ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE POLICARBONATO RECICLADO CON Y SIN PROTECCIÓN UV, POR LAS CONDICIONES ATMOSFÉRICAS EN LA CIUDAD DE QUITO

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERÍA QUÍMICA

GABRIELA JEANNETTE BAQUERO CONTRERAS
gabybaq@hotmail.com

DIRECTOR: DR. FRANCISCO CADENA
francisco.cadena@epn.edu.ec

Quito DM, Junio 2011

© Escuela Politécnica Nacional 2011
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Gabriela Jeannette Baquero Contreras, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

_____

Gabriela Jeannette Baquero Contreras

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Gabriela Jeannette Baquero Contreras, bajo mi supervisión.

_____

Dr. Francisco Xavier Cadena Villota

DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto semilla “Degradación atmosférica de materiales plásticos usados como cubiertas de techado en la ciudad de Quito”, que se ejecuta en el Departamento de Materiales.

AGRADECIMIENTOS

A mi padre y mi madre, por su cariño, apoyo e incondicional confianza en todos los pasos de mi vida.

A mi hermana, por ser un ejemplo de esfuerzo y sacrificio.

A mis abuelitos, tíos y primos por su cariño y apoyo.

Al Doctor Francisco Cadena, por su apoyo incondicional en la investigación.

Al Ingeniero Francisco Quiroz, por su apoyo y conocimientos valiosos.

Al Doctor Iván Chango y al Ingeniero Miguel Aldás por su conocimiento, apoyo e ideas.

A Elizabeth Venegas, por su ayuda y sincera amistad.

A la Sra. Edith, por su ayuda y preocupación constante.

A los colaboradores de CORPAIRE: Agustín, Diego, Edmundo, Danny y Mauricio.

A Diego Robles, María de los Ángeles Berrones, Edsson Martínez, Paúl Méndez, Cristina Sotomayor, Cristina Arroyo, Fernando Montero, Mónica Vaca, Mauricio Garrido, Ana Terán, Katya Jarrín, Efraín Brito, Florinela Muñoz, Evelyn Mina, Ana Terán, David Almeida, Paúl Páramo y todos quienes me dieron ánimos, consejos, fuerza o solo porque me hicieron reír.

A mi mami

ÍNDICE DE CONTENIDOS

PÁGINA

RESUMEN **xviii**
INTRODUCCIÓN **xx**
GLOSARIO **xxi**

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA **1**

1.1 Degradación atmosférica de policarbonato expuesto a la intemperie y en ensayos de laboratorio 1
1.1.1 Policarbonato 1
1.1.2 Mecanismos de degradación atmosférica del policarbonato 3
1.1.2.1 Fotólisis 6
1.1.2.2 Foto-oxidación 8
1.1.3 Protección para el policarbonato ante la degradación atmosférica 12
1.1.3.1 Absorbedores de luz ultravioleta (UVAs) 13
1.1.3.2 Fotoestabilizantes de aminas impedidas estéricamente 15
1.1.3.3 Agentes de transferencia de energía o Quenchers 16
1.1.4 Ensayos de degradación atmosférica del policarbonato 16
1.1.4.1 Ensayos de degradación a la intemperie 16
1.1.4.2 Ensayos de degradación equipos de envejecimiento artificial 18
1.2 Métodos de caracterización del policarbonato 21
1.2.1 Propiedades mecánicas características del policarbonato 21
1.2.1.1 Tensión 21
1.2.1.2 Impacto 23
1.2.2 Propiedades físicas características del policarbonato 28
1.2.3 Propiedades en solución características del policarbonato 32
1.2.4 Técnicas espectroscópicas características del policarbonato 33
1.2.4.1 Espectroscopía ultravioleta 33
1.2.4.2 Espectroscopía infrarroja 34
1.2.5 Métodos térmicos característicos del policarbonato 40

2 PARTE EXPERIMENTAL **43**

2.1 Objetivos 43
2.1.1 Objetivo general 43
2.1.2 Objetivos específicos 43
2.2 Materiales y métodos 43
2.2.1 Materiales 44
2.2.1.1 Policarbonato de bisfenol A 44
2.2.1.2 Estructuras Portaprobetas 48
2.2.2 Ensayos de campo en estaciones de degradación atmosférica 50
2.2.2.1 Ensayos de degradación atmosférica en la ciudad de Quito 57
2.2.2.2 Estación San Gabriel 57
2.2.2.3 Estación El Camal 58

2.2.2.4 Estación Valle de los Chillos 59
2.2.3 Análisis de laboratorio de la degradación de policarbonato como resultado de los ensayos de campo 59
2.2.3.1 Durometría 59
2.2.3.2 Fotografía 60
2.2.3.3 Microscopía óptica 61
2.2.3.4 Espectroscopia de infrarrojo con accesorio de reflectancia atenuada 61
2.2.3.5 Calorimetría diferencial de barrido 63
2.2.4 Ensayos de laboratorio en equipo de envejecimiento artificial 64
2.2.5 Análisis de laboratorio de la degradación de policarbonato como resultado del ensayo en equipo de envejecimiento artificial 66
2.2.5.1 Durometría 66
2.2.5.2 Fotografía 66
2.2.5.3 Microscopía óptica 67
2.2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo con accesorio de reflectancia atenuada 67
2.2.5.5 Calorimetría diferencial de barrido 67
2.2.6 Determinación de la eficacia de la protección UV empleada en el policarbonato reciclado 67

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 69

3.1 Caracterización del policarbonato con protección ultravioleta previa a la degradación 69
3.1.1 Análisis de los ensayos de durometría Shore D 69
3.1.2 Análisis fotográfico 70
3.1.3 Análisis microfotográfico 70
3.1.4 Análisis del espectro infrarrojo 71
3.1.5 Análisis de la temperatura de transición vítrea obtenida por calorimetría diferencial de barrido 72
3.2 Caracterización del policarbonato con protección ultravioleta expuesto a ensayos de campo 73
3.2.1 Análisis de los ensayos de durometría Shore D 73
3.2.2 Análisis fotográfico 74
3.2.3 Análisis microfotográfico 76
3.2.4 Análisis de los espectros infrarrojos 79
3.2.4.1 Estación San Gabriel 80
3.2.4.2 Estación El Camal 86
3.2.4.3 Estación Valle de los Chillos 91
3.2.4.4 Comparación de los espectros infrarrojos entre estaciones atmosféricas 96
3.2.5 Análisis de la temperaturas de transición vítrea obtenida por calorimetría diferencial de barrido 98
3.3 Caracterización del policarbonato con protección ultravioleta expuesto a ensayos de laboratorio 99
3.3.1 Análisis de los ensayos de durometría Shore D 99
3.3.2 Análisis fotográfico 101

3.3.3 Análisis microfotográfico 102
3.3.4 Análisis de los espectros infrarrojos 102
3.3.5 Análisis de la temperaturas de transición vítrea obtenida por calorimetría diferencial de barrido 111
3.4 Caracterización del policarbonato sin protección ultravioleta previa a la degradación 112
3.4.1 Análisis de los ensayos de durometría Shore D 112
3.4.2 Análisis fotográfico 113
3.4.3 Análisis microfotográfico 114
3.4.4 Análisis del espectro infrarrojo 115
3.4.5 Análisis de la temperatura de transición vítrea obtenida por calorimetría diferencial de barrido 116
3.5 Caracterización del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto a ensayos de campo 117
3.5.1 Análisis de los ensayos de durometría Shore D 117
3.5.2 Análisis fotográfico 118
3.5.3 Análisis microfotográfico 120
3.5.4 Análisis de los espectros infrarrojos 122
3.5.4.1 Estación San Gabriel 123
3.5.4.2 Estación El Camal 126
3.5.4.3 Estación Valle de los Chillos 130
3.5.4.4 Comparación de los espectros infrarrojos entre estaciones atmosféricas 134
3.5.5 Análisis de la temperaturas de transición vítrea obtenida por calorimetría diferencial de barrido 135
3.6 Caracterización del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto a ensayos de laboratorio 136
3.6.1 Análisis de los ensayos de durometría Shore D 136
3.6.2 Análisis fotográfico 138
3.6.3 Análisis microfotográfico 138
3.6.4 Análisis del espectro infrarrojo 139
3.6.5 Análisis de la temperatura de transición vítrea obtenida por calorimetría diferencial de barrido 147
3.7 Determinación de la eficiencia de la protección UV empleada en el policarbonato 149

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 160

4.1 Conclusiones 160
4.2 Recomendaciones 162

BIBLIOGRAFÍA 163

ANEXOS 168

ÍNDICE DE TABLAS

PÁGINA

Tabla 3.1: Resultados de durometría Shore D en policarbonato con protección UV previa su degradación 69

Tabla 3.2: Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 75

Tabla 3.3: Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación El Camal 75

Tabla 3.4: Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos 76

Tabla 3.5: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 77

Tabla 3.6: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 77

Tabla 3.7: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 78

Tabla 3.8: Resultados de alturas y relación en la formación de hombro espectral entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} para el policarbonato con protección UV expuesto 6 meses en la estación San Gabriel 85

Tabla 3.9: Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradadas en la cámara de arco de xenón 101

Tabla 3.10: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 102

Tabla 3.11: Resultados de alturas y relación en la formación de hombro espectral entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} para el PCUV expuesto 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 109

Tabla 3.12: Resultados de las mediciones de durometría Shore D en policarbonato sin protección UV previa su degradación 113

Tabla 3.13: Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección 119

ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel

Tabla 3.14: Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación El Camal 119

Tabla 3.15: Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos 119

Tabla 3.16: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel 120

Tabla 3.17: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación El Camal 121

Tabla 3.18: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos 121

Tabla 3.19: Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 138

Tabla 3.20: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 139

Tabla 3.21: Resultados de las alturas y relación en la formación del hombro espectral entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} para el PC expuesto 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 146

Tabla 3.22: Apariencia física de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 150

Tabla 3.23: Apariencia física de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara QSUN 151

Tabla 3.24: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 152

Tabla 3.25: Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 153

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1:	Unidad repetitiva del policarbonato de bisfenol A	1
Figura 1.2:	Síntesis industrial del policarbonato bisfenol A, síntesis interfacial (izquierda), síntesis catalítica (derecha)	2
Figura 1.3:	Espectro de la luz solar	6
Figura 1.4:	Reacción fotolítica Norrish I para una cetona	7
Figura 1.5:	Reacción fotolítica Norrish II para una cetona	7
Figura 1.6:	Arreglo foto-fries de un fenil-ester	8
Figura 1.7:	Mecanismo de foto-oxidación de los polímeros R-H	9
Figura 1.8:	Rearreglo foto-fries por proceso radical	11
Figura 1.9:	Foto-oxidación del policarbonato de bisfenol A	12
Figura 1.10:	Disipación energética en un UVA hidroxifenilbenzotriazol	13
Figura 1.11:	Mecanismo simplificado de estabilización de un HALS	15
Figura 1.12:	Distribución de energía solar en Clevaland en junio de 1986	17
Figura 1.13:	Espectro de luz solar y espectros de la lámpara de arco de xenón con irradiaciones de 0.35 y 0.55 W/m^2 y filtros de borosilicato	19
Figura 1.14:	Espectro de luz solar y espectro de la lámpara de arco de carbono	20
Figura 1.15:	Espectro de luz solar y espectros de las lámparas fluorescentes UVB-313 y FS-40 (izquierda) y UVA-340 (derecha)	21
Figura 1.16:	Equipo de ensayo universal marca Instron	22
Figura 1.17:	Gráficas esfuerzo vs. deformación del policarbonato sin exposición UV degradado 48 meses en Innisfail	22
Figura 1.18:	TMI Impact Tester, equipo pendular utilizado en ensayos de impacto	24
Figura 1.19:	Dardos Charpy e Izod utilizados en pruebas pendulares de impacto	24
Figura 1.20:	Atlas Falling Weight Impact Tester, equipo de caída libre de dardos	25

y bolas de acero utilizado en ensayos de impacto

Figura 1.21: Accesorio del equipo de ensayo universal marca Instron para ensayos de flexión 26

Figura 1.22: Durómetro Shore D 27

Figura 1.23: Glossmeter, medidor de brillo de superficies plásticas 29

Figura 1.24: Espectrofotómetro 30

Figura 1.25: Microscopio electrónico de barrido 32

Figura 1.26: Espectroscopio de Luz Infrarroja 34

Figura 1.27: Esquema del funcionamiento del Espectroscopio de Infrarrojo de Transformadas de Fourier 35

Figura 1.28: Posición de bandas de absorción características en espectros infrarrojos 36

Figura 1.29: Espectros de absorción FITR del policarbonato a) antes b) después de la degradación hidrotérmica por 26 días 37

Figura 1.30: Espectros de absorción del policarbonato de bisfenol A degradado en cámara de degradación artificial, sin protección UV (izquierda), con protección UV (derecha) 38

Figura 1.31: Espectro FTIR del BPA-PC irradiado por 1 526 h en cámara de arco de xenón 38

Figura 1.32: Absorción IR a 1 713 cm^{-1} en el BPA-PC expuesto durante un año en Sanary, Francia (izquierda) y energía ultravioleta en MJ/m^2 medida en Sanary, Francia en diferentes intervalos de tiempo 39

Figura 1.33: Esquema de un Calorímetro Diferencial de Barrido 40

Figura 1.34: Calor en función de la temperatura para un polímero cristalino 41

Figura 1.35: Calor en función de la temperatura para un polímero amorfo 42

Figura 2.1: Esquema del método de evaluación de la degradación del policarbonato 44

Figura 2.2: Foto de una plancha de policarbonato reciclado Ultraflex 45

Figura 2.3: Borde de probeta de policarbonato de bisfenol A antes del lijado 45

Figura 2.4: Probeta de policarbonato de bisfenol A antes de la exposición a la intemperie 46

Figura 2.5: Troqueladora Ceast del Centro de Investigación Aplicada a Polímeros 47

Figura 2.6: Molde Ceasr de troqueladora para cortes de probetas de 15×10 mm 47

Figura 2.7: Probetas de policarbonato de 15×10 mm con y sin protección UV expuestas en la cámara de degradación de arco de xenón 48

Figura 2.8: Esquema de Estructura Portaprobetas para exposición atmosférica 48

Figura 2.9: Esquema y dimensiones de un pupitre portaprobetas 49

Figura 2.10: División Parroquial de Quito 51

Figura 2.11: Mapa de las zonas urbanas de Quito 52

Figura 2.12: Temperatura ambiental promedio en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito por trimestres desde abril, 2009 a septiembre, 2009 54

Figura 2.13: Porcentaje de humedad relativa promedio en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito por trimestres desde abril, 2009 a septiembre, 2009 55

Figura 2.14: Radiación solar promedio en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito por trimestres desde abril, 2009 a septiembre, 2009 55

Figura 2.15: Contaminantes volátiles y material particulado en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito en el semestre comprendido desde abril, 2009 a septiembre, 2009 56

Figura 2.16: Fotografía del pupitre portaprobetas en la estación San Gabriel 58

Figura 2.17: Fotografía del pupitre portaprobetas en la estación El Camal 58

Figura 2.18: Fotografía del pupitre portaprobetas en la estación Valle de los Chillos 59

Figura 2.19: Fotografía del Durómetro Shore D 60

Figura 2.20: Fotografía del la cámara fotográfica Sony Cyber-shot 60

Figura 2.21: Fotografía del Microscopio Thomas-Scientific y lámpara Dolan-Jenner MI-150 61

Figura 2.22: Fotografía del Espectrofotómetro de Infrarrojo Perkin Elmer de la EPN 62

Figura 2.23: Método gráfico para la realización de cortes superficiales longitudinales en la probetas de 15×10 mm previo al análisis de espectroscopía 62

de infrarrojo

Figura 2.24: Fotografía del Calorímetro Diferencial de Barrido DSC de la EPN 64

Figura 2.25: Fotografía de la cámara de luz de arco de xenón modelo QSUN Xe-1S 64

Figura 2.26: Fotografía de la Bandeja portamuestras e indicador de temperatura de la cámara de luz de arco de xenón modelo QSUN Xe-1S 65

Figura 3.1: Fotografías del policarbonato con protección UV antes de la degradación 70

Figura 3.2: Microfotografías del policarbonato con protección UV antes de la degradación 70

Figura 3.3: Espectro de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV antes de la degradación 71

Figura 3.4: Termograma del policarbonato con protección UV antes de la degradación 72

Figura 3.5: Indentaciones promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 73

Figura 3.6: Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 74

Figura 3.7: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 80

Figura 3.8: Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 81

Figura 3.9: Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 83

Figura 3.10: Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto por seis meses en la estación San Gabriel con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 84

Figura 3.11: Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto por seis meses en la estación San Gabriel con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 84

Figura 3.12: Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 86

Figura 3.13: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 87

Figura 3.14: Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 88

Figura 3.15: Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 89

Figura 3.16: Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 91

Figura 3.17: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 92

Figura 3.18: Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 93

Figura 3.19: Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 94

Figura 3.20: Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 95

Figura 3.21: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones atmosféricas en Quito 97

Figura 3.22: Temperaturas de transición vítrea de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 98

Figura 3.23: Indentaciones promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 100

Figura 3.24: Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 100

Figura 3.25: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 103

Figura 3.26: Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 104

Figura 3.27: Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 105

Figura 3.28: Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 106

Figura 3.29: Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 107

Figura 3.30: Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 107

Figura 3.31: Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 108

Figura 3.32: Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 108

Figura 3.33: Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1} 109

Figura 3.34: Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 110

Figura 3.35: Temperaturas de transición vítrea de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón 112

Figura 3.36: Fotografías del policarbonato sin protección UV antes de la degradación 114

Figura 3.37: Microfotografías del policarbonato sin protección UV antes de la degradación 114

Figura 3.38: Espectro de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin Protección UV antes de la degradación y del Software Spectrum One 115

Figura 3.39: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta antes de la degradación 116

Figura 3.40: Indentaciones promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto por 3 y 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 117

Figura 3.41: Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto por 3 y 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 118

Figura 3.42: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 123

Figura 3.43: Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 124

Figura 3.44: Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 125

Figura 3.45: Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel 126

Figura 3.46: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 127

Figura 3.47: Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 128

Figura 3.48: Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 129

Figura 3.49: Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal 130

Figura 3.50: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 131

Figura 3.51: Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 131

Figura 3.52: Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 133

Figura 3.53: Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos 133

Figura 3.54: Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones atmosféricas en Quito 134

Figura 3.55: Temperaturas de transición vítrea de policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos 136

Figura 3.56: Indentación promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 137

Figura 3.57: Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato sin protección UV sin exposición, expuesto por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 137

Figura 3.58: Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto 288 h, 864 h y 1 440 h en cámara de arco de xenón 140

Figura 3.59: Zona ampliada entre los 3 000 cm^{-1} a los 2 600 cm^{-1} de los espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto 288 h, 864 h y 1 440 h en cámara de arco de xenón 141

Figura 3.60: Zona ampliada entre los 1 850 cm^{-1} a los 1 670 cm^{-1} de los espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto 288 h, 864 h y 1 440 h en cámara de arco de xenón 142

Figura 3.61: Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón a los 1 768 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1} 143

Figura 3.62: Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón a los 1 736 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1} 143

Figura 3.63: Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón a los 1 768 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1} 144

Figura 3.64: Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón a los 1 736 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1} 144

Figura 3.65: Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón a los 1 768 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1} 145

Figura 3.66: Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón a los 1 736 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1} 145

Figura 3.67: Zona ampliada entre los 1 670 cm-1 a los 1 550 cm-1 asociada a los espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV sin exposición, expuesto 288, 864 y 1 440 h en cámara de arco de xenón 147

Figura 3.68: Temperaturas de transición vítrea de policarbonato sin protección UV sin exposición, expuesto por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón 148

Figura 3.69: Indentación promedio y desviación estándar en el policarbonato con y sin protección UV expuesto en las estaciones atmosféricas de Quito y en la cámara de degradación artificial 149

Figura 3.70: Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 6 meses en la estación San Gabriel 154

Figura 3.71: Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 6 meses en la estación El Camal 155

Figura 3.72: Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 6 meses en la estación Valle de los Chillos 155

Figura 3.73: Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 288 h en la cámara QSUN 156

Figura 3.74: Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y 157

sin protección ultravioleta degradados 864 h en la cámara QSUN

Figura 3.75: Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 1440 h en la cámara QSUN 157

Figura 3.76: Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la estación San Gabriel 158

Figura 3.77: Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la estación El Camal 158

Figura 3.78: Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la estación Valle de los Chillos 159

Figura 3.79: Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la cámara QSUN 159

Figura 4.1: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta sin exposición 179

Figura 4.2: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación San Gabriel 179

Figura 4.3: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación San Gabriel 180

Figura 4.4: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación El Camal 180

Figura 4.5: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación El Camal 181

Figura 4.6: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación Valle de los Chillos 181

Figura 4.7: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación Valle de los Chillos 182

Figura 6.1: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón 186

Figura 6.2: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón 186

Figura 6.3: Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón 187

Figura 8.1: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta sin 193

exposición

Figura 8.2: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación San Gabriel 193

Figura 8.3: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación San Gabriel 194

Figura 8.4: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación El Camal 194

Figura 8.5: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación El Camal 195

Figura 8.6: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación Valle de los Chillos 195

Figura 8.7: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación Valle de los Chillos 196

Figura 10.1: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón 200

Figura 10.2: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón 200

Figura 10.3: Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón 201

ÍNDICE DE ANEXOS

PÁGINA

ANEXO I
Ejemplo de cálculo de la desviación estándar para los resultados experimentales de durometría de las probetas control de policarbonato con protección ultravioleta 169

ANEXO II
Ejemplo de cálculo de la fuerza de indentación promedio a partir de los resultados experimentales de durometría de las probetas control de policarbonato con protección ultravioleta 172

ANEXO III
Resultados experimentales de durometría y desviación estándar en las probetas de policarbonato con protección ultravioleta control y expuestas a la intemperie en la ciudad de Quito 174

ANEXO IV
Termogramas del policarbonato con protección ultravioleta sin exposición y expuesto a la intemperie en la ciudad de Quito 178

ANEXO V
Resultados experimentales de durometría y desviación estándar en las probetas de policarbonato con protección ultravioleta expuestas en la cámara de degradación artificial 183

ANEXO VI
Termogramas del policarbonato con protección ultravioleta expuesto en la cámara de degradación artificial 185

ANEXO VII
Resultados experimentales de durometría y desviación estándar en las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta expuestas a la intemperie en la ciudad de Quito 188

ANEXO VIII
Termogramas del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición y expuesto a la intemperie en la ciudad de Quito 192

ANEXO IX
Resultados experimentales de durometría y desviación estándar en las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta expuestas en la cámara de degradación artificial 197

ANEXO X
Termogramas del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto en la cámara de degradación artificial 199

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo por objetivo el estudio de la degradación de las películas de policarbonato reciclado con y sin protección UV, por las condiciones atmosféricas de la ciudad de Quito. El material, además de ser expuesto al intemperismo, fue sometido a ensayos de degradación artificial en la cámara de luz de arco de xenón de la EPN. La investigación permitió evaluar las propiedades físicas y estructurales del policarbonato a través de ensayos de dureza, fotografía, microfotografía, espectroscopía de infrarrojo con accesorio de reflectancia atenuada y calorimetría diferencial de barrido.

Las probetas de policarbonato, PC, sometidas a la degradación natural, mostraron un proceso degradativo con la presencia y variación en la intensidad de los grupos carbonilo en los ensayos de espectroscopía de infrarrojo. Esto permite concluir que la degradación a la intemperie de las probetas del PC reciclado con y sin protección ultravioleta, es similar en los primeros 6 meses de exposición atmosférica; mientras, que el envejecimiento en los especímenes de PC sin protección UV degradados en la cámara de envejecimiento artificial, es mayor al mostrado por el PC con protección UV al analizar las mismas regiones espectrales.

Los ensayos de calorimetría mostraron que el PC degradado incrementó su fragilidad al señalar una tendencia creciente en las temperaturas de transición vítrea con el tiempo de exposición. Las fotografías y microfotografías mostraron amarillamiento, fisuras y pérdida de brillo, sobre todo en los especímenes expuestos al medio ambiente. Los ensayos de dureza no mostraron cambios relevantes en la caracterización de la superficie de los materiales ensayados en este trabajo.

Una vez finalizada la investigación, se pudo concluir que la degradación a la intemperie fue mayor en la estación atmosférica San Gabriel, ya que posee mayor incidencia de los rayos ultravioleta y sus niveles de material particulado son

considerablemente mayores comparados con las estaciones de El Camal y Valle de los Chillos. Además, la degradación a la intemperie del policarbonato reciclado con y sin protección ultravioleta es similar en los primero 6 meses de exposición de acuerdo a los ensayos de espectroscopía infrarroja, calorimetría, fotografía, microfotografía y dureza.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los materiales plásticos cambian de manera irreversible y significante cuando éstos son sometidos al deterioro medioambiental. El policarbonato es utilizado en la industria de la construcción en infinidad de aplicaciones, muchas de ellas en exposición a la intemperie bajo condiciones que afectan su estructura, desempeño y características, ocasionando perjuicios económicos, que pueden ser evitados significativamente si se disponen de los conocimientos adecuados de la protección y degradación del material.

Existen estudios a nivel mundial del comportamiento de los materiales de ingeniería, especialmente del policarbonato. Sin embargo, se ha demostrado que el deterioro obedece a factores específicos, característicos de la zona donde el material esta ubicado. Esto implica la necesidad de contar con estudios locales que permitan establecer el comportamiento del material en diferentes atmósferas.

La degradación del policarbonato a la intemperie es producida por factores tales como la radiación ultravioleta, humedad, temperatura y la contaminación ambiental.

Los efectos de la degradación en el policarbonato son la pérdida de propiedades estructurales y mecánicas, pérdida de brillo, amarillamiento y fragilidad. El material degradado también tiene consecuencias ambientales en cuanto a la generación de desechos plásticos.

Los avances tecnológicos de los que se dispone en la actualidad permiten evaluar los cambios que se producen en los materiales degradados, los mismos que ayudarán a la industria a conseguir mejoras en el material de ingeniería y disminuirán notablemente los efectos de degradación y contaminación ambiental.

GLOSARIO

BPA-PC	Policarbonato de bisfenol A
PC	Policarbonato sin protección UV
PCUV	Policarbonato con protección UV
PCCN	Policarbonato sin protección UV control
PCUVCN	Policarbonato con protección UV control
PCSG	Policarbonato sin protección UV expuesto en la estación San Gabriel
PCUVSG	Policarbonato con protección UV expuesto en la estación San Gabriel
PCK	Policarbonato sin protección UV expuesto en la estación El Camal
PCUVK	Policarbonato con protección UV expuesto en la estación El Camal
PCVL	Policarbonato sin protección UV expuesto en la estación Valle de los Chillos
PCUVVL	Policarbonato con protección UV expuesto en la estación Valle de los Chillos
PCQSUN	Policarbonato sin protección UV expuesto en la cámara de degradación artificial QSUN
PCUVQSUN	Policarbonato con protección UV expuesto en la cámara de degradación artificial QSUN

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DE POLICARBONATO EXPUESTO A LA INTEMPERIE Y EN ENSAYOS DE LABORATORIO

1.1.1. POLICARBONATO

El policarbonato, representado por las letras mayúsculas PC, es un termoplástico amorfo, fácil de trabajar, moldear y termoformar; posee excelentes propiedades mecánicas y físicas de resistencia al impacto, resistencia a la tensión, ductibilidad y transparencia. No absorbe la humedad con facilidad, por lo que no es biodegradable (Martínez, 2008).

El PC se usa en cubiertas para construcciones, computadores, telefonía celular, discos compactos, automóviles, entre otros. El policarbonato de bisfenol A es el más utilizado a nivel industrial (Diepens, 2009).

Síntesis del policarbonato de bisfenol A

La Figura 1.1 a continuación, muestra la unidad repetitiva del policarbonato de bisfenol A, BPA-PC, por sus siglas en inglés.

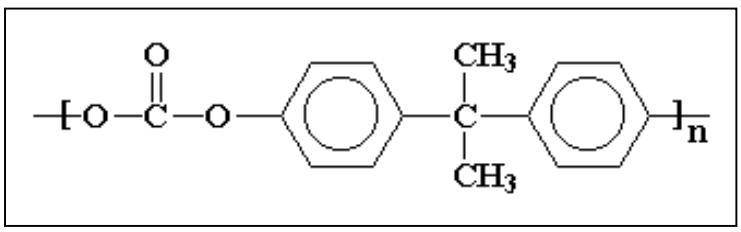


Figura 1.1. Unidad repetitiva del policarbonato de bisfenol A
(Davis y Sims, 1986)

Existen dos procedimientos industriales utilizados para sintetizar el policarbonato de bisfenol A, la síntesis interfacial y la catalítica. En la síntesis interfacial

reaccionan el fosgeno y la sal sódica de bisfenol A como se aprecia a la izquierda de la Figura 1.2. El grupo hidroxilo es deprotonado por el hidróxido de sodio. El oxígeno que queda en la molécula, reacciona con el fosgeno y se obtiene cloroformato, el cual a su vez reacciona con otra molécula deprotonada.

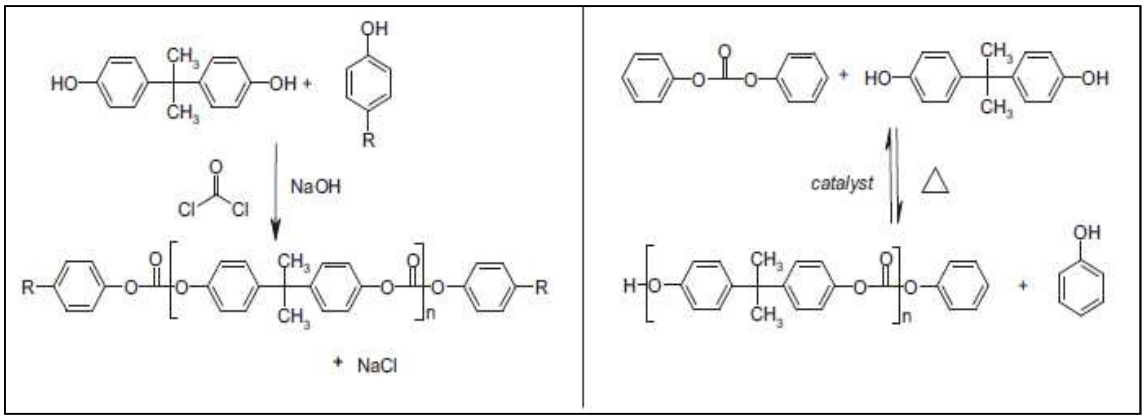


Figura 1.2. Síntesis industrial del policarbonato bisfenol A, síntesis interfacial (izquierda), síntesis catalítica (derecha)
(Diepens, 2009)

La síntesis catalítica del BPA-PC involucra una fase de transterificación entre el bisfenol A y el carbonato de difenilo, DPC, como se observa a la derecha de la Figura 1.2. En primera instancia, se someten al BPA, DPC y un catalizador a calentamiento hasta 200 ºC para formar un policarbonato de bajo peso molecular y remover la mayor parte del fenol producido. En un segundo paso, se calienta la mezcla sobrante, con lo que se evapora el fenol que resta y el DPC, y se obtiene policarbonato de mediano peso molecular (Diepens, 2009).

La principal diferencia entre estos dos métodos de síntesis industrial del policarbonato de bisfenol A, radica en que en la síntesis catalítica el producto presenta aún moléculas de alcohol en su estructura, además, su exposición a altas temperaturas le proporciona inestabilidad y decoloración (Diepens, 2009).

El grupo hidroxilo del BPA-PC es el principal responsable de la inestabilidad de este material (Diepens, 2009).

1.1.2. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DEL POLICARBONATO

La degradación de los polímeros es la pérdida de las propiedades físicas de estos materiales debido a cambios en su estructura química (Schnabel, 1981).

El policarbonato, al igual que la mayoría de polímeros, se degradan al estar bajo la influencia de la lluvia, humedad, temperatura, contaminantes atmosféricos y luz solar.

El impacto de la lluvia sobre el polímero produce fisuras superficiales y eventualmente el rompimiento de las cadenas poliméricas. Los estudios del efecto producido por las gotas de lluvia o granizo sobre los materiales plásticos son escasos, sin embargo, pruebas de laboratorio de impacto de dardos Izod en Policarbonato 9034 Lexan de General Electric, revelan que la energía de fractura de este material de 3.23 mm de espesor es 853 J/m aproximadamente (Silberstein, 2005).

La lluvia y la humedad ambiental lavan al material y depositan gases disueltos como el dióxido de carbono, oxígeno y contaminantes en su superficie. Los aditivos en los plásticos, como los estabilizadores, biocidas y plastificantes, se encuentran distribuidos superficialmente, haciéndolos susceptibles de lavado (Wypych, 2010).

Por otro lado, la temperatura en la superficie del polímero es diferente a la temperatura ambiental debido a que la primera depende de la conductividad térmica y de la capacidad de transferencia de calor del material (Wypych, 2010).

Ciertos estudios realizados por Andrady, Hamid, Hu y Torikai, revelan que la temperatura máxima alcanzada por la superficie de una serie de plásticos expuestos a temperaturas ambientales entre 26 y 36 ºC es 60 ºC. Este resultado depende de la coloración del material expuesto. Los mismos investigadores, en estudios realizados con películas de polietileno en Arabia Saudita, muestran el

deterioro de este material reflejado en el aumento de la longitud final del polímero con el tiempo de exposición a altas temperaturas, en comparación con el intemperismo a temperaturas menores que la ambiental, soportando la misma dosis de radiación solar en ambos casos (Andrady *et al*., 1998).

Picket y Sargent reportan temperaturas que alcanzan hasta 39 ºC en la superficie del policarbonato, como resultado de la degradación artificial en cámara de arco de xenón con irradiación de 0.35 W/m^2, comparados con valores de hasta 33 ºC alcanzados bajo condiciones ambientales en Arizona (Picket *et al*., 2008).

El policarbonato tiene un bajo coeficiente de conductividad térmica. 0.19 W/m ºC, por lo que la superficie de éste puede alcanzar temperaturas que disminuyen rápidamente al penetrar el material hacia el interior de la muestra (Davis y Sims, 1986).

La absorción de suficiente energía térmica que provoca la disociación de las cadenas poliméricas ocurre a temperaturas mayores que 400 ó 600 ºC; entre 150 y 300 ºC este tipo de disociación es menos frecuente; sin embargo, puede dar inicio a procesos químicos como la oxidación (Schnabel, 1992).

Las variaciones extremas de temperatura afectan las propiedades de los polímeros. Las bajas temperaturas reducen la flexibilidad de estos materiales y las altas temperaturas provocan que un termoplástico disminuya su rigidez (Davis y Sims, 1986).

Los contaminantes atmosféricos se clasifican en material particulado y contaminantes volátiles o gaseosos.

El material particulado, que incluye polvo y arena con diámetros entre 0.1 y 2 000 µm, se mantiene en constante movimiento debido a la turbulencia natural del viento. La arena, cuyo movimiento se da dentro del primer metro sobre la superficie terrestre, causa abrasión en los polímeros que no se encuentran muy elevados.

El polvo se eleva por tiempo indefinido a cualquier altura. Los efectos en la estabilidad del material plástico provocados por el polvo que se asienta en la superficie de este son varios y dependen de su composición. El polvo puede reaccionar químicamente con el material polimérico sobretodo en presencia de humedad, atrapar material biológico que crece en superficies calientes, proteger al material cuando absorbe una cantidad significativa de radiación y atrapar humedad favoreciendo procesos hidrolíticos (Davis y Sims, 1986).

Se realizan ensayos de laboratorio para determinar el efecto que tiene el material particulado sobre la transmitancia de la luz de los polímeros, por ejemplo, estudios hechos en Florida con Policarbonato Lexan Transparente de General Electric muestran una reducción de esta característica en el material con y sin protección UV de 5% y 20% respectivamente (Massey, 2007).

Los contaminantes gaseosos ambientales incluyen al dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, amonio, hidrocarburos saturados e insaturados, monóxido y dióxido de carbono. El dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno son responsables del aumento de la foto-oxidación en los materiales poliméricos. El NO_2, junto con los hidrocarburos y la luz solar, aumentan la presencia de aldehídos, cetonas y ozono en la atmósfera causantes de reacciones oxidativas en los polímeros. El SO_2 en presencia de oxígeno y radiación solar provoca entrecruzamientos en el polipropileno y polietileno de acuerdo con experimentos realizados por Jellinek (Andrady *et al*., 1998). Los polímeros saturados son menos reactivos en presencia de los gases atmosféricos que los polímeros insaturados (Davis y Sims, 1986).

Finalmente, la luz o radiación solar penetra la atmósfera terrestre y es atenuada por los componentes sólidos, líquidos y gaseosos de la misma. La composición de la radiación que alcanza la superficie terrestre es aproximadamente 5% ultravioleta, 45% visible y 55% infrarroja (Davis y Sims, 1986).

En la Figura 1.3 se observa el espectro de la luz solar.

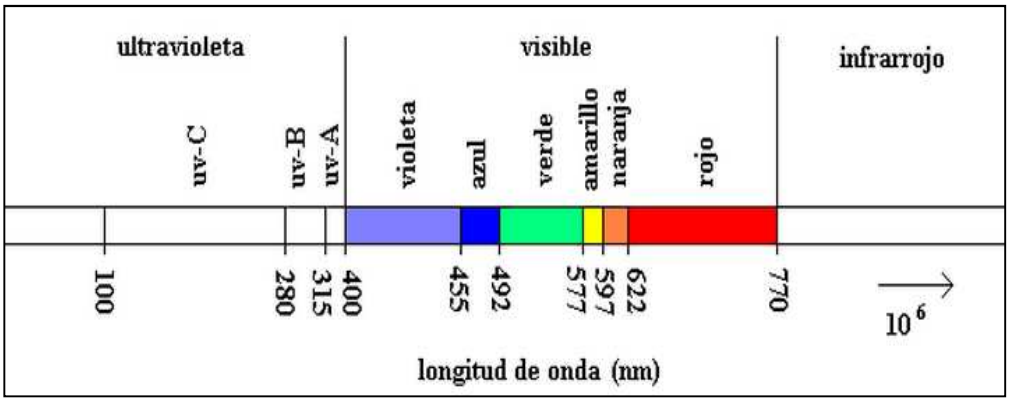


Figura 1.3. Espectro de la luz solar
(Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos, 2011)

La radiación ultravioleta es el factor más influyente en la determinación del tiempo de vida útil de los polímeros (Diepens, 2009). La degradación provocada por este tipo de radiación se denominada fotodegradación.

La fotólisis y la foto-oxidación son los fenómenos químicos responsables de la fotodegradación del policarbonato de bisfenol A (Schnabel, 1981; Webb y Czanderna, 1986).

1.1.2.1. Fotólisis

Es el proceso que resulta en la escisión de las cadenas moleculares de los polímeros. Se produce a longitudes de onda menores a 300 nm.

La radiación ultravioleta provoca por si sola reacciones fotolíticas Norrish I y Norrish II en la estructura del polímero, además de arreglos estructurales *Foto-fries* en las cadenas poliméricas. Se afectan las propiedades físicas del material polimérico y se producen cambios de color o blanqueamiento de las superficies como consecuencia de la fotólisis (Diepens, 2009).

Reacciones Norrish I

Las reacciones Norrish I se caracterizan por la división de las cadenas poliméricas y la formación de radicales que dan inicio a la foto-oxidación.

La Figura 1.4 presenta una reacción Norrish I para una cetona.

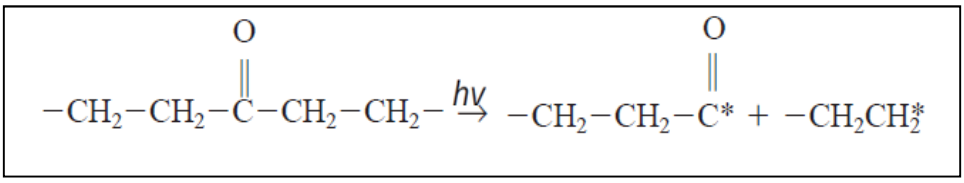


Figura 1.4. Reacción fotolítica Norrish I para una cetona
(Feldman, 2001)

Reacciones Norrish II

Los radicales no intervienen en este tipo de reacciones. El hidrógeno se transfiere dando inicio a la división de la cadena polimérica. Se observa una representación de esta reacción en la Figura 1.5.

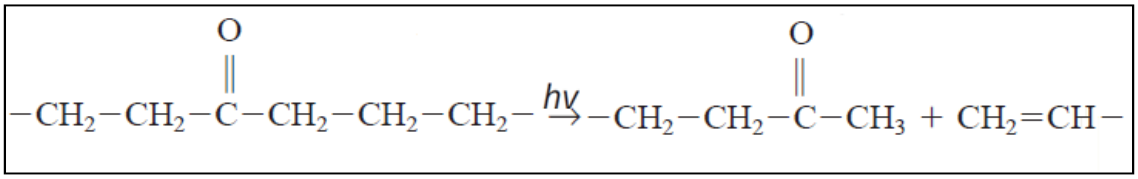


Figura 1.5. Reacción fotolítica Norrish II para una cetona
(Feldman, 2001)

Las reacciones fotolíticas descritas anteriormente son las responsables de la degradación de las poliamidas y los poliésteres.

Arreglos foto-fries

Los arreglos foto-fries son característicos de aquellos polímeros con grupos feniléster en su estructura, expuestos a radiación UV. El fenómeno involucra la formación de radicales, una recombinación y, por último, la abstracción del hidrógeno del enlace. Se observan estas tres etapas en la Figura 1.6.

Se forman dos radicales al intervenir la radiación UV en el grupo feniléster, uno de ellos es el radical fenoxi, el cual está en equilibrio con dos radicales de la ciclohexadienona. Existe la posibilidad de que el radical fenoxi atraiga un

hidrógeno de moléculas vecinas para formar fenol en un ambiente no polar, así como también, de que se recombine con el radical acil formado anteriormente, además de la atracción del hidrógeno antes mencionado para la formación de acilfenoles en ambientes polares, donde las altas temperaturas favorecen la posición orto de los radicales en el anillo bencénico.

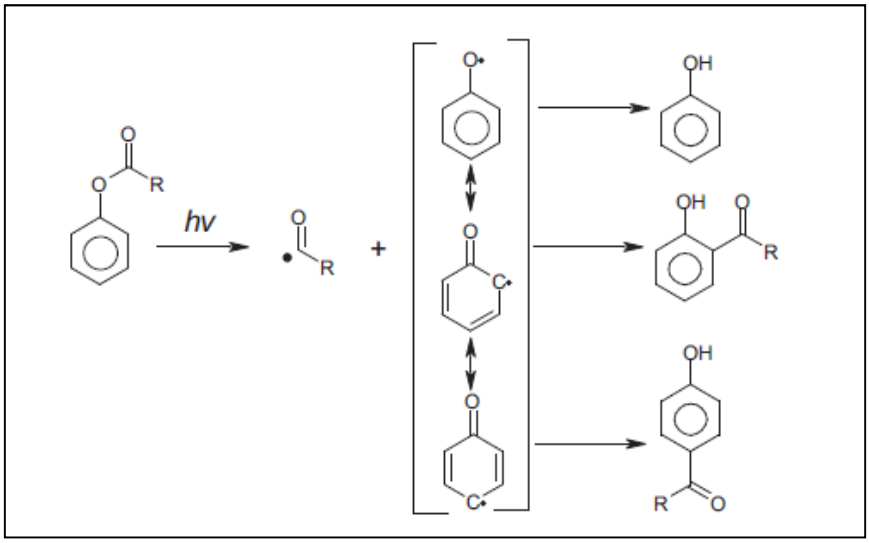


Figura 1.6. Arreglo foto-fries de un fenil-éster
(Diepens, 2009)

El arreglo foto-fries involucra tanto la formación de radicales que pueden dar inicio a la foto-oxidación como la migración de átomos de hidrógeno, es decir, una combinación en cuanto a definición de las reacciones Norrish I y II.

1.1.2.2. Foto-oxidación

En este fenómeno, la absorción de la luz solar provoca la formación de radicales en el polímero, que a su vez inducen a la oxidación del material. Las impurezas que no son parte de la estructura del polímero, y que interactúan con el oxígeno, también son responsables del proceso degenerativo. Se origina a longitudes de onda mayores que 300 nm (Blaga, 1980).

La Figura 1.7 muestra el mecanismo que describe la foto-oxidación de los polímeros.

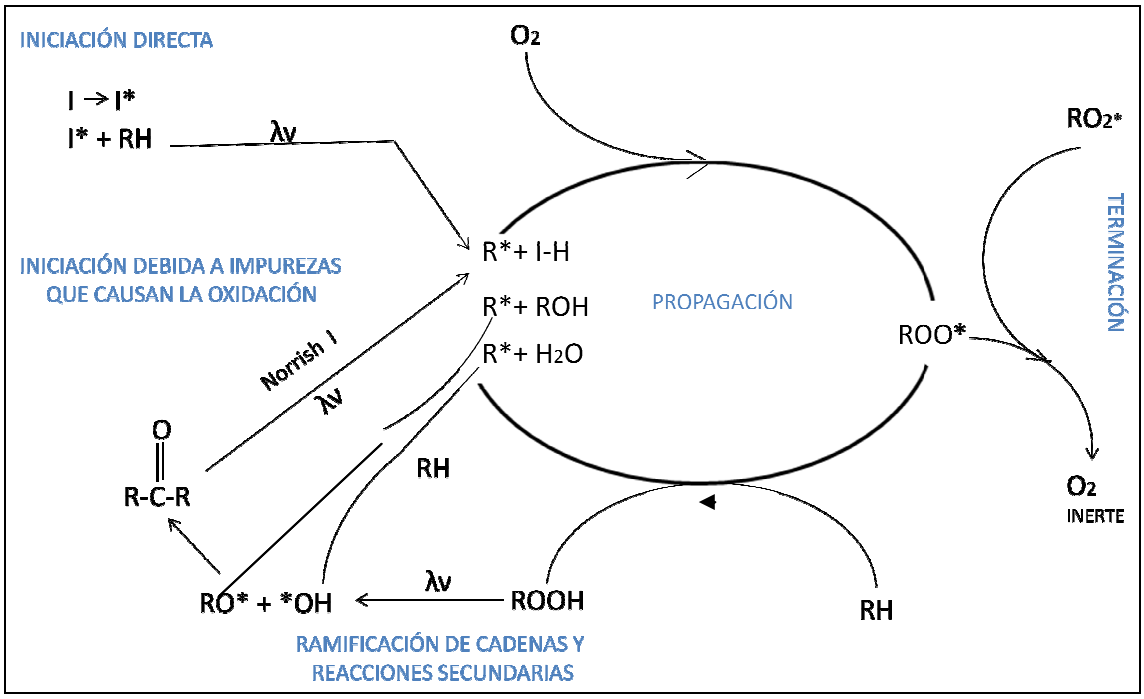


Figura 1.7. Mecanismo de foto-oxidación de los polímeros R-H (Diepens, 2009)

La foto-oxidación tiene cuatro pasos fundamentales (Diepens, 2009):

1. Iniciación: formación de radicales libres. En la Figura 1.7 R* es un radical polimérico que pierde un hidrógeno debido a la presencia de un radical iniciador I*.

$$RH \xrightarrow{\lambda\nu} R^* \qquad [1.1]$$

2. Propagación: reacción de los radicales poliméricos libres con oxígeno.

$$R^* + O_2 \rightarrow R - OO^* \qquad [1.2]$$

$$R - OO^* + R - H \rightarrow R - OOH + R^* \qquad [1.3]$$

3. Ramificación de cadenas y reacciones secundarias: pueden ocurrir reordenamientos de las moléculas y ruptura de las cadenas poliméricas.

$$R - OOH \rightarrow RO^* + O^*H \quad [1.4]$$

$$R{-}O^* + R - H \rightarrow R^* + R - OH \quad [1.5]$$

$$R - O^* \rightarrow R' = O + R'^* \quad [1.6]$$

$$O^*H + R - H \rightarrow R^* + H_2O \quad [1.7]$$

$$R - OOH \rightarrow R'^* = O + H_2O \quad [1.8]$$

4. Terminación o finalización: reacciones entre sí de los diferentes radicales formados que puede provocar reticulaciones en las cadenas poliméricas.

$$R^* + R^* \rightarrow R - R \quad [1.9]$$

$$R^* + R - OO^* \rightarrow R - OOR \quad [1.10]$$

$$2\,R - OO^* \rightarrow R - OOOO - R \rightarrow R - OH + R' = O + O_2 \quad [1.11]$$

Se pueden presentar casos de degradación auto oxidativa cuando el polímero contiene grupos cromóforos en cada una de sus unidades repetitivas, o tiene defectos estructurales como grupos carbonilo, hidroperóxidos u otras impurezas, o es expuesto a procesos catalíticos, o tiene contacto con solventes o tiene grupos terminales (Davis y Sims, 1986).

La distribución de longitud de onda de la luz solar va desde aproximadamente los 300 nm como se observa en la Figura 1.3, por lo que tanto la fotólisis como la foto-oxidación pueden participar en la degradación de los materiales poliméricos.

La foto-oxidación provoca cambios en la poliolefinas, las que no registran absorción de la luz solar a longitudes de onda menores a 300 nm, por lo que la fotólisis no afecta su estructura. El proceso degenerativo de estos materiales puede acelerarse debido a impurezas que se añaden durante su procesamiento y almacenamiento, o debido a un intercambio químico entre el polímero y el oxígeno, que provoca la formación de radicales y a su vez la foto-oxidación. La mayor parte de los polímeros son afectados tanto por fenómenos fotolíticos como foto-oxidativos, exceptuando las poliolefinas (Rabek, 1995).

La fotólisis del policarbonato provoca que la unidad aromática se reacomode en fenisalicilato y derivados de la dihidroxibenzofenona, provocando amarillamiento del material (Rabek, 1995 y Andrady *et al.*, 1998). La Figura 1.8 muestra este fenómeno como un proceso que involucra radicales.

