

2021

Evaluación del envejecimiento de polímeros termoplásticos – revisión del estado del arte

Rojas Cóndores, Hugo Ignacio

<https://hdl.handle.net/11673/53875>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y MATERIALES
VALPARAISO – CHILE



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**EVALUACIÓN DEL ENVEJECIMIENTO DE POLÍMEROS
TERMOPLÁSTICOS – REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE**

**Trabajo de memoria de titulación presentado en conformidad a los
requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de
Ingeniero Civil Metalúrgico**

Profesora Guía: Dra. Karem Tello Araya
Profesor Co-referente: Francisco Romero Villarroel

HUGO IGNACIO ROJAS CÓNDORES

2021

RESUMEN

Los polímeros termoplásticos están conformados por largas cadenas poliméricas, de unidades repetitivas llamadas monómeros. La columna vertebral de esta cadena se constituye por átomos de carbonos unidos por enlaces covalentes. Se caracterizan principalmente por su capacidad de ser moldeados por calentamiento y reciclables, ya que al aplicar calor sus moléculas obtienen la suficiente energía para poder desplazarse unas sobre otras. A partir de los distintos usos que se le puede dar a los polímeros termoplásticos: bolsas, contenedores, pinturas de aislamiento, entre otros. Es necesario conocer cuál es más adecuado para cada ambiente, debido a que presentan distintas limitaciones y cambios en sus propiedades, al ser afectados por distintos procesos degradativos: radiación UV, energía térmica, agua y humedad, oxígeno, ozono e impurezas metálicas entre otros.

Cuando un proceso degradativo genera cambios en las propiedades del polímero durante un periodo más prolongado de tiempo, se habla de envejecimiento. El envejecimiento puede darse como: envejecimiento químico, cuando se generan cambios irreversibles en la estructura del material, como lo es el cambio de la estructura molecular a través de la escisión de la cadena principal perdiendo el efecto estabilizador dado por el entrelazamiento entre cadenas. El envejecimiento físico, que se origina por estados termodinámicamente inestables causados con las condiciones del enfriamiento durante el proceso de fabricación del polímero, causando efectos como la recristalización, que implica un cambio en la estructura de la red ordenada de manera que el grado de cristalización aumenta, para alcanzar un estado termodinámicamente más estable. Y el envejecimiento climático que ocurre debido a los efectos atmosféricos presentes, a la gran cantidad de factores individuales involucrados y a la superposición de estos.

La investigación bibliográfica arroja que los principales efectos que genera el envejecimiento climático, sobre las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros termoplásticos son: escisión de cadenas, pérdida de peso molecular, aumento del porcentaje de cristalinidad, disminución de la temperatura de fusión y reducción del esfuerzo máximo.

Para el caso del diseño experimental propuesto para el departamento de Metalurgia y Materiales se selecciona trabajar con dos tipos de materiales polímeros PP y PET, que serán sometidos a degradación en una cámara de envejecimiento acelerado y en una cámara de inmersión, para simular en forma experimental procesos de radiación UV e hidrólisis. Sometiendo luego a estas muestras a ensayos mecánicos de tracción y PM, para poder realizar comparaciones entre el material envejecido y el material virgen.

Se propone el Peso o Masa Molecular Crítico (M_c), como grado para cuantificar el envejecimiento climático y desde este valor definir que polímeros termoplásticos serán sometidos a nuevos procesos de reciclaje y cuales deben ser descartados a través de procesos alternativos.

ABSTRACT

Thermoplastic polymers are made up of long polymeric chains of repeating units called monomers. The backbone of this chain is made up of carbon atoms linked by covalent bonds. They are characterized mainly by their ability to be molded by heating and recyclable, since by applying heat, their molecules obtain enough energy to be able to move over each other. From the different uses that can be given to thermoplastic polymer: bags, containers, insulation paint, among other. It is necessary to know which one is more effective for each environment, because the present different limitations and changes in their properties, as they are different degradative processes: UV radiation, thermal energy, water and humidity, oxygen, ozone and metallic impurities, among others.

When a degradative process generates changes in the properties of the polymer over a longer period of time, it is called aging. Aging can occur as: chemical aging, when irreversible changes are generated in the molecular structure of the material, such as the change in the molecular structure through the cleavage of the main chain, losing the stabilizing effect of the enlistment of the chains. Physical aging, which is caused by thermodynamically unstable states caused by cooling conditions during the polymer manufacturing process, causing effects such as recrystallization, which implies a change in the structure of the ordered network so that the degree of crystallization increases, to reach a more thermodynamically stable state. And the climatic aging that occurs due to the atmospheric effects present, to the large number of individual factors involved and to the superposition of these.

The bibliographic research shows that the main effects that climatic aging generates on the chemical and mechanical properties of thermoplastic polymer are: chain cleavage, loss of molecular weight, increase in the percentage of crystallinity, decrease in melting temperature and reduction the maximal stress.

For the case of the experimental design proposed for the Department of Metallurgy and Materials, it is selected to work with two types of polymer materials PP and PET, which will be subjected to degradation in an accelerated aging chamber and in an immersion chamber,

to simulate experimentally UV radiation and hydrolysis processes. Subsequently subjecting these samples to mechanical tensile and PM tests, to be able to make comparisons between the aged material and the virgin material.

Critical Molar Weight or critical molar mass (M_c) is proposed as a degree to quantify climatic aging and from this value define which thermoplastic polymers will be subjected to new recycling processes and which should be discarded through alternative processes.

TABLA DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN GENERAL	VI
1.1	Introducción	1
1.2	Objetivos	2
2	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	3
2.1	Clasificación de polímeros	3
2.2	Factores que generan envejecimiento	7
2.3	Envejecimiento	15
2.4	Peso Molecular	22
2.5	Caracterización de polímeros	25
3	METODOLOGÍA DE TRABAJO	31
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES	33
4.1	Efecto del envejecimiento climático en propiedades químicas y mecánicas.	33
4.2	Diseños experimentales para envejecimiento climático.	38
4.3	Proponer grados en envejecimiento, basado en su PM que permita su posterior reciclaje.	53
5	CONCLUSIONES	58

Índice de Figuras

Figura 1: Estructuras de las cadenas poliméricas[6].....	4
Figura 2: Orden molecular para polímeros en estado sólido [8].....	4
Figura 3: Energía de la radiación luminosa v/s longitud de onda [10].....	7
Figura 4: Cadenas principales sometidas a fotodegradación. A) escisión de cadena principal debido al ingreso de radiación (mostrada como una e de energía). B)cadena principal con radicales libres en su estructura, permitiendo el entrecruzamiento con cadena aledaña [9].....	8
Figura 5: Rotaciones coordinadas en los extremos de las cadenas poliméricas, durante tg para polidimetilsiloxano [6].....	10
Figura 6: Escisión de enlace principal causado por solvólisis o hidrólisis (yz= ho-h), con x=0, n, p, s y si [10].....	11
Figura 7: Disolución y difusión de oxígeno durante el envejecimiento oxidativo [14].....	13
Figura 8: Esquema básico del proceso de oxidación en polímeros [14].....	14
Figura 9: Propiedades mecánicas y reológicas de un homopolímero de pp en función del peso molecular. (log n: viscosidad n ₀ y mfr: índice de flujo defluidez) [10].....	17
Figura 10: Evolución del volumen específico con respecto a la temperatura [16].....	18
Figura 11: Proceso de recristalización en plásticos semicristalinos [10].....	19
Figura 12: Proceso de relajación en orientaciones de las cadenas moleculares [10].....	20
Figura 13: Distribución de la tensión residuales en probetas de prueba de hombro plano de poliestireno (tm=200 °c) después de diferentes periodos de envejecimiento a 23 °c [4].....	21
Figura 14: Ilustración de una distribución de pesos moleculares [7].....	25
Figura 15: Esquema cromatografía de exclusión por tamaños [19].....	28
Figura 16: Ejemplo de cromatografía de un polímero polidisperso [20].....	29
Figura 17: Esquema sistema de calorimetría diferencial de barrido [20].....	30
Figura 18: Curva dsc de tereftalato de polietileno (pet) [20].....	30
Figura 19: Secuencia etapas para realización memoria.....	31
Figura 20 Espectros comparativos de ftir del pp: control, superficie, 50 cmk de profundidad y 170 cm de profundidad[33].....	33
Figura 21: Espectros de fibras de pet tal como se reciben y envejecidas. Las bandas corresponden a grupos terminales de ácido carboxílico[28].....	34
Figura 22: Cambios en a) masa molar y b) proporción de cristalinidad en función del tiempo de envejecimiento a diferentes temperaturas [35].....	35
Figura 23: Termograma dsc de fibras de pet tal como se recibieron y envejecidas[28].....	36
Figura 24: Análisis calorimétrico de barrido diferencial (dsc) de microplásticos de pp después de la fotodegradación durante diferentes periodos de tiempo[32].....	37
Figura 25: Cambio en las curvas esfuerzo-deformación en función del envejecimiento en agua a 105°C en diferentes tiempos de envejecimiento[35].....	38
Figura 26: Probeta del tipo iii con sus respectivas dimensiones[49].....	40
Figura 27: Esquema de un viscosímetro capilar[36].....	41
Figura 28: Relación entre viscosidades reducida, específica y concentración[52].....	42
Figura 29: Máquina universal de tracción[54].....	44
Figura 30: Diseño de cámara de envejecimiento acelerado por uv[42].....	46

Figura 31: Distribución de la potencia espectral de la lámpara uva-340 y la del sol[55]....	46
Figura 32: Esfuerzo de fractura en función del peso molecular[14].....	49
Figura 33: Ejemplo de grafico esfuerzo v/s deformación luego del proceso de envejecimiento[35].....	51
Figura 34: Ejemplo de grafico m_v v/s tiempo de envejecimiento [35].....	51
Figura 35: Ejemplo de grafico esfuerzo máximo v/s m_v y valor del punto de cambio de comportamiento dúctil/frágil [35].....	52
Figura 36: Esquema del debilitamiento de la red polimérica por escisión de la cadena, seguida de desenredo de la cadena rota [56].....	53
Figura 37: Esfuerzo ultimo v/s masa molar media ponderada, para todos los resultados independiente de la temperatura de exposición [56].....	54
Figura 38: Disminución de m_w en función de los ciclos de reciclaje para una temperatura fija ($t=205$ °c) y velocidad de rotación fija (33 rpm) de la extrusora. La línea discontinua muestra el mejor ajuste de la ecuación 14 [57].....	55
Figura 39: Peso molecular medio en peso en función del número de generación [58].....	55
Figura 40: Esfuerzo de fractura en función del número de generaciones de reciclaje[58]...	56
Figura 41: Deformación en la fractura en función del número de generación de reciclaje[58].....	56
Figura 42: Limite elástico en función del número de generación de reciclaje[58].....	57
Figura 43: Imagen sem de a) pp de control, b) pp en superficie, c) pp a 50 cm de profundidad y d) pp a 170 cm de profundidad[33].....	II
Figura 44: Cambios en el esfuerzo máximo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes temperaturas[35].....	V
Figura 45: Determinación de la masa molar critica basada en el criterio de esfuerzo máximo[35].....	VI
Figura 46: Imágenes de la morfología de la superficie de las muestras de pp: (a)pp-v, (b) pp-su, (c) pp-swsuna, (e) pp-swuna, (f) pp-050, (g) pp-0100, (h) pp-u, y (i) pp-swuna. (aumento de 50, barra de escala 3 mm)[30].....	VIII
Figura 47: Imágenes de la morfología de la superficie de las muestras de pp: (a)pp-v, (b) pp-su, (c) pp-swsuna, (e) pp-swuna, (f) pp-050, (g) pp-0100, (h) pp-u, y (i) pp-swuna. (aumento de 10.000, barra de escala 10 μ m)[30].....	VIII
Figura 48: Termograma dsc de fibras de pa6 tal como se recibieron y envejecidas[28].	XII
Figura 49: índice de carbonilo durante fotodegradación de pp en función del tiempo de irradiación[32].....	XIII
Figura 50: (a) análisis calorimétrico de barrido diferencial (dsc) de microplásticos de pp después de la fotodegradación durante diferentes periodos de tiempo, y (b) perfil dsc en el rango de temperatura de 180-280°C[32].....	XIV
Figura 51: El porcentaje de reducción de volumen de partículas de microplásticos de pp en función del tiempo de exposición[32].....	XV
Figura 52: esquema de la configuración experimental: reprocesamiento de ptu, caracterización del impacto del reciclaje en el material a granel y aplicación de	

los materiales reciclados como no tejidos mediante soplado en fusión. Se indican los parámetros relevantes de procesamiento y preparación de muestras[57]. XVI

Figura 53: Eje izquierdo: entalpía de cristianización en función de la masa molar media. Eje derecho: temperatura máxima de fusión en función de la masa molar media. El eje superior indica el paso de reciclaje rx (x=0, 1, 2, 4 y 8). Las líneas discontinuas son una guía[57]..... XVIII

Figura 54: Distribución del peso molecular para la generación 0 y generación 50[58].... XX

Figura 55: Peso molecular medio en número en función del número de generación[58]...XX

Figura 56: Índice de polidispersidad en función del número de generación[58]..... XX

Figura 57: Curvas de esfuerzo-deformación típicas para diferentes generaciones de reciclaje[58].....XXI

Índice de Tablas

Tabla 1: Polímeros termoplásticos de uso común.....5

Tabla 2: Polímeros termoestables de uso común..... 6

Tabla 3: Polímeros de tipo elastómero de uso común..... 6

Tabla 4: Longitud de onda de luz que causa la máxima degradación en varios plásticos..... 9

Tabla 5: Temperatura de fusión y transición vítrea de algunos polímeros termoplásticos más comunes[9].....11

Tabla 6: Polímeros y su estabilidad ante agentes solvolíticos[9].....12

Tabla 7: Equipos y aplicaciones típicas para determinar propiedades de polímeros.....26

Tabla 8: Ejemplo de tabla resumen, artículo: “relación estructura-propiedades de polímeros”.....32

Tabla 9: Dimensiones y tipo de muestra para probetas..... 40

Tabla 11: Designación para la velocidad de prueba. Basada en la norma astm d638-14.... 45

Tabla 12: Condiciones del ciclo 1 (12 horas) de envejecimiento uv..... 47

Tabla 13: Agentes químicos de uso común.....48

Tabla 14: Variables seleccionadas para cámara de envejecimiento acelerado..... 50

Tabla 15: Variables seleccionadas para cámara de inmersión.....52

Tabla 16: Compuestos orgánicos analizados por edx a) pp de control, b) pp en superficie, c) pp a 50 cm de profundidad y d) pp a 170 cm de profundidad[33].....III

Tabla 17: Índice de carbonilo de muestras de pp estimadas a partir de análisis ftir[30]..... IX

Tabla 18: Resumen de los resultados de la prueba de tracción..... XI

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción

Durante los últimos años la presencia de productos poliméricos ha ido aumentando de forma sustancial. Durante el año 1950 se produjeron 2,3 millones de toneladas de estos productos a nivel mundial, pero ya en el año 2015 esta cantidad subió hasta los 407 millones de toneladas, dejando en claro su alto consumo [1]. El alto consumo de plásticos se debe principalmente a su corta vida útil. Se estima que el 40% de estos son destinados a aplicaciones de un solo uso (como envases de productos), el 20% son destinados a aplicaciones como la construcción, mientras que el resto se utiliza para la fabricación de productos tales como: electrodomésticos, muebles, juguetes, autos, tecnología, agricultura entre otros [2]. Se estima que de todo el plástico que se ha producido durante los últimos 150 años en el mundo, el 79%, está acumulado en vertederos o en entornos naturales. El mismo estudio refleja que en la actualidad el 57% de los plásticos que se han producido terminan abandonados [3].

Todos los polímeros tanto sintéticos como naturales, experimentan distintos grados y tipos de degradación que afecta su vida útil. Esta degradación se puede manifestar en las siguientes etapas: fabricación, almacenamiento o uso. Los efectos pueden ser variados desde cambio de color, endurecimiento, grietas hasta la disminución de las propiedades mecánicas. En su etapa inicial, la degradación ocurre por la formación de un radical libre que requiere de un factor externo para producirse. Algunos de estos factores de degradación son: la radiación UV, el agua y la humedad, la energía térmica, el oxígeno, entre otros.

Cuando estos procesos se mantienen en el tiempo y generan cambios en las propiedades del material, se denominan envejecimiento polimérico. Estos cambios pueden observarse en propiedades mecánicas como resistencia y tenacidad; en características físicas como la densidad o en características químicas como la reactividad ante productos químicos [4].

En este trabajo se busca comprender los distintos mecanismos de envejecimiento: físico, químico y climático, y sus efectos directos sobre las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros termoplásticos. Además, se diseñará un procedimiento experimental para realizar mediciones de los distintos grados de envejecimiento experimentados en el polipropileno (PP) y tereftalato de polietileno (PET) que han sido sometidos a envejecimiento climático. Esto para poder proponer grados de envejecimiento climático que permitan el posterior reciclaje de los polímeros, basado en su peso molecular (PM).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Evaluar el envejecimiento en polímeros termoplásticos vía estudio del arte de la literatura existente.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Comprender los distintos tipos de envejecimiento de polímeros termoplásticos: físico, químico y climático.
2. Analizar el efecto del envejecimiento climático en las propiedades químicas y mecánicas de polímeros termoplásticos.
3. Diseñar un procedimiento experimental para medir grado de envejecimiento climático en materiales poliméricos.
4. Proponer grados de envejecimiento climático en materiales poliméricos termoplásticos, basados en el PM, que permitan su posterior reciclaje.

2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Clasificación de polímeros

Los polímeros se pueden clasificar por (i) origen, (ii) estructura y (iii) respuesta termomecánica [5].

2.1.1 Origen

Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Por ejemplo, el almidón es un polímero natural donde su monómero es la glucosa ($C_6H_{12}O_6$). Adicionalmente, las proteínas son polímeros naturales donde sus monómeros son los aminoácidos (un ejemplo es la Glicina de formula $C_2H_5NO_2$). Todos los seres vivos no podrían existir sin polímeros, ya que toda planta o animal requiere de ellos. Por otra parte, los polímeros sintéticos son aquellos obtenidos en laboratorios o en la industria. Algunos ejemplos de polímeros sintéticos son nylon, poliestireno, polietileno, polipropileno, teflón, entre otros.

2.1.2 Estructura

Según la forma de las cadenas de los polímeros pueden ser clasificados como polímeros lineales, ramificados o entrecruzados. Los polímeros son lineales cuando las unidades monoméricas se encuentran unidas una al lado de la otra a lo largo de una sola dirección (Figura 1a). Por otra parte, los polímeros ramificados son aquellos que presentan brazos laterales a la cadena principal (Figura 1b), estos generan cambios en las propiedades del polímero como la disminución en la cristalinidad, ya que estos no pueden acomodarse fácilmente en una red cristalina como los polímeros lineales. El entrecruzamiento se genera cuando las cadenas se unen entre ellas por enlaces covalente, es usado para impartir mejores propiedades elásticas, como también proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales (Figura 1c).

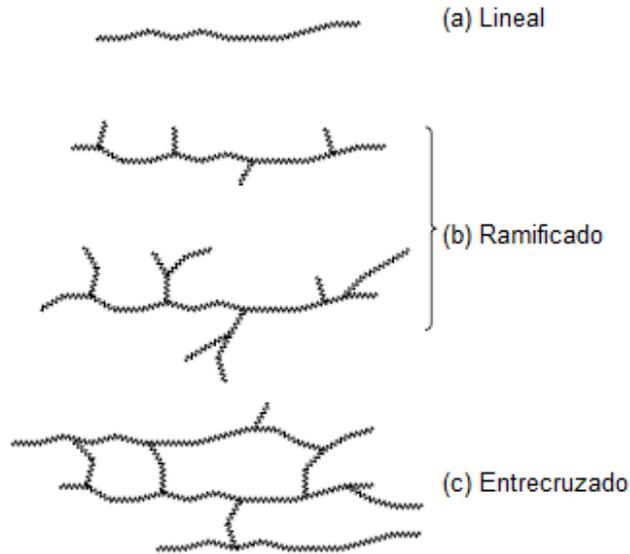


Figura 1: Estructuras de las cadenas poliméricas [6].

El término cristalinidad está relacionado con el orden molecular. Los polímeros en estado sólido pueden ser tanto amorfos como semicristalinos. Los polímeros amorfos no tienen un orden estructural a lo largo de la cadena polimérica, generalmente constituidos por moléculas en forma irregular, las que no pueden empaquetarse de manera ordenada. En cambio, cuando se genera un arreglo ordenado se puede referir a una estructura cristalina, estas pueden ser grandes dominios o pequeños agregados esféricos (esferulitas) [7]. Ambas fases se pueden ver en la Figura 2.

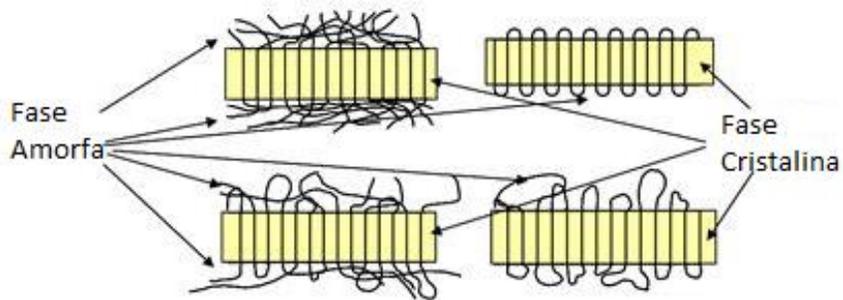


Figura 2: Orden molecular para polímeros en estado sólido [8].

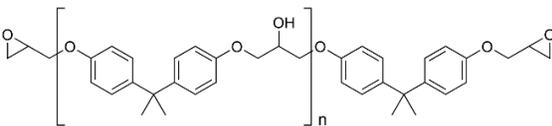
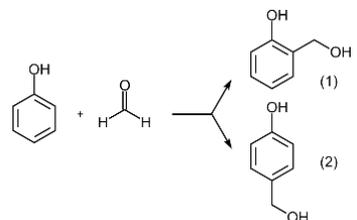
2.1.3 Respuesta Termo-mecánica

Los polímeros termoplásticos se componen de moléculas lineales largas, que pueden o no tener cadenas laterales. Al calentarlos sus cadenas individuales se deslizan y producen un flujo del material plástico. Por lo que se pueden fundir y moldear por calentamiento y posterior enfriado, lo que permite poder reciclar los materiales de este tipo. La Tabla 1 resume nombres, monómeros y usos común de polímeros termoplásticos. Por otro lado, los polímeros termoestables son resinas que experimentan un cambio químico, llamado curado, mientras son elaborados con el fin de formar estructuras con enlaces entrecruzados, permanentemente insolubles e infusibles. Por lo tanto, no se pueden incorporar a la resina virgen para su procesamiento, pero se pueden reciclar con otros procesos. La Tabla 2 resume nombre, monómeros y usos comunes de algunos polímeros termoestables.

Tabla 1: Polímeros Termoplásticos de uso común.

