



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

“Envejecimiento artificial de película delgada de Polietileno de Alta Densidad
virgen por irradiación ultravioleta de lámparas de Xenón.”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADA POR:

Mario Leonardo Baquerizo Andrade

GUAYAQUIL- ECUADOR

2013

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por todas las bendiciones que me ha dado y la oportunidad de formarme como profesional.

A mis padres y a mis hermanos por el apoyo y amor brindado durante estos años, lo cual me motiva a ser mejor cada día.

Al Ing. Rodrigo Perugachi por darme la oportunidad de contribuir y formar parte del LEMAT.

Al personal del LEMAT por la oportunidad y el apoyo brindado para poder culminar esta investigación.

A mis profesores a lo largo de la carrera por los conocimientos impartidos.

Y finalmente a mis amigos que con su compañía y apoyo han permitido hacer más ligero el camino.

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos.

A mis amigos.

Y a Dios.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

MSc. Hernando Sánchez
PRESIDENTE

Ing. Rodrigo Perugachi B.
DIRECTOR DE TESIS

Ing. Jenny Venegas G.
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la Escuela Superior Politécnica del Litoral”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

Mario Leonardo Baquerizo
Andrade

RESUMEN

La presente investigación consiste en el estudio del envejecimiento artificial de películas delgadas de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) virgen por irradiación ultravioleta (UV) de lámparas de Xenón. Con ello, se busca determinar los cambios que se producen sobre las propiedades mecánicas y térmicas, así como cambios químicos y estructurales, resultantes de la degradación.

Se llevaron a cabo pruebas de caracterización sobre el material a fin de monitorear sus propiedades antes, durante y después del envejecimiento artificial. Se realizaron pruebas tales como ensayos de resistencia mecánica a la tracción, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Espectrometría de Luz Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), así como las pruebas de envejecimiento artificial, las cuales fueron llevadas a cabo en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción de la ESPOL.

Para las pruebas de envejecimiento artificial se utilizaron distintos ciclos de envejecimiento a fin de analizar el efecto de cada una de las variables como son la tasa de irradiación, rocío de agua sobre las muestras y el uso de un aditivo protector UV. Además, se determinó cuál ciclo fue más conveniente para lograr un envejecimiento artificial más rápido y con mejores resultados.

Por medio de la caracterización física y química del material se determinó que el PEAD sufre cambios en sus propiedades mecánicas como el esfuerzo máximo y su capacidad de deformación, evidenciado en una disminución de la elongación del material.

También ocurrieron cambios estructurales y químicos dentro del material, pero no se evidencian cambios significativos sobre las propiedades térmicas y la cristalinidad del material. Entre los cambios químicos y estructurales se sostienen rompimientos de cadenas, ramificaciones, oxidación y enlazamientos cruzados los cuales produjeron los cambios físicos del material, evidenciando especialmente el fenómeno de oxidación. Adicionalmente, se pudo confirmar que la tasa de irradiación es el parámetro que mas contribuye a la degradación del material, y que el uso de aditivos protectores UV permitieron retrasar la degradación del film de PEAD evitando la oxidación del material.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	II
DEDICATORIA	IV
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN	V
DECLARACIÓN EXPRESA	VI
RESUMEN	VII
ÍNDICE GENERAL	IX
ABREVIATURAS	XIII
SIMBOLOGÍA	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XVIII
ÍNDICE DE TABLAS	XXI
CAPÍTULO 1	25
INTRODUCCIÓN	25
1. INTRODUCCIÓN	26
1.1 Antecedentes y Justificación	26
1.2 Planteamiento del Problema	32
1.3 Objetivos	34
1.3.1 Objetivo General	34
1.3.2 Objetivos Específicos	34

1.4	Hipótesis.....	35
1.5	Revisión de trabajos previos	36
1.6	Metodología.....	38
CAPÍTULO 2.....		42
BASES TEÓRICAS		42
2.	Bases teóricas.....	43
2.1	Polietileno de Alta Densidad (PEAD)	43
2.1.1	Concepto de Polímero.....	43
2.1.2	Tipos de Polímeros	43
2.1.3	Concepto de polietileno	45
2.1.4	Estructura del polietileno.....	46
2.1.5	Reacción de polimerización del PEAD	46
2.1.6	Clasificación del Polietileno	48
2.1.7	Definición del Polietileno de Alta Densidad (PEAD).....	49
2.1.8	Cristalinidad del PEAD.....	50
2.2	Procesamiento de films por extrusión y soplado	52
2.3	Tipos de Procesos de Degradación de los Polímeros.....	56
2.4	Cambios en las propiedades de los polímeros por efecto de la degradación.....	57
2.5	La Radiación solar y su efecto sobre los polímeros	58

2.6	Ensayos para el efecto de la radiación solar	61
2.7	Aditivos Estabilizantes	62
2.8	Métodos físicos para la caracterización de los polímeros.....	63
2.8.1	Ensayo de Tensión	64
2.8.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	68
2.8.3	Análisis Termo gravimétrico (TGA)	71
2.8.4	Espectrometría de Luz Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	73
CAPÍTULO 3.....		79
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....		79
3.	Procedimiento Experimental.....	79
3.1	Preparación de las muestras	80
3.1.1	Película fina por Extrusión y soplado.....	80
3.1.2	Obtención de muestras a partir de los rollos elaborados.....	82
3.2	Metodología para el envejecimiento acelerado.....	83
3.2.1	Primer Estudio: Efecto de la Tasa de Irradiación	86
3.2.2	Segundo Estudio: Efecto de la presencia de agua.....	87
3.2.3	Tercer Estudio: Efecto de un estabilizador	89
3.3	Metodología y equipos para las pruebas de caracterización	90
3.3.1	Ensayos de Tensión	90

3.3.2	Ensayo DSC y TGA.....	93
3.3.3	Ensayo de espectrometría FTIR	96
	CAPÍTULO 4.....	99
	RESULTADOS ANALÍTICOS Y DISCUSIÓN	99
4.	RESULTADOS ANALÍTICOS Y DISCUSIÓN	100
4.1	Efecto sobre la cristalinidad del PEAD	100
4.2	Efecto sobre condiciones de procesamiento.....	110
4.3	Efecto sobre las propiedades mecánicas.....	115
4.4	Cambios estructurales sobre el PEAD.....	142
4.4.1	Análisis de los distintos grupos funcionales.....	143
4.4.2	Análisis de la variación del índice de carbonilos	152
	CAPÍTULO 5.....	158
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	158
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	159
5.1	Conclusiones	159
5.2	Recomendaciones	161
	BIBLIOGRAFÍA	169
	BIBLIOGRAFÍA	170

ABREVIATURAS

PEAD	Polietileno de Alta Densidad
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
FTIR	Espectrometría de Luz Infrarroja por Transformada de Fourier
LEMAT	Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales
ASEPLAS	Asociación Ecuatoriana de Plásticos
ALIPLAST	Asociación Latinoamericana de la Industria Plástica
EXA	Agencia Espacial Civil Ecuatoriana
CERA	Centro de Energías Renovables y Alternativas
ASTM	American Society for Testing and Materials
PEBD	Polietileno de Baja Densidad
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PEDM	Polietileno de Densidad Media
ATR	Reflectancia Total Atenuada
T _f	Temperatura de Fusión
T _d	Temperatura de Inicio de Degradación
V _{maxd}	Velocidad Máxima de Degradación
EM	Esfuerzo Máximo
ER	Elongación antes de la Rotura

SIMBOLOGÍA

m	metro
mm	milímetro
cm	centímetro
cm ⁻¹	1/centímetro
nm	nanómetro
µm	micrómetro
°C	Grados Celcius
W/m ²	Watts/metro*metro
N/mm ²	Newton/milímetro
Tg	Temperatura de Transición Vítrea
min	minuto
mg	miligramo
KBr	Bromuro de Potasio

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Uso de los polímeros por sector	26
Figura 2.1 Polimerización del etileno a polietileno de alta densidad	47
Figura 2.2 Representación de la cristalinidad en un polímero	51
Figura 2.3 Componentes y características de un extrusor de tornillo único, para plásticos y elastómeros.....	52
Figura 2.4 Detalle de un tornillo extrusor dentro del cilindro	54
Figura 2.5 Proceso de soplado de film tubular para alta producción.....	55
Figura 2.6 Fotooxidación del Polietileno por mecanismo de cadena de radical libre formulado por Bolland y Bateman	59
Figura 2.7 Enlace cruzado de cadenas de polímeros	60
Figura 2.8 Esquema de una curva de Esfuerzo deformación	67
Figura 2.9 Esquema de una curva de flujo de energía vs temperatura.....	69
Figura 2.10 Esquema del equipo para DSC.....	70
Figura 2.11 Esquema de una termobalanza para TGA.....	71
Figura 2.12 Espectro de TGA para nylon 6,6.....	72
Figura 2.13 Frecuencias características para los enlaces principales	74
Figura 2.14 Representación del espectro IR.....	75

Figura 2.15 Esquema de un interferómetro IR	76
Figura 3.1 Máquina Extrusora	80
Figura 3.2 Soplado del material a través del orificio del dado	81
Figura 3.3 Enrollado de la película fina	82
Figura 3.4 Cámara de envejecimiento artificial por radiación UV de LEMAT	84
Figura 3.5 Máquina universal de ensayos de tensión de LEMAT	90
Figura 3.6 Dimensiones de las muestras para los ensayos de tensión.....	93
Figura 3.7 Calorímetro Diferencial de Barrido de LEMAT.....	94
Figura 3.8 Dimensiones de las muestras para los ensayos de DSC/TGA	95
Figura 3.9 Espectrofotómetro FTIR de LEMAT	96
Figura 3.10 Dimensiones de las muestras para medir su espectro en el espectrofotómetro FTIR	98
Figura 4.1 Termograma DSC característico y su curva derivativa correspondiente respecto a la temperatura, con sus puntos identificados.....	100
Figura 4.2 Termograma TGA característico su curva derivativa correspondiente respecto a la temperatura, con sus puntos identificados	111
Figura 4.3 Curva de esfuerzo-deformación característica para el PEAD	117
Figura 4.4 Primer cambio durante la degradación del PEAD	137

Figura 4.5 Segundo cambio durante la degradación del PEAD	138
Figura 4.6 Forma de la curva a los 12 días para el ciclo 3.....	139
Figura 4.7 Forma que adquiere la curva de esfuerzo-deformación producto de la degradación para el ciclo 4	140
Figura 4.8 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 1.....	148
Figura 4.9 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 3.....	149
Figura 4.10 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 2.....	150
Figura 4.11 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 4.....	151

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1 Desarrollo de la temperatura de fusión para los distintos ciclos...	103
Gráfico 4.2 Desarrollo de la cristalinidad para los distintos ciclos acorde a las bandas de 720 y 730nm	108
Gráfico 4.3 Desarrollo de la cristalinidad para los distintos ciclos acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm	109
Gráfico 4.4 Desarrollo de la temperatura de inicio de degradación para los distintos ciclos.....	114
Gráfico 4.5 Desarrollo de la temperatura de velocidad máxima de degradación para los distintos ciclos	114
Gráfico 4.6 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 1.....	123
Gráfico 4.7 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 2.....	123
Gráfico 4.8 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 3.....	124
Gráfico 4.9 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 4.....	124

Gráfico 4.10 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 1	126
Gráfico 4.11 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 2.....	127
Gráfico 4.12 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 3.....	127
Gráfico 4.13 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 4.....	128
Gráfico 4.14 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 1.....	129
Gráfico 4.15 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 2.....	130
Gráfico 4.16 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 3.....	130
Gráfico 4.17 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 4.....	131
Gráfico 4.18 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 1	133

Gráfico 4.19 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 2	133
Gráfico 4.20 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 3	134
Gráfico 4.21 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 4	134
Gráfico 4.22 Desarrollo del índice de carbonilo para los distintos ciclos.....	155

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Temperatura de Fusión para el Ciclo 1.....	101
Tabla II. Temperatura de Fusión para el Ciclo 2.....	101
Tabla III. Temperatura de Fusión para el Ciclo 3.....	102
Tabla IV. Temperatura de Fusión para el Ciclo 4	102
Tabla V. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 1 acorde a las bandas de 720 y 730 nm.....	104
Tabla VI. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 1 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm.....	105
Tabla VII. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 2 acorde a las bandas de 720 y 730 nm.....	105
Tabla VIII. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 2 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm.....	105
Tabla IX. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 3 acorde a las bandas de 720 y 730 nm.....	106
Tabla X. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 3 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm.....	106

Tabla XI. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 4 acorde a las bandas de 720 y 730 nm.....	106
Tabla XII. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 1 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm.....	107
Tabla XIII. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 1.....	112
Tabla XIV. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 2.....	112
Tabla XV. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 3.....	113
Tabla XVI. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 4.....	113
Tabla XVII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 1.....	118
Tabla XVIII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 2.....	119
Tabla XIX. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 3.....	119

Tabla XX. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 4.....	120
Tabla XXI. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte longitudinal para el Ciclo 1	120
Tabla XXII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte longitudinal para el Ciclo 2	121
Tabla XXIII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte longitudinal para el Ciclo 3	121
Tabla XXIV. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 4.....	122
Tabla XXV. Bandas espectrales del FTIR a estudiar.....	143
Tabla XXVI. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 1	144
Tabla XXVII. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 2	145
Tabla XXVIII. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 3	146
Tabla XXIX. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 4	147

Tabla XXX. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 1	153
Tabla XXXI. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 2	153
Tabla XXXII. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 3	154
Tabla XXXIII. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 4	154

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes y Justificación

En la actualidad los polímeros forman gran parte de la vida diaria de las personas en todo el mundo. Éstos son utilizados generalmente como material para diferentes áreas como transporte, agricultura, industria de la construcción, textil, alimenticia y farmacéutica (figura 1.1). Esto se debe en gran parte a que los polímeros poseen una alta resistencia mecánica específica así como gran versatilidad, lo cual los hace ideales para estas diversas aplicaciones (1).

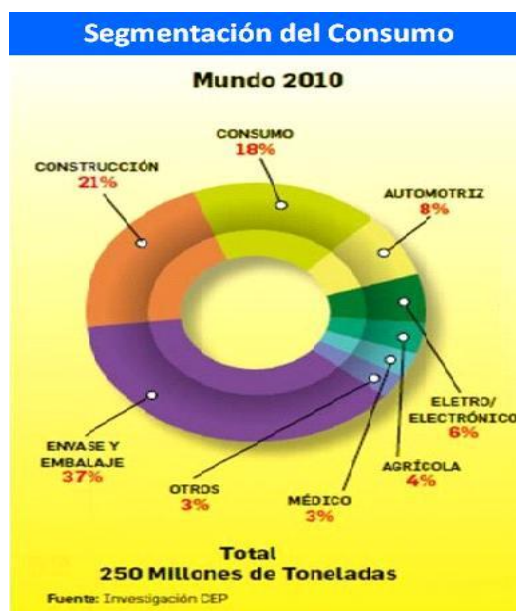


Figura 1.1 Uso de los polímeros por sector

Fuente: Asociación de industrias de la República Dominicana: Clúster de Plásticos. Investigación CEP (1)

He aquí la importancia de realizar estudios de degradación a films, ya que éste representa el 37% de los polímeros utilizados a nivel mundial. Y el Polietileno de Alta densidad (PEAD) es uno de los polímeros más utilizados dentro de este rubro.

A nivel mundial el sector de los polímeros ha ido creciendo a través de los años a medida que se han ido encontrando nuevos usos y gracias a la innovación tecnológica. Es el material de mayor crecimiento en los últimos años en comparación con otros convencionales como son la madera y diversos metales. Debido a este crecimiento los polímeros han logrado sustituir a estos otros materiales en diversas áreas ya que presentan varias ventajas sobre ellos.

De la misma manera, la industria de los polímeros ha ido creciendo en Ecuador durante los últimos años, gracias al empuje acertado de la Asociación Ecuatoriana de Plásticos (ASEPLAS) desde hace más de 25 años (2).

Datos de la ASEPLAS, señalan que en el 2010 esta industria facturó alrededor de US\$1.500 millones, un 16% más que en el 2009. Ese nivel de crecimiento, también se mantuvo durante el primer semestre del 2011 (3). Pero uno de los problemas de la industria polimérica en el país, es la carencia de la actividad petroquímica, es decir, la producción

de productos poliméricos a partir del petróleo. En Ecuador el plástico se importa como materia prima, de tal manera que la industria polimérica del país se limita al procesamiento del plástico importado para obtener productos finales tales como envases, entre otros. Este crecimiento de la industria de los polímeros y la carencia de producción en el país motiva a la investigación del mismo para permitir conocer la calidad de la materia prima y mejorar la calidad de los productos finales que se generan en nuestro país así como la optimización de productos aditivos que pudieran mejorar o alargar la vida útil de los plásticos.

Existen diferentes tipos de polímeros: naturales y sintéticos, siendo los sintéticos los de mayor uso en la producción de materiales. Dentro de los polímeros sintéticos, encontramos el Polietileno de Alta Densidad (PEAD) que es el de mayor producción. Su amplio uso comercial se debe a su bajo costo, bajo peso, muy buena resistencia al impacto, excelente resistencia térmica y química, muy buena procesabilidad y ser químicamente inerte.

A su vez uno de los problemas de este material es su acelerada degradación por efectos climáticos. Entre los factores más influyentes se encuentran la radiación solar, temperatura, lluvia y humedad relativa del ambiente, contaminación ambiental y ubicación geográfica (4,5). Uno

de los factores más importantes a tener en cuenta para la degradación del material es la tasa de irradiación. La tasa de irradiación es la cantidad de energía que recibe un cuerpo por unidad de superficie y tiempo, la cual en la vida real varía con respecto a la ubicación geográfica a la cual está expuesta. Por tal razón, la tasa de irradiación en cada una de las regiones de nuestro país va a ser diferente que para otros países y/o regiones, así mismo, la tasa de degradación de los polímeros también va a ser diferente para otros países y/o regiones. Según un informe del Departamento de Ciencias Planetarias de la Agencia Espacial Civil Ecuatoriana (EXA), Ecuador tiene el índice de radiación UV más alto en el mundo peligroso para la salud, debido a su ubicación geográfica y el desgaste de la capa de ozono (6).

Debido al gran uso que tiene el PEAD en la vida diaria es importante analizar el efecto que tiene la radiación solar sobre el mismo, ya que produce una degradación del material que puede afectar sus propiedades mecánicas, geometría, apariencia, entre otras (7). Pero no solo es importante determinar los cambios que sufre el material en sus macropropiedades sino también estudiar como es el mecanismo de degradación a nivel molecular y su relación con la exposición al medio

ambiente, de manera que nos sirva de base para posteriormente extrapolar dicho comportamiento a un envejecimiento en tiempo real.

En la industria el PEAD tiene diversos usos para los cuales el tiempo de vida útil y el color deseado serán diferentes. En varios casos se requiere que el producto a base de PEAD tenga un tiempo de vida útil mayor debido al uso que se le dé y a las condiciones que sea expuesto. Por este motivo en la industria se utilizan diversos aditivos que mezclados con el PEAD permitan proteger al material y a su vez los productos de la degradación natural a la cual se ven expuestos.

El objetivo de este trabajo de investigación fue determinar el comportamiento (el mecanismo de degradación) del polietileno de alta densidad (PEAD) simulando, a nivel de laboratorio, condiciones propias de nuestra región (en cuanto a tasa de irradiación) con la acción de la luz solar, lluvia y otras condiciones atmosféricas. Para esto se contó con datos obtenidos por parte del Centro de Energías Renovables y Alternativas (CERA) de la ESPOL desde Enero de 2008 hasta Octubre de 2011, los cuales se pueden asumir como datos propios de nuestra ciudad. También se analizó el efecto que tiene un aditivo protector UV de uso local, sobre la degradación del material expuesto al envejecimiento artificial acelerado. Así mismo, se determinó los

mecanismos de degradación para el material con aditivo protector UV. De esta manera se pudo determinar el efecto de la radiación solar en nuestra ciudad, en conjunto con otras condiciones climatológicas, sobre el polietileno de alta densidad de uso local.

El propósito de determinar el efecto de la radiación solar y otras condiciones atmosféricas sobre el PEAD (de producción local) por envejecimiento artificial, fue el de relacionar las horas de exposición artificial de manera que se establezca el correcto tipo de degradación a nivel molecular sobre la estructura del material, lo cual deriva en los cambios evidenciados en las propiedades mecánicas y térmicas del material, estimar su tiempo de vida útil y determinar las concentraciones de aditivos (en qué cantidad y proporción) en los productos elaborados a fin de contrarrestar los efectos agresivos de nuestro clima, obteniendo productos finales de mejor calidad y mayor durabilidad. Esto representaría evitar pérdidas para las compañías, así como una mayor satisfacción del cliente debida a un producto de mayor calidad, confiabilidad y duración.

De esta manera se logró obtener datos propios del PEAD que sirvan como base bibliográfica, así como determinar un protocolo con parámetros y tiempos de exposición para ensayos de envejecimiento

acelerado para el PEAD que permitan recrear condiciones reales. Se estableció una base de comparación y de estudio para posteriores investigaciones respecto al material en cuanto a envejecimiento natural, efecto de estabilizadores de luz, entre otras. De igual manera se obtuvo información sobre la calidad del material de importación, lo cual a su vez afecta la calidad de los productos finalizados del país.

Con este estudio se pretendió crear una relación más estrecha entre la Industria y Universidad, generando mayor cantidad de proyectos de investigación, en los cuales se realicen estudios sobre el comportamiento de diferentes materiales de productos plásticos de empresas asociadas a ASEPLAS.

1.2 Planteamiento del Problema

Nuestro país presenta condiciones climatológicas de mayor exposición del sol durante el día y el año, así mismo de altas temperaturas, humedades relativas y lluvias, las cuales favorecen de gran manera a la degradación de materiales, particularmente a la degradación del PEAD. La radiación solar combinada con otros factores, por sinergia podría acelerar aún mas la degradación de los plásticos, reduciendo su vida útil ya sea por pérdida de sus propiedades mecánicas o cambios en sus

propiedades físicas como la apariencia. Esto supone una disminución de la calidad de los productos utilizados, la cual debe ser tomada en cuenta.

Esto a su vez afecta a las grandes compañías del país, no solo a las procesadoras de plásticos, sino también a aquellas compañías que hacen uso de estos materiales para sus productos principales, por ejemplo envases para venta de alimentos y bebidas, entre otros. Esto se debe a que alguna degradación de su envase repercutirá en la imagen de la empresa lo cual puede derivar en la pérdida de confiabilidad y a su vez en pérdida de clientes. Esto puede verse evidenciado en envases durante su tiempo determinado en percha al romperse fácilmente o cambiar su apariencia o color. Estos problemas son vistos por el público como productos de baja calidad y puede afectar en gran manera las ventas de una determinada compañía.

A su vez contar con materiales que presenten una fácil degradación, supone un tiempo más corto de vida útil de los mismos. Esto genera un problema de contaminación con el aumento de la cantidad de residuos sólidos.

El estudio de degradación de productos plásticos generalmente es creado por los mismos fabricantes, por lo que no existe mucha

información pública, y su exigua bibliografía es evidencia de ello. Así mismo, es muy complicado encontrar parámetros de un ensayo acelerado que nos permita representar la degradación real del material a condiciones naturales en nuestra ciudad.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- Analizar los efectos y mecanismos de la degradación del PEAD con pigmento y el efecto de un aditivo protector UV de uso local sobre la misma, sometido a envejecimiento artificial acelerado simulando la acción de la luz solar, calor, humedad y la lluvia, para obtener una metodología base de envejecimiento artificial.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar el mecanismo de degradación del PEAD sin aditivo en el tiempo, al ser sometido a diferentes ciclos de envejecimiento artificial.

- Determinar el mecanismo de degradación del PEAD con un aditivo protector UV de uso local, al ser sometido a diferentes ciclos de envejecimiento artificial.
- Determinar una relación entre el mecanismo de degradación del PEAD y la reducción de sus propiedades.
- Analizar el efecto de variables como la simulación de lluvia, la tasa de irradiación y el uso de aditivo protector UV sobre la degradación del material por envejecimiento artificial.
- Determinar cual de los ciclos de envejecimiento artificial acelerado produce una mayor degradación sobre el material.

1.4 Hipótesis

- El PEAD variará sus propiedades mecánicas, físicas y químicas al ser sometido a diferentes ciclos de envejecimiento artificial acelerado.
- Existen diferencias en el mecanismo de degradación del PEAD al variar los ciclos de envejecimiento artificial.
- El uso de un aditivo estabilizante de uso local retrasará la pérdida de propiedades del PEAD.

1.5 Revisión de trabajos previos

Carrasco, Pagés, Pascual y Colom (2001) realizaron un estudio sobre la degradación artificial del polietileno de alta densidad expuesto a radiación UV en presencia de aire. Se analizaron los cambios químicos, modificaciones estructurales y cambios en la cristalinidad del material por medio de espectrometría de luz infrarroja por transformada de fourier (FTIR), así como la variación de las propiedades mecánicas del material respecto al tiempo de exposición. Los resultados mostraron una disminución de las propiedades mecánicas del material, así como rompimiento de las cadenas poliméricas, ramificaciones y oxidación en la estructura del material (8).

Ramos, Cantú y Avalos (2001), realizaron un estudio sobre las vías de desintegración solar y biológica de los plásticos. En dicho trabajo se utilizó como material de estudio polietileno de baja densidad formulado con diferentes concentraciones de almidón y un fotoactivador (benzofenona), el cual fue sometido a una cámara de envejecimiento artificial. Se analizaron las propiedades físicas de tensión-elongación, calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el objeto de detectar variaciones en puntos de fusión y/o cristalización, y grado de oxidación por espectrometría de luz infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

para ver el posible incremento en grupos funcionales específicos que indicaran la degradación del material. Los resultados mostraron una disminución de las propiedades físicas del material, así como un incremento en la banda de índice carbonilo a diferentes tiempos de envejecimiento (9).

Cadena, Quiroz, Chango y Baquero (2008), realizaron un estudio sobre la degradación del policarbonato usado para techado en la ciudad de Quito. Se estudió la degradación natural de 3 localidades in situ y la degradación artificial, mediante las técnicas de FTIR por Reflexión Total Atenuada (ATR), calorimetría y observaciones al microscopio óptico. En el estudio se evidencian cambios en la estructura molecular del material, así como una disminución de las propiedades físicas (10).

