
R ₁	$y = 7,86 \cdot 10^{-5} + 1,28 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99592$
R ₂	$y = 1,12 \cdot 10^{-4} + 9,92 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99708$
R ₃	$y = 1,35 \cdot 10^{-4} + 9,13 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99739$
D ₁	$y = 7,86 \cdot 10^{-5} + 6,42 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99592$
D ₂	$y = 9,21 \cdot 10^{-5} + 5,44 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99665$
D ₃	$y = 1,35 \cdot 10^{-4} + 4,57 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99739$
D ₄	$y = 1,59 \cdot 10^{-4} + 5,12 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99693$
F ₁	$y = 1,95 \cdot 10^{-5} + 7,79 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99793$
F ₂	$y = -6,44 \cdot 10^{-5} + 8,35 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99974$
F ₃	$y = -6,44 \cdot 10^{-5} + 4,18 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99974$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Nitrilo 2 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$		Nitrilo 2 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo		mecanismo	
A ₂	$y = 3,92 \cdot 10^{-6} + 1,26 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99924$	A ₂	$y = -1,67 \cdot 10^{-6} + 1,42 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99982$
A ₃	$y = 3,92 \cdot 10^{-6} + 1,90 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99924$	A ₃	$y = -1,67 \cdot 10^{-6} + 2,13 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99982$
A ₄	$y = 3,92 \cdot 10^{-6} + 2,53 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99924$	A ₄	$y = -1,67 \cdot 10^{-6} + 2,84 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99982$
R ₁	$y = 5,20 \cdot 10^{-5} + 1,04 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99990$	R ₁	$y = 5,23 \cdot 10^{-5} + 1,17 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99912$
R ₂	$y = 7,92 \cdot 10^{-5} + 8,06 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99964$	R ₂	$y = 8,29 \cdot 10^{-5} + 9,06 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99959$
R ₃	$y = 9,75 \cdot 10^{-5} + 7,42 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99952$	R ₃	$y = 1,03 \cdot 10^{-4} + 8,34 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99969$
D ₁	$y = 5,20 \cdot 10^{-5} + 5,22 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99990$	D ₁	$y = 5,23 \cdot 10^{-5} + 5,86 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99912$
D ₂	$y = 6,30 \cdot 10^{-5} + 4,43 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99977$	D ₂	$y = 6,46 \cdot 10^{-5} + 4,97 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99943$
D ₃	$y = 9,75 \cdot 10^{-5} + 3,71 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99952$	D ₃	$y = 1,03 \cdot 10^{-4} + 4,17 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99969$
D ₄	$y = 1,18 \cdot 10^{-4} + 4,16 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99969$	D ₄	$y = 1,26 \cdot 10^{-4} + 4,67 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99954$
F ₁	$y = 3,92 \cdot 10^{-6} + 6,32 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99924$	F ₁	$y = -1,67 \cdot 10^{-6} + 7,11 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99982$
F ₂	$y = -6,39 \cdot 10^{-5} + 6,75 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99606$	F ₂	$y = -7,81 \cdot 10^{-5} + 7,60 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99916$
F ₃	$y = -6,39 \cdot 10^{-5} + 3,37 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99606$	F ₃	$y = -7,81 \cdot 10^{-5} + 3,80 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99916$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Nitrilo 2 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = -1,11 \cdot 10^{-5} + 1,78 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99978$
A ₃	$y = -1,11 \cdot 10^{-5} + 2,67 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99978$
A ₄	$y = -1,11 \cdot 10^{-5} + 3,56 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99978$
R ₁	$y = 5,65 \cdot 10^{-5} + 1,47 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99994$
R ₂	$y = 9,47 \cdot 10^{-5} + 1,13 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99995$
R ₃	$y = 1,20 \cdot 10^{-4} + 1,04 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99991$
D ₁	$y = 5,65 \cdot 10^{-5} + 7,34 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99994$
D ₂	$y = 7,19 \cdot 10^{-5} + 6,22 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99997$
D ₃	$y = 1,20 \cdot 10^{-4} + 5,22 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99991$