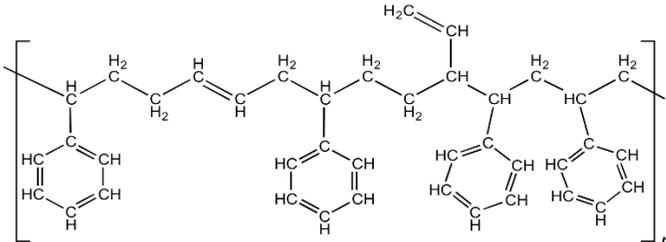
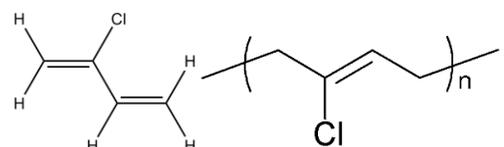
Polímero	Unidad de repetición	Uso común
Polietilentereftalato	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$	Botellas, bolsas y fibras para ropa.
Polietileno	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Botellas, tanques y recipientes.
Policloruro de Vinilo	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	Contenedores de comida y muebles.
Polipropileno	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Fibras para textiles, muebles y cuerdas.
Poliestireno	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Cajas, lámparas, objetos desechables.

Tabla 2: Polímeros Termoestables de uso común.

Polímero	Unidad de repetición	Uso común
Resina Epoxi		Pinturas, adhesivos, sistemas eléctricos, electrónicos y aplicaciones náuticas
Resina Fenólica		Rodamientos de alta velocidad, componentes eléctricos, bolas de billar y aislamiento acústico

Dentro de esta clasificación, se encuentran los elastómeros cuya propiedad característica es la de poseer una capacidad de deformación elástica. Las moléculas de estos materiales tienen una moderada concentración de entrecruzamientos, que es el responsable del comportamiento elástico, ya que impide el desplazamiento de las cadenas. La Tabla 3 resume nombres, monómeros y usos comunes de elastómeros.

Tabla 3: Polímeros de tipo Elastómero de uso común.

Polímero	Unida de repetición	Uso común
Caucho Estireno-Butadieno (SBR)		Cubiertas de neumáticos, sector calzado y correas transportadoras
Neopreno		Mangueras, tuberías, trajes de buceo, adhesivo.

2.2 Factores que generan envejecimiento

Todos los polímeros tanto sintéticos como naturales, experimentan distintos grados y tipos de degradación. En su etapa inicial, la degradación ocurre por la formación de un radical libre que requiere de un factor externo para producirse. Algunos de estos factores de degradación son:

(i) Radiación UV

Las ondas de luz que actúan sobre los materiales plásticos pueden: ser reflejadas por la superficie, dispersadas en la masa, o pueden ser transmitidas y/o absorbidas. Las reacciones fotoquímicas son el resultado de la absorción de la energía lumínica por parte de las estructuras de los polímeros, estas estructuras son los grupos cromóforos (parte de una molécula que es la responsable de la absorción de la radiación electromagnética) tales como: enlaces dobles y triples de carbono-carbono, grupos iminio ($C=N$), diazo ($N=N$), sistemas aromáticos y complejos metálicos, que permiten que el material sea afectado por la radiación y experimente reacciones químicas de degradación [9]. El rango que causa degradación como se puede ver la figura 3, se encuentra entre los 200 y 400 nm [10], con energías por sobre los 335 [KJ/mol].

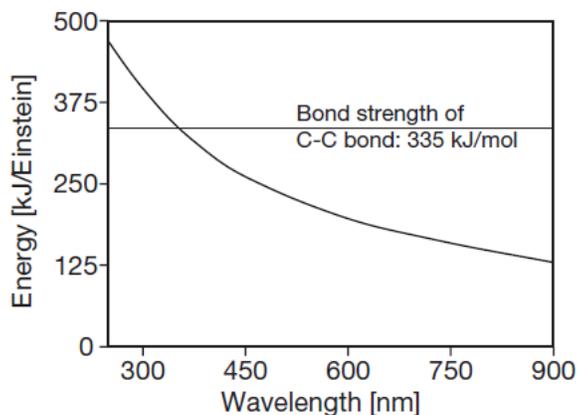


Figura 3: Energía de la radiación luminosa v/s Longitud de onda [10].

Los efectos que causa la radiación UV incluyen la escisión de la cadena, reticulación, formación de monómeros, compuestos de bajo peso molecular y alteración o formación de

grupos funcionales. Produciéndose en tres etapas: (i) iniciación, (ii) propagación y (iii) terminación. En primer lugar, las reacciones de iniciación generan radicales libres debido a la absorción de radiación. Luego, en la etapa de propagación ocurren la escisión de las cadenas principales (ver Figura 4a), el entrecruzamiento (ver Figura 4b), la generación de grupos no saturados y el clivaje de los grupos laterales que dan como resultado la formación de grupos volátiles [9]. Ya en la etapa de terminación ocurren reacciones de acoplamiento de radicales, en donde electrones desapareados se encuentran para formar un nuevo par y unir sus respectivas cadenas [11].

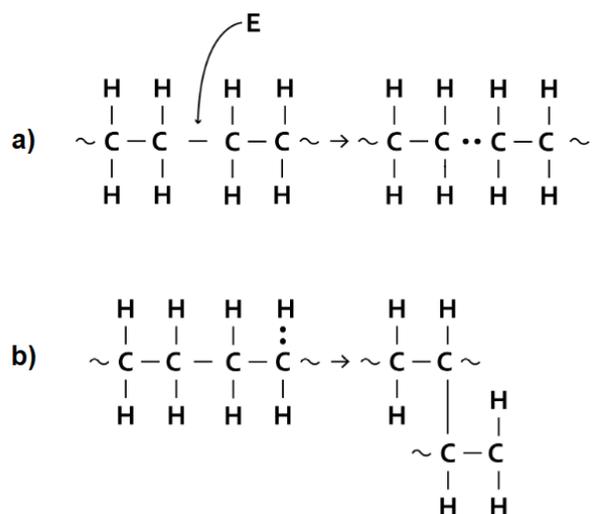


Figura 4: Cadenas principales sometidas a Fotodegradación. a) Escisión de cadena principal debido al ingreso de radiación (mostrada como una E de energía). b) Cadena principal con radicales libres en su estructura, permitiendo el entrecruzamiento con cadena aledaña [9].

Cuando una molécula absorbe radiación UV, esta se activa mucho durante un periodo breve de tiempo y a veces puede iniciar una reacción fotoquímica. Dependiendo de su composición química existirá un rango de longitud de onda, donde se inicien las reacciones fotoquímicas para cada material, ver Tabla 4.

Tabla 4: Longitud de onda de luz que causa la máxima degradación en varios plásticos.

Plástico	Longitud de onda de luz efectiva [nm]
Poliéster	315
Poliestireno	318 y 340
Polietileno	300
Polipropileno	370
Cloruro de Polivinilo	<280
Policarbonato	280 a 305
Acetobutirato de Celulosa	295 a 298
Nitrato de Celulosa	310
Poliamida	250 a 310

(ii) Energía térmica

La ruptura de enlaces químicos en la estructura del polímero es una característica de la degradación térmica, así como también la reducción del peso molecular y la posible formación de subproductos volátiles. Una de las causas de la ruptura de la cadena es el sobreesfuerzo que presentan los enlaces intramoleculares, debido al aumento de la temperatura, típicamente entre los 150 – 200 °C [9], los átomos comienzan a oscilar cargando cada vez más los enlaces hasta llevarlos a la ruptura [10]. Los radicales libres generados de esta manera se presentan como puntos de partida para posteriores reacciones de degradación oxidativa. Entonces entre los tipos de degradación inducidos térmicamente podemos distinguir las siguientes reacciones:

- División de la cadena con reducción de peso molecular.
- Despolimerización con formación de monómeros.
- Eliminación con escisión de grupos laterales.

Es por esto que la temperatura máxima de servicio de los polímeros, en muchos casos no solo está limitada por la rotura de los enlaces químicos, sino por cambios en las características físicas que estos presentan al aumentar su temperatura, ya que mientras se mantienen las estructuras químicas los polímeros termoplásticos sufren ablandamiento y eventualmente aumenta su fluidez. Estos cambios se acentúan en dos intervalos de temperatura, el primero es T_g (temperatura de transición vítrea) y el segundo es T_f (temperatura de fusión).

La T_g corresponde a un pequeño intervalo de temperatura en que los polímeros termoplásticos cambian de rígidos a flexibles. Esto ocurre debido a que, en este nivel de temperatura, aumenta la movilidad de las cadenas, siendo favorecida por el aumento del volumen disponible entre ellas, o volumen libre. Esta movilidad (ver Figura 5) se puede visualizar como rotaciones coordinadas en los extremos de los distintos segmentos y pueden abarcar alrededor de entre 5 a 20 átomos. Observándose solo en las regiones amorfas, debido a que las cadenas en la región cristalina no pueden ejecutar estos movimientos por su fuerte interacción y la falta de volumen libre [12][6].

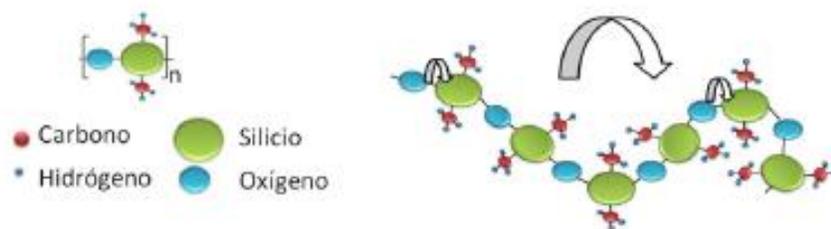


Figura 5: Rotaciones coordinadas en los extremos de las cadenas poliméricas, durante T_g para Polidimetilsiloxano [6].

En la Tabla 5 se resumen las temperaturas de transición vítrea y de fusión de algunos polímeros termoplásticos, estas son referenciales, ya que dependen de la distribución del Peso Molecular y de la morfología que presenta cada polímero.

Tabla 5: Temperatura de fusión y transición vítrea de algunos polímeros termoplásticos más comunes[9]

Polímero Termoplástico	T _g [°C]	T _f [°C]
Politetrafluoroetileno	20	327
Poliisopreno	-73	30
Polietileno	-24	110
Poliisobutileno	-65	44
Cloruro de polivinilidieno	-5	190
Acetato de polivinilo	30	-
Nylon 66	40	256
Cloruro de polivinilo	75	100
Poliestireno	100	-

(iii) Agua y humedad

El efecto químico del agua, a partir de las reacciones de solvólisis implica romper un enlace C-X en la cadena principal, como lo muestra la Figura 6.

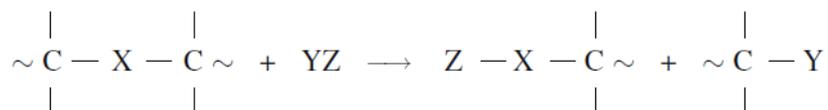


Figura 6: Escisión de enlace principal causado por solvólisis o hidrólisis (YZ= HO-H), con X=O, N, P, S y Si [10].

Entre los principales plásticos hidrolizantes están los poliésteres, poliamidas y poliuretanos. La escisión en los grupos hidrolizables lleva a reducción del peso molecular y, por lo tanto, a deterioro en sus propiedades mecánicas. Los cambios frecuentes en la humedad pueden iniciar cambios mecánicos causados por el agua, ya que la contracción y el hinchamiento cíclicos pueden generar la formación de grietas en el material. La superficie tiende a hincharse debido a la absorción del agua, pero el núcleo se mantiene seco previniendo el hinchamiento, por lo que surgen tensiones de compresión en la superficie mientras que en el núcleo se generan tensiones de tracción [10]. Estas condiciones se invierten cuando el material se somete a un ambiente seco. Mientras más tiempo una pieza este sometida a

humedad, más profunda penetrara hacia su interior y cuando mayor sea la diferencia entre la humedad máxima y mínima, mayores serán las tensiones.

La mayoría de los polímeros amorfos son solubles en varios solventes, siempre hinchándose de manera inicial. En cambio, los polímeros semicristalinos son muy resistentes a la interacción física con solventes, algunos como el polietileno y el polipropileno se disuelven sólo a temperaturas elevadas, en cambio el politetrafluoroetileno (teflón) es insoluble en todos los tipos de solventes [13]. La Tabla 6 presenta distintos polímeros termoplásticos y sus agentes solvolíticos y la temperatura de disolución [9].

Tabla 6: Polímeros y su estabilidad ante agentes solvolíticos[9].

Polímero	Solvente	T (°C)
Polietileno (LDPE)	Decalina	135
Polipropileno (isotáctico)	Decalina	135
PVC	Ciclohexano	25
PET	Ácido Dicloroacético	25
Poliestireno (atáctico)	Benceno	20

(iv) Oxígeno

Para que las cadenas poliméricas puedan reaccionar con la molécula de oxígeno debe existir primero un mecanismo que genere radicales libres, este mecanismo existe y es la interacción con la luz ultravioleta, con radiación gama, con tensiones mecánicas o la acción de la electricidad; debido a que generan escisiones en la cadena principal del polímero. Y así se pueden introducir distintos grupos que contienen oxígeno a lo largo de la cadena o en sus extremos, a la vez también se pueden formar productos de bajo peso molecular [13].

La oxidación del medio ambiente se puede dividir en una secuencia de pasos. Ya que antes de que el oxígeno pueda ingresar al interior del material por difusión, este debe disolverse en la superficie del polímero, tal como se ve en la Figura 7. La fuerza impulsora de este proceso es la afinidad de la absorción en la superficie, que crea un gradiente de concentración de oxígeno entre la capa superficial y su interior [14]. Es por esto por lo que muchos de los

antioxidantes están diseñados para poder evitar la disolución del oxígeno, de tal forma que forman una barrera física para evitar la reacción del oxígeno en el interior del material. Ya en el interior del material, la distribución del oxígeno está dada por procesos de difusión que generalmente son los responsables del envejecimiento.

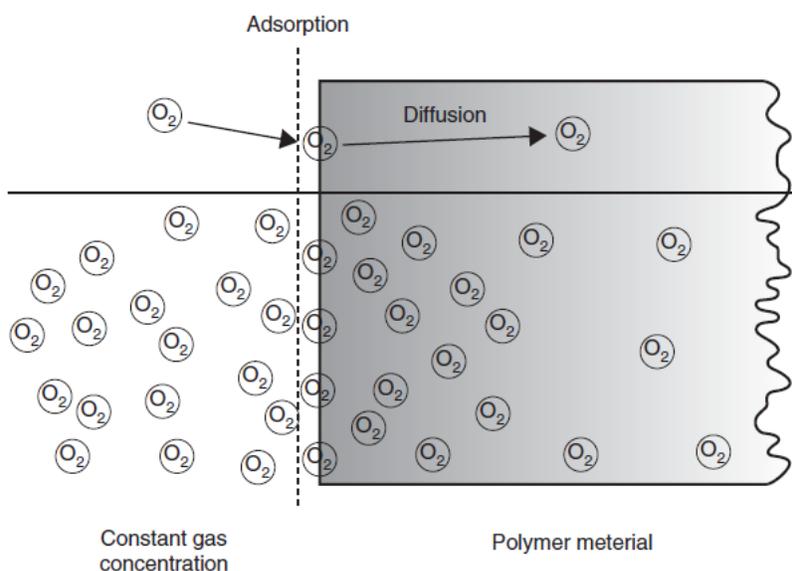


Figura 7: Disolución y difusión de oxígeno durante el envejecimiento oxidativo [14].

Las reacciones oxidativas provocan cambios irreversibles en la estructura del polímero. Tanto la degradación de la cadena polimérica como la generación de nuevos enlaces cruzados pueden ocurrir de forma paralela. Esto depende de las condiciones físicas del polímero, su estructura química, influencia de otros reactivos, así como también la existencia de cargas mecánicas, si uno de los procesos domina sobre el otro.

Como se comentó en un inicio este proceso es provocado por radicales libres (generados energía térmica J , energía electromagnética $h\nu$, cargas mecánicas W o iones metálicos M^{n+}). Como reacción de iniciación se forma el radical $R\cdot$ (macro-radical de alquilo) que resulta de la escisión del enlace C-C, este es el momento donde los antioxidantes presentes tienen la primera oportunidad de desactivar los radicales, antes de que ataquen la estructura del polímero. En la Figura 8 se muestra un ejemplo de los distintos procesos que se llevan a cabo en la reacción de oxidación.

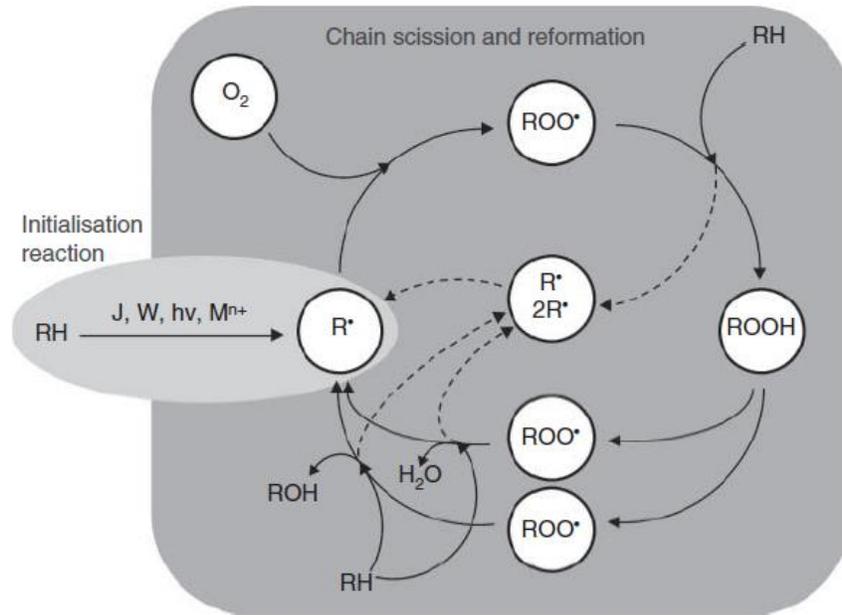


Figura 8: Esquema básico del proceso de oxidación en polímeros [14].

El siguiente paso es la adición de oxígeno molecular, haciendo que R^\bullet se transforme en ROO^\bullet , lo que genera que atraiga un protón vecino H^\bullet desde su propia cadena o de una adyacente. Esto genera un grupo $ROOH$ y un nuevo radical R^\bullet (del sitio de donde vino H^\bullet), este paso es el que determina la velocidad de la reacción de oxidación a medida que se produce R^\bullet . Luego existe una división del $ROOH$ generando así nuevos radicales RO^\bullet y OH^\bullet que en combinación de oxígeno y otros radicales generan los grupos ROO^\bullet . En un principio la velocidad de reacción es baja, pero esta se hace más rápida debido al aumento de radicales. Todos estos procesos dependen de la difusión de oxígeno en el polímero, ya que si la reacción consume más oxígeno del que proporciona la difusión, la oxidación se interrumpe y desacelera.

(v) Ozono

A pesar de su baja concentración en la superficie terrestre, el ozono toma un papel importante en el envejecimiento de plásticos y elastómeros. Los hidrocarburos saturados (que poseen enlaces simples de $H-C$ o $C-C$) en gran parte son resistentes al ozono, pero los hidrocarburos

insaturados (con enlaces dobles y triples) es donde se produce la rotura o reticulación de sus cadenas.

El efecto dañino del ozono depende en gran medida de las cargas mecánicas que están ocurriendo simultáneamente. Sin una carga mecánica, se crea una capa superficial frágil que en muchos plásticos que evita la penetración del ozono, en cambio la formación característica de grietas se produce en polímeros cargados. Por lo tanto, el agrietamiento por ozono depende de la carga mecánica, la temperatura y la concentración de ozono. A una temperatura y tensión constante, la formación de grietas aumenta linealmente con la concentración del ozono.

(vi) Impurezas Metálicas

Las impurezas metálicas pueden acelerar la degradación química. Los metales introducidos por contaminación durante la reacción, en los silos de almacenamiento, debido a la fricción con paredes y durante su procesamiento pueden actuar catalíticamente. Los iones metálicos provocan degradación de los peróxidos de hidrogeno bajo la formación de radicales libres. Su efecto se puede minimizar a través de la selección de estabilizadores adecuados.

2.3 Envejecimiento

El término “envejecimiento” se ocupa normalmente en distintas áreas de la ciencia o ingeniería y ocurre cuando las propiedades del polímero cambian durante un periodo de tiempo. Estos cambios pueden observarse en propiedades mecánicas como resistencia y tenacidad; en características físicas como la densidad o en características químicas como la reactividad ante productos químicos [4]. Por lo tanto, existen variados tipos de envejecimiento, y a continuación se discutirán 3 tipos: (i) envejecimiento químico, (ii) envejecimiento físico y (iii) envejecimiento climático.

(i) Envejecimiento Químico.

El envejecimiento químico describe cambios irreversibles en la estructura de los polímeros. Puede tener gran influencia en todo un conjunto de propiedades y afecta esencialmente la vida útil del material hasta la falla. Los cambios a nivel molecular están relacionados con las fuerzas de enlace entre las cadenas moleculares y dentro de las propias cadenas, conduciendo a que se generen escisiones de cadena, pero también reticulación (unión de cadenas cercanas a partir de una reacción química) y ciclación (se produce el cierre de las estructuras moleculares lineales o ramificadas, para formar anillos)[10].

Estos cambios se pueden clasificar en tres grupos:

(i) Cambio en la estructura molecular:

La fragmentación de los enlaces de carbono-carbono reduce la longitud de las cadenas de poliméricas y por lo tanto la distribución de la masa molecular se desplaza hacia números más bajos. La escisión de la cadena principal reduce el efecto estabilizador dado por entrelazamiento entre cadenas, y debajo de cierto peso molecular crítico (M_c) este entrelazamiento falla por completo como factor estabilizador de la estructura[14].

Como ejemplo en la Figura 9, se puede ver como en un homopolímero de PP al existir cambios en el Peso Molecular (M_w) existirán cambios en las propiedades mecánicas del material, en este caso se aprecia como la viscosidad n_0 ($\log n$), la fluencia (Yield Strain) y la resistencia al impacto (Tensile impact strength) aumentan al ir aumentando el peso molecular, a diferencia del índice de flujo en fusión (MFR) que disminuye su valor. Además, esta figura deja en claro un punto de inflexión, donde estas propiedades cambian rotundamente y que corresponde al peso molecular crítico, M_{nc} .

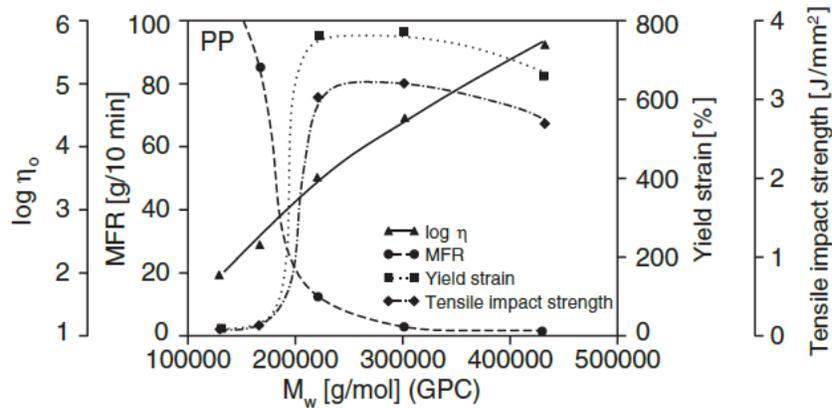


Figura 9: Propiedades mecánicas y reológicas de un homopolímero de PP en función del peso molecular. ($\log \eta$: viscosidad η_0 y MFR: índice de fluidez) [10].