La Fundación Mapfre financió un estudio conducido por Arrieta, M., Peltzer, M., Garrigos, M., & Jimenez, A. (2009) sobre el desarrollo de un sistema de envasado activo: biopelículas de proteínas lácteas para un desarrollo sostenible. Se desarrolló un sistema de envasado activo basado en biopelículas de caseinato de sodio y de calcio con adición de un plastificante y un agente activo. Para ello, se utilizó glicerol como plastificante en distintas proporciones: 0%, 15%, 25% y 35% en peso con respecto a la proteína empleada como polímero base. Una vez

obtenidas las películas, se estudiaron sus propiedades estructurales, térmicas, mecánicas, ópticas, de barrera al oxígeno, antimicrobianas así como su biodegradación. Las biopelículas conteniendo carvacrol presentaron propiedades antimicrobianas incluso tras 21 días de almacenamiento a 25° C y 50 % de humedad relativa, mostrando excelentes propiedades de barrera al oxígeno así como una rápida degradación física en condiciones de compostaje, lo que contribuye a reducir de forma significativa el impacto medioambiental (11).

1.6 Metodología

Para la presente investigación se planteó como material de estudio una resina de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) virgen DGDC-2100 NT 7 con pigmentos en forma de película delgada. Se recibieron lotes del material procedentes de una empresa local, los cuales fueron procesados en una extrusora sopladora para elaborar la película delgada a utilizar para la investigación con diferentes formulaciones.

Se llevaron a cabo tres tipos diferentes de estudio, utilizando diferentes condiciones de exposición por tiempos determinados. Al conjunto de condiciones de exposición y su duración se lo llama un ciclo, el cual se

repite de manera consecutiva hasta completar el tiempo deseado para obtener la degradación del material.

La etapa de envejecimiento artificial acelerado se llevó a cabo en una cámara con lámparas de Xenon, Q-SUN Xenon Test Chamber Modelo Xe-3-HBS de acuerdo a la norma ASTM G155, "Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials" (12) con referencias a la norma más general ASTM G151, "Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources" (13).

Para el primer estudio se definieron condiciones de operación de temperatura y humedad relativa fija, usando la variable de tasa de irradiación para las distintas etapas de envejecimiento artificial de las muestras. Para el segundo estudio se definieron una tasa de irradiación, temperatura y humedad relativa fija, variando la presencia o no de rocío de agua sobre las muestras. Y para el tercer estudio se definieron condiciones de tasa de irradiación, temperatura y humedad relativa fijas, utilizando muestras sin aditivo y posteriormente muestras con aditivo comparando los resultados entre sí. Las condiciones de operación de los distintos ciclos se detallan de mejor manera en el capítulo 3 de procedimiento experimental.

Cada una de las etapas de envejecimiento artificial tuvo la duración de 15 días, durante los cuales se tomaron muestras cada cierto tiempo para el posterior análisis de sus propiedades y así se obtuvieron datos que evidencian un comportamiento más real para la degradación del material a lo largo del envejecimiento artificial.

Posterior a la etapa de envejecimiento artificial se sometieron las muestras a una etapa de caracterización. En esta etapa las muestras expuestas a envejecimiento artificial y aquellas sin exposición, fueron sometidas a espectrometría de luz infrarroja (FTIR) para determinar los espectros del material antes y después de los diferentes ciclos de envejecimiento artificial, para realizar una comparación y determinar el posible incremento y/o disminución en grupos funcionales específicos que involucren la degradación del material.

Finalmente, se sometieron las muestras a una etapa de análisis de sus propiedades mecánicas (tensión-elongación) aplicando la norma ASTM D882 “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting” (14), así como caracterización térmica por medio calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3417 “Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry” (15) con el objeto de detectar

variaciones en puntos de fusión y/o cristalización, y análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la presencia de volátiles absorbidos e identificar la temperatura a la que la degradación empieza. De esta manera, se logró obtener las condiciones iniciales y finales de la muestra para así determinar la variación en las mismas.

CAPÍTULO 2

BASES TEÓRICAS

2. Bases teóricas

2.1 Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

2.1.1 Concepto de Polímero

Los polímeros son grandes cadenas que resultan del proceso de la polimerización, formadas por la unión de muchas moléculas pequeñas (monómeros). El término polímero deriva de las palabras griegas poli, que significa muchos, y meros que significa parte. La mayoría de los polímeros se basan en el carbono, y por lo tanto, se consideran sustancias químicas orgánicas (16).

2.1.2 Tipos de Polímeros

Los polímeros pueden ser de tres tipos principales de acuerdo a su naturaleza u origen:

- **Polímeros naturales:** provenientes directamente del reino vegetal o animal. Ejemplos: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural, seda natural, etc.
- **Polímeros semisintéticos:** son polímeros naturales modificados químicamente como el caucho hidrogenado, halogenado o hidrohalogenado. Ejemplos: ésteres y éteres de celulosa como el nitrato de celulosa, metil celulosa, etc.

- **Polímeros sintéticos:** son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular. Ejemplos: nylon, polietileno, poliestireno, poliésteres, cloruro de polivinilo, polimetano, etc. (17,18).

A su vez los polímeros pueden dividirse en 3 tipos de acuerdo a sus propiedades frente al calor y esfuerzos:

- **Polímeros Termoplásticos:** son materiales sólidos a temperatura ambiente, pero cuando se someten a temperaturas de algunos cientos de grados se convierten en líquidos viscosos. Ésta característica permite conformarlos fácil y económicamente en productos útiles. Pueden sujetarse repetidamente a ciclos de calentamiento y enfriamiento sin que se degraden significativamente. Ejemplos: polietileno, cloruro de polivinilo, el poliestireno y el nylon.
- **Polímeros Termofijos o termorrígidos:** no toleran ciclos de calentamiento y enfriamiento como lo hacen los termoplásticos. Con el calentamiento inicial se ablandan y fluyen para ser moldeados, pero las temperaturas elevadas

producen también una reacción química que endurece el material y lo convierte en un sólido infusible. Si este polímero termofijo se recalienta, se degrada por pirolisis en lugar de ablandarse. Ejemplos: plásticos fenólicos, los epóxicos y ciertos poliésteres.

- **Elastómeros:** son polímeros que exhiben una extrema extensibilidad elástica, cuando se sujetan a esfuerzos mecánicos relativamente bajos. Algunos elastómeros pueden estirarse alargando 10 veces su longitud y luego recuperan completamente su forma original. Aunque sus propiedades son bastante diferentes a las de los termofijos, comparten una estructura molecular similar a la de éstos, pero diferente de la de los termoplásticos. Ejemplo: el más común es el hule natural, sin embargo, los hules sintéticos superan en producción al hule natural (16).

2.1.3 Concepto de polietileno

El polietileno es el polímero sintético más simple y uno de los más utilizados a nivel mundial para diferentes usos. Es un polímero de tipo termoplásticos. Es un material parcialmente cristalino y

parcialmente amorfo, de color blanquecino y translucido. Los diversos tipos de Polietileno que se encuentran en el mercado son el resultado de las diferentes condiciones de operación, llevadas a cabo en la reacción de polimerización (19).

2.1.4 Estructura del polietileno

La estructura química del Polietileno es $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Esta molécula está compuesta en su unidad estructural por dos átomos de carbono y 4 átomos de hidrógeno unidos todos por enlaces de tipo covalente. Esta unidad básica se puede repetir indefinidamente para formar el polietileno (20).

2.1.5 Reacción de polimerización del PEAD

La síntesis del polietileno es un ejemplo de la polimerización por adición. En este proceso se abren los enlaces dobles entre los átomos de carbono, en los monómeros de etileno, por acción de un catalizador iniciador. Los monómeros se vuelven altamente reactivos por sus electrones libres y capturan otros monómeros para empezar a formar cadenas reactivas. Las cadenas se propagan, capturando además otros monómeros, uno a la vez,

hasta que se producen grandes moléculas y la reacción termina. Las conexiones ocurren en ambos lados de la macromolécula en expansión dando lugar a largas cadenas de meros que se repiten. Por la forma en que se originan estas moléculas, el proceso también se conoce como polimerización en cadena. La reacción entera de polimerización toma solamente unos segundos para cualquier macromolécula dada. Sin embargo, en los procesos industriales puede tomar muchos minutos o incluso horas completa la polimerización de un lote determinado, ya que las reacciones en cadena no ocurren simultáneamente en la mezcla. La fórmula química del monómero es la misma que la del mero en el polímero, esta es una característica de este método de polimerización (16). A continuación se muestra en la figura 2.1 la reacción de polimerización del polietileno de alta densidad.

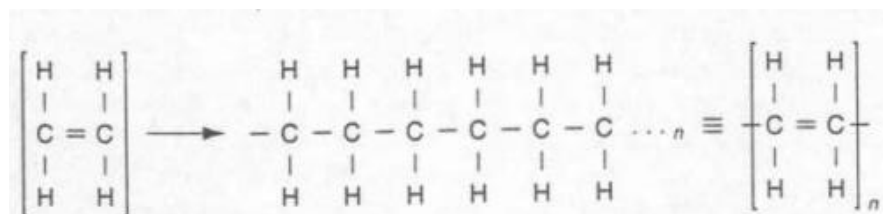


Figura 2.1 Polimerización del etileno a polietileno de alta densidad

Fuente: Groover, M. (1997). *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas* (16).

En ésta como en cualquier reacción química intervienen las variables de reacción como lo son la temperatura T, presión P y tipo de catalizador. Que de acuerdo a la variación de éstas, se obtienen los diferentes tipos de polietileno.

2.1.6 Clasificación del Polietileno

El polietileno puede ser clasificado de manera general de acuerdo a la densidad que presenta ya que esta es un buen indicativo del tipo de estructura que posee el polímero. De acuerdo a su densidad pueden ser:

- a. **Polietileno de baja densidad (PEBD):** es un polímero de cadena ramificada. Se obtiene por polimerización del etileno a altas presiones por el mecanismo de radicales libres. Es un polímero con una densidad comprendida entre $0.910 - 0.925 \text{ g/cm}^3$; es incoloro, inodoro y no tóxico.
- b. **Polietileno de alta densidad (PEAD):** El Polietileno de alta densidad, es un polímero con estructura lineal y muy pocas ramificaciones. Es un polímero con densidad comprendida entre $0.941 - 0.954 \text{ gr/cm}^3$ es incoloro, inodoro, no tóxico y resistente tanto a esfuerzos como a agentes químicos (21).

2.1.7 Definición del Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

Es un plástico incoloro, inodoro, no tóxico, fuerte y resistente a golpes y productos químicos, y su temperatura de fusión es de 130°C. El PEAD es obtenido a baja presión, es más rígido y opaco que el PEBD y cuatro veces menos permeable a los gases que éste. El PEAD es cristalino en más de un 90% y presenta un punto de fusión más elevado que el de baja densidad, lo que permite su esterilización térmica (22).

El PEAD tiene una estructura de tipo lineal con ninguna o pocas ramificaciones. Normalmente el PEAD es formado por los procesos de Ziegler-Natta, Phillips o Unipol. Estos procesos involucran presiones relativamente bajas y son catalizados por un complejo organometálico con un metal de transición. Entre las variaciones del PEAD se encuentran el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), cuya densidad está alrededor de 1000000 g/mol, y el polietileno de densidad media (PEDM), donde algunas ramificaciones son introducidas por medio de copolimerización con un 1-alqueno como el 1-buteno (23).

2.1.8 Cristalinidad del PEAD

La cristalinidad de un polímero está determinada fundamentalmente por la estructura que posee el mismo. Las regiones cristalinas en los polímeros se llaman cristalitas, las cuales se forman al colocarse las moléculas largas de forma ordenada como se muestra en la figura 2.2. Pueden existir diferentes grados de cristalinidad para los polímeros, los cuales se pueden impartir controlando la velocidad de solidificación durante el enfriamiento y la estructura de las cadenas. Los rangos de cristalinidad van desde un cristal casi completo (hasta el 95% volumétrico en el caso del polietileno) a polímeros ligeramente cristalizados pero en su mayor parte amorfos. El grado de cristalinidad también se ve afectado por ramificaciones en la estructura. De esta manera un polímero lineal puede convertirse en altamente cristalino, mientras que un polímero ramificado no puede un elevado contenido cristalino, ya que sus ramificaciones interfieren con la alineación de las cadenas en un arreglo cristalino regular (20).

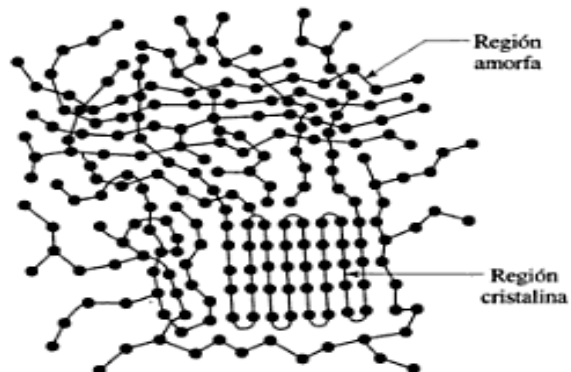


Figura 2.2 Representación de la cristalinidad en un polímero
Fuente: Kalpakjian, S. & Schmid, S. (2002). *Manufactura, ingeniería y Tecnología* (20).

Las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de los polímeros están muy influenciadas por el grado de cristalinidad. A una mayor cristalinidad, los polímeros son más rígidos, más duros, menos dúctiles, más densos, menos semejantes al hule, más resistentes a los solventes y al calor y mayores puntos de fusión. Debido a esto el PEAD que tiene un grado de cristalinidad que va de 80 a 95%, es más resistente, más rígido, más tenaz y menos dúctil que el polietileno de baja densidad, el cual tiene un grado de cristalinidad que va del 60 al 70% (20).

2.2 Procesamiento de films por extrusión y soplado

La extrusión es un proceso de compresión en el cual se fuerza a los materiales a través de un dado para generar un producto largo y continuo, cuya forma de la sección transversal depende de la forma del orificio del dado. Para los polímeros, el material se alimenta en forma de pellets a un cilindro donde es calentado y se lo hace fluir a través del orificio de un dado por medio de un tornillo giratorio (gusano) como se ilustra en la figura 2.3. Los dos componentes principales del extrusor son el cilindro y el tornillo. El dado no es un componente del extrusor sino una herramienta especial que debe fabricarse con la forma particular a fabricarse.

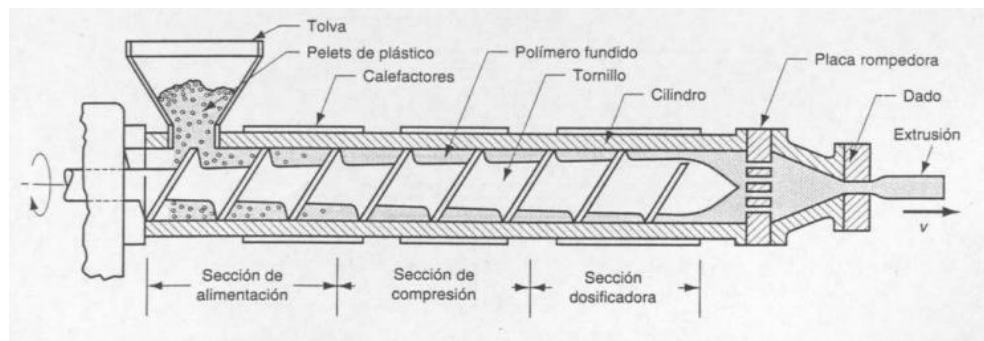


Figura 2.3 Componentes y características de un extrusor de tornillo único, para plásticos y elastómeros

Fuente: Groover, M. (1997). *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas* (16).

La tolva que contiene el material se encuentra en un extremo del cilindro y los pellets se alimentan por gravedad sobre el tornillo, el cual mueve el

material a lo largo del cilindro. Se hace uso de calentadores eléctricos para fundir los pellets sólidos, y el material fundido se transporta por medio del tornillo extrusor. El tornillo tiene varias funciones y se divide en secciones que corresponden a cada función. Las secciones y funciones son: sección de alimentación, de compresión y de dosificación. En la sección de alimentación el material se mueve desde la puerta de la tolva y se precalienta. En la sección de compresión el material adquiere una consistencia líquida (el aire atrapado entre los pellets se extrae de la fusión y el material se comprime). En la sección dosificadora se homogeniza la fusión y se desarrolla suficiente presión para bombearla a través del orificio del dado.

La operación del tornillo depende de su forma y su velocidad de rotación. La forma típica de un tornillo extrusor se detalla en la figura 2.4. El tornillo consiste en paletas o aspas espirales (roscas) con canales entre ellas, que conducen el polímero fundido. Al girar el tornillo, las paletas empujan el material hacia delante a través del canal desde la tolva hasta el dado (16).

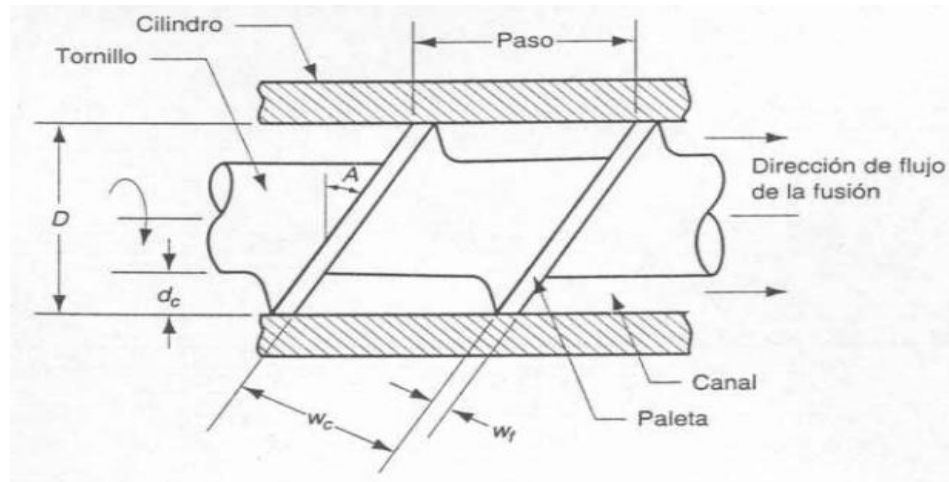


Figura 2.4 Detalle de un tornillo extrusor dentro del cilindro
 Fuente: Groover, M. (1997). *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas* (16).

El avance de los polímeros a lo largo del cilindro conduce finalmente a la zona del dado. Antes de alcanzar el dado, la fusión pasa a través de una malla la cual permite filtrar contaminantes y terrones duros de la fusión, acumular presión en la sección dosificadora y enderezar el flujo del polímero fundido para borrar su memoria del movimiento circular impuesto por el tornillo. Es importante enderezar el flujo del polímero ya que de no hacerlo el polímero podría recuperar sus giros dentro de la cámara de extrusión, tendiendo a crecer y a distorsionar la extrusión. Esta descripción es la de una máquina convencional de extrusión de tornillo simple, pero también existen los extrusores de tornillo doble (16). Para la producción de láminas y películas existen tres tipos: extrusión de lámina y película con dado de rendija, calandrado y extrusión de película

soplada, siendo esta última la cual se utilizó para preparar las muestras en este estudio. Este es un proceso ampliamente utilizado para hacer películas delgadas de polietileno para empaque. Este método combina la extrusión y el soplado para producir un tubo de película delgada como se describe en la figura 2.5. El proceso empieza con la extrusión de un tubo que se estira hacia arriba, y aún fundido, se expande por inflado de aire a través del mandril del dado. La presión de aire dentro de la burbuja tiene que ser constante para mantener uniforme el espesor de la película y el diámetro del tubo. Los rodillos de presión, que apretan el tubo antes de enfriarse, mantienen el aire dentro del tubo. El tubo plano es entonces enrollado en un carrete final (16).

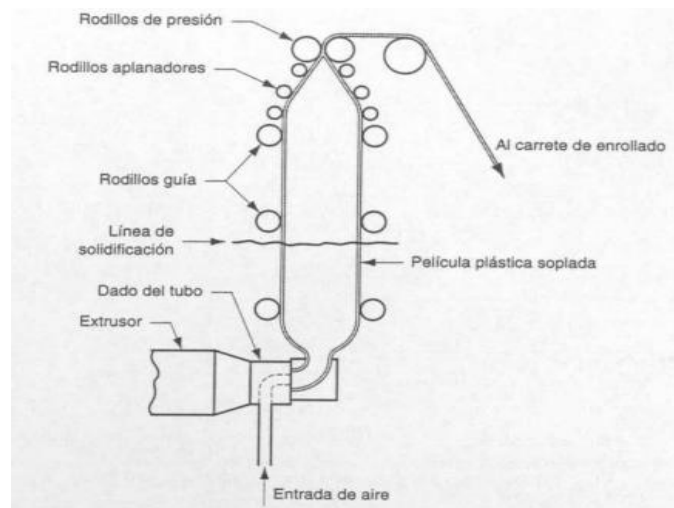


Figura 2.5 Proceso de soplado de film tubular para alta producción
 Fuente: Groover, M. (1997). *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas* (16).

2.3 Tipos de Procesos de Degradación de los Polímeros

Los materiales poliméricos están sujetos a la degradación debido a las condiciones del medio que lo rodean, siendo uno de los más dañinos la radiación solar. A continuación se detalla brevemente los tipos de degradación que pueden ocurrir en los polímeros:

- a. Térmico: estos ocurren durante el procesamiento de los polímeros o a elevadas temperaturas. Puede involucrar ya sea oxidación o degradación del material.
- b. Mecánico: estos ocurren en la aplicación de fuerza o rotura física del material. También puede darse rompimiento de cadenas.
- c. Ultrasónico: la aplicación de sonido a ciertas frecuencias puede inducir las partículas de los polímeros a vibrar y romperse.
- d. Hidrolítico: Este ocurre en polímeros que contienen grupos funcionales que son sensibles a los efectos del agua, especialmente aquellos que tienen una alta recuperación de la humedad. Aquí la des-esterificación y la formación de ácidos y del glicol original son los principales productos.

- e. Químico: Se da por el ataque de químicos o gases corrosivos, como el ozono, sobre las funcionalidades estructurales básicas de los polímeros causando rompimiento de cadenas y oxidación.
- f. Biológico: es solo para algunos polímeros específicos que contienen grupos funcionales que son atacados por microorganismos.
- g. Radiación: Bajo exposición de luz solar o radiación de alta energía, el polímero o partículas adheridas al polímero absorben la radiación y producen reacciones resultando en la reducción de propiedades. En el caso de radiación de alta energía las cadenas del polímero se rompen directamente (4,5).

2.4 Cambios en las propiedades de los polímeros por efecto de la degradación

Los cambios que ocurren en un polímero durante la degradación se manifiestan en diversas maneras dependiendo del tipo de degradación. Los cambios en las propiedades se pueden dividir en físicos y químicos, lo cual depende del polímero, su forma física y paquete de aditivos como son estabilizadores de luz y pigmentos. A continuación se mencionan algunas de las propiedades que varían, según el tipo:

- a. Físico: disminución de peso molecular, resistencia a la tracción, resistencia al impacto, elongación en la rotura, pérdida de brillo (pinturas), erosión de la superficie.
- b. Químico: cambio en la estructura química, formación de grupos funcionales por ejemplo insaturación, hidroxilo, carbonilo e hidroperóxidos, pueden ser la causa de falla eléctrica.

El polietileno produce un amplio rango de hidrocarburo volátil en la degradación con poca o nula formación de monómeros. Transferencia de cadena intramolecular es el mecanismo principal con la presencia de algunas interacciones intermoleculares (4,5).

2.5 La Radiación solar y su efecto sobre los polímeros

Del 100% de la radiación solar incidente alrededor del 4.6 % corresponde a la radiación UV, la cual es la causante de la mayor parte del daño por degradación en el material polimérico. El sol emite radiaciones ultravioletas en las bandas UVA, UVB y UVC. El espectro de la radiación solar ultravioleta se encuentra entre los 280 y los 400 nanómetros, sin embargo la parte más agresiva es la UVB, cuyas longitudes de onda son las más cortas y están comprendidas entre los 280 y los 315 nanómetros (24).

Un fenómeno bastante conocido es el envejecimiento del polietileno que sufre una pérdida de la flexibilidad con el tiempo. Esta pérdida de flexibilidad se produce debido a la fotooxidación del polietileno dando lugar a enlaces cruzados en las cadenas del polímero. Los enlaces cruzados se forman por efecto de los átomos de oxígeno (o por el azufre si está presente) bajo la acción catalítica de la luz del sol. La figura 2.6 el mecanismo para la oxidación térmica de hidrocarburos formulada por Bolland y Bateman, el cual se asume como el proceso fundamental de la fotooxidación de poliolefinas (25).

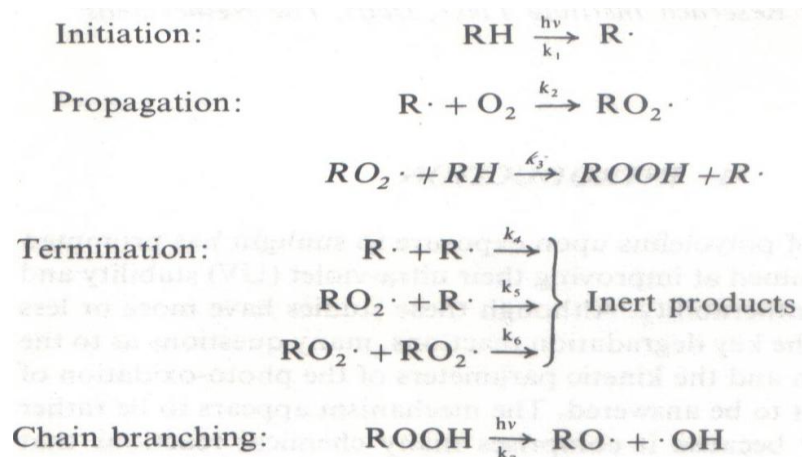


Figura 2.6 Fotooxidación del Polietileno por mecanismo de cadena de radical libre formulado por Bolland y Bateman

Fuente: Allen, N. (1983). *Degradation and Stabilization of Polyolefins* (25).

Estos procesos primarios son seguidos por procesos secundarios produciendo compuestos que contienen grupos hidroxilo, carbonilos y

vinilos. La figura 2.7 muestra como un átomo de oxígeno puede unir dos cadenas de polímeros para formar un enlace cruzado (26).