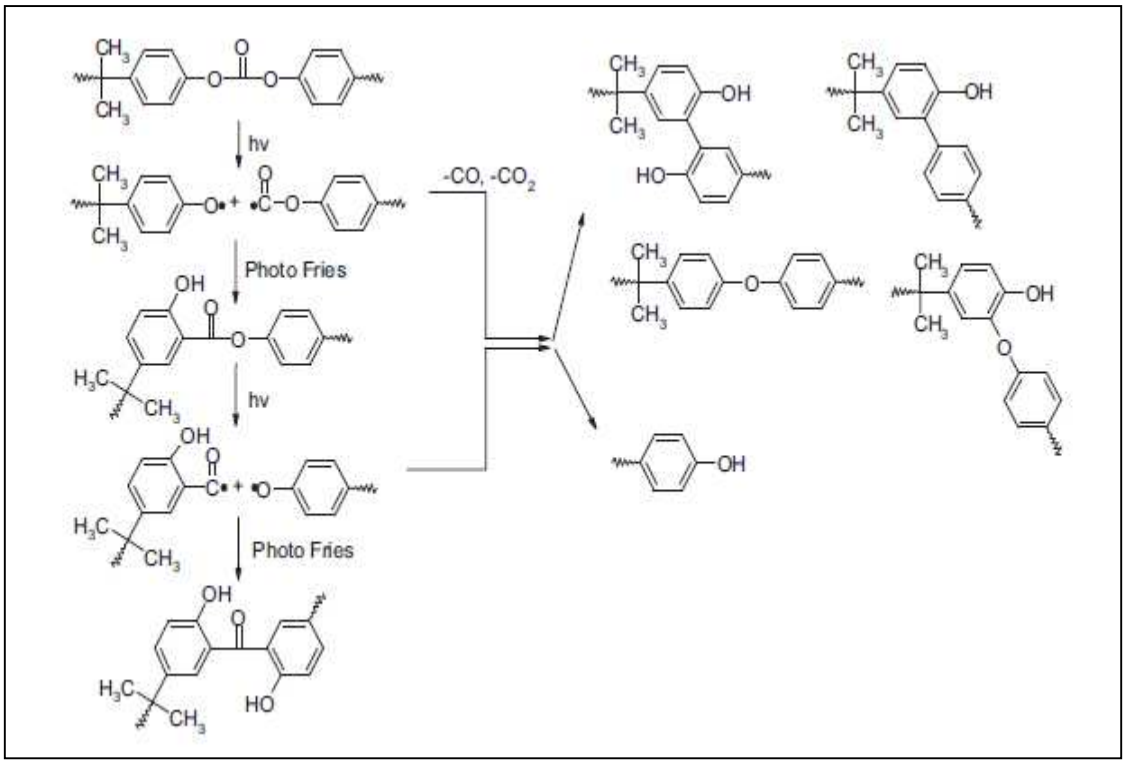


Figura 1.8. Rearreglo foto-fries por proceso radical
(Diepens, 2009)

El fenisalicilato es fácilmente oxidable, por lo que es casi imposible detectar su presencia y trazar un camino que evidencie el fenómeno foto-fries (Rabek, 1995).

La foto-oxidación es la reacción degradativa dominante durante la irradiación natural y artificial del policarbonato, provoca la aparición de grupos carbonilo que se evidencian en ensayos de espectroscopía infrarroja, y que tienen mayor intensidad que los productos de los arreglos foto-fries (Gijsman y Diepens, 2009). Se presenta la reacción de foto-oxidación del policarbonato de bisfenol A en la Figura 1.9.

La foto-oxidación requiere de un radical que de inicio al proceso. El origen de dicho radical es aun debatible. Se propone a las reacciones foto-fries como las responsables de la radicalización que da paso a la posterior foto-oxidación en el BPA-PC produciendo hidroperóxidos y cetonas aromáticas (Chow, 1991).

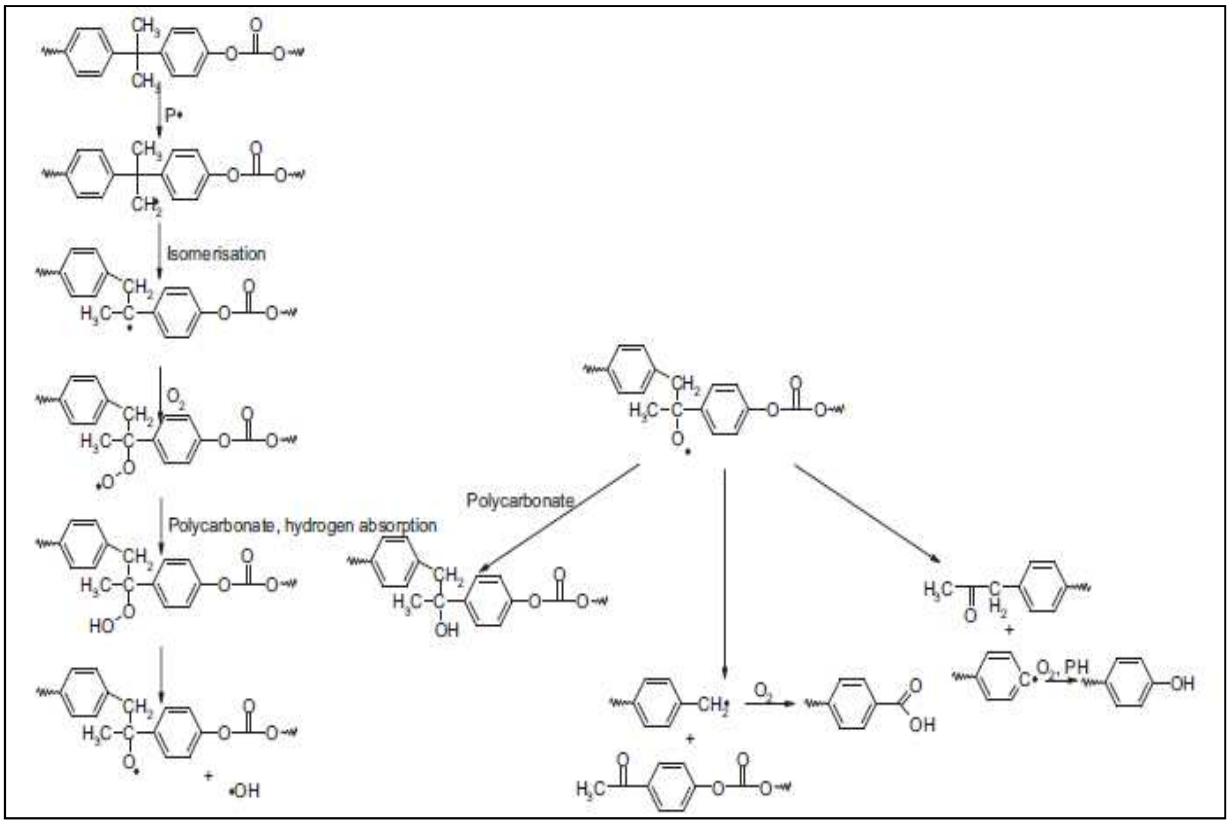


Figura 1.9. Foto-oxidación del policarbonato de bisfenol A
(Diepens, 2009)

1.1.3. PROTECCIÓN PARA EL POLICARBONATO ANTE LA DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA

Se añaden a los materiales poliméricos diferentes tipos de estabilizantes de luz ultravioleta para limitar o retrasar el comienzo de la degradación. Un buen estabilizador debe ser fotoestable y no debe influir de manera negativa en el proceso de fabricación del material (Diepens, 2009).

Entre los estabilizadores más utilizados en la industria se encuentran:

1.1.3.1. Absorbedores de luz ultravioleta (UVAs)

Los UVAs convierten la radiación ultravioleta en radiación infrarroja o energía térmica, la cual se disipa a través de la matriz polimérica.

La conversión de la radiación ultravioleta a energía térmica se realiza por el mecanismo denominado Touterismo Ketoenol (Sánchez, 2010), representado en la Figura 1.10.

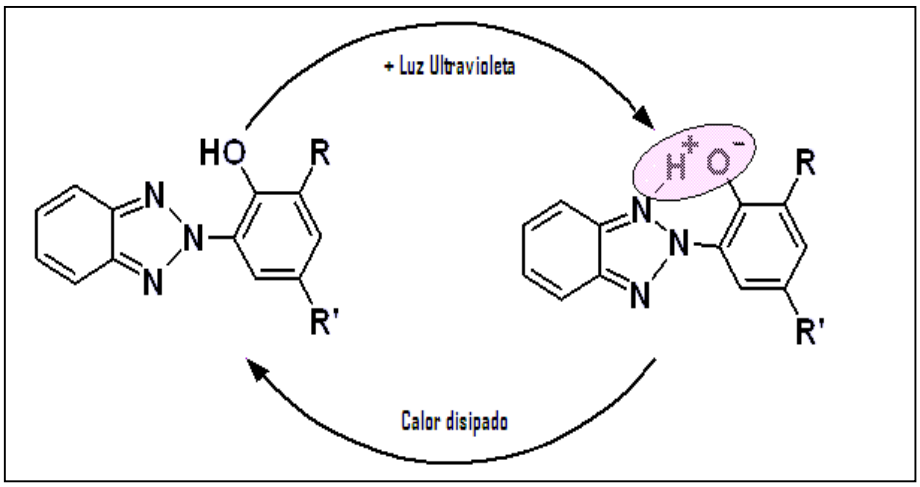


Figura 1.10. Disipación energética en un UVA hidroxifenilbenzotriazol (Sánchez, 2010)

Entre los absorbedores de luz ultravioleta se encuentran:

Hidroxibenzofenonas

Son transparentes, ineficientes en aplicaciones de espesores del orden de los 100 micrones tales como fibras, cintas y películas. Son fotoestables debido a que la energía de su estado excitado es disipada en forma de calor por una transferencia interna en su puente de hidrógeno.

Se comercializan compuestos similares a las hidroxifenonas tales como los hidroxifenilbenzotriazoles, cianoacrilatos e hidroxifeniltriacinas (Rabek, 1995).

Negro de carbono

Es opaco y su eficiencia depende del tamaño de la partícula primaria y de su estructura. Presentan una mayor superficie a la luz incidente los agregados de este material que se encuentran en partículas primarias pequeñas, y por tanto, mayor eficiencia que los de partículas de mayor tamaño. Es el mejor absorbente tomando en cuenta la relación costo-eficiencia. El negro de carbono se usa en recubrimientos para tuberías, películas agrícolas, protección de estanques y piezas de automóviles (Cabot, 2010).

Dióxido de titanio

Es opaco, en su forma cristalina de rutilo absorbe radiación ultravioleta en el rango comprendido entre 300 y 400 nm, por tanto, protege al polímero si este a su vez está protegido ante procesos de fotodegradación (Cabot, 2010).

La eficiencia de los absorbentes de luz ultravioleta (UVAs) obedece la ley de Lambert y Beer, y depende de la cantidad de luz que se absorbe a una cierta profundidad en un polímero (Skoog, 1992).

La Ecuación 1.12 corresponde a la ley de Lambert y Beer.

$$I_d = I_o 10^{-\varepsilon c d} \qquad [1.12]$$

Donde:

- I_d = intensidad de la luz a la profundidad *d*
- I_o = intensidad de la luz incidente
- ε = coeficiente de extinción
- c = concentración del absorbente de luz ultravioleta (UVA)

La Ecuación 1.12 tiene una relación exponencial negativa, por tanto, una gráfica intensidad relativa contra profundidad refleja la efectividad de los UVAs en la

protección ante la degradación en las partes más profundas del material, mas no en su superficie.

1.1.3.2. Fotoestabilizantes de aminas impedidas estéricamente (HALS)

HALS son fotoestabilizantes de aminas impedidas estéricamente, altamente eficientes, no modifican el color de los materiales plásticos y son utilizados en materiales de diversos espesores. Las aminas impedidas estéricamente no absorben radiación en longitudes de onda entre 300 y 400 nm y actúan como catalizadores en la fase de terminación del ciclo de oxidación del polímero. A pesar de no ser muy efectivos absorbiendo la radiación ultravioleta, lo son reaccionando con los radicales libres formados durante la fotodegradación, limitándola en presencia de productos químicos como pesticidas, agentes químicos ácidos, entre otros (Davis y Sims, 1986).

El mecanismo de degradación de los HALS depende de las condiciones a las que estos se expongan, por tanto los resultados de su acción y deterioro varían dependiendo de la fuente de luz degradativa y del polímero que los contenga (Davis y Sims, 1986).

La Figura 1.11 muestra el mecanismo simplificado de estabilización de un HALS.

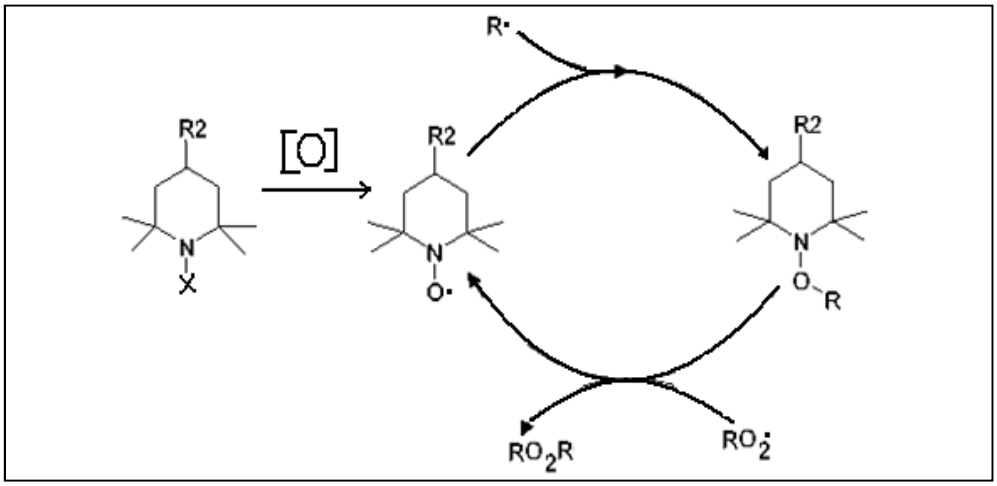


Figura 1.11. Mecanismo simplificado de estabilización de un HALS (University of Meryland, 2010)

La reacción de un radical alquilo con un radical nitroxilo promueve a la formación de un éter hidroxilamino, el cual a su vez reacciona con un radical peroxi formando un peróxido y de nuevo el radical nitroxilo. La formación del radical nitroxilo a partir de la amina impedida esteáricamente está aún en discusión (Gray *et al*., 1999).

1.1.3.3. Agentes de transferencia de energía o Quenchers

Devuelven a las moléculas del polímero, en su parte cromófora, a su estado estable desde el estado excitado y previenen la escisión molecular y la creación de radicales libres. El níquel es uno de los quenchers más utilizados en la industria sobretodo en aplicaciones de películas agrícolas (Diepens, 2009).

Los absorbedores UVAs y los HALS son los estabilizadores del policarbonato más utilizados en la industria. En algunos estudios experimentales, al añadir cantidades no mayores a 0.1% en peso de HALS o UVAs a temperatura ambiente, la velocidad de degradación decrece en ensayos de amarillamiento. Dichos estudios además, muestran a los absorbedores de UV con el mejor desempeño como protector de los rayos UV, frente a las aminas impedidas (Diepens, 2009).

1.1.4. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DEL POLICARBONATO

Los ensayos de degradación atmosférica y artificial en polímeros, incluyendo el policarbonato, son desarrollados y estudiados a nivel mundial y pretenden determinar el tiempo de vida útil de estos materiales. Estos ensayos permiten el análisis periódico de las características mecánicas, visuales y químico-estructurales de los polímeros sometidos a un proceso de envejecimiento.

1.1.4.1. Ensayos de degradación a la intemperie

La influencia del clima sobre los polímeros es propia de cada región, país, área, y de las condiciones de exposición de los materiales. Se utilizan estantes para el

envejecimiento natural de los plásticos en Dukinfield (Reino Unido), Sanary (Francia), Hong Kong (China), Ottawa (Canadá), Quito, Esmeraldas (Ecuador), Florida, Arizona (Estados Unidos), entre otros (Diepens, 2009; Rabek, 1995; Wypych y Faulkner, 1999).

Se realiza la exposición a los agentes atmosféricos sobre muebles montados y orientados bajo condiciones estándar que siguen la norma ASTM G7 Standard Practice for Atmospheric Evironmental Exposure Testing of Nonmetalic Materials.

La irradiación solar espectral, es decir, la distribución de la energía de la luz solar por unidad de área con respecto a la longitud de onda, es característica de cada zona geográfica. La Figura 1.12 muestra la distribución de la energía solar en Cleaveland, en Junio de 1986.

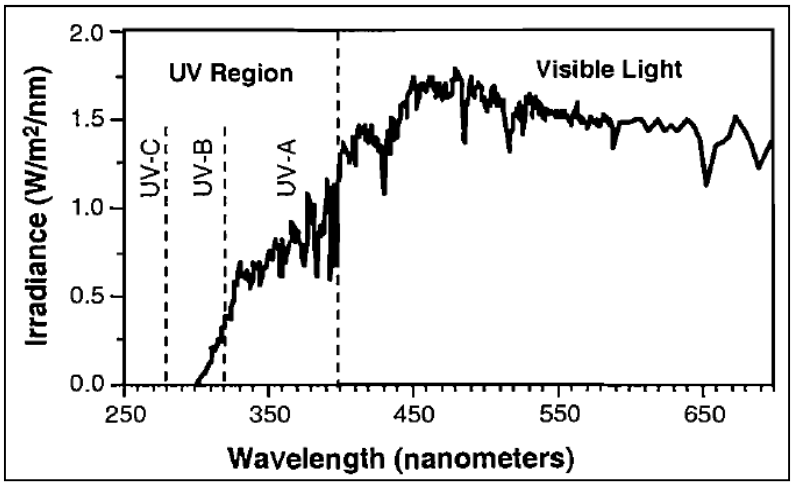


Figura 1.12. Distribución de energía solar en Clevaland en Junio de 1986 (Brennan y Fedor, 1994)

La Figura 1.12 señala las tres regiones características de la zona ultravioleta, de las cuales la UV-C no afecta a la atmósfera terrestre; mientras que las otras dos restantes, UV-A y UV-B, son las principales responsables de la degradación que sufre el policarbonato y la mayoría de polímeros en exposiciones a la intemperie (Brennan y Fedor, 1994). La exposición atmosférica en estaciones a la intemperie proporciona datos de degradación reales; sin embargo, su larga duración resulta un inconveniente, por lo que se realizan ensayos de degradación artificial.

1.1.4.2. Ensayos de degradación en equipos de envejecimiento artificial

Son los ensayos más utilizados en cuanto al estudio de la degradación de materiales de ingeniería a nivel mundial. Su ventaja radica en la obtención de resultados del material degradado en corto tiempo, comparado con el que se debe esperar para obtener resultados a la intemperie. Los ensayos de degradación en equipos de envejecimiento artificial no deben trabajar con radiación de longitudes de onda menores que 295 nm ya que, a pesar de degradar al material, el deterioro causado no ocurre en condiciones atmosféricas en la vida real.

La irradiación utilizada en este tipo de ensayos es de 0.35 W/m^2 a 340 nm. Si la irradiación en la cámara de envejecimiento artificial es superior a este valor, los resultados de envejecimiento de materiales que se realicen en ella no pueden ser comparados con los realizados en ambientes exteriores Wypych y Faulkner, 1999).

Otro factor que debe controlarse en la degradación artificial es el agua que posee el ensayo. Las condiciones de operación típicas para el parámetro de humedad no deben exceder el 15% del tiempo. Este parámetro es esencial debido a que aditivos como los estabilizadores de luz ultravioleta y biocidas se encuentran en la superficie del polímero. El exceso de humedad causa la pérdida de las propiedades del material de forma diferente a como lo haría en la intemperie (Wypych y Faulkner, 1999).

Las fuentes de radiación más comunes utilizadas en equipos de degradación artificial son el arco de xenón, arco de carbono y lámparas fluorescentes (Cabot, 2010).

Cámara de arco de xenón

La cámara de arco de xenón reproduce la luz solar combinando irradiación de una fuente lumínica con el efecto de filtros de cuarzo o borosilicato, que reducen la

radiación ultravioleta no requerida causante de la degradación no reproducible en la atmósfera.

Los espectros mostrados en la Figura 1.13 comparan el de la luz solar y dos conseguidos con irradiaciones de 0.35 y 0.55 W/m^2 en una cámara de arco de xenón utilizando filtros de borosilicato. El espectro de luz diurna de una lámpara de arco de xenón es similar al de la intemperie en todas las regiones. La cámara de arco de xenón controla parámetros cíclicos de radiación UV, temperatura y humedad, seleccionándolos desde una interface en un panel electrónico. El estándar que describe el procedimiento para realizar esta exposición es la norma ASTM D2565 Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Entended for Outdoor.

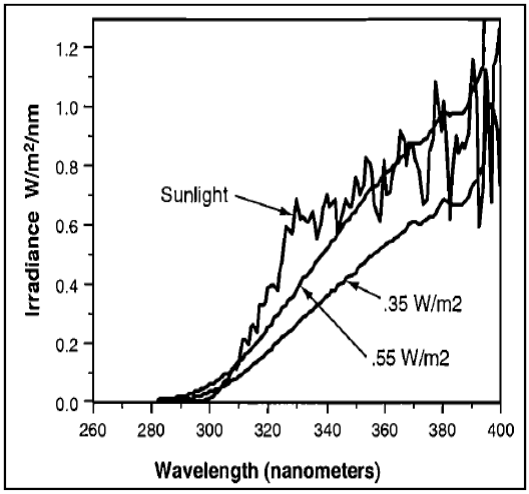


Figura 1.13. Espectro de luz solar y espectros de la lámpara de arco de xenón con irradiaciones de 0.35 y 0.55 W/m^2 y filtros de borosilicato
(Brennan y Fedor, 1994)

Cámara de arco de carbono

Esta fuente de energía fue la primera utilizada en la degradación artificial de materiales de ingeniería. El arco de carbono emite gran cantidad de energía ultravioleta UV-C, menor a 280 nm, como se aprecia en la Figura 1.14, por lo que la degradación de materiales expuestos en esta cámara requiere comprobación

con el envejecimiento realizado en la cámara de arco de xenón, o en exposiciones a la intemperie.

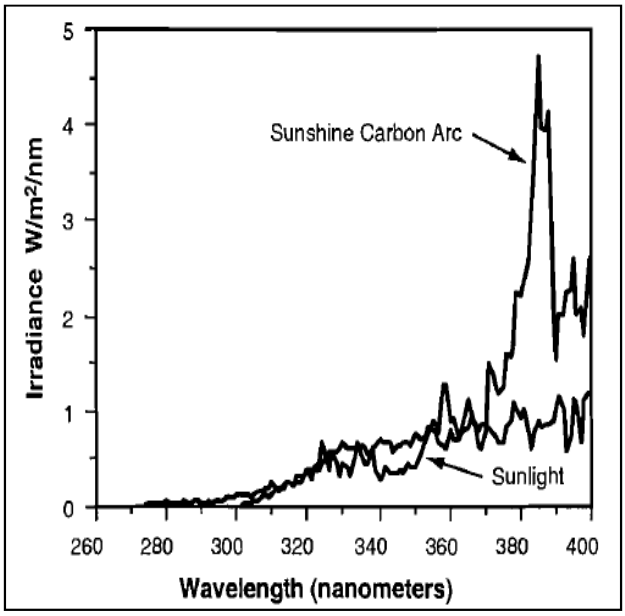


Figura 1.14. Espectro de luz solar y espectro de la lámpara de arco de carbono (Brennan y Fedor, 1994)

Cámara de lámparas fluorescentes

Este tipo de lámparas no reproducen el espectro de la luz solar, únicamente sus efectos dañinos, ya que concentran la emisión de energía en la zona ultravioleta del espectro.

La Figura 1.15 muestra en su lado izquierdo el espectro de dos tipos de lámparas fluorescentes, FS-40 y UVB-313, y en el derecho, la emisión de energía de la UVA-340; comparados con el espectro de la luz solar. De las tres fluorescentes mencionadas, la UVA-340 es la que mejor simula el efecto de la luz solar a bajas longitudes de onda (Brennan y Fedor, 1994).

Los equipos de degradación artificial que utilizan lámparas fluorescentes no controlan la humedad, ésta depende de la evaporación y condensación del agua en el ensayo.

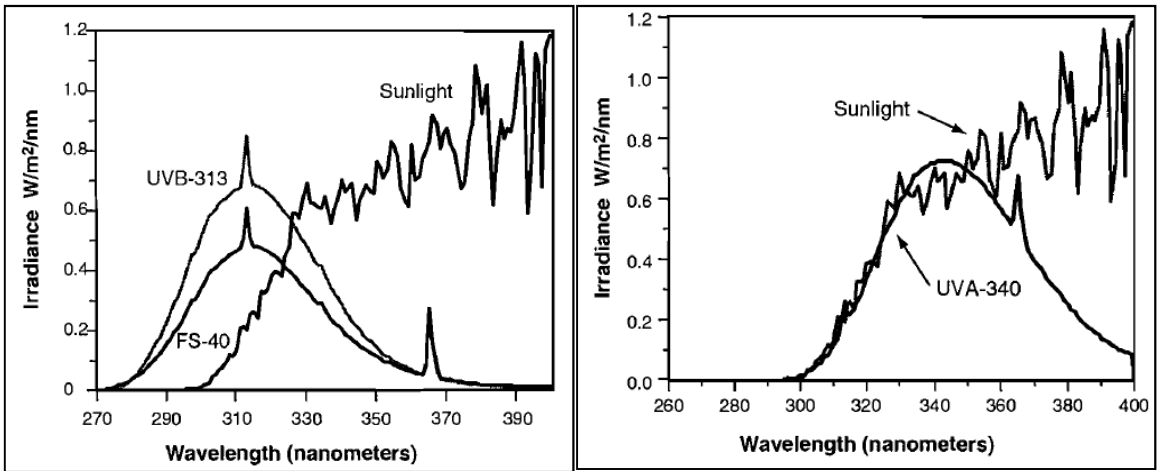


Figura 1.15. Espectro de luz solar y espectros de las lámparas fluorescentes UVB-313 y FS-40 (izquierda) y UVA-340 (derecha)
(Brennan y Fedor, 1994)

1.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL POLICARBONATO

Si una técnica es relevante para la caracterización de un polímero, entonces es apropiada para determinar el deterioro del mismo. Se prefiere caracterizar al material polimérico degradado con ensayos no destructivos, debido a que estos no limitan el número de especímenes requeridos, pueden ser evaluados cuantas veces sean necesarias y reducen la variabilidad de los datos. Las propiedades que caracterizan la degradación del policarbonato se describen a continuación (Davis y Sims, 1986).

1.2.1. PROPIEDADES MECÁNICAS CARACTERÍSTICAS DEL POLICARBONATO

La pérdida de la resistencia a la tensión, flexión e impacto del policarbonato degradado refleja fracturas y/o entrecruzamiento en sus cadenas poliméricas (Andrady *et al.*, 1998).

1.2.1.1. Tensión

Se realizan ensayos de tensión en plásticos como el policarbonato con probetas rectangulares o tipo alterio, en equipos de ensayo universal como el que se

presenta en la Figura 1.16, siguiendo la norma ASTM D638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

Figura 1.16. Equipo de ensayo universal marca Instron
(Rivera, 2010)

Se hacen ensayos de tensión estirando el espécimen del polímero en el equipo de ensayo universal y midiendo la fuerza que esta acción proporciona en un software incorporado. Conociendo las dimensiones de la probeta y la fuerza o carga, se consigue una curva esfuerzo vs. deformación de cada material ensayado. En la Figura 1.17 se presentan gráficas de esfuerzo vs. deformación del policarbonato degradado a través del tiempo (Davis y Sims, 1986).

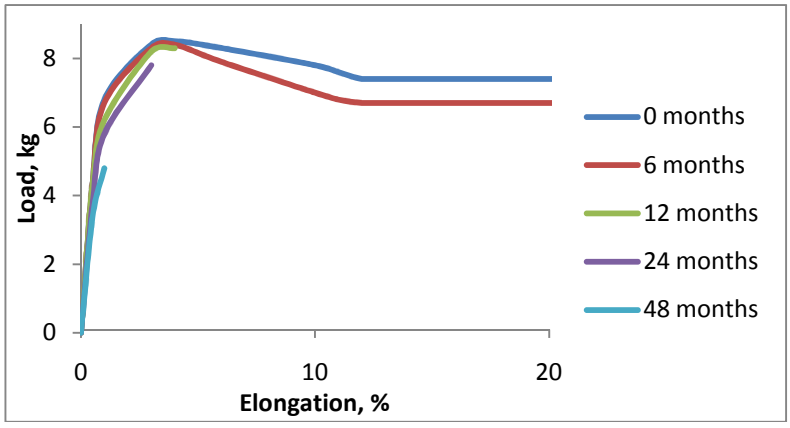


Figura 1.17. Gráficas esfuerzo vs. deformación del policarbonato sin protección UV degradado 48 meses en Innisfail
(Davis y Sims, 1986)

En la Figura 1.17 se observa la reducción de la elongación y de la resistencia a la tensión en ensayos de tracción a medida que trascurre el tiempo de degradación del policarbonato. Es evidente la reducción de la zona plástica, desde los 6 meses de exposición.

El límite de fluencia, o límite superior de las curvas más pronunciadas disminuye conforme aumenta el tiempo de degradación, por lo que decrece el área bajo las curvas, representante de la tenacidad del material. El policarbonato, al no poder alcanzar la deformación que logra antes de la exposición degradativa, pierde su ductibilidad, volviéndose frágil (Davis y Sims, 1986).

1.2.1.2. Impacto

La pérdida de la resistencia al impacto de un material degradado está directamente relacionada con el aumento de su fragilidad y su disminución de la ductibilidad. Los ensayos de impacto para la determinación de las propiedades de los plásticos como el policarbonato son: pendulares, con dardos Charpy o Izod, de caída libre, con objetos de un peso determinado que pueden ser dardos o balines de acero y los ensayos de flexión (Davis y Sims, 1986).

Ensayos Pendulares

El equipo diseñado para los ensayos pendulares es el TMI Impact Tester, el que se observa en la Figura 1.18. Los dardos Charpy e Izod que se muestran en la Figura 1.19, se sujetan al péndulo del equipo mostrado en la Figura 1.18. La energía cinética proporcionada por el ensamble pendular es suficiente para romper el polímero.

Como se observa en la Figura 1.19, para el uso del dardo Izod, la probeta debe estar sujeta en una de sus dos mitades para golpearla por el extremo libre en el lado que se encuentra hacia la entenalla; para el uso del dardo Charpy, la probeta se apoya en sus extremos y se golpea en el centro, en la cara contraria a la entenalla (Intertek, 2010).

Figura 1.18. TMI Impact Tester, equipo pendular utilizado en ensayos de impacto (Intertek, 2010)

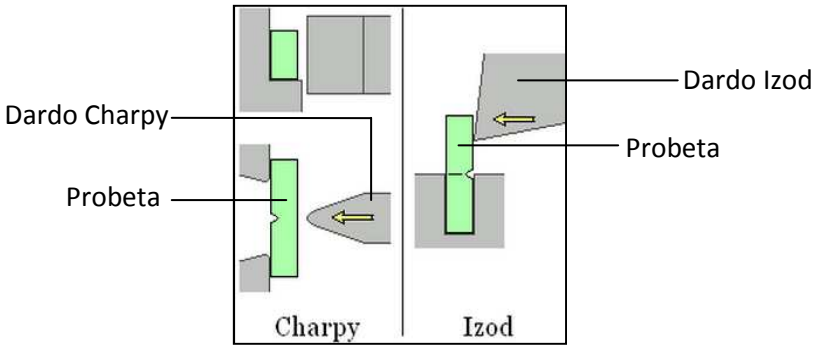


Figura 1.19. Dardos Charpy e Izod utilizados en pruebas pendulares de impacto (Intertek, 2010)

Los ensayos pendulares de impacto siguen el procedimiento descrito en las normas ASTM D256 Izod Impact Testing (Noched Izod) y ASTM D4812 Izod Impact Testing (Unnoched Izod).

Se realizan ensayos pendulares para determinar la resistencia al impacto de los polímeros. Por ejemplo, estudios hechos en Arizona utilizando policarbonato de marca General Electric (con y sin protección UV) y dardos Izod, reportan que el material sin estabilizadores expuesto por dos años, tiene una resistencia al impacto de 0.6 ft-lb/in, y 18.5 ft-lb/in si el policarbonato contiene estabilizadores UV; partiendo de un valor inicial de 17.6 y 18.2 ft-lb/in para el PC sin y con

protección UV respectivamente. Las unidades se reportan como fuerza aplicada sobre el grosor del material (Massey, 2007).

Ensayos de Caída Libre

En los ensayos de caída libre, se deja caer una bola de acero o dardo de un determinado peso a través de un canal desde una altura determinada en el Atlas Falling Weight Impact Tester, que se muestra en la Figura 1.20, de tal forma que la energía del peso que cae, es suficiente para romper el material.

Figura 1.20. Atlas Falling Weight Impact Tester, equipo de caída libre de dardos y bolas de acero utilizado en ensayos de impacto
(Intertek, 2010)

La norma ASTM D5628 Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by means of Falling Dart (Tup or Falling Mass) describe el proceso que debe seguir el ensayo de caída libre de dardos o balines sobre un espécimen plástico.

Los resultados que reportan los ensayos de caída libre de un peso determinado tienen gran interés práctico, se utilizan para el control de calidad de los materiales plásticos y no reportan unidades de fuerza o resistencia al impacto, únicamente la

cantidad de especímenes que se rompen o no al ser sometidos al ensayo (Intertek, 2010).

Ensayos de Flexión

Se ejecutan ensayos de flexión en materiales poliméricos como el policarbonato, en probetas rectangulares, utilizando equipos de ensayo universal como el que se observa en la Figura 1.16, siguiendo la norma ASTM D5943 Standard Test Method for Determining Flexural Properties of Plastics. Estas pruebas se caracterizan por utilizar velocidades mayores a las de las pruebas de tensión descritas anteriormente, utilizando el accesorio mostrado en la Figura 1.21. Este ensayo mide la capacidad del material a resistir fuerzas aplicadas perpendicularmente al eje longitudinal de su superficie.

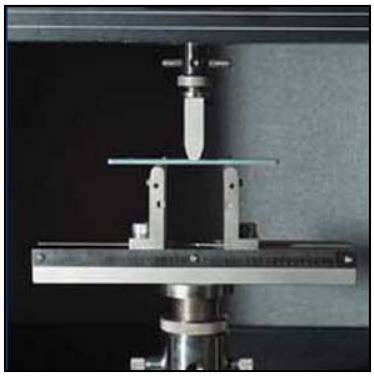


Figura 1.21. Accesorio del equipo de ensayo universal marca Instron para ensayos de flexión
(Intertek, 2010)

Se realizan los ensayos de flexión presionando el espécimen del polímero en el equipo de ensayo universal y midiendo la fuerza que esta acción proporciona en un software incorporado, donde se consigue diagramas esfuerzo vs. deformación de cada probeta ensayada. Se someten especímenes de policarbonato a ensayos de flexión luego de la degradación hidrotérmica por 26 días en un equipo de degradación artificial, en los que se presionan las probetas hasta la fractura de sus capas externas. De acuerdo con los resultados reportados, la fuerza a la flexión incrementa al aumentar el tiempo de exposición, lo que les permite concluir que la dureza del PC disminuye después de la degradación (Weibin *et al.*, 2009).

Ensayos de Dureza

Otro de los ensayos que se realizan para el control de calidad de la superficie de los polímeros es el de dureza, la cual es la resistencia de un material a la deformación localizada por indentación, rayado, abrasión o corte. La dureza evalúa la profundidad de penetración de un indentador al que se aplica una fuerza o carga fija; se mide en macro, micro o nano escalas dependiendo de la fuerza aplicada sobre el indentor. Se utiliza la macro-dureza como la Dureza Rockwell, Brinell y Shore, para caracterizar rápidamente al material sin destruirlo (Intertek, 2010).

Un durómetro Shore es un instrumento que se usa para medir la dureza de cauchos, elastómeros y plásticos como poliolefinas, posee un resorte calibrado para aplicar presión a un indentor, el cual puede ser cónico o esférico. Una escala del 1 al 100 mide la profundidad de la indentación. La fuerza de indentación es inversamente proporcional a la penetración. La Figura 1.22 muestra un durómetro Shore D (Intertek, 2010).

Figura 1.22. Durómetro Shore D
(Intertek, 2010)

La geometría del indentor y la fuerza aplicada influyen en las medidas experimentales que se realizan, es por eso que estas no muestran una relación simple con otras tomadas utilizando diferentes durómetros.

La norma ASTM D2240 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, detalla el procedimiento y equipo que utiliza la durometría Shore.

Se realizan ensayos de micro-dureza en materiales con múltiples fases o capas, que no son homogéneos y son frágiles. En la nano-dureza se aplican fuerzas en la escala de los nano-Newtons. Diferentes recursos bibliográficos contrastan las escalas de dureza más utilizadas, el Anexo I permite comparar algunas de ellas (Intertek, 2010).

1.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS CARACTERÍSTICAS DEL POLICARBONATO

La exposición al medio ambiente de los polímeros afecta su apariencia; el brillo, la transmitancia y el color son características que se cuantifican para apreciar esta afectación (Davis y Sims, 1986).

Brillo

El brillo es la medida de la luz reflejada por la superficie del material. La pérdida de brillo es la primera señal de deterioro de los materiales poliméricos como el policarbonato (Davis y Sims, 1986).

La norma ASTM D2457 Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics, describe el procedimiento para la determinación del brillo de los materiales plásticos.

Las mediciones de brillo se realizan en comparación a un estándar determinado y con un ángulo de reflexión específico en especímenes planos. Los resultados proporcionados por el equipo encargado de estas mediciones, Glossmeter, mostrado en la Figura 1.23, se expresan como porcentaje de brillo con respecto al parámetro estandarizado (Intertek,2010).

Figura 1.23. Glossmeter, medidor de brillo de superficies plásticas (Intertek, 2010)

Se han reportado ensayos de laboratorio que determinan la pérdida de brillo que sufren los especímenes de policarbonato de marca General Electric sin estabilizadores de radiación UV, con un ángulo de reflexión de la luz de 20º. Los resultados muestran una pérdida total de brillo del material al cabo de 10 000 h de exposición en una cámara de degradación artificial de arco de xenón. Adicionalmente, al exponer bajo las mismas condiciones al material con 3.5 % de estabilizador ultravioleta, el porcentaje de pérdida de brillo oscila entre es de 0 % y 67 % al evaluar diferentes patentes de estabilizadores. Estudios como éstos permiten concluir acerca del uso o no de determinado estabilizador y la cantidad que debe incorporarse a la formulación del policarbonato (Massey, 2007).

Transmitancia

La transmitancia es la cantidad de luz que logra pasar a través de un objeto. Las fisuras superficiales reducen la transmitancia del material polimérico, éstas aparecen como resultado del proceso degradativo del policarbonato (Davis y Sims, 1986).

La norma ASTM D1003 Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics, describe el procedimiento que determina la transmitancia de los materiales plásticos, en el cual se utilizan espectrofotómetros como el que se observa en la Figura 1.24. El uso del espectrofotómetro requiere de una identificación previa del color de referencia y preparación del espécimen

para poder introducirlo en el equipo. Los resultados reportados, por lo general en un software anexo, son porcentajes de transmitancia del material ensayado.

Figura 1.24. Espectrofotómetro
(Intertek, 2010)

Se han realizado ensayos de laboratorio con policarbonato transparente de marca General Electric sin estabilizadores de radiación UV. Los resultados reportan una pérdida de 20 % de transmitancia al cabo de 5 años de exposición en Florida. Adicionalmente, al exponer bajo las mismas condiciones al material con protección ultravioleta, el porcentaje de pérdida de transmitancia es de 2 %. Estudios como estos permiten concluir acerca de la eficacia del uso de estabilizadores para la protección UV, en exposiciones a la intemperie (Massey, 2007).

Amarillamiento

El policarbonato, al envejecer, adopta un color amarillo producido por cambios en la estructura química del polímero al ser degradado. Se describen detalladamente dichos cambios en el presente capítulo, en el análisis de los picos resultantes de la espectroscopía infrarroja en el ítem 1.2.4.2.

La norma ASTM E313 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, describe el procedimiento para determinar el índice de amarillamiento de los materiales

plásticos, el cual es calculado a partir de resultados espectrofotométricos. Los especímenes deben ser tratados con cuidado y de manera equitativa para no influir en los resultados de este ensayo.

Se han realizado ensayos de laboratorio para determinar el índice de amarillamiento que tienen los polímeros degradados. Por ejemplo, estudios hechos con especímenes de policarbonato Lexan con protección UV de la compañía General Electric, muestran un incremento en el índice de amarillamiento del 16 % después de 6 000 h de exposición a la intemperie en ensayos de degradación acelerada. Adicionalmente, al exponer bajo las mismas condiciones al material con protección ultravioleta local no patentada por la compañía mencionada, el incremento en el índice de amarillamiento es del 40 % después de 1 500 h de exposición. Estudios como éstos permiten concluir a cerca de la eficacia del uso de inhibidores de luz UV patentados por algunas industrias (Massey, 2007).

Fotografía y Microfotografía

Adicionalmente, se realizan ensayos fotográficos y microfotográficos con el fin de evaluar la apariencia física de los materiales poliméricos, comparando su aspecto con el que tenía el espécimen en un inicio.

La microfotografía utiliza microscopios electrónicos de barrido como el presentado esquemáticamente en la Figura 1.25. En este equipo, la muestra de polímero se recubre con una capa de metal delgado, y se barre con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados por la muestra, y se proyectan figuras en tres dimensiones en un televisor o computador, con resoluciones de entre 3 y 20 nm (Regodón, 2002).

Se han reportado microfotografías que revelan la apariencia de los polímeros. Por ejemplo, ensayos de microscopía electrónica de barrido realizados con especímenes de policarbonato de bisfenol A, sin exposición y sometido a degradación atmosférica en Ottawa, revelan la presencia de fisuras superficiales,

ratificando el incremento de la fragilidad del material después del intemperismo al compararlo con las muestras no degradadas (Blaga y Yamasaki, 1986).

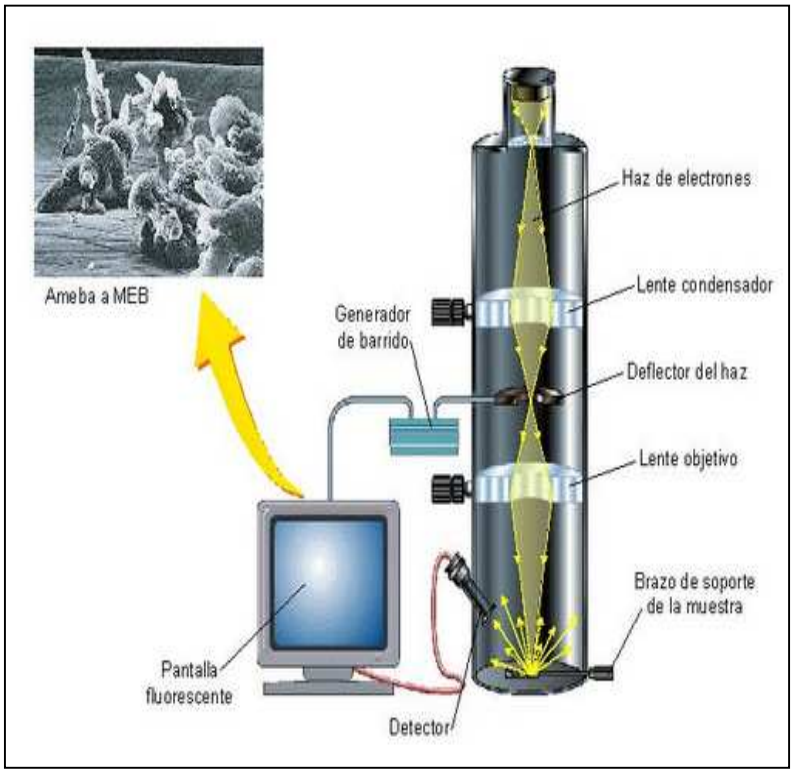


Figura 1.25. Microscopio electrónico de Barrido
(Regodón. 2002)

1.2.3. PROPIEDADES EN SOLUCIÓN CARACTERÍSTICAS DEL POLICARBONATO

La cromatografía de permeación en gel es la técnica más utilizada en la determinación de las propiedades en solución del policarbonato. Pretende señalar la diferencia de penetración de las moléculas poliméricas en los poros de una fase estacionaria. El tiempo de elución es proporcional al peso molecular. Los factores que determinan la separación de las moléculas son el tamaño del poro, el tamaño de la partícula y el flujo de elución (Davis y Sims, 1986).

La norma ASTM D5296 Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Polystyrene by High Performance Size-Exclusion Chromatography, describe el proceso de estos ensayos para el poliestireno, y

tiene aplicación en el policarbonato y en otros polímeros con la previa calibración del equipo, en cada caso.

La Cromatografía de Permeación en Gel, GPC por sus siglas en inglés, permite establecer modificaciones moleculares como resultado de la degradación de un polímero, es decir, diferencias entre los pesos moleculares obtenidos antes y después de la exposición degenerativa de los materiales poliméricos. Se ha usado GPC en la investigación de la degradación a la intemperie del policarbonato sin protección ultravioleta. Estos estudios muestran una reducción en el peso molecular del material luego de ser expuesto en un clima tropical por seis meses; muestran, además, que esta tendencia se mantiene hasta los 24 meses de exposición (Davis y Sims, 1986).

1.2.4. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS CARACTERÍSTICAS DEL POLICARBINATO

Las técnicas espectroscópicas frecuentemente utilizadas en la caracterización del policarbonato son la espectroscopía ultravioleta y la espectroscopía infrarroja.

1.2.4.1. Espectroscopía ultravioleta

La espectroscopía ultravioleta/visible determina la absorción o transmisión de la luz UV/VIS (280 a 780 nm) en un espécimen transparente. Un software incorporado a un espectrofotómetro, como el mostrado en la Figura 1.24, permite obtener gráficas de transmitancia o absorbancia vs. longitud de onda (Davis y Sims, 1986).

Esta es una técnica simple, sensible y no destructiva en la monitorización de la degradación del policarbonato. El amarillamiento de especímenes de policarbonato es detectado mediante la espectroscopía ultravioleta, como se mencionó anteriormente en el ítem 1.2.2. El policarbonato, al degradarse, presenta cambios en su espectro UV, causados por los arreglos foto-fries en el grupo aromático que conducen a la formación de fenilsalicilato y dihidroxifenonas (Davis y Sims, 1986).

1.2.4.2. Espectroscopía Infrarroja

Los grupos funcionales de las moléculas absorben radiación infrarroja en un determinado rango de longitud de onda sin importar la molécula en la que se encuentren; por tanto, existe una correlación entre la longitud de onda a la cual la molécula absorbe radiación infrarroja y su estructura. Se puede observar un espectroscopio que utiliza radiación infrarroja en la Figura 1.26 (Smith, 1996).

Figura 1.26. Espectroscopio de Luz Infrarroja
(Sanz, 2010)

El resultado es un espectro de transmitancia que muestra las longitudes de onda a las cuales el espécimen absorbe energía infrarroja. Esta técnica determina la estructura molecular de las matrices poliméricas en la región del infrarrojo medio, ubicada entre 4 000 y 400 cm^{-1}, y permite adquirir información acerca de la fuerza y naturaleza de las interacciones intramoleculares, al analizar el ancho de las bandas originadas en el espectro de una muestra. En un análisis cuantitativo, la altura o el área de un pico en el espectro de absorbancia es directamente proporcional a la concentración del analito (Smith, 1996).

El método correspondiente a esta práctica experimental se describe en la norma ASTM E1252 Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.

Los instrumentos para medir la absorción en el infrarrojo requieren una fuente de radiación continua y un detector sensible a esta energía. Un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida por cada longitud de onda en el detector. El rayo que se usa puede ser monocromático, el cual cambia la longitud de onda a través del tiempo, o puede utilizar el método de la transformada de Fourier, que mide varias longitudes de onda a la vez. Un esquema didáctico del funcionamiento de la espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier se observa en la Figura 1.27 (Skoog, 1992).

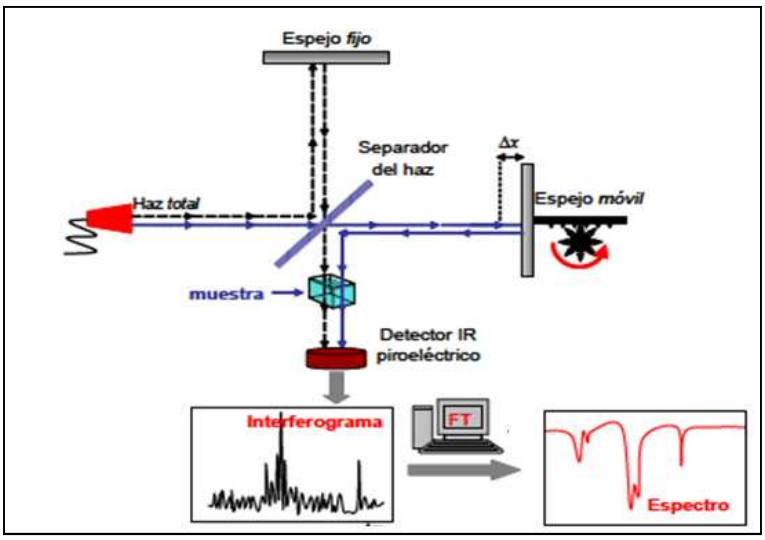


Figura 1.27. Esquema del funcionamiento del Espectroscopio de Infrarrojo de Transformadas de Fourier
(Sanz, 2010)

Se usa la Espectroscopía con accesorio de Reflectancia Total Atenuada, ATR, para la obtención de espectros de sólidos, semisólidos, líquidos y películas. La radiación penetra unas pocas μm en la muestra, por lo que los resultados son independientes de su espesor (Smith, 1996).