(ii) Formación de grupos funcionales

Puede provocar cambios de color característicos, lo que influye en la transparencia y la calidad óptica. Algunos materiales como poliestireno, policarbonato, PET entre otros sufren grados de amarilleamiento con el proceso de envejecimiento, algunos otros como PE y el PP al sufrir oxidación también puede llevar a generar especies coloreadas, debido a la presencia de trazas de impurezas metálicas [15].

(iii) Escisión de productos de bajo peso molecular

Despolimerización y escisión de grupos laterales. Causan generación de olores y también pueden influir en algunas propiedades mecánicas.

(ii) Envejecimiento Físico.

El envejecimiento físico afecta las propiedades de los polímeros de una manera denominada termorreversible, dado que este tipo de envejecimiento se puede revertir aumentando la temperatura por encima de su T_g eliminando los cambios inducidos por el envejecimiento en la morfología del polímero [14].

Los procesos de envejecimiento físico siempre son el resultado de estados termodinámicamente inestables causados por las condiciones de enfriamiento durante el proceso de fabricación del plástico [10], ya que después de enfriar el polímero intenta

alcanzar un estado de equilibrio termodinámico mediante procesos de relajación macromolecular. Los procesos de relajación reducen este estado de no equilibrio y, por lo tanto, se inducen cambios en las propiedades del material y cambios en su volumen, como se puede ver en la Figura 10.

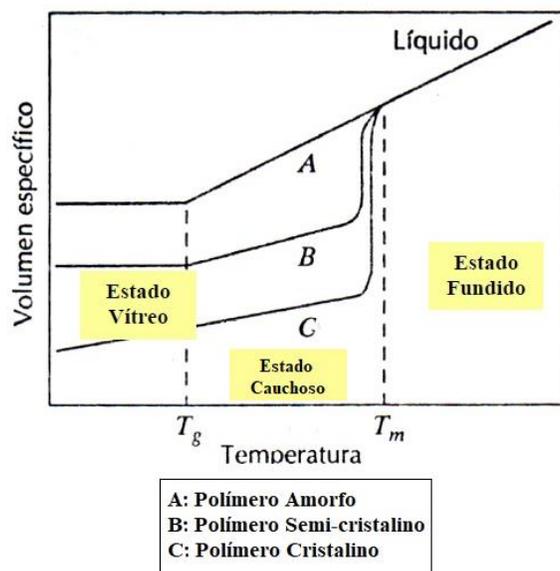


Figura 10: Evolución del Volumen específico con respecto a la Temperatura [16].

La movilidad de las moléculas del polímero depende directamente del volumen libre disponible para el movimiento y de la temperatura. El concepto de volumen libre establece que la movilidad de transporte de las partículas en un sistema compacto depende su grado de empaquetamiento. A medida que el grado de empaquetamiento aumenta, esta movilidad se ve disminuida, en un principio lentamente, pero luego a un ritmo cada vez mayor hasta llegar a cero [17].

Durante el enfriamiento rápido, el volumen libre disminuye más rápidamente que la energía térmica, reduciendo la movilidad de las moléculas. Y al cruzar por el punto de temperatura de transición vítrea, las moléculas aún tienen cierta cantidad de energía, pero el volumen libre cae a un nivel que la movilidad se reduce [14]. Debido a estas interacciones el estado inicial de un polímero enfriado por debajo de su temperatura de transición vítrea depende de la

velocidad de enfriamiento y, con el tiempo evoluciona lentamente hacia un estado de equilibrio. Algunos efectos del envejecimiento físico son:

Recristalización

Tiene lugar en los polímeros semicristalinos y se genera a temperaturas entre la transición vítrea y la región de fusión [14] (con algunas excepciones como el caucho y el TPU que recristalizan a temperatura ambiente). La recristalización implica un cambio en la estructura de la red desordenada, ya que esta se reordena localmente de manera que el grado de cristalización aumenta para alcanzar un empaquetamiento más apretado o un estado termodinámicamente más estable. Ocurre en el punto de transición entre las zonas cristalina y amorfa, las cadenas amorfas se unen a la estructura cristalina (Figura 11), y a medida que el empaquetamiento es más denso ocurren fenómenos de encogimiento y deformación con aparición de grietas [10].

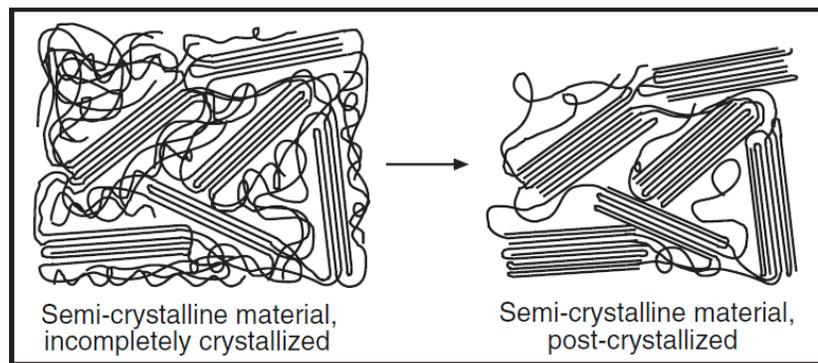


Figura 11: Proceso de recristalización en plásticos semicristalinos [10].

Relajación de orientaciones

Los distintos procesos de flujo de material que ocurren durante la fabricación hacen que las macromoléculas y las cargas se orienten en dirección del flujo, especialmente durante la fase de llenado en el moldeo por inyección. La restitución elástica genera procesos de relajación (Figura 12), estos se producen a temperaturas elevadas ($T > T_g$) y siempre van acompañados de fenómenos de contracción que provocan deformaciones y formación de grietas.

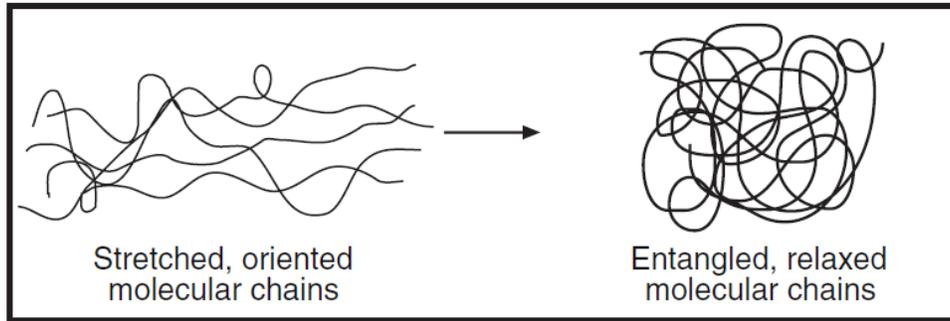


Figura 12: Proceso de relajación en orientaciones de las cadenas moleculares [10].

Alivio de Tensiones Residuales

Las tensiones residuales se pueden definir como tensiones mecánicas locales en cualquier parte de la pieza moldeada con ausencia de fuerzas externas. Tanto en plásticos amorfos como en semicristalinos las tensiones residuales son el resultado de cambios no uniformes en el volumen de la pieza moldeada, causados principalmente por gradientes de temperatura, a medida que la pieza se enfría desde altas temperaturas hasta su temperatura de transición vítrea. El gradiente de temperatura depende del tipo de plástico, de la forma geométrica de la pieza y de las condiciones del procesamiento [10]. La relajación de las tensiones residuales puede provocar encogimiento y deformación.

En la Figura 13, se ocupa como ejemplo el poliestireno para ilustrar la influencia del tiempo de almacenamiento sobre las tensiones residuales. En la superficie, 30 días de almacenamiento son suficientes para cambiar la tensión de compresión en una tensión de tracción, además al aumentar los días desde 30 a 300 en las capas superficiales se puede apreciar como las tensiones residuales aumentan casi 5 veces. También existen zonas en el interior de la pieza sobre los 5 mm donde las tensiones son neutras.

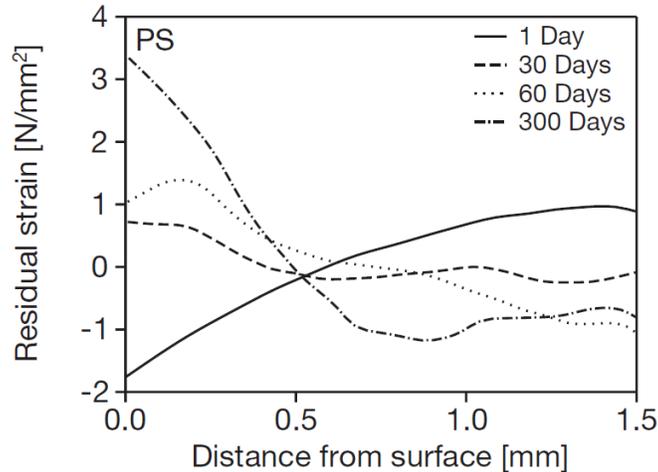


Figura 13: Distribución de la tensión residuales en probetas de prueba de hombro plano de poliestireno ($T_m=200\text{ }^\circ\text{C}$) después de diferentes periodos de envejecimiento a $23\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

(iii) Envejecimiento Climático.

Ocurre debido a los efectos atmosféricos presentes y a la gran cantidad de factores individuales involucrados y la superposición de estos, hace que la evaluación se vuelve problemática. El número de problemas es casi inestimable, considerando que los diferentes polímeros reaccionan de manera distinta a las diferentes condiciones ambientales. Es por esto que el comportamiento del envejecimiento de los plásticos solo se puede predecir de manera aproximada mediante ciertas consideraciones teóricas. Ya que la influencia cuantitativa de varios factores climáticos solo se puede determinar de manera experimental.

Los mecanismos de degradación ambiental de los plásticos se pueden clasificar en dos grupos (i) físicos: que hacen referencia a los cambios en la estructura, como agrietamiento, fragilización y desprendimiento de la capa superficial y (ii) químicos, refiriéndose a cambios a nivel molecular como ruptura de enlaces u oxidación de las cadenas poliméricas, generalmente para crear nuevas moléculas de longitudes significativamente más cortas [18]. Como ejemplo la degradación química debido a la intemperie esta influenciada por el tipo y la estabilización del polímero, pero también por otros parámetros como la ubicación geográfica, la orientación de la exposición y la estación del año donde comienza la carga climática [10].

La degradación fotoquímica que experimentan los plásticos depende de distintos parámetros que se nombran a continuación:

- Radiación UV (intensidad y longitud de onda)
- Temperatura
- Humedad
- Humectación neutra o acida
- Cargas mecánicas
- Contaminación
- Gases corrosivos (NO_x, SO₂ y O₃)
- Historia previa del material

2.4 Peso Molecular

Para cuantificar la cantidad de degradación asociada a un polímero se realizan mediciones de peso molecular, ya que este es uno de los principales indicadores de escisión o entrecruzamiento en las cadenas poliméricas. Es una propiedad de fundamental importancia cuando se buscan aplicaciones para distintos polímeros. Todos los usos y las diferentes propiedades mecánicas son consecuencias del peso molecular. Este se puede expresar a partir de la Ecuación (1).

$$\overline{PM} = \sum n_i M_i \quad (1)$$

Donde n_i es el número de moléculas con cierto grado de polimerización y M_i es el peso molecular que corresponde a esa fracción.

A diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, un polímero está constituido por una mezcla homogénea con distintos tamaños de cadena, generando así distintos pesos moleculares. Por lo tanto, para los polímeros solo es posible calcular un Peso Molecular Promedio, este es relativo a todas las moléculas presentes en una muestra [5].

2.4.1 Peso Molecular (PM) Promedio en Número

Este se define como el peso total de todas las moléculas presentes en la muestra, dividido en el número de moléculas (Ecuación 2).

$$\overline{PM}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

Es bueno tener presente que el PM promedio en número es muy sensible a los cambios en las fracciones de bajo peso molecular y muy poco sensible a cambios similares en las fracciones de alto peso molecular.

2.4.2 Peso Molecular promedio en peso

Se obtiene por mediciones de dispersión de luz y en este caso las moléculas de mayor peso contribuyen en mayor medida a la dispersión, en tanto las más livianas no. Y se define por la Ecuación (3).

$$\overline{PM}_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (3)$$

Donde c_i es la concentración en peso de M_i moléculas y n_i es el número de moléculas con cierto peso molecular.

2.4.3 Peso Molecular promedio viscoso

La viscosidad intrínseca es una medida del tamaño que tienen las distintas moléculas en un polímero, y se logra relacionar con el peso molecular empíricamente en polímeros lineales. Este se define con la Ecuación (4).

$$\overline{PM}_v = \left[\frac{\sum n_i PM_i^{(\alpha-1)}}{\sum n_i PM_i} \right]^{1/\alpha} \quad (4)$$

Donde α es una cte. cuando M_v y M_w son iguales es porque el valor de $\alpha=1$, pero en la mayoría de los casos el valor de M_v es menor que el de M_w por lo que el valor de α se mueve entre 0,5 y 0,9.

2.4.4 Medida de Polidispersión

El cociente entre el promedio en peso y el promedio en número nos entrega el valor de la polidispersión (Ecuación 5), medido como el ancho de la distribución que se esquematiza en la Figura 5.

$$\frac{M_w}{M_n} \geq 1 \quad (5)$$

Si una muestra es homogénea y todas las cadenas poliméricas tienen la misma medida $M_w = M_n$ y la polidispersidad será igual a 1, este es el caso de una muestra monodispersa. No tener en cuenta la polidispersidad puede resultar muy engañoso para los resultados obtenidos, ya que las propiedades del polímero dependen en mayor medida de las moléculas de mayor tamaño que de las más pequeñas [5]. La Figura 14 muestra de forma gráfica 2 tipos de distribuciones de pesos moleculares: una distribución estrecha, donde predomina un largo intermedio de cadenas y su polidispersidad es más cercana a 1; y una distribución amplia, donde los tamaños de las cadenas se van hacia los extremos, predominando las cadenas cortas y largas, además generando un aumento en el valor de la polidispersidad.

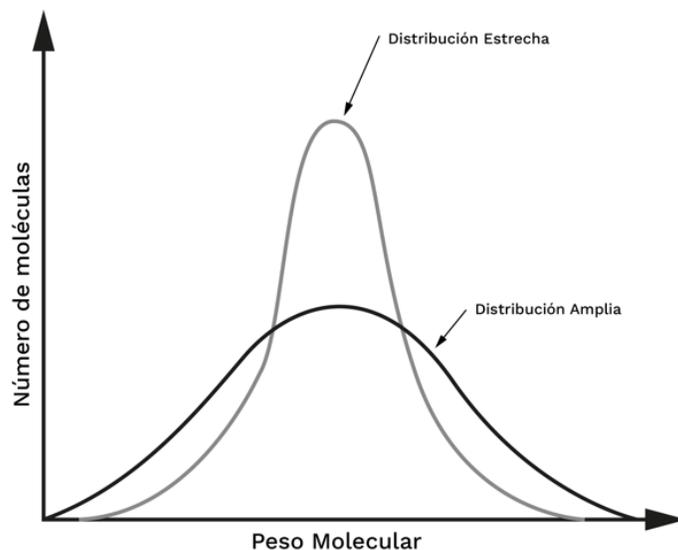


Figura 14: Ilustración de una distribución de pesos moleculares [7].

2.5 Caracterización de polímeros

Existen materiales, de los que se espera una alta estabilidad y una larga vida útil, en cambio existen otros materiales de rápida degradación. Por esto es necesario monitorear los cambios en la estructura y propiedades de los distintos productos a lo largo del tiempo, y en consecuencia se requieren distintos instrumentos analíticos que ayuden a investigar las estructuras de las cadenas y sus cambios. La Tabla 7 detalla equipos y su aplicación típica para determinar las siguientes propiedades de polímeros: composición química y microestructura, peso molecular y su distribución, orden en estado sólido y estructura, y comportamiento térmico.

Tabla 7: Equipos y aplicaciones típicas para determinar propiedades de polímeros.

Propiedades determinar	por	Técnica y equipo	Aplicación típica
Composición química y estructuras		Análisis elemental	Composición química.
		RMN (Resonancia Magnética Nuclear)	Estructura y regularidad esférica de los polímeros.
		FTIR (Espectroscopía de infrarrojos por Transformada de Fourier)	Composición química, ramificación y cristalinidad en algunos polímeros.
		Cromatografía de gases	Análisis de compuestos volátiles en polímeros.
Pesos Moleculares y su Distribución		Osmometría de membrana	Promedio numérico de peso molecular.
		Dispersión de luz	Promedio en masa de PM, forma de macromoléculas en solución, y ramificaciones.
		Ultra centrifugación	Promedio de PM.
		Viscosimetría de soluciones	Promedio viscosímetro de PM, viscosidad intrínseca.
		GPC (Cromatografía de exclusión de tamaño)	Distribución de pesos moleculares, promedio PM.
Orden en estado sólido y estructura		SEM (Microscopio electrónico de barrido)	Estructuras cristalinas de fracturas, en perfiles y películas. Estudio de inclusiones, aglomerados y huecos en matrices poliméricas.
		Microscopia electrónica de transmisión	Estudio de forma de cristales. Estructuras fibrilares.
		Difracción de rayos X (SAXD, WAXD)	Porcentaje de cristalinidad. Estudio de fases en mezclas poliméricas.

Comportamiento térmico	DSC (calorimetría diferencial de barrido)	Temperatura de transición de los polímeros. Determinación de capacidad calorífica. Estabilidad térmica. Cristalinidad.
	Análisis termogravimétrico	Cuantificación de sustancias volátiles
	Análisis termomecánico (TMA)	Cambios de volumen en función de la temperatura. Transiciones de fase. Modulo Tensil.
	Análisis dinámico mecánico	Estudios de propiedades viscoelásticas. Determinación de transiciones de segundo orden.

A continuación, se describirán 2 técnicas de caracterización de materiales poliméricos en mayor detalle: (i) GPC- Cromatografía de exclusión por tamaño y (ii) DSC- Calorimetría diferencial de barrido, porque a partir de estas técnicas se puede determinar el valor del Peso Molecular y la distribución de los pesos moleculares, muy necesarios para cuantificar el grado de envejecimiento en los polímeros; además la calorimetría permite cuantificar el grado de cristalinidad que posee el material, entregando curvas de flujo de calor que permiten determinar las temperaturas de cristalización y fusión actuales del material en estudio.

i) GPC- Cromatografía de exclusión por tamaño

GPC es un tipo de cromatografía líquida. A diferencia de otros tipos de métodos cromatográficos, la GPC implica la separación de moléculas de varios tamaños, no depende de la interacción de la molécula con una fase móvil, sino de la diferencia de tamaño de éstas en la solución diluida. El análisis consiste en pasar una solución de polímero diluido, en cierto solvente, a través de una columna GPC mediante una bomba. La columna está llena de partículas porosas de diferentes tamaños de poro, lo que permite la separación de las moléculas de diferentes tamaños, como se ve en la Figura 15.

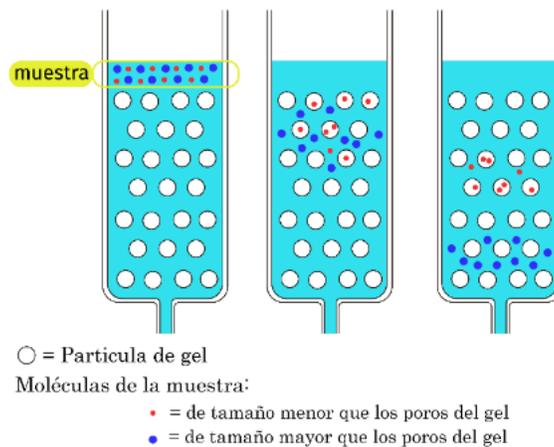


Figura 15: Esquema cromatografía de exclusión por tamaños [19].

El tamaño y la distribución de los poros son los factores que deciden la capacidad de separación de la columna. El volumen total de la columna V_T consta de tres componentes: volumen principal de partículas de relleno V_{CM} , el volumen de poros de relleno V_i y el volumen de interrelleno V_M (Ecuación 6). La separación ocurre principalmente en el volumen hueco, es decir en V_i y V_M [20].

$$V_T = V_{CM} + V_i + V_M \quad (6)$$

El GPC presenta las siguientes características: (i) solo se puede determinar un rango limitado de Pesos moleculares, ya que las moléculas con tamaños extremadamente bajos o altos no se logran distinguir en la columna y por lo tanto determinar su peso molecular y (ii) primero se extraen las moléculas con alto peso molecular.

Los datos que se pueden obtener del GPC dependen del tipo de muestra. Para una muestra de un polímero monodisperso, el cromatograma se expresará mediante una función gaussiana y el valor del máximo representa el peso molecular. En cambio, para una muestra de polímero polidisperso se considera que el cromatograma es la superposición de varias fracciones monodispersas, como se muestra en la Figura 16. La forma de la figura depende de la distribución de los pesos moleculares, por lo tanto, no necesariamente es una función

gaussiana y el valor máximo no refleja el peso molecular medio [20]. En este tipo de caso el valor medio como su distribución no se pueden determinar, a menos que los datos sean sometidos a un procesamiento de datos.

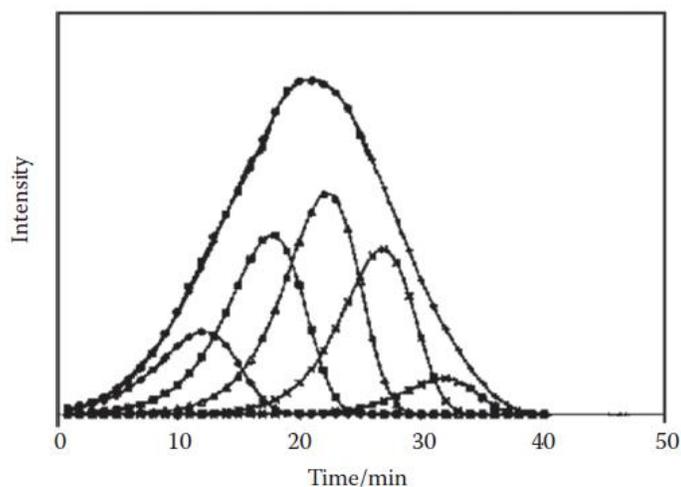


Figura 16: Ejemplo de cromatografía de un polímero polidisperso [20].

ii) DSC- Calorimetría diferencial de barrido

El análisis térmico involucra un grupo de técnicas realizadas bajo programas de temperatura controlada. Este programa de temperaturas controladas puede ser calentamiento lineal, enfriamiento lineal, procesos isotérmicos, ciclos térmicos, calentamiento no lineal o enfriamiento no lineal en función del tiempo.

El esquema de un sistema de calorimetría diferencial de barrido consta de dos crisoles, uno con la muestra y otro con una muestra de referencia (Figura 17), ambas se someten al mismo programa de temperatura. Debido a sus distintas capacidades térmicas, su respuesta a la temperatura también es diferente.

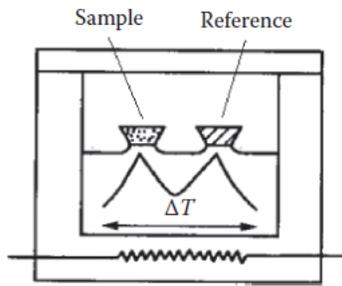


Figura 17: Esquema sistema de calorimetría diferencial de barrido [20].

El DSC proporciona información considerable y se emplea ampliamente para la investigación de polímeros, como es el caso del siguiente ejemplo. Ver Figura 18.