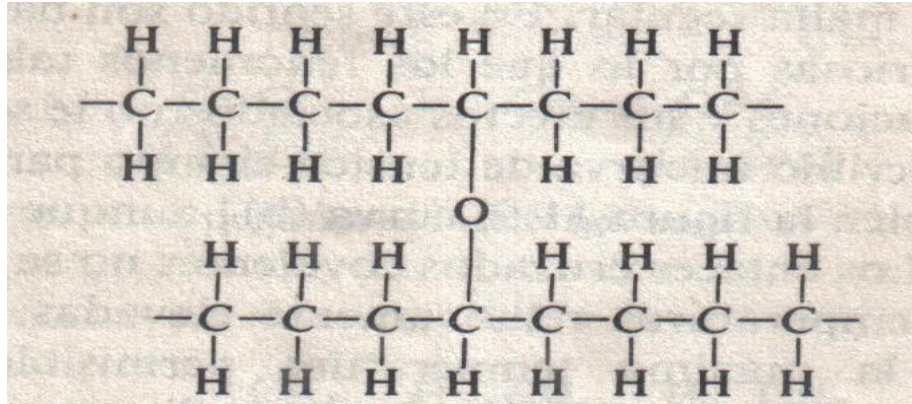


Figura 2.7 Enlace cruzado de cadenas de polímeros
Fuente: Anderson, J., Leaver, K., Alexander, J., y Rawlings, R. (1978). *Ciencia de los Materiales* (26).

La irradiación es la intensidad de la radiación luminosa, es decir, la cantidad de energía sobre una determinada superficie la cual normalmente se mide en W/m^2 . Este valor es mayor para los países a lo largo de la región ecuatorial, los cuales se encuentran más cerca del sol y por lo tanto reciben mayor cantidad de energía (27). Para medir la radiación solar directa se usa un instrumento llamado Pirheliómetro, la medición se expresa en unidades de W/m^2 , siendo necesario que esté constantemente orientado hacia el sol. Para su funcionamiento debe estar conectado a una unidad de control auxiliar para poder determinar mediante cálculo la potencia que es recibida desde el sol. Este instrumento es el que permite tomar y recolectar los datos de la

radiación solar al CERA de la ESPOL, los cuales se utilizan para determinar la tasa de irradiación para nuestra ciudad.

Los principales efectos visibles de la degradación son un aspecto calcáreo y un cambio de color en la superficie del material, así como el hecho de que la superficie del componente se vuelve quebradiza (28).

2.6 Ensayos para el efecto de la radiación solar

Existen diversos ensayos para el estudio de los efectos de la radiación solar sobre diferentes tipos de materiales, los cuales pueden ser aplicables a los polímeros. Además del envejecimiento natural, varios métodos de ensayo han sido desarrollados usando fuentes de luz artificial para conseguir procedimientos de ensayos acelerados. Los principales métodos de test para materiales plásticos son los siguientes:

- a. Estaciones de envejecimiento natural.
- b. Cámaras de envejecimiento artificial acelerado:
 - Fuentes de luz Fluorescente.
 - Lámparas de carbono (de llama abierta y llama encerrada).
 - Lámparas de Xenón.

- Lámparas de vapor de mercurio.

Todos estos métodos están basados sobre la observación regular de las características propias de todo proceso de envejecimiento, tales como las propiedades mecánicas (elongación a rotura, resistencia a la tensión, o resistencia al impacto) y las características visuales, tales como el agrietamiento el emblanquecimiento y los cambios de color y brillo. De entre todas las fuentes de luz UV artificial, las lámparas de Xenón proveen la mejor simulación de la luz solar natural (24).

Estos ensayos están en su mayoría orientados a determinar el efecto de la degradación solar sobre las propiedades mecánicas de los plásticos, pero son pocos los estudios que han tratado, a su vez, determinar los cambios a nivel molecular que producen estos cambios sobre las propiedades. Algunos de estos estudios fueron mencionados con anterioridad en la sección de revisión de trabajos previos.

2.7 Aditivos Estabilizantes

Para contrarrestar los efectos de degradación de los polímeros existen diversos aditivos llamados estabilizantes, los cuales ayudan a alargar su vida útil. Los estabilizantes son compuestos que inhiben la degradación del polímero por la exposición a la radiación ultravioleta o

al oxígeno, o a altas temperaturas durante operaciones de procesamiento (5). Entre los estabilizantes tenemos agentes antioxidantes, los cuales previenen la oxidación por radicales libres evitando la reacción de dobles enlaces en el polímero con O_2 u O_3 ; absorbedores de UV, los cuales absorben la radiación que daña y la disipa de alguna manera sin causar degradación (calor, fluorescencia o fosforescencia, etc.); y antiozonos que forman una barrera superficial a la difusión de ozono que se adiciona directamente a los dobles enlaces y provoca la rotura de cadena (29).

2.8 Métodos físicos para la caracterización de los polímeros

Una correcta caracterización de un polímero permite establecer correlaciones entre características de la estructura molecular y las propiedades macroscópicas (30). Para la presente investigación, la caracterización de los materiales en las diferentes etapas de envejecimiento permite conocer el correcto desarrollo de la degradación del material, lo cual permitirá realizar comparaciones entre los distintos ciclos a utilizar. A continuación se describen algunas de las técnicas físicas para la caracterización de polímeros más comunes,

las cuales se utilizarán para la caracterización del PEAD dentro de éste estudio.

2.8.1 Ensayo de Tensión

El ensayo de tensión es un ensayo de tipo destructivo de la muestra en el cual una probeta del material preparada previamente se somete a una carga o fuerza de tipo axial gradualmente creciente, hasta que ocurre la falla o ruptura de la misma. En un ensayo de tensión simple la operación se realiza sujetando ambos extremos de la probeta preparada, los cuales se irán separando conforme la fuerza se incrementa hasta que ocurre la ruptura. La probeta se alarga en direcciones paralelas a la fuerza de tal manera que la probeta se vaya estirando hasta que se rompe. Este tipo de ensayo se aplica a metales, aleaciones no ferrosas, fundidas, laminas, forjadas, polímeros, etc.

En un ensayo de tensión pueden determinarse diversas características de los materiales como:

- Módulo de elasticidad o Módulo de Young, que cuantifica la proporcionalidad anterior, es una medida de la rigidez de un material.
- Coeficiente de Poisson, que cuantifica la razón entre el alargamiento longitudinal y el acortamiento de las longitudes transversales a la dirección de la fuerza.
- Límite de proporcionalidad: valor de la tensión por debajo de la cual el alargamiento es proporcional a la carga aplicada.
- Límite de fluencia o límite elástico aparente: valor de la tensión que soporta la probeta en el momento de producirse el fenómeno de la cedencia o fluencia. Este fenómeno tiene lugar en la zona de transición entre las deformaciones elásticas y plásticas y se caracteriza por un rápido incremento de la deformación sin aumento apreciable de la carga aplicada.
- Límite elástico (límite elástico convencional o práctico): valor de la tensión en la cual se produce un alargamiento prefijado de antemano (0,2%, 0,1%, etc.) en función del extensómetro empleado.

- Carga de rotura o resistencia a tracción: carga resistida por la probeta dividida por la sección inicial de la probeta en el punto de rotura.
- Alargamiento de rotura: incremento de longitud que ha sufrido la probeta. Se mide entre dos puntos cuya posición está normalizada y se expresa en tanto por ciento.
- Estricción: es la reducción de la sección que se produce en la zona de la rotura (31).

La figura 2.8 ilustra el esquema de la gráfica que se obtiene en una máquina de ensayos de tensión. La curva que se obtiene recibe el nombre de Curva Esfuerzo–Deformación, en la cual se gráfica la deformación que sufre la muestra en relación a la tensión, en kg/cm^2 o N/mm^2 , a la que es sometida. La zona elástica corresponde a la deformación y la tensión que sufre el material, en la cual al retirar la fuerza aplicada el material recupera su forma y tamaño original. En esta zona el alargamiento que sufre el material es proporcional a la fuerza aplicada. La zona plástica corresponde a la deformación y la

tensión que sufre el material, en la cual al retirar la fuerza aplicada el material no recupera su forma y tamaño original. La zona elástica corresponde a las tensiones en las cuales el alargamiento es grande en comparación con la tensión aplicada sobre la muestra. El punto F llamado de fluencia o cedencia indica que tensiones adicionales causarán deformaciones mayores hasta que llegue al punto máximo de tensión. El punto G corresponde al esfuerzo máximo que soporta la muestra, al rebasar este punto se presentara la estricción (cuello de botella). La muestra sufre mayor deformación aunque la tensión disminuye automáticamente debido a que no encuentra resistencia, la deformación es heterogénea hasta llegar al punto de ruptura H (31).

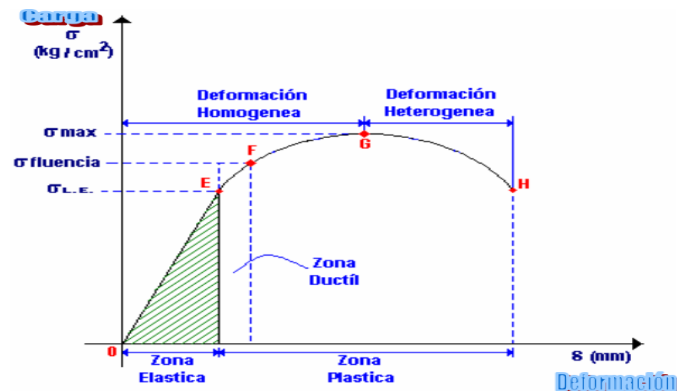


Figura 2.8 Esquema de una curva de Esfuerzo deformación

Fuente: Vergara, F. y Martínez, N (2008).
Apuntes de Ciencia de los Materiales II (31).

Para los ensayos de tensión se acostumbra utilizar probetas que tengan una sección transversal redonda, cuadrada o rectangular. Una probeta debe ser simétrica con respecto a su eje longitudinal, para evitar flexión durante la aplicación de la tensión (31).

2.8.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido es un tipo de análisis térmico, el cual está diseñado para medir cambios en las propiedades térmicas del material en estudio (cambios de entropía o entalpía, etc) al variar la temperatura. Cuando la muestra sufre una transición física, como una transición de fase, un flujo de calor adicional deberá ser entregado a la misma, a fin de mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cuando una muestra sólida funde, requiere de un aporte de calor para aumentar la temperatura a la misma velocidad que la referencia. La muestra absorbe calor al sufrir una transición de fase endotérmica de sólido a líquido. La muestra requiere de menor aporte de energía cuando sufre una transición exotérmica, como en una cristalización (figura 2.9). El

calorímetro en la DSC mide la cantidad de energía absorbida o liberada durante la transición, midiendo la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia.

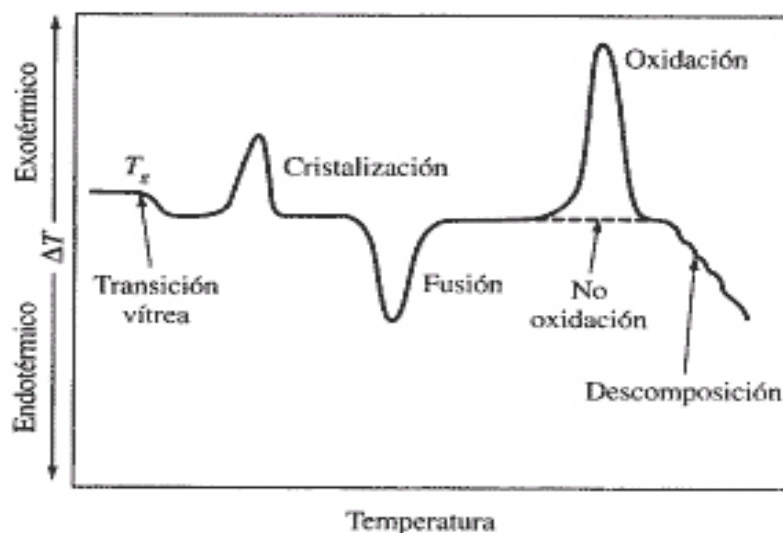


Figura 2.9 Esquema de una curva de flujo de energía vs temperatura

Fuente: Schulken, R., Roy, R. y Cox, H. (1964). *Polymer Science* (32).

El equipo utilizado para ensayos térmicos consiste principalmente de una celda para colocar la muestra y otra celda para colocar una muestra de referencia, un aparato de medición flujo de calor y un horno para cambiar la temperatura de la muestra de manera controlada, preferiblemente de acuerdo a un programa preestablecido. El equipo para DSC tiene la particularidad de que cuenta con calentadores independientes

para cada celda con el fin de mantener ambas celdas a la temperatura del programa como se muestra en la figura 2.10.

La temperatura de cada celda es medida continuamente y comparada con el valor instantáneo de la temperatura del programa, de manera que se pueda controlar de buena manera el calor que suministran los calentadores. En este ensayo se mide la diferencia de calor requerido para aumentar la temperatura de la muestra y la muestra de referencia en función de la temperatura.

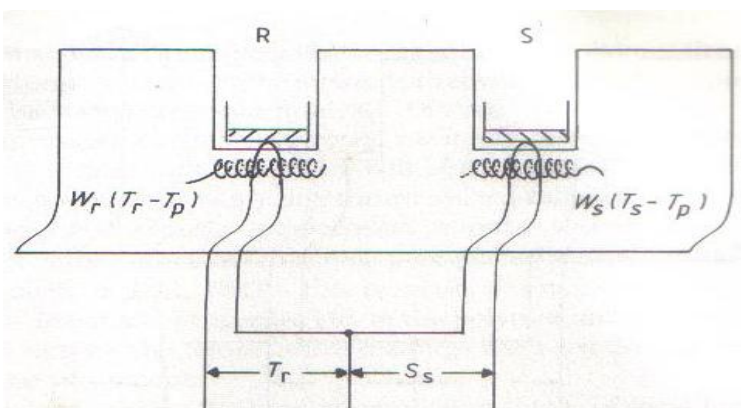


Figura 2.10 Esquema del equipo para DSC
Fuente: Campbell, D & White, J. (1989). *Polymer Characterization: Physical Techniques* (30).

Una de las aplicaciones del DSC es la de determinar la temperatura de transición vítrea T_g . Otra aplicación es la determinación de la entalpía del material. La integración de la señal correspondiente a una dada transición. De igual manera,

el DSC sirve para determinar la entalpía de fusión y cristalinidad de un polímero. El calor de fusión es la energía involucrada en la fusión de las regiones cristalinas del material (30).

2.8.3 Análisis Termo gravimétrico (TGA)



Figura 2.11 Esquema de una termobalanza para TGA

Fuente: Artisan Technology Group (33).

El análisis termo gravimétrico es otro tipo de ensayo térmico, el cual es utilizado para determinar la presencia de compuestos volátiles absorbidos y para identificar la temperatura a la cual la degradación de un material comienza. En este ensayo se registra el peso de la muestra continuamente a medida que la temperatura se incrementa a una velocidad constante por medio de una balanza térmica (figura 2.11). Pérdidas de peso por parte

de la muestra ocurre cuando los volátiles desaparecen o cuando la degradación del material ocurre a mayores temperaturas.

El equipo utilizado para este ensayo es uno de alta precisión, debido a que las pérdidas de peso a registrar son bien pequeñas, pero también debido a que hay que evitar fuerzas de convección se formen dentro de la cámara de calentamiento y debido a los cambios de densidad del ambiente gaseoso. También es importante evitar la condensación de volátiles sobre el aparato de pesado. En la figura 2.12 se muestra un espectro de TGA para el nylon 6,6 donde se evidencia una pérdida de peso debido a pérdida de agua durante el proceso (30).

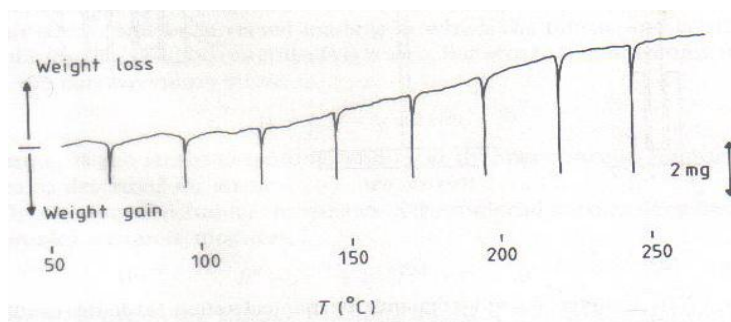


Figura 2.12 Espectro de TGA para nylon 6,6
Fuente: Campbell, D & White, J. (1989). *Polymer Characterization: Physical Techniques* (30).

2.8.4 Espectrometría de Luz Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría de luz infrarroja es un tipo de espectrometría vibracional, la cual es capaz de entregar información sobre la estructura de un polímero. Este tipo de espectrometría involucra la detección de la transición entre niveles de energía en las moléculas la cual es producto de la vibración de los enlaces interatómicos. Las frecuencias de vibración son características para ciertos grupos funcionales en las moléculas.

Es posible de estimular esta transición medio de la interacción con radiación electromagnética de la frecuencia apropiada. La detección de esta absorción de energía es lo que constituye la espectrometría de luz infrarroja.

En la práctica, las transiciones espectrales son detectadas por exploración a través de la frecuencia mientras se monitorea continuamente la intensidad de luz transmitida. Las energías de vibración molecular de interés para trabajos analíticos corresponden a las longitudes de onda electromagnética en el rango de 2.5-25 μm o de 400-4000 cm^{-1} (frecuencia en número de onda $\text{cm}^{-1} = 10^4/\text{número de onda en } \mu\text{m}$).

Si la constante de fuerza de la unión química entre dos átomos es grande, la frecuencia de vibración será grande. De esta manera el enlace de C=C absorberá a mayor frecuencia que la unión C-C (1600 cm^{-1} para C=C y 1000 cm^{-1} para C-C). De igual manera a menor peso de los átomos, mayor la frecuencia de vibración. La frecuencia de vibración de estiramiento de C-H se encuentra en la región el espectro a 3000 cm^{-1} .

En la figura 2.13 se muestran algunos de los enlaces principales y a las frecuencias que se encuentran los picos característicos para cada uno de ellos.

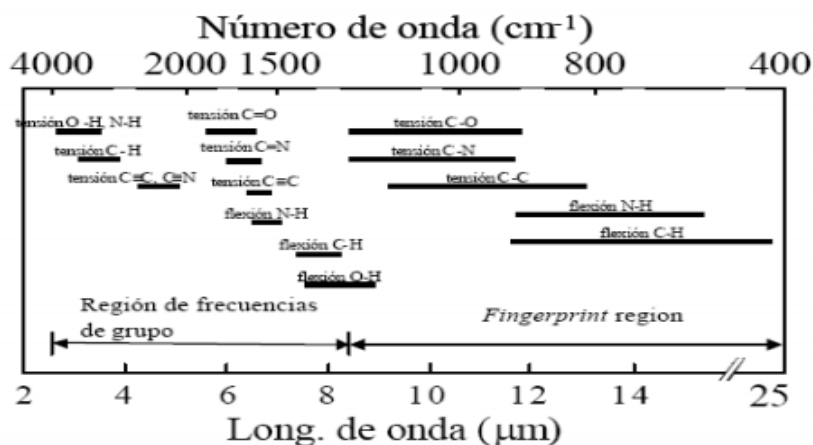


Figura 2.13 Frecuencias características para los enlaces principales

Fuente: Keller, R., Mermet, J., Otto, m., & Widmer, H. (1998). *Analytical Chemistry* (34).

La Transformada de Fourier es una conversión matemática que permite la separación del espectro infrarrojo total de manera

simultánea convirtiendo los resultados de adquisición en el espectro. Un espectro de IR se presenta como la transmisión vs número de onda (cm^{-1}). La absorción de energía es solo posible a determinadas frecuencias. Si la molécula absorbe energía la señal a esa frecuencia disminuye, dando un pico en el espectro como se muestra en la figura 2.14.



Figura 2.14 Representación del espectro IR
Fuente: Campbell, D & White, J. (1989). *Polymer Characterization: Physical Techniques* (30).

La construcción básica de un instrumento interferómetro se ilustra en la figura 2.15. La fuente de luz es una lámpara de mercurio de alta intensidad o un alambre calentado, que emite un espectro aproximadamente continuo. La luz pasa al interferómetro Michelson, el cual se encuentra en el centro del espectrómetro. Un patrón oscilatorio o interferograma se produce, el cual es una representación de la distribución

espectral de la señal de absorción detectada. El verdadero espectro de absorción es obtenido a partir del interferograma por medio de una Transformada de Fourier. La Transformada de Fourier se produce por medio de un microprocesador incorporado que permite generar el espectro de absorción en un período relativamente corto (30).

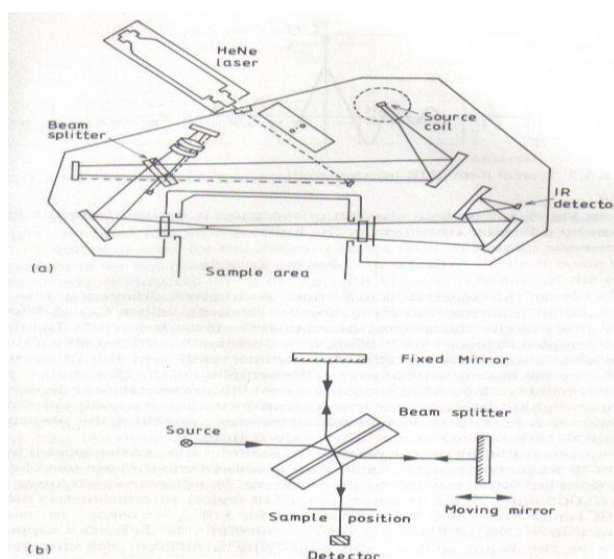


Figura 2.15 Esquema de un interferómetro IR

Fuente: Campbell, D & White, J. (1989).

Polymer Characterization: Physical Techniques (30).

Desarrollos en la FTIR han extendido las aplicaciones de la interferometría a la región completa IR. Existen diversos métodos para analizar materiales por FTIR como lo son IR por Transmisión, IR por Reflectancia difusa y especular, e IR por

Reflectancia Total Atenuada (ATR). En el método de IR por transmisión, la energía IR pasa a través de la muestra y se detecta la porción del haz que es transmitida (no absorbida) por la muestra. En este método la muestra debe tener un espesor menor a 10 μm para garantizar un buen espectro de transmisión. Las técnicas de reflexión se utilizan para muestras con espesores mayores a 10 μm . En el método de IR por Reflectancia difusa y especular, la radiación incide sobre la superficie de la muestra resultando en dos tipos de energía reflejada: la especular la cual es la energía que se refleja directamente de la superficie de la muestra (no es absorbida) y la difusa la cual es la energía que logra penetrar la superficie de la muestra a poca profundidad y re-emerge luego de reflejar parte de la muestra. En el método de IR por Reflectancia Total Atenuada (ATR), se coloca la muestra sobre un cristal de alto índice de refracción (mayor que el de la muestra) donde la radiación se refleja totalmente. Para que esto ocurra la radiación debe incidir sobre el cristal con un ángulo mayor al ángulo crítico. En este método parte de la energía es absorbida por la

muestra y el haz retorna al cristal reflejándose con información espectral de la muestra analizada (30).

CAPÍTULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. Procedimiento Experimental

Para el presente trabajo de investigación se utiliza como material de estudio una película delgada (film) de Polietileno de Alta Densidad virgen. De esta manera se logra examinar las propiedades y los cambios inherentes del material sin que hayan sido afectados por ningún tipo de degradación por efecto de procesamiento o utilización que disminuya sus

propiedades. Se recibieron muestras del material procedentes de un mismo lote de producción de una empresa local, los cuales serán procesados para elaborar la película a utilizar para la investigación.

3.1 Preparación de las muestras

3.1.1 Película fina por Extrusión y soplado



Figura 3.1 Máquina Extrusora,
laboratorio de procesamiento de
plásticos de la ESPOL
Fuente: Mario Baquerizo

Se formularon dos mezclas diferentes para la elaboración de la película fina de PEAD. La primera mezcla se formuló con un 1.2% en masa de pellets de pigmento naranja y el 98.8% en masa de pellets de PEAD virgen. La segunda mezcla se formuló con un 1.2% en masa de pellets de pigmento naranja, 2% de aditivo estabilizante y 96.8% en masa de pellets de PEAD virgen. La elaboración de la película delgada de PEAD se llevó a cabo en una máquina de extrusión y soplado perteneciente al laboratorio

de procesamiento de plásticos de la ESPOL la cual se muestra en la figura 3.1, de acuerdo al funcionamiento explicado en el capítulo de bases teóricas. Una vez que ingresa el material es calentado a unos 200°C para fundirlo y hacerlo fluir a través del tornillo hacia la sección dosificadora, en la cual se homogeniza la fusión y se desarrolla suficiente presión para bombearla a través del orificio del dado como se muestra en la figura 3.2.



Figura 3.2 Soplado del material a través del orificio del dado, laboratorio de procesamiento de plásticos de la ESPOL

Fuente: Mario Baquerizo

El proceso continúa con la extrusión de un tubo que se estira inmediatamente hacia arriba, y aún fundido, se expande simultáneamente su tamaño por inflado de aire a través del mandril del dado como se muestra en la figura. La presión de aire dentro de la burbuja tiene que ser constante para mantener uniforme el espesor de la película y el diámetro del tubo. Los

rodillos de presión, que aprietan otra vez el tubo antes de que haya enfriado, mantienen el aire dentro del tubo. Los rodillos guía y los rodillos de compresión se usan también para limitar el tubo soplado y dirigirlo hacia los rodillos de compresión. El tubo plano es entonces enrollado en un carrete final como se muestra en la figura 3.3. Al final se obtiene una película fina con un espesor de aproximadamente 0.2 mm.



Figura 3.3 Enrollado de la película fina, laboratorio de procesamiento de plásticos de la ESPOL
Fuente: Mario Baquerizo

3.1.2 Obtención de muestras a partir de los rollos elaborados

A partir de los rollos de película fina se proceden a cortar muestras más pequeñas las cuales serán utilizadas para el envejecimiento acelerado y la medición de propiedades previa y posterior al envejecimiento acelerado. La forma y tamaño de las

muestras depende de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas para medir las propiedades del material, las cuales se indican a continuación:

- Para las pruebas de tensión se utilizan tiras rectangulares del material de dimensiones de 100mm x 10mm. Estas tiras se obtienen por medio de troquel con un molde con dichas dimensiones.
- Para las pruebas de DSC y TGA se utilizan muestras en forma de discos que quepan en las microcápsulas que se utilizan para dicha prueba. Inicialmente durante el envejecimiento acelerado se utilizan tiras rectangulares de dimensiones de 100mm x 10mm, de las cuales los discos se obtienen por medio de una perforadora de hojas común.
- Para las pruebas de espectroscopía de luz infrarroja se utilizan tiras rectangulares de 20mm x 30mm. Estas tiras se obtienen por medio de cortes con una tijera o navaja.

3.2 Metodología para el envejecimiento acelerado

El envejecimiento acelerado se llevó a cabo a nivel de laboratorio en una cámara con lámparas de Xenon, marca Q-SUN Xenon Test Chamber

Modelo Xe-3-HBS como se muestra en la figura 3.4, según la norma ASTM G155, “Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials” [12] con referencias a la norma más general ASTM G151, “Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources” (13).