D ₄	$y = 1,49 \cdot 10^{-4} + 5,85 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99996$
F ₁	$y = -1,11 \cdot 10^{-5} + 8,90 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99978$
F ₂	$y = -1,07 \cdot 10^{-4} + 9,50 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99753$
F ₃	$y = -1,07 \cdot 10^{-4} + 4,75 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99753$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Nitrilo 2 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = -9,62 \cdot 10^{-6} + 1,60 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99978$
A ₃	$y = -9,62 \cdot 10^{-6} + 2,41 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99978$
A ₄	$y = -9,62 \cdot 10^{-6} + 3,21 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99978$
R ₁	$y = 5,14 \cdot 10^{-5} + 1,32 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99982$
R ₂	$y = 8,59 \cdot 10^{-5} + 1,02 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99989$
R ₃	$y = 1,09 \cdot 10^{-5} + 9,41 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99987$
D ₁	$y = 5,14 \cdot 10^{-5} + 6,62 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99982$
D ₂	$y = 6,53 \cdot 10^{-5} + 5,61 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99989$
D ₃	$y = 1,09 \cdot 10^{-4} + 4,71 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99987$
D ₄	$y = 1,35 \cdot 10^{-4} + 5,28 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99989$
F ₁	$y = -9,62 \cdot 10^{-6} + 8,02 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99978$
F ₂	$y = -9,58 \cdot 10^{-5} + 8,57 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99775$
F ₃	$y = -9,58 \cdot 10^{-5} + 4,28 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99775$

□ Neopreno 5 días

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Neopreno 5 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 1,31 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97087$
A ₃	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 1,96 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97087$
A ₄	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 2,61 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97087$
R ₁	$y = 1,36 \cdot 10^{-4} + 7,27 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96817$
R ₂	$y = 1,73 \cdot 10^{-4} + 6,89 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96956$
R ₃	$y = 1,97 \cdot 10^{-4} + 6,77 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,9700$
D ₁	$y = 1,36 \cdot 10^{-4} + 3,63 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96817$
D ₂	$y = 1,53 \cdot 10^{-4} + 3,51 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96908$
D ₃	$y = 1,97 \cdot 10^{-4} + 3,38 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,9700$
D ₄	$y = 2,03 \cdot 10^{-4} + 3,47 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96940$
F ₁	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 6,54 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,97087$
F ₂	$y = -5,17 \cdot 10^{-5} + 3,06 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98934$
F ₃	$y = -5,17 \cdot 10^{-5} + 1,53 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98934$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Neopreno 5 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 8,61 \cdot 10^{-5} + 9,84 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99251$
A ₃	$y = 8,61 \cdot 10^{-5} + 1,48 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99251$
A ₄	$y = 8,61 \cdot 10^{-5} + 1,97 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99251$
R ₁	$y = 1,01 \cdot 10^{-4} + 5,49 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99106$
R ₂	$y = 1,29 \cdot 10^{-4} + 5,19 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99181$
R ₃	$y = 1,47 \cdot 10^{-4} + 5,10 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99205$
D ₁	$y = 1,01 \cdot 10^{-4} + 2,74 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99106$
D ₂	$y = 1,14 \cdot 10^{-4} + 2,65 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99156$
D ₃	$y = 1,47 \cdot 10^{-4} + 2,55 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99205$
D ₄	$y = 1,51 \cdot 10^{-4} + 2,61 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99173$
F ₁	$y = 8,61 \cdot 10^{-5} + 4,93 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99251$
F ₂	$y = -4,00 \cdot 10^{-5} + 2,28 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99961$
F ₃	$y = -4,00 \cdot 10^{-5} + 1,14 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99961$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Neopreno 5 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 1,05 \cdot 10^{-4} + 1,39 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99911$