- El paso de la línea de base a 77 °C representa el cambio en la capacidad térmica (C_p), que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) del PET.
- El pico exotérmico observado a 136 °C corresponde a la temperatura de recristalización (T_c).
- El pico endotérmico observado a 261 °C corresponde a la temperatura de fusión (T_m) de los cristales de PET.
- El área sombreada representa el calor absorbido o liberado (entalpía de cambio de fase).

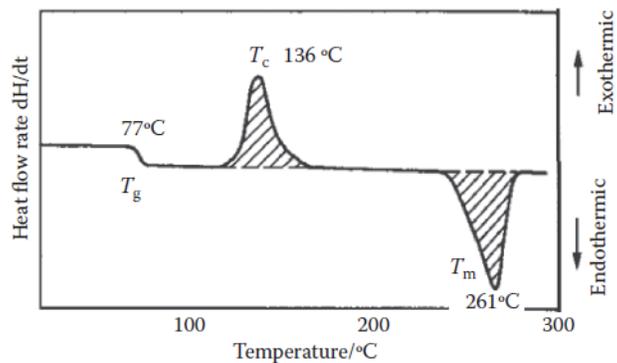


Figura 18: Curva DSC de tereftalato de polietileno (PET) [20].

3 METODOLOGÍA DE TRABAJO

A partir de la problemática inicial que es la evaluación del envejecimiento en polímeros termoplásticos, se define la siguiente secuencia de etapas (Figura 19) que se realizaron para llevar a cabo durante esta memoria. Estas etapas se seleccionaron para generar un orden lógico en la investigación y para ser seguidas junto a los tiempos establecidos.



Figura 19: Secuencia etapas para realización memoria.

Se definieron 3 líneas de investigación para realizar la recopilación de información:

- (i) Efecto del envejecimiento climático en propiedades químicas y mecánicas.
- (ii) Diseños experimentales para envejecimiento climático.
- (iii) Proponer grados en envejecimiento, basado en su PM que permita su posterior reciclaje.

Para poder abordar estas líneas de investigación, la búsqueda bibliográfica se realizó en distintos medios de información tales como: libros especializados [9][20][21], handbooks [22][23][24], artículos de investigación relacionados [25][26][18][27], paper [28][29][30][31][32][33][34][35], normas [36][37][38][39][40][41][42][43][44], revistas[3][45][46][47][48], entre otros. Se definió que la búsqueda en el caso de publicaciones como artículos y paper deben tener un máximo de antigüedad de 10 años a la fecha actual, esto quiere decir que se trabajó con textos desde 2011 hasta 2021. Todo esto para que el contexto del estado del arte se considerara actual.

A partir de la revisión de la documentación en las distintas líneas de investigación, se realizó una síntesis de los textos, recuperando material de interés para el trabajo. Posteriormente, se generó una breve descripción sobre los asuntos tratados en cada una de las publicaciones.

Adicionalmente, se generaron varias tablas resumen con el título del documento, año de este, una descripción de la investigación y sus resultados. Ver Tabla 8 como ejemplo.

Tabla 8: Ejemplo de tabla resumen, artículo: “Relación estructura-propiedades de polímeros”.

Título	Descripción	Resultados
Relación estructura propiedades de los polímeros (2010)	Factores como la composición química, el peso molecular, el orden estructural, la ramificación, la reticulación y fuerzas intermoleculares...	La estrecha relación que existe entre las propiedades y la estructura de los polímeros hace posible...

A partir de esta información se definieron los resultados más relevantes en cada una de las 3 líneas de investigación. Se redactó el texto con el análisis de cómo afecta el envejecimiento las propiedades químicas y mecánicas en los polímeros, se diseñó un método experimental para simular la intemperie a nivel de laboratorio, y se propuso como a partir del PM se define el grado de envejecimiento y si es factible un posterior reciclaje.

Por último, se concluyó sobre los alcances que tuvo esta investigación y cuáles son los trabajos futuros que serían un aporte para el departamento de Metalurgia y Materiales.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Efecto del envejecimiento climático en propiedades químicas y mecánicas.

Los principales efectos sobre las propiedades químicas y mecánicas luego del proceso de envejecimiento son: escisión de cadenas, pérdida de peso molecular, aumento del porcentaje de cristalinidad, disminución de la temperatura de fusión y reducción del esfuerzo máximo.

A. Khoironi *et al.* [33] realizó una evaluación de la degradación de polipropileno e identificación de microplásticos en la zona de Tambak Lorok, Indonesia. Se puede apreciar este fenómeno a partir de un análisis FTIR para los microplásticos de polipropileno sometidos a intemperie, que presentaron espectros agudos en un número de onda de 1637 cm^{-1} (ver Figura 20,) que indica la presencia de grupos carbonilo, los que se originaron a partir de la escisión de cadenas por degradación química.

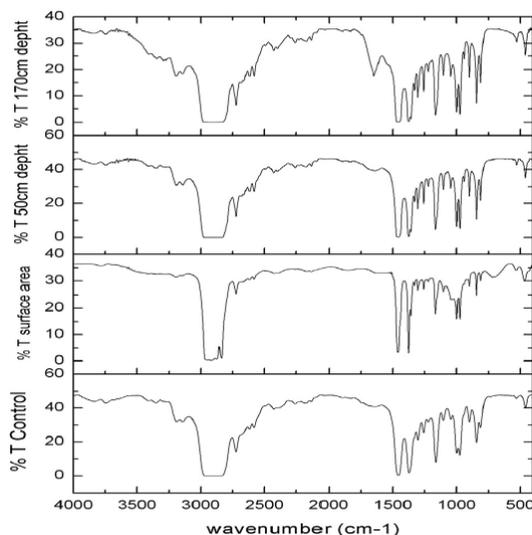


Figura 20 Espectros comparativos de FTIR del PP: control, superficie, 50 cmk de profundidad y 170 cm de profundidad[33].

Arrieta *et al.* [28] midió el envejecimiento al aire libre de cuerdas de poliamida y poliéster en la zona de Montreal, Canadá, en este caso el análisis FTIR presenta bandas de absorción a los 3300 cm^{-1} (ver Figura 21) lo que indica al igual que en el caso anterior la formación de

grupos carbonilos, indicando que estas cuerdas han sufrido degradación química durante su exposición al aire libre.

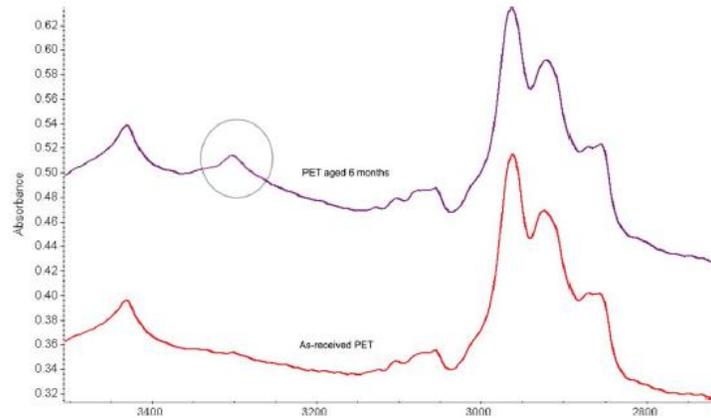


Figura 21: Espectros de fibras de PET tal como se reciben y envejecidas. Las bandas corresponden a grupos terminales de ácido carboxílico[28].

Tang *et al.* [30] caracterizó gránulos de polipropileno en entornos terrestres y marinos simulados y, además, midieron el comportamiento del índice de carbonilo en el interior y exterior de los gránulos, mostrando que para el caso PP-Su (desechos terrestres), su interior tiene un índice de 2,64 y su exterior sube hasta el valor de 3,96, lo que indica la existencia de escisión de cadenas y que este proceso comienza desde las capas exteriores, debido a que el efecto de la radiación UV no logra penetrar hacia el interior.

Con respecto a la pérdida de peso molecular, Arhant *et al.* [35] midieron el impacto de la degradación hidrolítica en las propiedades mecánicas para PET. El gráfico M_n versus tiempo de envejecimiento (Figura 22a) muestra una disminución del peso molecular a las distintas temperaturas a la que es sometido el polímero. A una temperatura de 110 °C, el peso molecular llega a su mínimo en un tiempo aproximado de 10 días, a diferencia de a 80 °C, donde para llegar a su mínimo peso molecular toma un tiempo mayor a los 100 días de degradación. Esto se atribuye a una hidrólisis de la fase amorfa e indica que la temperatura juega un rol importante en la velocidad de degradación de polímeros.

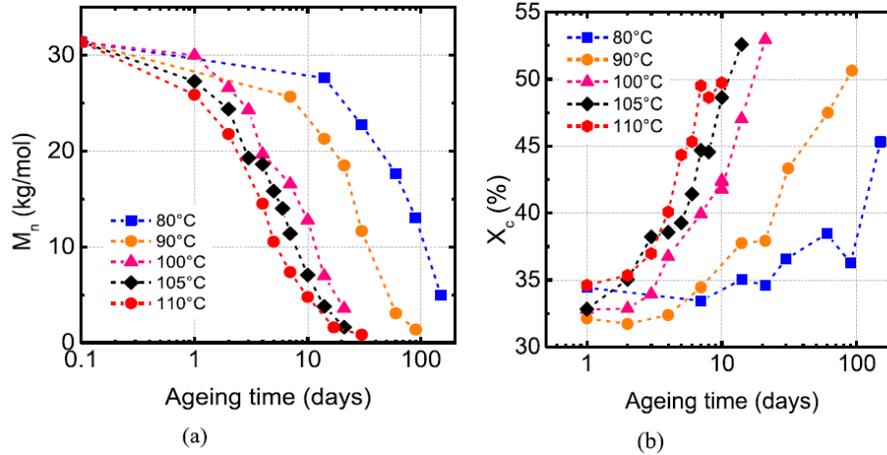


Figura 22: Cambios en a) masa molar y b) proporción de cristalinidad en función del tiempo de envejecimiento a diferentes temperaturas [35].

- Aumento del porcentaje de cristalinidad y cambio de Temperatura de Fusión

Por otra parte, Arhant *et al.* [35] analizaron el efecto de la degradación en el porcentaje de cristalinidad (X_c). La Figura 22b muestra como el material aumenta su porcentaje de cristalinidad al estar sometido a temperaturas por sobre los 80 °C y que su tiempo de envejecimiento disminuye al aumentar estas temperaturas. Para una temperatura de 110 °C la cristalinidad aumenta hasta un 45% en tan solo 6 días, en cambio para una temperatura de 80 °C el porcentaje de cristalinidad alcanza el 45% a un tiempo mayor a los 100 días. Esto se puede atribuir a los procesos de recristalización, generados por estados termodinámicamente inestables, ya que la temperatura de transición vítrea (T_g) del PET se ubica a los 68,8 °

C. Arrieta *et al.* [28] midieron el envejecimiento al aire libre de cuerdas de poliamida y poliéster y observaron que cuerdas de PA6 (Poliamida 6), luego de 6 meses hay un aumento de la fracción cristalina desde un 16% a un 33%. Lo anterior se puede atribuir a procesos de recristalización, pero no debido a un aumento de la temperatura, ya que el promedio de temperaturas de Montreal durante los meses de envejecimiento, diciembre a mayo, es menor a la temperatura T_g del PA6 (de 39,9 °C). Por lo que los autores sugirieron que en presencia de humedad las moléculas de PA6 en la fase cristalina y región amorfa ganan movilidad y pueden migrar hacia la fase de menor energía.

Adicionalmente, Arrieta *et al.* [28] estudiaron el efecto de la degradación en la temperatura de fusión en cuerdas de poliamida y poliéster. Los autores observaron un ensanchamiento de la curva de fusión y un desplazamiento del peak de fusión hacia temperaturas más bajas en cuerdas de PET. Los autores determinaron que este fenómeno ocurre por una descomposición de los cristales en las fibras de PET, en cristales más pequeños con menores temperaturas de fusión. (Figura 23).

Uheida *et al.* [32] investigaron la degradación fotocatalítica de microplásticos de polipropileno en un sistema, de flujo continuo de agua. En el perfil de descomposición térmica (Figuras 24), se puede apreciar un cambio en el punto de fusión a temperaturas más bajas, con un cambio creciente para las muestras tratadas durante más tiempo, desde 163,6 °C para la muestra PP de control hasta 150,6 °C para la muestra sometida a 456 horas. Esto se puede atribuir a reorganización de las cadenas en estructuras que tienen un punto de fusión más bajo, a un aumento de la movilidad de las cadenas y escisión de estas generando productos de masa molecular más baja con menores temperaturas de fusión.

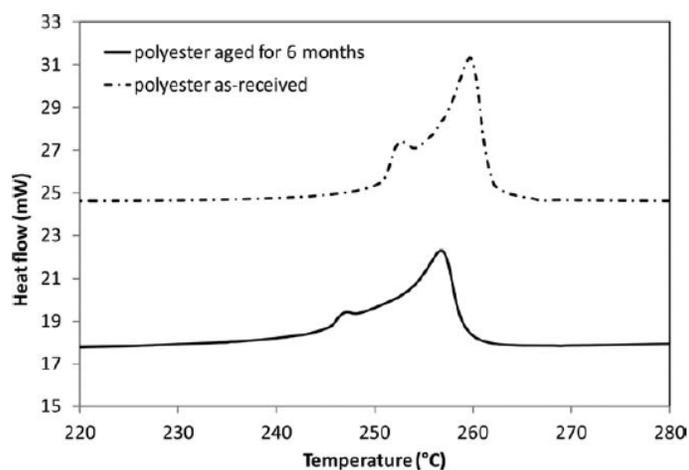


Figura 23: Termograma DSC de fibras de PET tal como se recibieron y envejecidas[28].

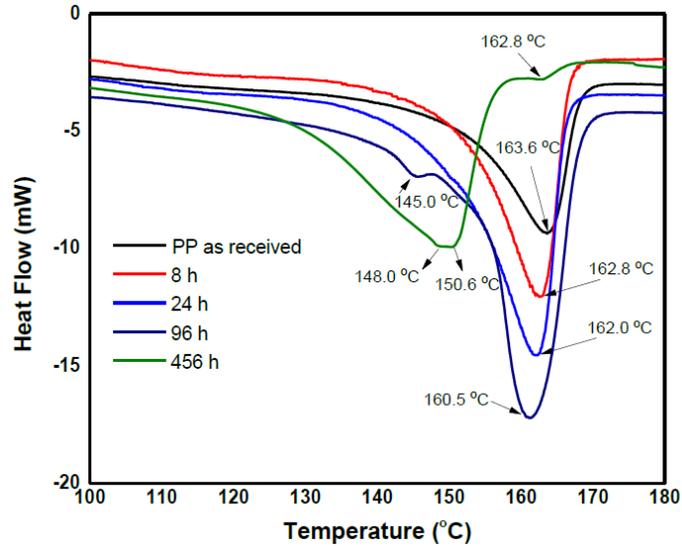


Figura 24: Análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC) de microplásticos de PP después de la fotodegradación durante diferentes periodos de tiempo[32].

Arhant *et al.* [35] analizaron el impacto de la degradación hidrolítica en las propiedades mecánicas del PET. El fenómeno de degradación se aprecia en el gráfico de esfuerzo versus deformación (Figura 25), se observa que desde la muestra control hasta los 3 días de tratamiento se midió un esfuerzo máximo de 80 MPa, pero a partir del día 5 este esfuerzo disminuye hasta 63 MPa y ya en el día 14 tiene un valor de 22 MPa. Esta variación se debe a una transición dúctil/frágil desde el día 5 las probetas ensayadas presentan un comportamiento frágil, debido a la escisión de cadenas que reduce el efecto estabilizador dado por entrelazamiento entre cadenas hasta el punto de no permitir el inicio de procesos plásticos.

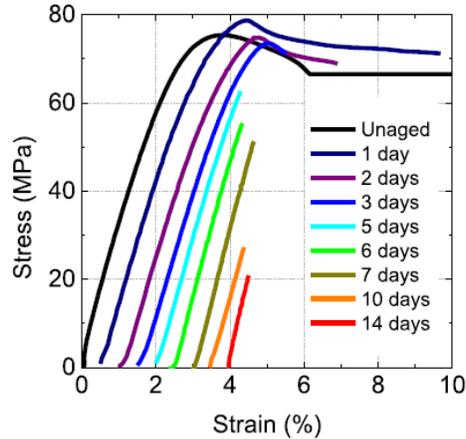


Figura 25: Cambio en las curvas Esfuerzo-deformación en función del envejecimiento en agua a 105°C en diferentes tiempos de envejecimiento[35].

4.2 Diseños experimentales para envejecimiento climático.

Se contempla realizar un diseño experimental para el Departamento de Metalurgia y Materiales, para abrir el camino a la investigación de nuevos materiales de ingeniería. En este caso para materiales poliméricos, en específico polímeros Termoplásticos.

4.2.1 Objetivos

- Someter a ensayos de envejecimiento a probetas de PET y PP para comprender pérdida de propiedades químicas y mecánicas.
- Construir gráficos de Esfuerzo v/s Deformación y Peso Molecular Viscoso v/s Tiempo de envejecimiento.
- Comparar cambio de propiedades químicas y mecánicas de los polímeros virgen y sometidos a envejecimiento.
- Determinar punto de transformación entre cadenas simples y reticuladas para cada material.

4.2.2 Fundamento Teórico

(i) Probetas

Para poder dimensionar las probetas existe en la literatura la Norma ASTM D638-14, “Método de prueba estándar, para las propiedades de tracción de los plásticos”[49]. Primero se debe definir el tipo de muestra que se utilizara: plásticos en laminas, placas, moldeados, tubos rígidos o varillas rígidas. En este caso se define utilizar plásticos que hayan sido moldeados. A partir de esta selección la norma indica que se debe seleccionar el tipo de plástico que se utilizara, si este es: rígido y semirrígido o no rígido. Para este caso se selecciona que los materiales que se utilizaran, PET y PP, son polímeros que están en la clasificación de rígido y semirrígido. Se seleccionaron debido a que el PP es el polímero con mayor producción a nivel nacional, llegando a una capacidad productiva de 120.000 ton/año por parte de la empresa Petroquim[50] y el PET debido a su alto reciclaje de origen domiciliario, llegando a 7.889 ton/año, concentrando el 55% del reciclaje domiciliario, el resto es principalmente PE y PP[51].

Ya con las selecciones anteriores realizadas, se comienzan a definir las dimensiones de la muestra, para esto existen distintos Tipos: que varían en la disponibilidad de material, si la muestra se rompe o no en la sección estrecha o si se harán comparaciones entre plásticos rígidos y no rígidos.

En este caso serán del Tipo I, que debe utilizarse para todos los materiales con espesor inferior a 7mm[49]. Ver tabla 9 y Figura 26 donde se especifican las dimensiones de cada uno de los tipos de probeta.

Tabla 9: Dimensiones y tipo de muestra para probetas.

Dimensiones	Dimensiones de la muestra por espesor, T, mm				
	7 mm o debajo		Desde 7 a 14 mm	4 mm o debajo	
	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V
W-Ancho sección estrecha	13	6	19	6	3,18
L-Longitud de la sección estrecha	57	57	57	33	9,53
WO-Ancho Total	19	19	29	19	9,53
LO-Longitud Total	165	183	246	115	63,5
G-Longitud central	50	50	50	25	7,62
D-Distancia entre agarres	115	135	115	65	25,4
R-Radio del filete	76	76	76	14	12,7
RO-Radio exterior	---	---	---	25	---

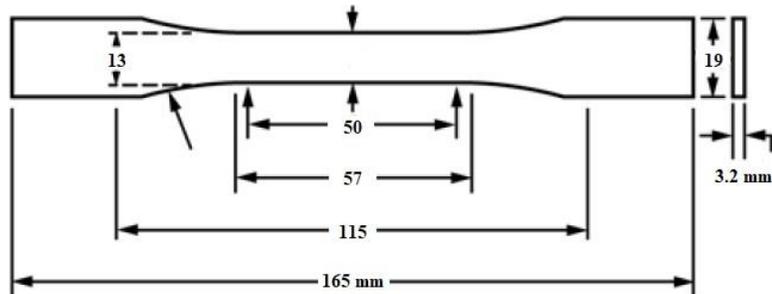


Figura 26: Probeta del Tipo I con sus respectivas dimensiones[49].

(ii) Viscosímetro Capilar

El uso del viscosímetro capilar está regulado por las Normas ASTM D 445 y D446. Este método de prueba especifica un procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática, ν , de los productos líquidos derivados del petróleo, tanto transparentes como opacos[37]. Se determina la viscosidad midiendo el tiempo de flujo de un volumen dado V del líquido en el tubo capilar bajo la influencia de la gravedad. El líquido está gobernado por la ley de Poiseuille de la siguiente forma:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8\eta L} \quad (7)$$

Donde dV/dT es la velocidad de flujo del líquido a lo largo del cilindro de radio r y de longitud L y $(\rho_1$ y $\rho_2)$ es las diferencias de presión entre los extremos del tubo. Pero debido a que $(\rho_1$ y $\rho_2)$ son proporcionales a la densidad del líquido, se puede demostrar que para un volumen total dado de un líquido se rige por la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta}{\rho} = Kt \quad (8)$$

$$\eta = K\rho t \quad (9)$$

Donde η es la viscosidad dinámica, t es el tiempo en que el líquido pasa desde la marca superior hasta la marca inferior del viscosímetro (de A a B), ver Figura 27, y K es una constante del instrumento que se determina con un líquido de viscosidad conocida, como por ejemplo el agua.

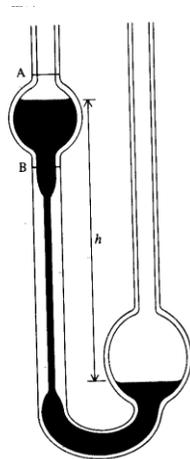


Figura 27: Esquema de un viscosímetro capilar[36].

El primer valor que se busca obtener al hacer uso del viscosímetro capilar es el de la Viscosidad relativa (ecuación 10), esta junto a una serie de pasos y otros valores es necesaria para obtener el valor de peso molecular.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad (10)$$

Donde t es el tiempo que demora la solución en ir desde A a B y t_o es el tiempo que demora el solvente en ir desde A a B. A partir de las mediciones anteriores, se puede obtener los valores de Viscosidad Especifica (ecuación 11) y Viscosidad Reducida (ecuación 12).

$$\eta_{SP} = \eta_{rel} - 1 \quad (11)$$

$$\eta_{RED} = \frac{\eta_{SP}}{C_{polimero \text{ en la disolución}}} \quad (12)$$

A través de la construcción del gráfico (η_{sp}/c) o ($\ln \eta_{rel}/c$) v/s concentración como lo muestra la Figura 28, y haciendo una extrapolación hasta concentración 0, se puede obtener el valor de la viscosidad intrínseca (ecuación 13).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{RED}}{c} \right) \quad (13)$$

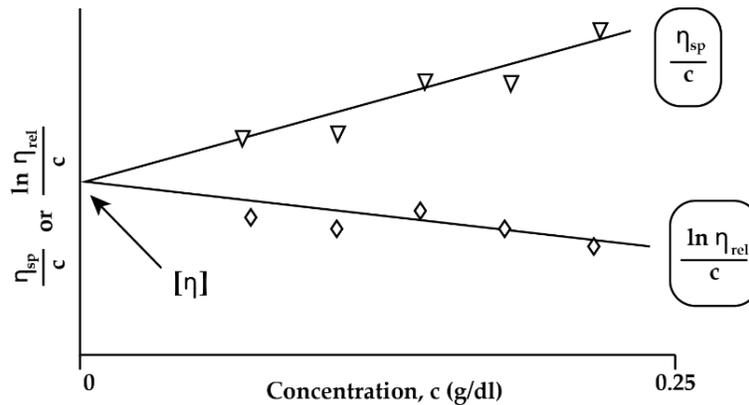


Figura 28: Relación entre viscosidades reducida, específica y concentración [52].