Figura 3.4 Cámara de envejecimiento artificial por radiación UV, LEMAT
Fuente: Mario Baquerizo

Algunas de las especificaciones de las normas ASTM G151 y G155 a tener en cuenta se muestran a continuación:

- Las dimensiones de las muestras deben ser de acuerdo a las dimensiones especificadas por los métodos a ser utilizados para medir las propiedades pertinentes del material.

- A menos que se exprese lo contrario no cortar muestras para medir propiedades a partir de un material que ya ha sido expuesto, ya que esto produce cambios en los resultados.
- Cuando las muestras para las pruebas son cortadas de un material ya expuesto o de una parte mayor, deben ser tomadas a partir de un área que este por lo menos a 20 mm del accesorio que sostiene el material o de los bordes del material expuesto. Bajo ninguna circunstancia el material de la cara expuesta debe ser removido durante la preparación de las muestras.
- El número de muestras a utilizar debe ser aquel especificado por el método de prueba de las propiedades a medir. Si el método no especifica ningún número de muestras, se deben utilizar 6 muestras para pruebas destructivas y 3 muestras para pruebas no destructivas.
- Se debe rotular con un número característico cada muestra a analizar.
- No tocar la superficie de las muestras expuestas con la piel.
- Para pruebas no destructivas medir las propiedades del material antes de la exposición y luego de la exposición cada vez medir la propiedad en el mismo lugar que al principio.
- Realizar pruebas periódicas de las propiedades a lo largo del tiempo de exposición.

- La temperatura se puede controlar por medio de un panel negro (sensor que mide la temperatura en el lugar de las muestras) o por medio de un sensor de temperatura del aire dentro de la cámara. Se debe definir cual de los sensores se utilizará para controlar la temperatura.

3.2.1 Primer Estudio: Efecto de la Tasa de Irradiación

El primer estudio consiste en analizar el efecto de variar la tasa de irradiación sobre la degradación del material al ser sometido a períodos de exposición a radiación UV artificial. Se somete el material a dos tipos diferentes de tasa de irradiación, aquella expresada en el ciclo 1 de la tabla X3.1 de condiciones comunes de exposición de la norma ASTM G155, “Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials” (12) y una tasa de irradiación propia de nuestra ciudad. Para este estudio no se toman en cuenta períodos de oscuridad ni de humedad en el ambiente sino tan solo la presencia de radiación UV durante todo el período de exposición. En la primera etapa de exposición se someten las muestras a un período de exposición de 15 días con 100% de radiación UV sin

períodos de oscuridad ni de rocío de agua, a una tasa de irradiación de $0.35 \frac{W}{m^2 \cdot nm}$ y una temperatura de panel negro de 63°C, sin controlar la humedad relativa ni la temperatura del aire dentro de la cámara. Este se define como ciclo 1 de envejecimiento.

En la segunda etapa de exposición se someten las muestras a un período de exposición de 15 días con 100% de radiación UV sin períodos de oscuridad ni de humedad, a una tasa de irradiación de $0.49 \frac{W}{m^2 \cdot nm}$ y una temperatura de 63°C, sin controlar la humedad relativa ni la temperatura del aire dentro de la cámara. Este se define como ciclo 2 de envejecimiento.

Se miden las propiedades del material previo a las etapas de exposición y cada 3 días durante el período de exposición hasta cumplir los 15 días. De esta manera se puede analizar la variación del material debido a su degradación.

3.2.2 Segundo Estudio: Efecto de la presencia de agua

El segundo estudio consiste en analizar el efecto de la presencia de agua sobre la degradación del material al ser sometido a períodos de exposición a radiación UV artificial.

Se somete el material a 2 etapas diferentes de exposición. En la primera etapa de exposición se someten las muestras al ciclo 1, un período de exposición de 15 días con 100% de radiación UV sin períodos de oscuridad ni de rocío de agua, a una tasa de irradiación de $0.35 \frac{W}{m^2 \cdot nm}$ y una temperatura de panel negro de 63°C, sin controlar la humedad relativa ni la temperatura del aire dentro de la cámara.

En la segunda etapa de exposición se someten las muestras al ciclo 1 de la tabla X3.1 de condiciones comunes de exposición de la norma ASTM G155 (12), el cual consiste en una etapa de exposición de 15 días alternando entre períodos de solo radiación UV durante 102 minutos y períodos de radiación UV más rocío de agua durante 18 minutos, sin períodos de oscuridad una tasa de irradiación de $0.35 \frac{W}{m^2 \cdot nm}$ y una temperatura de panel negro de 63°C, sin controlar la humedad relativa ni la temperatura del aire dentro de la cámara. Este se define como ciclo 3 de envejecimiento.

Se miden las propiedades del material previo a las etapas de exposición y cada 3 días durante el período de exposición hasta

cumplir los 15 días. De esta manera se puede analizar la variación del material debido a su degradación.

3.2.3 Tercer Estudio: Efecto de un estabilizador

El tercer estudio consiste en analizar el efecto de un aditivo estabilizante sobre la degradación del material sometido a períodos de exposición a radiación UV artificial.

Se someten dos tipos de muestras a una misma etapa de exposición. El primer tipo de muestra consiste en una película fina de PEAD virgen sin aditivos, y el segundo tipo consiste en una película fina de PEAD virgen formulado con un aditivo estabilizante.

La etapa de exposición corresponde al ciclo 1, un período de exposición de 15 días con 100% de radiación UV sin períodos de oscuridad ni de rocío de agua, a una tasa de irradiación de $0.35 \frac{W}{m^2 \cdot nm}$ y una temperatura de panel negro de 63°C, sin controlar la humedad relativa ni la temperatura del aire dentro de la cámara. El ciclo de exposición para el material con aditivo estabilizante lo identificaremos como ciclo 4 de envejecimiento.

Se miden las propiedades del material previo a las etapas de exposición y cada 3 días durante el período de exposición hasta cumplir los 15 días. De esta manera se puede analizar la variación del material debido a su degradación.

3.3 Metodología y equipos para las pruebas de caracterización

3.3.1 Ensayos de Tensión

Los ensayos de tensión se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universal marca Shimadzu modelo AG-IS 10KN como se muestra en la figura 3.5, de acuerdo a la norma ASTM D 882 “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting” (14).



Figura 3.5 Máquina universal de ensayos de tensión, LEMAT

Fuente: Mario Baquerizo

Algunas de las especificaciones de la norma ASTM D882 a tener en cuenta se indican a continuación:

- Aplica a plásticos en forma de película fina con un espesor no mayor a 1 mm.
- Las muestras consisten de tiras de ancho, largo y espesor uniforme llamadas probetas. El largo debe ser mínimo 50 mm mayor a la separación de las mordazas. El ancho nominal de las tiras debe ser mayor a 5 mm y menor a 25.4mm. Se utilizaron tiras con dimensiones de 120x10mm (figura 3.6).
- Para materiales isotrópicos se deben usar al menos 5 muestras y para anisotrópicos se deben usar al menos 10 muestras, 5 muestras de corte en cada sentido.
- La velocidad de la prueba se determina de acuerdo a la siguiente fórmula $A=BC$, donde:
A= tasa de separación de las agarraderas (mm/min)
B= distancia inicial entre agarraderas (mm)
C= tasa de tensión inicial (mm/mm*min)
- Seleccionar un rango de carga de tal manera que el fallo de la muestra ocurra dentro de las dos terceras partes

superiores de la muestra. Varias corridas de prueba serán necesarias para determinar la combinación apropiada entre ancho y rango de carga. Para este efecto se coloca en las agarraderas una cinta doble adhesiva pegada a una lija para amortiguar el agarre en esta sección y que a rotura ocurra no en las mordazas sino dentro de la longitud calibrada. El rango de carga seleccionado fue de 100N.

- Medir el área transversal en varios puntos a lo largo de la tira.
- Elegir la separación de las agarraderas de acuerdo a la tabla 1 de la norma. Se utilizó una separación de 50mm.
- Elegir la tasa de separación de las agarraderas para dar la tasa de tensión deseada, basada en la separación inicial de las agarraderas, de acuerdo a la tabla 1 de la norma. Se utilizó una tasa de separación de 500mm/min.

Siguiendo estas indicaciones se someten las muestras a fuerzas axiales por medio de la máquina universal utilizando una celda de carga de 100N (0.1KN), una distancia de

mordazas de 50mm y una velocidad de separación de 500mm/min para obtener la curva de esfuerzo-deformación de las muestras. Para el presente estudio solo se determinan los valores de esfuerzo máximo y de elasticidad en el punto de rotura de las muestras para el análisis de la variación de ambas propiedades producto del envejecimiento.

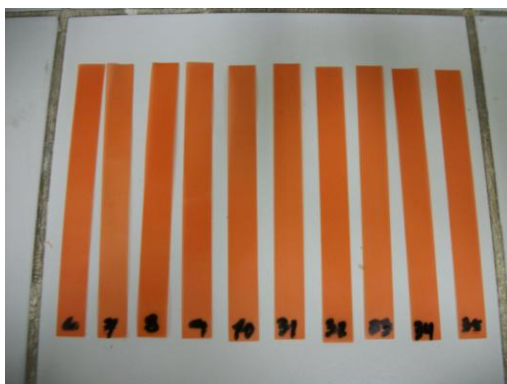


Figura 3.6 Dimensiones de las muestras para los ensayos de tensión.

Fuente: Mario Baquerizo

3.3.2 Ensayo DSC y TGA



Figura 3.7 Calorímetro Diferencial de Barrido de LEMAT
Fuente: Mario Baquerizo

Los ensayos de DSC y TGA se llevaron a cabo en un calorímetro marca TA Instruments y modelo SDT Q600, el cual se muestra en la figura 3.6, de acuerdo a la norma ASTM D3417 “Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry” (15). Algunas de las especificaciones de la norma ASTM D3417 a tener en cuenta se indican a continuación:

- Este método de ensayo consiste en calentar o enfriar el material de ensayo a una velocidad controlada en un gas de purga específico a un flujo controlado y comparando las áreas bajo la exoterma de cristalización o endoterma de fusión del material de prueba contra las respectivas áreas obtenidas por el mismo tratamiento de un estándar bien caracterizado.
- El gas de purga puede ser nitrógeno, argón o helio. Para el estudio se utilizó como gas de purga nitrógeno.
- Para películas delgadas se deben cortar discos que se ajusten a las cápsulas de muestra en tal número que el

peso se aproxime a la masa deseada como se muestra en la figura 3.8.

- Se debe pesar una muestra de 5 a 10 mg para cada corrida a realizar.
- Purgar la celda con un gas inerte, y conducir un ciclo térmico calentando la muestra a 10C/min en atmósfera de gas inerte con un flujo de 50 ml/min desde 50°C hasta 700°C. Equilibrar la temperatura final.
- Para el presente estudio se calcula la temperatura del pico de fusión, la temperatura de inicio de degradación y la temperatura de la velocidad máxima de degradación.



Figura 3.8 Dimensiones de las muestras para los ensayos de DSC/TGA
Fuente: Mario Baquerizo

El calorímetro registra el flujo de calor a medida que aumenta la temperatura, tanto para la muestra como para una referencia, generando un termograma como el que se muestra

en la figura (la curva de color azul). Adicionalmente, por medio del software con el que trabaja el equipo se calcula una curva derivativa del flujo de calor en función de la temperatura como se muestra en la figura (la curva de color roja). Estas dos curvas nos permiten determinar el valor de la propiedad deseada. Se utiliza la curva derivativa para determinar el rango de temperaturas para integrar el pico de endoterma en la curva azul a fin de calcular la temperatura de fusión como se muestra en la figura 4.1. Debido a los resultados obtenidos se procede a realizar un análisis general de los distintos ciclos utilizados y no como se realizó para los resultados de los ensayos de tensión analizando el efecto de cada variable por separado.

3.3.3 Ensayo de espectrometría FTIR



Figura 3.9 Espectrofotometro
FTIR de LEMAT
Fuente: Mario Baquerizo

Los ensayos de espectrometría FTIR se llevaron a cabo en un espectrómetro de luz infrarroja marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100 como se muestra en la figura 3.9, de acuerdo a las siguientes indicaciones:

- Se debe colocar la muestra a analizar entre dos placas de KBr, para mejorar el espectro y estas a su vez en el portamuestras.
- Se debe calentar el portamuestras y las placas de KBr a fin de eliminar el exceso de humedad que pueda existir sobre ellas.
- La muestra debe cubrir completamente la ranura de medición del portamuestras para garantizar un mejor espectro. Se utilizaron tiras con dimensiones de 30x20mm (figura 3.10).
- Realizar una corrida de fondo sin la muestra que sirva como línea base para obtener un espectro correcto.
- Posterior a la corrida con la muestra se procede a realizar una corrección de línea base, así como un alisamiento del espectro.

Se analizan los espectros a diferentes longitudes de ondas para identificar cambios en los grupos funcionales, en especial a la longitud de onda de 1715nm, la cual corresponde al grupo carbonilo y es característico del proceso de oxidación y degradación del material.



Figura 3.10 Dimensiones de las muestras para medir su espectro en el espectrofotómetro FTIR
Fuente: Mario Baquerizo

CAPÍTULO 4

RESULTADOS ANALÍTICOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS ANALÍTICOS Y DISCUSIÓN

4.1 Efecto sobre la cristalinidad del PEAD

La cristalinidad de un polímero está determinada fundamentalmente por la estructura que posee el mismo en cuanto al grado de ordenamiento. A su vez la cristalinidad de un polímero al esta asociada a la energía necesaria para romper los cristales la cual depende de la temperatura de fusión, de manera que existe una relacion directa entre el punto de fusion y el indice de cristalinidad. A fin de evaluar el desarrollo de la cristalinidad del PEAD se determinó el valor de la temperatura de fusión para las muestras degradadas con los distintos ciclos de envejecimiento a partir de los termogramas DSC obtenidos y se determinó la cristalinidad a partir de los espectros IR, y se los relacionó entre sí.

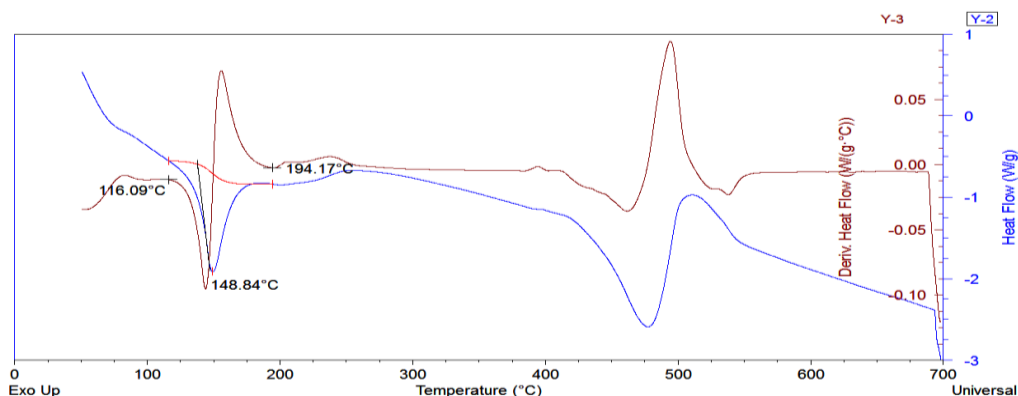


Figura 4.1 Termograma DSC característico y su curva derivativa correspondiente respecto a la temperatura, con sus puntos identificados
Fuente: Mario Baquerizo

Para cada medición de las propiedades correspondiente a los diferentes tiempos de exposición se registraron 3 de estas curvas a fin de obtener resultados estadísticos. Existe una variabilidad en los valores de las propiedades entre las 3 muestras evaluadas, que se puede deber al tipo de material, a errores por parte del operario, o la sensibilidad del equipo. Determinar la desviación estándar nos permite tomar en cuenta estas variaciones al momento de hacer una comparación entre los diversos ciclos utilizados y nos permitirá establecer con mayor exactitud en qué grado existen variaciones significativas entre los mismos.

A continuación se muestran los resultados de la temperatura de fusión para los distintos ciclos utilizados:

Tabla I. Temperatura de Fusión para el Ciclo 1

Días de Exposición	Temperatura de Fusión (Tf) (°C)	Desviación Estandar Tf (°C)
0	149,860	0,918
3	149,850	1,015
6	150,460	0,832
9	151,027	0,551
12	149,497	0,949
15	150,210	0,773

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla II. Temperatura de Fusión para el Ciclo 2

Días de Exposición	Temperatura de Fusión (Tf) (°C)	Desviación Estandar Tf (°C)
0	148,183	0,918
3	147,837	0,942
6	148,283	0,534
9	148,547	0,805

12	148,860	0,277
15	149,803	0,505

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla III. Temperatura de Fusión para el Ciclo 3

Días de Exposición	Temperatura de Fusión (Tf) (°C)	Desviación Estandar Tf (°C)
0	148,183	0,918
3	148,283	0,403
6	149,067	0,562
9	148,003	0,501
12	148,423	1,428
15	149,030	1,143

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla IV. Temperatura de Fusión para el Ciclo 4

Días de Exposición	Temperatura de Fusión (Tf) (°C)	Desviación Estandar Tf (°C)
0	148,183	0,438
3	148,227	1,085
6	147,190	0,121
9	148,027	0,974
12	147,443	0,040
15	148,347	0,749

Fuente: Mario Baquerizo

El gráfico 4.1 muestra el desarrollo de la temperatura de fusión para los distintos ciclos. En todos los ciclos se nota un comportamiento muy similar. Los valores para los distintos ciclos son muy similares entre sí y casi no presentan variaciones.

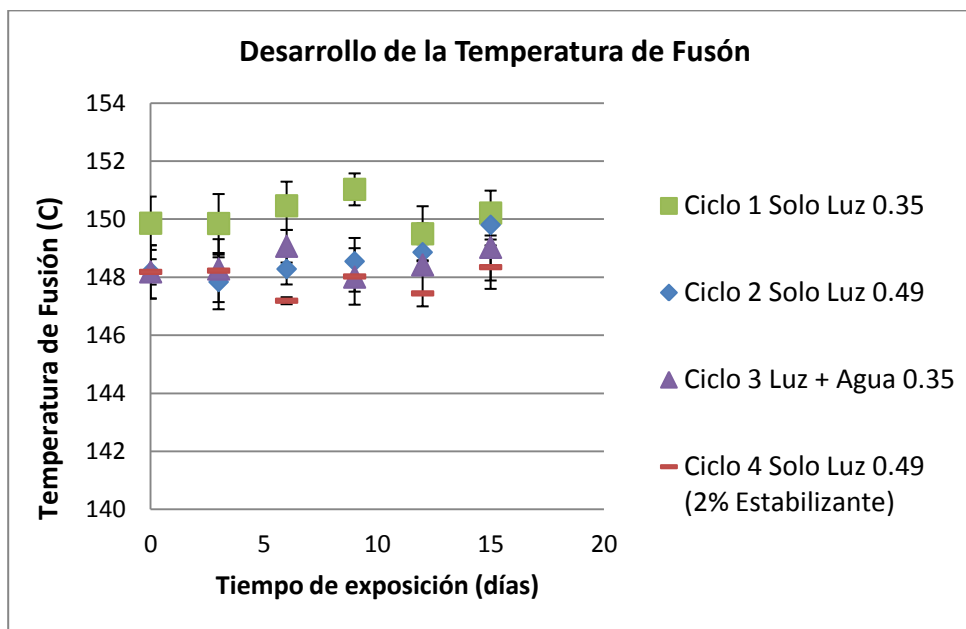


Gráfico 4.1 Desarrollo de la temperatura de fusión para los distintos ciclos

Fuente: Mario Baquerizo

Para los 4 ciclos utilizados se ven pequeños aumentos y disminuciones en los valores obtenidos a lo largo del tiempo de exposición, y debido a la desviación estándar calculada se puede concluir que oscilan dentro de un mismo rango y que se puede considerar que se mantiene estable la propiedad. En base a los resultados de DSC no se encuentran variaciones significativas para la temperatura de fusión producto del envejecimiento acelerado. Estos resultados coinciden con aquellos obtenidos por Ramos, Cantú y Avalos (2001) (9).

De manera complementaria se realizó un análisis del desarrollo del porcentaje de cristalinidad para los distintos ciclos, a fin de

complementar el análisis realizado sobre las propiedades térmicas las cuales son función de la cristalinidad o el ordenamiento estructural de un material. Para el cálculo del porcentaje de cristalinidad se utilizó la ecuación empírica propuesta por Zerbi et al (1989) (8):

$$X = \frac{I_a - I_b}{1.2333 \frac{I_a + I_b}{I_a + I_b}}$$

Donde x es el porcentaje de contenido amorfo, I_a e I_b son las intensidades de las bandas a los 730 y 720nm o alternativamente 1470 y 1460nm. La constante 1.2333 es la relación de las intensidades de estas bandas en el espectro del PEAD completamente cristalino. Para obtener el porcentaje de cristalinidad se resta el valor obtenido de 100.

A continuación se muestran los resultados obtenidos a partir de los espectros para los distintos ciclos a lo largo del tiempo de exposición para ambos pares:

Tabla V. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 1 acorde a las bandas de 720 y 730 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 730 nm	Absorbancia 720 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	1,790	1,810	0,451	99,550
3	1,840	1,860	0,438	99,562
6	1,850	1,860	0,219	99,781
9	1,850	1,850	0,000	100,000
12	1,840	1,840	0,000	100,000
15	1,870	1,860	0,217	99,783

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla VI. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 1 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 1474 nm	Absorbancia 1464 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	2,070	2,350	5,137	94,864
3	2,110	2,380	4,876	95,124
6	2,140	2,410	4,812	95,189
9	2,170	2,460	5,079	94,921
12	2,160	2,400	4,268	95,733
15	2,150	2,410	4,623	95,377

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla VII. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 2 acorde a las bandas de 720 y 730 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 730 nm	Absorbancia 720 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	1,790	1,810	0,451	99,550
3	1,850	1,860	0,219	99,781
6	1,830	1,850	0,441	99,559
9	1,830	1,860	0,660	99,341
12	1,840	1,860	0,438	99,562
15	1,840	1,850	0,220	99,780

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla VIII. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 2 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 1474 nm	Absorbancia 1464 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	2,070	2,350	5,137	94,864
3	2,120	2,380	4,685	95,315
6	2,100	2,360	4,727	95,273
9	2,110	2,350	4,363	95,637
12	2,100	2,350	4,555	95,445
15	2,110	2,350	4,363	95,637

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla IX. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 3 acorde a las bandas de 720 y 730 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 730 nm	Absorbancia 720 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	1,790	1,810	0,450	99,550
3	1,890	1,920	0,638	99,362
6	1,920	1,940	0,420	99,580
9	1,920	1,940	0,420	99,580
12	1,930	1,940	0,210	99,790
15	1,900	1,910	0,213	99,787

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla X. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 3 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 1474 nm	Absorbancia 1464 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	2,070	2,350	5,137	94,864
3	2,200	2,480	4,851	95,149
6	2,210	2,500	4,992	95,008
9	2,220	2,500	4,810	95,190
12	2,230	2,510	4,790	95,210
15	2,230	2,500	4,628	95,372

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XI. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 4 acorde a las bandas de 720 y 730 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 730 nm	Absorbancia 720 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	1,840	1,840	0,000	100,000
3	1,840	1,860	0,438	99,562
6	1,860	1,890	0,649	99,351
9	1,900	1,930	0,635	99,365
12	1,860	1,870	0,217	99,783
15	1,890	1,900	0,214	99,786

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XII. Cristalinidad del PEAD para el ciclo 4 acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm

Dias de Exposicion	Absorbancia 1474 nm	Absorbancia 1464 nm	Contenido Amorfo (%)	Contenido Cristalino (%)
0	2,250	2,540	4,909	95,091
3	2,270	2,550	4,710	95,290
6	2,270	2,570	5,026	94,974
9	2,310	2,600	4,789	95,211
12	2,280	2,550	4,533	95,467
15	2,280	2,570	4,848	95,152

Fuente: Mario Baquerizo

Los gráficos 4.2 y 4.3 muestran el desarrollo del porcentaje de cristalinidad para ambos pares de bandas en todos los ciclos. Se puede ver que para un grupo de bandas los valores son distintos de los calculados con el otro grupo, pero cada grupo los valores calculados para cada ciclo son muy similares. Para las bandas 730-720nm desde 99,34% aproximadamente hasta 100% de cristalinidad y para las bandas 1470-1460 desde 94,86% aproximadamente hasta 95,73 aproximadamente.

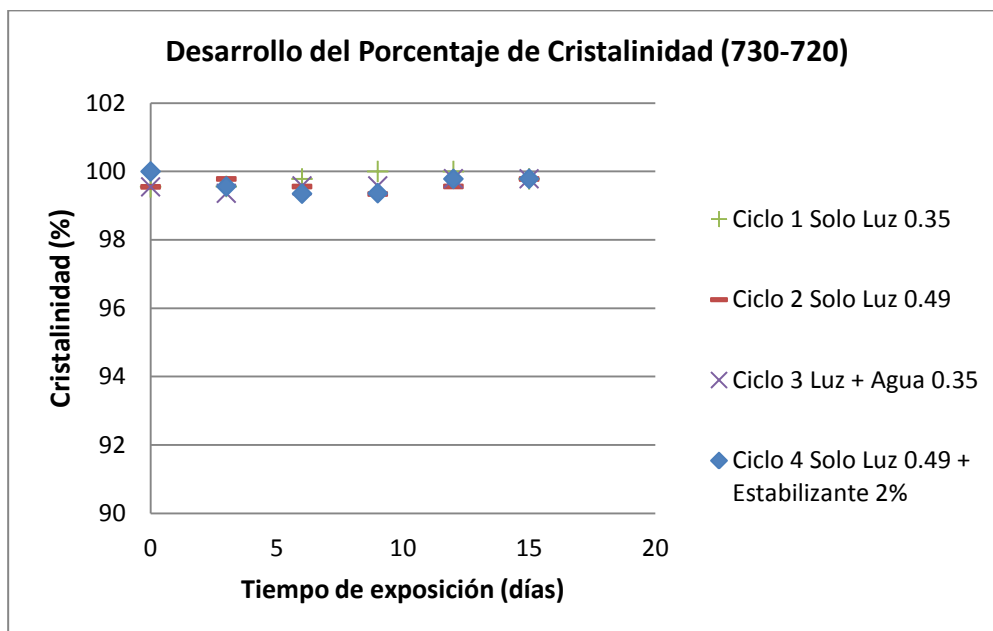


Gráfico 4.2 Desarrollo de la cristalinidad para los distintos ciclos acorde a las bandas de 720 y 730nm
Fuente: Mario Baquerizo

Para ambos grupos de bandas utilizadas se muestra un comportamiento muy similar. En ambos casos se evidencian pequeños aumentos y disminuciones de manera aleatoria, lo cual indica que los cambios a nivel estructural son muy complejos. Dependiendo de la importancia de los cambios estructurales la cristalinidad puede aumentar o disminuir.