A ₃	$y = 1,05 \cdot 10^{-4} + 2,08 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99911$
A ₄	$y = 1,05 \cdot 10^{-4} + 2,77 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99911$
R ₁	$y = 1,26 \cdot 10^{-4} + 7,74 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99861$
R ₂	$y = 1,65 \cdot 10^{-4} + 7,32 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99888$
R ₃	$y = 1,90 \cdot 10^{-4} + 7,19 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99897$
D ₁	$y = 1,26 \cdot 10^{-4} + 3,87 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99861$
D ₂	$y = 1,44 \cdot 10^{-4} + 3,73 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99879$
D ₃	$y = 1,90 \cdot 10^{-4} + 3,59 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99897$
D ₄	$y = 1,97 \cdot 10^{-4} + 3,68 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99885$
F ₁	$y = 1,05 \cdot 10^{-4} + 6,94 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99911$
F ₂	$y = -7,20 \cdot 10^{-5} + 3,18 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99782$
F ₃	$y = -7,20 \cdot 10^{-5} + 1,59 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99782$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Neopreno 5 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 1,23 \cdot 10^{-4} + 1,43 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98215$
A ₃	$y = 1,23 \cdot 10^{-4} + 2,14 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98215$
A ₄	$y = 1,23 \cdot 10^{-4} + 2,86 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98215$
R ₁	$y = 1,45 \cdot 10^{-4} + 7,95 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,97998$
R ₂	$y = 1,86 \cdot 10^{-4} + 7,53 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98110$
R ₃	$y = 2,11 \cdot 10^{-4} + 7,40 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98146$
D ₁	$y = 1,45 \cdot 10^{-4} + 3,98 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,97998$
D ₂	$y = 1,64 \cdot 10^{-4} + 3,84 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98071$
D ₃	$y = 2,11 \cdot 10^{-4} + 3,70 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98146$
D ₄	$y = 2,18 \cdot 10^{-4} + 3,79 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98097$
F ₁	$y = 1,23 \cdot 10^{-4} + 7,15 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98215$
F ₂	$y = -5,99 \cdot 10^{-5} + 3,33 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99580$
F ₃	$y = -5,99 \cdot 10^{-5} + 1,66 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99580$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 1,14 \cdot 10^{-4} + 1,44 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99630$
A ₃	$y = 1,14 \cdot 10^{-4} + 2,17 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99630$
A ₄	$y = 1,14 \cdot 10^{-4} + 2,89 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99630$
R ₁	$y = 1,35 \cdot 10^{-4} + 8,06 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99545$
R ₂	$y = 1,77 \cdot 10^{-4} + 7,63 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99590$
R ₃	$y = 2,03 \cdot 10^{-4} + 7,49 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99604$
D ₁	$y = 1,35 \cdot 10^{-4} + 4,03 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99545$
D ₂	$y = 1,55 \cdot 10^{-4} + 3,88 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99575$
D ₃	$y = 2,03 \cdot 10^{-4} + 3,74 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99604$
D ₄	$y = 2,09 \cdot 10^{-4} + 3,84 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99858$
F ₁	$y = 1,14 \cdot 10^{-4} + 7,22 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99630$
F ₂	$y = -7,10 \cdot 10^{-5} + 3,32 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99809$
F ₃	$y = -7,10 \cdot 10^{-5} + 1,66 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99809$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 5 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 1,36 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98732$
A ₃	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 2,04 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98732$
A ₄	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 2,72 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98732$
R ₁	$y = 1,36 \cdot 10^{-4} + 7,58 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98546$
R ₂	$y = 1,75 \cdot 10^{-4} + 7,18 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98642$
R ₃	$y = 1,99 \cdot 10^{-4} + 7,06 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98673$
D ₁	$y = 1,36 \cdot 10^{-4} + 3,79 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98546$