Ya con el valor de la viscosidad intrínseca, a través del uso de la ecuación de Mark-Houwink (ecuación 14), podremos obtener el valor del PM viscoso [53].

$$[\eta] = K * M_v^\alpha \quad (14)$$

Donde K y α son constantes y dependen principalmente del polímero, del disolvente y de la temperatura. Estos parámetros se pueden encontrar en diversos libros y a continuación se muestran algunos en la Tabla 10[7].

Tabla 10: Polímeros de trabajo sus disolventes y constantes de Mark-Houwink.

Polímero	Disolvente	Temp. (°C)	K x 10 ² (ml/g)	α
LDPE	TCB ¹	135	9,54	0,64
HDPE	Decalina	70	3,87	0,738
PVC	THF ²	25	1,63	0,766
PP	Decalina	135	1,10	0,80
PS	THF	25	1,10	0,725
PET	PFP ³	23	3,85	0,723

Para poder obtener de forma experimental las constantes de Mark-Houwink se preparan muestras monodispersas de un peso molecular ya conocido, para obtener su valor de viscosidad intrínseca. Y mediante la representación gráfica, de la viscosidad intrínseca y el peso molecular de forma logarítmica, se pueden obtener de la pendiente el valor de α y de ordenada el valor de K.

(iii) Ensayo de Tracción Polímeros

Este método de prueba está diseñado para producir datos de propiedades de tracción, para el control y especificación de los materiales plásticos. Y se basa en la Norma ASTM D638-14, “Método de prueba estándar, para las propiedades de tracción de los plásticos”. Se sabe que las propiedades de tracción varían con la preparación de la muestra, con la velocidad y el

¹ TCB: 1,2,4-Triclobenceno

² THF: Tetrahidrofurano

³ PFP: Fenol-1,1,2,2-Tetracloroetanol

entorno de la prueba. En consecuencia, cuando se desean resultados comparativos precisos, estos factores deben controlarse cuidadosamente[49].

La máquina de ensayo de tracción de tipo velocidad constante se compone de un miembro fijo, un miembro móvil, empuñaduras (para sujetar la muestra), indicador de carga, un indicador de extensión (que es capaz de mostrar la cantidad de separación entre los agarres) y micrómetros (para medir ancho y espesor de la probeta). Como se muestra en el esquema de la Figura 29.

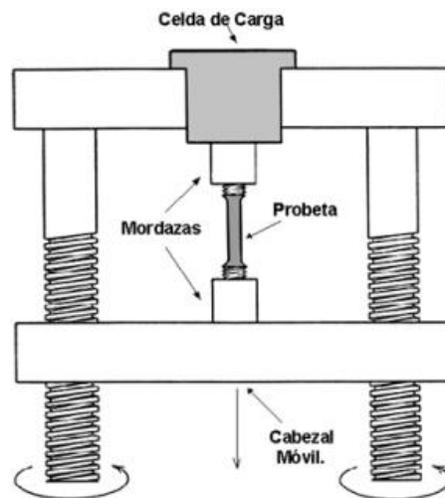


Figura 29: Máquina universal de tracción[54].

Para seleccionar la velocidad de la prueba se debe acudir a la Tabla 11. En donde se determinará la velocidad con respecto a la especificación del material que se está probando, cuando no se especifica la velocidad se debe elegir la más baja que se muestre en la tabla, para la geometría de la muestra que se está usando. Con esta información ya determinada se puede comenzar a realizar el procedimiento para el ensayo de tracción: primero se debe medir el ancho y el espesor de cada probeta al 0,025 mm, luego se debe colocar una a una cada probeta en las empuñaduras de la máquina, se debe colocar el indicador de extensión, establecer la velocidad de prueba y a partir de este punto se comienza a registrar la curva de esfuerzo-deformación.

Tabla 11: Designación para la velocidad de prueba. Basada en la Norma ASTM D638-14.

Clasificación	Tipo de Espécimen	Velocidad de Prueba (mm/min)	Deformación nominal al inicio de la prueba (mm/mm*min)
Rígido y semirrígidos	I, II, III varillas y tubos	5 ± 25%	0.1
		50 ± 10%	1
		500 ± 10%	10
	IV	5 ± 10%	0.15
		50 ± 10%	1.5
		500 ± 10%	15
	V	1 ± 25%	0.1
		10 ± 25%	1
		100 ± 25%	10
No rígidos	III	50 ± 10%	1
		500 ± 10%	10
	IV	50 ± 10%	1.5
		500 ± 10%	15

(iv) Cámara de Envejecimiento

El diseño de esta cámara estará definido por la Norma ASTM G 154-06, “Practica estándar para el funcionamiento de aparatos de luz fluorescente, para exposición a los rayos ultravioleta de materiales no metálicos”. El uso de este aparato está destinado a inducir cambios en las propiedades asociadas con las condiciones de uso final, se incluyen los efectos asociados a parte ultravioleta de la luz solar, la humedad y el calor. Estas exposiciones no están destinadas a simular el deterioro causado por fenómenos meteorológicos localizados, como lo puede ser la contaminación atmosférica, el ataque biológico y la exposición al agua salada. Y se recomienda que un material de rendimiento conocido (un control), se exponga simultáneamente con la muestra de prueba para proporcionar un estándar con fines comparativos [55], como se puede ver en la Figura 30 que es una representación esquemática de una cámara de envejecimiento. A partir de esto se debe seleccionar la fuente de luz, que debe ser una lámpara UV fluorescente, existe una gran variedad de lámparas con diferentes intensidades o su espectro puede causar diferencias significativas en los resultados de la prueba. Lámparas UVA-340, el número representa en esta y todas las lámparas su longitud de onda nominal característica (se mide en nm) de emisión máxima y este tipo de lámpara es utilizada para simular luz diurna UV, y lámpara UVA-351, se utiliza para simular luz diurna UV, que se ha filtrado a través del vidrio de una ventana.

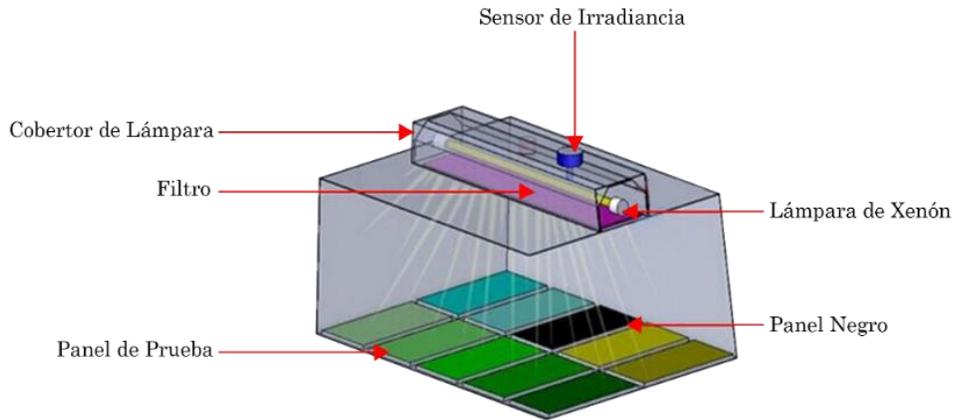


Figura 30: Diseño de cámara de envejecimiento acelerado por UV[42].

Se selecciona la lámpara UVA-340, debido a que este tipo de lámparas tienen poca o ninguna salida de UV por debajo de 300 nm (que se considera la longitud de onda de “corte” para la luz solar terrestre), no degradan los materiales tan rápidamente como otros tipos de lámparas y son útiles para comparar diferentes materiales no metálicos como: polímeros, textiles y estabilizadores UV[55]. La Figura 31, muestra la distribución de potencia espectral de la lámpara en comparación con la del sol del verano al mediodía.

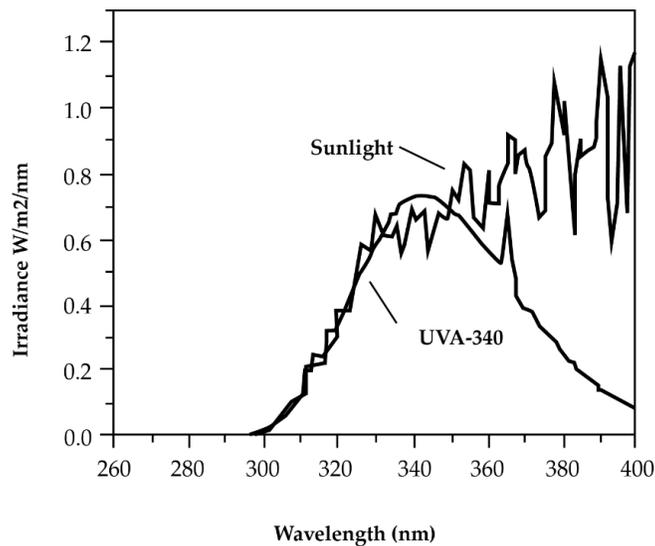


Figura 31: Distribución de la potencia espectral de la lámpara UVA-340 y la del sol[55].

Ya con la lámpara seleccionada se pueden definir las condiciones de exposición, estas son de libre definición, pero siempre se deben detallar en el informe. La Norma entrega una referencia de distintas condiciones que se pueden ocupar y para que materiales es más específico cada ciclo. Los ciclos que definen las condiciones de exposición son: ciclo 1, de exposición común para revestimientos y plásticos; ciclo 2, utilizado ampliamente para revestimientos; ciclo 3y 4, se utiliza para materiales automotrices exteriores; ciclo 5, para materiales de techado; ciclo 6, para exposiciones de alta irradiancia de recubrimientos y plásticos, y ciclo 7, para choques térmicos y para pruebas de erosión de revestimientos para madera. Se define que el ciclo a utilizar será el 1 y en la Tabla 12 se especifican sus condiciones.

Tabla 12: Condiciones del ciclo 1 (12 horas) de envejecimiento UV.

Etapas	Temperatura	Tiempo(h)
Luz UV	60°C (+-3 °C)	8
Condensación	50°C (+-3 °C)	4

(v) Cámara de inmersión

Esta práctica que se realiza siguiendo la metodología de la Norma ASTM D543, “Practica estándar para evaluar la resistencia de los plásticos a los reactivos químicos”. Y cubre la evaluación de todos los materiales plásticos, incluidos productos resinosos fundidos, moldeados en caliente, moldeados en frío, laminados y materiales en laminas para determinar la resistencia a los reactivos químicos. Esta práctica incluye informar cambios en el peso, las dimensiones, la apariencia y las propiedades de resistencia. El tipo de acondicionamiento, inmersión o parche, dependen del uso final del material. Si este se usa como contenedor o línea de transferencia, las muestras deben sumergirse. Si el material solo experimenta exposiciones breves o usará en las proximidades y el reactivo puede salpicar o derramarse sobre el material, se debe utilizar el método de aplicación del reactivo con parche húmedo [39].

Para llevar a cabo este análisis se requiere de: una balanza, capaz de pesar con precisión al 0,05% para una muestra que pese 100 g o menos y al 0,1% para una muestra que pese más de 100 g; micrómetros, para medir las dimensiones de las probetas de ensayo; contar con una

habitación o espacio cerrado capaz de mantenerse a una temperatura de 23 ± 2 °C y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa; plantillas de deformación, que deben ser capaces de suministrar cantidades conocidas de deformación a las muestras de ensayo; horno o baño de temperatura, capaz de mantener temperaturas dentro de los 62 °C y una campana de laboratorio u otro sistema adecuado para la ventilación de los vapores.

Los reactivos que están en la Tabla 13 no pretenden excluir el uso de otros reactivos, su objetivo es estandarizar los reactivos típicos, las concentraciones de solución y los productos industriales par las pruebas generales de la resistencia de los plásticos.

Tabla 13:Agentes químicos de uso común.

Agentes Químicos			
•Ácido acético (5%)	•Ácido Cítrico (1%)	•Ácido Clorhídrico (10%) (concentrado)	•Ácido Nítrico
•Acetona	•Aceite semilla de algodón	•Ácido Fluorhídrico (40%)	•Ácido Oleico
•Hidróxido de Amonio (10%)	•Solución de detergente (0,025%)	•Solución de Peróxido de Hidrogeno	•Aceite de Oliva
•Anilina	•Éter Etlíco	•Isooctano	•Solución de Fenol (5%)
•Benceno	•Dicloruro de Etileno	•Queroseno	•Solución de jabón (1%)
•Tetracloruro de Carbono	•Sebacato de 2-etilhexilo	•Alcohol Metílico	•Solución de Carbonato de Sodio (20%)
•Ácido Crómico (40%)	•Etano (calidad comercial)	•Aceite Mineral	•Solución Cloruro de Sodio (10%)
•Solución de Hidróxido de Sodio (60%)	•Solución de Hipoclorito de Sodio (4 a 6%)	•Ácido Sulfúrico (30%)	•Tolueno

Para realizar el muestreo se debe definir en primera instancia el tipo de aplicación del reactivo sobre el material plástico, en este caso se seleccionará el acondicionamiento por inmersión. Primero se debe pesar cada una de las muestras por separado y medir su espesor en el centro, al longitud y el ancho; luego colocar las muestras en recipientes adecuados para los reactivos y permitir que las muestras se sumerjan totalmente en el reactivo, evitando el contacto con las paredes o el fondo del recipiente (para muestras de láminas delgadas, puede ser necesario colocar pesos pequeños para evitar que floten o se enrollen); se debe agitar el reactivo cada 24 horas mediante rotación manual; después de 168 horas (7 días)u otro periodo acordado,

se debe retirar de manera individual cada muestra del reactivo e inmediatamente lavar con agua corriente, secar, pesar y medir sus dimensiones, y observar la superficie de cada muestra después de la exposición al reactivo, se debe buscar pérdida de brillo, textura desarrollada, descomposición, decoloración, hinchazón, enturbiamiento, pegajosidad, agrietamiento, burbujeo, etc.

(vi) Masa Molar Crítica M_c

En los polímeros amorfos o semicristalinos, los entrelazamientos juegan un papel clave en las propiedades de la fractura. Este papel importante como efecto estabilizador de la estructura dado por el entrelazamiento entre cadenas, es el que conduce a la existencia de una Masa Molar Crítica (M_c)[56]. Cuando un polímero presenta valores por sobre este punto tiene un comportamiento dúctil, dado que si $M > M_c$ existe una correlación directa entre la resistencia y la densidad de los entrelazamientos, en cambio con valores por debajo de M_c el comportamiento cambia repentinamente a un régimen frágil. Donde existirá una caída lineal en el valor del esfuerzo a la fractura, generando así cambios negativos en distintas propiedades mecánicas como: la resistencia a la tracción y la flexión, la deformación por tracción hasta la rotura, la resistencia al impacto y propiedades de fluidez en estado fundido [10]. Como lo muestra la Figura 32.

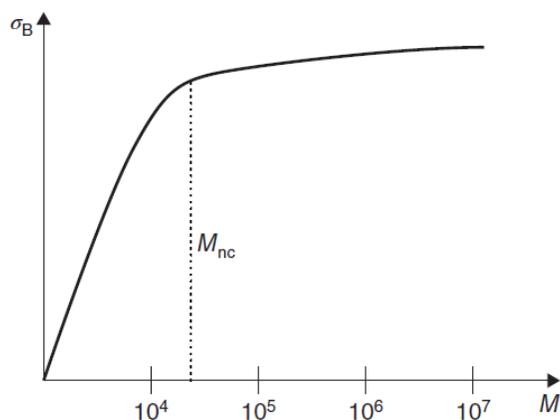


Figura 32: Esfuerzo de fractura en función del Peso Molecular[14].

4.2.3 Materiales

- 56 probetas de Tereftalato de Polietileno (PET).
- 56 probetas de Polipropileno (PP).
- Cámara de envejecimiento acelerado
- Cámara de inmersión de muestras
- Viscosímetro Capilar
- Máquina para ensayo de Tracción

4.2.4 Procedimiento

Material Virgen

- Se tomarán 5 probetas de material virgen por cada polímero en estudio y serán sometidas a ensayo de Tracción a una velocidad de 50 mm/min. Y se construirá el gráfico esfuerzo v/s deformación del material virgen.
- Luego se tomarán 3 probetas más, para ser sometidas a Medición de Peso Molecular, este procedimiento se realizará en el Viscosímetro Capilar. Donde se busca obtener el valor del Peso Molecular viscoso del material virgen.

Material Envejecido

- Se tomarán 48 probetas por cada polímero, 24 serán sometidas a un ensayo en la cámara de envejecimiento. Se retirarán 8 el día 5, 8 el día 10 y las últimas 8 el día 15 de estadía en la cámara. Ver Tabla 14, donde se definen las variables de la cámara de envejecimiento.

Tabla 14: Variables seleccionadas para cámara de envejecimiento acelerado.

Variables Cámara envejecimiento acelerado	
Lampara de Xenón	UVA 340
Ciclo	8 h UV a 60 °C y 4 h condensación a 50 °C
Tiempo de estadía	5, 10, 15 días

- Se tomará 5 probetas de cada polímero: del día 5, una del día 10 y otra del día 15 y serán sometidas a ensayo de Tracción a una velocidad de 50 mm/min. A partir de esto se construirán los gráficos esfuerzo v/s deformación para ser comparados. Como lo muestra la Figura 33.

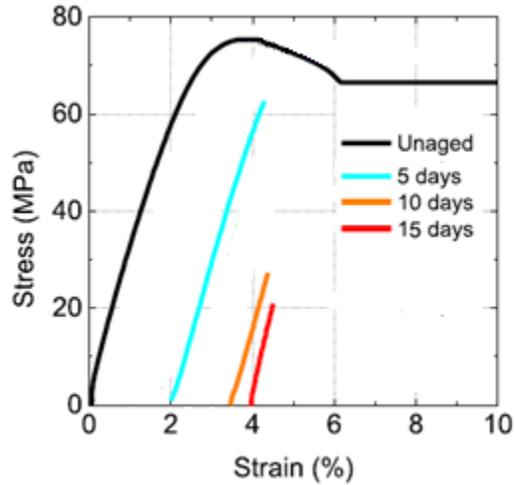


Figura 33: Ejemplo de grafico esfuerzo v/s deformación luego del proceso de envejecimiento [35].

- iii. Se tomará 3 probeta de cada polímero: del día 5, una del día 10 y otra del día 15 y serán sometidas a Medición del Peso Molecular, este procedimiento se realizará en el Viscosímetro Capilar. A partir de esto se busca obtener el valor del Peso Molecular viscoso de cada muestra para ser comparados. Como lo muestra la Figura 34.

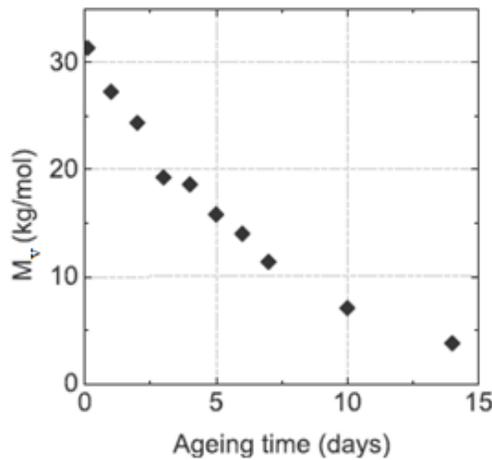


Figura 34: Ejemplo de grafico M_v v/s tiempo de envejecimiento [35].

- iv. Se tomarán las otras 24 probetas de cada polímero y serán sometidas a un ensayo en la cámara de inmersión. Se retirarán 8 el día 5, 8 el día 10 y las ultimas 8 el día 15 de estadía en la cámara. Ver Tabla 15, donde se definen las variables de la cámara de inmersión.

Tabla 15: Variables seleccionadas para cámara de inmersión.

Variables Cámara de inmersión	
Solvente	Agua
Temperatura	50 y 75 °C
Tiempo de estadía	5, 10, 15 días

- v. Se tomarán 5 probetas de cada polímero: del día 5, una del día 10 y otra del día 15 y serán sometidas a ensayo de Tracción a una velocidad de 50 mm/min. A partir de esto se construirán los gráficos esfuerzo v/s deformación para ser comparados.
- vi. Se tomarán 3 probetas de cada polímero: del día 5, una del día 10 y otra del día 15 y serán sometidas a Medición del Peso Molecular, este procedimiento se realizará en el Viscosímetro Capilar. A partir de esto se busca obtener el valor del Peso Molecular viscoso de cada muestra para ser comparados
- vii. A partir de los datos obtenidos se busca construir el grafico de esfuerzo máximo v/s M_v , para cada material y para cada tipo de envejecimiento. Con este grafico se busca identificar el valor del punto de cambio de transformación entre cadenas simples y reticuladas o Masa molar Crítica. Como se muestra en la Figura 35 a modo de ejemplo.

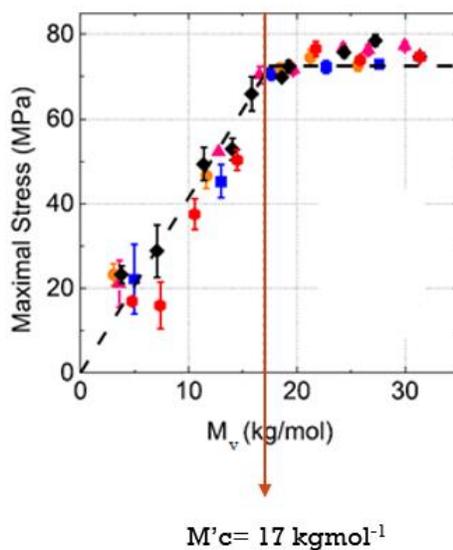


Figura 35: Ejemplo de grafico Esfuerzo máximo v/s M_v y valor del punto de cambio de comportamiento dúctil/frágil [35].

4.3 Proponer grados en envejecimiento, basado en su PM que permita su posterior reciclaje.

Se propone el punto donde el comportamiento del material cambia de dúctil/frágil o Masa Molar Crítica (M_c) como grado para cuantificar el envejecimiento, basado en el Peso Molecular y que permite definir un posterior reciclaje de los materiales poliméricos termoplásticos.

Fayolle *et al.* [56] investigó la masa molar crítica que separa los regímenes dúctil y frágil en la oxidación térmica de polipropileno. Indica que este fenómeno se inicia debido a que la escisión de cadenas reduce el efecto estabilizador dado por entrelazamiento entre cadenas hasta el punto, en que no se pueden iniciar procesos de recuperación plástica, la escisión favorece el desenredo y crea condiciones para generar micro-vacios locales y a su vez conduce a la fragilización (Figura 36). La Figura 37 muestra líneas discontinuas que indican el ancho de la transición dúctil-frágil en función de la masa molar, los resultados evidenciaron claramente la existencia de un umbral en donde $M_w = M_c = 210 \pm 10 \text{ kg mol}^{-1}$, separando los dominios frágiles de dúctiles. Sin duda M_c , es una característica del material y la morfología juega solo una influencia de segundo orden en su valor, siempre que la razón de cristalinidad X_c se mantenga en un valor moderado del orden de 50%.