En los espectros infrarrojos de policarbonato se identifican las siguientes regiones: la de la huella digital, cuyas bandas de absorción van desde 1 400 a 900 cm^{-1}; la región de vibración por extensión del hidrógeno desde 3 000 a 2 600 cm^{-1} y la región de los grupos carbonilo desde 1 850 a 1 670 cm^{-1} (Sanz, 2010). En la Figura 1.28 se resumen los grupos funcionales y las longitudes de onda a las que absorbe la energía una determinada molécula.

Enlace		Tensión	Flexión
C-H	alcanos	2 960-2 850 (*f*)	1 470-1 350 (*f*)
C-H	alquenos	3 080-3 020 (*m*)	1 000-1 675 (*f*)
C-H	aromáticos	3 100-3 000 (*d*)	870-675 (*v*)
C-H	aldehídos	2 900-2 700 (*m*, 2 bandas)	
C-H	alquinos	3 300 (*f*)	
CΞC	alquinos	2 260-2 100 (*v*)	
CΞN	nitrilo	2 260-2 220 (*v*)	
C=C	alquenos	1 680-1 620 (*v*)	
C=C	aromáticos	1 600-1 450 (*v*)	
C=0	cetonas	1 725-1 705 (*f*)	
C=0	aldehídos	1 740-1 720 (*f*)	
C=0	cetonas insaturadas	1 685-1 665 (*f*)	
C=0	anil-cetonas	1 700-1 680 (*f*)	
C=0	ésteres	1 750-1 735 (*f*)	
C=0	ácidos	1 725-1 700 (*f*)	
C=0	amidas	1 690-1 650 (*f*)	
C=0	anhídridos	1 850-1 740(*f,2* bandas)	
O-H	alcoholes (sin puentes de H)	3 650-3 590 (*v*)	
O-H	alcoholes (con puentes de H)	3 600-3 200 (*f,* ancha)	1 620-1 590(*v*)
O-H	Ácidos	3 000-2 500 (*f,* ancha)	1 655-1 510 (*f*)
N-H	Aminas	3 500-3 330 (*m*)	
N-H	Amidas	3 500-3 350 (*m*)	
C-O	alcoholes, éteres, ésteres	1 300-1 000 (*f*)	
C-N	alquil-aminas	1 220-1 020 (*d*)	
C-N	aminas aromáticas	1 360-1 250 (*f*)	
C-N	amidas primarias (CO-)	1 600-1 640 (*f*)	
Intensidad de absorción			
(*f*) fuerte	(*m*) media	(*d*) débil	(*v*) variable

Figura 1.28. Posición de bandas de absorción características en espectros infrarrojos (cm^{-1})
(Sanz, 2010)

El análisis cuantitativo requiere la presentación en absorbancia de los espectros debido a su proporcionalidad con la concentración en la ley de Beer, expresada en la Ecuación 1.13 (Sánchez, 2003).

$$A = \varepsilon l c \qquad [1.13]$$

Donde:

A = Absobancia

ε = Absortividad

l = Camino recorrido o espesor de la muestra

c = Concentración del absorbente en el medio

Predecir la concentración de un analito no es más que la división entre la absorbancia medida y la que se ha obtenido de la curva de calibración o del estándar, con el que se requiera hacer una comparación. Algunos reportes teóricos utilizan este tipo de cuantificación con base en picos espectrales infrarrojos, como el empleado en estudios de miscibilidad entre politereftalato y policarbonato, en los que se establece una relación entre la absorbancia a 1 775 y 1 720 cm^{-1}, bandas características de dicha fusión, con el propósito de obtener curvas de calibración del compuesto en función del porcentaje de miscibilidad de los materiales (Sánchez, 2003).

Se han realizado estudios que muestran una intensidad creciente con el tiempo de degradación en las bandas de los espectros del policarbonato de bisfenol A cercanas a 3 000 cm^{-1}, como se observa en la Figura 1.29, resultado de la exposición de probetas del material en cámara hidrotérmica de degradación artificial durante 26 días. El cambio en la intensidad de estas bandas espectrales es ocasionado por la formación de grupos hidroxilo y un remanente de humedad en el espécimen (Weibin *et al*., 2009).

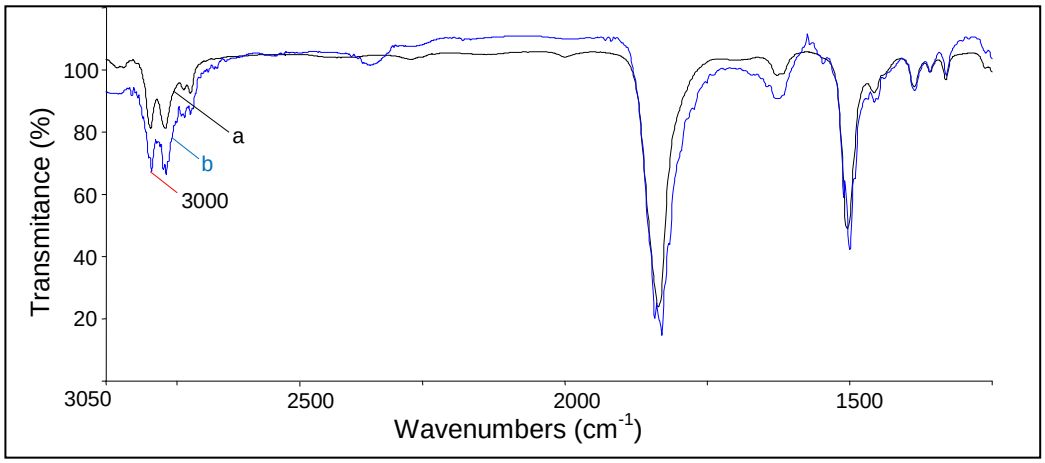


Figura 1.29. Espectros de absorción FTIR del policarbonato a) antes b) después de la degradación hidrotérmica por 26 días
(Weibin *et al.*, 2009)

Las referencias bibliográficas, que analizan el cambio producido en la región de los grupos hidroxilo provocado por la degradación artificial o a la intemperie, son escazas.

En investigaciones realizadas por Diepens, en las cuales se degrada policarbonato de bisfenol A con y sin protección UV en cámara de arco de xenón, se muestran cambios en la banda de absorción del grupo carbonilo entre 1 650 y 1 850 cm^{-1} y la presencia de un hombro espectral cercano a 1 840 cm^{-1}, resultado de la formación de anhídridos cíclicos a partir de los ácidos alifáticos como se observa en las Figuras 1.30 y 1.31 (Diepens, 2009).

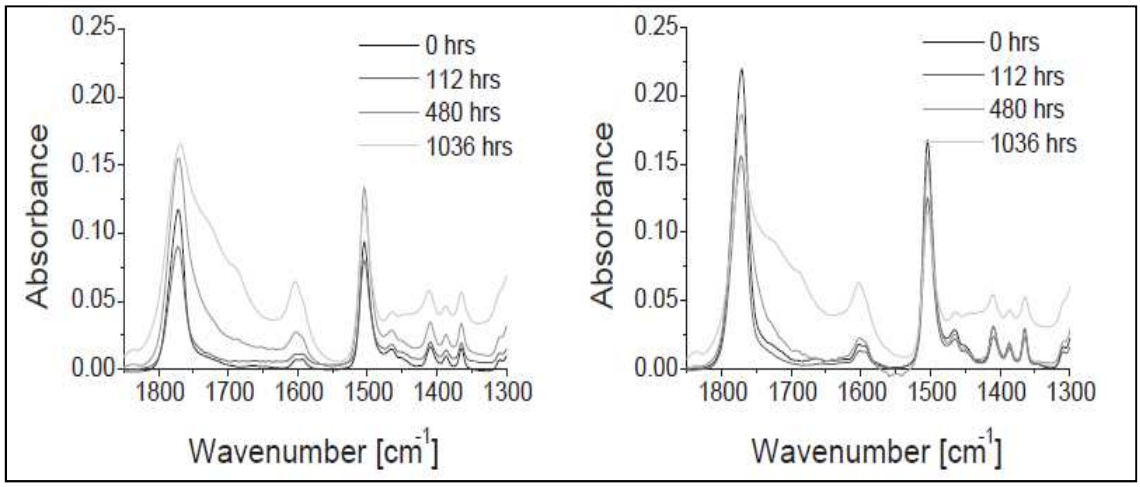


Figura 1.30. Espectros de absorción del policarbonato de bisfenol A degradado en cámara de degradación artificial, sin protección UV (izquierda), con protección UV (derecha) (Diepens, 2009)

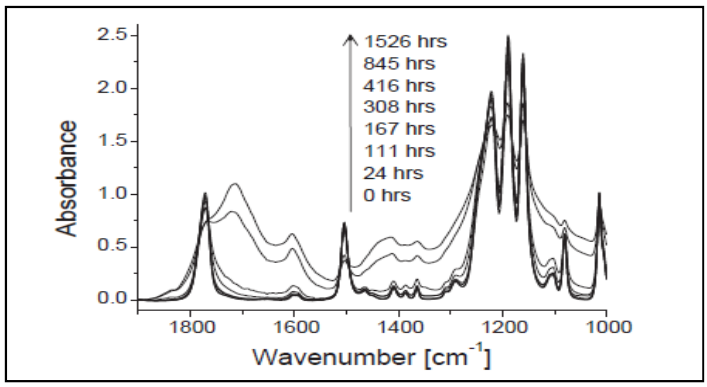
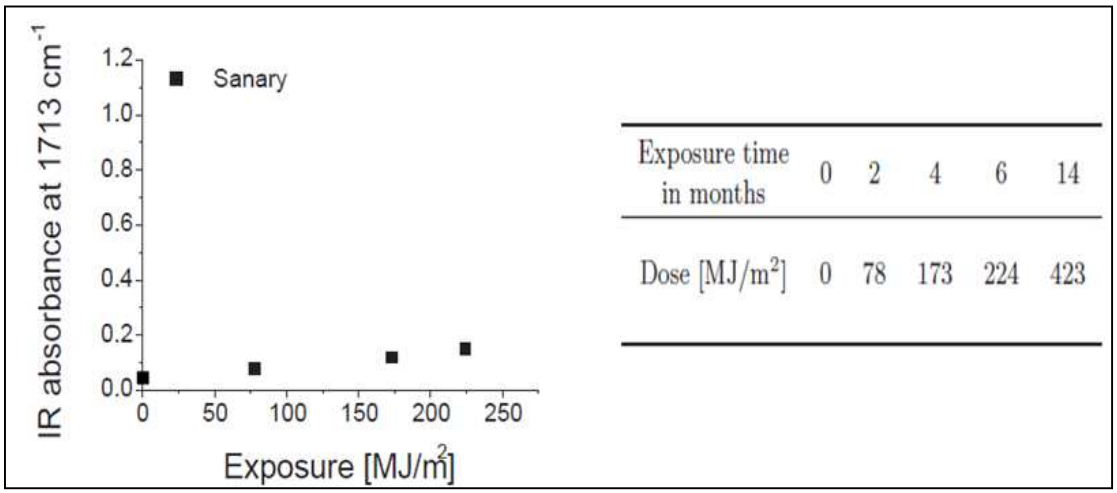


Figura 1.31. Espectro FTIR del BPA-PC irradiado por 1 526 h en cámara de arco de xenón.
(Diepens, 2009)

Se han realizado estudios con especímenes expuestos a la intemperie por un año en Sanary (Francia). Los resultados de la degradación revelan el incremento de la absorción a 1 713 cm^{-1}, como se aprecia en la Figura 1.32, evidencia de la reacción de los ácidos alifáticos. La Figura 1.32 presenta información de la densidad de energía involucrada en el cambio foto-oxidativo durante el tiempo de exposición atmosférica en Francia (Diepens, 2009).



Exposure time in months	0	2	4	6	14
Dose [MJ/m^2]	0	78	173	224	423

Figura 1.32. Absorción IR a 1713 cm^{-1} en el BPA-PC expuesto durante un año en Sanary, Francia (izquierda) y energía ultravioleta en MJ/m^2 medida en Sanary, Francia en diferentes intervalos de tiempo
(Diepens, 2009)

Algunos trabajos científicos que describen aspectos de la degradación del policarbonato de bisfenol A, relacionan la aparición de bandas espectrales a 2 816 y 1 600 cm^{-1} con la formación de dihidroxifenona, y a 3 250 y 1 689 cm^{-1} con la formación de fenilsalicilato; todo esto como resultado de los arreglos foto-fries del envejecimiento del material (Rabek, 1995). Se corroboran experimentalmente estas afirmaciones al someter a espectroscopía de infrarrojo a especímenes de policarbonato con y sin estabilizadores de luz ultravioleta, expuestos previamente a ensayos de degradación en cámara de arco de xenón hasta 1 526 h.

Los resultados muestran variaciones en la intensidad de las bandas espectrales a 1 600 cm^{-1} debidas a la formación de dihidroxibenzofenona como, se observa en la Figura 1.31 (Diepens, 2009).

1.2.5. MÉTODOS TÉRMICOS CARACTERÍSTICOS DEL POLICARBONATO

La Calorimetría diferencial de barrido, DSC por sus siglas en inglés, es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre la muestra y una referencia se mide como función de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesita que fluya más o menos calor al espécimen que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. La DSC se utiliza para determinar cambios de fase sutiles tales como las transiciones vítreas. Se denomina termograma a la representación del flujo calórico en función de la temperatura o del tiempo (Skoog, 1992).

La calorimetría diferencial de barrido emplea una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga y un ordenador como se observa en la Figura 1.33 (Skoog, 1992).

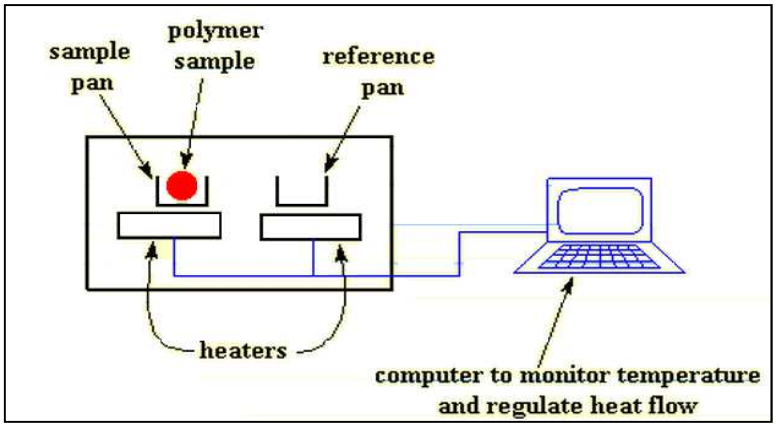


Figura 1.33. Esquema de un Calorímetro Diferencial de Barrido (Lochhead, 2010)

El procedimiento experimental que usa la DSC está descrito en la norma ASTM D3418 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. El método permite la variación de las velocidades de calentamiento o enfriamiento desde aproximadamente cero hasta 200 ºC/min. Se utiliza nitrógeno o argón para la purga para evitar la oxidación de la muestra.

Los polímeros se clasifican en amorfos y cristalinos. No existen polímeros 100% cristalinos, y siempre se presentará una fase amorfa en unión con la fase cristalina, por lo que también se denominan polímeros semicristalinos. Al subir la temperatura, la parte cristalina de los polímeros funde, por lo que sufre una transformación sólido-líquido caracterizada por un cambio brusco en las propiedades termodinámicas como el volumen específico y capacidad calórica. Por otro lado, al subir la temperatura, la parte amorfa del material polimérico modifica su punto de transición vítrea, que es la temperatura o rango de temperatura en la cual un polímero se encuentra en estado vítreo y sobre la cual se encuentra en estado elástico (Palza, 2010).

Las Figuras 1.34 y 1.35 muestran termogramas esquemáticos de un polímero cristalino y un amorfo respectivamente, y la determinación de las temperaturas de fusión o de transición vítrea en estos gráficos.

Se han realizado estudios sobre el envejecimiento hidrotérmico del policarbonato de bisfenol A después de 26 días de exposición en cámara de degradación artificial, cuyos resultados muestran el incremento de la temperatura de transición vítrea de la capa superficial de las muestras desde 143 ºC hasta 148 ºC, luego del envejecimiento del material, resultado de la degradación oxidativa que provoca la formación de una cobertura rígida superficial (Weibin *et al*., 2009).

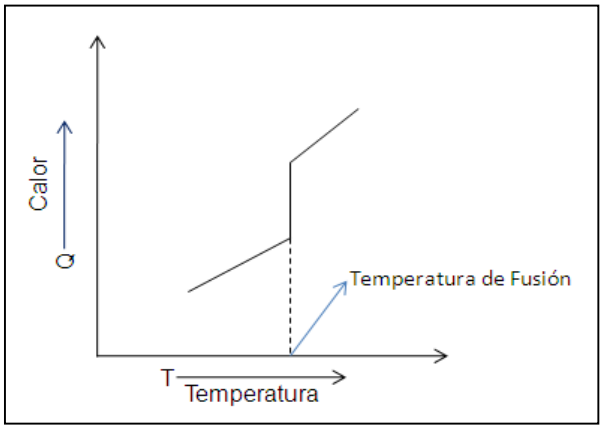


Figura 1.34. Calor en función de la temperatura para un polímero cristalino (Muñoz, 2010)

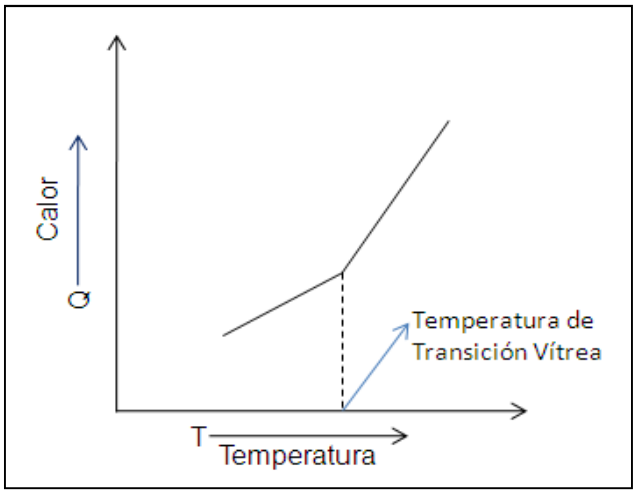


Figura 1.35. Calor en función de la temperatura para un polímero amorfo (Muñoz, 2010)

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. OBJETIVOS

2.1.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la degradación que sufre el policarbonato con protección UV y sin ella por las condiciones atmosféricas de la ciudad de Quito.

2.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Formular la composición de un policarbonato reciclado con aditivos de protección UV.
- Exponer el material plástico a la intemperie de acuerdo a las normas ASTM, en diferentes zonas de la ciudad de Quito.
- Realizar pruebas, a nivel laboratorio, con la finalidad de reproducir el tipo de degradación que produce la intemperie sobre el material estudiado.
- Monitorizar, mediante técnicas espectrofotométricas y físicas el nivel de degradación atmosférica provocada en el material en función del tiempo y de la zona de ensayo.
- Determinar la eficacia de la protección UV empleada mediante ensayos de campo y de laboratorio.

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

El diagrama de bloques que se presenta en la Figura 2.1, resume las actividades que se llevaron a cabo para el cumplimiento de los objetivos del presente proyecto.

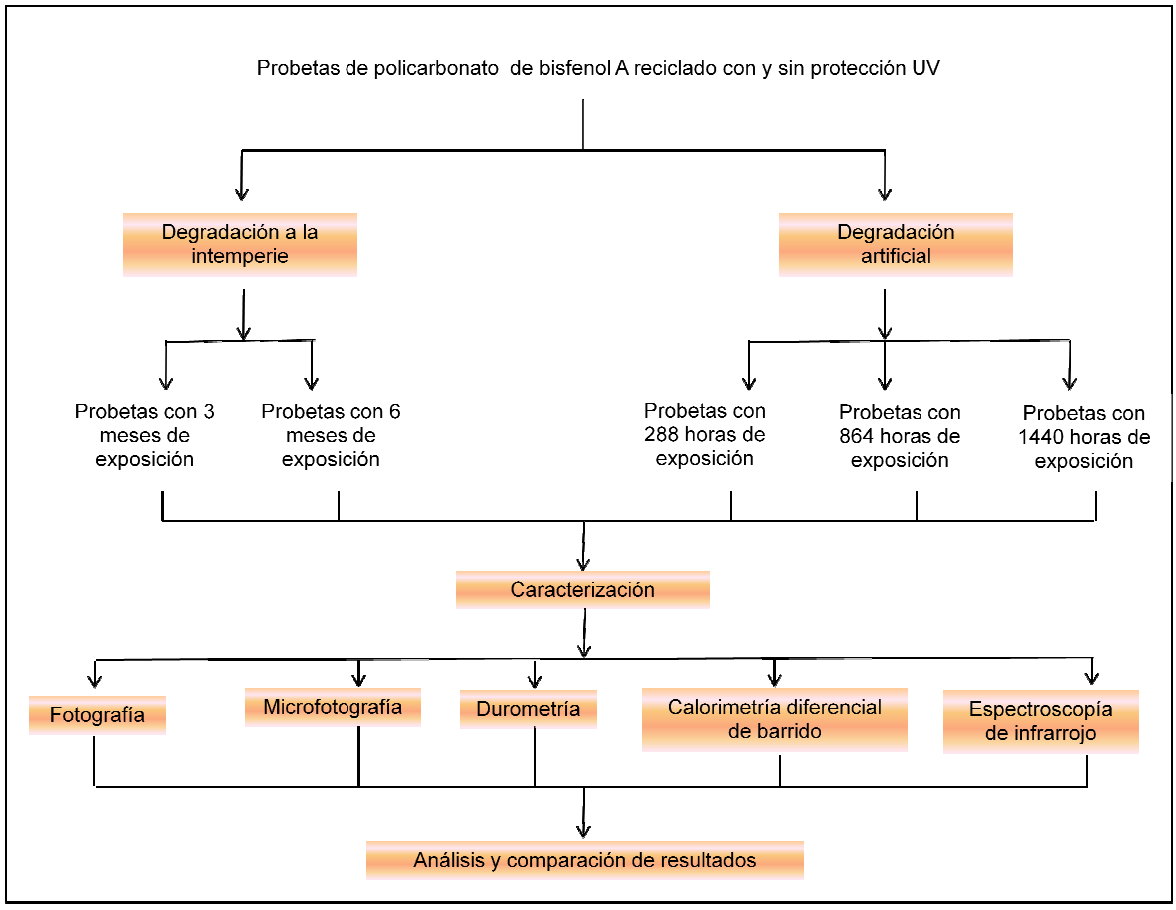


Figura 2.1. Esquema del método de evaluación de la degradación del policarbonato

2.2.1. MATERIALES

2.2.1.1. Policarbonato de bisfenol A

Para el desarrollo del presente proyecto de titulación se utilizó el policarbonato de bisfenol A reciclado con y sin protección UV proporcionado por la empresa Ultraflex. La formulación del material con protección ultravioleta fue discutida con el proveedor, al cual se le sugirió añadir entre 0,1 y 1% de aminas impedidas estéricamente. Ultraflex añadió a su producto 0.5% del protector UV.

Se utilizaron planchas de 2.00 m de longitud y 1.85 metros de ancho, como se aprecia en la Figura 2.2. El grosor de los techos translúcidos, tipo eternit, proporcionados fue de 20.32 mm aproximadamente.

Figura 2.2. Foto de una plancha de policarbonato reciclado Ultraflex

Preparación de las Probetas

El proceso de preparación de las probetas de policarbonato de bisfenol A que se siguió para la posterior exposición atmosférica se describe a continuación:

- Cortado de Probetas de 150 $\times$ 100 mm en dirección paralela a la línea de extrusión.
- Lijado de los bordes de las probetas con lija de agua número 40. El borde de una de las probetas antes del lijado se observa en la Figura 2.3.
- Limpieza de las impurezas con paño suave de tela.
- Identificación de cada una de las placas por estación de exposición, material y coordenadas de ubicación a ocupar en el portaprobetas.
- Colocación de las probetas en fundas plásticas para su traslado a las respectivas estaciones de ensayo a la intemperie.

Figura 2.3. Borde de probeta de policarbonato de bisfenol A antes del lijado

Se prepararon en total 9 probetas de cada material, que fueron distribuidas en grupos de 3 en cada una de las siguientes estaciones de monitorización ambiental de la Corpaire: San Gabriel, Valle de los Chillos y El Camal. Estas probetas se ajustaron a lo requerido para la exposición de materiales plásticos de la norma ASTM D1435 Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.

La fotografía de una de las probetas de policarbonato antes de la exposición a la intemperie se muestra en la Figura 2.4.

Figura 2.4. Probeta de policarbonato de bisfenol A antes de la exposición a la intemperie

El proceso de preparación de las probetas de policarbonato de bisfenol A que se siguió para su posterior exposición en la cámara de degradación artificial se describe a continuación:

- Cortado de Probetas de 15 $\times$ 10 mm en dirección paralela a la extrusión en la troqueladora Ceast con molde de las mismas dimensiones. La troqueladora y su molde se pueden ver en las Figuras 2.5 y 2.6 respectivamente.
- Lijado de los bordes de las probetas con lija de agua número 40.
- Limpieza de las impurezas con paño suave de tela.
- Identificación de cada una de las placas por material, PC o PCUV.
- Colocación de las probetas en fundas plásticas para su traslado a la cámara de degradación artificial.

Figura 2.5. Troqueladora Ceast del Centro de Investigación Aplicada a Polímeros

Figura 2.6. Molde Ceast de troqueladora para cortes de probetas de 15 × 10 mm

Se prepararon un total de 6 probetas que fueron expuestas en la cámara de degradación artificial. Estas probetas no se ajustaron al tamaño requerido por la norma ASTM 2565 Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Entended for Outdoor, que recomienda que los especímenes sean del tamaño de los portaprobetas de la cámara de degradación artificial, debido a la dificultad que representó cortar el material ondulado, por lo que se acordó exponer probetas representativas de 15 × 10 mm, como se observa en la Figura 2.7.

Figura 2.7. Probetas de policarbonato de 15 × 10 mm con y sin protección UV expuestas en la cámara de degradación de arco de xenón

2.2.1.2. Estructuras Portaprobetas

Los pupitres portaprobetas tuvieron una base de cuatro patas y un tablero de sujeción de las probetas, como se puede observar en las Figuras 2.8 y 2.9.

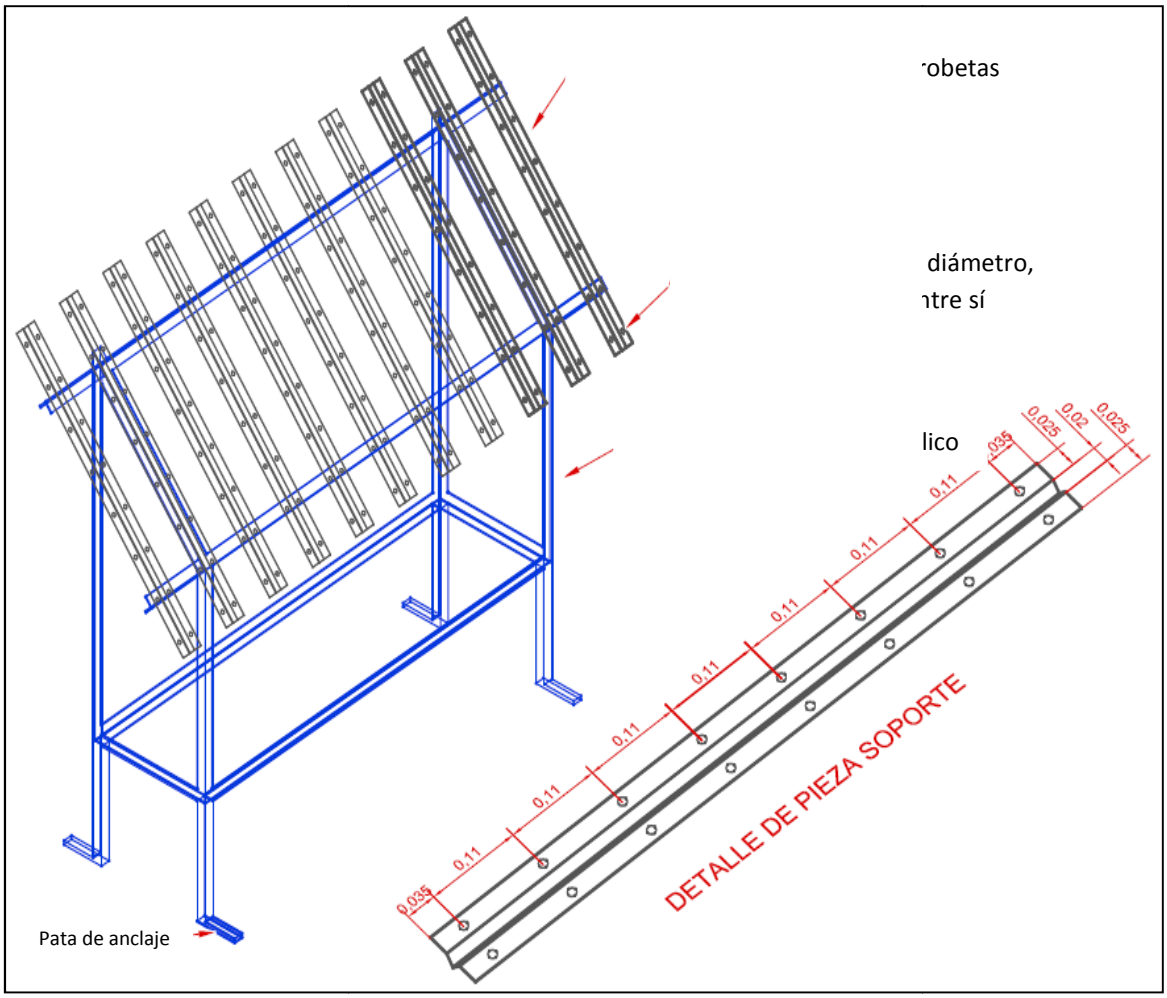


Figura 2.8. Esquema de estructura portaprobetas para exposición atmosférica

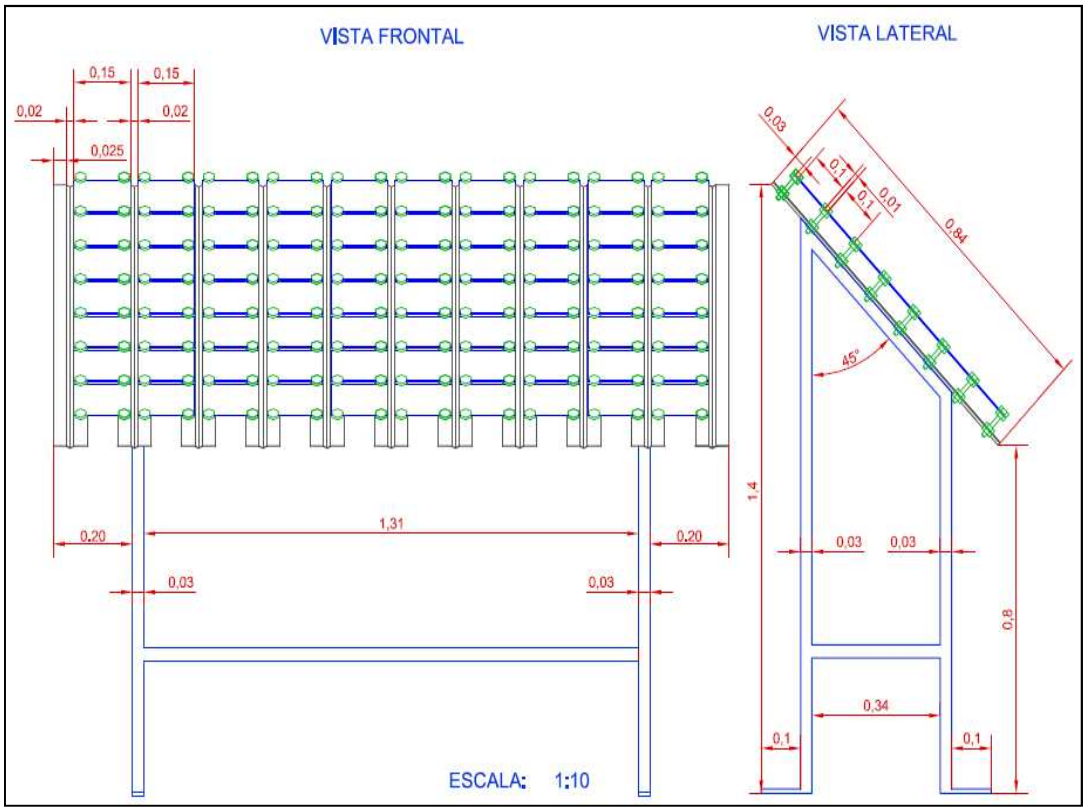


Figura 2.9. Esquema y dimensiones de un pupitre portaprobetas

La sujeción de las probetas fue hecha con pernos plásticos para evitar la formación de pilas galvánicas y la contaminación de la muestra, tal como lo sugiere la norma ASTM D1435 Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics. Dos de los factores más relevantes considerados en la construcción de los portaprobetas para la degradación atmosférica, usados para la exposición de diferentes materiales al medio ambiente en proyectos del Centro de Investigación Aplicada de Polímeros, fueron: el ángulo de inclinación de 45º con respecto a la horizontal y una distancia mínima de 80 cm desde el piso hasta el borde inferior de los canales de sujeción de los especímenes (Recalde y Cazco, 2002).

Construcción

Para la estación El Camal se construyó un mueble portaprobetas de las mismas dimensiones que los ubicados en la estación San Gabriel y Valle de los Chillos. La estructura tuvo un tablero con capacidad de 70 probetas, inclinación de 45º, distancia mínima desde el suelo de 80 cm, 11 platinas de acero galvanizado con

perforaciones para tornillos de sujeción de probetas y canales para el drenaje del agua de lluvia, como lo sugieren las normas ASTM G7 Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetalic Materials y ASTM G50 Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Test on Metals. El pupitre tuvo cuatro sitios de anclaje en el borde de sus patas de tubo cuadrado de acero al carbón, para asegurar la construcción ante posibles caídas. Las dimensiones del tablero fueron 1.77×0.84 m. Los detalles de la construcción de los portaprobetas se muestran en las Figuras 2.8 y 2.9.

Adecuación

Se adecuaron dos de las estaciones utilizadas para este proyecto de titulación, las que fueron ubicadas en el Colegio San Gabriel y en el Valle de los Chillos. Los pupitres portaprobetas fueron previamente diseñados y construidos bajo las normas ASTM G7 Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetalic Materials y ASTM G50 Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Test on Metals, con una capacidad de 70 especímenes de 100×150 mm (Recalde y Cazco, 2002). El portaprobetas del Colegio San Gabriel fue transportado desde la carpintería de este mismo predio hasta la terraza, donde se encuentra la Estación de Monitorización Ambiental de la Corpaire. El frente del portaprobetas fue ubicado hacia el norte magnético. El portaprobetas del Valle de los Chillos, ubicado en la terraza donde se encuentra la Estación de Monitorización Ambiental de la Corpaire en las instalaciones de Andinatel, fue sometido a verificación de la dirección de su frente hacia el norte magnético.

2.2.2. ENSAYOS DE CAMPO EN ESTACIONES DE DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA

Quito se ubica en una meseta irregular con altitudes de que van desde 2 850 a 3 100 metros. La Figura 2.10 muestra las parroquias urbanas y rurales en las que se divide la ciudad de Quito. La ciudad tiene forma alargada, como se observa en la Figura 2.11. El ancho de la ciudad no supera los 4 km y tiene 50 km de longitud aproximadamente.

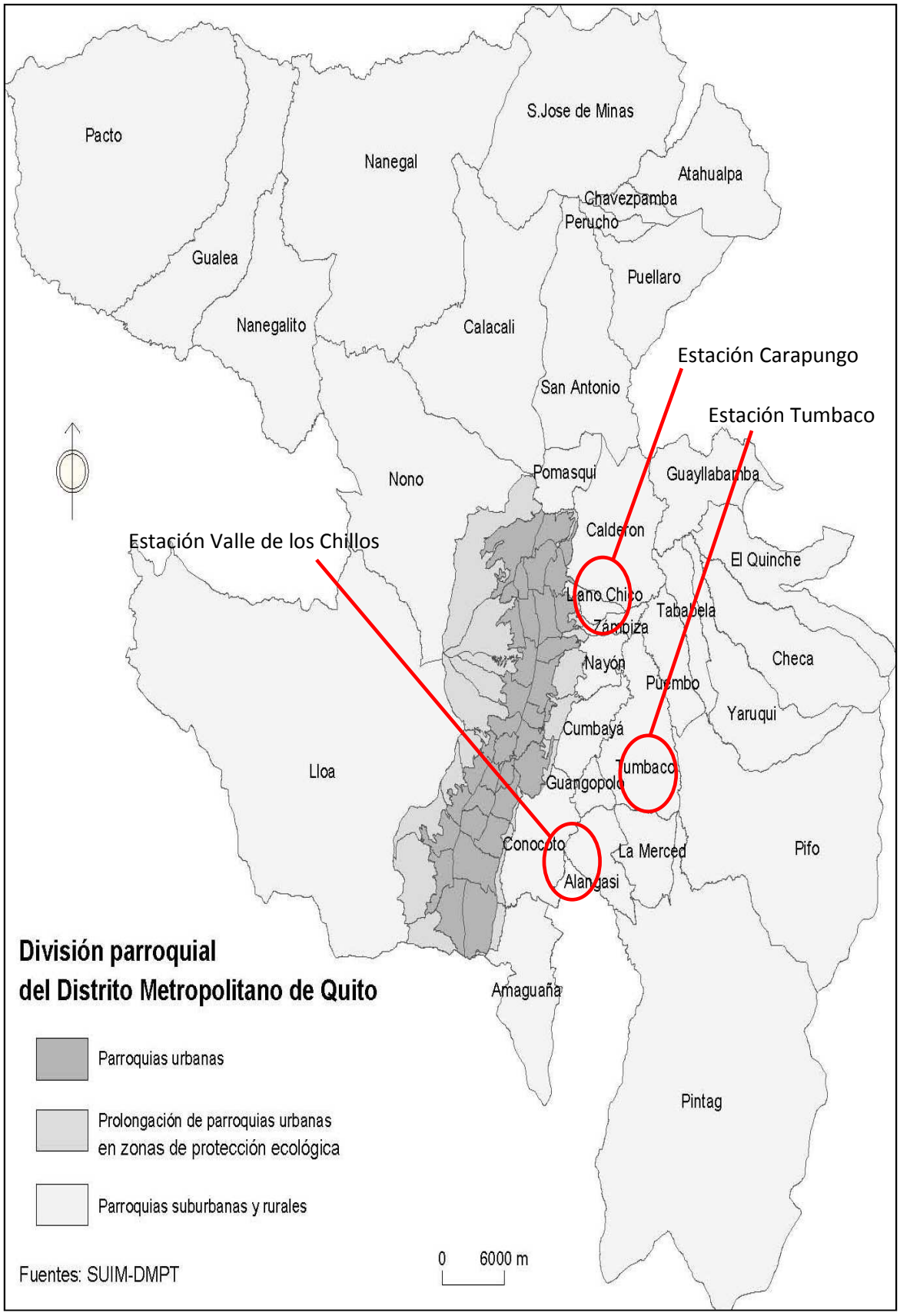


Figura 2.10. División Parroquial de Quito
(Distrito Metropolitano de Quito, 2010)

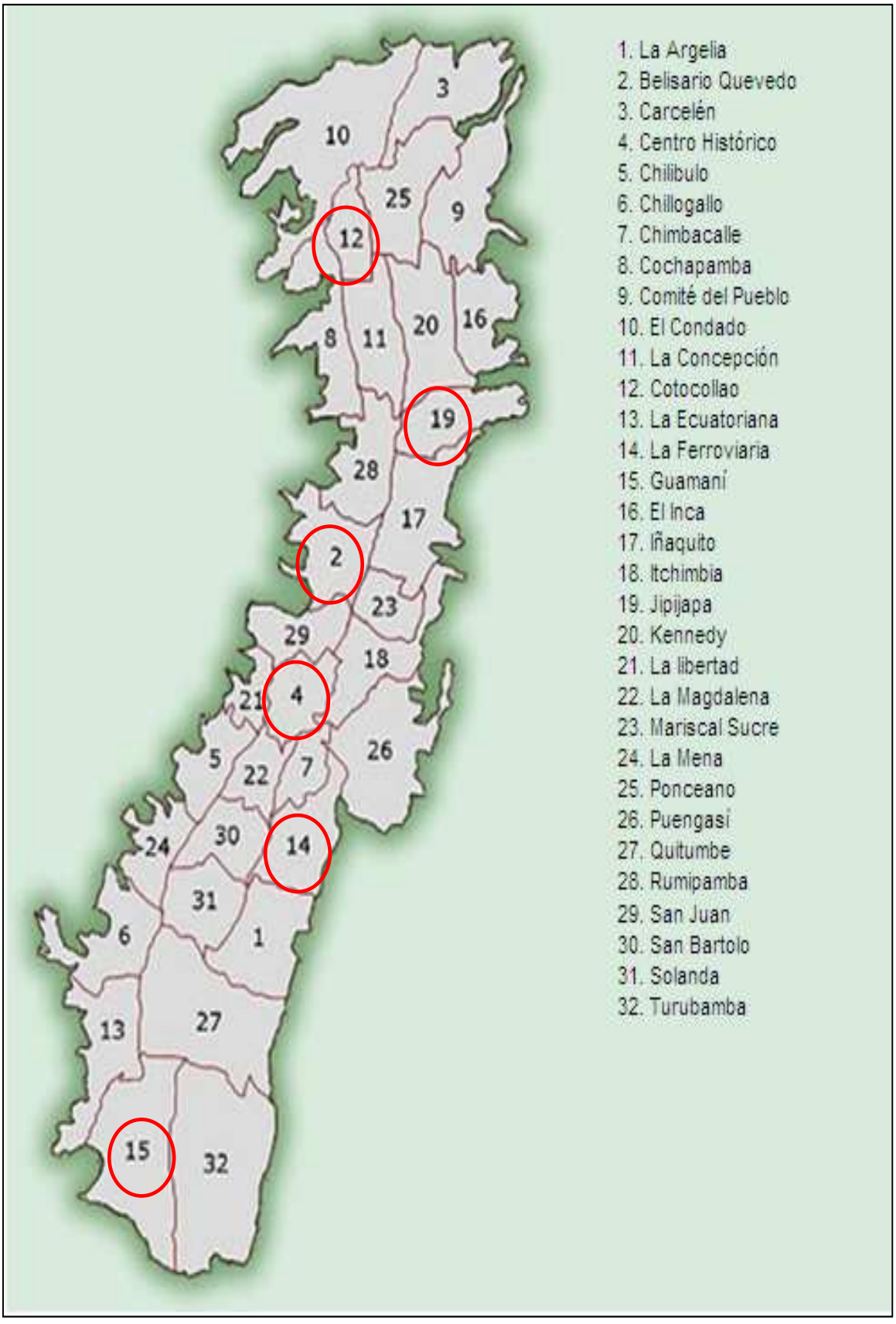


Figura 2.11. Mapa de las zonas urbanas de Quito
(Distrito Metropolitano de Quito, 2010)

Las estaciones de monitorización ambiental de Corpaire se encuentran distribuidas a lo largo de la ciudad de Quito. Dichas estaciones se observan en las Figuras 2.10 y 2.11; entre ellas están: Cotocollao, Carapungo, Belisario Quevedo o San Gabriel, Jipijapa, Camal o Ferroviaria, Centro, Guamaní, Tumbaco y Valle de los Chillos.

Para los ensayos de campo del presente proyecto se escogieron dos estaciones ubicadas en región urbana, San Gabriel y El Camal; y una en una zona rural, Valle de los Chillos; debido a que las zonas urbanas poseen mayor desarrollo arquitectónico al momento de realizada esta investigación, y por tanto, en estos sectores se utilizan mayores cantidades de materiales de ingeniería como el policarbonato para la construcción (Dirección Metropolitana de Territorio y Vivienda, 2000).

Entre las estaciones ubicadas en la región urbana, se escogieron San Gabriel y El Camal ya que cada una de ellas se encuentra ubicada en el área central de la zona norte y sur respectivamente (Distrito Metropolitano de Quito, 2010).

Las tres estaciones fueron escogidas, para este estudio, debido también a que poseen monitorización continua de parámetros meteorológicos, realizado por la Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire de Quito (Corpaire, 2009).

Quito tiene una temperatura anual máxima promedio de 15 ℃ y mínima promedio de 10 ℃; posee una estación seca durante los meses de junio a septiembre, en los cuales las precipitaciones no superan los 50 mm de agua. La temporada invernal se manifiesta el resto del año con índices que superan los 150 mm de agua (Corpaire, 2009).

Los valles aledaños a la ciudad de Quito, Cumbayá y Los Chillos, poseen un clima templado con temperaturas que alcanzan los 30 ℃ al mediodía (Wheatherbase, 2010).

La Figura 2.12 muestra la temperatura ambiental promedio en los dos trimestres de exposición de los especímenes de policarbonato en la ciudad de Quito para el presente proyecto, en las tres estaciones de monitorización (Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010).

En La Figura 2.13 se reporta el porcentaje de humedad relativa promedio en los dos trimestres de exposición de los especímenes de policarbonato en la ciudad de Quito para el presente proyecto, en las tres estaciones de monitorización (Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010).

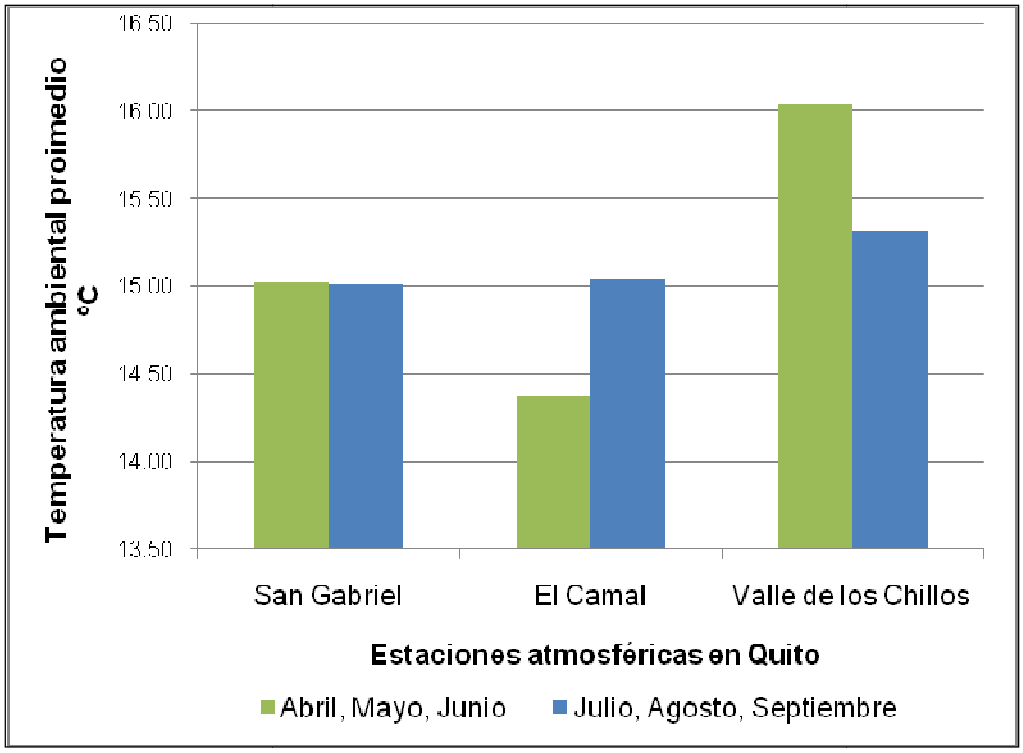


Figura 2.12. Temperatura ambiental promedio en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito por trimestres desde abril, 2009 a septiembre, 2009 (Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010)

La Figura 2.14 muestra la radiación solar promedio en los dos trimestres de exposición de los especímenes de policarbonato en la ciudad de Quito para el presente proyecto, en las tres estaciones de monitorización (Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010).