D ₂	$y = 1,51 \cdot 10^{-4} + 3,66 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98609$
D ₃	$y = 1,99 \cdot 10^{-4} + 3,53 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98673$
D ₄	$y = 2,06 \cdot 10^{-4} + 3,61 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98631$
F ₁	$y = 1,16 \cdot 10^{-4} + 6,81 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98732$
F ₂	$y = -5,90 \cdot 10^{-5} + 3,16 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99812$
F ₃	$y = -5,90 \cdot 10^{-5} + 3,16 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99812$

□ Neopreno 8 días

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 1,13 \cdot 10^{-4} + 1,58 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97146$
A ₃	$y = 1,13 \cdot 10^{-4} + 2,37 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97146$
A ₄	$y = 1,13 \cdot 10^{-4} + 3,15 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97146$
R ₁	$y = 1,40 \cdot 10^{-4} + 8,98 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96861$
R ₂	$y = 1,84 \cdot 10^{-4} + 8,41 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,97008$
R ₃	$y = 2,12 \cdot 10^{-4} + 8,23 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,97055$
D ₁	$y = 1,40 \cdot 10^{-4} + 4,49 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96861$
D ₂	$y = 1,60 \cdot 10^{-4} + 4,30 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96957$
D ₃	$y = 2,12 \cdot 10^{-4} + 4,12 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,97055$
D ₄	$y = 2,21 \cdot 10^{-4} + 4,24 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,96991$
F ₁	$y = 1,13 \cdot 10^{-4} + 7,89 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,97146$
F ₂	$y = -7,45 \cdot 10^{-5} + 3,06 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98784$
F ₃	$y = -7,45 \cdot 10^{-5} + 1,53 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98784$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 1,18 \cdot 10^{-4} + 1,50 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99989$
A ₃	$y = 1,18 \cdot 10^{-4} + 2,26 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99989$
A ₄	$y = 1,18 \cdot 10^{-4} + 3,01 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99989$
R ₁	$y = 1,44 \cdot 10^{-4} + 8,60 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99984$
R ₂	$y = 1,86 \cdot 10^{-4} + 8,04 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99988$
R ₃	$y = 2,12 \cdot 10^{-4} + 7,96 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99989$
D ₁	$y = 1,44 \cdot 10^{-4} + 4,30 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99984$
D ₂	$y = 1,63 \cdot 10^{-4} + 4,11 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99987$
D ₃	$y = 2,12 \cdot 10^{-4} + 3,93 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99989$
D ₄	$y = 2,21 \cdot 10^{-4} + 4,05 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99988$
F ₁	$y = 1,18 \cdot 10^{-4} + 7,53 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99989$
F ₂	$y = -5,97 \cdot 10^{-5} + 7,53 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99989$
F ₃	$y = -5,97 \cdot 10^{-5} + 1,43 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99989$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
A ₂	$y = 1,72 \cdot 10^{-4}$	$+ 2,39 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99421$
A ₃	$y = 1,72 \cdot 10^{-4}$	$+ 3,59 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99421$
A ₄	$y = 1,72 \cdot 10^{-4}$	$+ 4,79 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99421$
R ₁	$y = 2,13 \cdot 10^{-4}$	$+ 1,36 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99280$
R ₂	$y = 2,80 \cdot 10^{-4}$	$+ 1,28 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99354$
R ₃	$y = 3,22 \cdot 10^{-4}$	$+ 1,28 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99377$
D ₁	$y = 2,13 \cdot 10^{-4}$	$+ 6,83 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99280$
D ₂	$y = 2,44 \cdot 10^{-4}$	$+ 6,53 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99329$
D ₃	$y = 3,22 \cdot 10^{-4}$	$+ 6,25 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99377$
D ₄	$y = 3,36 \cdot 10^{-4}$	$+ 6,44 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99345$
F ₁	$y = 1,72 \cdot 10^{-4}$	$+ 1,20 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99421$
F ₂	$y = -1,11 \cdot 10^{-5}$	$+ 4,59 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99980$
F ₃	$y = -1,11 \cdot 10^{-5}$	$+ 2,30 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99980$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
A ₂	$y = 1,06 \cdot 10^{-4}$	$+ 1,52 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98963$