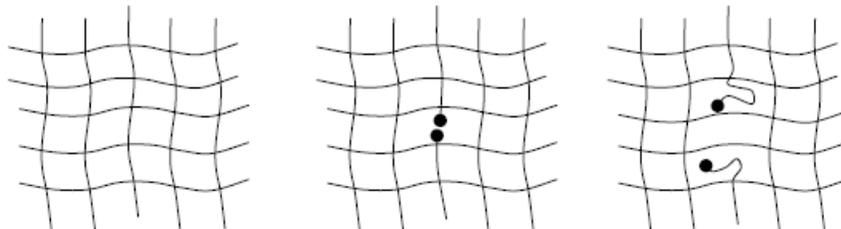


Figura 36: Esquema del debilitamiento de la red polimérica por escisión de la cadena, seguida de desenredo de la cadena rota [56].

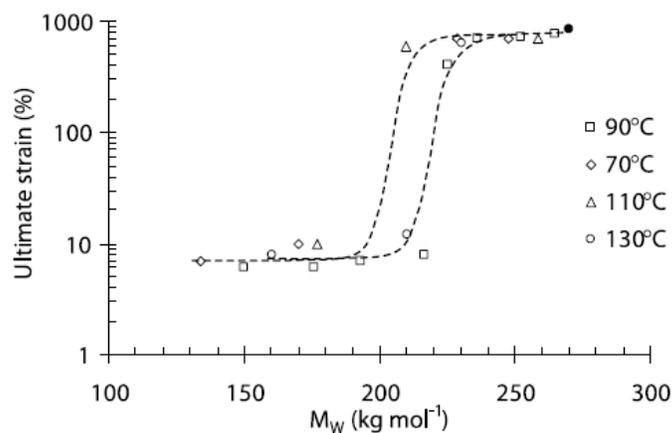


Figura 37: Esfuerzo ultimo v/s masa molar media ponderada, para todos los resultados independiente de la temperatura de exposición [56].

Además, se propone el parámetro M_c , porque existe pérdida de las propiedades en los materiales polímeros luego de procesos de reciclaje, algunas de estas propiedades son:

Wölfel *et al.* [57] realizaron el reciclaje y reprocesamiento de materiales de poliuretano termoplástico. En la Figura 38, M_w en función del número de ciclos de reciclaje, el peso molecular del material inicial disminuye desde un valor de 95 kg/mol en el ciclo 0, hasta 40 kg/mol en el octavo ciclo, esta desintegración del peso molecular es generada por mecanismos degradación mecánica y térmica que presentan los procesos de reprocesamiento de material. N. Benoit *et al.* [58] midió la degradación del polietileno de alta densidad en un circuito cerrado de reciclaje. La Figura 39, grafico de M_w en función del número de ciclo, muestra claramente una disminución del valor de M_w , mostrando pérdidas de hasta un 24%, mientras que en la Figura 51 (anexos), grafico de M_n en función del número de ciclos, M_n se muestra casi constante, indicando claramente que las escisiones de cadena ocurren principalmente en las fracciones más largas para producir cadenas de tamaños medios y dando como resultado una reducción en el índice de polidispersidad en casi un 20%.

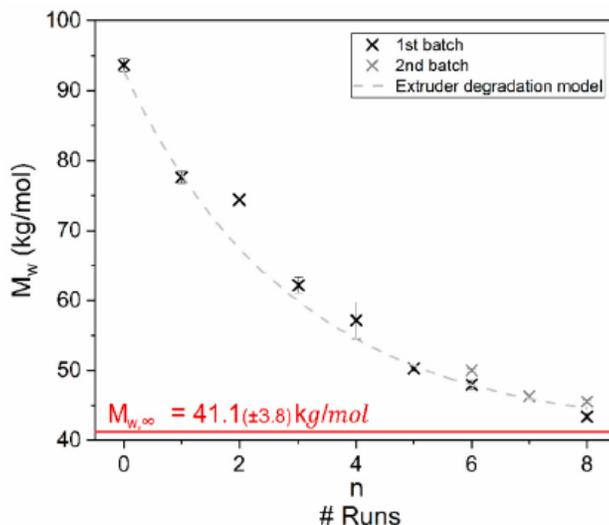


Figura 38: Disminución de M_w en función de los ciclos de reciclaje para una temperatura fija ($T=205\text{ }^\circ\text{C}$) y velocidad de rotación fija (33 rpm) de la extrusora. La línea discontinua muestra el mejor ajuste de la ecuación 14 [57].

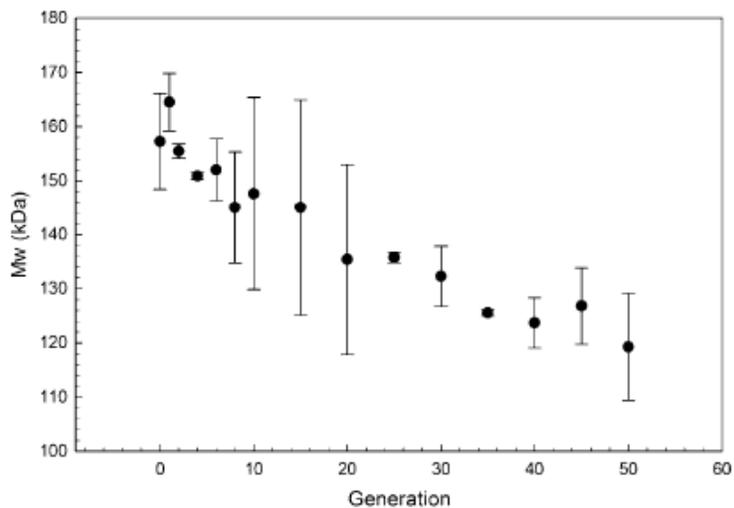


Figura 39: Peso molecular medio en peso en función del número de generación [58].

Benoit *et al.* [58] analizaron la degradación del polietileno de alta densidad en un circuito cerrado de reciclaje. El reciclaje tiene un efecto importante en las propiedades del polímero, el esfuerzo de fractura que tiene un aumento de un 90% (Figura 40) luego de 25 ciclos de reciclaje, la deformación en la fractura aumenta un 500% (Figura 41) después del ciclo 50 y el límite elástico tiene una disminución del 29% (Figura 42) comparando el primer ciclo con

el ciclo 50. Estas variaciones se pueden atribuir al debilitamiento de la red de entrelazamiento y una mayor movilidad de las cadenas asociada con la escisión de la cadena, lo que conduce a una pérdida de rigidez y una ganancia de elasticidad. Finalmente, los polímeros reciclados presentan un comportamiento más dúctil que el material virgen, pero menores rendimientos globales con menor resistencia y rigidez.

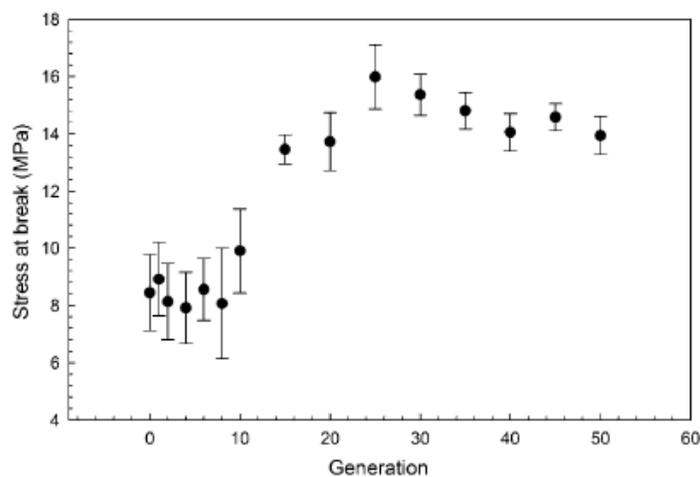


Figura 40: Esfuerzo de fractura en función del número de generaciones de reciclaje[58].

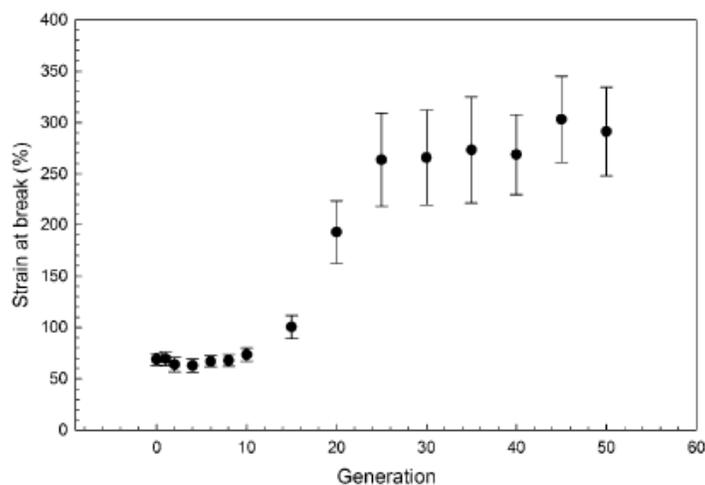


Figura 41: Deformación en la fractura en función del número de generación de reciclaje[58].

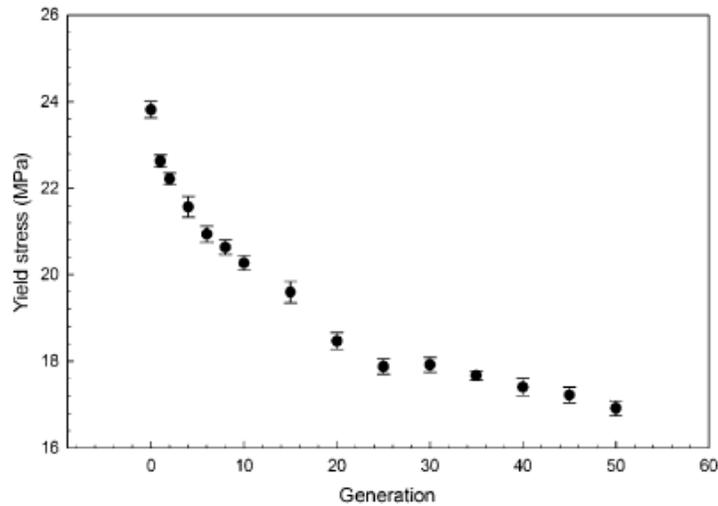


Figura 42: Limite elástico en función del número de generación de reciclaje[58].

Obtener el valor de M_c para distintos materiales que vayan a ser sometidos a procesos de reciclaje, permitirá definir el máximo de ciclos de reprocesamiento y ser utilizado como variable de entrada para los procesos de reciclaje. Esto porque se pueden realizar mediciones del Peso molecular promedio del material antes de ser reciclado, lo que entregará un valor. Que puede estar por sobre M_c , lo que definirá que el material es apto para ser sometido a un nuevo proceso de reciclaje, en cambio, si es valor de entrada está por debajo de M_c , se deben buscar procesos alternativos para descartar el material, debido a su alto grado de degradación, que no permitirá obtener las propiedades mecánicas necesarias para su uso.

5 CONCLUSIONES

- Los principales efectos sobre las propiedades químicas y mecánicas luego del proceso de envejecimiento son: escisión de cadenas poliméricas, pérdida de peso molecular, aumento del porcentaje de cristalinidad, disminución de la temperatura de fusión y reducción de ductilidad y tenacidad.
- El diseño del procedimiento experimental es un primer acercamiento hacia la caracterización de polímeros, ya que busca comparar cuan distintos son el material envejecido del material virgen. Pero requiere de mejoras futuras como un ensayo de calorimetría, que cuantifique el grado de cristalización del polímero y los cambios presentados en la T_g y T_m del material. También se plantea agregar ensayos dinámicos para asemejar las condiciones a la de la industria.
- Se propone la M^*c como grado para cuantificar el envejecimiento climático y desde este valor definir que polímeros termoplásticos serán sometidos a nuevos procesos de reciclaje y cuales deben ser descartados a través de procesos como: pirolisis, para la generación de energía o biodegradación, para la descomposición total del material.
- Como propuesta de trabajo futuro, se debe llevar a cabo una experiencia de laboratorio que permita realizar mediciones de M_c para distintos materiales, debido a su escasa información. Y complementar esta experiencia con el reciclaje de estos mismos polímeros. Esto para probar de forma experimental el aporte de M_c en los procesos de reciclaje de materiales envejecidos.

REFERENCIAS

- [1] L. Parker, “We Depend on Plastic. Now We’re Drowning in It,” *National Geographic*, 2018. <https://www.nationalgeographic.com/magazine/2018/06/plastic-planet-waste-pollution-trash-crisis/> (accessed Sep. 08, 2020).
- [2] PlasticsEurope (PEMRG), “Plásticos – Situación en 2017,” *Plast. Facts 2017*, p. 50, 2017, [Online]. Available: https://www.plasticseurope.org/download_file/force/1452/632%0A.
- [3] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, pp. 25–29, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [4] J. R. White, “Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1396–1408, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2006.07.008.
- [5] F. López Carrasquero, *Fundamento de Polímeros*. 2004.
- [6] J. Coreño Alonso and M. T. Méndez Bautista, “Relación estructura-propiedades de polímeros,” *Educ. Quim.*, vol. 21, no. 4, pp. 291–299, 2010.
- [7] O. G. P. (compilador) Lopez Serrano Francisco, Mendizabal Mijares Eduardo, *Introducción a la ciencia de los polimeros*. 2005.
- [8] “Tema 6. Materiales metálicos, cerámicos y polímeros (III).” http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-6.-materiales-metalicos-ceramicos-y-polimeros-iii/skinless_view (accessed Oct. 01, 2020).
- [9] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2007.
- [10] G. W. Ehrenstein and S. Pongratz, *Resistance and Stability of Polymers*. 2013.
- [11] D. Polymers, A. C. S. S. Series, and A. C. Society, *Degradable polymers and materials: principles and practice*, vol. 44, no. 09. 2007.
- [12] G. Odian, *Principles of Polymerization*, vol. 4. 2004.
- [13] B. Posada Bustamante, “La degradación de los plasticos.” .
- [14] A. Herzig, M. Johlitz, and A. Lion, “B . 1 Ageing Phenomena in Polymers : A Short Survey B . 1 . 1 What Is Ageing ? A Brief Introduction to the.”

- [15] S. Arts, M. Sam, J. Verdu, and B. Fayolle, “Ageing and durability of organic polymers,” 2011.
- [16] G. Peláez Romero, “Materiales en Instalaciones de Tratamiento y Conducción de Agua,” *e. Read.*, vol. I, no. 1, p. 129, 2012, [Online]. Available: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4102/fichero/2.+MATERIALES+POLIMÉRICOS.pdf>.
- [17] L. Cornelis and E. Struik, “Physical aging in amorphous polymers and other materials door,” 1977.
- [18] A. Chamas *et al.*, “Degradation Rates of Plastics in the Environment,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 9, pp. 3494–3511, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- [19] A. Ávila, “Métodos de Caracterización de Polímeros.” pp. 1–29.
- [20] R. Yang, *Analytical Methods for Polymer Characterization*, vol. 1. 2018.
- [21] J. I. M. G. Cowie and V. Arrighi, “Physical aging,” pp. 357–389, 2010.
- [22] C. Bastioli, *Handbook of Biodegradable Polymers*, vol. 120, no. 7. 2005.
- [23] G. Wypych, *Handbook of Material Weathering Fifth Edition* □. 2013.
- [24] T. Metal *et al.*, *Handbook of Polymer Degradation*. .
- [25] A. D. E. L. Pl, *Atlas del plástico 2019 3*. 2019.
- [26] M. Litterthub, “Impacto del abandono del plástico en la naturaleza,” *Ecoembes*, p. 24, 2019, [Online]. Available: https://proyectolibera.org/wp-content/uploads/2019/03/Impacto-de-los-plásticos-abandonados_LIBERA-def-1.pdf.
- [27] T. W. Walker *et al.*, “Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation,” pp. 1–10, 2020.
- [28] C. Arrieta, Y. Dong, A. Lan, and T. Vu-Khanh, “Outdoor weathering of polyamide and polyester ropes used in fall arrest equipment,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 5, pp. 3058–3065, 2013, doi: 10.1002/app.39524.
- [29] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, “Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.
- [30] C. C. Tang, H. I. Chen, P. Brimblecombe, and C. L. Lee, “Morphology and chemical properties of polypropylene pellets degraded in simulated terrestrial and marine

- environments,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 149, no. September, p. 110626, 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110626.
- [31] C. Han, E. Sahle-Demessie, A. Q. Zhao, T. Richardson, and J. Wang, “Environmental aging and degradation of multiwalled carbon nanotube reinforced polypropylene,” *Carbon N. Y.*, vol. 129, pp. 137–151, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.10.038.
- [32] A. Uheida, H. G. Mejía, M. Abdel-Rehim, W. Hamd, and J. Dutta, “Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 406, p. 124299, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124299.
- [33] A. Khoironi, H. Hadiyanto, S. Anggoro, and S. Sudarno, “Evaluation of polypropylene plastic degradation and microplastic identification in sediments at Tambak Lorok coastal area, Semarang, Indonesia,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 151, no. December 2019, p. 110868, 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110868.
- [34] A. A. Cuadri and J. E. Martín-Alfonso, “The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 141, pp. 11–18, 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.005.
- [35] M. Arhant, M. Le Gall, P. Y. Le Gac, and P. Davies, “Impact of hydrolytic degradation on mechanical properties of PET - Towards an understanding of microplastics formation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 161, pp. 175–182, 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021.
- [36] A. American and N. Standard, “Designation: D 446-07 Designation: 71/2/95 Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers 1,” pp. 1–24, 2009, [Online]. Available: www.astm.org.
- [37] ASTM D445-06, “Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).,” *Man. Hydrocarb. Anal. 6th Ed.*, pp. 1–10, 2008.
- [38] A. D. D6954-04, “Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and,” *ASTM Int.*, vol. 04, no. Reapproved 2013, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1520/D6954-04.least.
- [39] E. Glycol *et al.*, “Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to

- Chemical Reagente D543,” vol. 95, no. December 1995, pp. 4–10, 1997.
- [40] ASTM INTERNATIONAL, “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. D790,” *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–12, 2002, doi: 10.1520/D0790-15E02.
- [41] American Society for Testing and Materials, “Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing D618,” *Am. Soc. Test. Mater.*, vol. i, pp. 7–10, 2000, doi: 10.1520/D0618-13.2.
- [42] A. Acevedo, C. Bustos, J. P. Lasserre, and W. Gacitua, “Efecto de un envejecimiento acelerado mediante rayos uv en la propagación superficial de grietas de debobinado en tableros contrachapados de Eucalyptus.,” *Maderas Cienc. y Tecnol.*, vol. 15, no. 1, pp. 45–56, 2013, doi: 10.4067/S0718-221X2013005000004.
- [43] T. Oven and V. Ovens, “Standard Practice for Heat Aging of Oxidatively Degradable Plastics D5510,” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. i, no. Reapproved 2010, pp. 7–11, 2011, doi: 10.1520/D3045-92R10.2.
- [44] T. Oven and V. Ovens, “Standard Practice for Heat Aging of Plastics Without Load D3045,” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. i, no. Reapproved 2010, pp. 7–11, 2011, doi: 10.1520/D3045-92R10.2.
- [45] E. Van Sebille *et al.*, “A global inventory of small floating plastic debris,” *Environ. Res. Lett.*, vol. 10, no. 12, 2015, doi: 10.1088/1748-9326/10/12/124006.
- [46] W. Cornwall, “The Plastic eaters,” *Science (80-.)*, 2021.
- [47] B. S. Kakadellis and G. Rosetto, “Achieving a circular bioeconomy for plastics,” pp. 7–9.
- [48] B. S. Kean, “When plastics are precious.”
- [49] E3-95, “Standard Test Method for tensile Properties of Plastics,” *ASTM Int.*, vol. 82, no. C, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1520/D0638-14.1.
- [50] “PETROQUIM | PETROQUIM.” <http://www.petroquim.cl/petroquim/> (accessed May 09, 2022).
- [51] (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile) BCN, “Generación y gestión de plástico en Chile,” pp. 1–5, 2019.
- [52] J. Gacén and D. C. M. Tzvetkova, “Resumen POLYESTER FIBRES FIBRES POLYESTER PARTE EXPERIMENTAL Materia Viscosimetría,” pp. 25–30, 2001.

- [53] H. H. Chuah, D. Lin-Vien, and U. Soni, "Poly(trimethylene terephthalate) molecular weight and Mark-Houwink equation," *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 16, pp. 7137–7139, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00043-X.
- [54] U. T. N.-F. R. Rosario and D. de I. Civil, "Ensayo de Tracción estática . Introducción : Instrumentos :," pp. 8–11.
- [55] ASTM INTERNATIONAL, *Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials G154*. 2006, pp. 1–11.
- [56] B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene," *Polymer (Guildf)*., vol. 45, no. 12, pp. 4323–4330, 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.03.069.
- [57] B. Wölfel, A. Seefried, V. Allen, J. Kaschta, C. Holmes, and D. W. Schubert, "Recycling and reprocessing of thermoplastic polyurethane materials towards nonwoven processing," *Polymers (Basel)*., vol. 12, no. 9, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/POLYM12091917.
- [58] N. Benoit, R. González-Núñez, and D. Rodrigue, "High density polyethylene degradation followed by closedloop recycling," *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.*, vol. 33, no. 1, pp. 17–37, 2015, doi: 10.1177/147776061703300102.

ANEXOS

A continuación, se agregaron resúmenes de las investigaciones más relevantes para el proyecto de Memoria. Cada uno de estos resúmenes cuenta con una introducción al tema, los materiales, métodos de trabajo, sus resultados y discusiones. Esto se realiza a modo de acompañar la información entregada con algunas tablas e imágenes de interés para el lector.

Anexo A: Publicaciones seleccionadas sobre envejecimiento climático

A.1 Evaluación de la degradación del plástico de polipropileno y la identificación de microplásticos en sedimentos en la zona de Tambak Lorok, Semarang, Indonesia[33].

En Indonesia, ha aumentado la cantidad de productos de plástico a base de polipropileno, especialmente los derivados de los envases de comida rápida y bebidas. Tambak Larok es una de las áreas más grandes para los mercados de productos marinos que suministran estos productos a la ciudad. Se determinó que aproximadamente 2 toneladas de plástico se acumulan en Tambak Lorok en un día, ya que todas las actividades comerciales ocurren en esta área. Por lo tanto existe la posibilidad de que los productos del mar se expongan a microplásticos[33].

Materiales y métodos

En este estudio se posicionó un vaso de polipropileno en la superficie del mar, también a 50 cm de profundidad y a 170 cm de profundidad, durante la temporada de calor de Julio a septiembre de 2018. El vaso de polipropileno seleccionado es de agua mineral, tiene una densidad de $0,9 \text{ g/cm}^3$ y ha sido estandarizado por SIN 19-4370-2004. Después de la exposición a las áreas costeras durante 60 días, el vaso se limpió para eliminar varios tipos de contaminantes mediante lavado con agua desmineralizada, con solución de hipoclorito (NaClO) al 7% y luego se secó durante 24 horas a temperatura ambiente.