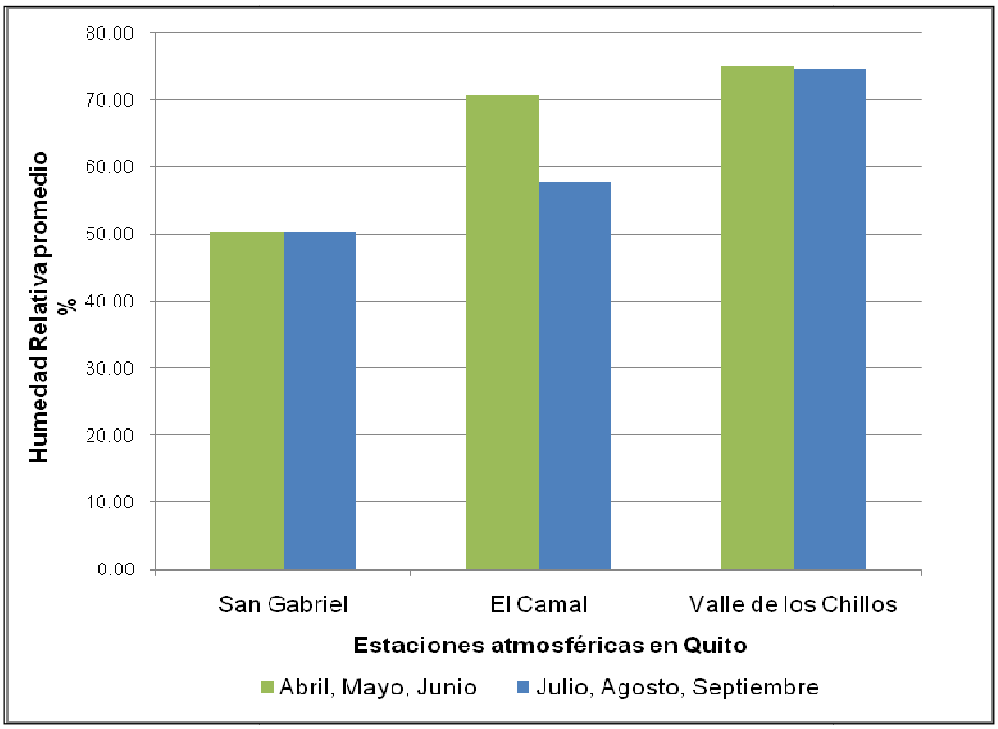


Figura 2.13. Porcentaje de humedad relativa promedio en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito por trimestres desde abril, 2009 a septiembre, 2009 (Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010)

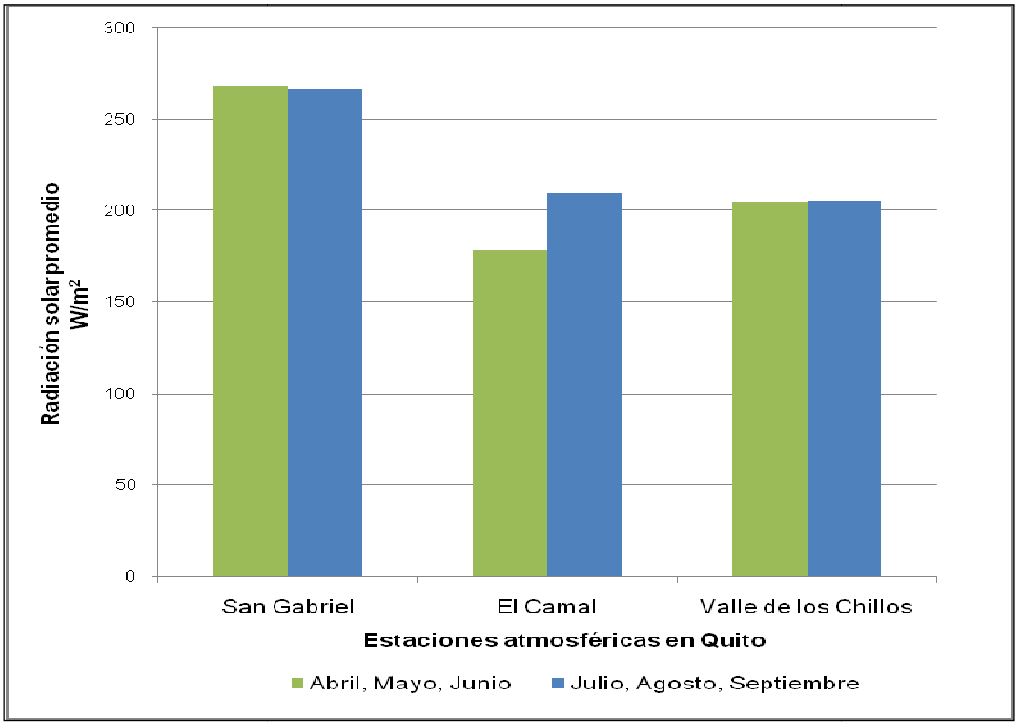


Figura 2.14. Radiación solar promedio en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito por trimestres desde abril, 2009 a septiembre, 2009 (Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010)

La red de monitorización meteorológica ambiental de la Corpaire determina los niveles diarios de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, ozono y material particulado. La Figura 2.15 muestra el valor promedio de los niveles de contaminantes ambientales volátiles y material particulado durante el periodo de exposición de los especímenes de policarbonato en la ciudad de Quito para el presente proyecto, en las tres estaciones de monitorización (Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010).

El clima de Quito, sumándose al fenómeno climático mundial, ha tenido manifestaciones fuera de su comportamiento común en los últimos años, es así que la época de lluvia y la estación seca son más intensas con el paso del tiempo y menos predecibles en cuanto a su duración.

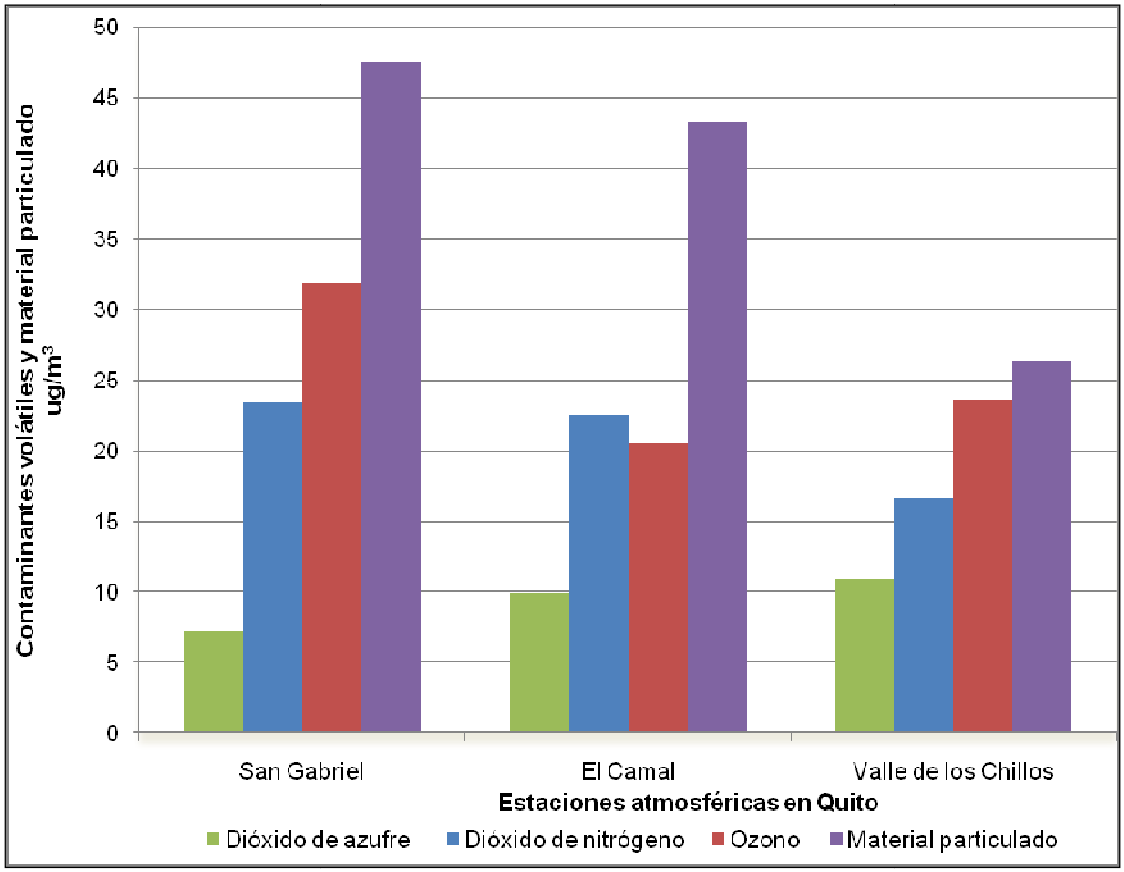


Figura 2.15. Contaminantes volátiles y material particulado en las estaciones de monitorización en la ciudad de Quito en el semestre comprendido desde abril, 2009 a septiembre, 2009
(Corporación Municipal para el Mejoramiento del Aire en Quito, 2010)

2.2.2.1. Ensayos de degradación atmosférica en la ciudad de Quito

Los ensayos de campo en estaciones de degradación atmosférica en la ciudad de Quito, fueron realizados con el fin de identificar cambios en las propiedades de las probetas del policarbonato, con y sin protección UV, después de la exposición a la intemperie, en tres locaciones: San Gabriel o Belisario Quevedo, El Camal y el Valle de los Chillos; y en función del tiempo de exposición. Las probetas fueron expuestas durante seis meses, desde Marzo hasta Septiembre del año 2009.

Se expusieron tres probetas de policarbonato con protección ultravioleta y tres probetas del mismo material sin la protección UV en cada una de las estaciones, en conformidad con la norma ASTM G7 Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetalic Materials.

Las exposiciones fueron realizadas sin espaldar en cada una de las probetas y con un ángulo de 45º, con frente a la línea ecuatorial. Una muestra de cada ejemplar fue recogida cada tres meses hasta completar los seis meses de intemperismo.

2.2.2.2. Estación San Gabriel

Ubicada en la terraza del edificio administrativo del Colegio San Gabriel, en la Avenida América 35-41.

El sector circundante a esta estación consta de dos avenidas principales del norte de la capital que son la Avenida América y la Avenida Mariana de Jesús, ambas utilizadas por servicios de transporte público y particular, varios comercios en constante actividad, residencias familiares, casas de salud y establecimientos educativos.

Las probetas que se expusieron en esta estación se muestran en la Figura 2.16.

Figura 2.16. Fotografía del pupitre portaprobetas en la estación San Gabriel

2.2.2.3. Estación El Camal

Ubicada en la terraza del Hospital Patronato Municipal San José Sur, en la calle Adrian Navarro 1 660 e Hinostroza. El sector circundante al Hospital posee una calle principal, comercios en constante actividad, residencias familiares y la estación El Recreo del Trolebus. El portaprobetas que se encuentra en esta estación, comparte su ubicación con la estación meteorológica de la Corpaire denominada Camal, y se puede observar en la Figura 2.17.

Figura 2.17. Fotografía del pupitre portaprobetas en la estación El Camal

2.2.2.4. Estación Valle de Los Chillos

Ubicada en la terraza de Andinatel, en la Avenida Ilaló, vía al Tingo. El sector se caracteriza por el constante tránsito de vehículos de carga pesada, comercios y residencias familiares.

El portaprobetas que se encuentra en esta estación, comparte su ubicación con la estación meteorológica de la Corpaire denominada Los Chillos, y se puede observar en la Figura 2.18.

Figura 2.18. Fotografía del pupitre portaprobetas en la estación Valle de los Chillos

2.2.3. ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA DEGRADACIÓN DE POLICARBONATO COMO RESULTADO DE LOS ENSAYOS DE CAMPO

2.2.3.1. Durometría

Para la durometría, se utilizó el durómetro Shore D del Centro de Investigación Aplicada a Polímeros de la EPN, mostrado en la Figura 2.19. Se tomaron diez medidas de cada una de las probetas del lado expuesto a la luz solar. Se determinó estadísticamente el promedio de estas medidas para cada probeta y su

desviación estándar. Un ejemplo de análisis estadístico utilizado se muestra en el Anexo I.

Figura 2.19. Fotografía del Durómetro Shore D

Los datos fueron procesados tal como lo indica la norma ASTM D2240 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness y se obtuvo la fuerza necesaria en Newtons para la indentación de los materiales analizados. Un ejemplo de cálculo realizado para determinar la fuerza de indentación se muestra en el Anexo II.

2.2.3.2. Fotografía

Las fotografías de las probetas fueron realizadas con la cámara de fotos digital Sony Cyber-shot de 8 megapixeles de resolución, que se muestra en la Figura 2.20. Las fotografías de los especímenes fueron tomadas tal como se recogieron de las estaciones de ensayo, del lado en que se expusieron a la luz solar.

Figura 2.20. Fotografía del la cámara fotográfica Sony Cyber-shot

2.2.3.3. Microscopía óptica

Se utilizó el Microscopio de marca Thomas-Scientific con iluminación de la lámpara de luz blanca de 21 V y 150 W, de marca Dolan-Jenner MI-150 como se puede observar en la Figura 2.21. Además, se utilizó una lámpara de repuesto con bombilla de luz blanca de 20 V.

Figura 2.21. Fotografía del Microscopio Thomas-Scientific y lámpara Dolan-Jenner MI-150

Las microfotografías fueron tomadas con la cámara de fotos de marca Sony Cyber-shot de 8 megapixeles de resolución, con enfoque directo a uno de los visores de microscopio. La cámara utilizada se muestra en la Figura 2.20.

Se utilizó el microscopio óptico con lente de 4 aumentos y poder de resolución de 0.1 µm. Se tomaron microfotografías de las probetas antes y después de su exposición degradativa.

2.2.3.4. Espectroscopia de infrarrojo con accesorio de reflectancia atenuada

Se obtuvieron espectros infrarrojos con el Espectrofotómetro de marca Perkin Elmer utilizando el accesorio de Reflectancia Total Atenuada y 9 barridos para el policarbonato expuesto a la intemperie. El equipo se encuentra en el laboratorio

de análisis químico del CIAP de la EPN, puede obtener espectros desde los 600 cm^{-1} hasta los 4 000 cm^{-1} y se observa en la Figura 2.22.

Figura 2.22. Fotografía del Espectrofotómetro de Infrarrojo Perkin Elmer de la EPN

Los espectros fueron obtenidos de las probetas de policarbonato antes y después de su exposición a la intemperie. Las probetas que se expusieron en las estaciones atmosféricas fueron cortadas con la troqueladora Ceast y el molde de la misma marca mostrados en las Figuras 2.5 y 2.6 respectivamente, las dimensiones fueron 15 × 10 mm.

Se realizaron cortes superficiales longitudinales con un estilete en las probetas que se obtuvieron de las originales expuestas a la intemperie, como se muestra en la Figura 2.23, de esta forma se obtuvo un mejor contacto entre el cristal del equipo y el espécimen.

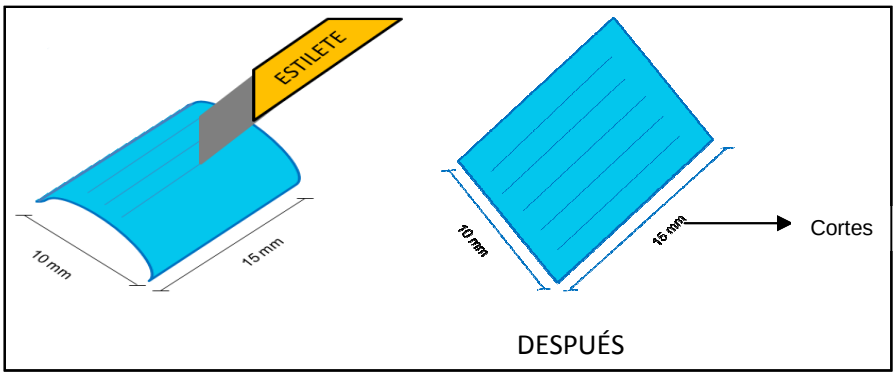


Figura 2.23. Método gráfico para la realización de cortes superficiales longitudinales en las probetas de 15 × 10 mm previo al análisis de espectroscopía de infrarrojo

Los espectros obtenidos fueron analizados con el Software Spectrum One e interpretados en las regiones características de la degradación del policarbonato: entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, correspondiente a los grupos hidroxilo; entre 1 850 y 1670 cm^{-1}, que caracteriza al grupo carbonilo; y por último, desde 1 400 hasta 900 cm^{-1}, región de la huella digital.

Con el fin de cuantificar el cambio por la degradación del policarbonato, se realizó la comparación entre las absorbancias obtenidas, cuando en los espectros se identificó un "hombro" en la región del grupo carbonilo. La relación se hizo entre 1 730 y 1 760 cm^{-1}, con bases estandarizadas entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}.

2.2.3.5. Calorimetría Diferencial de Barrido

Se obtuvieron termogramas con el Calorímetro Diferencial de Barrido de marca Shimadzu. Se usaron recipientes de aluminio para las muestras, en comparación con un estándar de indio y atmósfera de nitrógeno.

Para determinar la temperatura de transición vítrea (Tg) del policarbonato, se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min, en el rango de temperatura desde 90 ºC hasta 200 ºC.

Los termogramas fueron obtenidos de pedazos macizos de las probetas, debido a la dificultad que presentó raspar la superficie de las mismas para obtener entre 12 y 22 mg de muestra para el análisis, como lo señala la norma ASTM D3418 Standard Test Method for Temperature Calibration on Cooling of Differential Scanning Calorimeters.

La Tg fue determinada con el Software Shimadzu Corp. en la segunda lectura, utilizando el punto medio de la gráfica asociada a los cambios endotérmicos de la muestra. El equipo está ubicado en el laboratorio de análisis químico del CIAP de la EPN y se observa en la Figura 2.24.

Figura 2.24. Fotografía del Calorímetro Diferencial de Barrido DSC de la EPN

2.2.4. ENSAYOS DE LABORATORIO EN EQUIPO DE ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL

Los ensayos de laboratorio en el equipo de envejecimiento artificial de la Escuela Politécnica Nacional fueron hechos con el fin de simular los cambios en las propiedades del policarbonato que surgen con el intemperismo, mediante la utilización cíclica de condiciones de radiación, lluvia artificial con agua desionizada y oscuridad.

Para este ensayo se utilizó la cámara de luz de arco de xenón modelo QSUN Xe-1S, la misma que se muestra en la Figura 2.25.

Figura 2.25. Fotografía de la cámara de luz de arco de xenón modelo QSUN Xe-1S

El equipo utiliza una lámpara de arco de xenón, que tiene la capacidad de emitir luz en el espectro completo de la luz solar, con un nivel de irradiación de 0.35

W/m^2 y con una longitud de onda de 340 nm, a una temperatura promedio de 63 ºC, en una etapa de 18 h alternando 102 min de luz, y 18 min de luz y agua atomizada; y completó las 24 h con una segunda etapa de 6 h bajo las mismas condiciones de energía y a una temperatura promedio de 38 ºC con 95 ± 4% de humedad relativa. Los ciclos fueron repetitivos hasta completar las 1 440 h de exposición.

La extracción de las muestras se realizó a las 288, 864 y 1 440 h, es decir, al culminar 12, 36 y 60 ciclos completos de luz y oscuridad dentro de la cámara de envejecimiento artificial.

La cámara posee una bandeja portamuestras, con una capacidad máxima de ocho portaprobetas y un indicador de temperatura como se observa en la Figura 2.26. Además, tiene un sistema atomizador de agua, con lo que se simuló un ambiente con humedad.

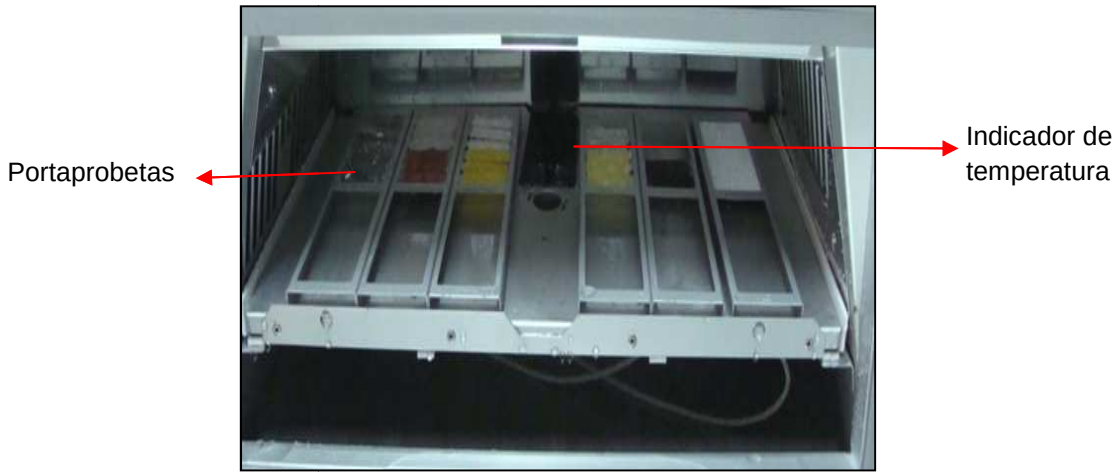


Figura 2.26. Fotografía de bandeja portamuestras e indicador de temperatura de la cámara de luz de arco de xenón modelo QSUN Xe-1S

El desarrollo del ensayo de envejecimiento artificial en cuanto a las condiciones de exposición, se realizó según la norma ASTM D2565 Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Entended for Outdoor. Las probetas expuestas en la cámara de degradación artificial no se ajustaron a las especificaciones dimensionales de esta norma debido a la dificultad que representó cortar el

material para situarlo en cada uno de los portamuestras, es por eso que se cortaron tres especímenes rectangulares de 10 × 15 mm de cada material evaluado en el presente proyecto, y se situaron horizontalmente como se puede observar en la Figura 2.26.

Las probetas fueron expuestas a ciclos de 24 h que consistieron en dos etapas, la primera de 18 h con intervalos alternados de 102 min de luz seguidos por 18 min de luz con agua atomizada y una segunda etapa de 6 h de oscuridad con 95 ± 4% de humedad relativa.

Se rotaron semanalmente las probetas de su posición de manera que la radiación luminosa influyó en ellas en forma homogénea y además, fueron sometidas forzosamente a trece días de degradación no programada y sin funcionamiento de la cámara de arco de xenón debido a apagones energéticos y problemas de flujo de agua al equipo.

2.2.5. ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA DEGRADACIÓN DE POLICARBONATO COMO RESULTADO DEL ENSAYO EN EQUIPO DE ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL

2.2.5.1. Durometría

Los datos de durometría Shore D para las probetas expuestas en la cámara de degradación artificial, se obtuvieron utilizando el mismo método seguido en el ítem 2.2.3.1 para los especímenes degradados a la intemperie.

2.2.5.2. Fotografía

Las fotografías de las probetas fueron realizadas con la cámara de fotos Sony Cyber-shot de 8 megapixeles de resolución, al igual que para las probetas degradadas en las estaciones atmosféricas. El equipo y método utilizado para este análisis coincide con el descrito en el ítem 2.2.3.2.

2.2.5.3. Microscopía Óptica

Se utilizó el Microscopio de marca Thomas-Scientific con iluminación de la lámpara de luz blanca de 21 V y 150 W, de marca Dolan-Jenner MI-150, al igual que para las probetas expuestas a la atmósfera de Quito. El equipo y método se describen en el ítem 2.2.3.3.

2.2.5.4. Espectroscopia de Infrarrojo con accesorio de Reflectancia Atenuada

Se obtuvieron espectros infrarrojos de las probetas expuestas en la cámara QSUN, con el equipo y método utilizados para los especímenes expuestos a la intemperie y detallado en el ítem 2.2.3.4.

2.2.5.5. Calorimetría Diferencial de Barrido

Se obtuvieron termogramas con el Calorímetro Diferencial de Barrido de las probetas expuestas en la cámara de degradación artificial, con el equipo y método utilizados para los especímenes expuestos a la intemperie y detallado en el ítem 2.2.3.5.

2.2.6. DETERMINACIÓN DE LA EFICACIA DE LA PROTECCIÓN UV EMPLEADA EN EL POLICARBONATO RECICLADO

Se compararon los resultados experimentales obtenidos para el policarbonato reciclado con y sin protección ultravioleta. Los resultados promedio de las mediciones de dureza del policarbonato con y sin protección UV degradado natural y artificialmente fueron cotejados. Las fotografías y microfotografías fueron expuestas de manera que se pudo evaluar a simple vista el progreso del amarillamiento y fisuras de los dos materiales estudiados en este proyecto.

Los espectros infrarrojos fueron analizados cualitativamente. Se observaron los cambios en la intensidad de las bandas en las regiones entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, relacionados con la formación de la dihidroxibenzofenona y la vibración de grupos

hidroxilo y entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}, correspondiente al grupo carbonilo debido a la presencia de ácidos alifáticos en el espécimen.

Se compararon las intensidades de las bandas de los espectros FTIR de los especímenes expuestos a la intemperie durante 6 meses y en la cámara de degradación artificial por 288, 864 y 1440 h.

Los espectros infrarrojos en los que se identificó la formación de un “hombro” espectral en la banda del grupo carbonilo fueron analizados cuantitativamente. Se obtuvo la razón entre la altura de las bandas formadas a 1 736 y 1 768 cm^{-1} con base estandarizada entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}, con el fin de comparar los valores de dicha razón obtenidos para el policarbonato con y sin protección UV.

Las tendencias obtenidas a partir de la determinación de las temperaturas de transición vítrea del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradado natural y artificialmente, fueron sobrepuestas para compararlas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA PREVIA A LA DEGRADACIÓN

3.1.1. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DUROMETRÍA SHORE D

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de durometría Shore D del policarbonato con protección UV previa su degradación.

Tabla 3.1. Resultados de durometría Shore D en policarbonato con protección UV previa su degradación

Medición	Indentación del Durómetro Shore D
1	79
2	79
3	79
4	72
5	81
6	81
7	79
8	81
9	83
10	83
Promedio	80
Desviación estándar	3

El Anexo I presenta un ejemplo de cálculo de la desviación estándar de los datos de durometría. Como se observa en la Tabla 3.1, el promedio de dureza del policarbonato con protección UV previa a su degradación fue 80 y la desviación estándar fue 3, adimensionales, por lo que no se evidenció extrema dispersión en los resultados en esta prueba de calidad de la superficie del material. El reporte

de las mediciones de dureza del policarbonato con protección ultravioleta previo a la degradación, se encuentra en el Anexo III.

3.1.2. ANÁLISIS FOTOGRÁFICO

En la Figura 3.1 se presentan dos fotografías del policarbonato con protección ultravioleta antes de la degradación. Como se puede observar, el polímero fue transparente y tuvo brillo.

Figura 3.1. Fotografías del policarbonato con protección UV antes de la degradación

3.1.3. ANÁLISIS MICROFOTOGRÁFICO

En la Figura 3.2 se presentan dos microfotografías del policarbonato con protección ultravioleta antes de su degradación.

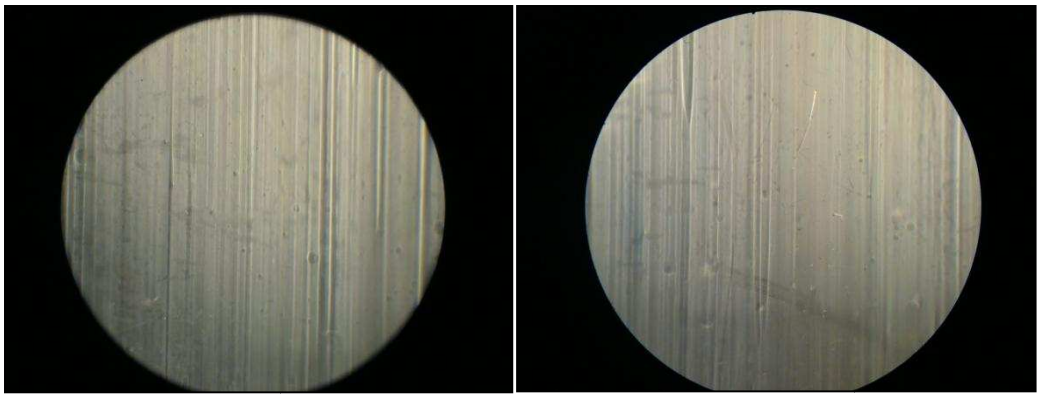


Figura 3.2. Microfotografías del policarbonato con protección UV antes de la degradación

El polímero en la microfotografía se mostró transparente y carente de fisuras en su superficie. Estos resultados coinciden con reportes bibliográficos que caracterizan al PC antes de la degradación como un material transparente y sin fisuras previo al envejecimiento (Massey, 2007; Blaga y Yamasaki, 1986).

3.1.4. ANÁLISIS DEL ESPECTRO INFRARROJO

En la Figura 3.3 se presenta el espectro de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con protección ultravioleta, PCUV, antes de ser degradado y el obtenido del Software Specrum One de la biblioteca digital de computador del FTIR.

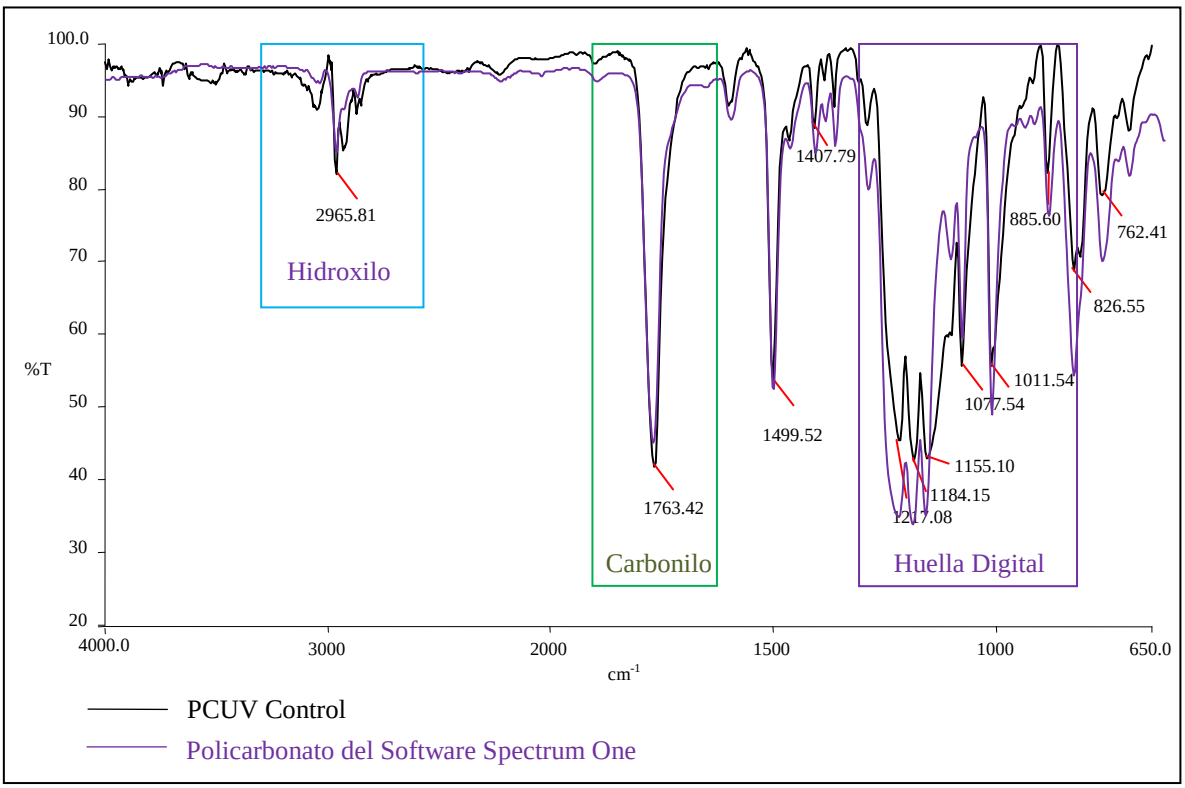


Figura 3.3. Espectro de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV antes de la degradación y del Software Spectrum One

En la Figura 3.3 se identificaron, para ambos espectros, las siguientes bandas en la región media del infrarrojo: la primera a 2 965 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilo; otra a 1 763 cm^{-1}, en la región que caracteriza al grupo carbonilo; y por último, de 1 400 a 900 cm^{-1}, se observó la región de la huella digital.

El espectro que se muestra en la Figura 3.3 coincide con los reportados en estudios en los que se han identificado bandas de hidroxilo previa a la degradación, como se muestra en la Figura 1.29, y en investigaciones que muestran picos en la región del grupo carbonilo, como se exponen en las Figuras 1.30 y 1.31 al analizar espectros de infrarrojo en policarbonato virgen (Weibin *et al*., 2009; Diepens, 2009).

3.1.5. ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA OBTENIDA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Figura 3.4 se presenta el termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido, para el policarbonato con protección ultravioleta antes de la degradación.

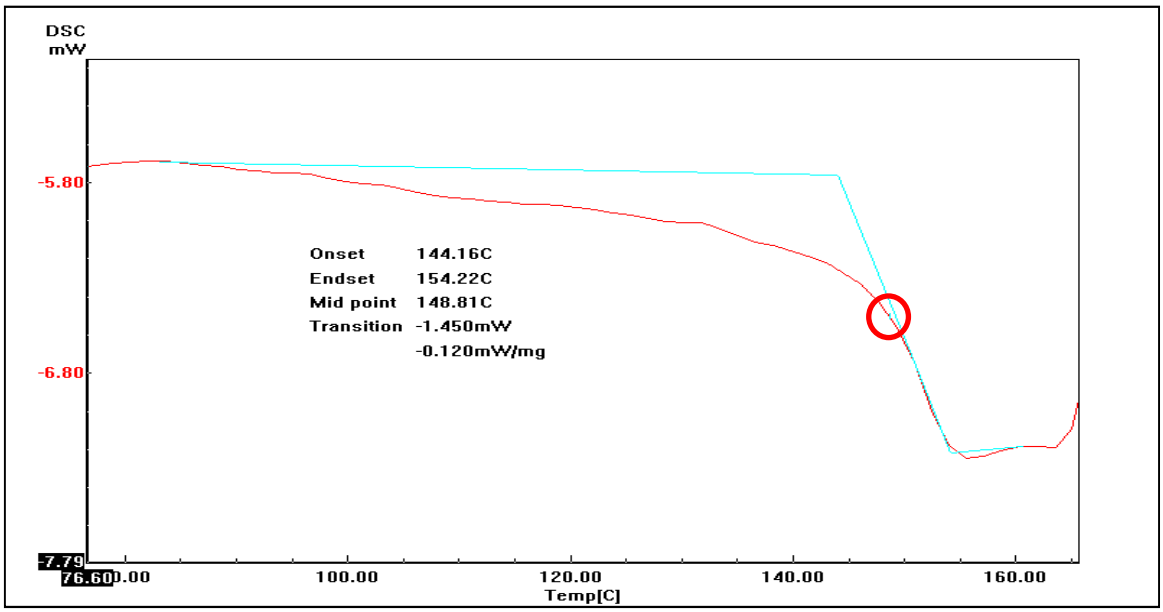


Figura 3.4. Termograma del policarbonato con protección UV antes de la degradación

Como se observa en la Figura 3.4, el punto medio de la tangente corresponde a una temperatura de transición vítrea de 148.81 ºC, mayor a la de 143.30 ºC reportada en la bibliografía acerca de ensayos de degradación de policarbonato (Weibin *et al*., 2009). Este comportamiento puede deberse a que el material

utilizado para el presente estudio es reciclado y, por lo tanto, muestra mayor fragilidad que el policarbonato virgen (Davis y Sims, 1986).

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTO A ENSAYOS DE CAMPO

3.2.1. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DUROMETRÍA SHORE D

En la Figura 3.5 se observan los resultados de las indentaciones promedio y su desviación estándar en el policarbonato con protección UV en función del tiempo en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos.

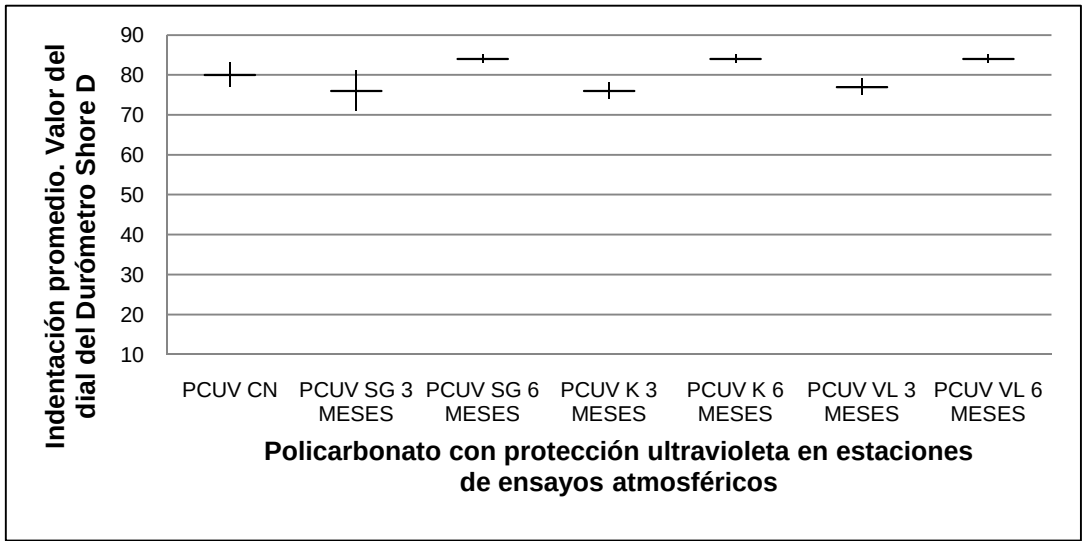


Figura 3.5. Indentaciones promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

Las mediciones de dureza y su desviación estándar se detallan y calculan en el Anexo III. El Anexo I presenta un ejemplo de cálculo de la desviación estándar de los datos de durometría.

En la Figura 3.6 se exponen los resultados de la fuerza de indentación promedio y su desviación estándar en el policarbonato con protección UV en función del

tiempo en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos. Estos resultados se obtuvieron a partir de los de las indentaciones promedio de la Figura 3.5. El Anexo II muestra un ejemplo de cálculo de la fuerza de indentación promedio.

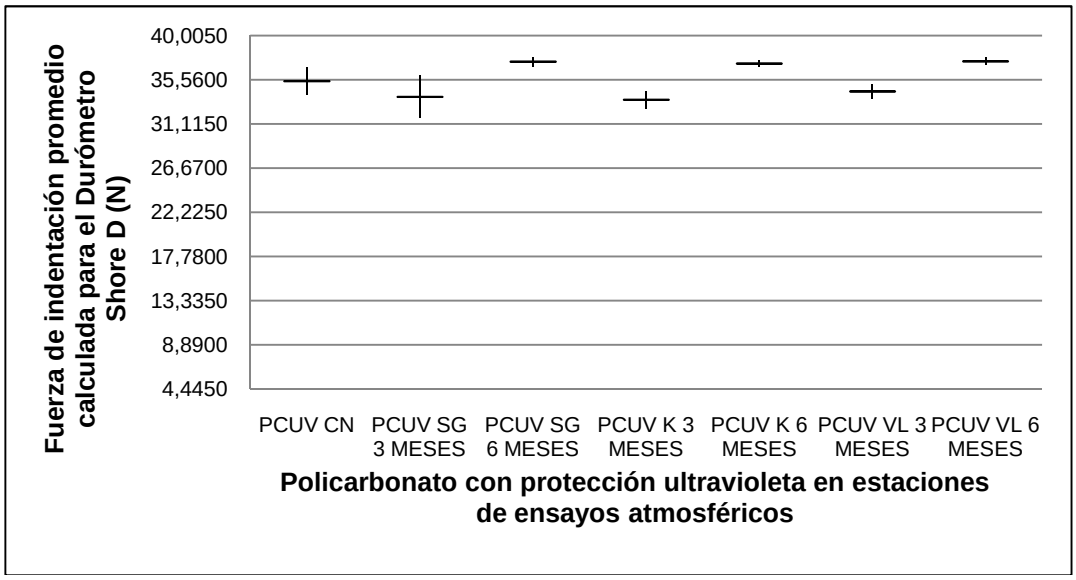


Figura 3.6. Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

En las Figuras 3.5 y 3.6 se observa, para todas las estaciones, una ligera tendencia decreciente en la indentación y en la fuerza de indentación en los tres primeros meses de intemperismo con respecto a la muestra control, y un leve aumento a los 6 meses de exposición con respecto a la muestra de los tres primeros meses y la muestra control.

Debido a la semejanza que presentaron las tendencias durométricas obtenidas en las tres estaciones de ensayos atmosféricos, el resultado no pudo predecir que material se degradó más en una estación específica.

3.2.2. ANÁLISIS FOTOGRÁFICO

En las Tablas 3.2, 3.3 y 3.4 se presentan las fotografías del policarbonato con protección ultravioleta sin exposición y expuestos por 3 y 6 meses en las

estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos respectivamente. Estas fotografías permiten observar que, en las tres estaciones, al trascurrir los 3 y 6 meses de intemperismo el material polimérico disminuyó su brillo y se presentó más opaco en comparación con las muestras sin exposición. Este comportamiento puede deberse a la presencia de contaminantes atmosféricos que son depositados y lavados por la lluvia en la superficie polimérica y provocan abrasión.

Tabla 3.2. Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

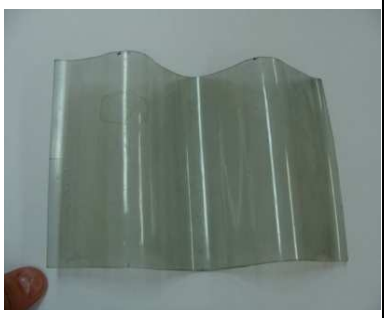
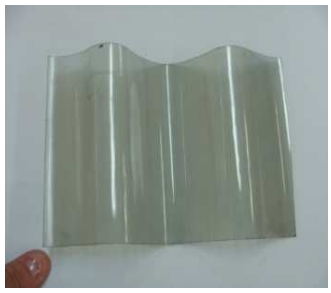
Sin exposición	**San Gabriel 3 meses**	**San Gabriel 6 meses**
		

Tabla 3.3. Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación El Camal

Sin exposición	**El Camal 3 meses**	**El Camal 6 meses**
		

El policarbonato presentó amarillamiento a los seis meses de exposición en el San Gabriel. El amarillamiento fue menor para los especímenes expuestos en El Camal y Valle de los Chillos como se observa en las Tablas 3.2, 3.3 y 3.4.

Este fenómeno puede deberse a la influencia de la radiación solar que provoca a las reacciones fotolíticas responsables del cambio de color en los polímeros.

Tabla 3.4. Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos

Sin exposición	**Valle de los Chillos 3 meses**	**Valle de los Chillos 6 meses**

La presencia de amarillamiento de los especímenes en función del tiempo de exposición ambiental se confirma por las microfotografías y los análisis de espectroscopía infrarroja presentados más adelante en este capítulo.

Estos resultados coinciden con la pérdida de brillo y la presencia de amarillamiento reportados luego del envejecimiento en una cámara de arco de xenón y a la intemperie en Kentucky, respectivamente (Massey, 2007).

3.2.3. ANÁLISIS MICROFOTOGRÁFICO

En las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7 se observan las microfotografías de las probetas de policarbonato con protección UV sin exposición y expuestas por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos respectivamente.

Tabla 3.5. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

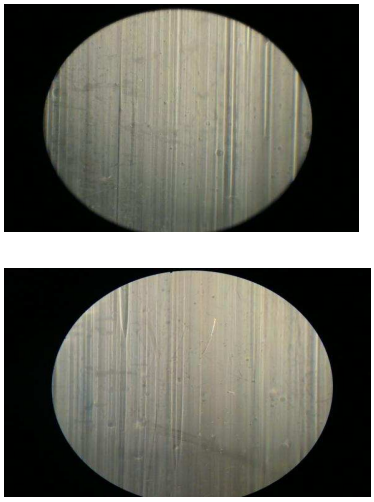
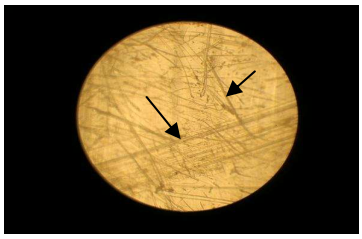
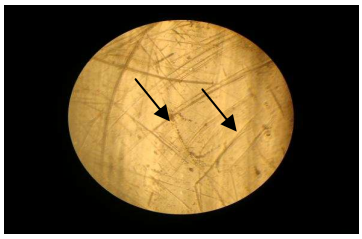
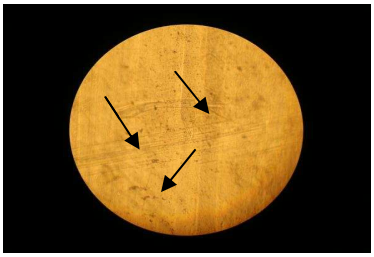
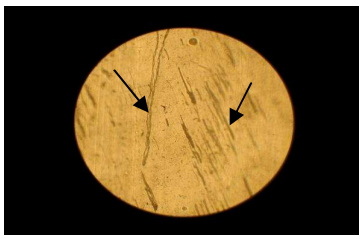
Sin exposición	San Gabriel 3 meses	San Gabriel 6 meses
	 	 

Tabla 3.6. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

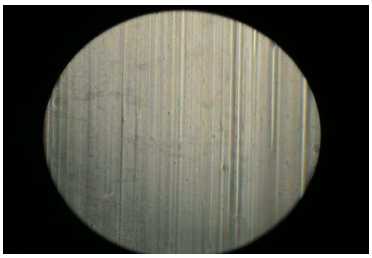
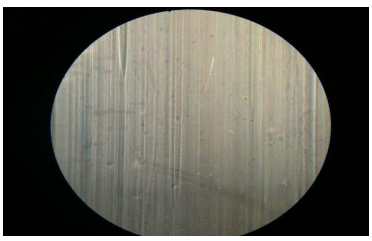
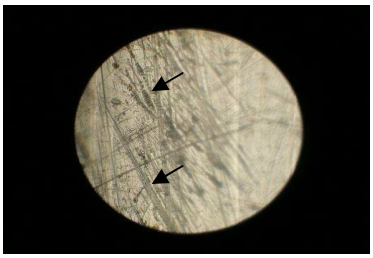
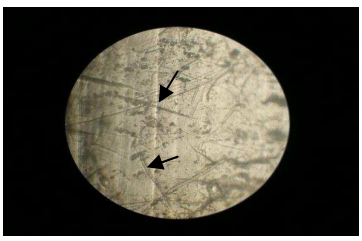
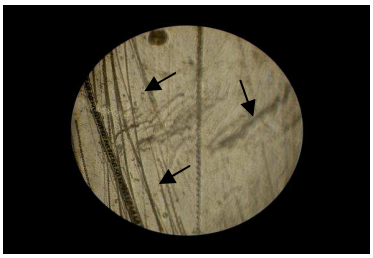
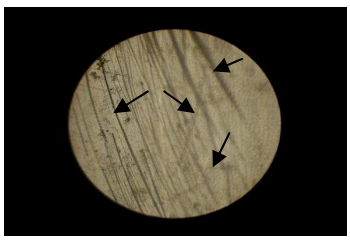
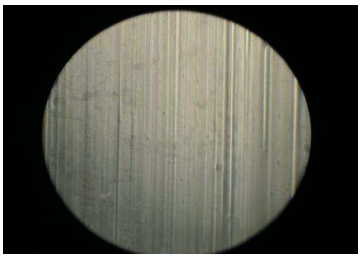
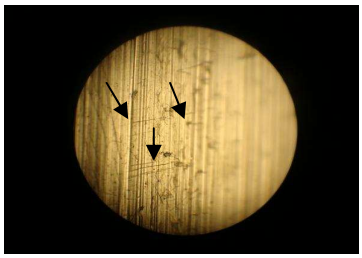
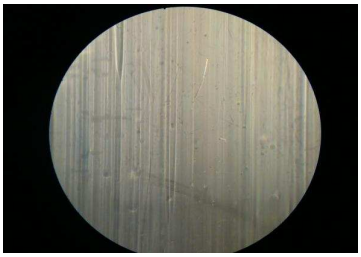
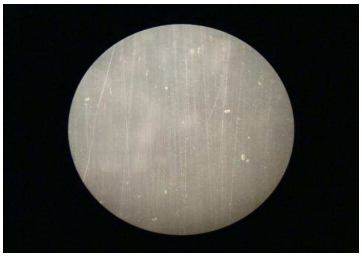
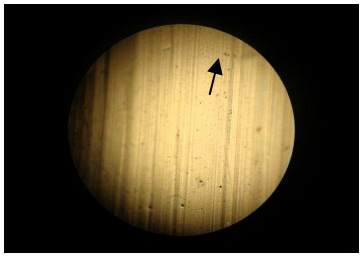
Sin exposición	El Camal 3 meses	El Camal 6 meses
 	 	 

Tabla 3.7. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

Sin exposición	Valle de los Chillos 3 meses	Valle de los Chillos 6 meses
		
		

Las microfotografías expuestas en las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7 permiten observar que, en las tres estaciones, al trascurrir 3 y 6 meses de intemperismo el material polimérico presentó fisuras en comparación con las muestras sin exposición. Este comportamiento puede deberse a la presencia de contaminantes atmosféricos que se depositan y lavan por la lluvia en la superficie polimérica provocando abrasión, y al impacto de las gotas de agua sobre el material que provocan fisuras superficiales y eventualmente el rompimiento de las cadenas poliméricas que deriva en el aumento de fragilidad del espécimen.

El incremento de la fragilidad del polímero coincide con el determinado a partir de los ensayos de tensión en probetas degradadas a la intemperie en Innisfail como se menciona en el ítem 1.2.1.1 (Davis y Sims, 1986). La fragilidad del polímero conforme aumenta el tiempo de exposición ambiental se confirma por los ensayos de calorimetría diferencial de barrido presentados más adelante.

El policarbonato presentó amarillamiento a los seis meses de exposición en el San Gabriel. El cambio de color fue menor para los especímenes expuestos en El

Valle de los Chillos y menor aún para los de El Camal como se observa en las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7. Este fenómeno puede deberse a la influencia de la radiación solar que provoca las reacciones fotolíticas responsables del cambio de color en los polímeros.

La presencia de amarillamiento de los especímenes en función del tiempo de exposición ambiental coincide con los reportados previamente en los ensayos fotográficos, y se confirma con la espectroscopía infrarroja presentada más adelante en este capítulo.

La presencia de amarillamiento reportada para las estaciones San Gabriel y Valle de los Chillos coincide con reportes del material envejecido a la intemperie por 2 años en Kentucky (Massey, 2007) y con el cambio de coloración mencionados por Rabek, Blaga y Yamasaki en sus investigaciones (Rabek, 1995; Blaga y Yamasaki, 1986).

Las probetas de policarbonato con protección UV que se expusieron en la estación San Gabriel presentaron mayor amarillamiento que las expuestas en el Valle de los Chillos, y estas a su vez, mayor al casi nulo observado en las muestras de El Camal como se puede apreciar en las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5, posiblemente debido a que la primera estación contó con mayor radiación solar promedio que la estación de los valles, y esta última, mayor a la estación El Camal durante el tiempo de intemperismo, como se muestra en la Figura 2.14. Estos resultados concuerdan con los encontrados en los ensayos fotográficos para el PCUV y corroboran la información conseguida en bibliografía acerca de la radiación ultravioleta como parámetro climático más influyente en la degradación polimérica en ensayos a la intemperie.