A ₃	$y = 1,06 \cdot 10^{-4}$	$+ 2,28 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98963$
A ₄	$y = 1,06 \cdot 10^{-4}$	$+ 3,05 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98963$
R ₁	$y = 1,32 \cdot 10^{-4}$	$+ 8,69 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98825$
R ₂	$y = 1,75 \cdot 10^{-4}$	$+ 8,13 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98897$
R ₃	$y = 2,02 \cdot 10^{-4}$	$+ 7,95 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98920$
D ₁	$y = 1,32 \cdot 10^{-4}$	$+ 4,34 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98825$
D ₂	$y = 1,52 \cdot 10^{-4}$	$+ 4,16 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98875$
D ₃	$y = 2,02 \cdot 10^{-4}$	$+ 3,98 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98920$
D ₄	$y = 2,10 \cdot 10^{-4}$	$+ 4,10 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98889$
F ₁	$y = 1,06 \cdot 10^{-4}$	$+ 7,61 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98963$
F ₂	$y = -7,45 \cdot 10^{-5}$	$+ 2,92 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99507$
F ₃	$y = -7,45 \cdot 10^{-5}$	$+ 1,46 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99507$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -1,63 \cdot 10^{-5} + 1,06 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99556$
A ₃	$y = -1,63 \cdot 10^{-5} + 1,60 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99556$
A ₄	$y = -1,63 \cdot 10^{-5} + 2,13 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99556$
R ₁	$y = 1,94 \cdot 10^{-6} + 6,09 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99632$
R ₂	$y = 3,18 \cdot 10^{-5} + 5,69 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99595$
R ₃	$y = 5,06 \cdot 10^{-5} + 5,56 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99583$
D ₁	$y = 1,94 \cdot 10^{-6} + 3,04 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99632$
D ₂	$y = 1,57 \cdot 10^{-5} + 2,91 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99609$
D ₃	$y = 5,06 \cdot 10^{-5} + 2,78 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99583$
D ₄	$y = 5,64 \cdot 10^{-5} + 2,87 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99600$
F ₁	$y = -1,63 \cdot 10^{-5} + 5,32 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99556$
F ₂	$y = -1,42 \cdot 10^{-4} + 2,01 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98531$
F ₃	$y = -1,42 \cdot 10^{-4} + 1,00 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98531$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Neopreno 8 días $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = -1,96 \cdot 10^{-5} + 9,68 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99734$
A ₃	$y = -1,96 \cdot 10^{-5} + 1,45 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99734$
A ₄	$y = -1,96 \cdot 10^{-5} + 1,94 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99734$
R ₁	$y = 3,20 \cdot 10^{-6} + 5,53 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99673$
R ₂	$y = 2,40 \cdot 10^{-5} + 5,17 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99706$
R ₃	$y = 4,10 \cdot 10^{-5} + 5,06 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99716$
D ₁	$y = 3,20 \cdot 10^{-6} + 2,76 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99673$
D ₂	$y = 9,37 \cdot 10^{-6} + 2,64 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99695$
D ₃	$y = 4,10 \cdot 10^{-5} + 2,53 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99716$
D ₄	$y = 4,64 \cdot 10^{-5} + 2,60 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99716$
F ₁	$y = -1,96 \cdot 10^{-5} + 4,48 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99734$
F ₂	$y = -1,34 \cdot 10^{-5} + 1,85 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99716$
F ₃	$y = -1,34 \cdot 10^{-5} + 9,23 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99716$

□ **Látex 20 horas**

Velocidad de calentamiento
 $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
A ₂	$y = 3,53 \cdot 10^{-5}$	$+ 1,11 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98588$
A ₃	$y = 3,53 \cdot 10^{-5}$	$+ 1,67 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98588$
A ₄	$y = 3,53 \cdot 10^{-5}$	$+ 2,23 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98588$
R ₁	$y = 5,25 \cdot 10^{-5}$	$+ 6,25 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98757$
R ₂	$y = 8,45 \cdot 10^{-5}$	$+ 5,90 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98673$
R ₃	$y = 1,04 \cdot 10^{-4}$	$+ 5,79 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98644$
D ₁	$y = 5,25 \cdot 10^{-5}$	$+ 3,13 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98757$