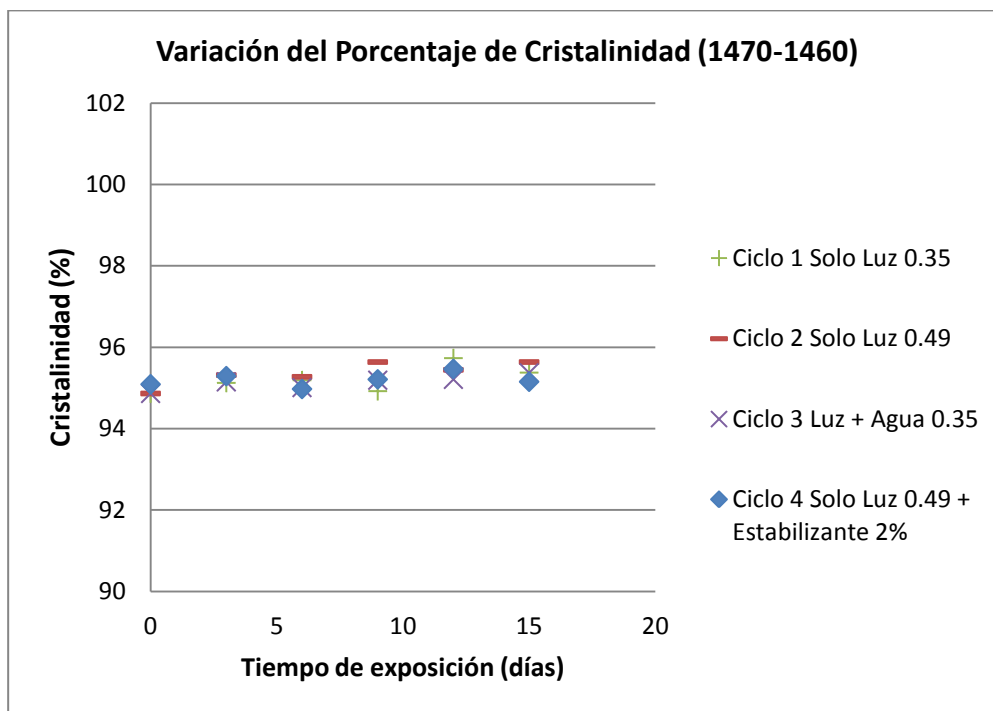


Gráfico 4.3 Desarrollo de la cristalinidad para los distintos ciclos acorde a las bandas de 1464 y 1474 nm
Fuente: Mario Baquerizo

Se evidencia que los procesos de degradación por radiación UV tienen muy poco efecto sobre la cristalinidad del material, y por ende también poco efecto sobre las propiedades térmicas del material, como el punto de fusión que depende de la cristalinidad de un material (35). De esta manera, se complementan los resultados obtenidos de las pruebas térmicas. Estos resultados coinciden con aquellos obtenidos por Carrasco, Pagés, Pascual y Colom (2001) (8).

4.2 Efecto sobre condiciones de procesamiento

Se determinaron los valores de temperatura de inicio de degradación y temperatura de velocidad máxima de degradación para las muestras degradadas con los distintos ciclos de envejecimiento a partir de los termogramas TGA obtenidos. Se define degradación como la descomposición del material por efecto del calor. El calorímetro registra la variación del peso de las muestras a medida que aumenta la temperatura, tanto para la muestra como para una referencia, generando un termograma como el que se muestra en la figura (la curva de color verde). Adicionalmente por medio del software con el que trabaja el equipo se calcula una curva derivativa de la variación del peso en función de la temperatura como se muestra en la figura 4.2 (la curva de color morado). Estas dos curvas nos permiten determinar el valor de las propiedades deseadas. Se utiliza el termograma de color verde para calcular la temperatura de inicio de degradación. Esta temperatura corresponde al punto donde la muestra alcanza una pérdida de peso del 5%. La curva derivativa se utiliza para determinar el rango de temperaturas para integrar el pico existente, siendo la temperatura de velocidad máxima de degradación la temperatura que corresponde al punto máximo del pico. Debido a los resultados obtenidos se procede a

realizar un análisis general de los distintos ciclos utilizados y no como se realizó para los resultados de los ensayos de tensión analizando el efecto de cada variable por separado.

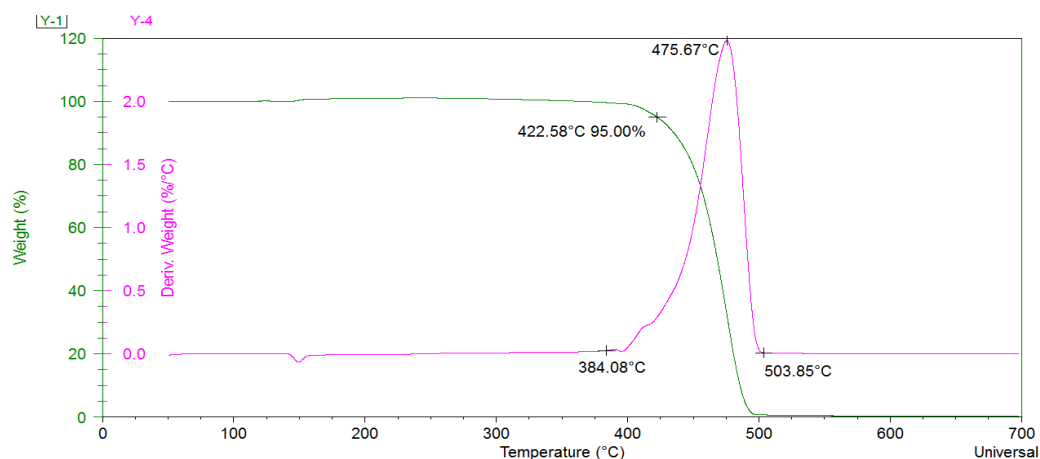


Figura 4.2 Termograma TGA característico su curva derivativa correspondiente respecto a la temperatura, con sus puntos identificados
Fuente: Mario Baquerizo

Para cada medición de las propiedades correspondiente a los diferentes tiempos de exposición se registraron 3 de estas curvas a fin de obtener resultados estadísticos. Determinar la desviación estándar nos permite tomar en cuenta estas variaciones al momento de hacer una comparación entre los diversos ciclos utilizados y nos permitirá establecer con mayor exactitud en qué grado existen variaciones significativas entre los mismos.

A continuación se muestran los resultados de la temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para los distintos ciclos utilizados:

Tabla XIII. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 1

Días	Temperatura de Inicio de degradación (Td) (°C)	Desviación Estandar Td (°C)	Temperatura de Velocidad Máxima de degradación (Vmaxd) (°C)	Desviación Estandar Vmaxd (°C)
0	420,730	4,783	475,417	1,111
3	422,613	0,990	475,520	0,155
6	434,213	4,457	477,743	2,119
9	434,330	5,346	478,890	0,990
12	430,360	13,087	478,427	2,091
15	428,973	6,467	477,760	0,652

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XIV. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 2

Días	Temperatura de Inicio de degradación (Td) (°C)	Desviación estándar Td (°C)	Temperatura de Velocidad Máxima de degradación (Vmaxd) (°C)	Desviación Estándar Vmaxd (°C)
0	420,730	4,783	475,417	1,111
3	429,193	7,546	477,447	2,338
6	428,303	10,325	477,350	1,913
9	428,657	6,367	477,280	1,486
12	431,187	4,769	478,277	1,045
15	440,687	0,101	479,873	0,146

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XV. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 3

Días	Temperatura de Inicio de degradación (Td) (°C)	Desviación Estandar Td (°C)	Temperatura de Velocidad Máxima de degradación (Vmaxd) (°C)	Desviación Estandar Vmaxd (°C)
0	420,730	4,783	475,417	1,111
3	429,390	9,598	477,157	2,481
6	421,590	4,912	474,880	0,599
9	427,387	11,048	476,387	2,201
12	421,127	0,476	475,293	0,220
15	424,730	1,327	475,363	0,475

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XVI. Temperatura de inicio de degradación (Td) y velocidad máxima de degradación (Vmaxd) para el ciclo 4

Días	Temperatura de Inicio de degradación (Td) (°C)	Desviación Estandar Td (°C)	Temperatura de Velocidad Máxima de degradación (Vmaxd) (°C)	Desviación Estándar Vmaxd (°C)
0	429,670	6,460	477,963	2,497
3	434,967	1,239	479,597	0,437
6	431,573	8,845	478,333	2,523
9	436,963	0,289	480,283	0,120
12	433,170	8,179	478,783	2,752
15	431,850	7,779	478,883	2,309

Fuente: Mario Baquerizo

Los gráficos 4.4 y 4.5 muestran el desarrollo de la temperatura de inicio de degradación y la temperatura de velocidad máxima de degradación para los distintos ciclos respectivamente. En todos los ciclos se nota un comportamiento muy similar. Los valores para los distintos ciclos son muy similares entre sí y casi no presentan variaciones.

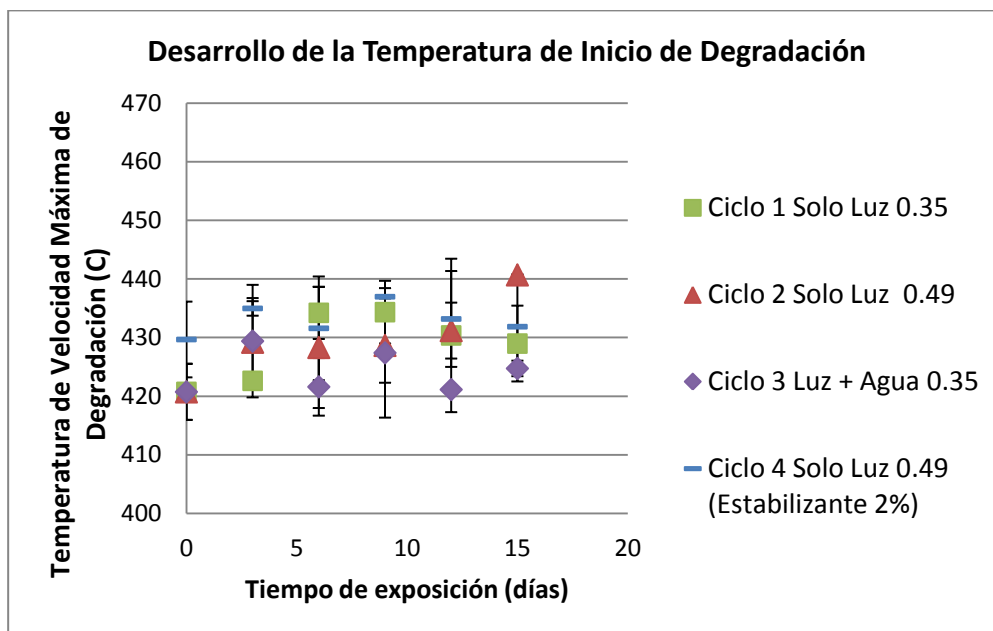


Gráfico 4.4 Desarrollo de la temperatura de inicio de degradación para los distintos ciclos
Fuente: Mario Baquerizo

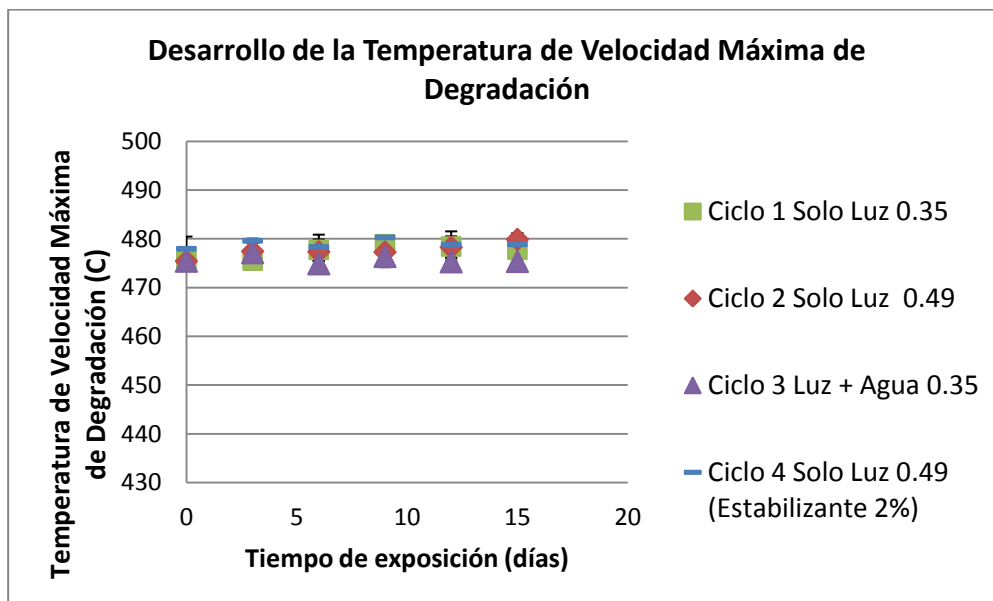


Gráfico 4.5 Desarrollo de la temperatura de velocidad máxima de degradación para los distintos ciclos
Fuente: Mario Baquerizo

Para los 4 ciclos utilizados se ven pequeños aumentos y disminuciones en los valores obtenidos a lo largo del tiempo de exposición, y debido a la desviación estándar calculada se puede concluir que oscilan dentro de un mismo rango y que se puede considerar que se mantiene estable la propiedad. No hay variaciones significativas para la temperatura de inicio de degradación ni para la temperatura de velocidad máxima de degradación producto del envejecimiento acelerado. Estos resultados presentan aplicación para reprocesamiento o reciclaje.

4.3 Efecto sobre las propiedades mecánicas

Se condujeron las pruebas de tensión para obtener las curvas de esfuerzo-deformación que nos permiten determinar las propiedades mecánicas de esfuerzo máximo y el porcentaje de elongación antes de la rotura como indicador de la resistencia del material a fuerzas de tensión, para la película delgada de PEAD en función del tiempo de exposición a la radiación UV. El esfuerzo máximo corresponde a la dureza del material y la elongación corresponde a la capacidad del material para deformarse.

La figura 4.3 nos muestra la curva de esfuerzo-elongación característica para el film de PEAD. Esta curva nos proporciona información sobre la

calidad del PEAD en cuanto a su resistencia y capacidad de deformación principalmente. La curva nos muestra como el material sufre una deformación elástica a medida que se estiran los enlaces produciendo un aumento de la tensión debido a la resistencia de los enlaces a ser separados. Una vez que llega al límite elástico el material entra en una deformación plástica donde al atravesar el punto de fluencia los enlaces principales siguen actuando y se rompen algunos enlaces secundarios que son reemplazados por enlaces secundarios más débiles necesitándose menor tensión a medida que se deforma el material. A medida que el material entre las mordazas empieza a ceder se produce una etapa de estabilidad donde se da una deformación del material sin aumento de la tensión relativamente. En esta etapa los enlaces secundarios entre moléculas se mantienen relativamente constantes, permitiendo una deformación sin aumento de la tensión. Finalmente el material al seguir siendo estirado sus moléculas se estiran ofreciendo resistencia nuevamente al llegar las cadenas del material cercano a la mordaza produciendo un aumento de la tensión hasta llegar a un máximo de resistencia para sufrir la rotura.

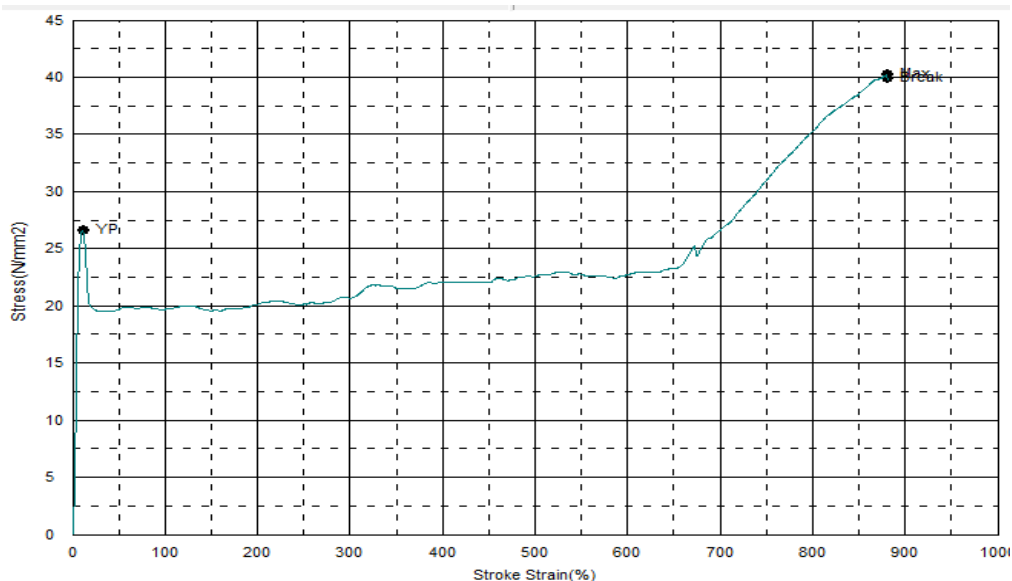


Figura 4.3 Curva de esfuerzo-deformación característica para el PEAD
Fuente: Mario Baquerizo

Por medio de estas curvas se puede evaluar la degradación del material producto de los distintos ciclos de envejecimiento acelerado. A su vez estas gráficas nos servirán de apoyo para complementar el análisis de las propiedades a evaluar. A lo largo del proceso de envejecimiento del PEAD por los diversos ciclos utilizados, se evidencia una pérdida de la resistencia y la capacidad para deformarse del material debido a que sufre una pérdida de estas propiedades a nivel molecular producto de rompimientos de cadenas, ramificaciones y la fotooxidación por acción de la radiación UV, que afectan directamente a los enlaces. Estos cambios en el material se evidencian por medio de pérdidas de etapas en las curvas de esfuerzo-deformación.

Debido a que el PEAD es un material anisotrópico, es decir, sus propiedades varían dependiendo de la orientación del corte a partir del film, se analizan las propiedades para probetas de corte transversal y probetas de corte longitudinal al sentido de extrusión del film. Para cada medición de las propiedades correspondiente a los diferentes tiempos de exposición se registraron 5 de estas curvas para cada tipo de corte a fin de obtener resultados estadísticos. Determinar la desviación estándar nos permite tomar en cuenta variaciones en los valores, al momento de hacer una comparación entre los diversos ciclos utilizados y nos permitirá establecer con mayor exactitud en que grado existen variaciones significativas entre los mismos.

A continuación se muestran los resultados de las propiedades para los diferentes ciclos y los diferentes tipos de corte:

Tabla XVII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 1

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación antes de la rotura media (ER) (%)	Desviación estándar ER
0	35,278	3,972	829,894	51,464
3	34,016	1,238	869,338	31,381
6	36,725	2,830	909,435	71,485
9	31,662	3,468	217,085	183,397
12	28,056	0,802	10,521	1,698
15	19,276	4,706	5,222	0,675

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XVIII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 2

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación antes de la rotura media (ER) (%)	Desviación estándar ER
0	35,278	3,972	829,894	51,464
3	27,766	0,814	449,434	278,218
6	24,972	1,268	447,370	204,028
9	25,192	1,047	125,865	117,484
12	19,677	5,962	4,081	2,037
15	13,758	7,727	2,875	0,676

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XIX. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 3

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación antes de la rotura media (ER) (%)	Desviación estándar ER
0	35,278	3,972	829,894	51,464
3	33,978	1,581	742,366	25,257
6	29,459	2,362	844,569	28,796
9	26,468	0,271	428,352	282,286
12	27,770	1,116	22,232	13,542
15	31,604	0,620	8,759	2,220

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XX. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 4

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación antes de la rotura media (ER) (%)	Desviación estándar ER
0	32,224	3,729	903,234	101,911
3	26,987	1,026	1090,173	35,834
6	26,029	1,385	1055,001	108,106
9	28,802	1,519	1003,940	91,055
12	26,800	2,765	1013,612	121,165
15	23,998	0,274	1013,593	48,786

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXI. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte longitudinal para el Ciclo 1

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación antes de la rotura media (ER) (%)	Desviación estándar ER
0	34,208	1,905	909,526	27,458
3	32,950	3,591	843,069	44,642
6	36,725	2,830	909,435	71,485
9	28,794	1,003	249,306	185,203
12	27,482	2,372	9,803	2,576
15	22,847	3,550	5,723	0,978

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte longitudinal para el Ciclo 2

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación en la rotura media (ER (%))	Desviación estándar ER
0	34,208	1,905	909,526	27,458
3	26,385	0,732	426,191	219,678
6	25,825	0,453	410,951	215,847
9	25,076	1,838	72,940	65,480
12	19,126	4,255	3,850	1,498
15	6,736	1,665	2,240	0,060

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXIII. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte longitudinal para el Ciclo 3

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación antes de la rotura media (ER) (%)	Desviación estándar ER
0	34,208	1,905	909,526	27,458
3	33,618	1,854	852,122	15,432
6	29,883	2,747	842,295	87,504
9	28,432	0,463	583,914	281,50
12	30,220	0,602	31,024	17,304
15	31,143	1,364	7,469	1,305

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXIV. Valores de esfuerzo máximo y elongación antes de la rotura para probetas de corte transversal para el Ciclo 4

Días de Exposición	Esfuerzo Máximo medio (EM) (N/mm ²)	Desviación estándar EM	Elongación antes de la rotura media (ER) (%)	Desviación estándar ER
0	28,030	1,934	978,590	84,404
3	24,220	0,966	1041,597	79,858
6	25,943	0,740	1076,693	102,760
9	26,087	0,041	1029,211	69,349
12	24,272	0,676	1073,593	33,750
15	23,998	0,274	1013,593	48,786

Fuente: Mario Baquerizo

Se determinaron los valores de esfuerzo máximo y elongación en el punto de rotura para probetas degradadas con los distintos ciclos de envejecimiento. Se compara el desarrollo de las propiedades a fin de determinar los mecanismos de degradación y que diferencias existen entre las diferentes condiciones de operación utilizadas. Los gráficos desde el 4.6 hasta el 4.13 muestran el desarrollo del esfuerzo máximo para probetas transversales y longitudinales, para los distintos ciclos respectivamente, en función del porcentaje de pérdida de la propiedad junto con su curva de tendencia. En ellas se muestra que el esfuerzo máximo disminuye con el tiempo de exposición.

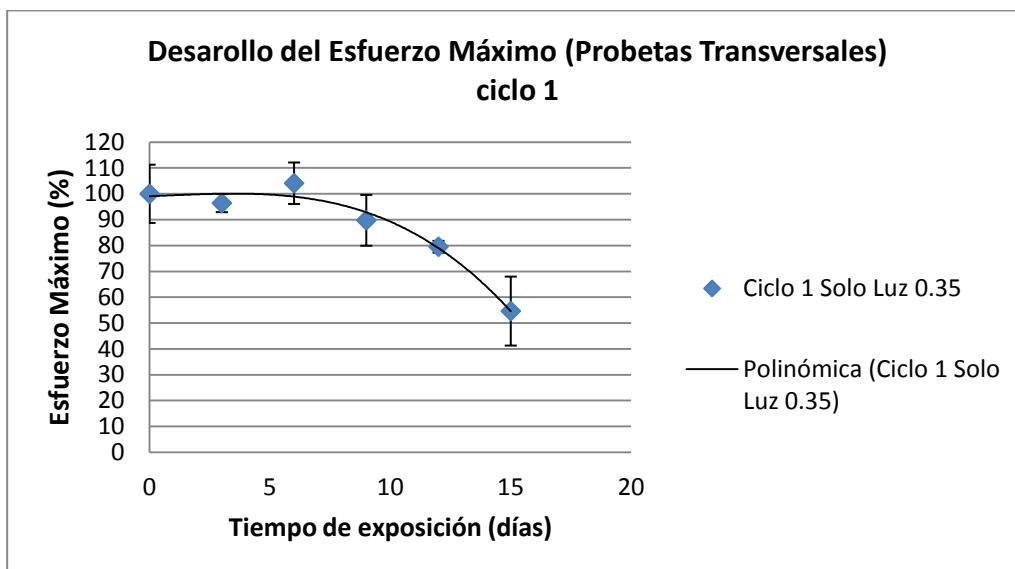


Gráfico 4.6 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 1
Fuente: Mario Baquerizo

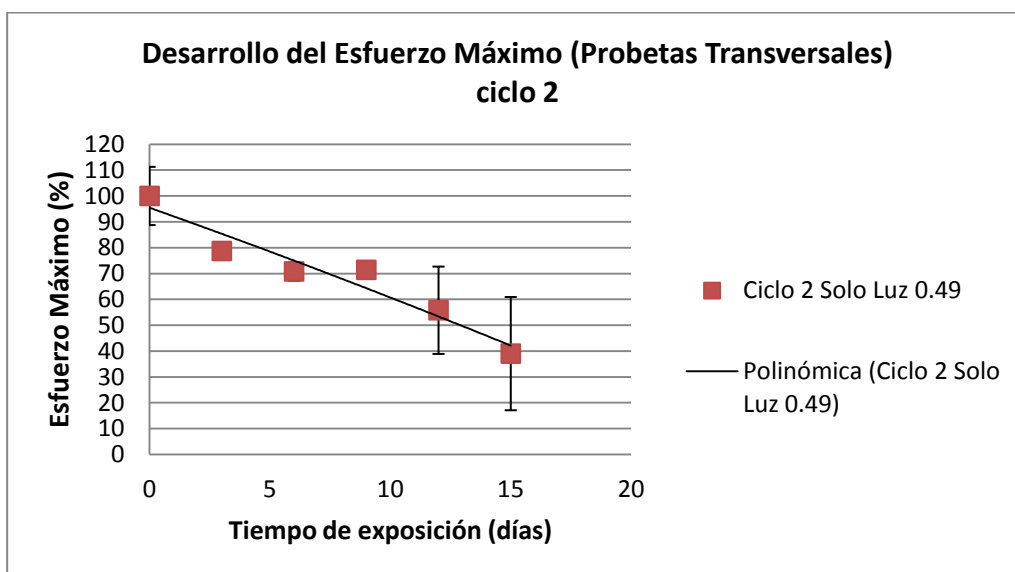


Gráfico 4.7 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 2
Fuente: Mario Baquerizo