3.2.4. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Se advierten cambios en las regiones de los grupos hidroxilo, entre 3 000 y 3 500 cm^{-1}, como lo describe la literatura referente a la degradación del policarbonato y oscilación de bandas espectrales en este rango de longitud de onda (Diepens,

2009), y tal como lo reporta Weibin *et al*. a partir de ensayos hidrotérmicos realizados en cámara de degradación artificial, y se observa en la Figura 1.29 (Weibin *et al.*, 2009); y en la región de los grupos carbonilo, entre 1 650 y 1 850 cm^{-1}, como lo describe Diepens y se muestra en las Figuras 1.30 y 1.31, partiendo de estudios realizados en cámara de arco de xenón y en ensayos a la intemperie por un año en Sanary, Francia (Diepens, 2009). Los cambios en los espectros de infrarrojo dependen del lugar en donde se provoca la degradación y se describen a continuación.

3.2.4.1. Estación San Gabriel

En la Figura 3.7 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV, previo a la degradación y degradado por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel.

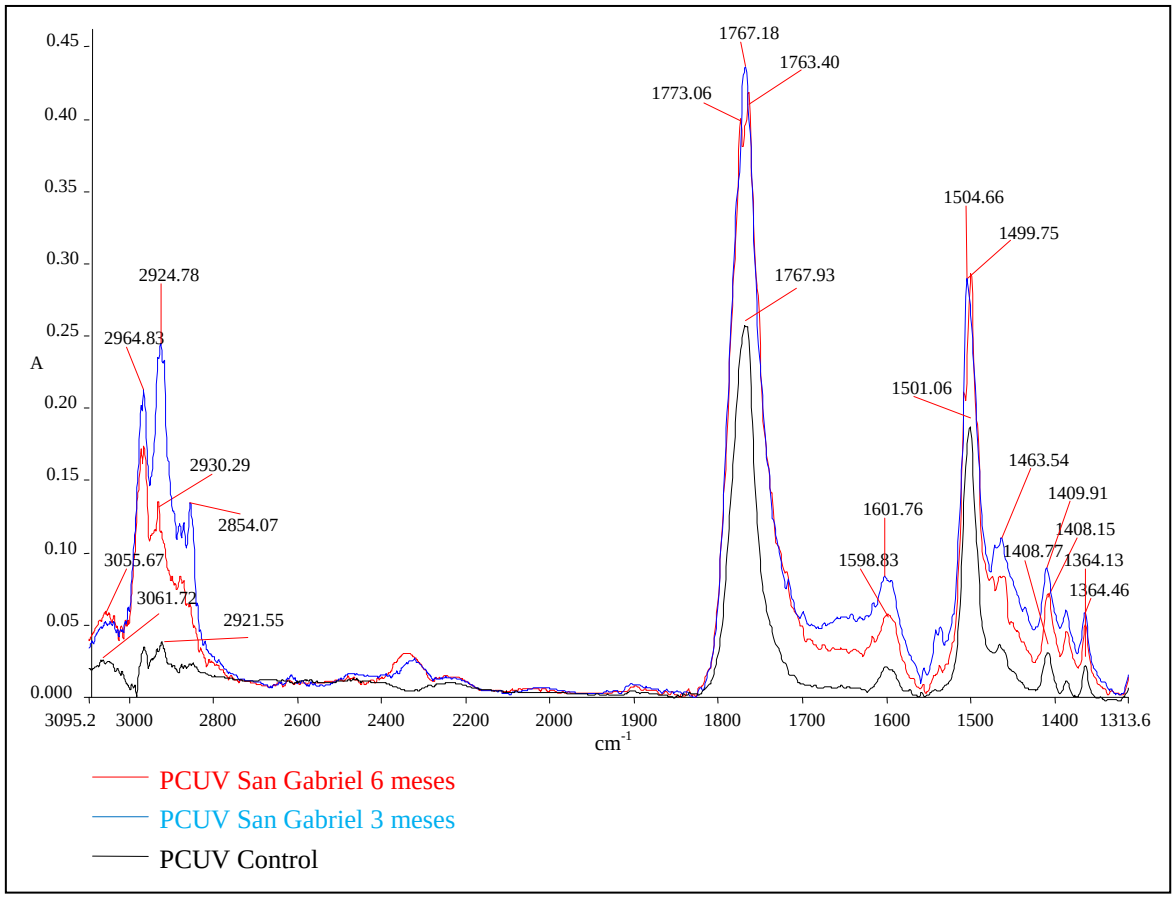


Figura 3.7. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

En la Figura 3.7 se observa una señal a 2 300 cm^{-1} aproximadamente, a partir de los 3 meses de degradación. Este fenómeno, no reportado en material bibliográfico relativo a la degradación de policarbonato en general, puede deberse a que los aditivos (HALS) para la protección ultravioleta empleados migran hacia la superficie como resultado de la exposición del polímero a la luz solar. La banda cercana a 2 300 cm^{-1} es característica de las aminas, confirmando la protección por aminas impedidas esteáricamente del material.

La Figura 3.8 muestra una parte del espectro infrarrojo de la Figura 3.7, ampliado entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de los picos en los primeros tres meses de exposición; los mismos que disminuyeron su intensidad tras seis meses de exposición atmosférica en la estación San Gabriel.

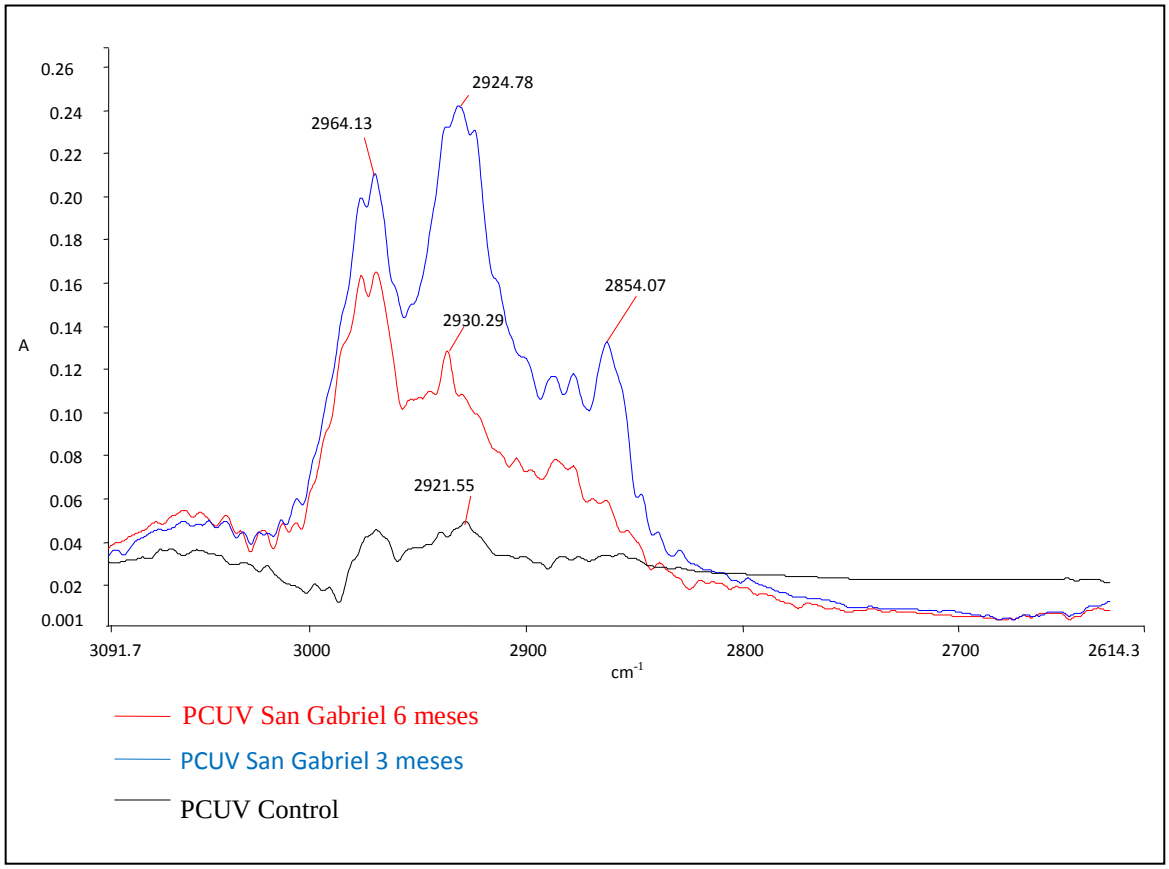


Figura 3.8. Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

La oscilación en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda se debe a la constante vibración y reacción de los grupos hidroxilo, que forman y provocan la descomposición de la dihidroxibenzofenona, posiblemente como producto de las reacciones fotolíticas en el material degradado y que son las responsables de la coloración del polímero con el transcurso del tiempo de degradación. Esto coincide con lo reportado en las Tablas 3.2 y 3.5, que permiten observar el amarillamiento del policarbonato envejecido en la estación San Gabriel. Los picos resultantes en esta zona pueden deberse además a la presencia de un remanente de humedad en la muestra.

El cambio en la intensidad en estas bandas espectrales coincide con el descrito en la literatura referente a la degradación del BPA-PC por Diepens y el encontrado en trabajos experimentales de Weibin *et al*., en los que luego de 26 días de degradación hidrotérmica en cámara de envejecimiento artificial, existen variaciones en la intensidad de las bandas del grupo hidroxilo (Diepens, 2009 y Weibin *et al.*, 2009).

La Figura 3.9 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.7, ampliado entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}, donde hubo un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 763 cm^{-1} en los primeros tres meses de exposición, y el inicio de la formación de un “hombro” espectral a los 6 meses de degradación en la estación San Gabriel.

El cambio de intensidad de la banda espectral que se presenta en la Figura 3.9 corresponde a la vibración del grupo carbonilo; y la aparición del “hombro” espectral, a la formación de anhídridos cíclicos a partir de los ácidos alifáticos del polímero. Estos dos fenómenos son resultado de la foto-oxidación y son similares a los encontrados en estudios bibliográficos, como el escrito por Diepens, en el que como producto de la degradación del policarbonato en una cámara de degradación artificial de arco de xenón, se forma un hombro espectral en la región del carbonilo después de 845 h de exposición (Diepens, 2009).

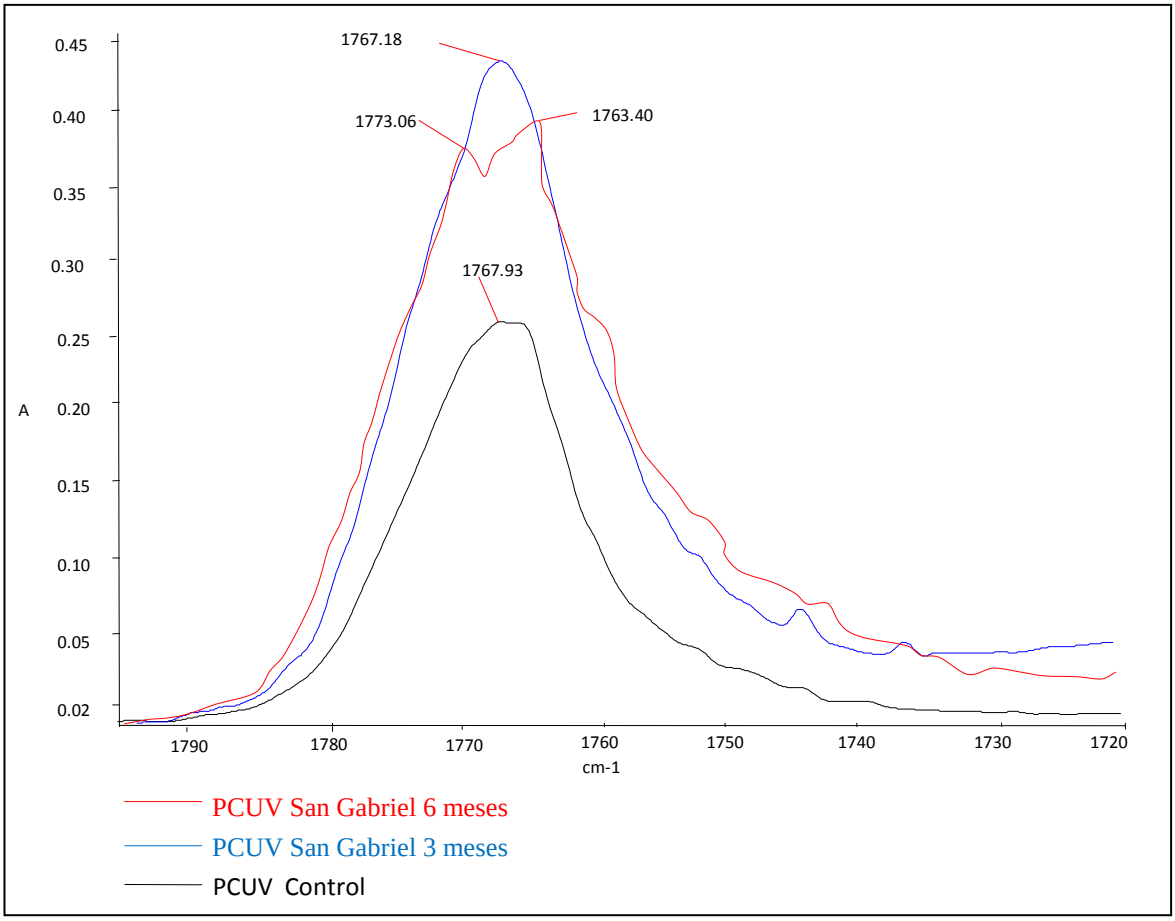


Figura 3.9. Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

El incremento inicial de la intensidad del pico que se muestra en la Figura 3.9, coincide con ensayos a la intemperie realizados en Francia, en los que como resultado de la degradación del policarbonato durante un año, se aprecia un incremento en la banda correspondiente a 1 713 cm^{-1} como se muestra en la Figura 1.32 (Diepens, 2009).

Se cuantificó la intensidad del "hombro" encontrado en la Figura 3.9. Las Figuras 3.10 y 3.11 muestran las alturas de los picos espectrales a 1 768 cm^{-1} y 1 736 cm^{-1} del policarbonato con protección UV expuesto por seis meses en la estación San Gabriel respectivamente.

La Tabla 3.8 muestra los valores de las alturas obtenidas en las Figuras 3.10 y 3.11, y la relación entre ellas, que permitió cuantificar la intensidad del "hombro"

espectral después de la degradación atmosférica de 6 meses del policarbonato con protección UV en la estación San Gabriel.

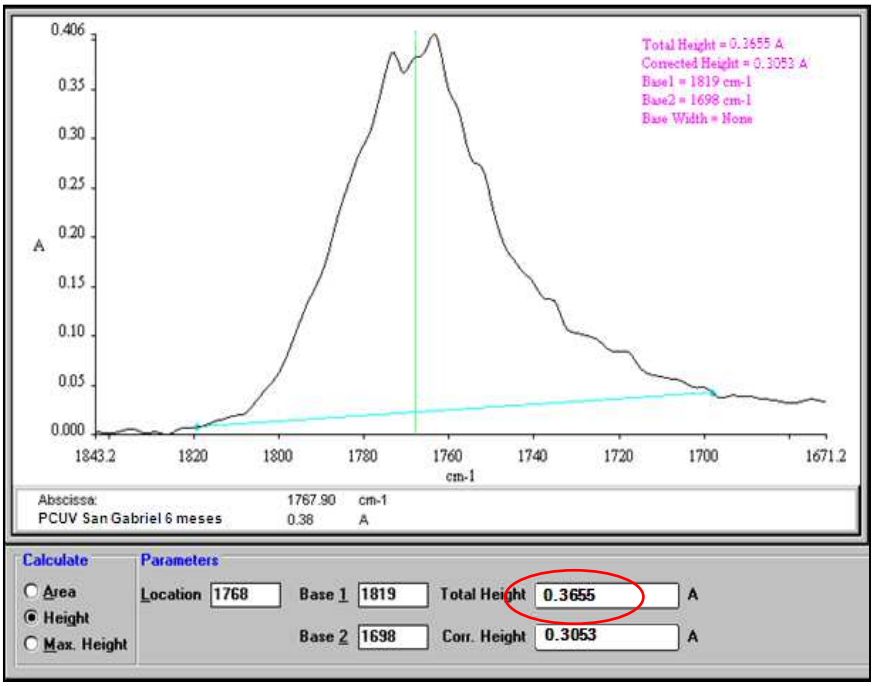


Figura 3.10. Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto por seis meses en la estación San Gabriel con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

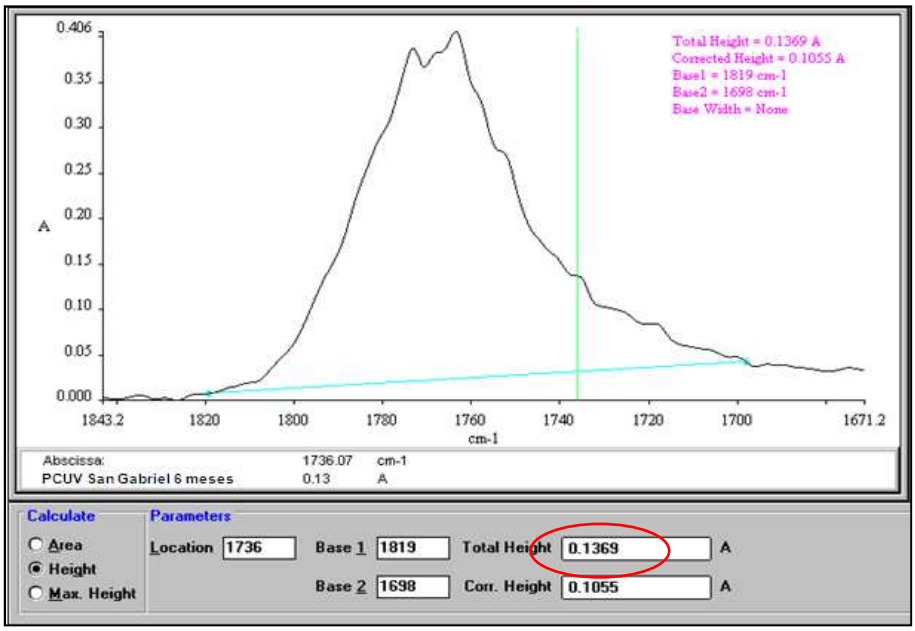


Figura 3.11. Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto por seis meses en la estación San Gabriel con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

Tabla 3.8. Resultados de alturas y relación en la formación de "hombro" espectral entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} para el policarbonato con protección UV expuesto 6 meses en la estación San Gabriel

Policarbonato con protección ultravioleta	**Altura a 1 768 cm^{-1}**	**Altura a 1 736 cm^{-1}**	**Relación** $\frac{\text{Altura a 1 736 cm}^{-1}}{\text{Altura a 1 768 cm}^{-1}}$
San Gabriel 6 meses	0.3053	0.1055	0.3456

Los estudios de degradación del BPA-PC encontrados en reportes bibliográficos, cuantifican el cambio en la región del carbonilo con líneas bases de referencia convenientes para el análisis y muestran este cambio en gráficas absorvancia vs. tiempo de irradiación como el presentado en la Figura 1.32 (Sánchez, 2003). Este manejo de los resultados es conveniente en el caso de disponer de una cantidad suficiente de datos, es por eso que la evaluación cuantitativa en este estudio se realiza en función de la comparación de razones obtenidas entre valores de absorbancia. La exposición del policarbonato con protección ultravioleta reveló la formación de un doble pico espectral a los 6 meses de exposición, la razón de las alturas evaluada respecto a este se compara más adelante con el material que formó este "hombro" espectral en la exposición degradativa.

La Figura 3.12 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.7, ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1}. En esta figura se observa un incremento en la intensidad del pico correspondiente a los anillos aromáticos de la dihidroxifenona aproximadamente a 1 600 cm^{-1} en los primeros tres meses de exposición, y una reducción a los 6 meses.

El incremento y reducción en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda se debe a la constante vibración y reacción de los anillos aromáticos, que forman y provocan la transformación de la dihidroxibenzofenona, posiblemente como producto de las reacciones fotolíticas en el material degradado.

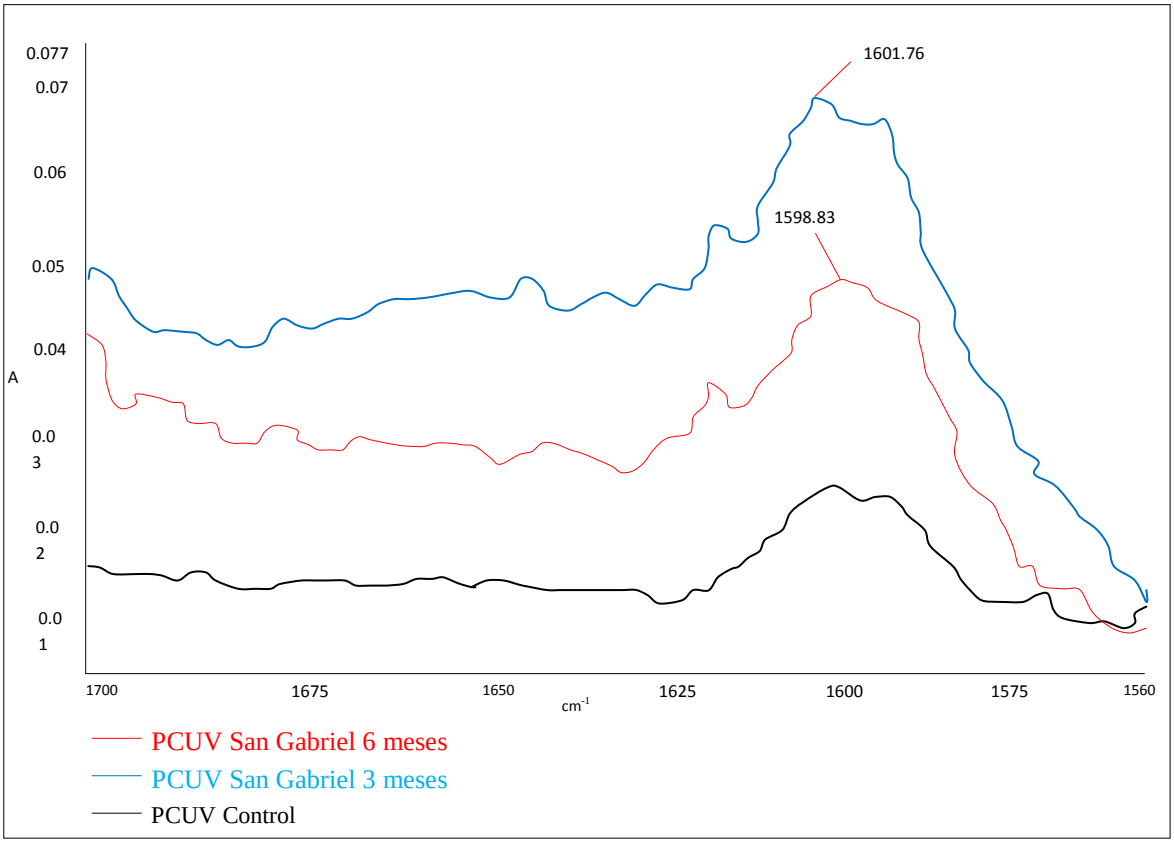


Figura 3.12. Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

La variación en la intensidad de las bandas cercanas a 1 600 cm^{-1} es similar a la encontrada en los estudios de degradación artificial de PC hechos por Diepens, que se muestran en las Figuras 1.30 y 1.31 (Diepens, 2009).

3.2.4.2. Estación El Camal

En la Figura 3.13 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV, antes de la degradación y degradado por 3 y 6 meses en la estación El Camal.

El espectro del PC con protección UV de la Figura 3.13 no presenta una señal de absorción a 2 300 cm^{-1} a diferencia de la encontrada en la Figura 3.7 para el PCUV degradado en la estación San Gabriel. Este comportamiento puede deberse a que las aminas impedidas esteáricamente no han migrado lo suficiente

hacia la superficie de la muestra para su detección en el espectro infrarrojo, por la presencia de menores valores de radiación solar en esta locación como de aprecia en la Figura 2.14.

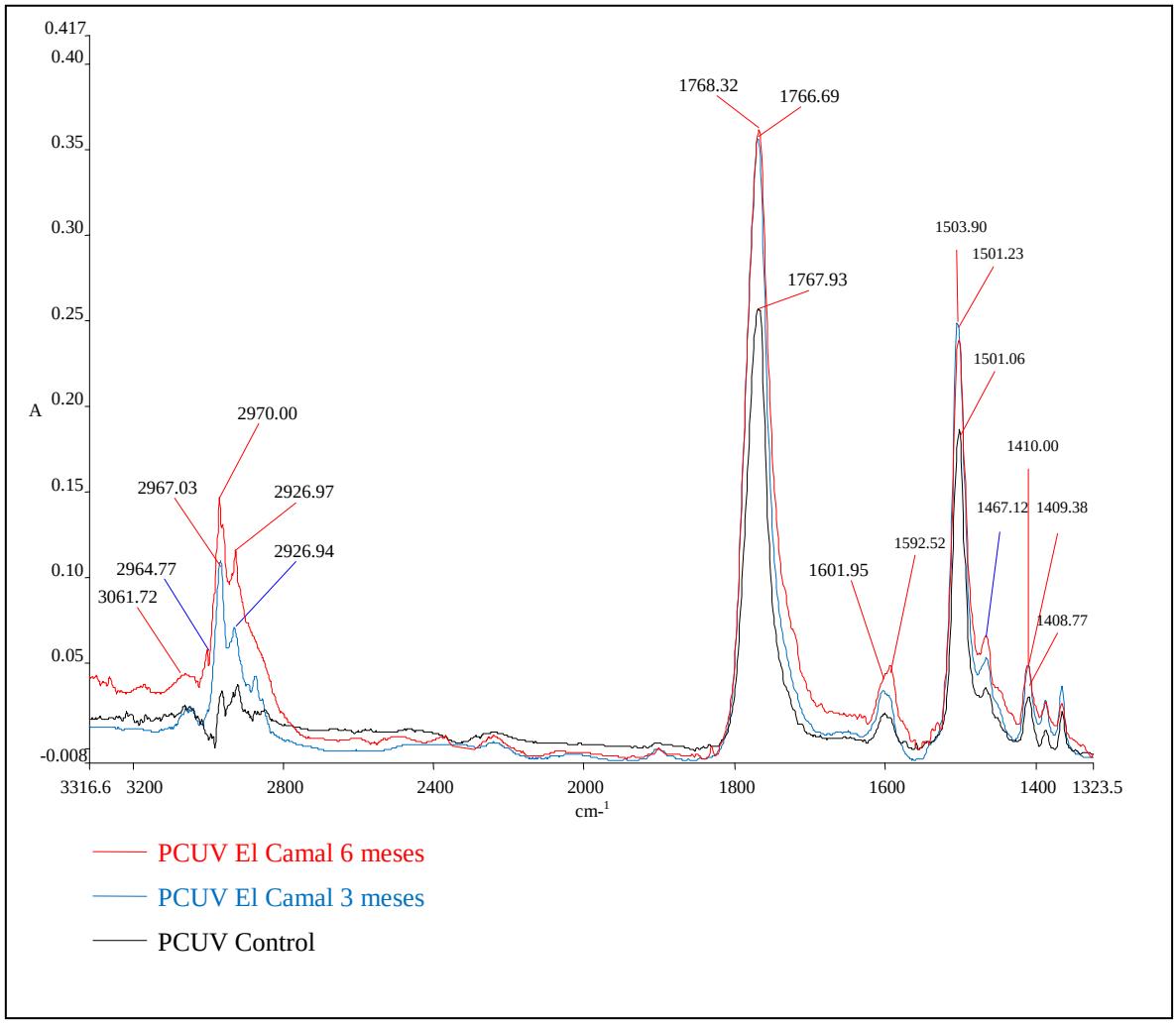


Figura 3.13. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

La Figura 3.14 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.13, ampliado entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de los picos en la región próxima a 2 965 cm^{-1} con el transcurso del tiempo de exposición, debido a la vibración de los grupos hidroxilo que forman la dihidroxifenona, posiblemente como producto de las reacciones fotolíticas en el material degradado y que son las responsables de la coloración amarilla del polímero. Esto concuerda con lo reportado en las Tablas 3.3 y 3.6, donde se observa a los

especímenes envejecidos en El Camal con un leve color amarillo. La presencia de bandas en esta zona del espectro se asemeja a la reportada en los ensayos de espectroscopía para el PCUV expuesto en la estación San Gabriel.

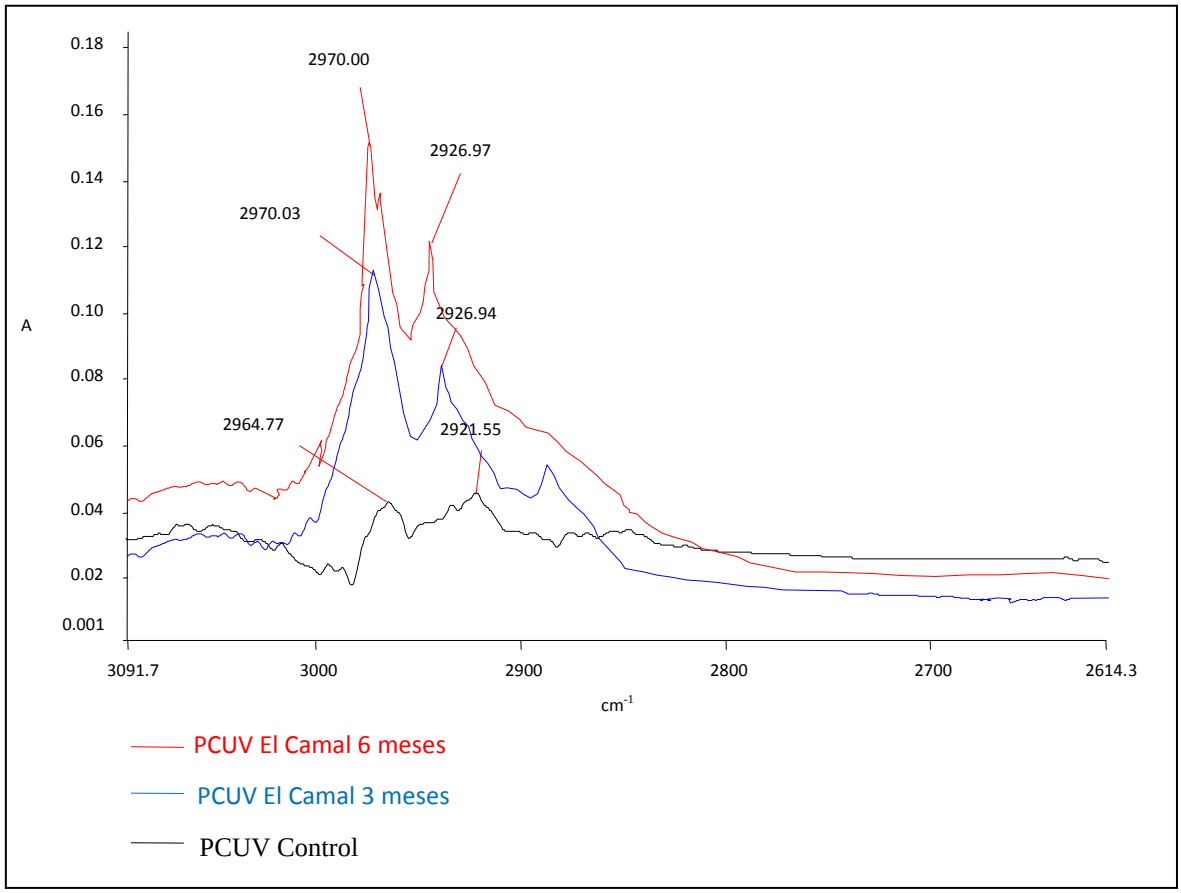


Figura 3.14. Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

Los picos resultantes en la zona entre 3 000 y 2 600 cm^{-1} pueden deberse también a la presencia de un remanente de humedad en la muestra. El crecimiento de las bandas espectrales en esta región, concuerda con el descrito en la literatura referente a la degradación del BPA-PC (Diepens, 2009 y Weibin *et al.*, 2009).

La estación El Camal se caracterizó por tener una humedad relativa de hasta el 70%, mayor a la reportada en la estación San Gabriel, que llegó a un valor máximo de 50% en el período de exposición atmosférica, como se muestra en la

Figura 2.13, sin embargo, los picos espectrales para la estación San Gabriel en la región próxima a 2 917 cm^{-1} son más intensos, lo que permite inferir que los cambios en esta región son producto de los parámetros atmosféricos en general. Es decir, la dificultad de aislar cada uno de los parámetros atmosféricos influyentes en la degradación del policarbonato, no permiten definir la acción específica en los grupos hidroxilo presentes en la región mostrada en la Figura 3.14.

El cambio en la intensidad en estas bandas espectrales coincide con el encontrado en trabajos experimentales de Weibin *et al*., en los que luego de 26 días de degradación del policarbonato en cámara de envejecimiento artificial, existen un incremento en la intensidad de la banda espectral del grupo hidroxilo (Weibin *et al.*, 2009). La Figura 3.15 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.13, ampliado entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 763 cm^{-1} en función de tiempo de exposición en la estación El Camal.

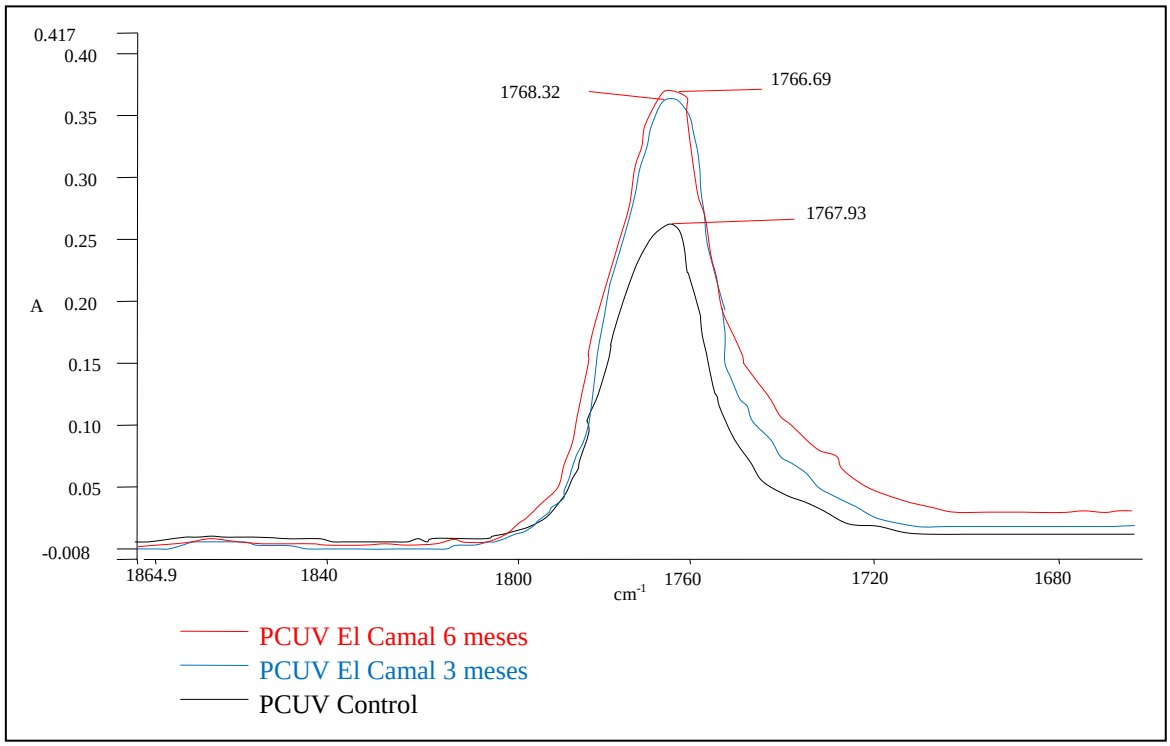


Figura 3.15. Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

El cambio de intensidad de la banda espectral que se presenta en la Figura 3.15 se debe a la vibración del grupo carbonilo resultado de la foto-oxidación. Los espectros en esta zona carecen de un “hombro”, a diferencia del analizado para la estación San Gabriel en la Figura 3.9 y son similares a los encontrados en estudios bibliográficos, como el escrito por Diepens, en el que como producto anterior a la formación de un “hombro” espectral se identifica el crecimiento en intensidad de la banda conforme aumenta el tiempo de degradación en una cámara de envejecimiento de arco de xenón hasta las 416 h de exposición (Diepens, 2009).

Existe la posibilidad de que la carencia del “hombro” espectral en los espectros de PC degradado en El Camal, esté relacionada con la menor cantidad de energía solar que llegó hacia las probetas en esta estación, como lo muestra la Figura 2.14, en la que se observa que la energía solar promedio alcanzada durante el tiempo de exposición en la estación San Gabriel es 250 W/m^2 y 200 W/m^2 en El Camal. El incremento de la intensidad de la banda que se observa en la Figura 3.15, coincide con ensayos a la intemperie realizados en Francia, en los que se reportan un aumento de la señal correspondiente a 1 713 cm^{-1}. Este resultado se muestra en la Figura 1.32 (Diepens, 2009).

La Figura 3.16 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.13, ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1} y se presenta un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a la los anillos aromáticos que forman la dihidroxifenona a 1 600 cm^{-1} con el pasar del tiempo de degradación. Esta tendencia creciente difiere de la errática que se muestra en la Figura 3.12 relativa a la estación San Gabriel, probablemente debido que en esta última locación los niveles de energía solar y material particulado son superiores, como se expuso en las Figuras 2.14 y 2.15. Los altos niveles de radiación UV, combinados con contaminantes ambientales sólidos, pueden ser los responsables de la creación de puntos calientes en el material que ayudan a la iniciación de las reacciones fotolíticas y por tanto, a la formación de sus productos característicos del amarillamiento del espécimen.

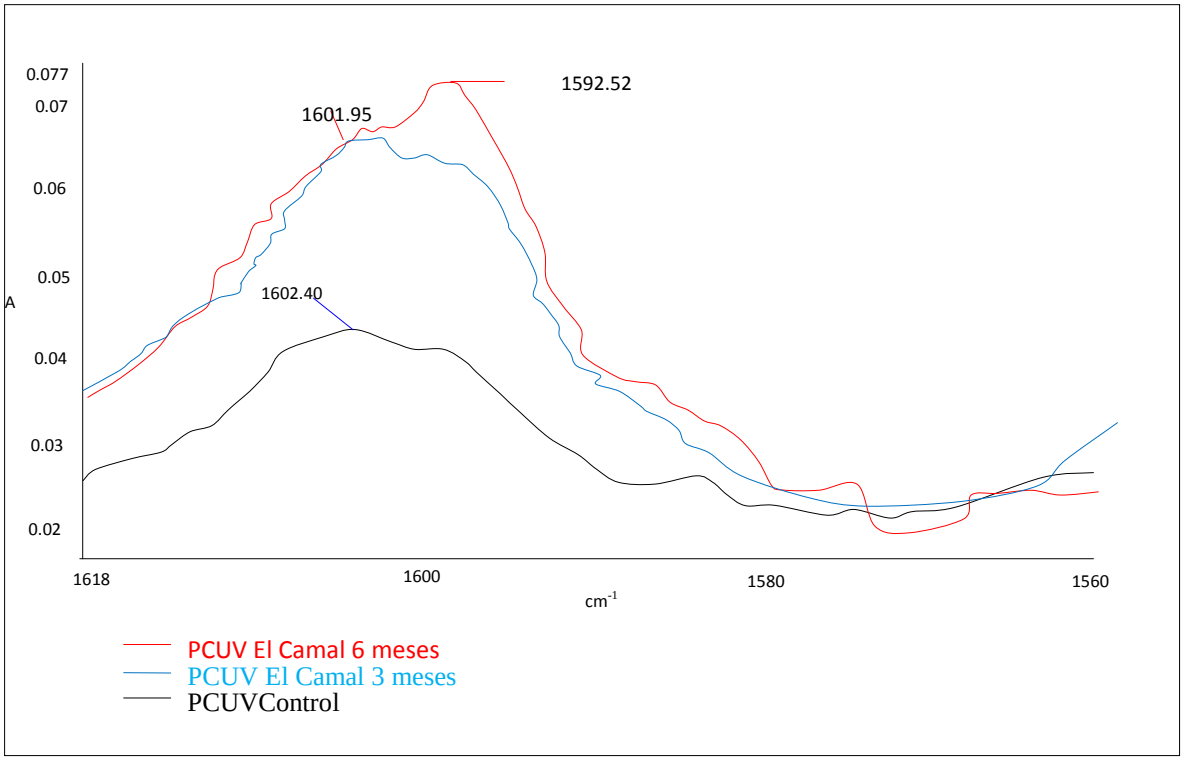


Figura 3.16. Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

La tendencia creciente en la intensidad de los picos cercanos a 1 600 cm^{-1} es semejante a la que muestra la publicación de los estudios de degradación artificial de PC hechos por Diepens, que se observan en la Figura 1.31 (Diepens, 2009).

3.2.4.3. Estación Valle de los Chillos

La Figura 3.17 presenta los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV sin degradación y degradados por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos. Se observa una señal a 2 330 cm^{-1} para el espécimen envejecido por tres meses, la que se atribuye a la presencia de aminas (Universidad de Oviedo, 2010).

Este fenómeno, similar al mostrado en los espectros del PCUV degradados en la estación San Gabriel y no reportado en material bibliográfico relativo a la degradación de policarbonato en general, se puede atribuir a la migración de las aminas que forman la protección UV hacia la superficie del material.

La estación San Gabriel y Valle de los Chillos se caracterizaron por tener mayores valores de radiación ultravioleta promedio durante el tiempo de exposición de las probetas al ambiente en comparación con la estación El Camal, se infiere por tanto que los altos valores de radiación UV son los causantes de la migración de las aminas impedidas esteáricamente a la superficie del espécimen.

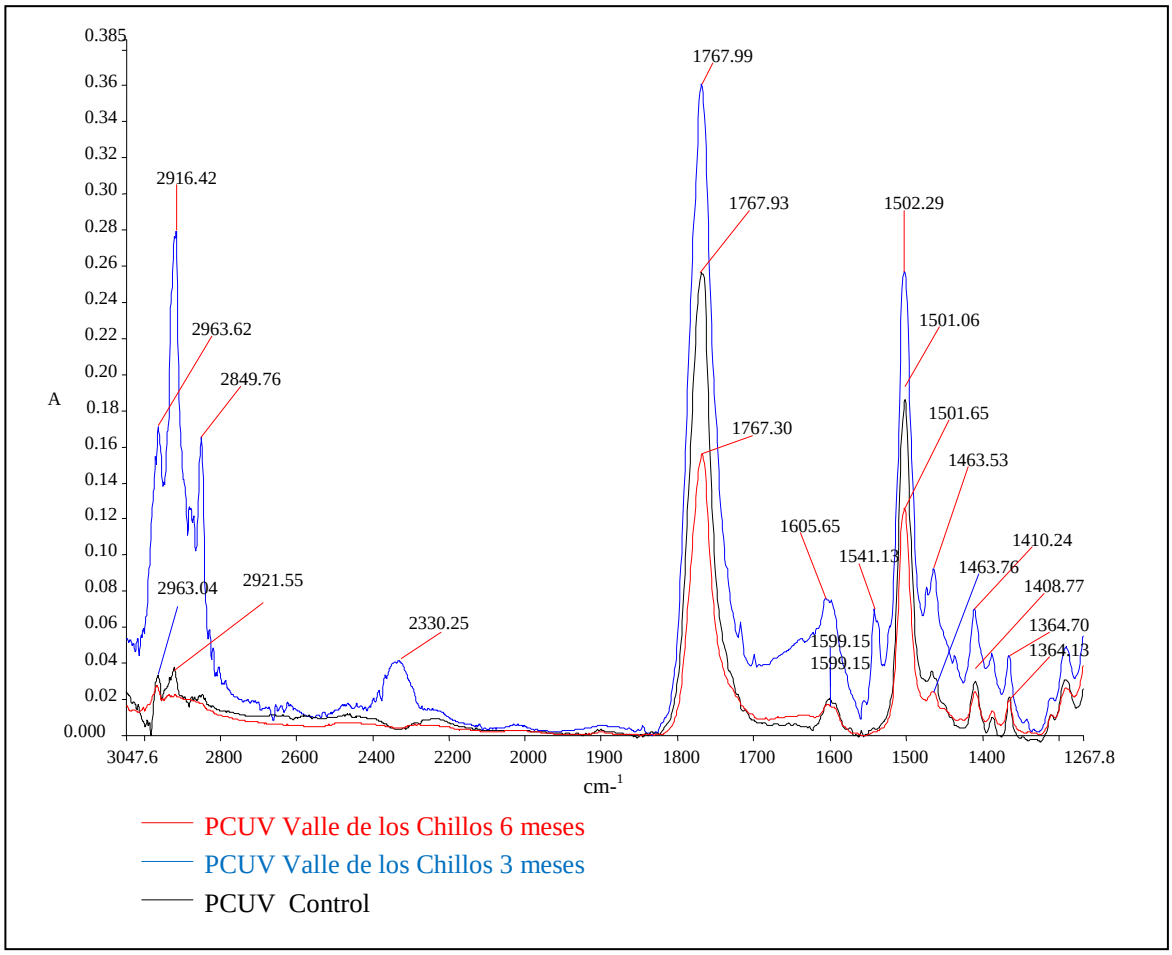


Figura 3.17. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

La Figura 3.18 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.17 entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se muestra un incremento en la intensidad de los picos en la región próxima a 2 965 cm^{-1} en los primeros tres meses de exposición, los mismos que disminuyeron su intensidad a los seis meses de exposición atmosférica en la estación Valle de los Chillos.

El incremento y desaparición en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda se debe a la vibración y reacción de los grupos hidroxilo por la formación de dihidroxibenzofenona en el material degradado, responsables del amarillamiento del polímero. Esto coincide con lo reportado a partir de las tablas 3.3 y 3.6, que permiten observar el amarillamiento del policarbonato envejecido en la estación Valle de los Chillos. Los picos resultantes es esta zona pueden deberse además a la presencia de humedad en la muestra.

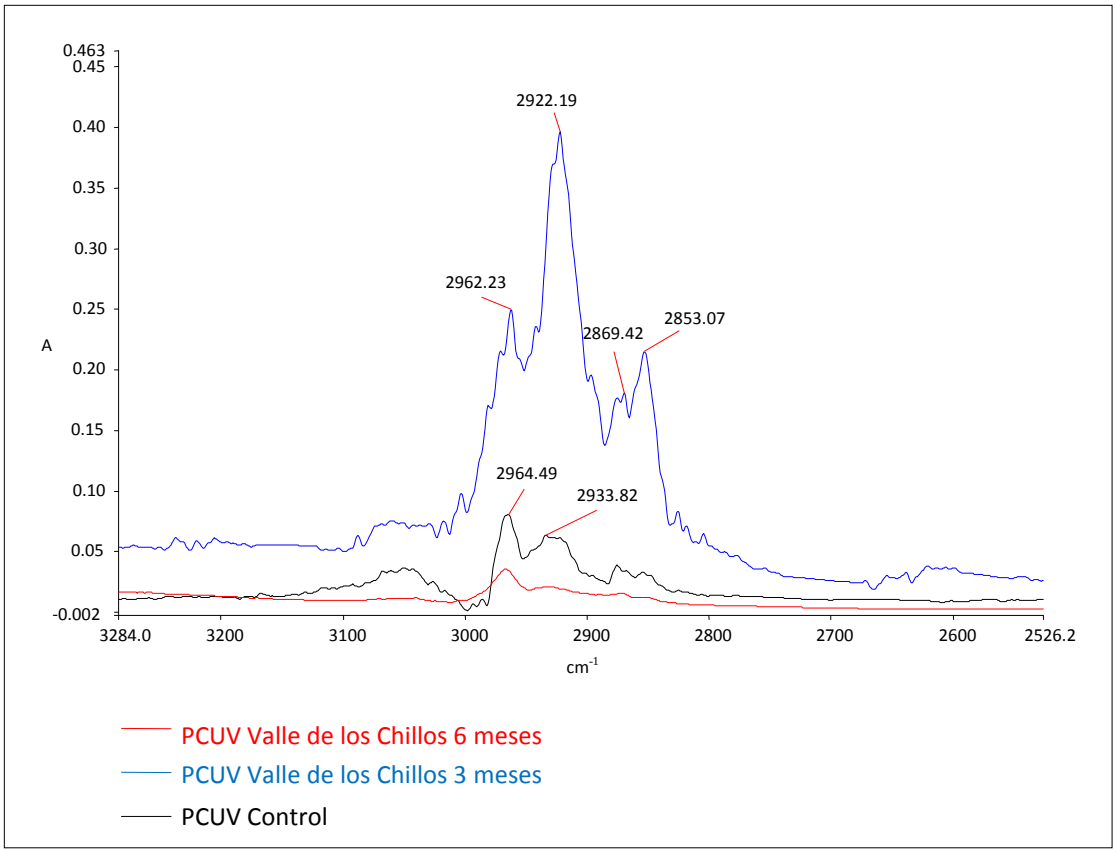


Figura 3.18. Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

El cambio en la intensidad en la banda espectral conseguida hasta los tres meses de exposición en la zona de los hidroxilos, coincide con el encontrado en trabajos experimentales y reportado en bibliografía, en donde se describen este tipo de oscilaciones luego de la degradación en una cámara hidrotérmica de envejecimiento artificial (Weibin *et al.*, 2009). El comportamiento observado en la

banda próxima a 2 965 cm^{-1} hasta los 3 meses de exposición, es similar al presentado en las estaciones San Gabriel y El Camal.

La Figura 3.19 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.17 ampliada entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 763 cm^{-1} en los primeros tres meses de exposición, y disminución de la señal en comparación con la del material no degradado, a los 6 meses de exposición en la estación Valle de los Chillos. Este comportamiento, no semejante al mostrado por el policarbonato en las otras estaciones ni en resultados bibliográficos, se presume es consecuencia de una interferencia en la corrida del espectro causada por el lente del espectrofotómetro y además, por el daño que pudieron ocasionar a la muestra otras sustancias analizadas en el laboratorio en el momento de realizadas las corridas espectrofotométricas.