D ₂	$y = 6,74 \cdot 10^{-5}$	$+ 3,01 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98702$
D ₃	$y = 1,04 \cdot 10^{-4}$	$+ 2,89 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98644$
D ₄	$y = 1,10 \cdot 10^{-4}$	$+ 2,97 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,98683$
F ₁	$y = 3,53 \cdot 10^{-5}$	$+ 5,57 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98588$
F ₂	$y = -1,05 \cdot 10^{-4}$	$+ 2,44 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,96529$
F ₃	$y = -1,05 \cdot 10^{-4}$	$+ 1,22 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,96529$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
A ₂	$y = 3,06 \cdot 10^{-5}$	$+ 1,19 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99370$
A ₃	$y = 3,06 \cdot 10^{-5}$	$+ 1,79 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99370$
A ₄	$y = 3,06 \cdot 10^{-5}$	$+ 2,39 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99370$
R ₁	$y = 4,91 \cdot 10^{-5}$	$+ 6,70 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99486$
R ₂	$y = 8,33 \cdot 10^{-5}$	$+ 6,33 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99429$
R ₃	$y = 1,05 \cdot 10^{-4}$	$+ 6,21 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99409$
D ₁	$y = 4,91 \cdot 10^{-5}$	$+ 3,35 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99486$
D ₂	$y = 6,50 \cdot 10^{-5}$	$+ 3,22 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99446$
D ₃	$y = 1,05 \cdot 10^{-4}$	$+ 3,10 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99409$
D ₄	$y = 1,10 \cdot 10^{-4}$	$+ 3,18 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99436$
F ₁	$y = 3,06 \cdot 10^{-5}$	$+ 5,98 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99370$
F ₂	$y = -1,20 \cdot 10^{-4}$	$+ 2,63 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97768$
F ₃	$y = -1,20 \cdot 10^{-4}$	$+ 1,32 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,97768$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 2,83 \cdot 10^{-5} + 1,09 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99568$
A ₃	$y = 2,83 \cdot 10^{-5} + 1,64 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99568$
A ₄	$y = 2,83 \cdot 10^{-5} + 2,19 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99568$
R ₁	$y = 4,51 \cdot 10^{-5} + 6,13 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99672$
R ₂	$y = 7,65 \cdot 10^{-5} + 5,79 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99621$
R ₃	$y = 9,60 \cdot 10^{-5} + 5,68 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99603$
D ₁	$y = 4,51 \cdot 10^{-5} + 3,03 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99672$
D ₂	$y = 5,97 \cdot 10^{-5} + 2,95 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99639$
D ₃	$y = 9,60 \cdot 10^{-5} + 2,85 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99603$
D ₄	$y = 1,01 \cdot 10^{-4} + 2,91 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99603$
F ₁	$y = 2,83 \cdot 10^{-5} + 5,47 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99568$
F ₂	$y = -1,09 \cdot 10^{-4} + 2,41 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98064$
F ₃	$y = -1,09 \cdot 10^{-4} + 1,20 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98064$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

mecanismo	Látex 20 horas $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A ₂	$y = 2,79 \cdot 10^{-5} + 1,19 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99761$
A ₃	$y = 2,79 \cdot 10^{-5} + 1,79 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99761$
A ₄	$y = 2,79 \cdot 10^{-5} + 2,39 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99761$
R ₁	$y = 4,63 \cdot 10^{-5} + 6,69 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99834$
R ₂	$y = 8,05 \cdot 10^{-5} + 6,32 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99799$
R ₃	$y = 1,02 \cdot 10^{-4} + 6,21 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99786$
D ₁	$y = 4,63 \cdot 10^{-5} + 3,34 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99834$
D ₂	$y = 6,22 \cdot 10^{-5} + 3,22 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99891$
D ₃	$y = 1,02 \cdot 10^{-4} + 3,10 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99786$
D ₄	$y = 1,08 \cdot 10^{-4} + 3,18 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99803$
F ₁	$y = 2,79 \cdot 10^{-5} + 5,97 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99761$
F ₂	$y = -1,22 \cdot 10^{-4} + 2,64 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98524$
F ₃	$y = -1,22 \cdot 10^{-4} + 1,32 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98524$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Látex 20 horas $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 4,09 \cdot 10^{-5} + 1,17 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99631$