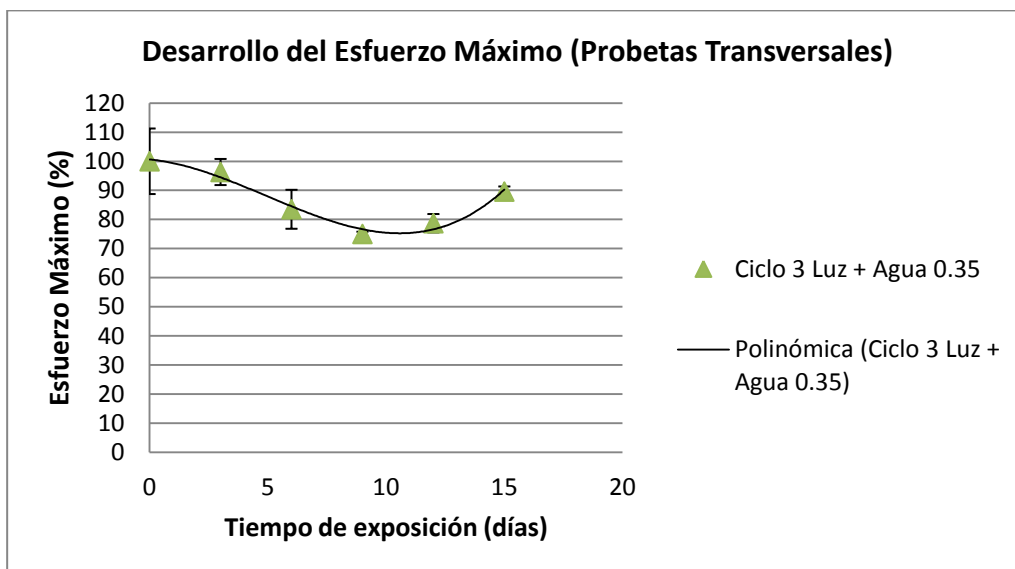


Gráfico 4.8 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 3
Fuente: Mario Baquerizo

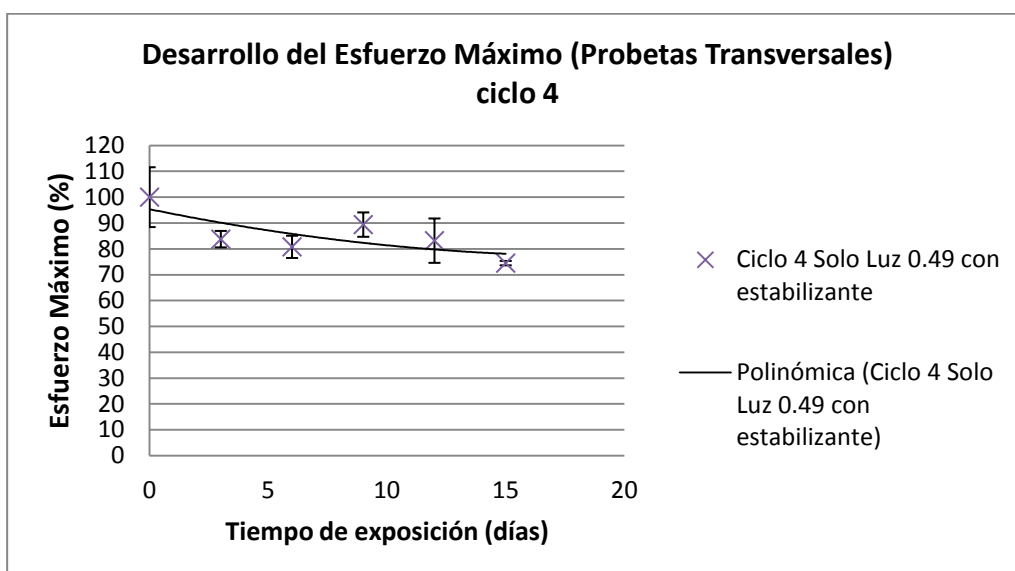


Gráfico 4.9 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas transversales para el ciclo 4
Fuente: Mario Baquerizo

Para las probetas transversales después de 15 días de exposición, en el ciclo 1 el esfuerzo máximo medio sufre una disminución del 45,36% aproximadamente. En el ciclo 2 sufre una disminución del 61% aproximadamente. En el ciclo 3 sufre una disminución del 10,41% aproximadamente. En el ciclo 4 sufre una disminución del 25,53% aproximadamente. En primera instancia se ven grandes diferencia siendo el ciclo 2 el que presenta una mayor pérdida del esfuerzo máximo y el ciclo 3 el de menor pérdida. Pero debido a la variabilidad de las pruebas es necesario analizar el desarrollo de la propiedad a lo largo de la exposición así como tomar en cuenta la desviación estándar en cada punto. De igual manera es importante el análisis de la elongación antes de la rotura para complementar y poder emitir mejores conclusiones.

Al comparar el desarrollo del esfuerzo en los puntos de la gráfica, se evidencia una diferencia entre los ciclos. Se observa que en el ciclo 1 no hay una disminución apreciable del esfuerzo máximo hasta los 9 días de exposición, ya que a los 3 días se ve una pequeña disminución y luego a los 6 días vuelve a aumentar. En cambio para el ciclo 2 se observa que desde los 3 días de exposición ocurre una disminución significativa del esfuerzo, disminuyendo al 50% dicha propiedad aproximadamente a

los 13 días de exposición. Para el ciclo 3 se observa que desde los 3 días de exposición ocurre una disminución del esfuerzo, llegando a un máximo de pérdida a los 9 días, aproximadamente un 24,97% muy parecida a la pérdida que ocurre en el ciclo 2. Pero a los días 12 y 15 ocurre un aumento para el ciclo 3, el cual puede explicarse por medio de la curva de esfuerzo-deformación. Al analizar el desarrollo del esfuerzo para el ciclo 4 se evidencia poca variación. Se observa que dicha propiedad sufre aumentos y disminuciones a lo largo del tiempo de exposición pero se mantiene relativamente estable desde los 3 días en adelante. Para el ciclo 4 no se alcanza ni siquiera una pérdida del 26%.

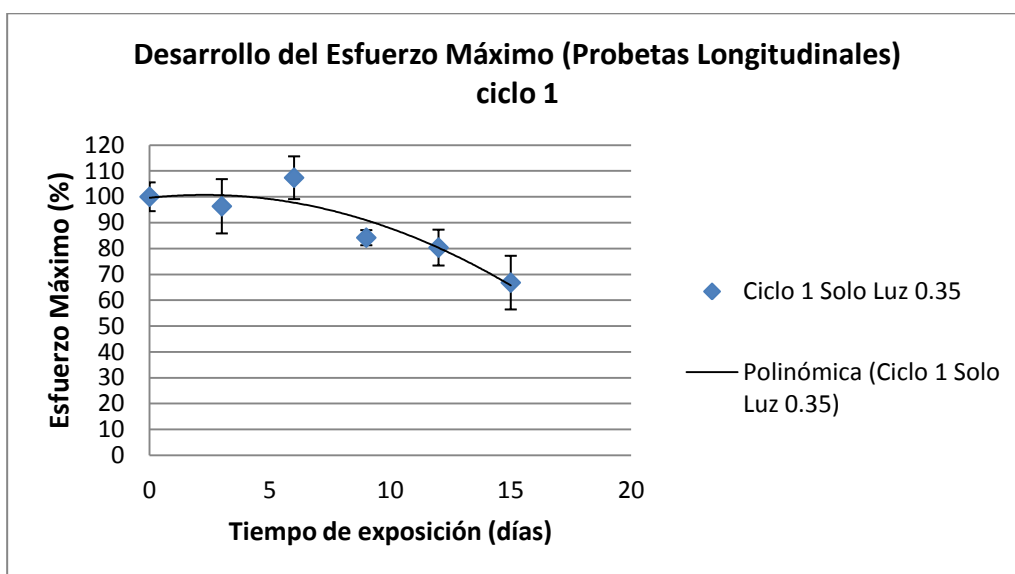


Gráfico 4.10 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 1

Fuente: Mario Baquerizo

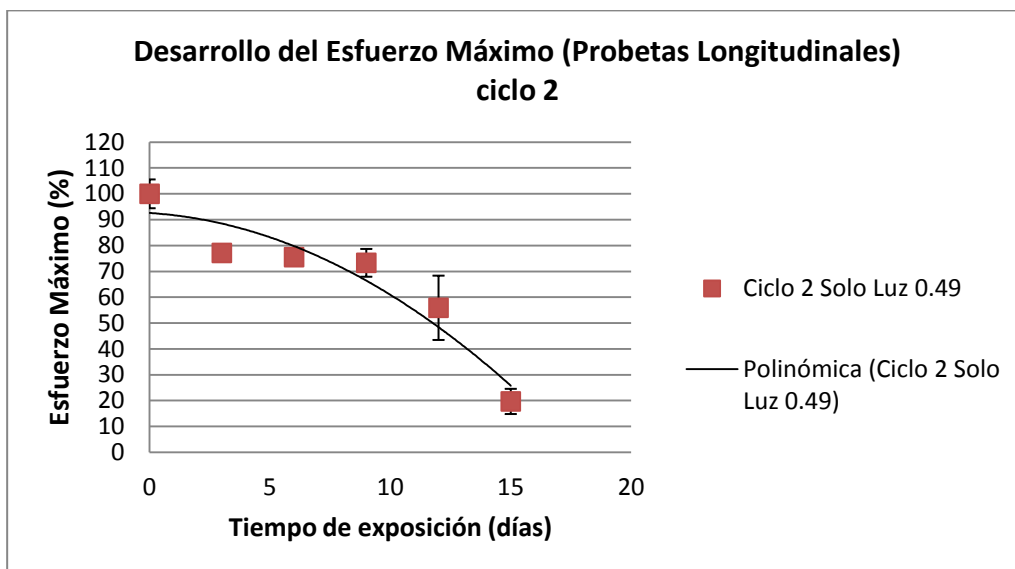


Gráfico 4.11 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 2
Fuente: Mario Baquerizo

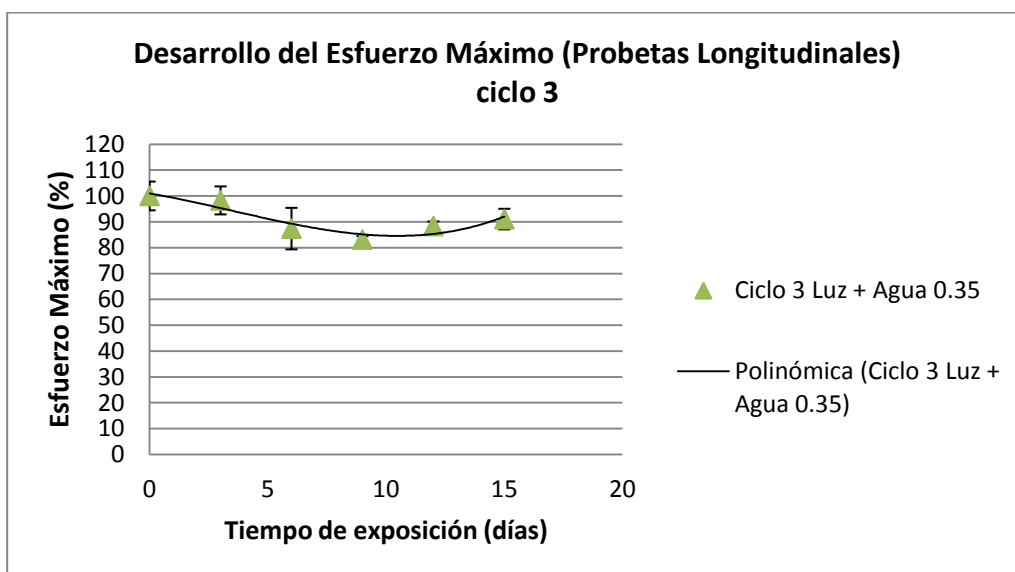


Gráfico 4.12 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 3
Fuente: Mario Baquerizo

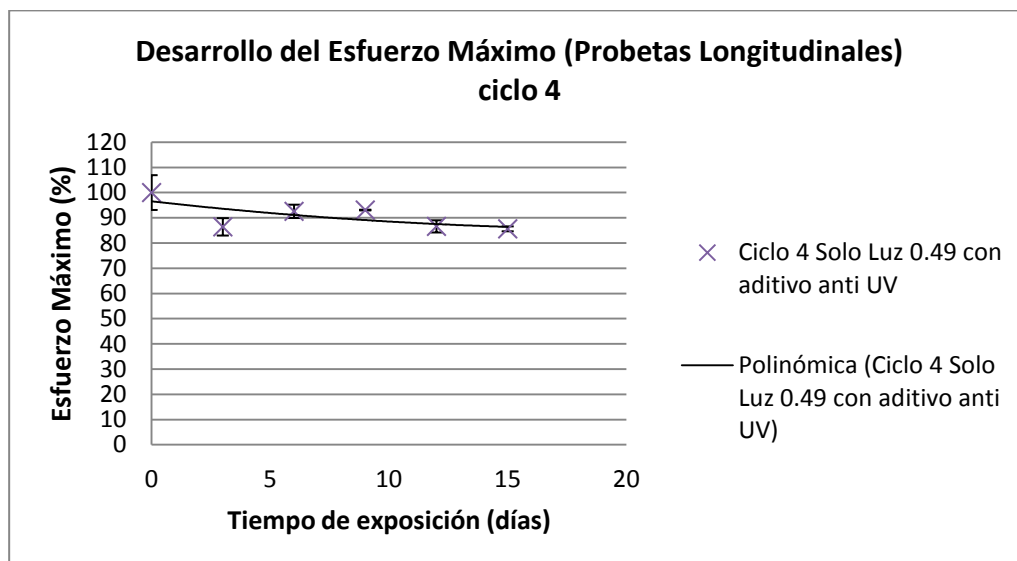


Gráfico 4.13 Desarrollo del esfuerzo máximo como porcentaje para las probetas longitudinales para el ciclo 4

Fuente: Mario Baquerizo

Para las probetas longitudinales después de 15 días de exposición, en el ciclo 1 el esfuerzo máximo sufre una disminución del 33,21% aproximadamente. En el ciclo 2 sufre una disminución del 80,31% aproximadamente. En el ciclo 3 una disminución del 8,96% aproximadamente. En el ciclo 4 una disminución del 14,38% aproximadamente.

Para las probetas longitudinales se evidencia un comportamiento similar que en las probetas transversales. Al comparar el desarrollo del esfuerzo en los puntos de la gráfica se evidencia una diferencia significativa para el ciclo 2 con respecto a los demás ciclos, siendo más pronunciada después de los 9 días de exposición. Se observa que en el

ciclo 1 no hay una disminución apreciable del esfuerzo máximo hasta los 9 días de exposición al igual que con las probetas transversales. En cambio para el ciclo 2 se observa que desde los 3 días de exposición ocurre una disminución significativa del esfuerzo máximo, la cual se mantiene con poca variación hasta los 9 días, disminuyendo al 50% dicha propiedad aproximadamente a los 13 días de exposición. Para el ciclo 3 se observa que desde los 3 días de exposición ocurre una disminución del esfuerzo máximo, llegando a un máximo de pérdida a los 9 días, aproximadamente un 16,88%. Para las probetas longitudinales se da un comportamiento similar que el de las probetas transversales, pero puede apreciarse de mejor manera la estabilidad relativa del esfuerzo máximo en el ciclo 4.

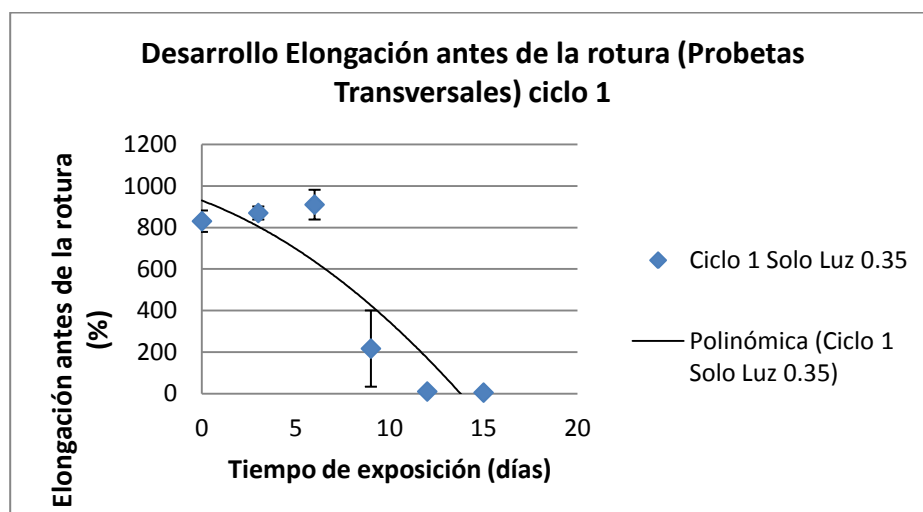


Gráfico 4.14 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 1
Fuente: Mario Baquerizo

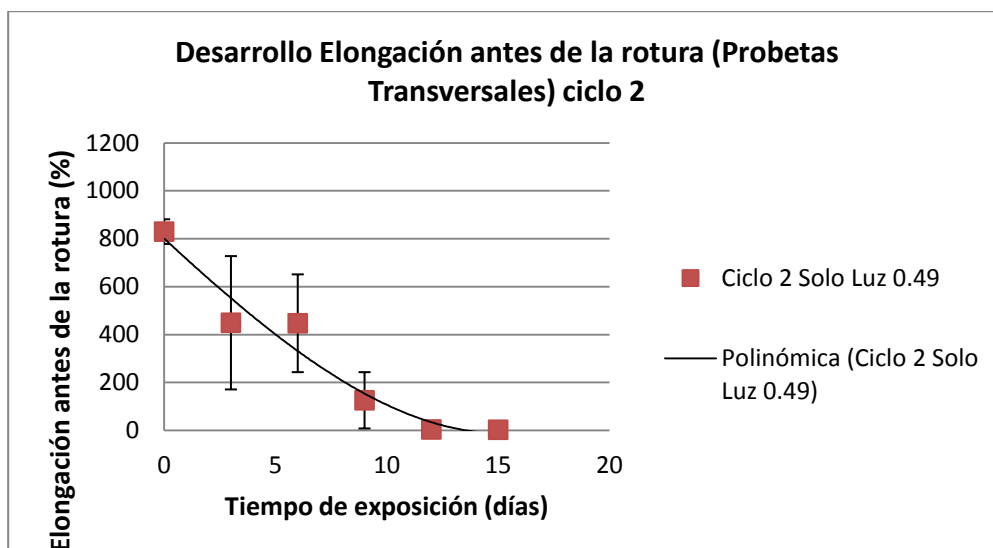


Gráfico 4.15 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 2
Fuente: Mario Baquerizo

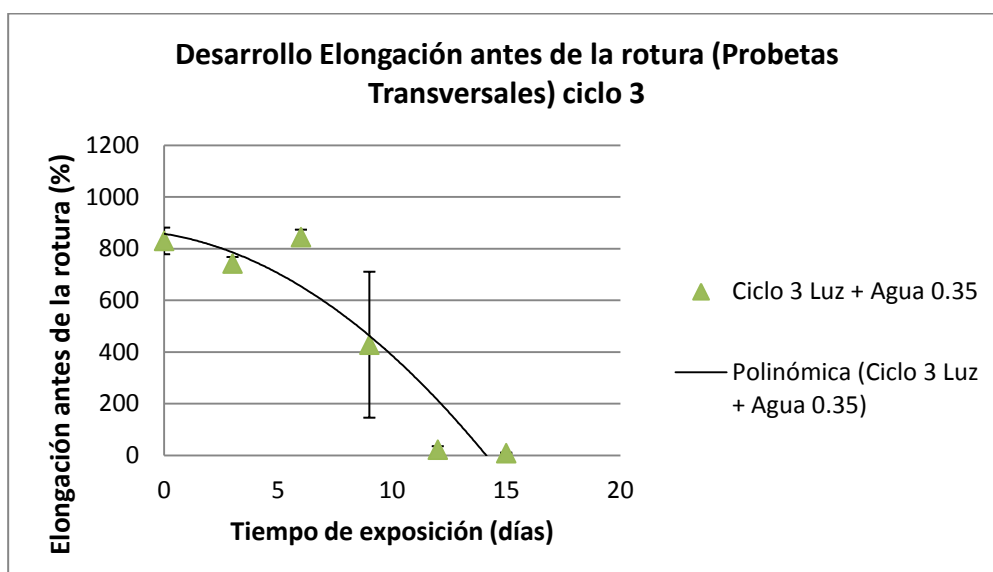


Gráfico 4.16 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 3
Fuente: Mario Baquerizo

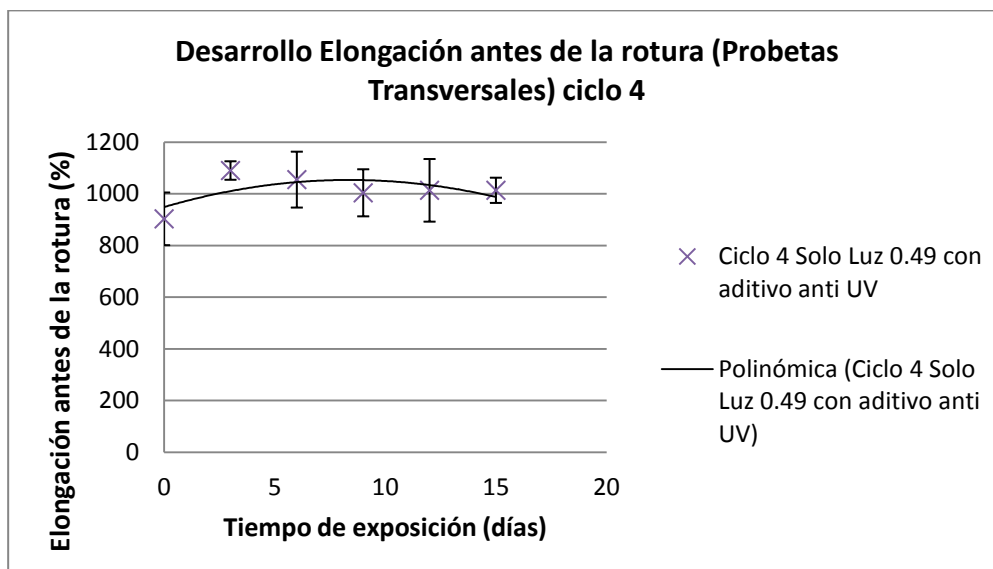


Gráfico 4.17 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas transversales para el ciclo 4
Fuente: Mario Baquerizo

Los gráficos 4.14 hasta el 4.21 muestran el desarrollo del porcentaje de elongación antes de la rotura para probetas transversales y longitudinales respectivamente. En ellas se muestra que el porcentaje de elongación en la rotura de igual manera que el esfuerzo máximo disminuye con el tiempo de exposición.

Para las probetas transversales después de 15 días de exposición, en el ciclo 1 el porcentaje de elongación antes de la rotura sufre una disminución del 99,37% aproximadamente. En el ciclo 2 una disminución del 99,65% aproximadamente. En el ciclo 3 disminución del 98,94% aproximadamente. En el ciclo 4 va un aumento del 12,22% aproximadamente. En este caso, no se evidencia lo mismo que para el

esfuerzo máximo. Al final de la exposición todos los ciclos a excepción de ciclo 4 llegan casi a las mismas condiciones de degradación, lo cual podría deberse a la sensibilidad del equipo.

Al comparar el desarrollo del porcentaje de elongación antes de la rotura se evidencia una diferencia significativa con el ciclo 2 desde los primeros días de exposición, la cual se acorta un poco al llegar al final de la exposición. Se observa que en el ciclo 1 y 3 ocurre una disminución apreciable del porcentaje de elongación entre los 6 y 9 días de exposición, casi igualando a la disminución en el ciclo 2 a los 9 días. En cambio para el ciclo 2 se observa que desde los 3 días de exposición ocurre una disminución significativa de la elongación del material, aproximadamente una pérdida del 45,84%. Para los ciclos 1 y 3 en los primeros días de exposición la elongación del material sufre un pequeño aumento, pero se observa una disminución apreciable del porcentaje de elongación entre los 6 y 9 días de exposición. En cambio para el ciclo 4 a los 3 días se evidencia un aumento de la propiedad y en los demás días pequeños aumentos y disminuciones, pero puede decirse que la propiedad se mantiene relativamente estable.