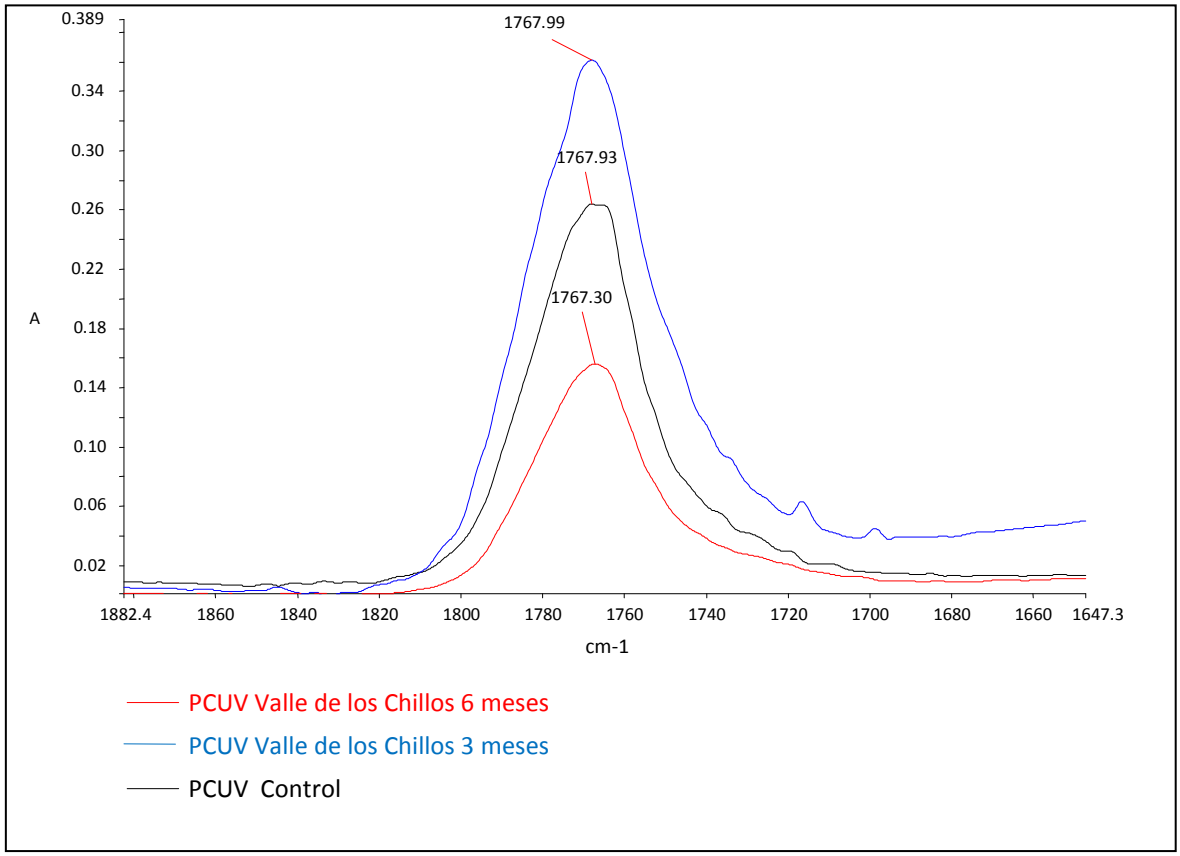


Figura 3.19. Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

La Figura 3.20 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.17, ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1}, donde se observó un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a la los anillos aromáticos de la dihidroxifenona a 1 600 cm^{-1} en los primeros tres meses de exposición, y una reducción de este mismo pico a los seis meses, llegando a una intensidad menor a la inicial.

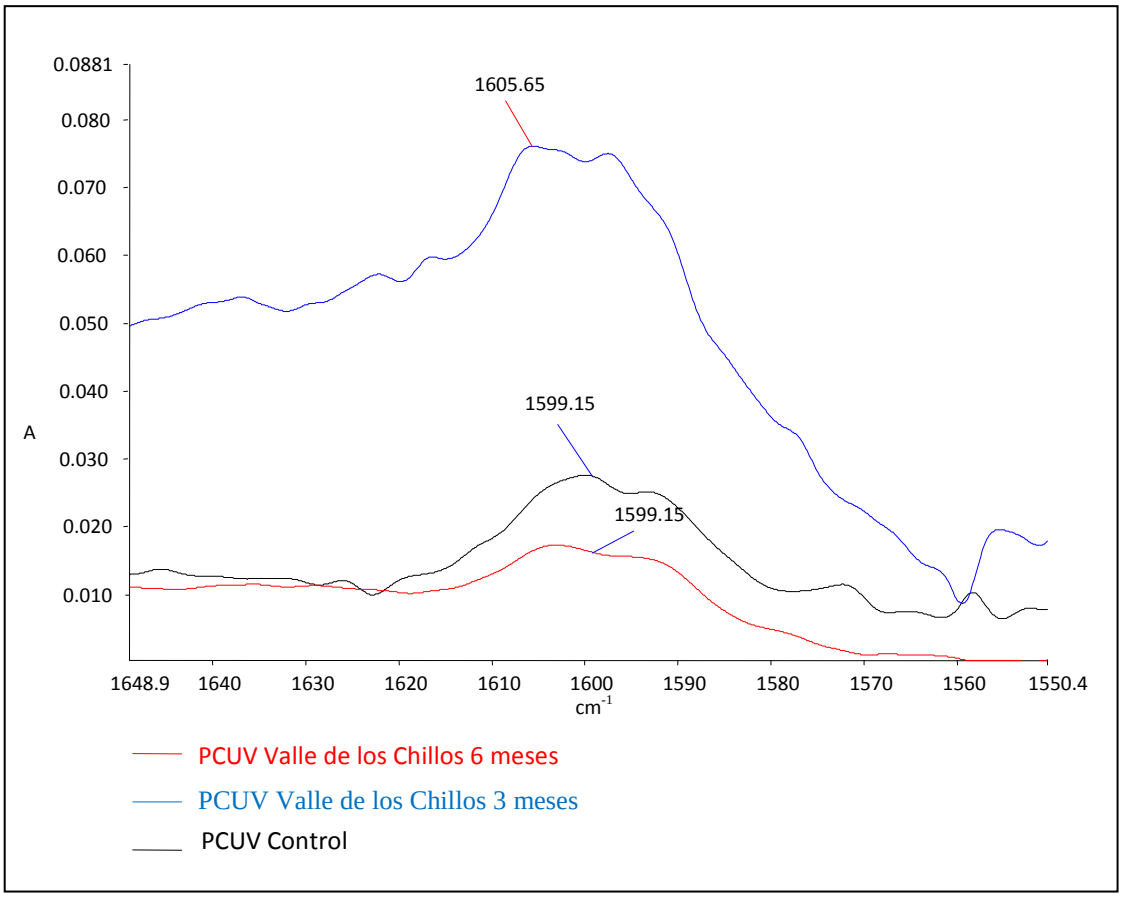


Figura 3.20. Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

Los espectros de las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 mostraron una tendencia creciente pasados los tres meses de degradación y decreciente, transcurridos los 6 meses; este comportamiento no se asemeja al mostrado por el policarbonato en las otras estaciones ni al descrito en recursos bibliográficos, y puede deberse a una interferencia en la lectura del espécimen degradado por 6 meses, debida a partículas en el cristal del espectrómetro, o al daño que pudo haber sufrido el

espécimen al estar en contacto con otras sustancias analizadas paralelamente en el laboratorio.

3.2.4.4. Comparación de los espectros infrarrojos entre estaciones atmosféricas

Con el fin de comparar los espectros infrarrojos obtenidos del material envejecido en las diferentes estaciones atmosféricas, se considera el incremento en la señal y consecuente formación de un “hombro” espectral en la región del carbonilo, como principal criterio que define la degradación del policarbonato por las razones citadas a continuación:

- Los datos experimentales correspondientes a trabajos realizados por Diepens y Gijsman y que se muestran en las Figuras 1.30, 1.31, 1.32; en los que se aprecia el incremento de la intensidad de la banda del grupo carbonilo en ensayos de espectroscopía de IR de especímenes expuestos a degradación artificial y a la intemperie (Diepens, 2009; Diepens y Gijsman, 2009).
- Las menciones de autores como Chow, Rabek, Diepens, Blaga, Feldman, Davis y Sims, que describen en sus textos la identificación del cambio en el grupo carbonilo al someter al policarbonato a degradación natural y artificial (Chow, 1991; Rabek, 1995; Diepens, 2009; Blaga, 1980; Feldman, 2001; Davis y Sims, 1986).
- Las probetas expuestas a la intemperie y en la cámara de degradación artificial son susceptibles a conservar un remanente de humedad (Weibin *et al.*, 2009), que puede errar la identificación de la formación de fenilsalicilato y dihidroxifenona en las bandas de la zona cercana a 3 000 cm^{-1}.
- Los cambios que se reportan en la zona del carbonilo al degradarse el policarbonato, se identifican con mayor facilidad, los picos son distinguibles y claros, por lo que además de identificarlos, se los puede cuantificar.

En la Figura 3.21 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV sin exposición y degradados por 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos. Los resultados mostraron que, sin tomar en cuenta al espectro del PCUV para la estación Valle de los

Chillos (posiblemente erróneo como se explicó anteriormente debido al contacto que tuvo la muestra y el cristal con otras sustancias analizadas en el laboratorio), el material que más se degradó fue el expuesto en la estación San Gabriel debido a la formación del “hombro” espectral en la región característica del carbonilo. Este resultado puede deberse a la mayor exposición a los agentes ambientales que sufre el material en este lugar, especialmente a la radiación ultravioleta como se observa en la Figura 2.14 y al material particulado, en la Figura 2.15.

Los resultados expuestos en la Figura 3.21 confirman el aumento de coloración amarilla más pronunciada en la estación en donde se degradó más el polímero, San Gabriel.

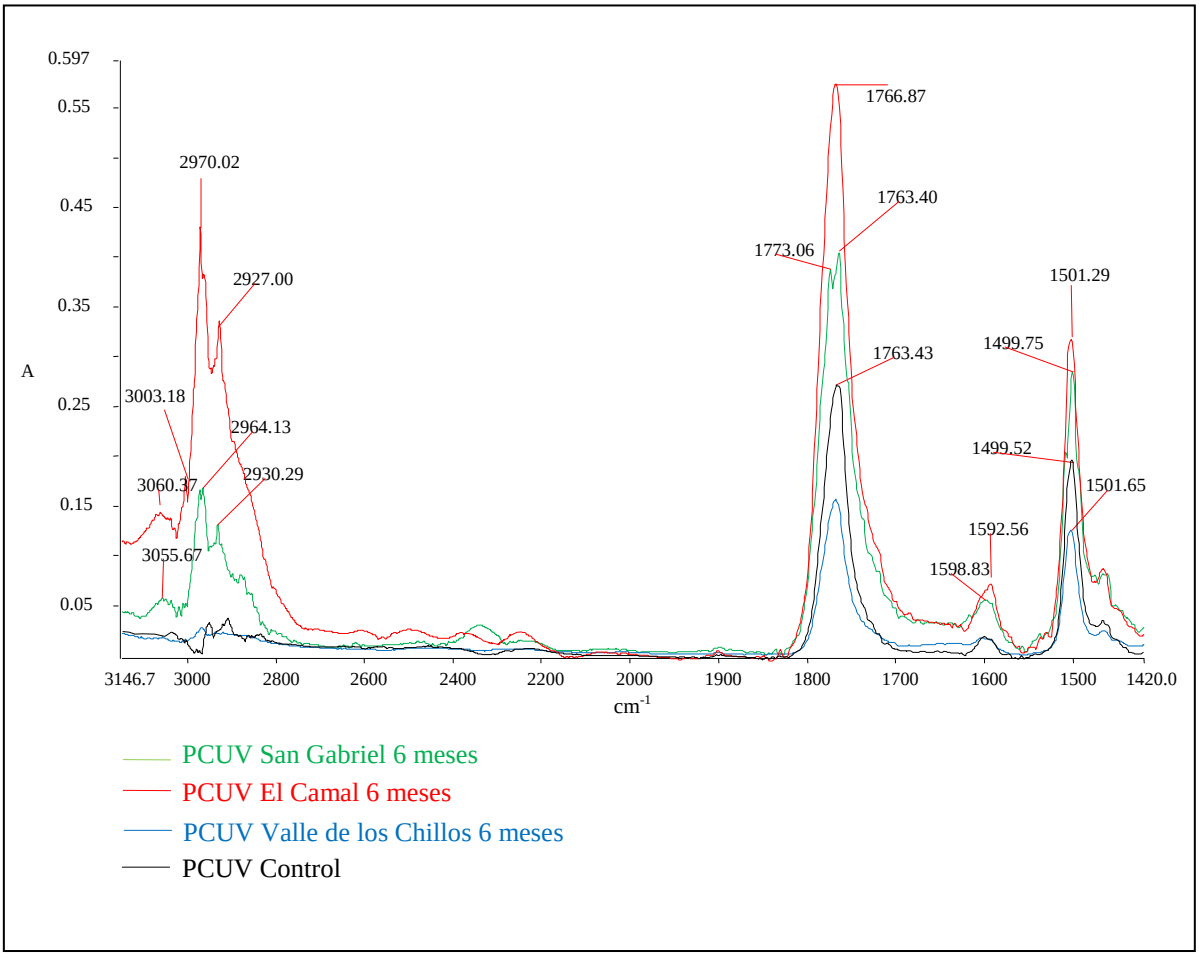


Figura 3.21. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones atmosféricas en Quito

3.2.5. ANÁLISIS DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA OBTENIDAS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Figura 3.22 se presentan las temperaturas de transición vítrea calculadas de los termogramas, obtenidos de la calorimetría diferencial de barrido, para el policarbonato con protección ultravioleta sin degradación, y degradado por tres y seis meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos. Los termogramas obtenidos se muestran en el Anexo IV.

Como se expone en la figura 3.22, existe una tendencia creciente para la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación del policarbonato en las estaciones atmosféricas de Quito, lo que indica la creciente rigidez de la capa superficial del polímero al incrementar su exposición al intemperismo. Estos resultados son similares a los encontrados por Weibin en su investigación, en la que la Tg va desde 143 a 147 ºC luego de la degradación hidrotérmica en cámara de envejecimiento artificial por 26 días (Weibin *et al*., 2009).

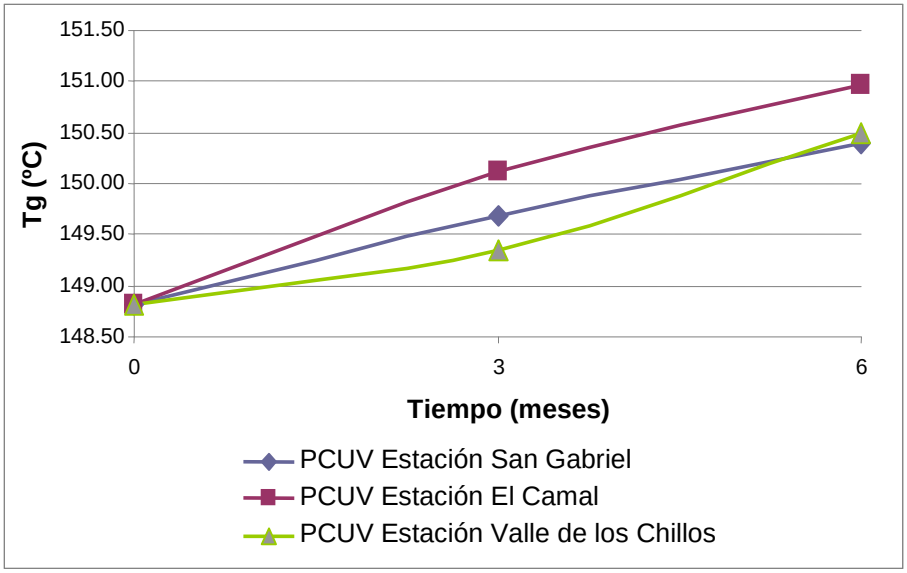


Figura 3.22. Temperaturas de transición vítrea de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

La diferencia en las Tg que se obtuvieron para el policarbonato expuesto en las estaciones atmosféricas en función del tiempo, no es mayor a 2 ºC, por lo que no es preciso señalar, por este ensayo, en que estación se ha degradado más el

polímero, sin embargo, fue clara la tendencia a aumentar la fragilidad de la superficie del material al ser degradado.

El aumento de la fragilidad del PCUV coincide con reportes bibliográficos de ensayos mecánicos como el presentado por Davis y Sims en la Figura 1.17, en la que se observa la reducción de la elongación y de la resistencia a la tensión en ensayos de tracción a medida que trascurre el tiempo de degradación del policarbonato. El policarbonato, al no poder alcanzar la deformación que logra antes de la exposición degradativa, pierde su ductibilidad, volviéndose frágil (Davis y Sims, 1986).

Otros reportes experimentales realizados a partir del intemperismo del material en Ottawa también reportan la fragilidad alcanzada por el polímero después de la degradación por 2 años determinada mediante ensayos de tensión (Blaga y Yamasaki, 1986).

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTO A ENSAYOS DE LABORATORIO

3.3.1. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DUROMETRÍA SHORE D

En la Figura 3.23 se observan los resultados de las indentaciones promedio y su desviación estándar para el policarbonato con protección UV en función del tiempo degradado en la cámara de arco de xenón. Las mediciones de dureza y su desviación estándar se calcularon y se detallan en el Anexo V. El Anexo I presenta un ejemplo de cálculo de la desviación estándar de los datos de durometría.

En la Figura 3.24 se presentan los resultados de la fuerza de indentación promedio y su desviación estándar en el policarbonato con protección UV en función del tiempo degradado en la cámara de arco de xenón, los que se

obtuvieron a partir de los resultados de las indentaciones promedio de la Figura 3.23. El Anexo II muestra un ejemplo de cálculo de la fuerza de indentación promedio.

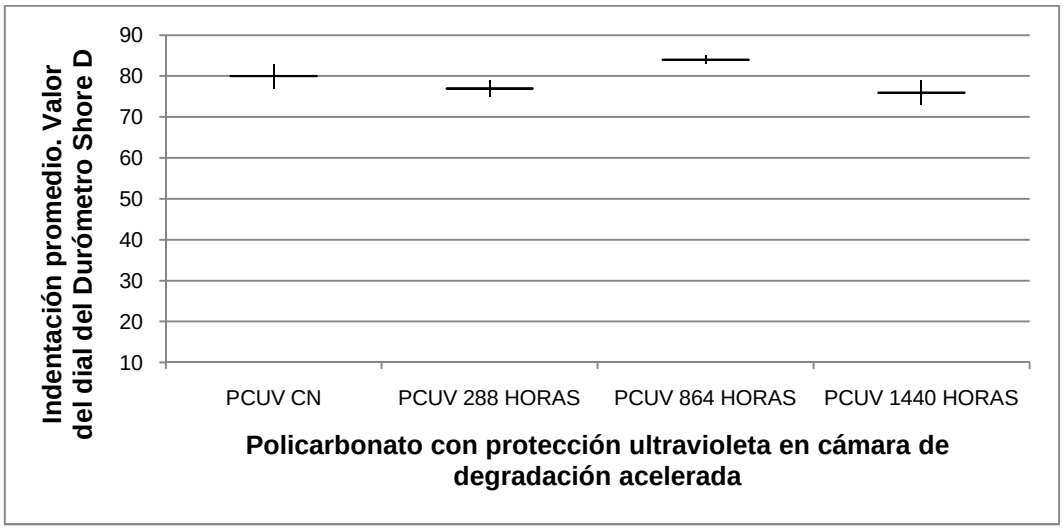


Figura 3.23. Indentaciones promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

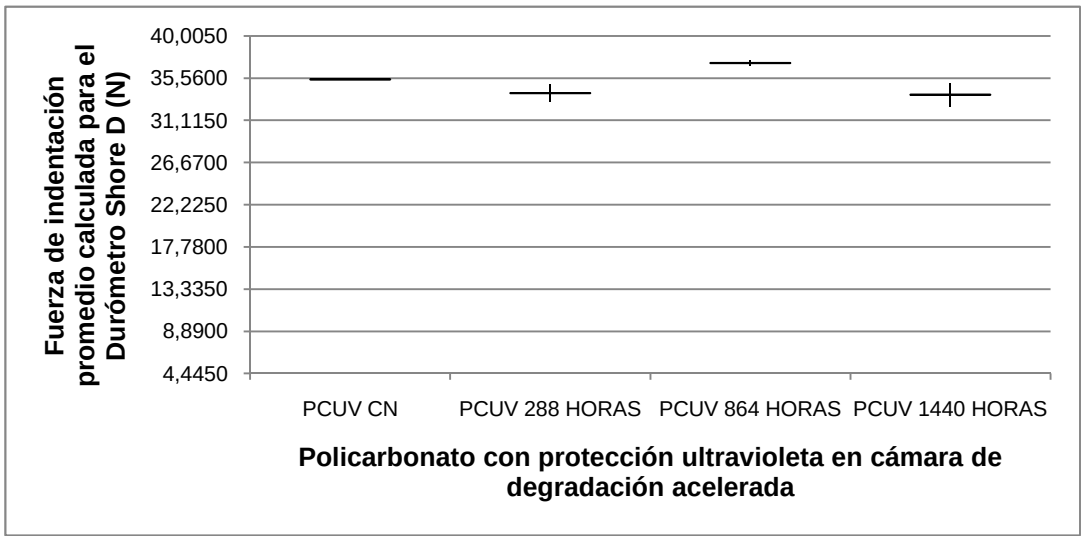


Figura 3.24. Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

En las Figuras 3.23 y 3.24, se observó una oscilación poco representativa en los resultados de la indentación y la fuerza de indentación. Los resultados durométricos obtenidos en las probetas degradadas en la cámara de arco de

xenón, son semejantes a los que se consiguieron en las estaciones atmosféricas; sin embargo, la cercanía de los datos no permitió predecir si el material se degradó más en una estación específica o en la cámara de arco de xenón.

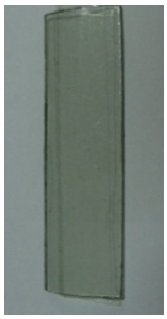
3.3.2. ANÁLISIS FOTOGRÁFICO

En la Tabla 3.9 se presentan las fotografías de las probetas de policarbonato con protección UV sin exposición y expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón, las cuales permiten observar que el material polimérico adquiere una leve coloración amarilla con el paso del tiempo de exposición.

El amarillamiento es menor al que presenta el material expuesto en las estaciones atmosféricas debido a la ausencia de contaminantes y de material particulado en la cámara de degradación artificial, y se confirma por las microfotografías y los análisis de espectroscopía infrarroja presentados más adelante.

Estos resultados coinciden con la pérdida de brillo y la presencia de amarillamiento reportados luego del envejecimiento en una cámara de arco de xenón y a la intemperie en Kentucky, respectivamente (Rabek, 1995; Massey, 2007).

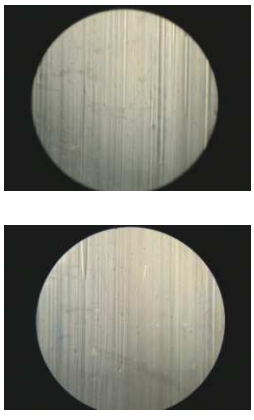
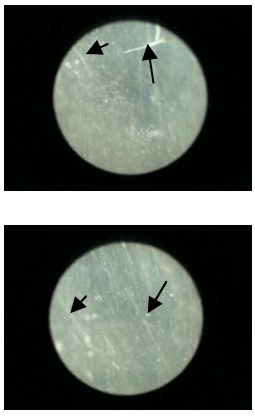
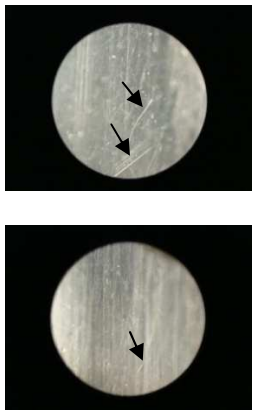
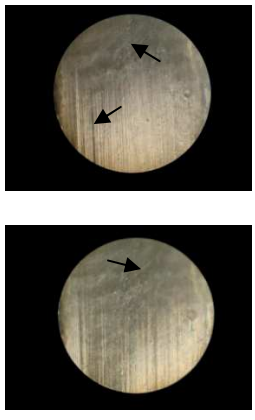
Tabla 3.9. Apariencia física de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradadas en la cámara de arco de xenón

Sin exposición	288 h	864 h	1 440 h
			

3.3.3. ANÁLISIS MICROFOTOGRÁFICO

En la Tabla 3.10 se observan las microfotografías de las probetas de policarbonato con protección UV sin exposición y expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón. Las probetas presentan un leve amarillamiento con el paso de las h de exposición, similar al encontrado en los resultados de microscopía para los especímenes expuestos en las estaciones atmosféricas en Quito. Sin embargo, el color amarillo no es tan intenso como el mostrado en los ensayos a la intemperie, posiblemente debido a la ausencia de contaminantes que provoca la formación de radicales y por ende de dihidroxifenona y, además, provocan abrasión. Las fisuras superficiales fueron escasas en comparación de las conseguidas en las estaciones atmosféricas posiblemente como consecuencia de la ausencia de contaminantes atmosféricos

Tabla 3.10. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

Sin exposición	**288 h**	**864 h**	**1 440 h**
			

3.3.4. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Al igual que para los especímenes de PCUV expuestos a la intemperie, se advierten cambios en las regiones de los grupos hidroxilo, entre 3 000 y 3 500 cm^{-1} (Weibin *et al*., 2009 y Diepens, 2009), y en la de los grupos carbonilo, entre

1 650 y 1 850 cm^{-1} (Diepens, 2009). En la Figura 3.25 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV sin degradación y degradados por 288, 864 y 1440 h en la cámara de degradación artificial de arco de xenón. Los cambios en los espectros de IR de los especímenes envejecidos en la cámara de arco de xenón se produjeron en las mismas zonas que para los materiales degradados a la intemperie.

En la Figura 3.25 se observa que existe un cambio en la intensidad de la banda a aproximadamente a 2 300 cm^{-1}, probablemente debido a la presencia de las aminas impedidas que migran hacia la superficie luego de 1 440 h de exposición en la cámara de arco de xenón. Este fenómeno es semejante al encontrado en las estaciones atmosféricas San Gabriel y Valle de los Chillos. Existe la posibilidad de que uno de los mayores facilitadores de este fenómeno sea la luz incidente en el espécimen.

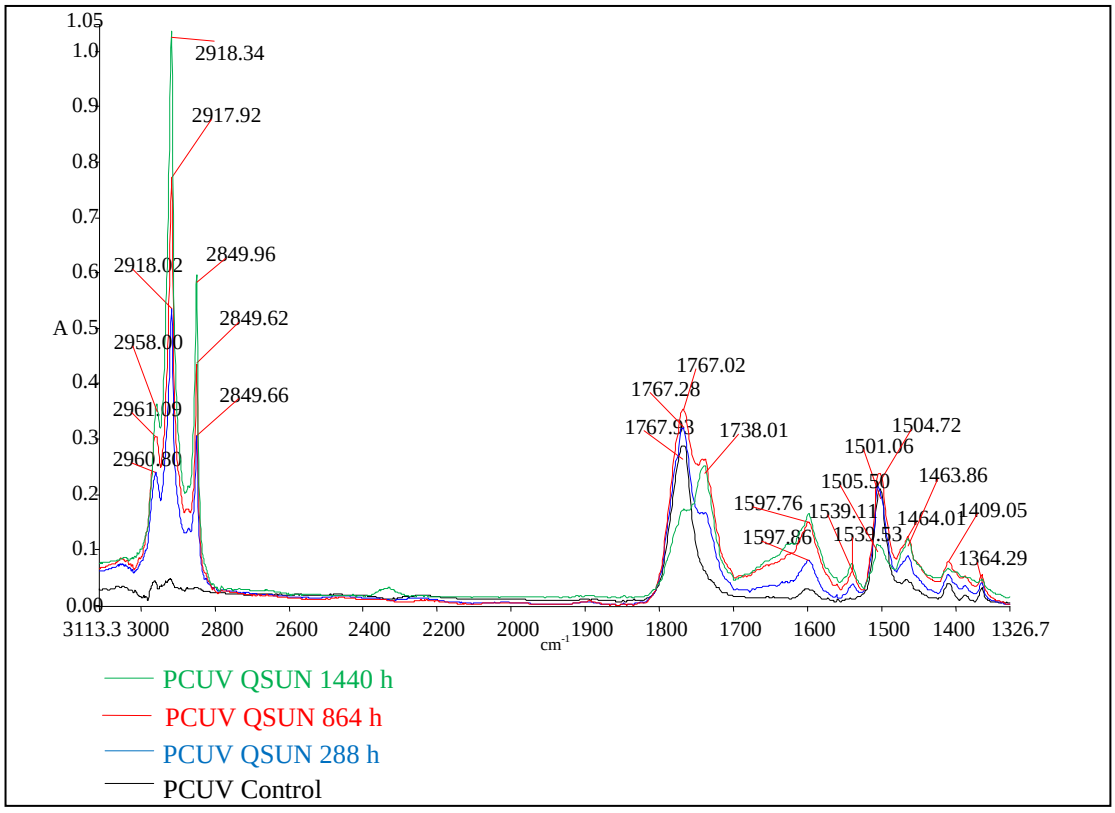


Figura 3.25. Espectros de absorbancia e la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

La Figura 3.26 revela el espectro infrarrojo de la Figura 3.25, ampliado entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se observó un incremento en la intensidad de los picos en la región próxima a 2 965 cm^{-1} con el paso de tiempo de degradación por la reacción de los grupos hidroxilo en el material degradado. Los picos resultantes en esta zona pueden deberse, además, a la presencia de un remanente de humedad en la muestra.

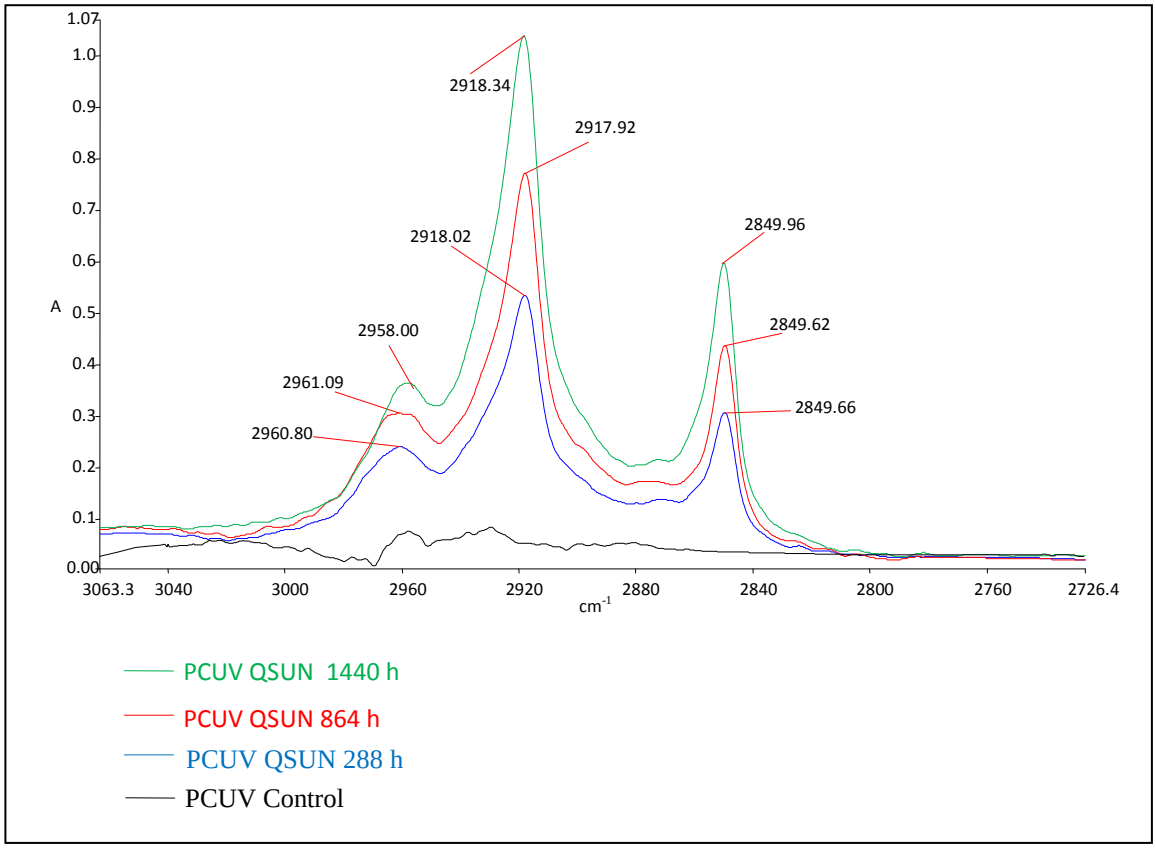


Figura 3.26. Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

El cambio en la intensidad en las bandas espectrales de la Figura 3.26 coincide con el encontrado en trabajos experimentales en los que, luego de 26 días de degradación hidrotérmica en cámara de envejecimiento artificial, existen variaciones en la intensidad de la banda espectral del grupo hidroxilo (Weibin *et al*., 2009); también se asemeja a las oscilaciones encontradas en este rango del espectro del material degradado en la estación El Camal. Sin embargo, difiere de los espectros obtenidos para los especímenes en las estaciones San Gabriel y

Valle de los Chillos ya que en la cámara QSUN, la tendencia se mantiene en constante crecimiento con el paso del tiempo de exposición. Posiblemente esto es debido a la ausencia de material contaminante y particulado que limita la formación de radicales para la formación de dihidroxifenona.

La Figura 3.27 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.25, ampliado entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}. Se observó el incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 763 cm^{-1} durante las primeras 864 h de exposición, y una disminución de la intensidad a la 1 440 h con la aparición de un "hombro" espectral creciente a partir de las 288 h de degradación artificial.

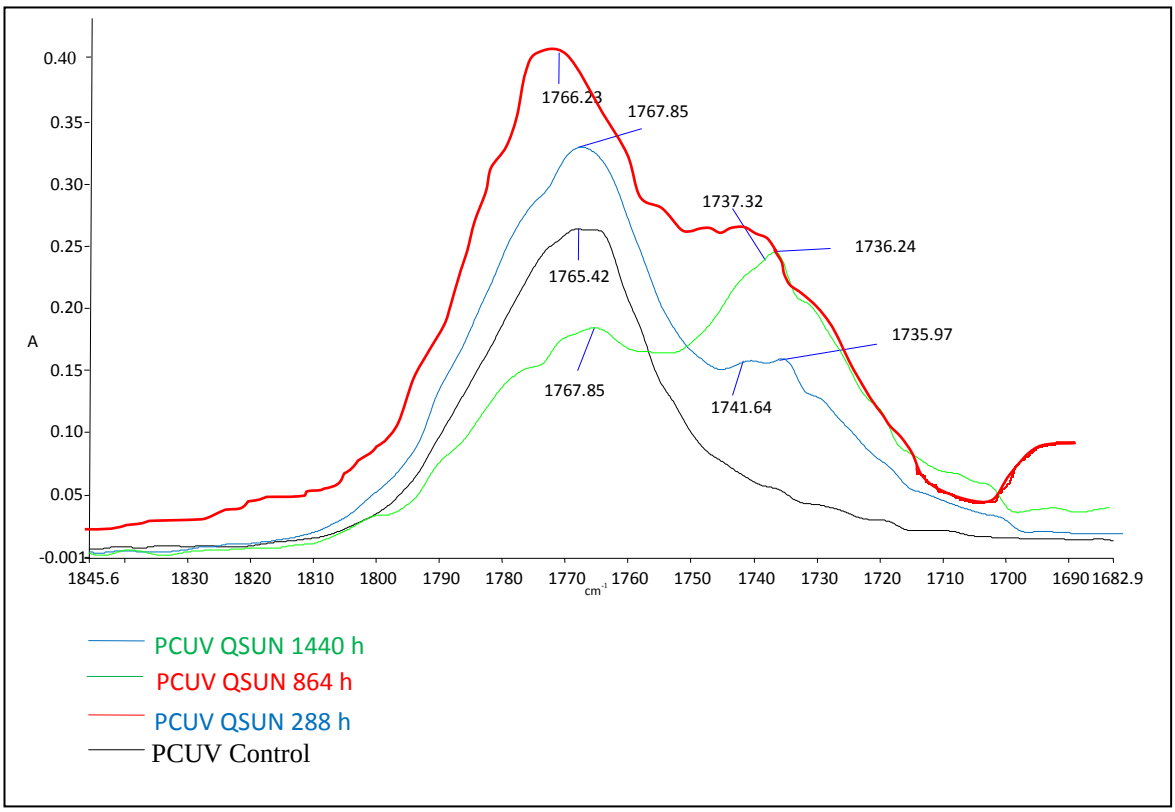


Figura 3.27. Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

El cambio de intensidad de la banda espectral que se presenta en la Figura 3.27 corresponde a la vibración del grupo carbonilo; y la aparición del "hombro" espectral, a la reacción de los anhídridos cíclicos del polímero. Estos dos

fenómenos son resultado de la foto-oxidación y son similares a los encontrados en estudios bibliográficos en los que como producto de la degradación atmosférica del policarbonato en una cámara de degradación artificial de arco de xenón, se forma un “hombro” espectral en la región del carbonilo después de 845 h de exposición (Diepens, 2009).

La formación del “hombro” espectral que se observa en la Figura 3.27 se relaciona con la aparición de los dos picos espectrales en la degradación del PCUV por 6 meses en la estación San Gabriel como se muestra en la Figura 3.9, ya que dicho fenómeno se puede atribuir al inicio de la separación de las dos bandas para la posterior formación del hombro.

Se cuantificó la intensidad de los hombros espectrales encontrados en la Figura 3.27. Las Figuras 3.28 y 3.29 muestran la altura de los picos a 1 768 cm^{-1} y 1 736 cm^{-1} respectivamente, en el policarbonato con protección UV expuesto por 288 h en la cámara de arco de xenón.

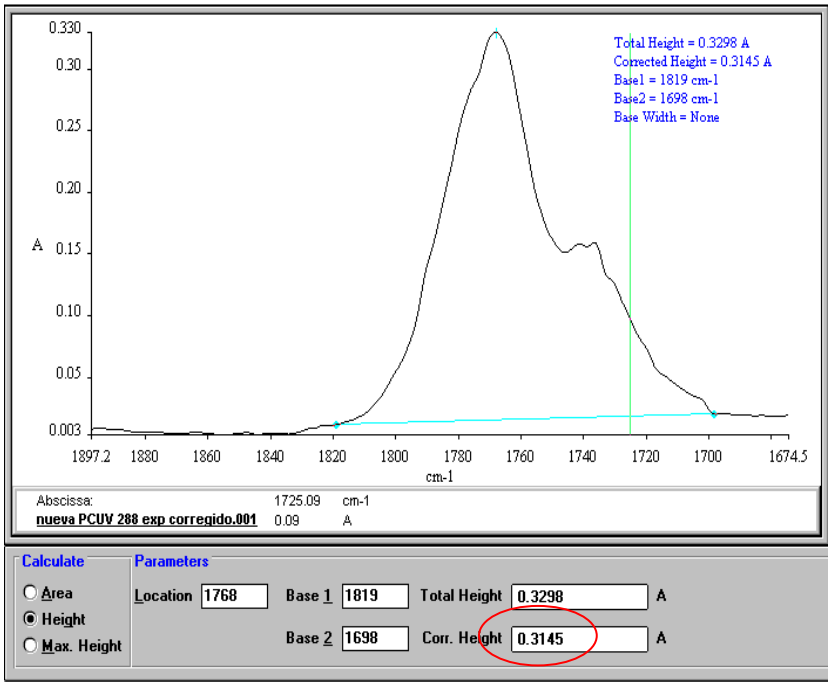


Figura 3.28. Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

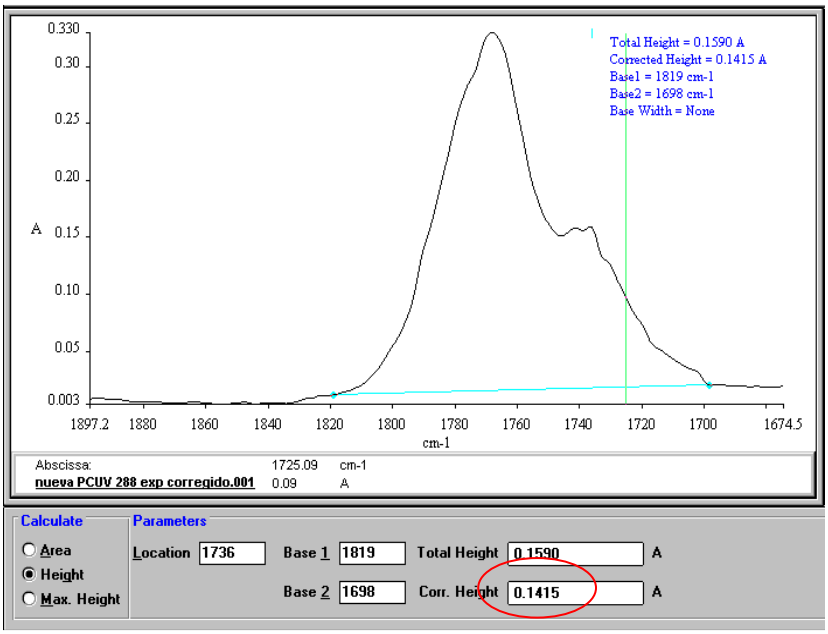


Figura 3.29. Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

Las Figuras 3.30 y 3.31 muestran las alturas del pico espectral a 1 768 cm^{-1} y 1 736 cm^{-1}, respectivamente en el policarbonato con protección UV expuesto por 864 h en la cámara de arco de xenón.

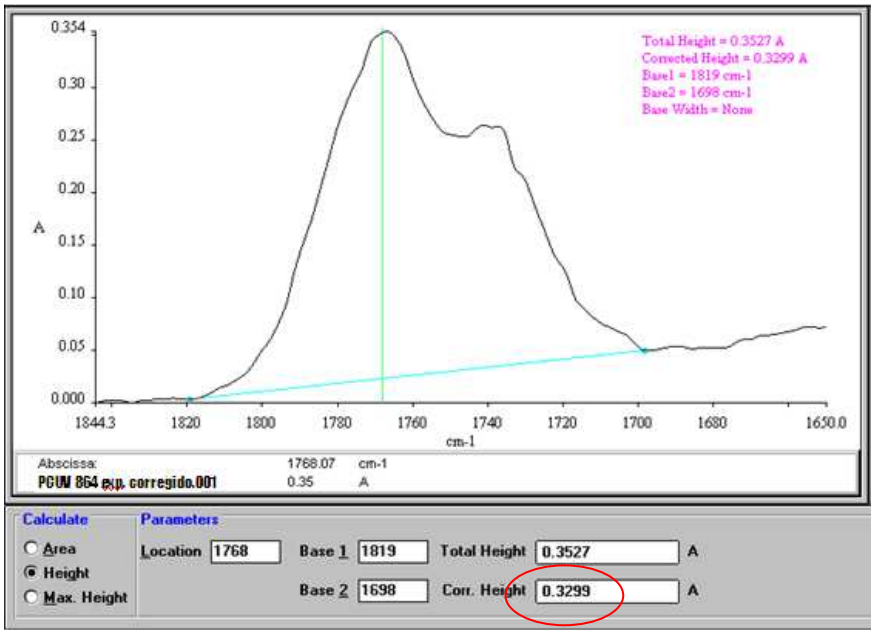


Figura 3.30. Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

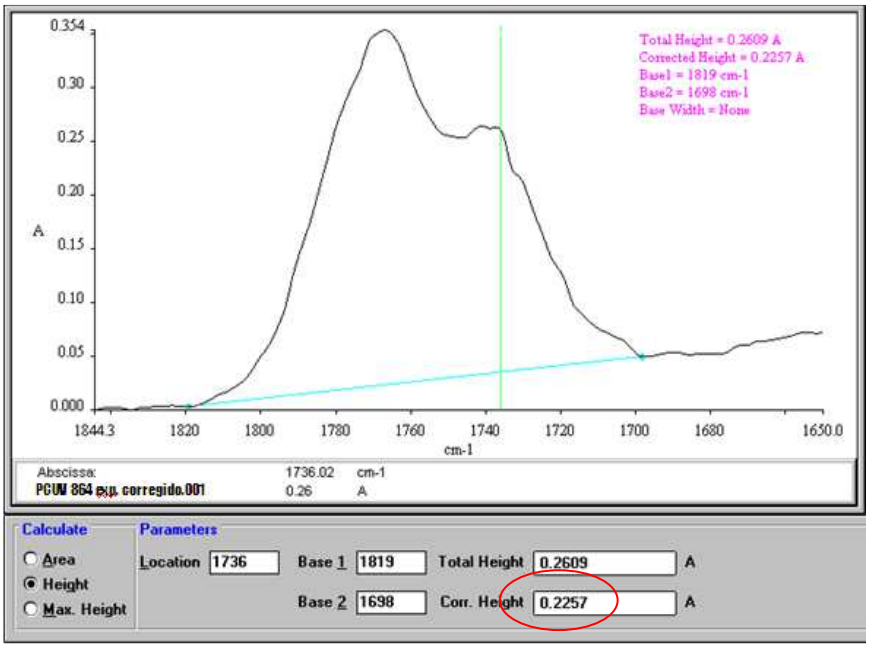


Figura 3.31. Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

Las Figuras 3.32 y 3.33 muestran la altura del pico espectral a 1 768 y 1 736 cm^{-1} respectivamente, en el policarbonato con protección UV expuesto por 1 440 h en la cámara de arco de xenón.

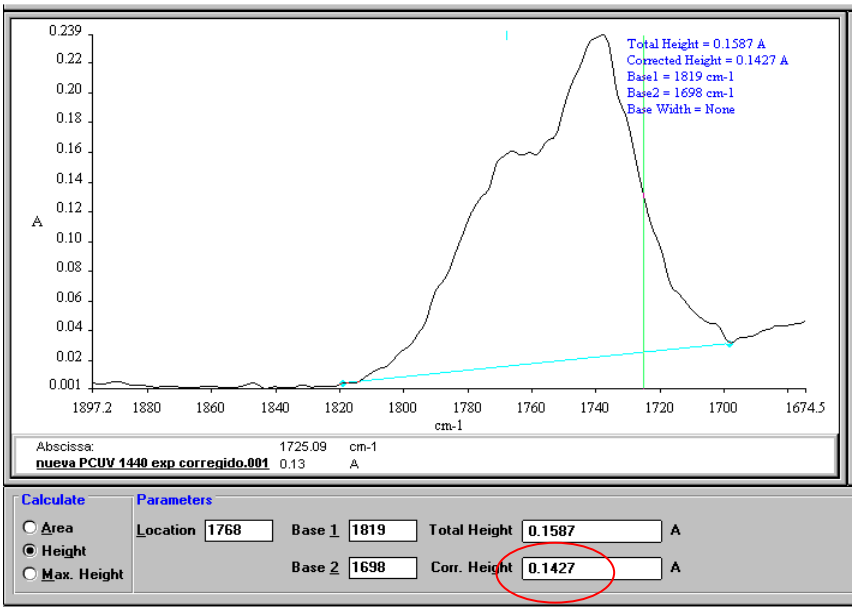


Figura 3.32. Altura del pico espectral a 1 768 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

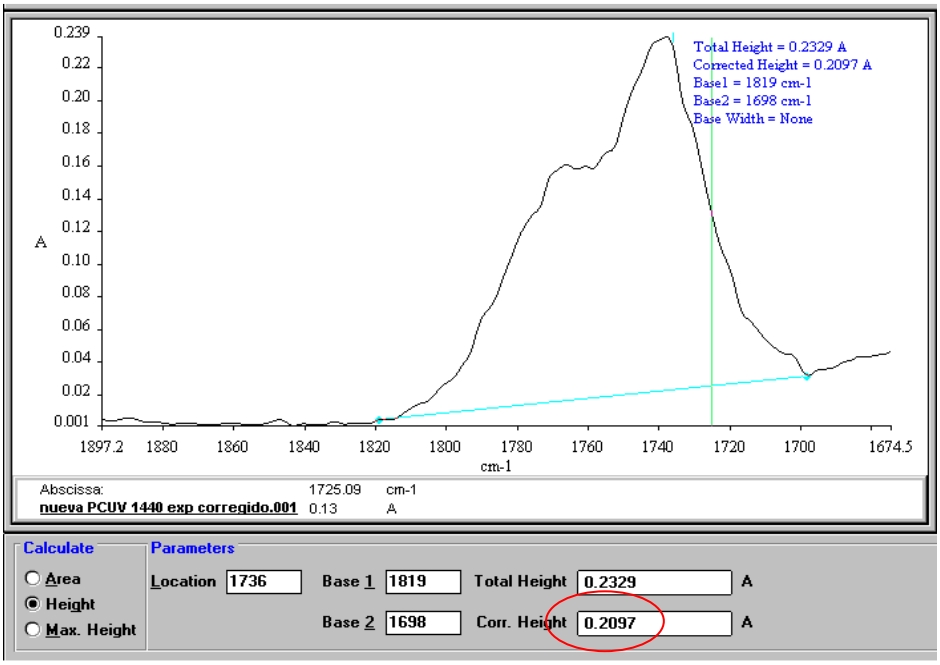


Figura 3.33. Altura del pico espectral a 1 736 cm^{-1} en el policarbonato con protección UV expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón con línea base entre 1 819 y 1 698 cm^{-1}

La Tabla 3.11 muestra las alturas obtenidas desde las Figuras 3.28 hasta la 3.33; y la relación entre ellas, que permitió cuantificar la aparición del "hombro" espectral después de la exposición en la cámara de arco de xenón.