A ₃	$y = 4,09 \cdot 10^{-5} + 1,75 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99631$
A ₄	$y = 4,09 \cdot 10^{-5} + 2,34 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99631$
R ₁	$y = 5,89 \cdot 10^{-5} + 6,55 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99728$
R ₂	$y = 9,24 \cdot 10^{-5} + 6,19 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99680$
R ₃	$y = 1,13 \cdot 10^{-4} + 6,08 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99664$
D ₁	$y = 5,89 \cdot 10^{-5} + 3,28 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99728$
D ₂	$y = 7,45 \cdot 10^{-5} + 3,15 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99697$
D ₃	$y = 1,13 \cdot 10^{-4} + 3,03 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99664$
D ₄	$y = 1,19 \cdot 10^{-4} + 3,11 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99686$
F ₁	$y = 4,09 \cdot 10^{-5} + 5,85 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99631$
F ₂	$y = -1,06 \cdot 10^{-4} + 2,57 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98191$
F ₃	$y = -1,06 \cdot 10^{-4} + 1,29 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,98191$

Velocidad de calentamiento
 $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Látex 20 horas $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
mecanismo	
A ₂	$y = 2,49 \cdot 10^{-5} + 1,11 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99451$
A ₃	$y = 2,49 \cdot 10^{-5} + 1,67 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99451$
A ₄	$y = 2,49 \cdot 10^{-5} + 2,23 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,99451$
R ₁	$y = 4,21 \cdot 10^{-5} + 6,24 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99560$
R ₂	$y = 7,40 \cdot 10^{-5} + 5,89 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99506$
R ₃	$y = 9,38 \cdot 10^{-5} + 5,78 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99488$
D ₁	$y = 4,21 \cdot 10^{-5} + 3,12 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99560$
D ₂	$y = 5,69 \cdot 10^{-5} + 3,00 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99525$
D ₃	$y = 9,38 \cdot 10^{-5} + 2,89 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99488$
D ₄	$y = 9,93 \cdot 10^{-5} + 2,96 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99513$
F ₁	$y = 2,49 \cdot 10^{-5} + 5,57 \cdot 10^{-5} x$ $R^2 = 0,99451$
F ₂	$y = -1,15 \cdot 10^{-4} + 2,45 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,9789$
F ₃	$y = -1,15 \cdot 10^{-4} + 1,22 \cdot 10^{-4} x$ $R^2 = 0,9789$

7. NORMATIVA Y LEGISLACION

- Nota Técnica de Prevención 474: *Guantes de protección. Requisitos Generales. INSHT. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España.*
- Nota Técnica de Prevención 748: *Guantes de protección contra productos químicos. INSHT. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España.*
- Nota Técnica de Prevención 180: *Guantes en la protección de las dermatosis profesionales. INSHT. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España.*
- Nota Técnica de Prevención 571: *Exposición a agentes biológicos: Equipos de protección individual. INSHT. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España.*
- UNE-EN 420 *Guantes de protección: Requisitos generales y métodos de ensayo.*
- Real Decreto 1407/1992, de 20 de noviembre, *por el que se regulan las condiciones para la comercialización y libre circulación intracomunitaria de los equipos de protección individual.*
- UNE EN 374-12004 *Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 1: Terminología y requisitos de prestaciones.*
- UNE EN 374-22004 *Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 2: Determinación de la resistencia a la penetración.*
- UNE EN 374-32004 *Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos. Parte 3: Determinación de la resistencia a la permeación de productos químicos.*
- Norma Técnica MT-11 *sobre guantes de protección frente a agresivos químicos.*
- UNE EN 455-1 *Requisitos y ensayos para determinar la ausencia de agujeros que se destina a la determinación de ausencia de agujeros.*
- UNE EN 455-2 *Requisitos y ensayos para determinar las propiedades físicas que atañe a las propiedades físicas.*
- NE EN 455-3 *Requisitos y ensayos para la evaluación biológica.*
- Norma Europea EN ISO 10993 *Requisitos y métodos de ensayo aplicables a la evaluación biológica de productos sanitarios.*
- ISO 3160/2 *Las cajas de reloj y accesorios. Parte 2: Determinación de fineza, grosor, resistencia de corrosión y adherencia.*