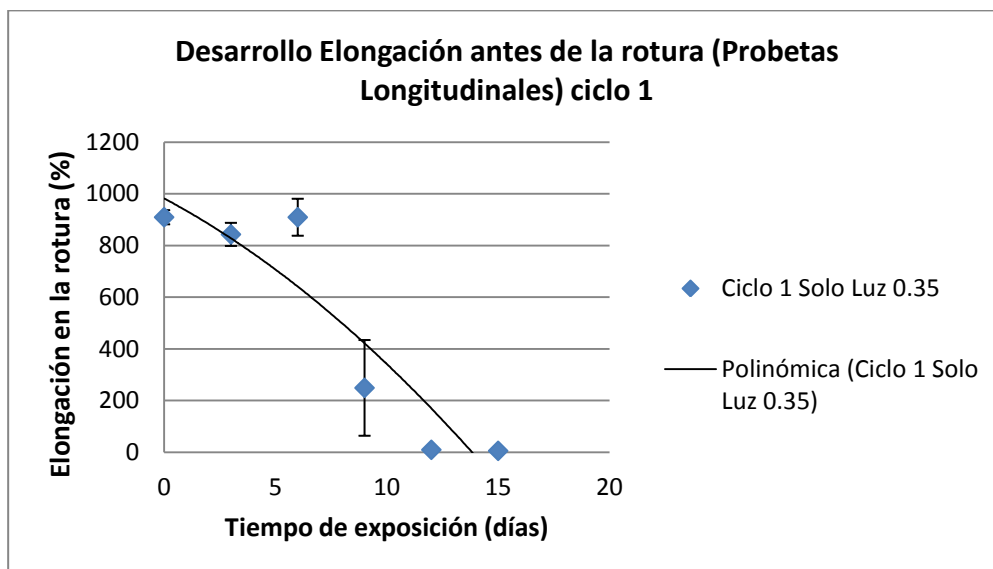


Gráfico 4.18 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 1
Fuente: Mario Baquerizo

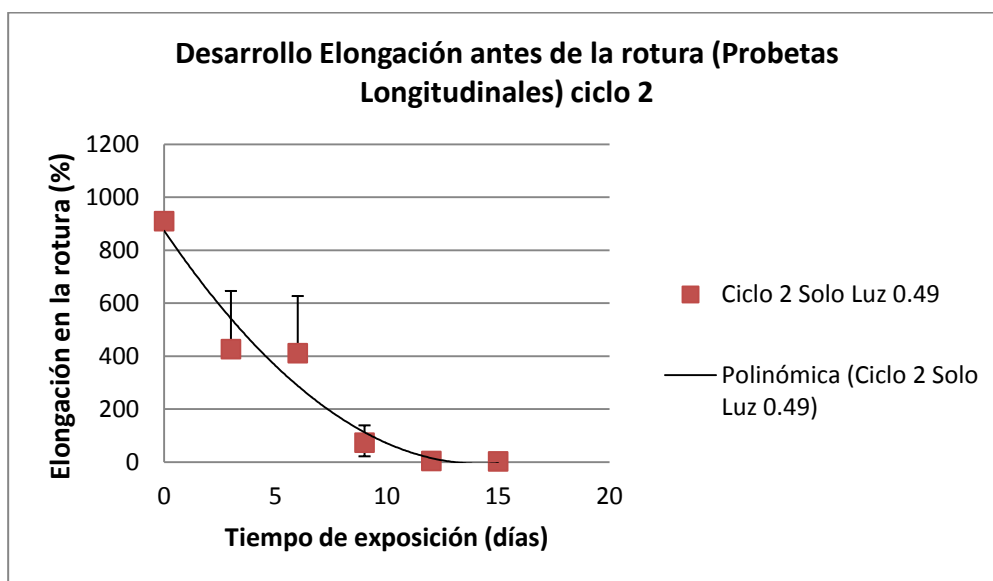


Gráfico 4.19 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 2
Fuente: Mario Baquerizo

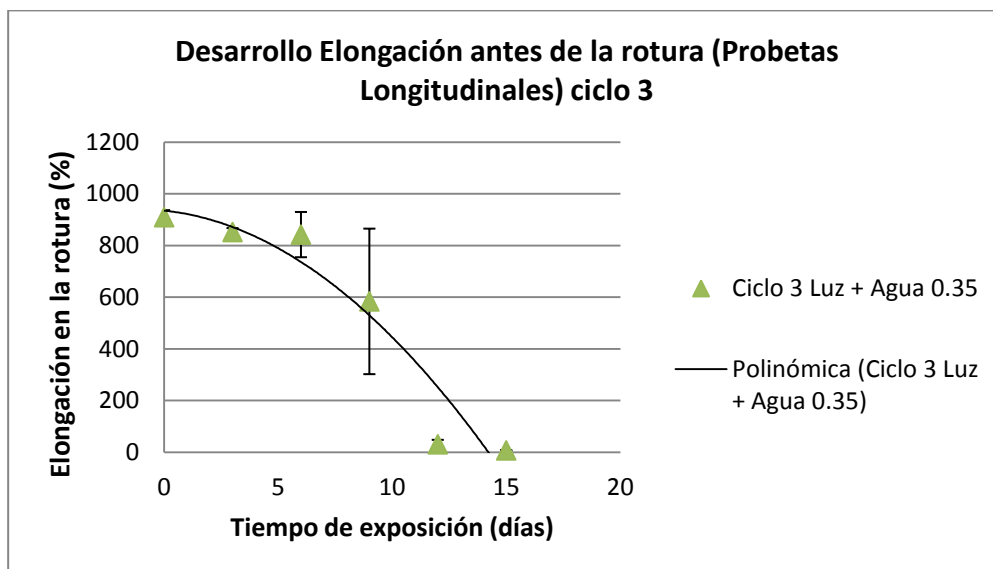


Gráfico 4.20 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 3
Fuente: Mario Baquerizo

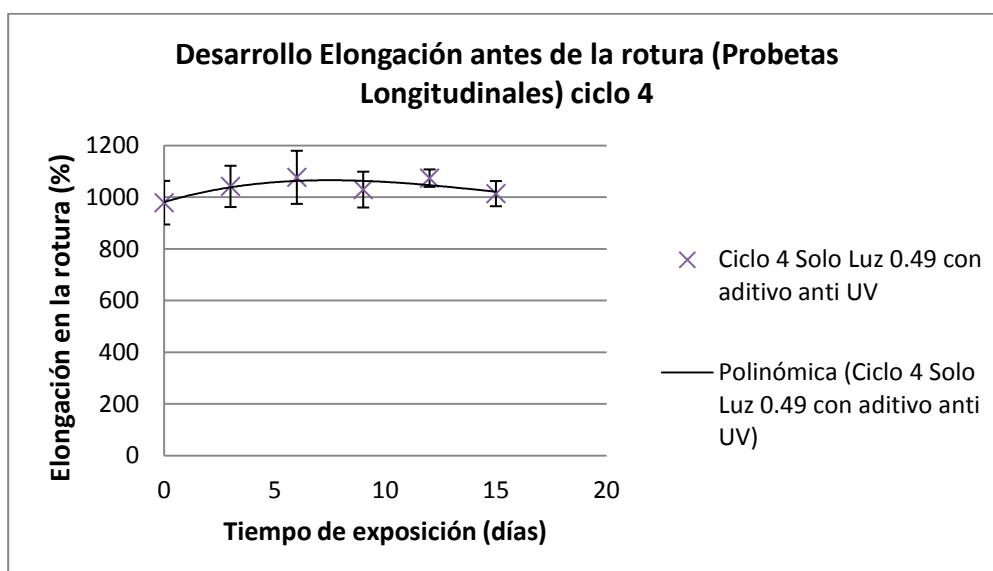


Gráfico 4.21 Desarrollo de la elongación antes de la rotura para las probetas longitudinales para el ciclo 4
Fuente: Mario Baquerizo

Al comparar el desarrollo del porcentaje de elongación en la rotura de las probetas de corte longitudinal con las de corte transversal se evidencia que es un comportamiento muy similar, por lo cual no es necesario detallarlo en gran medida. Para las probetas longitudinales después de 15 días de exposición, en el ciclo 1 el porcentaje de elongación en la rotura sufre una disminución del 99,37% aproximadamente. En el ciclo 2 una disminución del 99,75% aproximadamente. En el ciclo 3 una disminución del 99,18% aproximadamente. En el ciclo 4 un aumento del 3,58% aproximadamente. De igual manera que con las probetas transversales al final de la exposición los ciclos llegan casi a las mismas condiciones de degradación.

En el ciclo 2 se observa que desde los 3 días de exposición ocurre una disminución significativa de la elongación del material, aproximadamente una pérdida del 53,14%. Dichas diferencias no se aprecian de igual manera hacia los 12 y 15 días, ya al final del período de envejecimiento para todos los ciclos.

Del análisis del esfuerzo máximo se ven algunas diferencias entre los ciclos, solo puede establecerse un patrón de comportamiento similar entre los ciclos 1 y 2. Para la elongación antes de la rotura si es posible

determinar patrones similares entre los 1, 2 y 3. Esto puede explicarse por medio de un análisis de la curva de esfuerzo deformación. Como se muestra en la figura 4.1 el esfuerzo es un valor que a lo largo de la curva sufre inicialmente un aumento durante la etapa elástica, luego una disminución debido a que no se encuentra resistencia seguida de un período de estabilidad mientras el material contenido en la longitud calibrada empieza a ceder, para finalmente volver a aumentar ya que no hay más material que ceder dentro de la longitud calibrada por lo cual hay resistencia nuevamente hasta el punto en que se rompe la muestra. A medida que ocurre la degradación el material pierde su capacidad de elongación y por lo tanto pierde ciertas etapas de esta curva de esfuerzo-deformación. Puede entenderse claramente por qué el esfuerzo máximo sufre aumentos y disminuciones para algunos ciclos, especialmente en el ciclo 3.

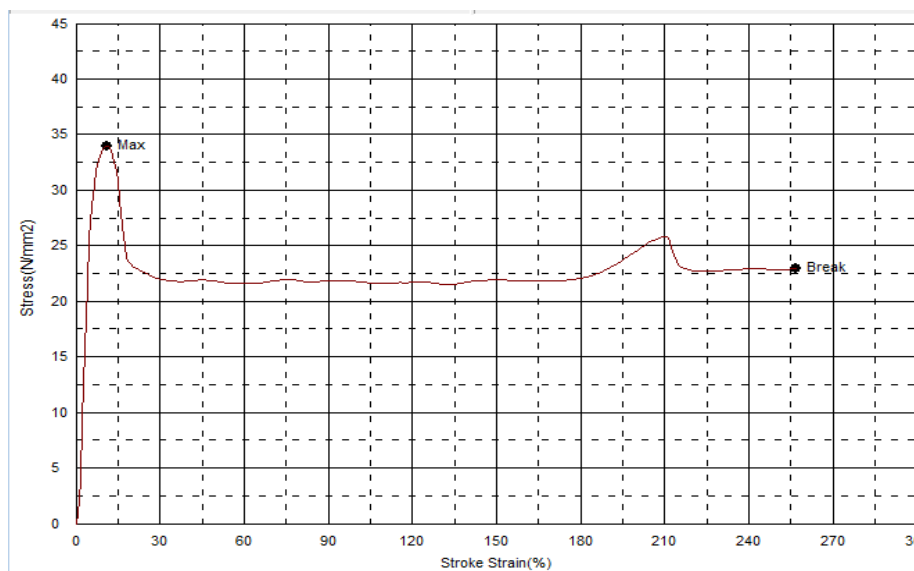


Figura 4.4 Primer cambio durante la degradación del PEAD
Fuente: Mario Baquerizo

Para los ciclos 1 y 3 recién a los 9 días pasa de la forma característica ilustrada en la figura 4.1 a la forma ilustrada en la figura 4.4 donde el material sufre la rotura en la zona de estabilidad debido a que el material ha perdido capacidad para deformarse. Para el ciclo 2 la curva de esfuerzo-deformación ya adquiere la forma ilustrada en la figura 4.4 desde los 3 días de exposición. Y finalmente para el ciclo 2 la curva de esfuerzo-deformación a los 12 días ha alcanzado la forma ilustrada en la figura 4.5, lo cual en el ciclo 1 no ocurre hasta los 15 días. En esta figura se nota como el material ha perdido dureza y capacidad para deformarse, al mismo tiempo que se ha reducido considerablemente su tenacidad y sufre la rotura dentro de la zona plástica. Para las probetas

longitudinales se observa un desarrollo muy parecido, en cuanto a la curva de esfuerzo-deformación, al de las probetas transversales.

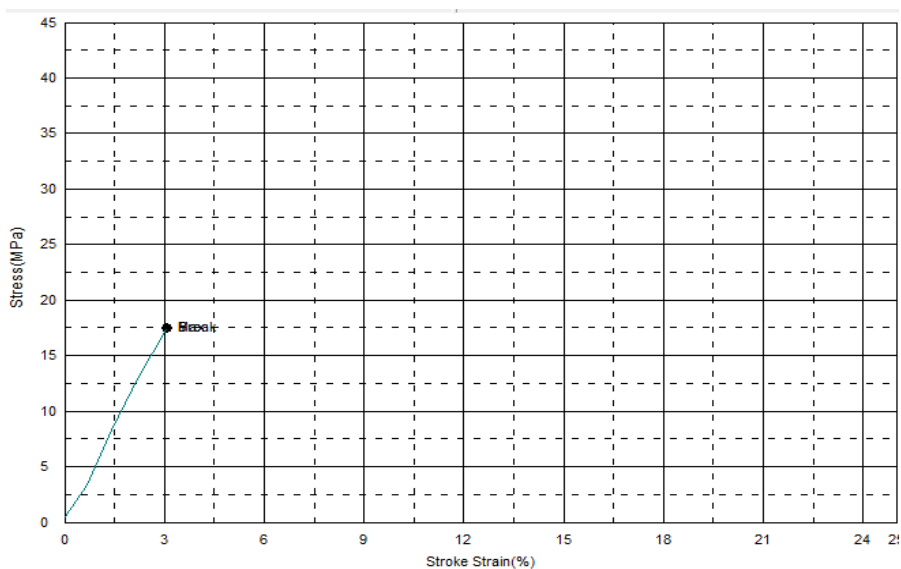


Figura 4.5 Segundo cambio durante la degradación del PEAD
Fuente: Mario Baquerizo

Para el ciclo 3 la curva adquiere a los 12 días una forma de transición la cual se ilustra en la figura 4.6, para finalmente a los 15 días también adoptar la forma ilustrada en la figura 4.5.

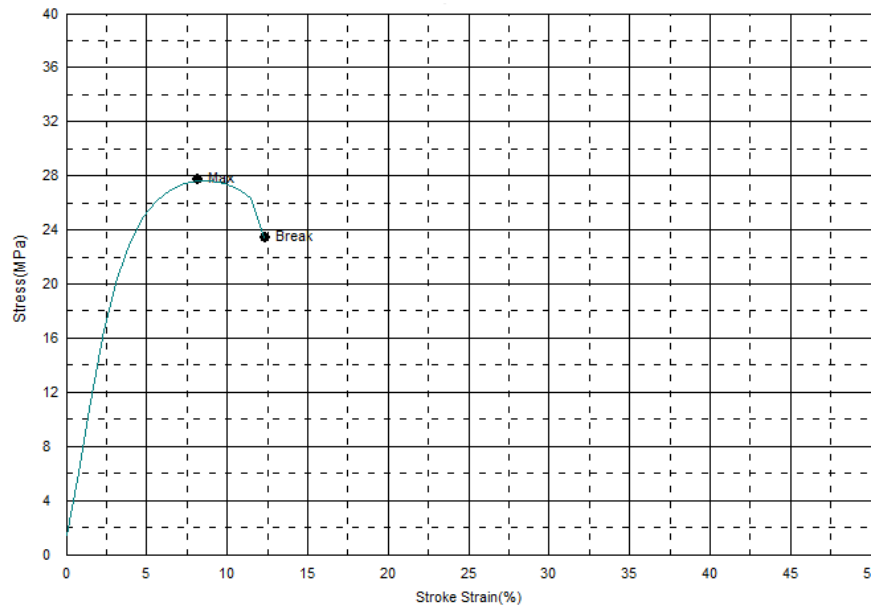


Figura 4.6 Forma de la curva a los 12 días para el ciclo 3
Fuente: Mario Baquerizo

En cambio para el ciclo 4 la curva a los 3 días pasa de la curva característica a la forma ilustrada en la figura 4.7 y se mantiene así hasta el final del ciclo de envejecimiento, mostrando así la estabilidad de sus propiedades. Para las probetas longitudinales se observa un desarrollo muy parecido, en cuanto a la curva de esfuerzo-deformación, al de las probetas transversales.

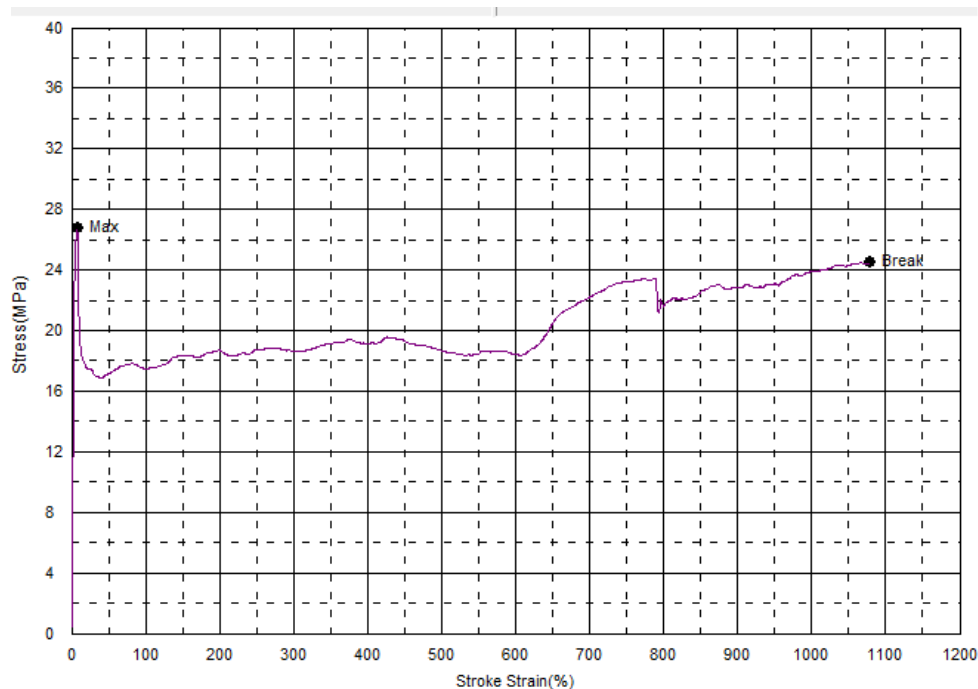


Figura 4.7 Forma que adquiere la curva de esfuerzo-deformación producto de la degradación para el ciclo 4
Fuente: Mario Baquerizo

En base a estas observaciones es posible concluir que el ciclo 2 produce una degradación más rápida del material. Esto significa que el ciclo 2 supone un menor tiempo de exposición para alcanzar las condiciones deseadas del material, reduciendo así costos de operación. Esta diferencia se debe a la diferencia de las tasas de irradiación, evidenciando así que dicho parámetro incide en gran parte sobre la degradación del material. Esto debe complementarse y confirmarse con el análisis de las demás propiedades.

Por otro lado no es posible concluir que el ciclo 1 produce una degradación más rápida del material que el ciclo 3. Sería más apropiado decir que ambos ciclos producen un comportamiento similar principalmente para la elongación antes de la rotura, pero es importante enfatizar que depende mucho de las condiciones de degradación a las cuales se quieran llegar al final del envejecimiento acelerado. Es necesario el análisis de otros parámetros para determinar diferencias al incluir la presencia de agua sobre la degradación del material.

Para el ciclo 4 se produce una degradación muy leve en cuanto al esfuerzo máximo, pero en cambio en la elongación antes de la rotura se ve un ligero aumento. Podría decirse que en el ciclo 4 se ve una protección del material, esto se debe a la presencia del aditivo estabilizante. Es necesario el análisis en cuanto a la estructura del material para conocer que cambios ocurren para que se produzca este fenómeno.

La reducción de propiedades coincide con los resultados obtenidos por Ramos, Cantú y Avalos (2001) (8), en cuanto a los tiempos de exposición para el envejecimiento artificial. En ambos casos a los 12 días se nota una pérdida aproximada del 30% para el esfuerzo máximo y aproximadamente un 80% para la elongación antes de la rotura. En

relación al envejecimiento natural, se nota un comportamiento similar, pero el tiempo necesario de envejecimiento es aproximadamente 10 veces más.

4.4 Cambios estructurales sobre el PEAD

Se realizaron pruebas de espectroscopía de luz infrarroja (FTIR) a fin de analizar la estructura molecular del material a lo largo de la exposición a los distintos ciclos de envejecimiento acelerado. Se buscan cambios en los diferentes grupos funcionales, los cuales estén conectados con la variación de las demás propiedades analizadas, tanto mecánicas como térmicas. Se presta una especial atención al desarrollo de la banda de carbonilos ubicada en el número de onda de 1715nm, ya que es un indicativo del proceso de oxidación del material. Estos análisis permiten complementar el estudio del comportamiento del material a distintos ciclos de envejecimiento junto con el realizado en las demás propiedades, lo cual nos permitirá emitir conclusiones de manera más precisa y con mejores bases.

4.4.1 Análisis de los distintos grupos funcionales

Se realiza el análisis de los grupos funcionales mas importantes para el PEAD relativos a su degradación, basado en los estudios conducidos por Carrasco et al (7). La tabla muestra los grupos funcionales a analizar junto con su número de onda y tipo de vibración.

Tabla XXV. Bandas espectrales del FTIR a estudiar

Número de Onda (nm)	Grupo Funcional	Tipo de Vibración
909	$RCH=CH_2$	Deformación C=C-H fuera de plano
1068	$XCH_2-CHOH-CH_2X'$	Alargamiento C-O, correspondiente a un alcohol secundario, X y X' son grupos con insaturaciones
1177	$-CH(CH_3)_2$	Alargamiento C-C y doblado C-C-H
1310	$CH_2-(wag)$	Cadena de hidrocarburo linear
1360	$-CO-CH_3$	Vibración simétrica CH_3 en cetonas
1368	$-C(CH_3)_3$	doblete en doblado de C-H
1678	(Trans) $R'CH=CHR$	Vibración de enlace doble donde R y R' son cadenas de alquilo
1715	$(RR')>CO$	Alargamiento C=O donde R y R' son grupos alifáticos
1738	$R-CO-OR'$	Alargamiento C=O donde R y R' son grupos alquilo

Fuente: Carrasco et al (7).

Las siguientes tablas muestran los diferentes cambios estructurales y químicos en función del tiempo de exposición (en días), donde “Inv” significa que no existen cambios, “+” indica un incremento, “-“ indica una disminución, “+/-“ indica un ligero aumento y “-/+” indica una ligera disminución.

Tabla XXVI. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 1

Rompimiento de cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	++	+	+/-	+	+
1177	Inv	+/-	+/-	+	+
1305	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1353	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	Inv	+	+
Ramificación de Cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	Inv	Inv	Inv	Inv	+
1177	Inv	+/-	+/-	+	+
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	Inv	+	+
Fenómenos de Oxidación					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
1051	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1353	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1715	+	++	+++	++++ +	+++ +++
1738	Inv	Inv	+/-	+	+

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXVII. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 2

Rompimiento de cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	++	+	+	+	+
1177	+/-	+/-	+/-	+	+
1305	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1353	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	+/-	+	++
Ramificación de Cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	+/-	Inv	Inv	+	+
1177	+/-	+/-	+/-	+	+
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	+/-	+	++
Fenómenos de Oxidación					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
1051	Inv	Inv	+/-	Inv	Inv
1353	Inv	+	+	+	Inv
1715	+	++	+++ +	+++++ +	+++++++ +
1738	Inv	Inv	+/-	+	+

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXVIII. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 3

Rompimiento de cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	Inv	Inv	Inv	Inv	+
1177	Inv	+/-	+/-	+	+
1305	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1353	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	Inv	+	+
Ramificación de Cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	Inv	Inv	Inv	Inv	+
1177	Inv	+/-	+/-	+	+
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	Inv	+	+
Fenomeno de Oxidación					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
1051	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1353	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1715	+	++	+++	++++	+++++
1738	Inv	Inv	+/-	+	+

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXIX. Cambios estructurales y químicos sobre el PEAD para el ciclo 4

Rompimiento de cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	Inv	Inv	Inv	Inv	+
1177	Inv	+/-	+/-	+	+
1305	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1353	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1540	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	Inv	+	+
Ramificación de Cadenas					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
909	Inv	Inv	Inv	Inv	+
1177	Inv	+/-	+/-	+	+
1368	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1540	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1672	Inv	Inv	Inv	+	+
Fenomeno de Oxidación					
Número de Onda (nm)	3	6	9	12	15
1051	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1353	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1715	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
1738	Inv	Inv	Inv	-/+	-/+

Fuente: Mario Baquerizo

Al analizar las tablas podemos observar que los ciclos 1, 2 y 3 presentan un comportamiento muy similar. Inicialmente no se aprecian cambios a los 3 días de exposición. A los 6 días se presentan ciertos cambios como es la aparición ramificaciones a los 1711nm. A los 12 días se nota un aumento en la banda de 1672nm que corresponde a enlaces dobles por ramificaciones y enlaces cruzados. En los demás grupos funcionales al analizar los espectros no se evidencia un aumento apreciable en la intensidad y no se da la aparición ni desaparición de grupos funcionales además del mencionado.

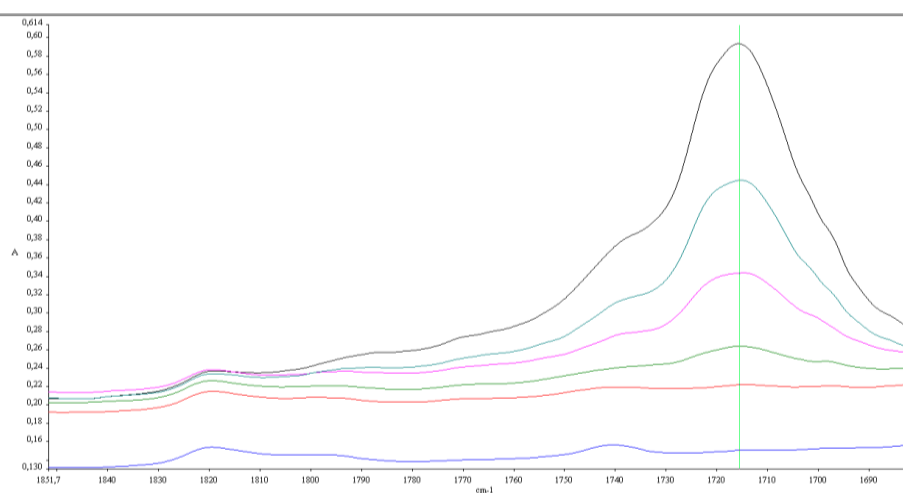


Figura 4.8 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 1
Fuente: Mario Baquerizo

Los mayores cambios se dan a los 1715nm con la aparición de grupos carbonilo y a los 1738nm que corresponde a la formación

de grupos éster, producto de la fotooxidación de la cadena polimérica. A excepción del ciclo 4 en el cual se nota claramente que estos procesos de oxidación no se producen ya que no existen cambios en las bandas analizadas. Para los ciclos 1 y 3 se da un comportamiento similar en cuanto a la banda de los 1715nm para los primeros días, pero a los días 12 y 15 el ciclo 1 tiene un aumento mayor, como se muestra en las figuras 4.8 y 4.9 respectivamente.

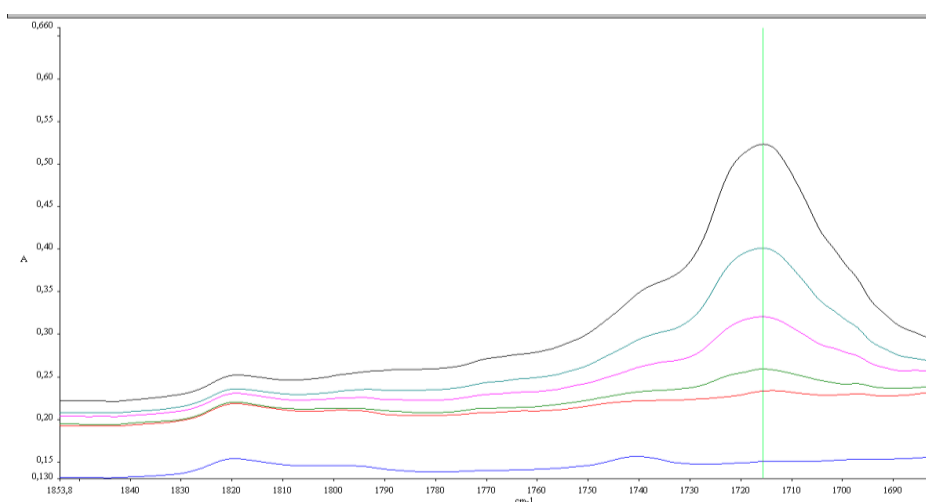


Figura 4.9 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 3
Fuente: Mario Baquerizo

En el ciclo 2 se nota un comportamiento similar en cuanto a los demás ciclos, pero con la particularidad de que son más significativos como se muestra en la figura 4.10. En este ciclo a partir de los 3 días se nota un aumento de los picos a los 909nm,

que corresponde a doble enlaces finales originados por ramificaciones y enlaces cruzados y 1177nm, que representa la aparición de ramificaciones. Este aumento se mantiene de manera gradual hasta los 15 días de exposición. En este ciclo se nota de igual manera el aumento de la banda a los 1672nm que corresponde a enlaces dobles también, pero de manera más pronunciada que en los otros ciclos. De igual manera se producen cambios asociados con fenómenos de oxidación a los 1715nm con la aparición de grupos carbonilo y a los 1738nm que corresponde a la formación de grupos éster, pero mucho más pronunciados que en los demás ciclos.