Tabla 3.11. Resultados de alturas y relación en la formación de "hombro" espectral entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} para el PCUV expuesto 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

Policarbonato con protección ultravioleta	**Altura a 1 768 cm^{-1}**	**Altura a 1 736 cm^{-1}**	**Relación** $\frac{\textbf{Altura a 1 736 } cm^{-1}}{\textbf{Altura a 1 768 } cm^{-1}}$
QSUN 288 h	0.3145	0.1415	0.4499
QSUN 864 h	0.3299	0.2257	0.6841
QSUN 1 440 h	0.1427	0.2097	1.4695

Las relaciones obtenidas entre las alturas de los picos espectrales de las probetas expuestas en la cámara QSUN son mayores a la conseguida en la estación San Gabriel, único lugar donde se presentó este fenómeno para el PCUV, como se puede observar en las Tablas 3.8 y 3.11. Esto quiere decir que la degradación alcanzada en la cámara artificial es superior a la conseguida en los 6 meses de exposición en la estación San Gabriel, que se reportó anteriormente como la más agresiva para las probetas de PCUV.

La cámara de degradación artificial representa un medio de degradación cíclico y repetitivo en el que no intervienen contaminantes. Los resultados corroboran lo expuesto por la literatura, en la que se menciona que la degradación artificial disminuye el tiempo que se debe esperar para la obtención de resultados (Wypych, 2010). La Figura 3.34 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.25, ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1}.

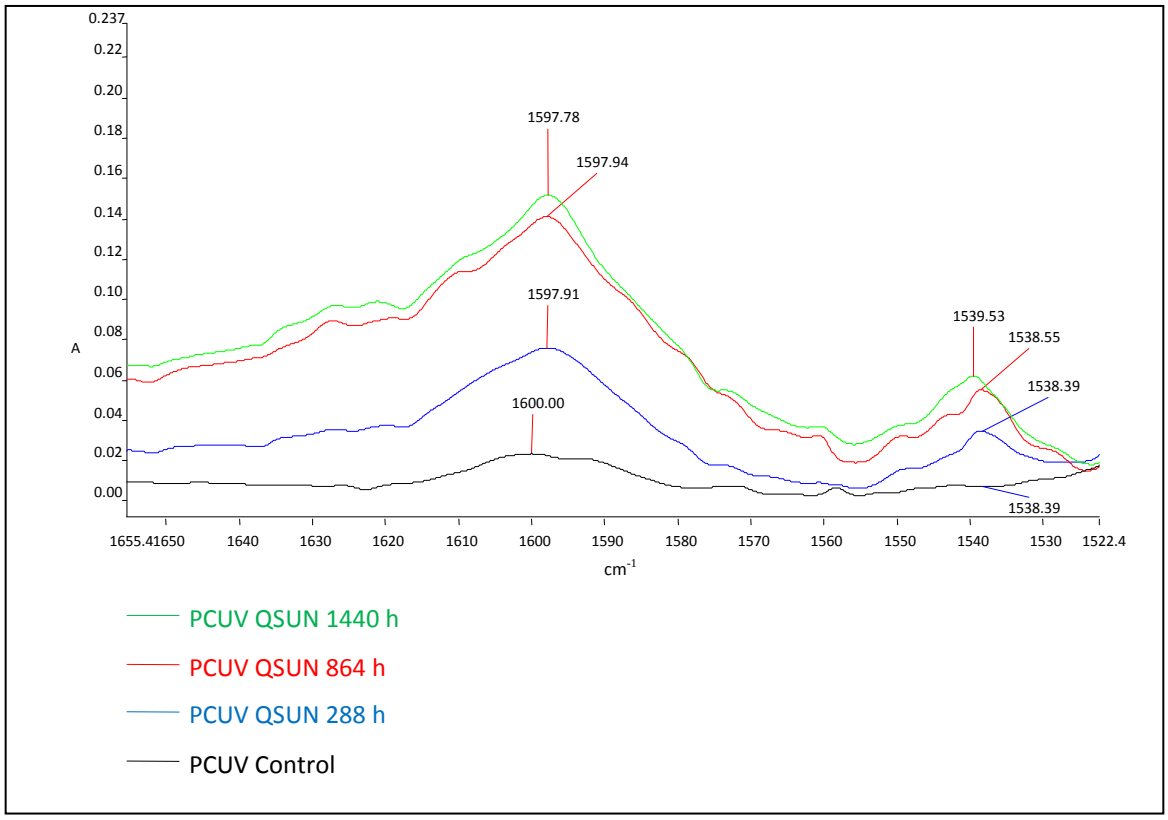


Figura 3.34. Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

En la Figura 3.34 se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a los anillos aromáticos de la dihidroxifenona aproximadamente a 1 600 cm^{-1} con el tiempo de degradación como producto de las reacciones fotolíticas.

La tendencia de la intensidad que se observa en la región próxima a 1 600 cm^{-1} para el PCUV degradado en la cámara de xenón, coincide con la obtenida en la estación El Camal. Mientras que para las estaciones San Gabriel y Valle de los Chillos, se asemeja únicamente en la oscilación que se presenta, posiblemente debido a la intervención de contaminantes ambientales en la degradación a la intemperie que protegen, cubren y/o aceleran la degradación del policarbonato.

3.3.5. ANÁLISIS DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA OBTENIDAS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Figura 3.35 se presentan las temperaturas de transición vítrea obtenidas de los termogramas de la calorimetría diferencial de barrido, para el policarbonato con protección ultravioleta sin degradación y degradado por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón. Los termogramas obtenidos se muestran en el Anexo VI.

Como se puede observar en la Figura 3.35, existió una tendencia creciente de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación artificial del policarbonato hasta las 864 h de exposición, lo que indica el aumento en la fragilidad de la capa superficial del polímero, similar a la tendencia encontrada en los ensayos de degradación a la intemperie en Quito.

La Tg presentó valores menores que los obtenidos hasta las 864 h, al alcanzar las 1 440 h de exposición, este fenómeno puede deberse a la existencia del error característico del equipo, el cual no supera los 2 ºC.

Los resultados que se presentaron hasta las 864 h son similares a los encontrados por Weibin en su investigación, en la que la Tg de va desde 143 a

147 ºC luego de la degradación en cámara de degradación hidrotérmica artificial por 26 días (Weibin *et al*., 1990). La tendencia al aumentar la fragilidad del polímero conforme incrementa el tiempo de exposición degradativa coincide con lo que reportan ensayos de tensión (Davis y Sims, 1986).

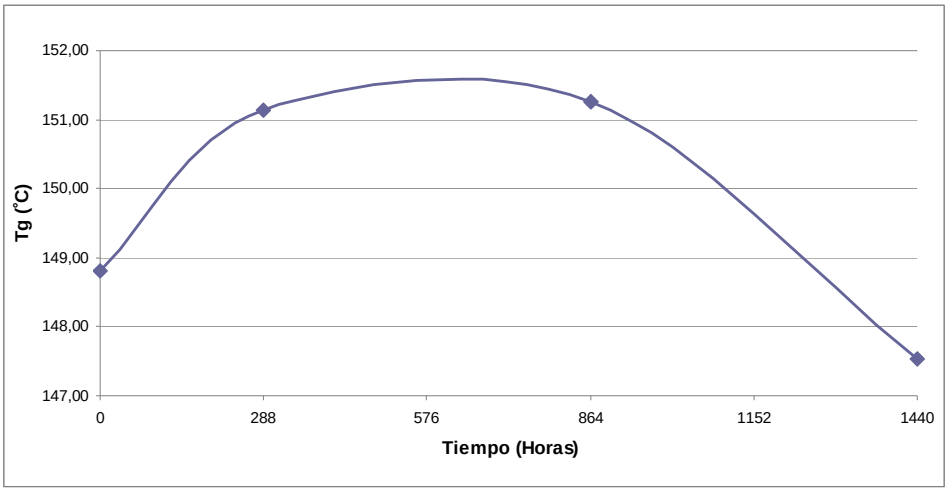


Figura 3.35. Temperaturas de transición vítrea de policarbonato con protección UV en función del tiempo, degradado en la cámara de arco de xenón

La similitud entre las Tg obtenidas no permite señalar, mediante este ensayo, si las probetas degradadas en el QSUN sufrieron mayor degradación que las expuestas en las estaciones atmosféricas. Se debe tomar en cuenta que el error reportando en la medición del equipo es ± 2ºC. Los datos reportados se encuentran cercanos al error característico. Se pudo ratificar la tendencia a aumentar la fragilidad de la superficie del material con el tiempo de degradación.

3.4. CARACTERIZACIÓN DEL POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA PREVIA A LA DEGRADACIÓN

3.4.1. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DUROMETRÍA SHORE D

En la Tabla 3.12 se presentan los resultados de la durometría Shore D del policarbonato sin protección UV previa su degradación.

Tabla 3.12. Resultados de las mediciones de durometría Shore D en policarbonato sin protección UV previa su degradación

Medición	**Indentación del Durómetro Shore D**
1	75
2	76
3	77
4	77
5	74
6	81
7	72
8	77
9	83
10	76
Promedio	77
Desviación estándar	3

El Anexo I presenta un ejemplo de cálculo de la desviación estándar de los datos de durometría. Como se observa, el promedio de dureza del policarbonato sin protección UV previa a su degradación fue 77, adimensional y la desviación estándar fue 3, por lo que no existió dispersión significativa de las medidas realizadas en esta prueba de calidad del material.

Tanto el promedio como la desviación estándar fueron valores cercanos a los conseguidos para el PCUV como se observa en la Tabla 3.1, lo que indica que la calidad de la superficie del material virgen con y sin protección UV es la misma de acuerdo a este ensayo. El reporte de las mediciones de dureza del policarbonato sin protección ultravioleta se encuentra en el Anexo VII.

3.4.2. ANÁLISIS FOTOGRÁFICO

En la Figura 3.36 se presenta dos fotografías del policarbonato sin protección ultravioleta previo a la degradación. Como se puede observar, el polímero se

presentó transparente y con brillo, al igual que el PC con protección UV virgen mostrado en la Figura 3.1.

Figura 3.36. Fotografías del policarbonato sin protección UV antes de la degradación

3.4.3. ANÁLISIS MICROFOTOGRÁFICO

En la Figura 3.37 se presentan dos microfotografías del policarbonato sin protección ultravioleta antes de su degradación. El polímero en la microfotografía se mostró transparente y carente de fisuras en su superficie, similar al policarbonato con protección UV sin degradar mostrado en la Figura 3.2. Estos resultados coinciden con reportes bibliográficos que caracteriza al PC antes de la degradación como un material transparente y sin fisuras previo al envejecimiento (Massey, 2007; Blaga y Yamasaki., 1986).

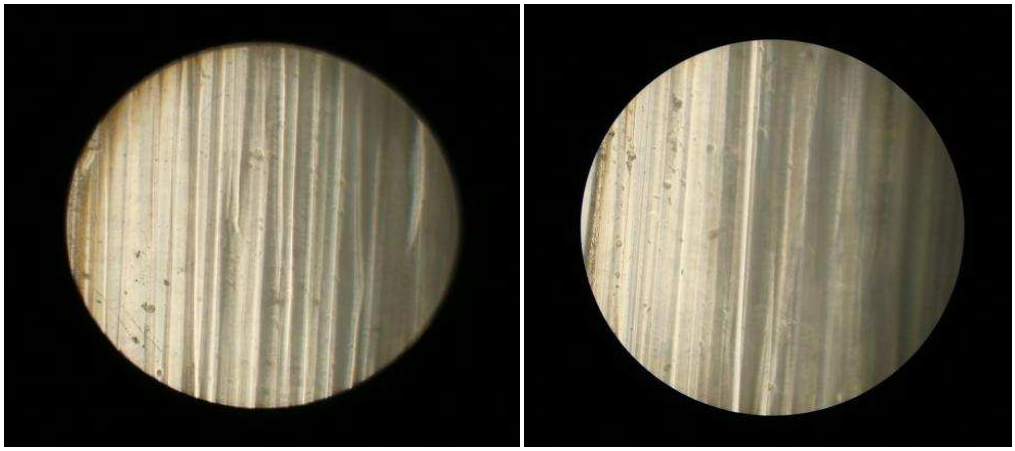


Figura 3.37. Microfotografías del policarbonato sin protección UV antes de la degradación

3.4.4. ANÁLISIS DEL ESPECTRO INFRARROJO

En la Figura 3.38 se presenta el espectro de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección ultravioleta, PC, previo a la degradación y el obtenido del Software Spectrum One de la biblioteca digital del computador del FTIR.

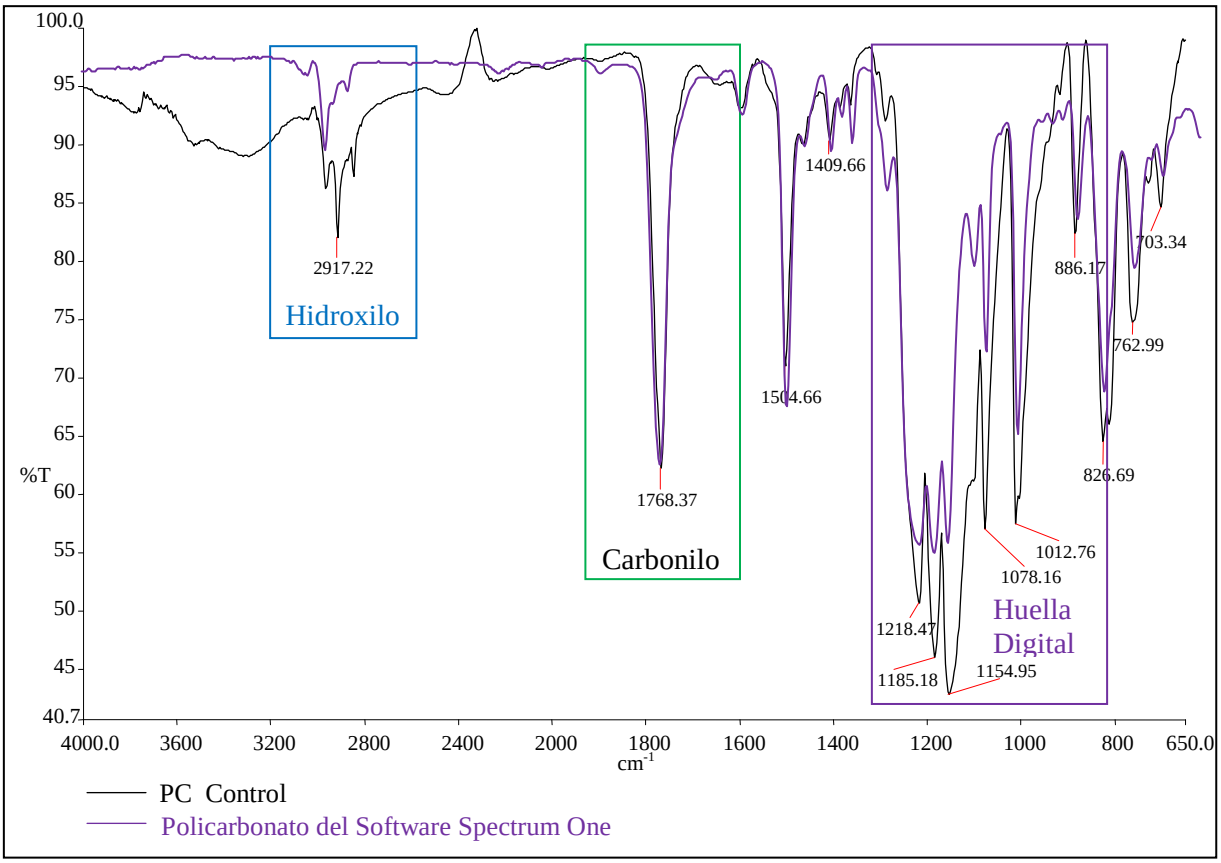


Figura 3.38. Espectro de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV antes de la degradación y del Software Spectrum One

En la Figura 3.38, al igual que para el PCUV de la Figura 3.3, se identificaron, para ambos espectros, las siguientes bandas en la región media del espectro infrarrojo: la primera a 2 917 cm^{-1} correspondiente a la presencia de grupos hidroxilo; otra a 1 768 cm^{-1}, en la región que caracteriza al grupo carbonilo, por la presencia de ácidos alifáticos en el espécimen; y por último, de 1 400 hasta 900 cm^{-1}, se identificó la región de la huella digital.

El espectro que se muestra en la Figura 3.38 coincide con los reportados en estudios en los cuales identifican bandas de hidroxilo como se muestra en la Figura 1.29; y en investigaciones que identifican picos en la región del grupo carbonilo, como en las Figuras 1.30 y 1.31 al analizar espectros de infrarrojo en policarbonato virgen (Weibin *et al*., 2009; Diepens, 2009).

3.4.5. ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA OBTENIDA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Figura 3.39 se presenta el termograma, resultado de la calorimetría diferencial de barrido, para el policarbonato sin protección ultravioleta antes de ser degradado.

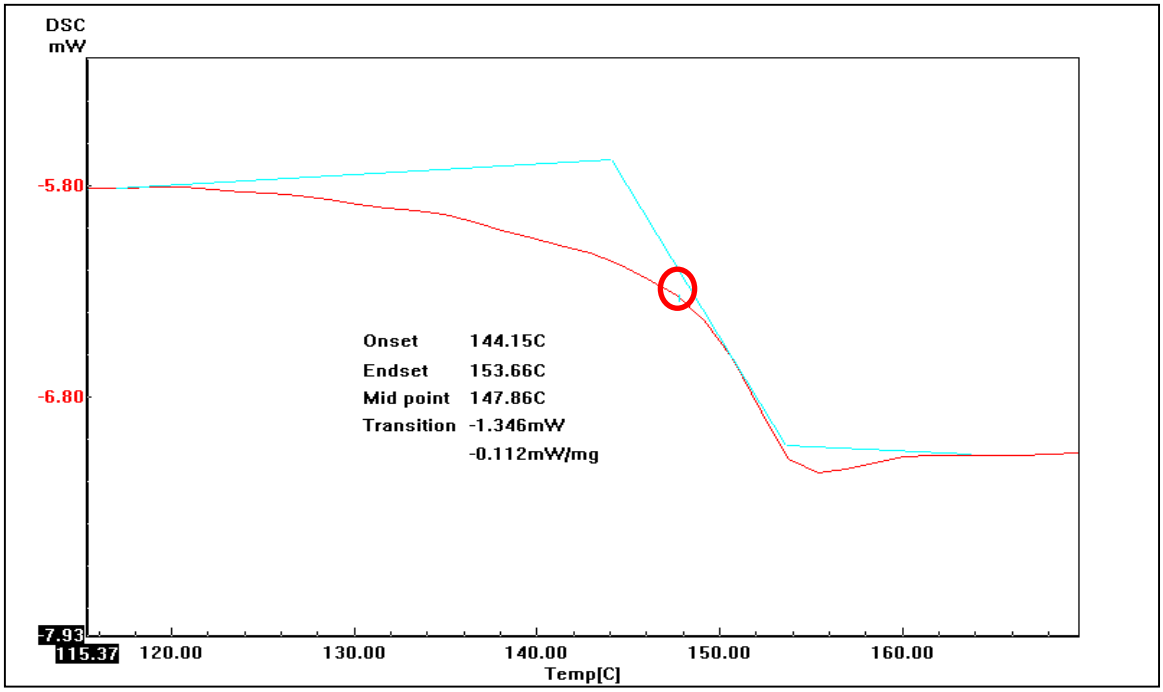


Figura 3.39. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta antes de la degradación

Como se muestra en la Figura 3.39, la temperatura de transición vítrea es 147.86 ºC, similar a 148.81 ºC que presenta en PCUV y mayor que 143.30 ºC mostrada en recursos bibliográficos (Weibin *et al.*, 2009). Este comportamiento puede deberse a que el material utilizado para el presente estudio es reciclado y por lo tanto muestra mayor fragilidad que el policarbonato virgen.

3.5. CARACTERIZACIÓN DEL POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTO A ENSAYOS DE CAMPO

3.5.1. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DUROMETRÍA SHORE D

En la Figura 3.40 observan los resultados de las indentaciones promedio y su desviación estándar en el policarbonato sin protección UV en función del tiempo en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos.

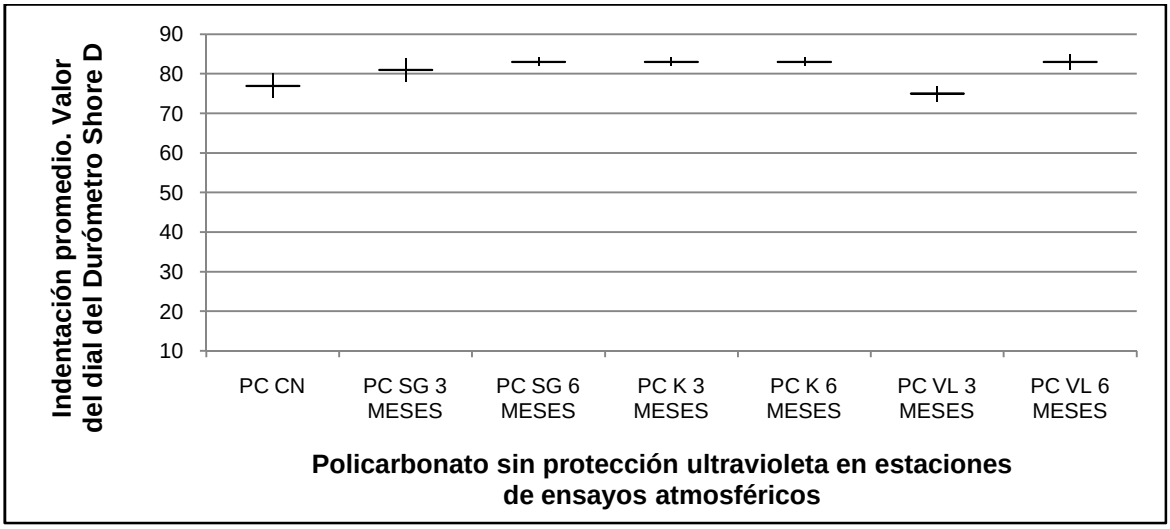


Figura 3.40. Indentaciones promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto por 3 y 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

Las mediciones de dureza y su desviación estándar se calculan y detallan en el Anexo VII. El Anexo II presenta un ejemplo de cálculo de la desviación estándar de los datos de durometría.

En la Figura 3.41 se observan los resultados de la fuerza de indentación promedio y su desviación estándar en el policarbonato sin protección UV en función del tiempo en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos. Estos

resultados se obtuvieron a partir de las mediciones de la Figura 3.40. El Anexo II muestra un ejemplo de cálculo de la fuerza de indentación promedio.

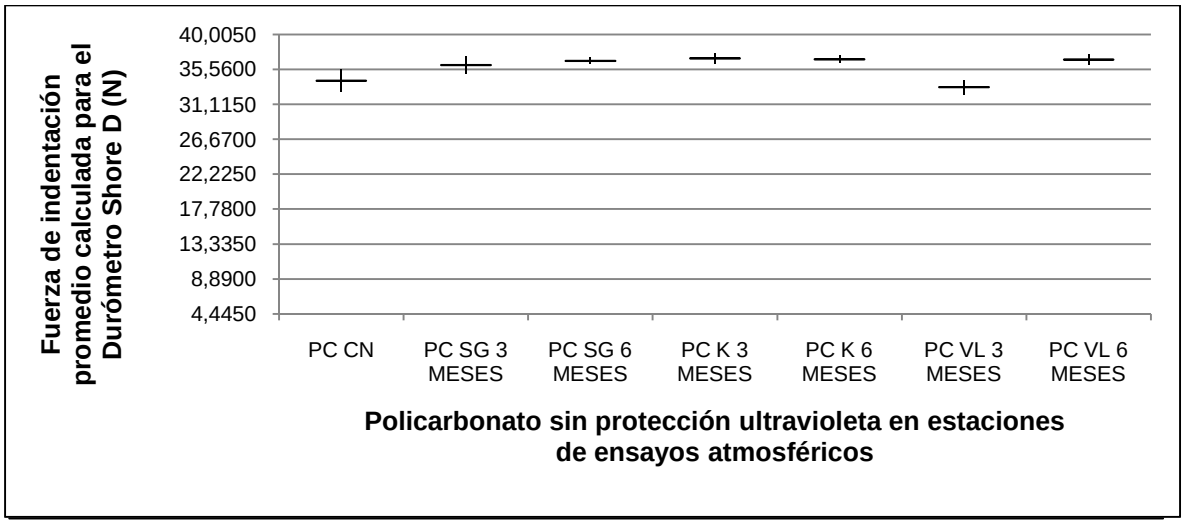


Figura 3.41. Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto por 3 y 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

En las Figuras 3.40 y 3.41 se observa, para todas las estaciones, una ligera tendencia creciente en la indentación y en la fuerza de indentación con respecto a la muestra control. La cercanía en los resultados duromértricos para el PC y PCUV no permite predecir el material que más se degradó en una estación específica.

3.5.2. ANÁLISIS FOTOGRÁFICO

En las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15 se presentan las fotografías del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición y expuesto por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos respectivamente.

Las fotografías expuestas en las Tablas 3.13, 3.14 3.15 permiten observar que, al igual que para el PCUV degradado en las estaciones atmosféricas de Quito, en las tres estaciones al trascurrir los 3 y 6 meses de intemperismo el material polimérico disminuyó su brillo en comparación con las muestras sin exposición. Este comportamiento puede deberse a la presencia de contaminantes

atmosféricos que son depositados y lavados por la lluvia en la superficie polimérica provocando abrasión.

Tabla 3.13. Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel

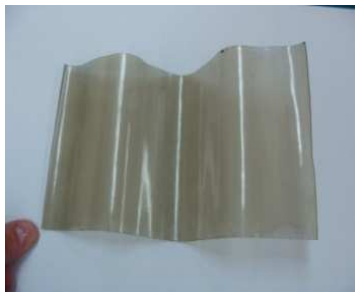
Sin exposición	San Gabriel 3 meses	San Gabriel 6 meses
		

Tabla 3.14. Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación El Camal

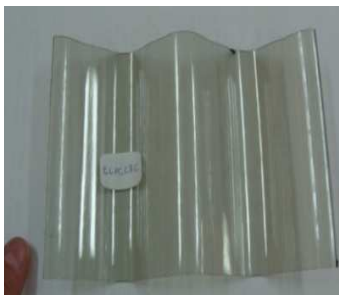
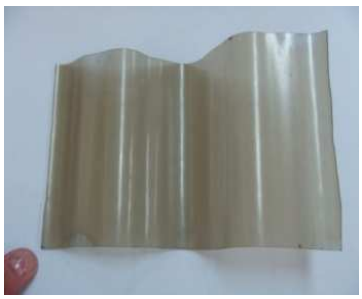
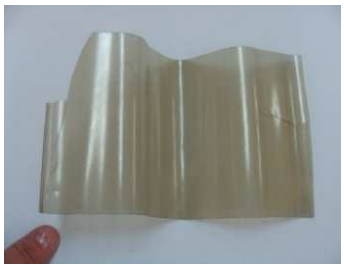
Sin exposición	El Camal 3 meses	El Camal 6 meses
		

Tabla 3.15. Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos

Sin exposición	Valle de los Chillos 3 meses	Valle de los Chillos 6 meses



El policarbonato sin protección UV presentó amarillamiento a partir de los tres meses de degradación en todas las estaciones, a diferencia del PCUV, en el que se evidenció el cambio de color a partir de los seis meses de degradado. La presencia de amarillamiento de los especímenes en función del tiempo de exposición ambiental se confirma por las microfotografías y los análisis de espectroscopía infrarroja presentados más adelante en este capítulo.

Estos resultados coinciden con la pérdida de brillo y la presencia de amarillamiento reportados luego del envejecimiento en una cámara de arco de xenón y a la intemperie en Kentucky, respectivamente (Massey, 2007).

3.5.3. ANÁLISIS MICROFOTOGRÁFICO

En las Tablas 3.16, 3.17 y 3.18 se observan las microfotografías de las probetas de policarbonato sin protección UV sin exposición y expuestas por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos respectivamente.

Tabla 3.16. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel

Sin exposición	San Gabriel 3 meses	San Gabriel 6 meses

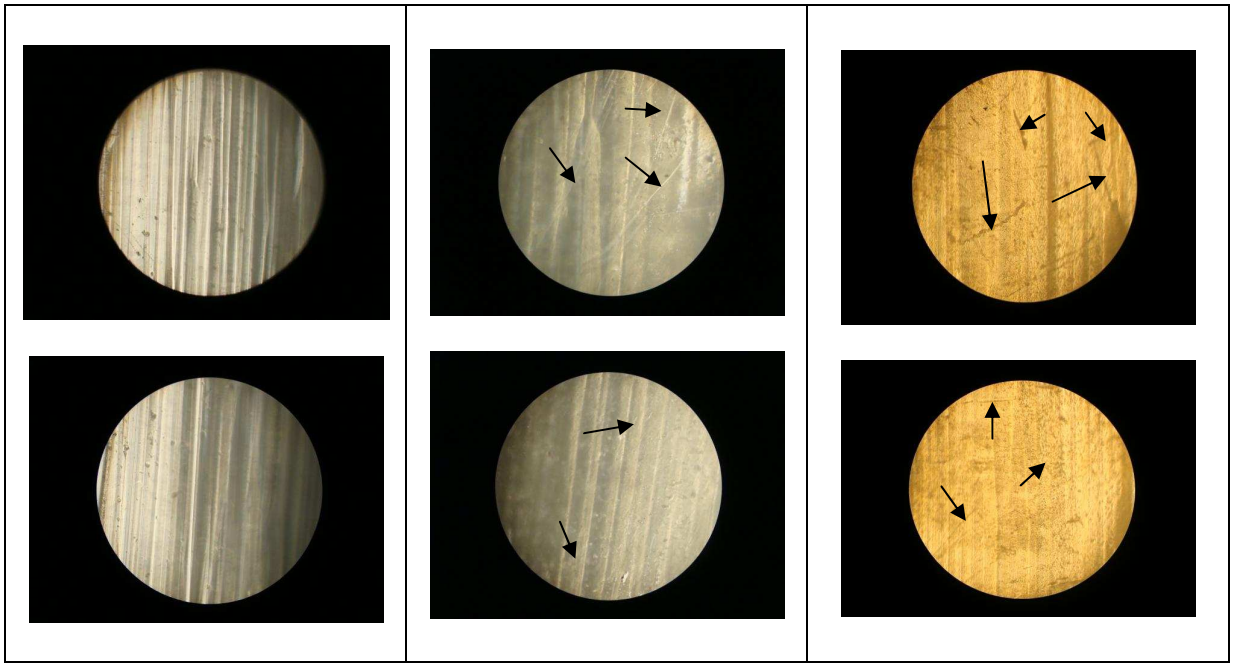


Tabla 3.17. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación El Camal

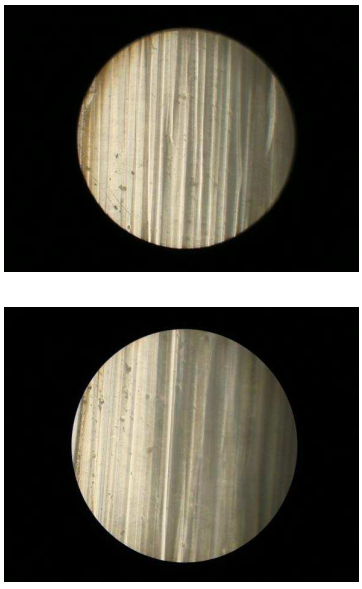
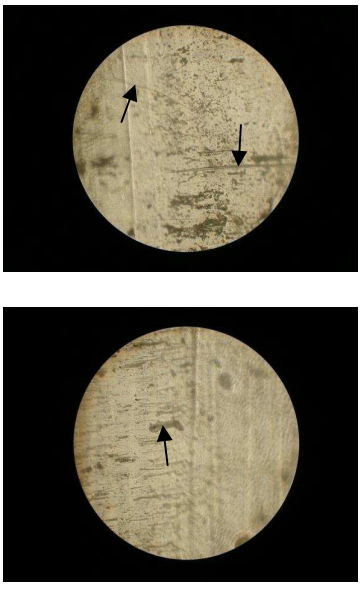
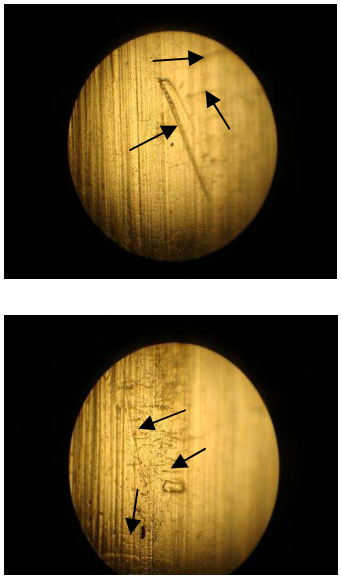
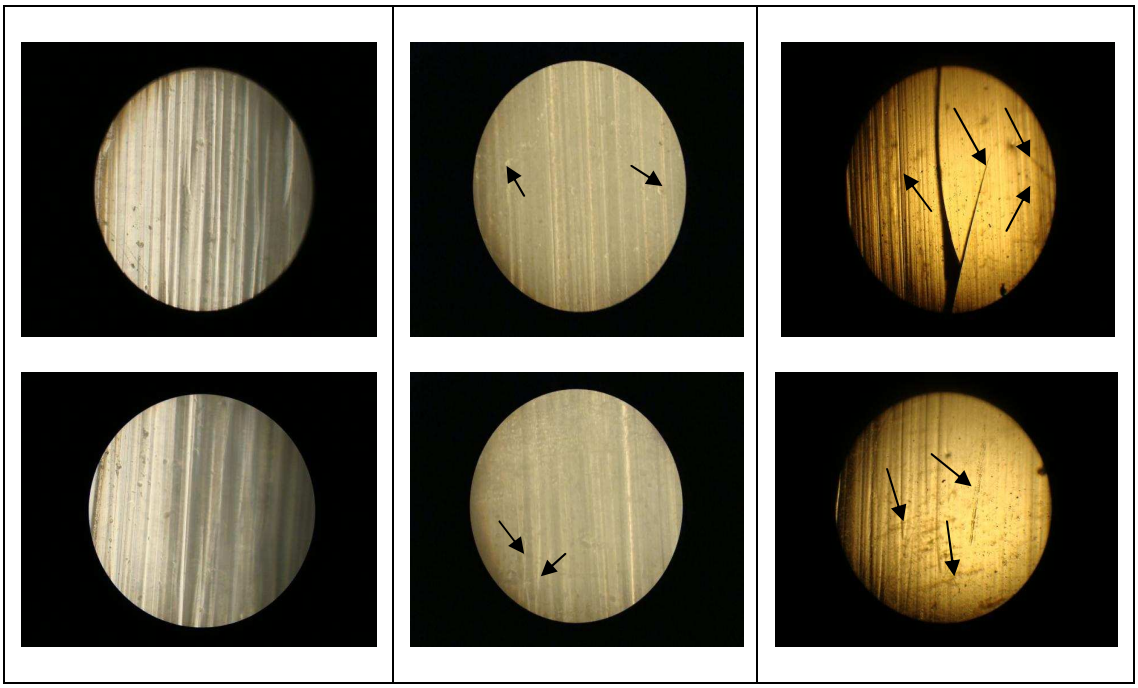
Sin exposición	**El Camal 3 meses**	**El Camal 6 meses**
		

Tabla 3.18. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos

Sin exposición	**Valle de los Chillos 3 meses**	**Valle de los Chillos 6 meses**



Se observó, al igual que para el PCUV, la formación de fisuras superficiales a partir de los tres meses de exposición para todas las locaciones. Este comportamiento puede deberse a la presencia de contaminantes atmosféricos que se depositan y lavan por la lluvia en la superficie polimérica provocando abrasión, y al impacto de las gotas de agua sobre el material que provocan fisuras superficiales y, eventualmente, el rompimiento de las cadenas poliméricas que deriva en el aumento de fragilidad del espécimen.

El incremento de la fragilidad del polímero coincide con el determinado a partir de los ensayos de tensión en probetas degradadas a la intemperie en Innisfail (Davis y Sims, 1986). La fragilidad del polímero conforme aumenta el tiempo de exposición ambiental se confirma por los ensayos de calorimetría diferencial de barrido presentados más adelante.

El policarbonato sin protección UV presentó amarillamiento a los seis meses de exposición en las tres estaciones de exposición, a diferencia del PCUV que tiene mayor amarillamiento al degradarse en la estación San Gabriel. Este fenómeno puede deberse a la influencia de la radiación solar que provoca las reacciones fotolíticas responsables del cambio de color en los polímeros.

La presencia de amarillamiento de los especímenes en función del tiempo de exposición ambiental coincide con los reportados previamente en los ensayos fotográficos, y se confirma con la espectroscopía infrarroja presentada más adelante en este capítulo. Además, concuerda con reportes del material envejecido a la intemperie por 2 años en Kentucky (Massey, 2007) y con el cambio de coloración mencionados por Rabek, Blaga y Yamasaki en sus investigaciones (Rabek, 1995; Blaga y Yamasaki, 1986).

3.5.4. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Al igual que para el policarbonato con protección ultravioleta, se advierten cambios en las regiones de los grupos hidroxilo, entre 3 000 y 3 500 cm^{-1}, como se observa en la Figura 1.29 (Weibin *et al.*, 2009), y en los grupos carbonilo, entre 1 650 y 1 850 cm^{-1}, como se muestra en las Figuras 1.30 y 1.31 (Diepens, 2009). Los cambios en las señales dependen del lugar en donde se provoca la degradación y se describen a continuación.

3.5.4.1. Estación San Gabriel

En la Figura 3.42 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV sin degradación y degradados por 3 y 6 meses en la estación San Gabriel. A diferencia de los espectros conseguidos con el PCUV degradado en la misma estación, el PC no reporta señales próximas a 2 300 cm^{-1}, debido a la ausencia de las aminas impedidas que protegen al material.

La vibración de las señales de los espectros de la Figura 3.42 coincide con la mostrada en las diferentes regiones identificadas para el PCUV en la Figura 3.7.

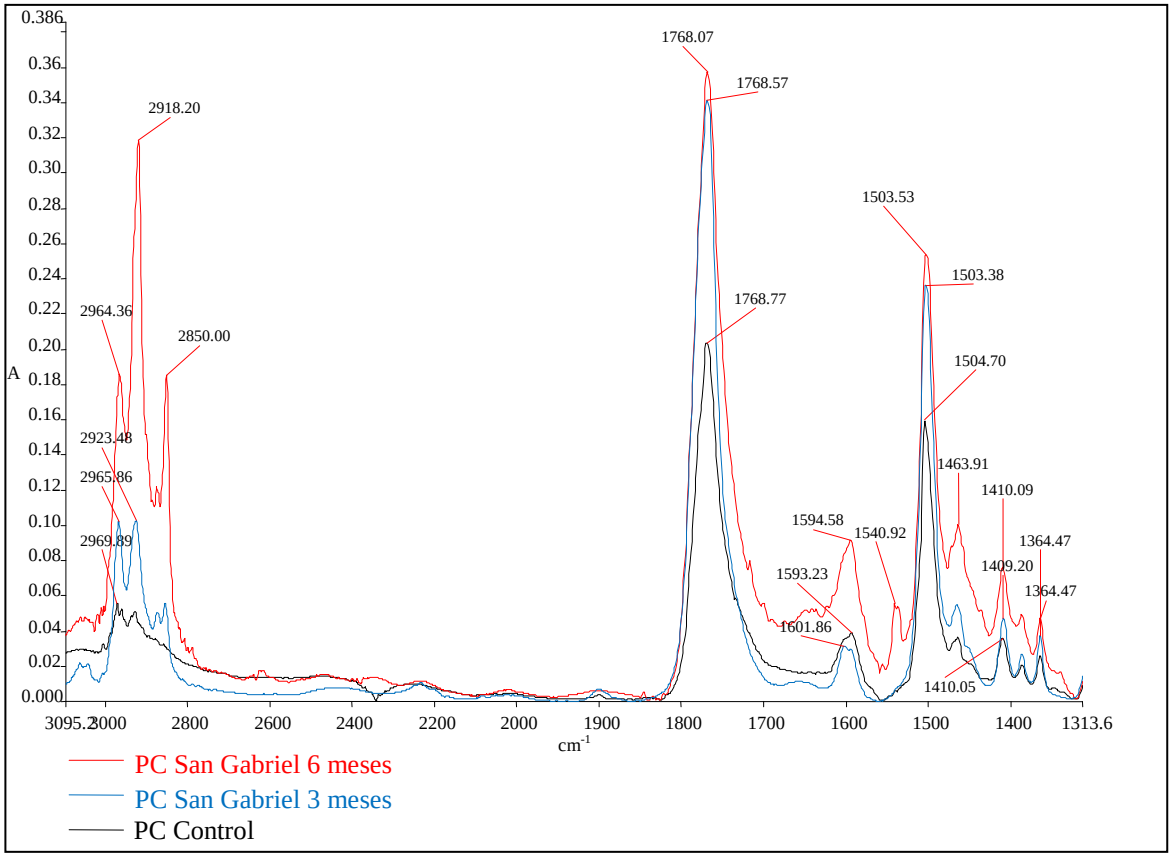


Figura 3.42. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

La Figura 3.43 muestra una parte del espectro infrarrojo de la Figura 3.42, ampliado entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de los picos en la región próxima a 2 917 cm^{-1} con el paso del tiempo de exposición en la estación del San Gabriel. La oscilación en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda se debe a la reacción y vibración de dihidroxibenzofenona, posiblemente como producto de las reacciones fotolíticas en el material degradado y que son las responsables de la coloración del polímero con el transcurso del tiempo de degradación. Esto coincide con lo reportado a partir de las Tablas 3.13 y 3.16, que permiten observar el amarillamiento del policarbonato envejecido en la estación San Gabriel. Los picos resultantes en esta región pueden deberse además a la presencia de un remanente de humedad en la muestra.

El cambio en la intensidad en estas bandas espectrales coincide con el descrito en la literatura referente a la degradación del BPA-PC y encontrado en trabajos

experimentales luego de 26 días de degradación hidrotérmica (Diepens, 2009 y Weibin *et al.*, 2009).

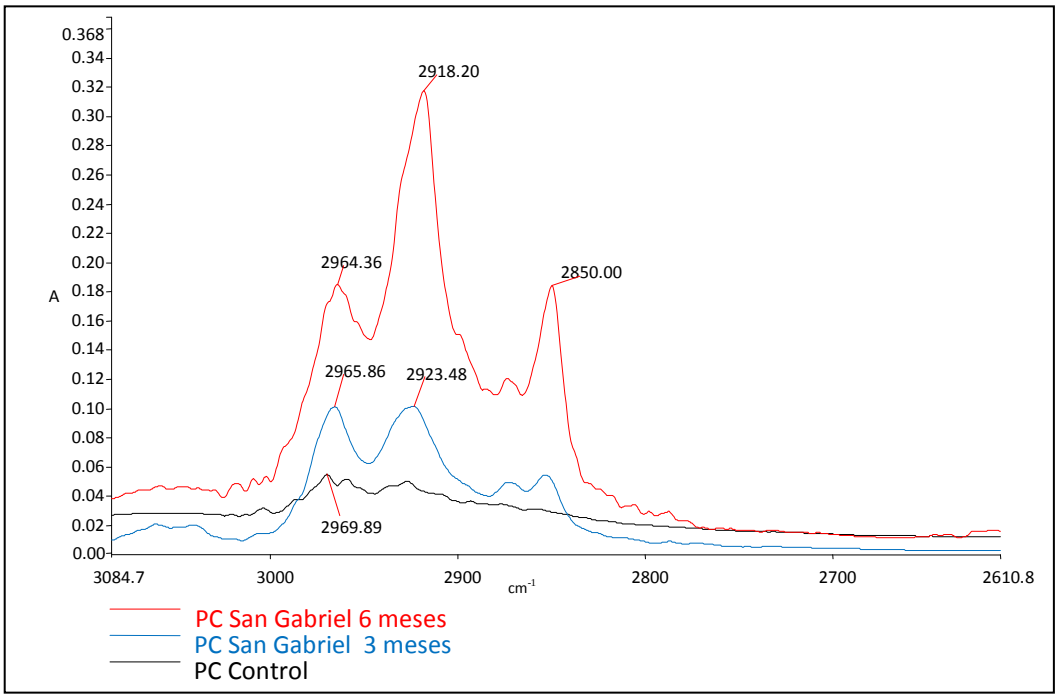


Figura 3.43. Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

La Figura 3.44 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.42, ampliado entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 768 cm^{-1} con el transcurso del tiempo de degradación en la estación San Gabriel. Se nota la ausencia de “hombros” espectrales o dobles picos, a diferencia de lo que reporta el PCUV expuesto en esta misma locación en la Figura 3.9, lo que permite inferir que la protección ultravioleta utilizada en el policarbonato no representa gran retardo en las reacciones degradativas avizoradas en el grupo carbonilo. Esto se comprueba más adelante con los ensayos de PC degradado en la cámara de arco de xenón.

El incremento inicial de la intensidad del pico que se muestra en la Figura 3.44, coincide con ensayos a la intemperie realizados en Francia, en los que como resultado de la degradación del policarbonato durante un año, se aprecia un

incremento en la banda correspondiente a 1 713 cm^{-1} como se muestra en la Figura 1.32 (Diepens, 2009).

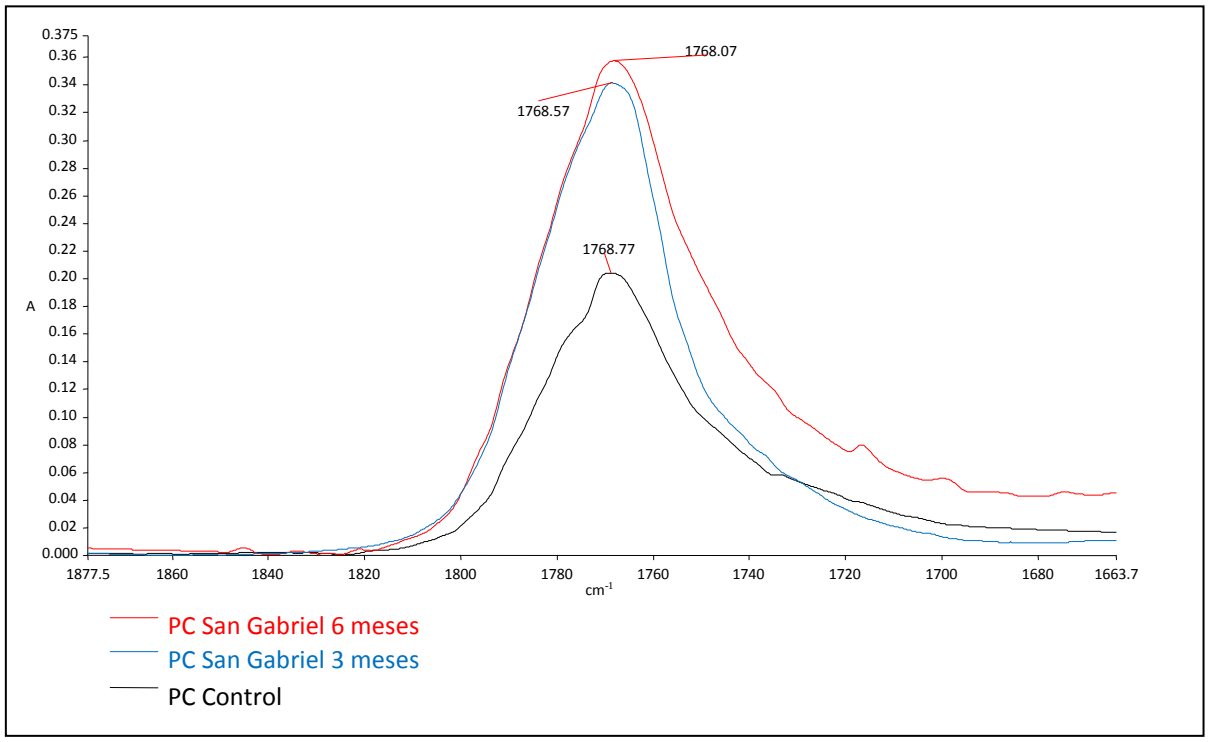


Figura 3.44. Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

La Figura 3.45 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.42, ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a la los anillos aromáticos de la dihidroxifenona a 1 600 cm^{-1} a los 6 meses de exposición. La variación en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda se debe a la constante vibración y reacción de los anillos aromáticos producto de las reacciones fotolíticas, y no se asemeja al comportamiento del PCUV expuesto en la misma estación, posiblemente debido a la intervención de la protección ultravioleta que provoca la oscilación en esta región del infrarrojo.