Resultados y Discusiones

A partir de un análisis FTIR (Espectroscopía de infrarrojos por Transformada de Fourier), en la muestra de la superficie del mar dio como resultado dos espectros a 1457 cm^{-1} y a 2832

cm^{-1} , ver figura 22, que se atribuyen a la formación de ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes, ésteres, éteres, aromáticos y cetonas, que son claras muestras de degradación por fotooxidación. Para los sedimentos a 50 y 170 cm, los resultados de los espectros se ubican relativamente en la misma longitud de onda, sin embargo, en 1637 cm^{-1} existe un pico agudo que indica la presencia de grupos carbonilo, que pueden desencadenar el proceso de escisión de cadenas, durante la degradación química.

Los cambios en la morfología en la superficie del material se miden con un análisis SEM-EDX (microscopía electrónica de rastreo) con imágenes de alta resolución para la superficie del polímero. La Figura 43 muestra las diferentes morfologías en el PP debido a las distintas profundidades que poseía cada muestra obtenida por SEM. Los plásticos de control tenían una superficie lisa y homogénea, mientras que los que estaban en la superficie del agua de mar exhibían erosión, decoloración y sectores irregulares. En tanto el plástico aplicado a una profundidad de 50 cm, presenta irregularidades en forma de poros y arrugas y decoloración en toda la superficie. Los cambios morfológicos observados a la profundidad de 170 cm revelaron la participación de microorganismos, que formaron biopelículas en diversas áreas de la superficie, con irregularidades debido a la actividad microbiana.

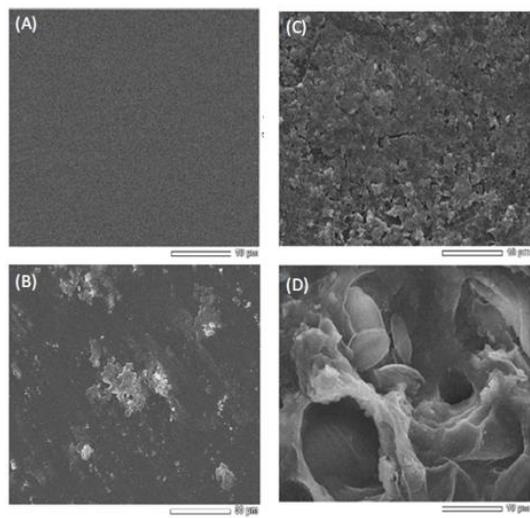


Figura 43: Imagen SEM de A) PP de control, B) PP en superficie, C) PP a 50 cm de profundidad y D) PP a 170 cm de profundidad[33].

Y se ocupa EDX para verificar la composición química de la superficie expuesta de los plásticos, ver Tabla 16. En PP expuestos al agua de más el contenido de carbono se redujo en 3,15% en la muestra en la superficie, un 6,67% en la muestra a 50 cm y en un 16,67% en la muestra a 170 cm de profundidad. Además, los datos de EDX mostraron la presencia de nuevos componentes que estaban ausentes en el control de PP. Esto muestra la posibilidad del polímero de poder absorber contaminantes del entorno circundante.

Tabla 16: Compuestos orgánicos analizados por EDX A) PP de control, B) PP en superficie, C) PP a 50 cm de profundidad y D) PP a 170 cm de profundidad[33].

Componente Inorgánico	PP control	PP superficie	PP 50 cm de la superficie	PP 170 cm de la superficie
C	99.59	96.45	92.95	82.9
N	-	-	-	-
Na₂O	-	0.61	-	-
MgO	-	-	1.02	1.01
Al₂O₃	-	0.54	0.33	1.41
SiO₂	-	0.9	0.5	6.73
P₂O₅	-	-	-	0.6
SO₃	-	-	-	4.18
Cl	-	0.33	-	-

A.2 Impacto de la degradación hidrolítica en las propiedades mecánicas del PET-hacia la comprensión de la formación de microplásticos[35].

Este estudio se centra en el Tereftalato de polietileno (PET) por su amplio uso en la industria, especialmente en la producción de botellas y por la gran cantidad de microplásticos de este que se han encontrado en el océano. El estudio se centrará en el proceso de hidrólisis debido a que se conocen sus reacciones químicas y la predicción de esta degradación es posible utilizando un modelo cinético, es por esto que se consideraran varias temperaturas de envejecimiento (todas por encima de T_g) para poder determinar un comportamiento general y evitar ser específico en una sola condición de envejecimiento.

Además, teniendo en cuenta el cambio de propiedades mecánicas durante la degradación, que sufren los polímeros semicristalinos, transición de un comportamiento dúctil a un

comportamiento frágil por escisión de la cadena polimérica. Ocurriendo cuando la masa molar disminuye por debajo de un valor crítico de masa molar (M_{nc}), que para PET no está claramente definido por la literatura, sin embargo, este valor es necesario para la predicción del tiempo de vida del polímero en aplicaciones industriales[35].

Materiales y métodos

Aquí se consideraron dos condiciones de envejecimiento por debajo y por encima de 100°C. Las realizadas por debajo de 100°C (80°C y 90°C) se realizaron en tanques de agua desionizada a presión atmosférica. Las realizadas a 100°C, 105°C y 110°C se realizaron en recipientes a presión de 15 bares para trabajar con agua desionizada en estado líquido durante el envejecimiento. Luego de cada condición de envejecimiento, las muestras se secaron en desecadores a 0% de humedad y temperatura ambiente hasta estabilizar le peso. Este proceso de secado es corto, debido al grosor de las muestras, se realiza a bajas temperaturas en comparación con las que envejecieron. Además, se encontró que la T_g en saturación era de $70 \pm 1^\circ\text{C}$, lo que asegura que las condiciones de envejecimiento estén por encima de T_g , incluso para envejecimiento en agua a 80°C.

Resultados y Discusiones

Aquí se compararon los resultados obtenidos tras el envejecimiento a 80, 90, 100 y 110°C. Para las figuras siguientes el eje x se ha trazado en una escala logarítmica con el fin de comparar diferentes propiedades en diferentes tiempos y temperaturas de envejecimiento en la misma figura.

Para todas las temperaturas de envejecimiento consideradas en la Figura 22, se observa el mismo comportamiento, una disminución de M_n y un aumento de la relación de cristalinidad. La disminución de la masa molar es una clara evidencia de un proceso de escisión de la cadena durante el envejecimiento y se atribuye a la hidrólisis de la fase amorfa del polímero. Y el aumento de la cristalinidad durante el envejecimiento se ve inducido por un proceso de recristalización.

El estudio además intenta identificar una transición frágil/dúctil del envejecimiento, así como el cambio en las propiedades mecánicas para altos niveles de degradación. Para ellos se ensayaron probetas bajo tensión, hasta la rotura en función del tiempo de envejecimiento. La grafica de Esfuerzo- deformación en función del envejecimiento se muestra en la Figura 25,

para una temperatura de 105°C, todas las muestras no envejecidas exhibieron un comportamiento dúctil seguido de un estrechamiento y se midió un límite elástico de aproximadamente 75 MPa, que se acerca a los valores presentados en la literatura para muestras con razones de cristalinidad cercanas a 30%.

Una vez que los ejemplares envejecieron, incluso por un periodo de tiempo, no presentaron el mismo comportamiento. De 1 a 4 días de envejecimiento, los especímenes fallaron de manera dúctil y se identificó un límite de fluencia. Después de los 5 días de envejecimiento, todas las muestras fallaron dentro de la parte puramente elástica de la curva de esfuerzo/deformación, es decir de manera quebradiza. Una vez identificado el comportamiento frágil, el esfuerzo máximo disminuye de 63MPa en el día 5 a 22MPa en el día 14 de envejecimiento.

A partir de esto los valores máximos del esfuerzo obtenido en todas las pruebas en este estudio se comparan en la Figura 44, los resultados muestran que para cada temperatura se observa el mismo comportamiento. El esfuerzo máximo desciende ligeramente al principio, luego se puede identificar un tiempo crítico en cada temperatura de envejecimiento, cuando el esfuerzo máximo cae significativamente, este momento corresponde a las fallas frágiles.

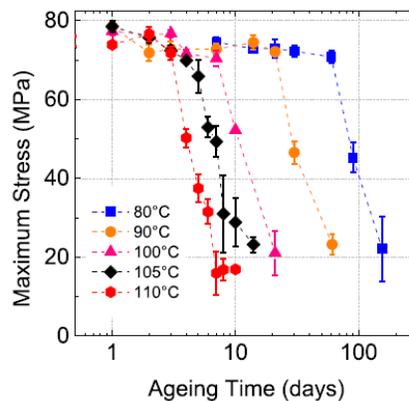


Figura 44: Cambios en el esfuerzo máximo en función del tiempo de envejecimiento en diferentes temperaturas[35].

Además, para cada temperatura de envejecimiento de interés, se identificó una transición frágil/dúctil en un tiempo de envejecimiento dado. La Figura 45 muestra que la relación entre esfuerzo máximo y masa molar Mn es independiente de la temperatura de envejecimiento

(dentro del rango de temperaturas aquí considerado). Cuando la masa molar es superior a 17 kg/mol, el esfuerzo máximo es constante para las temperaturas de interés y el polímero presenta un comportamiento dúctil. Para valores de M_n bajo 17 kg/mol, el esfuerzo máximo disminuye y se observa un comportamiento frágil en todas las probetas ensayadas. La transición dúctil a frágil está relacionada con el valor crítico de M_n y en las condiciones de tracción aquí usadas tiene un valor de $M_{nc}=17$ kg/mol.

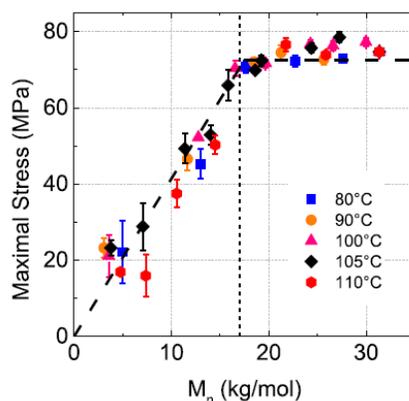


Figura 45: Determinación de la masa molar crítica basada en el criterio de esfuerzo máximo[35].

A.3 Morfología y propiedades químicas de los gránulos de polipropileno degradados en entornos terrestres y marinos simulados[30].

Los desechos plásticos en el medio marino permanecen durante cientos de años sufriendo lentamente fragmentación, fotodegradación, degradación térmica, biodegradación, etc. Estos plásticos se descomponen en piezas con tamaños inferiores a 5mm, denominados microplásticos. Los hábitats marinos y su biota se ven afectados por los desechos marinos y estos microplásticos que se propagan rápidamente en términos geográficos, y se acumulan en los giros oceánicos. Se han realizado algunos estudios de la degradación natural del polipropileno respecto a un posible mecanismo para la disminución del tamaño de las piezas de plástico que flotan en los océanos y los efectos de las condiciones climáticas. Aunque estos estudios son de mucha utilidad, la mayoría se extienden hasta un máximo de 3 meses, y algunos solo duran unas pocas semanas. En este estudio, los gránulos de plástico de reproducción se degradaron durante 3 años, además se estudió el mecanismo de degradación natural del polipropileno isotáctico (iPP) en diferentes climas exteriores en China, y las

muestras de iPP se expusieron a cuatro condiciones climáticas típicas de China durante cuatro años. El propósito de este estudio no es solo determinar la alteración en la morfología y grupos funcionales en la superficie e interior de pellets de PP expuestos a calor, los rayos UV y la radiación solar en un entorno terrestre y marino simulado durante largos periodos de tiempo, es también la sugerir probables mecanismos de degradación del PP, en comparación con los patrones de degradación oceánica y experimental in situ.

Materiales y Métodos

El PP utilizado en esta investigación, tiene una densidad de $0,9 \text{ gcm}^{-3}$ y temperatura de fusión de 115°C . La forma de gránulos de PP utilizada en esta investigación es una partícula ovalada con un diámetro de aproximadamente 4 mm. Se preparo agua de mar artificial, siguiendo los protocolos establecidos por el Laboratorio de Biología Marina, Woods Hole, utilizando agua desionizada y agregando 200 ppm de NaN_3 para inhibir los efectos biológicos. Cada muestra tiene un código distinto y una condición de degradación tratada en la investigación. PP-Su, para simular la degradación de desechos terrestres de PP; PP-SWSu, para simular desechos de PP degradados en humedales costeros bajo exposición solar; PP-SWSuNa, simulo los residuos de PP degradados en humedales costeros con exposición solar, pero sin efectos biológicos y PP-SWNa, para simular los residuos de PP degradados en lecho marino sin exposición solar.

Resultados y Discusiones

La microscopia electrónica de barrido de la superficie de las muestras de PP ampliadas 50 y 10000 veces. Muestran que la superficie del PP virgen parece lisa y uniforme como se muestra en la Figura 45.a y 46.a, pero las superficies de PP-Su, PP-SWSu, PP-SWSuNa, PP-SWNa, PP-U y PP-SWUNa son rugosas e irregulares. Las imágenes de la superficie de PP-SWSu y PP-SWNa es rugosa con escamas como se muestra en la Figura 47.c y 47.e. La descamación, que es una textura superficial producida químicamente, incluye la formación de un área o capa superficial quebradiza en el polímero. Además, la superficie de PP-Su, PP-SWSuNa y PP-U muestran grietas como se ve en la Figura 46.b, 46.d, 46.h, 47.b, 47.d y 47.h, Las grietas son texturas superficiales producidas mecánicamente que ilustran una mayor exposición a los procesos de degradación, principalmente por fotooxidación y son una expansión de las fracturas, que desempeñan el papel de concentradores de esfuerzo.

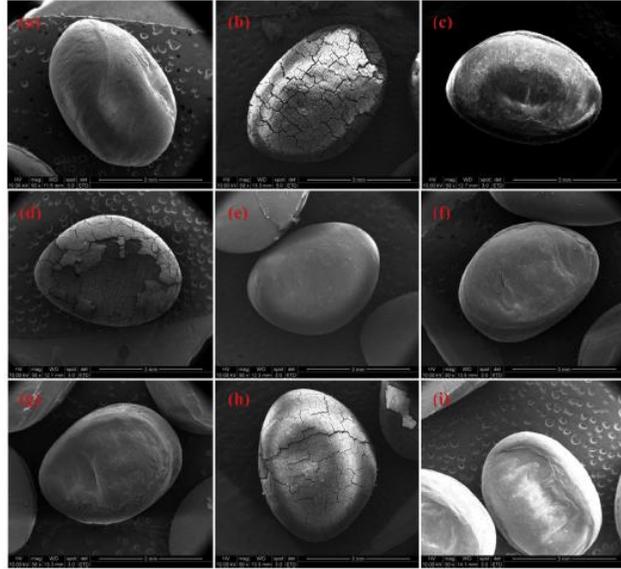


Figura 46: Imágenes de la morfología de la superficie de las muestras de PP: (a)PP-V, (b) PP-Su, (c) PP-SWSuNa, (e) PP-SWNa, (f) PP-050, (g) PP-0100, (h) PP-U, y (i) PP-SWUNa. (aumento de 50, barra de escala 3 mm)[30].

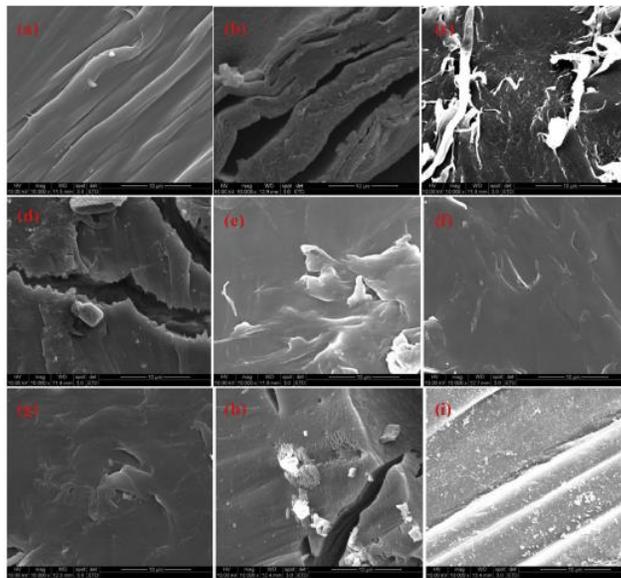


Figura 47: Imágenes de la morfología de la superficie de las muestras de PP: (a)PP-V, (b) PP-Su, (c) PP-SWSuNa, (e) PP-SWNa, (f) PP-050, (g) PP-0100, (h) PP-U, y (i) PP-SWUNa. (aumento de 10.000, barra de escala 10 μ m)[30].

En la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de la superficie y el interior de los gránulos, muestran cambios adicionales en los espectros FTIR y se identifican como grupos carbonilo(C=O) e hidróxido (POH) e hidroperóxido (POOH). Es interesante saber que no se encontraron grupos hidroxilo e hidroperóxido en las secciones transversales interiores de PP-SWSu, PP-SWSuNa y PP-SWUNa. El índice de carbonilo se usa usualmente para evaluar el grado de deterioro en materiales poliméricos, por lo que los índices de PP degradado durante diferentes tratamientos experimentales se muestra en la Tabla 17. En la superficie las tasas de degradación aumentan en comparación con el interior de las muestras, lo que puede indicar presencia de grietas debido a la luz solar, ya que el efecto de la radiación UV no penetra hasta el interior de los gránulos.

Tabla 17: Índice de Carbonilo de muestras de PP estimadas a partir de análisis FTIR[30].

Código muestra	Superficie	Interior
PP-V	ND	ND
PP-Su	3.96	2.64
PP-SWSu	0.78	0.76
PP-SWSuNa	1.89	0.84
PP-SWNa	ND	ND
PP-050	ND	ND
PP-0100	ND	ND
PP-U	4.47	1.03
PP-SWUNa	2.25	1.02

A.4 Envejecimiento al aire libre de cuerdas de poliamida y poliéster utilizadas en equipos en detención de caídas[28].

Entre las diferentes fibras sintéticas utilizadas en la fabricación de cuerdas anticaídas y líneas de vida, las fibras de poliamida y poliéster son las dos más utilizadas. Sin embargo, se sabe que ambos polímeros son susceptibles a presentar degradación química causada por agentes ambientales como la radiación solar y la humedad. Pero se desconoce el alcance de esta pérdida de rendimiento en estos materiales, debido a la vaguedad de los criterios actuales de retirada del servicio de estos cables (el proveedor recomienda reemplazar después de 5 a 10

años) lo que llama a la urgente necesidad de encontrar un mejor indicador para controlar el proceso de envejecimiento natural.

Aunque existe abundante literatura sobre el envejecimiento fotoquímico e hidrolítico de poliamidas y poliéster, la mayoría de estos estudios se llevan a cabo en ambientes de laboratorio en condiciones controladas y utilizando tratamientos de envejecimiento acelerados. Por esto se desconoce si las conclusiones extraídas desde estos estudios se pueden trasladar a materiales envejecidos al aire libre. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es caracterizar el proceso de degradación de dos tipos de cuerda después de 6 meses de exposición al aire libre en el clima de Montreal, Canadá[28].

Materiales y métodos

Los materiales incluidos en este estudio son dos tipos de cuerda, fabricadas con fibras de poliamida 6 y PET, ambas de diámetro 16 mm y su construcción consta de tres hilos trenzados.

Las muestras empalmadas de PA6 y PET de 180 cm de largo se unieron en posición vertical a un marco de madera ubicado en la azotea de uno de los edificios de la École de technologie supérieure en Montreal. Las muestras estuvieron expuestas a las condiciones de intemperie durante 6 meses entre el 9 de diciembre de 2011 y el 9 de junio de 2012.

Resultados y Discusiones

Dentro de las pruebas de propiedades mecánicas, se puede ver una disminución de la carga en tracción en PA6, después de la exposición a la intemperie, esta podría explicarse por la ocurrencia de un proceso de escisión de la cadena, iniciado por fotólisis o hidrólisis de las moléculas de poliamida; también se presenta un aumento en el alargamiento a la rotura, que es un resultado inesperado, ya que se espera que las propiedades finales se deterioren después de la degradación química. Por otro lado, las cuerdas de PET muestran un ligero aumento en la deformación final, y su esfuerzo último se mantuvo constante luego de los tratamientos a la intemperie, ver Tabla 18.

Tabla 18: Resumen de los resultados de la Prueba de Tracción.

Tipo de Cuerda	Condición	Esfuerzo ultimo (KN)	Máxima Deformación (mm/mm)
PA6	Como recibida	41.96	0.389
	Envejecida 6 meses	38.41	0.501
PET	Como recibida	38.53	0.247
	Envejecida 6 meses	39.41	0.273

Ya en el análisis por FTIR, de los espectros de PET reveló la formación de una nueva banda de absorción hacia los 3300 cm^{-1} , ver Figura 23, que proporciona evidencia de que las cuerdas de PET han sufrido un proceso de degradación química durante el tratamiento de exposición al aire libre.

Ya para los espectros de las fibras de PA6, ocurre una extraña superposición de las bandas de absorción lo que lleva a asignar bandas individuales a productos de degradación específicos, se eligió el área de las bandas de absorción en la región de carbonilo, sobre la altura de las bandas individuales como parámetro para cuantificar los espectros de PA6. Se encontró un aumento de la intensidad en la región de carbonilo, lo que sugiere la formación de productos de fotooxidación (aldehído) o ácidos carboxílicos resultantes de las reacciones de hidrólisis.

El comportamiento de la temperatura de fusión y la cristalinidad del material se obtuvieron por análisis DSC. Para la fibra PA6 se encontró que, luego del tratamiento de envejecimiento a la intemperie de 6 meses, hay un aumento en dos picos en la fase cristalina (ver Figura 48) lo que indica que la fracción cristalina aumenta, según lo calculado desde el 16% al 33%, un incremento de más del doble. Distintos autores argumentan que, en presencia de humedad, las moléculas de PA6 en la fase cristalina y la región amorfa ganan movilidad y puede migrar hacia la fase de conformación a la de menor energía.

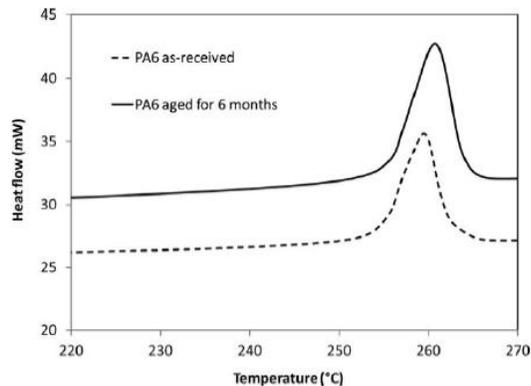


Figura 48: Termograma DSC de fibras de PA6 tal como se recibieron y envejecidas[28].

Ya para el Termograma de PET (ver Figura 23), se pueden encontrar dos características: un ensanchamiento de la curva de fusión y un desplazamiento del inicio del pico de fusión hacia temperaturas más bajas. Esto sugiere que a medida que avanza el tratamiento a la intemperie del material, los cristalitas en las fibras de PET tal como se reciben, se descomponen en cristales más pequeños que tienen temperaturas de fusión más bajas.