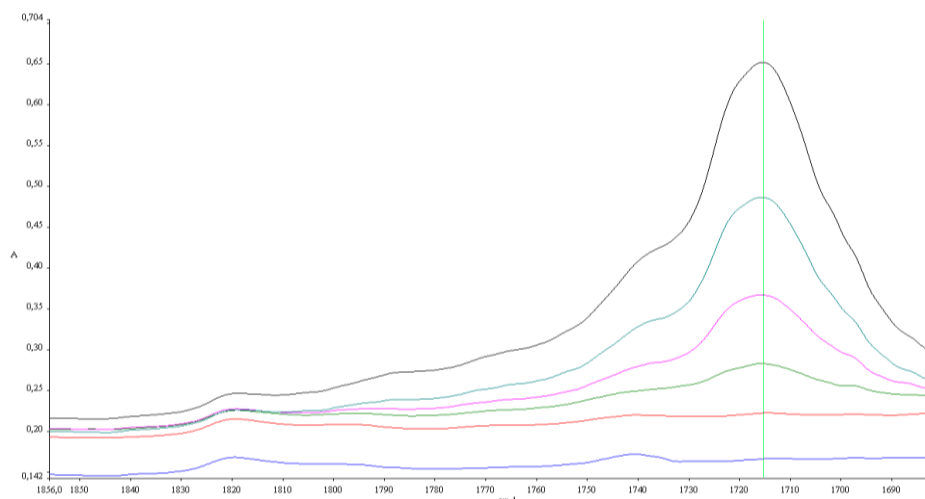


Figura 4.10 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 2
Fuente: Mario Baquerizo

El ciclo 4 es el único que no muestra este desarrollo. Como se muestra en la figura 4.11, a lo largo del tiempo de exposición no se produce el pico para el grupo característico de los carbonilos. Esto evidencia que no ocurre el proceso de oxidación que da lugar a la aparición de los grupos carbonilos que corresponde a los 1715nm en el espectro infrarrojo.

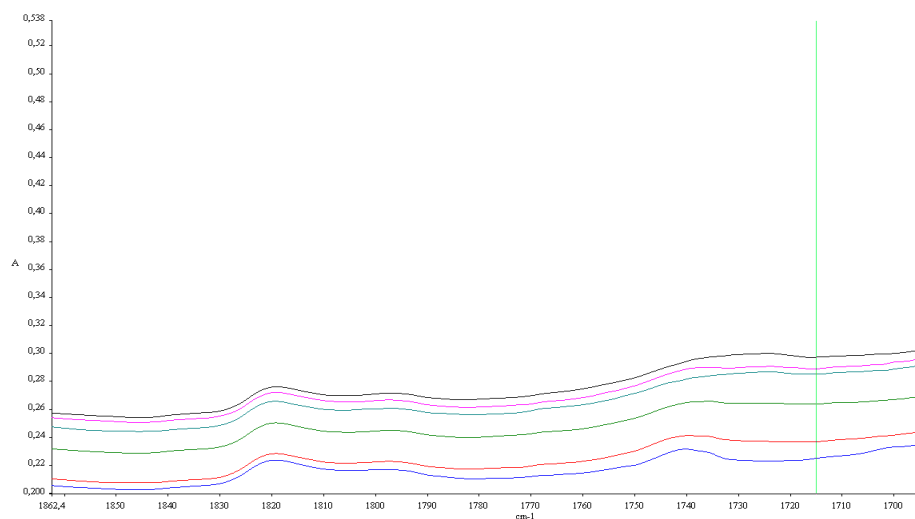


Figura 4.11 Desarrollo del espectro a los 1715nm para el ciclo 4
Fuente: Mario Baquerizo

En base a los análisis realizados se nota la aparición de doble enlaces y ramificaciones, así como una oxidación del material siendo la más significativa la aparición de grupos carbonilos a los 1715nm. Estos datos coinciden con aquellos encontrados por Carrasco, Pagés, Pascual y Colom (2001) (7).

Se realiza un análisis posterior y más amplio respecto a los grupos carbonilos para ver su relación con la pérdida de propiedades mecánicas y un análisis de los grupos asociados a la cristalinidad para complementar el análisis de las propiedades térmicas ya que guardan relación entre sí.

4.4.2 Análisis de la variación del índice de carbonilos

Los grupos carbonilo son uno de los productos más prevalentes cuando los polímeros orgánicos como el PEAD sufren una oxidación. Esto se pudo apreciar claramente durante el análisis comparativo de los grupos funcionales a lo largo del envejecimiento acelerado, con la aparición y amento del pico a los 1715nm que corresponde a este grupo funcional. Dado que el análisis en la sección anterior fue un análisis simplemente cualitativo, en esta sección se realizó un análisis cuantitativo a fin de determinar las diferencias entre los distintos ciclos de manera más precisa. Para tal efecto se realizó el cálculo del índice de carbonilos en el material y se determinó su evolución a lo largo del tiempo de exposición. El cálculo del índice de carbonilo se realiza por medio de la relación de la absorbancia en la banda a

analizar con respecto a una banda que no sufre cambios durante el proceso de envejecimiento (4). Para este estudio se utilizó la banda de 1460nm como banda de referencia.

A continuación se muestran los resultados obtenidos a partir de los espectros para los distintos ciclos a lo largo del tiempo de exposición:

Tabla XXX. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 1

Días de Exposición	Absorbancia 1715 nm	Absorbancia 1460 nm	Índice de Carbonilos
0	0,15	2,35	0,0638
3	0,22	2,38	0,0924
6	0,26	2,41	0,1079
9	0,34	2,46	0,1382
12	0,44	2,40	0,1833
15	0,59	2,40	0,2458

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXXI. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 2

Días de Exposición	Absorbancia 1715 nm	Absorbancia 1460 nm	Índice de Carbonilos
0	0,15	2,35	0,0638
3	0,22	2,38	0,0924
6	0,28	2,36	0,1186
9	0,36	2,35	0,1532
12	0,48	2,35	0,2043
15	0,65	2,35	0,2766

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXXII. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 3

Dias de Exposicion	Absorbancia 1715 nm	Absorbancia 1460 nm	Indice de Carbonilos
0	0,15	2,35	0,0638
3	0,23	2,48	0,0927
6	0,25	2,50	0,1000
9	0,32	2,50	0,1280
12	0,40	2,51	0,1594
15	0,52	2,50	0,2080

Fuente: Mario Baquerizo

Tabla XXXIII. Valores del índice de carbonilos para el Ciclo 4

Dias de Exposicion	Absorbancia 1715 nm	Absorbancia 1460 nm	Indice de Carbonilos
0	0,22	2,54	0,0866
3	0,23	2,55	0,0902
6	0,26	2,57	0,1012
9	0,28	2,60	0,1077
12	0,28	2,55	0,1098
15	0,29	2,57	0,1128

Fuente: Mario Baquerizo

El gráfico 4.22 Muestra el desarrollo del índice de carbonilo para los ciclos utilizados, a fin de determinar el efecto de las distintas variables y condiciones de operación. En la gráfica se nota como el índice de carbonilos aumenta con el tiempo de exposición.

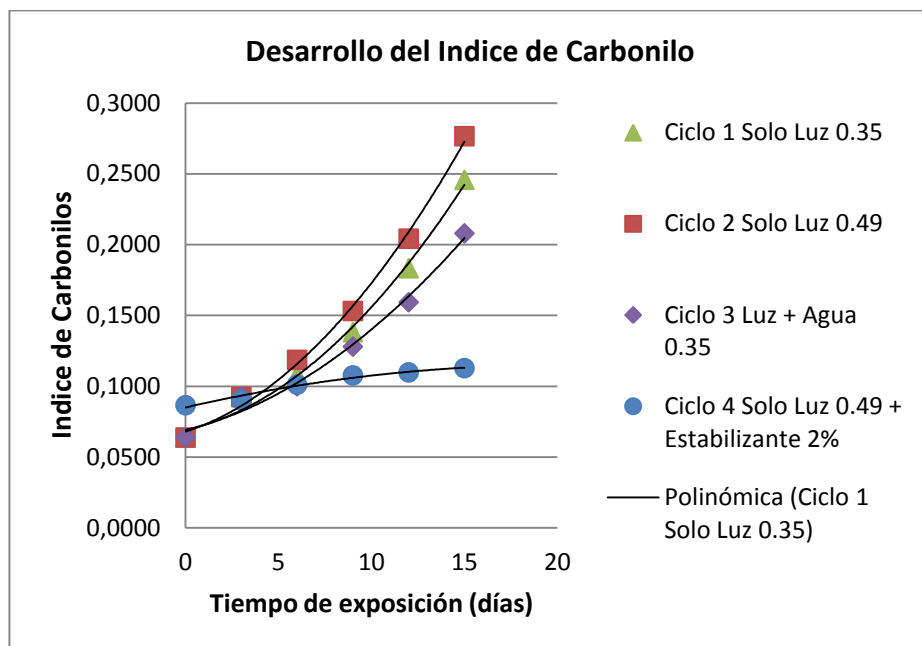


Gráfico 4.22 Desarrollo del índice de carbonilo para los distintos ciclos

Fuente: Mario Baquerizo

Se aprecia que para los ciclos 1, 2 y 3 el índice de carbonilos tiene un comportamiento similar, éste aumenta con el tiempo de exposición. En los primeros días de exposición el índice de carbonilo ciclos tiene un valor igual, pero a partir de los 3 días dichos valores empiezan a distanciarse siendo los del ciclo 2 mayores. Esto explicaría la pérdida de propiedades mecánicas más acelerada que experimenta el ciclo 2 con respecto a los demás ciclos. Confirmando así que la tasa de irradiación afecta de gran manera la degradación del material, produciendo una disminución de sus propiedades mecánicas más acelerada.

Por otro lado los ciclos 1 y 2 demuestran un comportamiento muy parecido, recién a los 12 y 15 días se nota una diferencia significativa lo cual explicaría la similitud en cuanto a la pérdida de propiedades mecánicas en especial para la elongación antes de la rotura.

Finalmente para el ciclo 4 se nota una estabilidad relativa, donde se evidencia un ligero aumento que comparado con los demás ciclos no es significativo. Este pequeño aumento de los grupos carbonilos junto con el aumento de las bandas de 909nm y 1177nm (ramificaciones y enlaces cruzados por rompimientos de cadena) podría explicar un poco el comportamiento del esfuerzo máximo para este ciclo donde se producen pequeñas disminuciones. Se evidencia que el aditivo estabilizante actúa previniendo la oxidación del material preservando así sus propiedades mecánicas así como evitando mayores cambios químicos y estructurales.

A partir de estos resultados se evidencia una estrecha relación entre el índice de carbonilos y las propiedades mecánicas, lo cual nos permite concluir que es el principal causante de la pérdida de propiedades mecánicas de esfuerzo máximo y elongación antes

de la rotura. Las propiedades mecánicas guardan una relación inversa con el índice de carbonilos, a medida que este aumenta las propiedades mecánicas disminuyen.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Cabe recalcar que las conclusiones realizadas aplican principalmente para las pruebas conducidas con la cámara de envejecimiento acelerado con lámparas de xenón, así como los equipos utilizados para la caracterización del film de PEAD antes, durante y después del envejecimiento pertenecientes al LEMAT.

- 1.** El film de PEAD se degrada al ser expuesto a irradiación UV en condiciones controladas de temperatura y humedad relativa, evidenciada en la pérdida de sus propiedades físicas y químicas.
- 2.** El envejecimiento por radiación UV no produce un cambio significativo sobre la cristalinidad del material y por ende sobre las propiedades térmicas que dependen de la cristalinidad.
- 3.** Algunos de los mecanismos principales en la estructura del material producto de la degradación son el rompimiento de cadenas por disociación homolítica y heterolítica evidenciado por la evolución positiva de las bandas de 1177, 909 y 1672nm, ramificaciones y enlazamientos cruzados evidenciados en la evolución positiva de las mismas bandas y finalmente fenómenos de oxidación y foto-oxidación evidenciado en la evolución positiva de la banda de 1715nm.

4. El índice de carbonilos presenta una relación inversa con ambas propiedades. Podemos concluir que el principal causante de la pérdida de propiedades mecánicas del PEAD a nivel estructural es la aparición de grupos carbonilos evidenciado en la aparición y evolución positiva de un pico a los 1715nm, la cual representa la oxidación del material.
5. La tasa de irradiación es el factor que más contribuye a la degradación de los polímeros por irradiación UV. El ciclo 2 de solo radiación UV a 0.49 W/nmm^2 , es el que presenta la degradación más acelerada.
6. El rocío de agua no produce un cambio significativo sobre la degradación del material, siendo el ciclo 3 (con rocío de agua) el que produce una degradación menor.
7. El uso de un aditivo protector UV permite retrasar la degradación del film de PEAD. El aditivo primordialmente evita que se produzca la oxidación del material, evidenciado en la estabilidad en la banda de los 1715nm. Esto consecuentemente conlleva a una estabilidad de las propiedades mecánicas del material.
8. Es importante también concluir que los resultados en cuanto a pérdida de propiedades y cambios estructurales del material coinciden con los trabajos citados elaborados por Carrasco, Pagés, Pascual y

Colom (2001) (8), Ramos, Cantú y Avalos (2001) (9), Cadena, Quiroz, Chango y Baquero (2008) (10) y Arrieta, M., Peltzer, M., Garrigos, M., & Jimenez, A. (2009) (11).

5.2 Recomendaciones

1. Realizar calibraciones periódicas de los equipos utilizados para minimizar variaciones en las mediciones.
2. Manejar de manera correcta las muestras evitando el contacto directo con las mismas para evitar que se adhieran impurezas que pudieran contribuir a una degradación más rápida.
3. Efectuar un reposicionamiento periódico de las muestras dentro de la cámara de envejecimiento para garantizar una exposición uniforme sobre todas las muestras.
4. Se recomienda minimizar los tiempos de paralización de la cámara de envejecimiento para el tomo de muestras. De esta manera se evita que períodos de oscuridad constituyan una variable adicional para la degradación del material.
5. Se recomienda para futuras investigaciones la posibilidad de analizar otras propiedades del material dependiendo del uso que se vaya a dar al mismo y las condiciones a las que estaría expuesto.

6. Sería importante conducir un estudio que permita determinar el efecto del aditivo estabilizante a distintas concentraciones. Para este estudio deberán ser mayores los períodos de exposición a fin de poder determinar el tiempo necesario para que se evidencia la degradación del material y poder comparar los datos entre sí.

7. Finalmente se recomienda conducir un estudio que analice el envejecimiento natural a la intemperie a fin de poder compararlo con el estudio realizado a nivel de laboratorio para envejecimiento artificial, y así poder determinar con exactitud la relación entre los tiempos de exposición para que ocurra la degradación.

ANEXOS

ANEXO A

Ficha Técnica del PEAD utilizado

DGDC-2100 NT 7

High Density Polyethylene Resin

- High Density Polyethylene (HDPE)
- Complies with U.S. FDA 21 CFR 177.1520 (c) 3.2a
- Consult the regulations for complete details.

DGDC-2100 NT 7 High Density Polyethylene Resin is a high-molecular weight, high-density film grade resin. This product was specifically designed to offer an optimal balance of physical properties and processability. DGDC-2100 NT7 HDPE resin is ideally suited for use in making grocery sacks, consumer and institutional liners, merchandise bags.

Physical Properties	Test Method	Values ⁽¹⁾ English (SI)
Resin Properties		
Flow Rate (h_{21}) @190°C/21.60 kg/10 min	ASTM D 1238	9.0
Density, g/cc	ASTM D 792	0.9480
DSC Melting Point, °F (°C)	Dow Method	262 (128)
Film Properties, 0.5 mil (12.7 µm)		
Puncture Resistance, ft-lbf/in. ² (J/cm ²)	Dow Method	128 (11)
Energy, in.-lbf (J)		7.9 (0.9)
Force, lbf (N)		6.7 (30)
Dart Impact (Method A), g	ASTM D 1709	350
Elmendorf Tear, g	MD CD ASTM D 1922	11 73
Tensile Strength at Yield, psi (MPa)	MD CD ASTM D 882	6144 (42) 4608 (32)
Tensile Strength at Break, psi (MPa)	MD CD ASTM D 882	13,551 (93) 9985 (69)
Tensile Elongation at Break, %	MD CD ASTM D 882	330 414
Tensile Modulus, 2% Secant, psi (MPa)	MD CD ASTM D 882	140,081 (966) 159,159 (1097)
Gloss, 45°	ASTM D 2457	9.4
Haze, %	ASTM D 1003	69

Fabrication Conditions For Blown Film:

- Screw Size: 1.97 in. (50mm); 24:1 L/D
- Melt Temperature: 410 °F (210 °C)
- Output: 8 lb/hr/in. of die circumference
- Die Diameter: 3.94 in. (100mm)
- Blow-Up Ratio: 4:1
- Neck Height: 32 in. (813 mm)

(1) Typical values, not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

ANEXO B

Información de Materias primas

Pigmento Naranja:

Propiedad	Solidez a la interperie	Solidez a la luz	Sangrado	Resistencia a la temperatura
Escala	1 a 8	1 a 8	1 a 8	°C
Valor	7	7	5	230

Puede ser utilizado con Poliolefinas y pigmentos inorgánicos y orgánicos.

Estabilizante:

- 20.0% Cyasorb UV-3529

Composición: poli((6-morfolin-s-triazin-2,4-diil)(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)imino)hexaetilen(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)imino))

- 3.5% antioxidante Cyanox 2777

Composición: 1:2 blend of 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione and tris (2,4-di-t-butylphenyl) phosphite

ANEXO C

Datos Climatológicos del CERA

Tasa de Irradiación Promedio Año 2008

Mes	Irradiación Promedio (W/m ²)	Irradiación Promedio (W/m ² nm)
Mayo	164	0,48235294
Junio	139,1	0,40911765
Julio	130,6	0,38411765
Agosto	135,2	0,39764706
Septiembre	150,3	0,44205882
Octubre	167,9	0,49382353
Noviembre	191,9	0,56441176
Diciembre	210	0,61764706
Promedio año 2008	161,13	0,47389706

Tasa de Irradiación Promedio Año 2009

Mes	Irradiación Promedio (W/m ²)	Irradiación Promedio (W/m ² nm)
Enero	137,10	0,40323529
Febrero	150,7	0,44323529
Marzo	183	0,53823529
Abril	191,4	0,56294118
Mayo	180,1	0,52970588
Junio	158,2	0,46529412
Julio	151,8	0,44647059
Agosto	164,2	0,48294118
Septiembre	212	0,62352941
Octubre	192,9	0,56735294
Noviembre	190,6	0,56058824
Diciembre	146	0,42941176
Promedio año 2009	171,50	0,50441176

Tasa de Irradiación Promedio Año 2010

Mes	Irradiación Promedio (W/m ²)	Irradiación Promedio (W/m ² nm)
Enero	124,90	0,36735294
Febrero	148,5	0,43676471
Marzo	173,9	0,51147059
Abril	178,6	0,52529412
Mayo	145,5	0,42794118
Junio	135,3	0,39794118
Julio	149,7	0,44029412
Agosto	175,3	0,51558824
Septiembre	177,3	0,52147059
Octubre	189,9	0,55852941
Noviembre	158,4	0,46588235
Diciembre	134	0,39411765
Promedio año 2010	157,61	0,46355392

Tasa de Irradiación Promedio Año 2010

Mes	Irradiación Promedio (W/m ²)	Irradiación Promedio (W/m ² nm)
Enero	153,20	0,45058824
Febrero	171,8	0,50529412
Marzo	205,3	0,60382353
Abril	189,2	0,55647059
Mayo	184,8	0,54352941
Junio	129,3	0,38029412
Julio	121,6	0,35764706
Agosto	160	0,47058824
Septiembre	210,4	0,61882353
Octubre	186,1	0,54735294
Promedio año 2011	171,17	0,50344118

Tasa de Irradiación Promedio desde Mayo de 2008 hasta Octubre de 2011

Año	Promedio de Irradiación (W/m ²)
2008	0,47
2009	0,5
2010	0,47
2011	0,5
Promedio total	0,49

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Leonardo Castro Puig. (2011). Los plásticos en el ámbito mundial. Asociación de Industrias de Republica Dominicana. Obtenido desde <http://airdplastico.wordpress.com/2011/06/02/los-plasticos-en-el-ambito-mundial/>
- (2) El Mercado de Plásticos de Ecuador: Entrevista al Ing. Xavier Gómez Valdivieso Presidente de ASEPLAS. Revista virtual: Ingeniería Plástica. Disponible en: <http://www.ingenieriaplastica.com/Entrevistas/Archivo/Xavier.html>
- (3) Ecuador: sector industrial del plástico diversifica su producción para crecer. Revista virtual: América Economía. Disponible en: <http://www.americaeconomia.com/economia-mercados/finanzas/ecuador-sector-industrial-del-plastico-diversifica-su-produccion-para-cre>
- (4) Allen, N. & Edge, M. (1992). Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization. England: Elsevier Science Publishers (pag. 54-56)
- (5) Galvele, J. y Duffó, S. (2006). Degradación de Materiales. Tercera Edición, Ediciones Jorge Baudino (pag. 383-408)
- (6) Radiación UV en Ecuador: El índice mundial más alto. EXA: División de Ciencias Planetarias. Disponible en <http://uv.exa.ec/infografia.htm>
- (7) Carranza, M., Duffo, G., Farina, S. (2009). Nada es para siempre: Química de la degradación de los materiales (1Ed.). Buenos Aires: Ministerio de

Educación de la Nación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica (pag 99-117)

(8) Carrasco, F., Pagés, P., Pascual, S., Colom, X. (2001). Envejecimiento artificial de polietileno de alta densidad por radiación ultravioleta. Elsevier: European Polymer Journal (pag. 1457-1464)

(9) Ramos, M., Cantú, L. y Avalos, F (2001). Materiales Fotodegradables. Departamento de Investigación en Polímeros. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Saltillo, Coah., México

(10) Cadena, F., Quiroz, F., Chango, I. y Baquero, G. (2008). Degradación de un policarbonato usando como material de techado en la ciudad de Quito. Departamento de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología, Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros. Revista Politécnica, 2008, Vol.1 (1): 150–154. Quito, Ecuador.

(11) Arrieta, M., Peltzer, M., Garrigos, M., & Jimenez, A. (2009). Desarrollo de un sistema de envasado activo: Biopelículas de proteínas lácteas para un desarrollo sostenible. Fundación Mapfre: Convocatoria a Ayuda a la Investigación 2008.

(12) Norma ASTM G155, "Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials". 2005

- (13) Norma ASTM G151, "Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources". 2010
- (14) Norma ASTM D882, "Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting". 2002
- (15) Norma ASTM D3417, "Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry". 1999
- (16) Groover, M. (1997). Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas. México: Prentice-Hall Hispanoamericana S.A. (pag. 183-216, 308-326)
- (17) Ghosh, P. (2002). Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites. Nueva Deli: Tata McGraw-Hill (pag. 135-138)
- (18) Fried, J (2003). Polymer Science and Technology, 2da Edición. New Jersey: Prentice-Hall (pag. 113-117)
- (19) Sperling, L. (2006). Introduction to Polymer Science. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. (pag. 1-4)
- (20) Kalpakjian, S. & Schmid, S. (2002). Manufactura, ingeniería y Tecnología. México: Pearson Educación (pag. 177-198)
- (21) Roca, I. (2005). Estudio de las Propiedades y Aplicaciones Industriales del Polietileno de Alta Densidad (PEAD). Universidad de San Carlos de Guatemala: Escuela de Ingeniería Química.

- (22) Silvia, M. Polímeros: Aspectos teóricos elementales. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA).
- (23) Handbook of Plastic Films. 2003. Rapra Technology Limited: Shrewsbury, Reino Unido (pag. 5-38)
- (24) Cabot Corporation (2002). Degradación UV y métodos de test relacionados.
- (25) Allen, N. (1983). Degradation and Stabilization of Polyolefins. Applied Science Publishers limited: Essex, England (pag. 213-214)
- (26) Anderson, J., Leaver, K., Alexander, J., y Rawlings, R. (1978). Ciencia de los Materiales. Versión española por la Editorial Limusa: México (pag. 237-239)
- (27) Wenham, S., Green, M., Watt, M. & Corkish, R. (2007). Applied Photovoltaics. London: TJ International Ltd. (pag. 5-9)
- (28) Cole Palmer (2011). Propiedades UV de los plásticos: transmisión y resistencia. Disponible en: <http://www.coleparmer.com/TechLibraryArticle/836>
- (29) Galvele, J. y Duffó, S. (2006). Degradación de Materiales. Tercera Edición, Jorge Baudino Ediciones.
- (30) Campbell, D & White, J. (1989). Polymer Characterization: Physical Techniques. Londres: Chapman and Hall Ltd. (pag. 50-84, 301,326)
- (31) Vergara, F. y Martínez, N (2008). Apuntes de Ciencia de los Materiales II. Instituto Politécnico Nacional: Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Unidad Profesional Azcapotzalco.

(32) Schulken, R., Roy, R. y Cox, H. (1964). Polymer Science. John Wiley and Sons Inc.:USA (pag. 143-144)

(33) Artisan Technology Group. TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC. Disponible en el sitio web: http://www.artisanTG.com/Scientific/74393/TA_Instruments_SDT_Q600_Simultaneous_TGA_DSC

(34) Keller, R., Mermet, J., Otto, m., & Widmer, H. (1998). Analytical Chemistry. New York: John Wiley and Sons (pag. 53-72)

(35) Hedge, R., Kamath, M., and Dahiya, A. 2004. Polymer Crystallinity. Nonwovens Science and Technology II. Disponible en: <http://web.utk.edu/~mse/Textiles/Polymer%20Crystallinity.htm>