A.5 Degradación fotocatalítica de luz visible de microplásticos de polipropileno en un sistema de flujo de agua continuo[32]

En este trabajo, el material fotocatalítico probado para la degradación de microplásticos fue ZnO modificado por defecto, debido a su bajo precio, alto potencial redox, no toxicidad y características ecológicas. Hasta donde se tiene conocimiento, no se ha informado de la fotocatalisis con luz visible de partículas de microplásticos y en un sistema de flujo de agua, para imitar la situación real como en las instalaciones de tratamiento de agua y plantas de tratamiento de aguas residuales. Los microplásticos de PP con un tamaño de partícula promedio de $154,8 \pm 1,4 \mu\text{m}$ se seleccionaron, porque es un contaminante acuático importante. Por lo tanto, este trabajo investiga la degradación fotocatalítica de partículas esféricas de microplásticos de PP, suspendidas en agua por irradiación con luz visible de ZnO inmovilizados sobre sustratos de fibras de vidrio en un sistema de flujo continuo.

Materiales y Métodos

Se suspendió una cantidad conocida de partículas microplásticas de PP (~70mg) en agua pura con resistividad de 18 MΩ*cm en un recipiente. A continuación, se hizo circular agua con las partículas de microplásticos a un caudal de 300 ml/min. Para la irradiación con luz visible se utiliza una lampara de tungsteno de 120 W con una intensidad de luz de aproximadamente 0,6 SUN (60 mW/cm²). Se extrajeron muestras de las partículas a intervalos de tiempo fijos durante la fotoirradiación y las partículas se secaron al aire antes de un análisis adicional.

Resultados y Discusiones

Por análisis de FTIR, se ha identificado que la fotooxidación de PP presenta bandas de absorción fuertes asignadas al carbonilo (C=O) y grupos hidroxilo (OH). Se puede observar que la formación de grupos hidroxilo y carbonilo ocurren simultáneamente durante el proceso de Fotodegradación. Los valores de Carbonilo obtenidos del análisis de espectros FTIR se utilizan para caracterizar el grado de oxidación de los microplásticos de PP. La figura 49, muestra un aumento continuo en la absorción de carbonilo para los microplásticos de PP con una mayor duración de la exposición solar. En la literatura se informa que los valores del índice de carbonilo después de la fotodegradación estaban en el rango de 0,2 y 25 para tiempos de exposición de 6 a 4200 horas. En este trabajo, el índice de carbonilo tiene valores sobre los 40, lo que indica una eficiencia de degradación significativa, por el periodo corto de tiempo de exposición (456 horas).

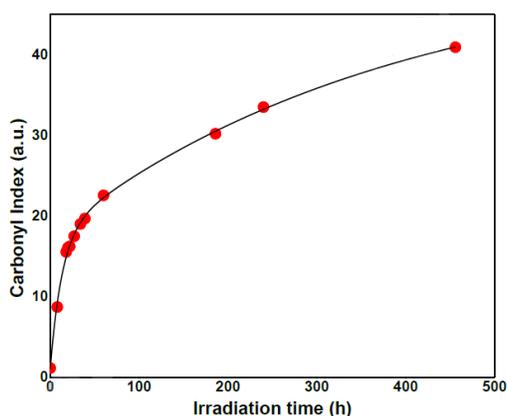


Figura 49: Índice de carbonilo durante fotodegradación de PP en función del tiempo de irradiación[32].

Los perfiles de descomposición térmicos fueron obtenidos por análisis DSC, ver Figura 50. El proceso de fotodegradación de los microplásticos de PP induce un cambio en el punto de fusión a temperaturas más bajas, con un cambio creciente para las muestras tratadas durante más tiempo. Esto se puede atribuir a la reorganización de las cadenas macromoleculares en estructuras que exhiben un punto de fusión más bajo, lo que lleva al desplazamiento del pico endotérmico principal (162°C). Con la evolución de la degradación, se encontró la aparición de un pico adicional en la región de 145-150°C, este es incluso más prominente que el observado a 160°C, que corresponde a escisión de cadenas largas del polímero. Tras el tratamiento fotocatalítica de 456 horas, el pico principal de temperatura de fusión se ensancha entre 130-155°C, sugiriendo un aumento en la movilidad de las cadenas, lo que consiste en un mecanismo de escisión de cadenas y la generación de subproductos de masa molecular más baja.

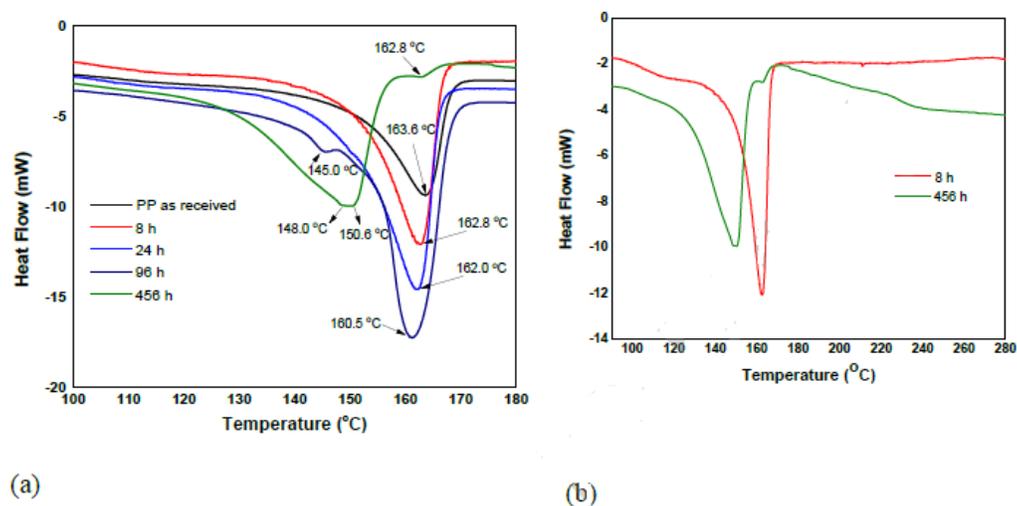


Figura 50: (a) Análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC) de microplásticos de PP después de la fotodegradación durante diferentes periodos de tiempo, y (b) Perfil DSC en el rango de temperatura de 180-280°C[32].

Además, se realiza un análisis de la morfología de los microplásticos. Los cambios visibles en la microestructura de la superficie de las partículas se producen debido a una combinación de la eliminación de los subproductos de la fotodegradación, la reestructuración del contenido amorfo y el aumento de las fracciones cristalinas, que provocan contracción de la capa superficial y la formación de grietas y cavidades. También se midió el tamaño de partícula

de los microplásticos de PP antes y después de la exposición. Este tamaño se redujo gradualmente mientras aumentaba el tiempo de irradiación, lo que se esperaba debido a la degradación de las cadenas poliméricas y la pérdida de productos de degradación por agua. Se podría obtener una reducción de volumen superior al 65% después de 456 horas de exposición a la luz, ver Figura 51, que muestra la reducción del volumen en función del tiempo de exposición de las partículas.

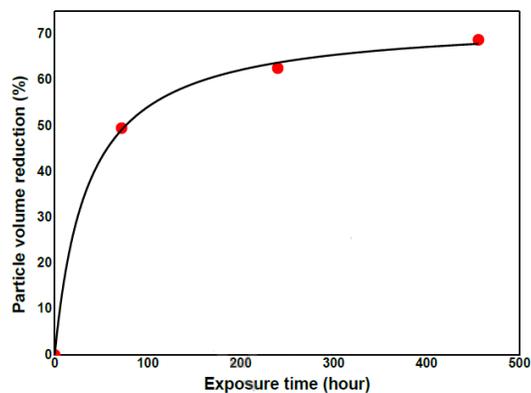


Figura 51: El porcentaje de reducción de volumen de partículas de microplásticos de PP en función del tiempo de exposición[32].

ANEXO B: Publicaciones seleccionadas sobre grados envejecimiento, basado en su PM que permita su posterior reciclaje.

B.1 Reciclaje y reprocesamiento de materiales de poliuretano termoplástico para el procesamiento de no tejidos[57].

Existen muchos estudios científicos sobre el reciclaje de Poliuretano Termoplástico (TPU), estos se dirigen a las muestras moldeadas por inyección en comparación con la extrusión. La degradación ocurre en todo tipo de procesos con termoplásticos y puede interferir con los procesos de cristalización. Esto es especialmente distinto en el moldeo por inyección, donde la orientación variable y las condiciones de enfriamiento influyen en las propiedades mecánicas medidas resultantes. Además, es bien sabido que, durante el procesamiento, la masa molar disminuye, y al tener un número creciente de ciclos influye además en el comportamiento de cristalización de TPU, pero hasta ahora no se ha relacionado con el estudio de reciclaje real.

Por lo tanto, la masa molar es un factor determinante con respecto al rendimiento mecánico y las condiciones de procesamiento para el soplado en la masa fundida. Esto se ha caracterizado en este trabajo mediante un examen de los no tejidos, obtenidos a través de un ensayo de resistencia a la tracción, un ensayo de desgarro y análisis GPC.

Materiales y Métodos

La configuración experimental se muestra en la Figura 52, esta consta de 3 pasos principales: composición del material, análisis de la materia prima en el contexto de reciclaje y aplicación de estos materiales en la producción de no tejidos. En este estudio se utilizó una resina de poliuretano termoplástico a base de poliéter de dureza Shore 80A, que consta de segmentos duros y blandos.

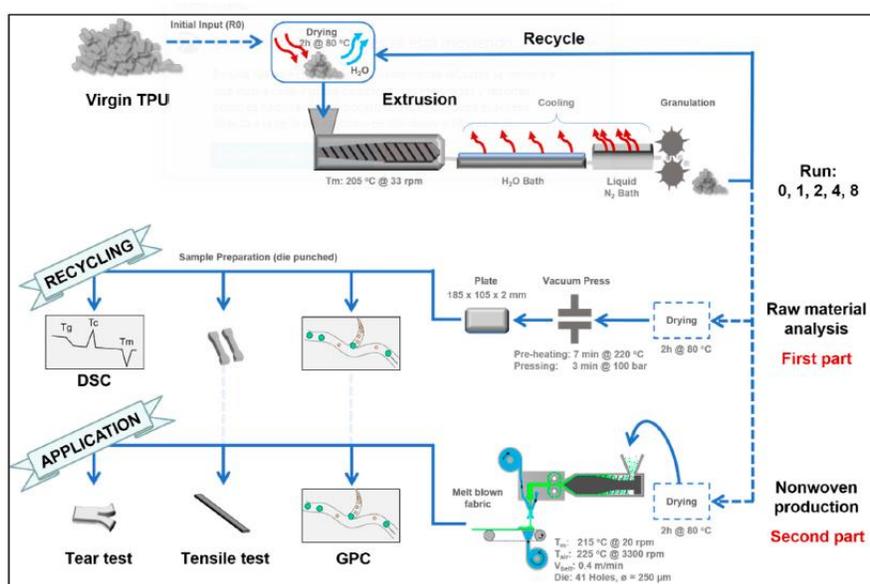


Figura 52: Esquema de la configuración experimental: reprocesamiento de PTU, caracterización del impacto del reciclaje en el material a granel y aplicación de los materiales reciclados como no tejidos mediante soplado en fusión. Se indican los parámetros relevantes de procesamiento y preparación de muestras[57].

Resultados y Discusiones

En la Figura 36 se muestra el cambio de longitud de la cadena, expresada en peso molecular promedio en peso (M_w) en función del número de ciclos de reciclaje. Se observa que la materia prima revela una disminución asintótica de la masa molar cuando se reprocesa en

una extrusora. La masa molar no cae por debajo de aproximadamente 40 kg/mol cuando alcanza un estado de equilibrio, lo que puede deberse a la degradación y procesos de construcción de TPU.

Como los mecanismos de degradación son de naturaleza mecánica y térmica, lo que da como resultado una desintegración de la masa molar (M_w) sobre los pasos de reciclaje (n), esto se puede describirse mediante la función de desintegración exponencial:

$$M_w(n) = (M_{w,0} - M_{w,\infty}) * e^{(-n/\bar{n})} + M_{w,\infty}$$

$$M_{w,0} = (92.7 \pm 2.3) \text{ kg/mol} \quad (15)$$

$$M_{w,\infty} = (41.1 \pm 3.8) \text{ kg/mol}$$

$$n = 3.0 \pm 0.5$$

En esta relación $M_{w,0}$ describe la masa molar inicial del producto virgen, $M_{w,\infty}$ es la masa molar asintótica después de un número infinito de pasos de reciclaje y \bar{n} describe el grado de deterioro por ciclo de reciclaje en la degradación de la masa molar. La ecuación 15 se atribuye a la solución de la ecuación diferencial de primer orden:

$$dM_w/dn = -(M_w - M_{w,\infty})/\bar{n}$$

Se realizaron mediciones de DSC y se comparó la entalpia de cristalización durante el enfriamiento después del primer calentamiento y se comparó con su entalpia de fusión en el siguiente ciclo de calentamiento número 2. En la Figura 53, se puede observar que la cristalinidad, representada por la entalpia de cristalización, disminuye desde el material virgen hacia el material dos veces reciclado en aproximadamente un 60%. A partir del material altamente amorfo obtenido en la segunda ejecución, la cristalinidad aumenta nuevamente con las siguientes etapas de reciclaje, casi hasta el valor inicial del material virgen. Esto lleva a la siguiente hipótesis, de que existen dos regímenes de degradación separados para los segmentos blandos y duros de los que se compone PTU. Los segmentos duros comienzan a degradarse alrededor de los 200°C, mientras que los segmentos blandos solo se degradan a temperaturas superiores a los 300°C.

Por lo tanto, después de la degradación de los segmentos duros, se supone que los segmentos blandos constituyen la resistencia que gobierna al flujo de la masa fundida.

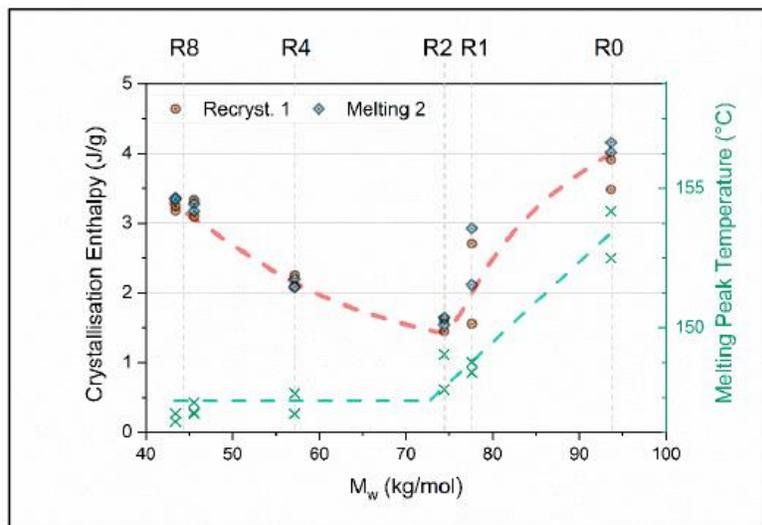


Figura 53: Eje izquierdo: Entalpía de cristianización en función de la masa molar media. Eje derecho: Temperatura máxima de fusión en función de la masa molar media. El eje superior indica el paso de reciclaje Rx (x=0, 1, 2, 4 y 8). Las líneas discontinuas son una guía[57].

B.2 Degradación del polietileno de alta densidad seguida de reciclaje en circuito cerrado[58].

Debido a sus numerosos beneficios, como el bajo costo, la amplia variedad y flexibilidad, los plásticos son omnipresentes en la sociedad moderna. Aun hoy es bastante complejo clasificar todo este material considerando la diversidad de fuentes de desechos, tipos de polímeros y productos. La predicción del nivel de degradación es difícil debido al gran número de parámetros involucrados y las posibles interacciones entre ellos. Las propiedades finales están directamente relacionadas con la naturaleza del polímero, el tipo de proceso, la historia termomecánica y el medio ambiente. Hasta ahora las investigaciones de este campo se han centrado principalmente en comprender la pérdida de rendimiento. Es por esto que varios trabajos estudiaron diferentes tipos de polímeros, su comportamiento, los fenómenos que ocurren durante el reprocesamiento y la consiguiente pérdida de propiedades. Sin embargo, el reciclaje a largo plazo rara vez se ha estudiado y sigue siendo bastante incierto.

Este trabajo se realizó para comprender mejor estos aspectos, el comportamiento del HDPE se sigue como función de reciclado mecánico en circuito cerrado, para determinar pérdida de propiedades y se evalúan para un número de 50 ciclos.

Materiales y Métodos

El polímero utilizado es polietileno de alta densidad (HDPE). Su punto de fusión es de 126°C, su cristalinidad inicial es de aproximadamente 44% y su densidad es de 0,93 g/cm³. Su peso molecular promedio en número inicial (M_n) es de 14 kDa, con un peso molecular promedio en peso (M_w) de 157 kDa.

Las muestras se producen por extrusión seguida de moldeo por inyección. Los gránulos de polímero se introducen en una extrusora de doble tornillo y este paso se considera la primera generación para simular el procesamiento general de un material polimérico. Luego el material se granula y se extruye nuevamente para obtener cada generación reciclada. Para limitar la cantidad de trabajo, solo las generaciones seleccionadas se caracterizan completamente, incluida la densidad, el análisis termográfico (TGA), la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y la cromatografía de permeación de gel (GPC) directamente en los gránulos. A modos de comparación se analizan el HDPE inicial (Virgen) denominado “generación 0” y la primera generación extruida. Luego, se caracterizan todas las generaciones pares entre 2 y 10, y se analiza cada 5^a generación entre 10 y 50 dando un total de 15 generaciones analizadas.

Resultados y Discusiones

Los resultados de la cromatografía de exclusión molecular son indicativos de cualquier cambio en la distribución del peso molecular debido a la historia termomecánica del polímero. La Figura 54 muestra una disminución de los pesos moleculares altos con un aumento de los medianos, lo que sugiere que la escisión de las cadenas ocurre principalmente en las cadenas larga, pero fue limitada ya que no se observó un aumento significativo en las cadenas pequeñas para el rango de condiciones probadas. Como se ve en la Figura 55 y 37, el peso molecular promedio (M_w) disminuye significativamente con el reciclaje mostrando una pérdida del 24%, mientras que el peso molecular medio en número (M_n) no muestra ninguna tendencia (casi constante). Estos resultados indican nuevamente que la escisión de la cadena ocurre principalmente en las cadenas más largas para producir cadenas medianas. Como resultado, esto conduce a una reducción del índice de polidispersidad en aproximadamente un 20% como se ve en la Figura 56.

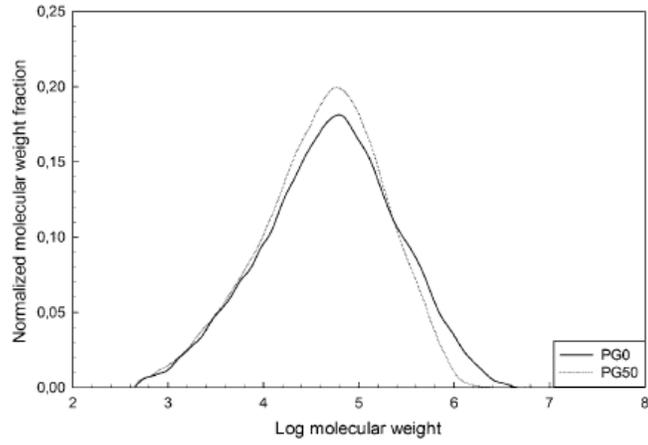


Figura 54: Distribución del peso molecular para la generación 0 y generación 50[58].

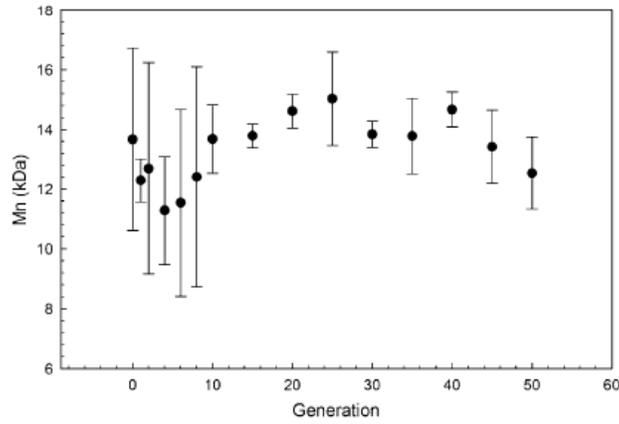


Figura 55: Peso molecular medio en número en función del número de generación[58].

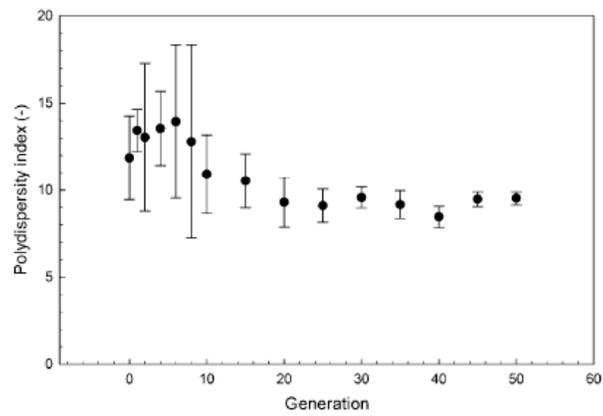


Figura 56: Índice de polidispersidad en función del número de generación[58].

El reciclaje tiene un efecto importante en las propiedades de tracción y en la Figura 57 se presenta las curvas típicas de esfuerzo-deformación para las generaciones seleccionadas. Además, para otras propiedades se encuentra que el esfuerzo a la rotura aumenta un 90% después de los 25 ciclos de reciclaje; la deformación a la rotura tiene un aumento del 500 % después del ciclo 50; el límite elástico muestra una disminución del 29%. (Figura 38, 39 y 40).

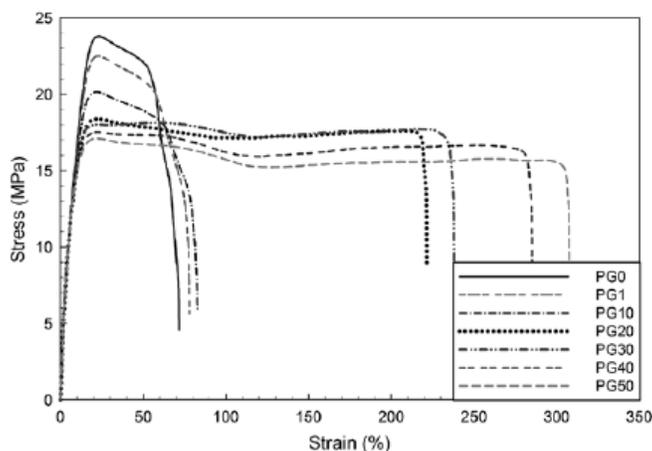


Figura 57: Curvas de esfuerzo-deformación típicas para diferentes generaciones de reciclaje[58].

Estas variaciones se pueden atribuir al debilitamiento de la red de entrelazamiento y una mayor movilidad de las cadenas asociada con la escisión de la cadena, lo que conduce a una pérdida de rigidez y una ganancia de elasticidad. Finalmente, los polímeros reciclados presentan un comportamiento más dúctil que el material virgen, pero menores rendimientos globales con menor resistencia y rigidez. Generalmente estas tendencias se pueden atribuir a la cristalinidad y a la posible reticulación, sin embargo, el HDPE aquí no muestra ningún aumento de cristalinidad ni reticulación durante el reciclaje, sino solo escisión de cadenas. Esto conduce a una mayor movilidad de la cadena y a un menor grado de enredo. En este caso la ductilidad aumenta mientras que las otras propiedades asociadas con la rigidez disminuyen.