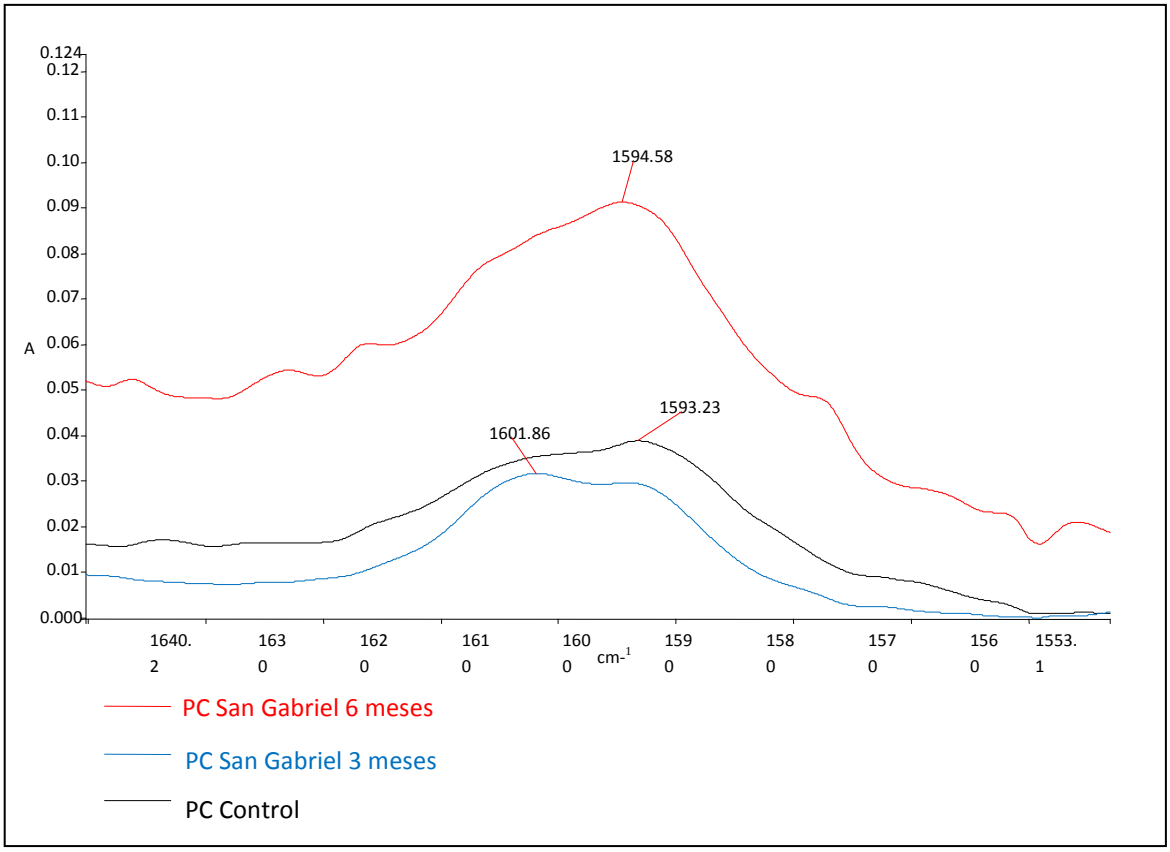


Figura 3.45. Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación San Gabriel

3.5.4.2. Estación El Camal

En la Figura 3.46 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del PC sin protección UV sin degradación y degradados por 3 y 6 meses en la estación El Camal. Ellos no presentan señal alguna a 2 300 cm^{-1} como lo hacen las probetas de PCUV degradadas en El San Gabriel y Valle de los Chillos, debido a la ausencia en este material de la protección de las aminas impedidas.

La Figura 3.47 muestra una parte del espectro infrarrojo de la Figura 3.46, ampliado entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se observó un incremento en la intensidad de los picos en la región próxima a 2 917 cm^{-1} con el paso del tiempo de exposición en la estación del El Camal. Este fenómeno es similar al encontrado en la misma estación al degradar PCUV y se debe a la formación de dihidroxifenona, causante del amarillamiento de los especímenes. Esto concuerda

con lo reportado en las Tablas 3.14 y 3.17, donde se observa a los especímenes envejecidos en El Camal presentando coloración amarilla luego de degradados.

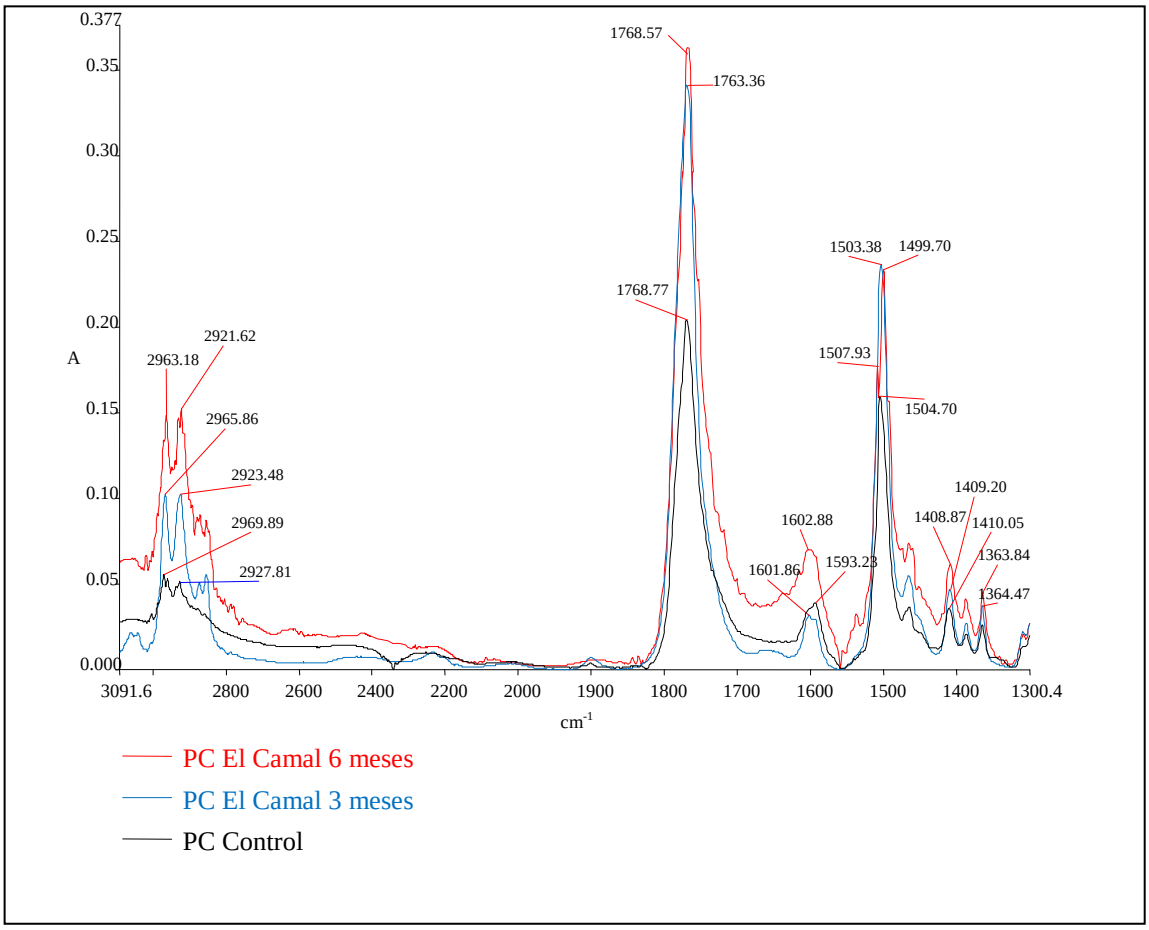


Figura 3.46. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

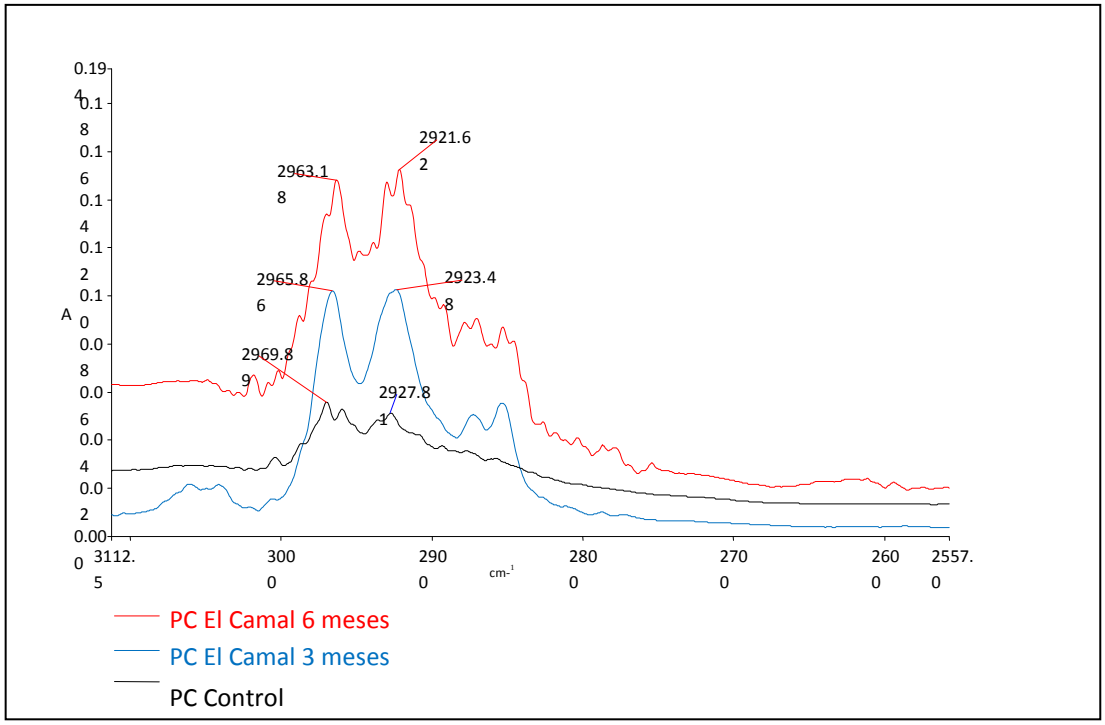


Figura 3.47. Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

Los picos resultantes en la región próxima a 2 917 cm^{-1} pueden deberse a la presencia de un remanente de humedad en la muestra. La estación El Camal tuvo una humedad relativa superior en 20% a la de la estación San Gabriel, como se puede observar en la Figura 2.13. Sin embargo, los picos espectrales para la estación San Gabriel en la región próxima a 2 917 cm^{-1} son más intensos, similar a lo ocurrido en el PCUV, lo que corrobora a los cambios en esta región como producto de los parámetros atmosféricos en general.

La Figura 3.48 muestra una parte del espectro infrarrojo de la Figura 3.46, ampliado entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 768 cm^{-1} para los dos tiempos de exposición en la estación El Camal.

El cambio de intensidad de la banda espectral que se presenta en la Figura 3.48 se debe a la vibración del grupo carbonilo resultado de la foto-oxidación, y coincide con el obtenido para el PCUV en esta misma estación y el PC en la estación San Gabriel.

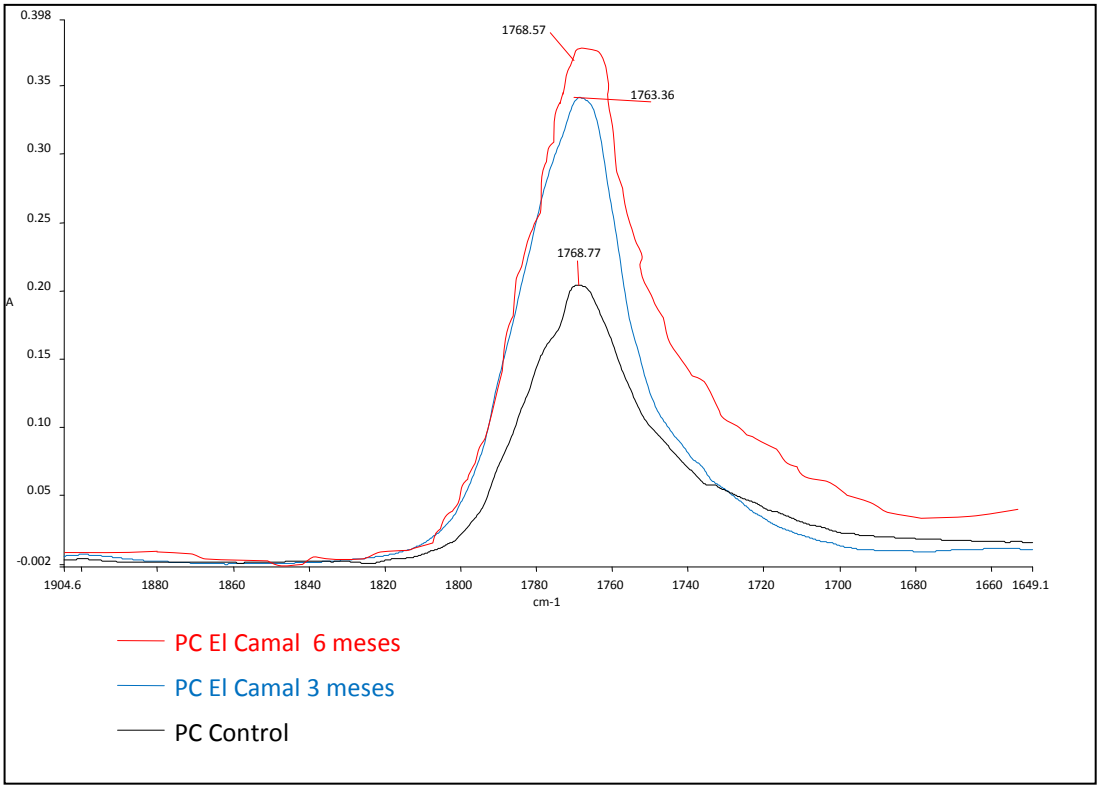


Figura 3.48. Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

Estos resultados son similares a los encontrados en estudios bibliográficos, como el escrito por Diepens, en el que como producto anterior a la formación de un "hombro" espectral se identifica el crecimiento en intensidad de la banda correspondiente a 1 713 cm^{-1}, conforme aumenta el tiempo de degradación en Sanary, Francia. Este resultado se muestra en la Figura 1.32 (Diepens, 2009).

La Figura 3.49 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.46, ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a la los anillos aromáticos de la dihidroxifenona a 1 600 cm^{-1}, a los 6 meses de exposición.

El fenómeno presentado en la Figura 3.49 es semejante al mostrado por el PCUV en esta locación y por el PC en el San Gabriel.

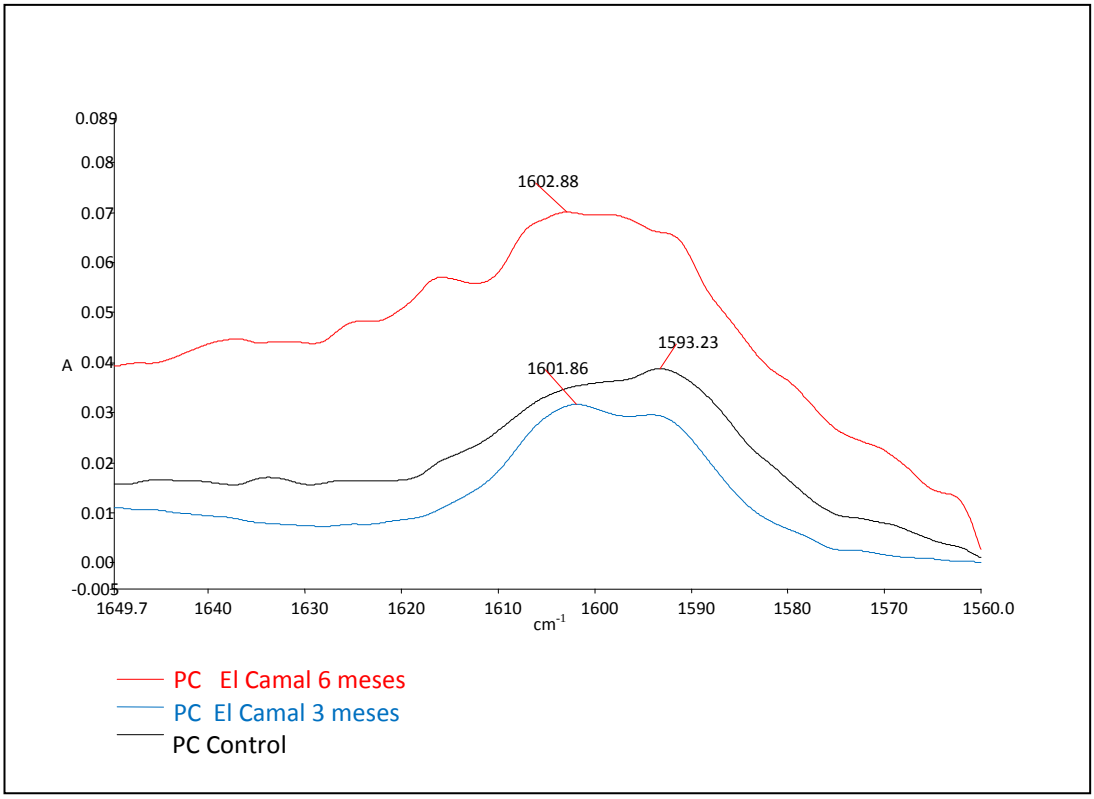


Figura 3.49. Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación El Camal

3.5.4.3. Estación Valle de los Chillos

En la Figura 3.50 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del PC sin protección UV antes de la degradación y degradados por 3 y 6 meses en la estación Valle de los Chillos. Al igual que para las probetas de PC expuestas en las estaciones San Gabriel y Valle de los Chillos, no se espera la aparición de un pico cercano a 2 300 cm^{-1}, como se reportó para las probetas de PCUV, debido a la ausencia de la amina impedida que forma la protección UV.

La Figura 3.51 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.50, ampliado entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se observa un incremento en la intensidad de los picos próximos a 2 917 cm^{-1} con el pasar del tiempo de exposición atmosférica. El cambio en la intensidad en estas bandas espectrales coincide con el reportado para el PCUV degradado hasta los tres meses de exposición en esta misma estación y para el PC degradado en las estaciones San Gabriel y Valle de los

Chillos, además de los resultados encontrados en trabajos experimentales después de 26 días de degradación en cámara hidrotérmica de envejecimiento artificial (Weibin *et al.,* 2009).

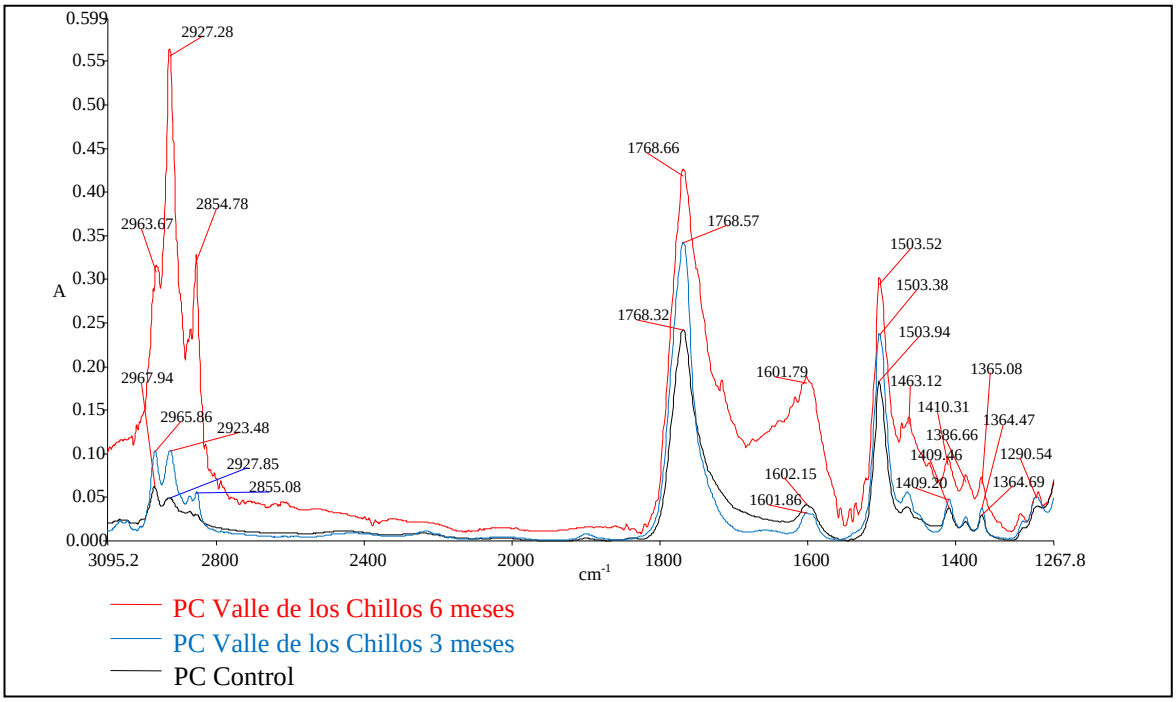


Figura 3.50. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

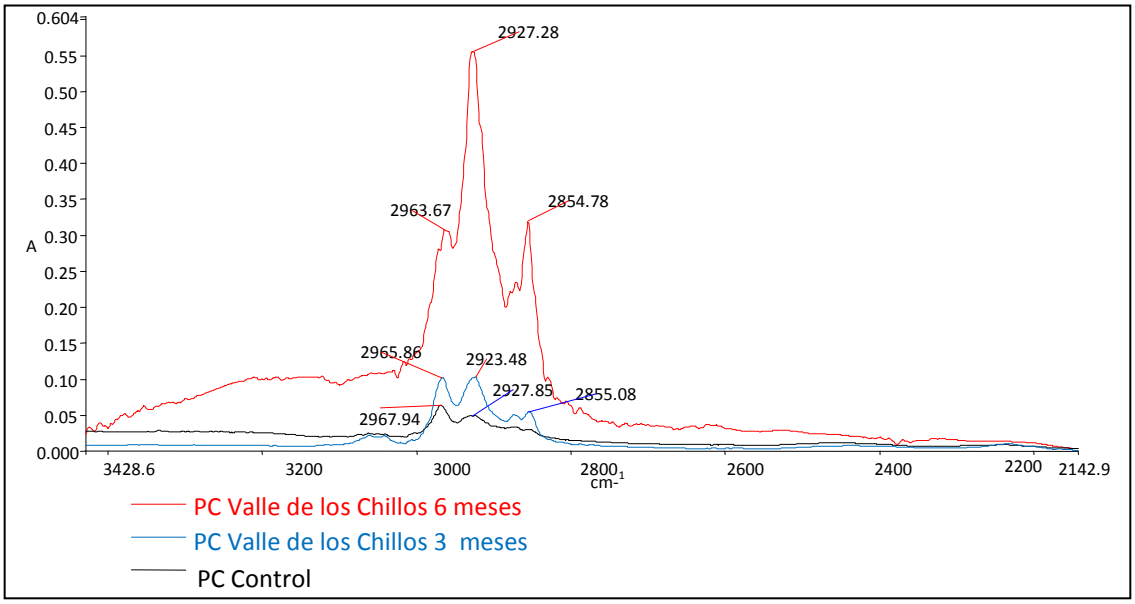


Figura 3.51. Zona ampliada entre 3 000 a 2 600 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

El comportamiento observado en la banda próxima a 2 965 cm^{-1} hasta los 3 meses de exposición, es similar al presentado en las estaciones San Gabriel y El Camal.

El cambio en la intensidad en la banda espectral conseguida hasta los tres meses de exposición en la zona de los hidroxilos, coincide con el encontrado en trabajos experimentales y reportado en bibliografía, en donde se describen este tipo de oscilaciones luego de la degradación en una cámara hidrotérmica de envejecimiento artificial (Weibin *et al.*, 2009).

El incremento y desaparición en la intensidad de los picos en la zona próxima a 2 965 cm^{-1} se debe a la vibración y reacción de los grupos hidroxilo por la formación de dihidroxibenzofenona en el material degradado, responsables del amarillamiento del polímero. Esto coincide con lo reportado a partir de las tablas 3.15 y 3.18, que permiten observar el amarillamiento del policarbonato envejecido en la estación Valle de los Chillos. Los picos resultantes es esta zona pueden deberse además a la presencia de humedad en la muestra.

La Figura 3.52 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.50, ampliado entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}, donde se observó un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 768 cm^{-1} con el transcurso del tiempo de exposición en la estación Valle de los Chillos. El comportamiento presentado en la Figura 3.52, se asemeja al presentado por el PC en las estaciones San Gabriel y El Camal, y difiere del PCUV expuesto en esta locación posiblemente debido al error en el logro del espectro de PCUV a los 6 meses en la estación Valle de los Chillos como se comentó anteriormente.

La Figura 3.53 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.50, ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1}, donde se observó un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a la los anillos aromáticos característicos de la dihidroxifenona a 1 600 cm^{-1} con el tiempo de exposición. Este comportamiento es semejante al que tiene el PC degradado en las demás estaciones atmosféricas evaluadas en este ensayo.

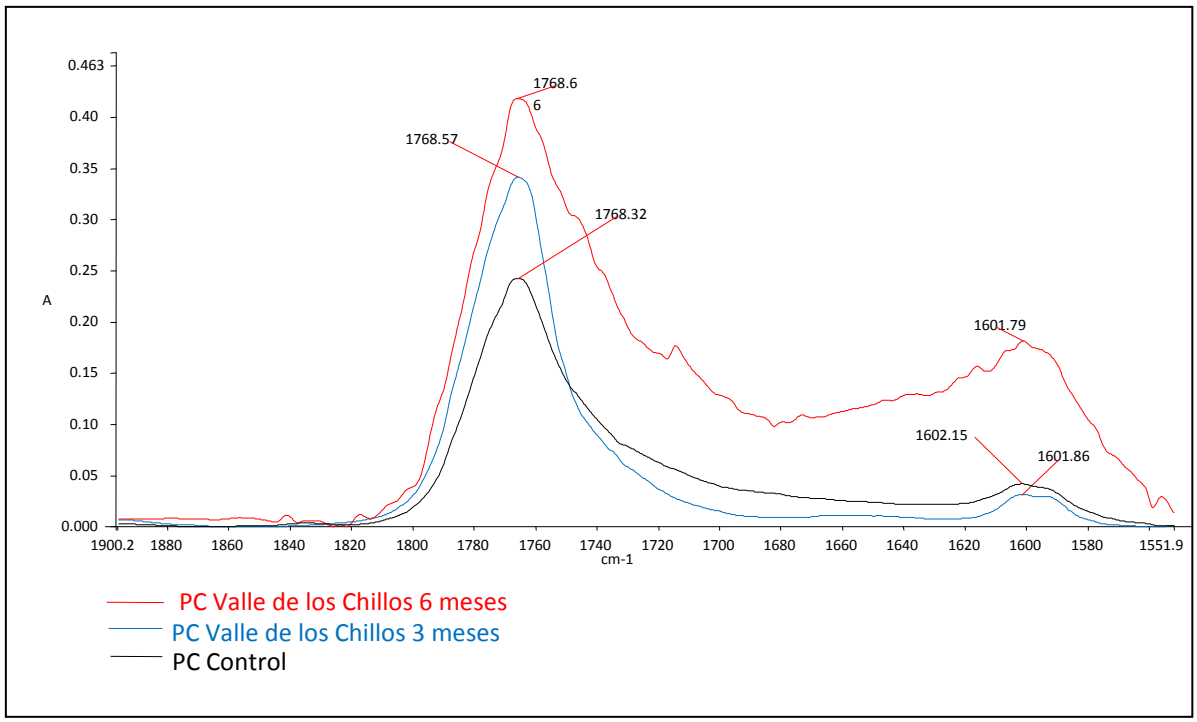


Figura 3.52. Zona ampliada entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

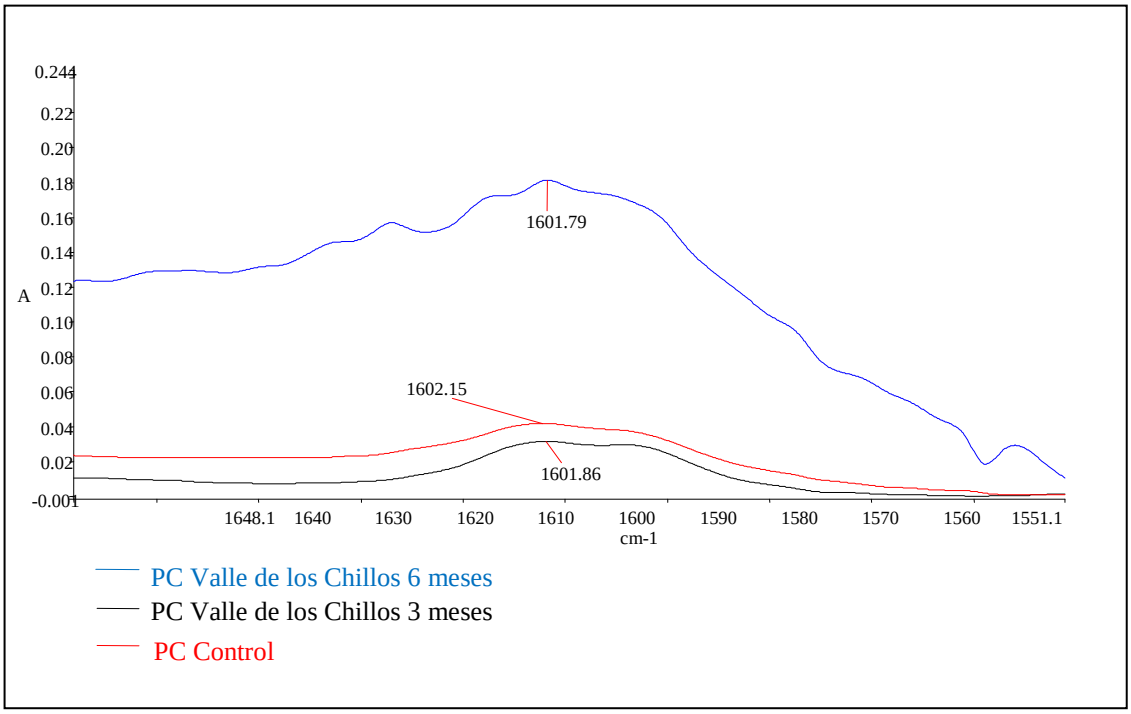


Figura 3.53. Zona ampliada entre 1 670 a 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en la estación Valle de los Chillos

3.5.4.4. Comparación de los espectros infrarrojos entre estaciones atmosféricas

Se consideran las razones detalladas en el ítem 3.2.4.4 como principal criterio que define la degradación del policarbonato.

En la Figura 3.54 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV sin exposición y degradados por 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos. Los resultados muestran que los materiales que tuvieron mayor degradación fueron los expuestos en la estación San Gabriel y en el Valle de los Chillos, debido a que presentaron mayor intensidad en las bandas correspondientes al grupo carbonilo, a pesar de no mostrar un hombro o doble pico espectral en esta misma región como en el caso del PCUV degradado en la estación San Gabriel. Este resultado pudo deberse a la mayor exposición a radiación solar que pudo sufrir el material en estas locaciones como se muestra en la Figura 2.14.

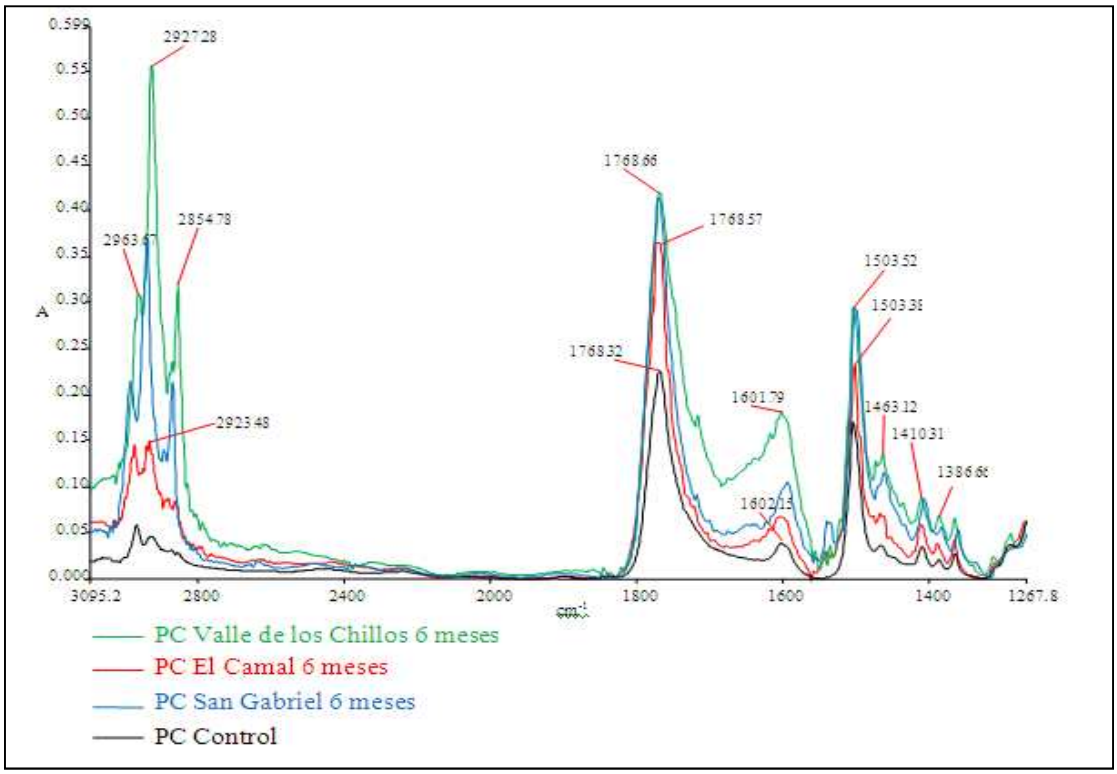


Figura 3.54. Espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones atmosféricas en Quito

En la Figura 3.54 se observa que la intensidad del espectro del PC en la región del grupo hidroxilo, próxima a 2 965 cm^{-1}, para la estación Valle de los Chillos, es mayor comparada con los demás picos espectrales. Este fenómeno es posible debido a los altos valores de humedad relativa presentes en esta locación, que da lugar a bandas más intensas en la región analizada.

3.5.5. ANÁLISIS DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA OBTENIDAS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Figura 3.55 se observan las temperaturas de transición vítrea obtenidas por calorimetría diferencial de barrido para el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto a la intemperie en las estaciones de la ciudad de Quito, y cuyos termogramas se muestran en el Anexo VIII.

Como se puede observar en la Figura 3.55, existe una tendencia creciente para la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación del policarbonato en las estaciones atmosféricas elegidas, lo que indicó la creciente rigidez del polímero al incrementar su exposición al intemperismo.

Estos resultados son similares a los encontrados para el PCUV degradado a la intemperie en este estudio como se mostró en la Figura 3.22, y por Weibin en su investigación, en la que la Tg va desde 143 a 147 ºC luego de la degradación hidrotérmica en cámara artificial por 26 días (Weibin *et al*. 2009).

La diferencia en las Tg que se obtuvieron para el policarbonato sin protección UV expuesto en las estaciones atmosféricas en función del tiempo, no es mayor a 2 ºC, por lo que no es preciso señalar, por este ensayo, en que estación se ha degradado más el polímero, sin embargo, fue clara la tendencia a aumentar la fragilidad del material al ser degradado. El aumento de la fragilidad del PC coincide con reportes bibliográficos de ensayos mecánicos como el presentado por Davis y Sims en la Figura 1.17, en la que se observa la reducción de la elongación y de la resistencia a la tensión en ensayos de tracción a medida que trascurre el tiempo de degradación del policarbonato (Davis y Sims, 1986).

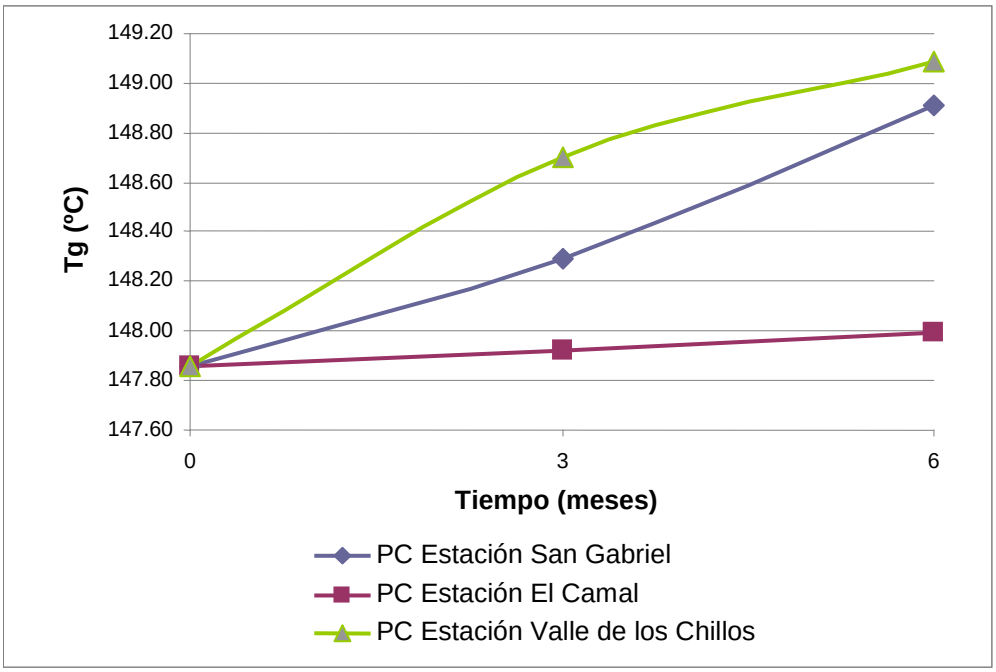


Figura 3.55. Temperaturas de transición vítrea de policarbonato sin protección UV en función del tiempo, degradado en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

Otros reportes experimentales realizados a partir del intemperismo del material en Ottawa también reportan la fragilidad alcanzada por el polímero después de la degradación por 2 años determinada mediante ensayos de tensión (Blaga y Yamasaki, 1986).

3.6. CARACTERIZACIÓN DEL POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTO A ENSAYOS DE LABORATORIO

3.6.1. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DUROMETRÍA SHORE D

En la Figura 3.56 se observan los resultados de las indentaciones promedio y su desviación estándar para el policarbonato sin protección UV en función del tiempo degradado en la cámara de arco de xenón. Las mediciones de dureza y su desviación estándar se calcularon y se detallan en el Anexo IX. El Anexo I

presenta un ejemplo de cálculo de la desviación estándar de los datos de durometría.

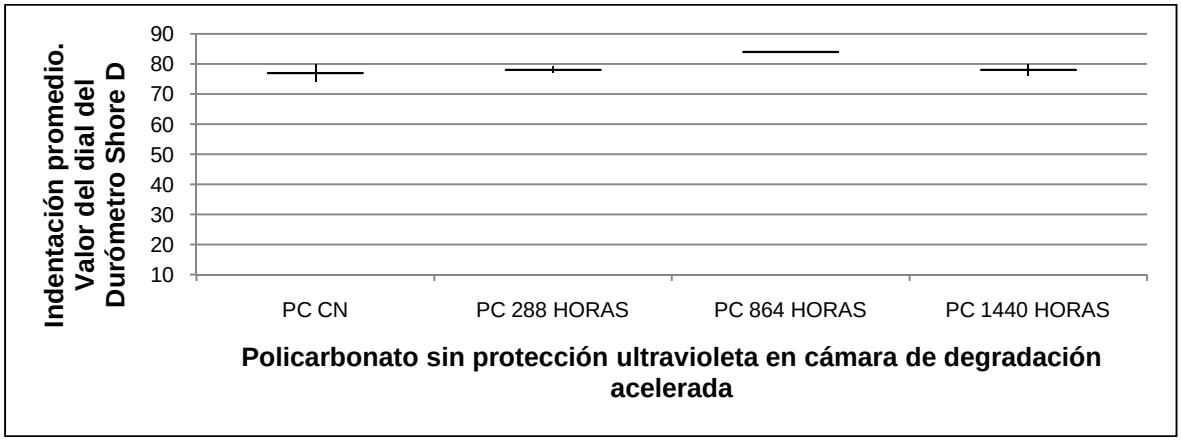


Figura 3.56. Indentación promedio y desviación estándar de las indentaciones en el policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

En la Figura 3.57 se presentan los resultados de la fuerza de indentación promedio y su desviación estándar en el policarbonato sin protección UV en función del tiempo degradado en la cámara de arco de xenón, los que se obtuvieron a partir de los resultados de las indentaciones promedio de la Figura 3.56. El Anexo II muestra un ejemplo de cálculo de la fuerza de indentación promedio.

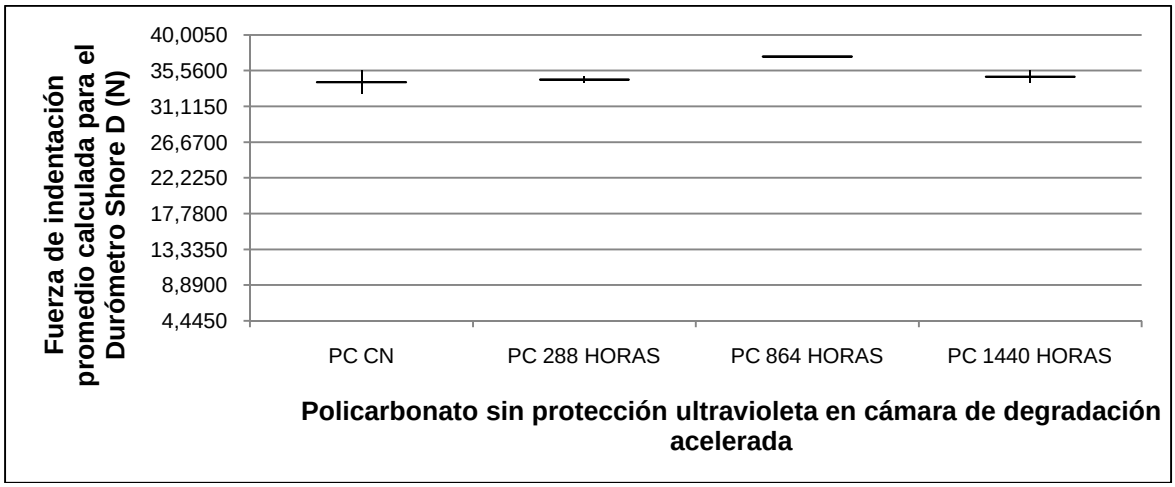


Figura 3.57. Fuerza de indentación promedio y desviación estándar de la fuerza de indentación en el policarbonato sin protección UV sin exposición, expuesto por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

En las Figuras 3.56 y 3.57, se observan oscilaciones poco representativas en los resultados de indentación y la fuerza de indentación, similares a las encontradas en los ensayos de durometría para el PCUV degradado en la cámara de arco de xenón y a la intemperie en general para los dos materiales ensayados. Estas semejanzas y la cercanía en los resultados no permitieron predecir si el material se degradó más en una estación específica o en la cámara de arco de xenón.

3.6.2. ANÁLISIS FOTOGRÁFICO

En la Tabla 3.19 se presentan las fotografías de las probetas de policarbonato sin protección UV sin exposición y expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón, las cuales permiten observar que el material polimérico adquiere una coloración amarilla con el paso del tiempo de exposición, lo que concuerda con los resultados obtenidos en las estaciones atmosféricas para este material. Estos resultados coinciden con la presencia de amarillamiento reportados luego del envejecimiento en una cámara de arco de xenón y a la intemperie en Kentucky, respectivamente (Rabek, 1995; Massey, 2007).

Tabla 3.19. Apariencia física de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

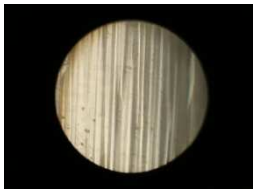
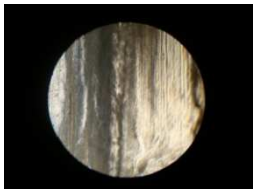
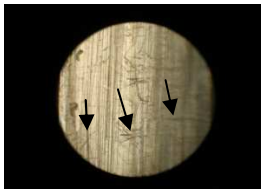
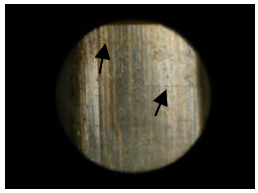
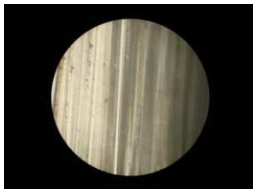
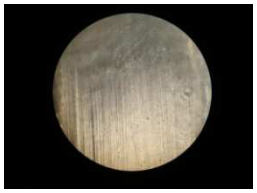
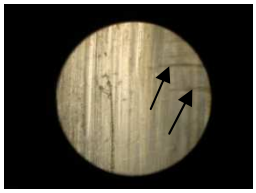
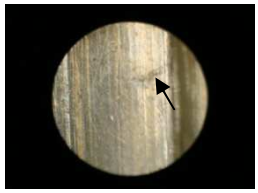
Sin exposición	288 h	864 h	1 440 h

3.6.3. ANÁLISIS MICROFOTOGRÁFICO

En la Tabla 3.20 se observan las microfotografías de las probetas de policarbonato sin protección UV sin exposición y expuestas por 288, 864 y 1 440 h

en la cámara de arco de xenón. Estas probetas presentan amarillamiento a partir de las 288 h de exposición, similar a lo encontrado en resultados de microscopía para las especímenes expuestos en las estaciones atmosféricas, posiblemente debido a la formación de radicales y por ende de dihidroxifenona que provoca la coloración característica. Las fisuras superficiales fueron escasas en comparación de las conseguidas en las estaciones atmosféricas, posiblemente como consecuencia de la ausencia de contaminantes atmosféricos que provocan abrasión en la superficie polimérica.

Tabla 3.20. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

Sin exposición	288 h	864 h	1 440 h
			
			

3.6.4. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Al igual que para los especímenes de PC expuestos a la intemperie, se advierten cambios en las regiones de los grupos hidroxilo, entre 3 000 y 3 500 cm^{-1} (Weibin *et al*., 2009 y Diepens, 2009), y los grupos carbonilo, entre 1 650 y 1 850 cm^{-1} (Diepens, 2009).

En la Figura 3.58 se presentan los espectros de absorbancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV sin degradación, y degradados por 288, 864 y

1 440 h en la cámara de degradación artificial de arco de xenón. Los cambios en los espectros de IR de los especímenes envejecidos en la cámara de arco de xenón se produjeron en las mismas zonas que para los materiales degradados a la intemperie. Se corrobora la ausencia de aminas impedidas en el material, debido a que no se presenta un cambio en la intensidad a aproximadamente 2 300 cm^{-1}, como se observa en la Figura 3.23 para el PCUV a 1 440 h de envejecimiento.

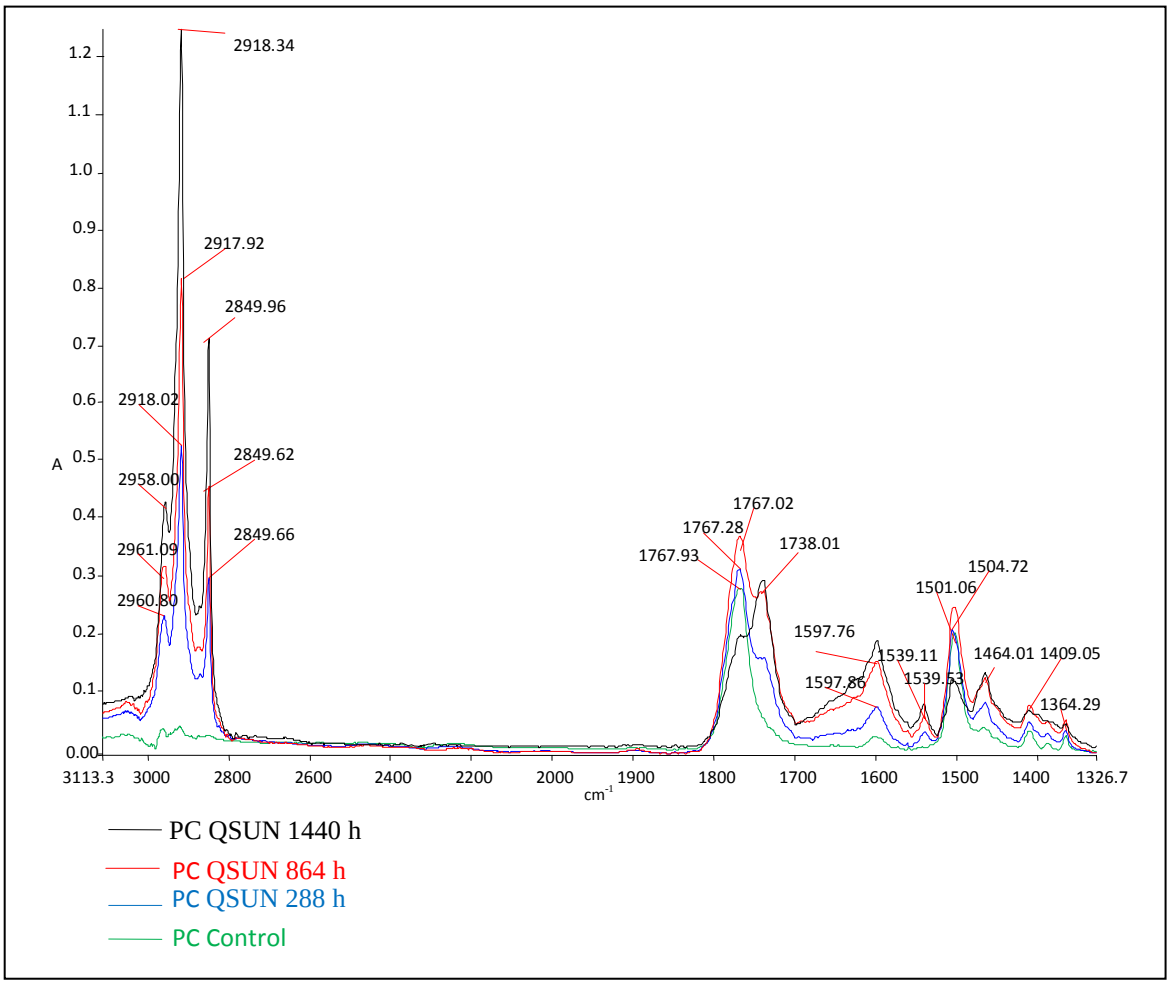


Figura 3.58. Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto 288 h, 864 h y 1 440 h en cámara de arco de xenón

La Figura 3.59 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.58, ampliado entre 3 000 y 2 600 cm^{-1}, donde se observó un incremento en la intensidad de los picos en la región próxima a 2 920 cm^{-1} con el paso de tiempo de degradación. La creciente intensidad de los picos en este rango de longitud de onda se debe a la

constante reacción de los grupos hidroxilo producto de las reacciones fotolíticas en el material degradado. Los picos resultantes en esta zona pueden deberse, además, a la presencia de un remanente de humedad en la muestra.

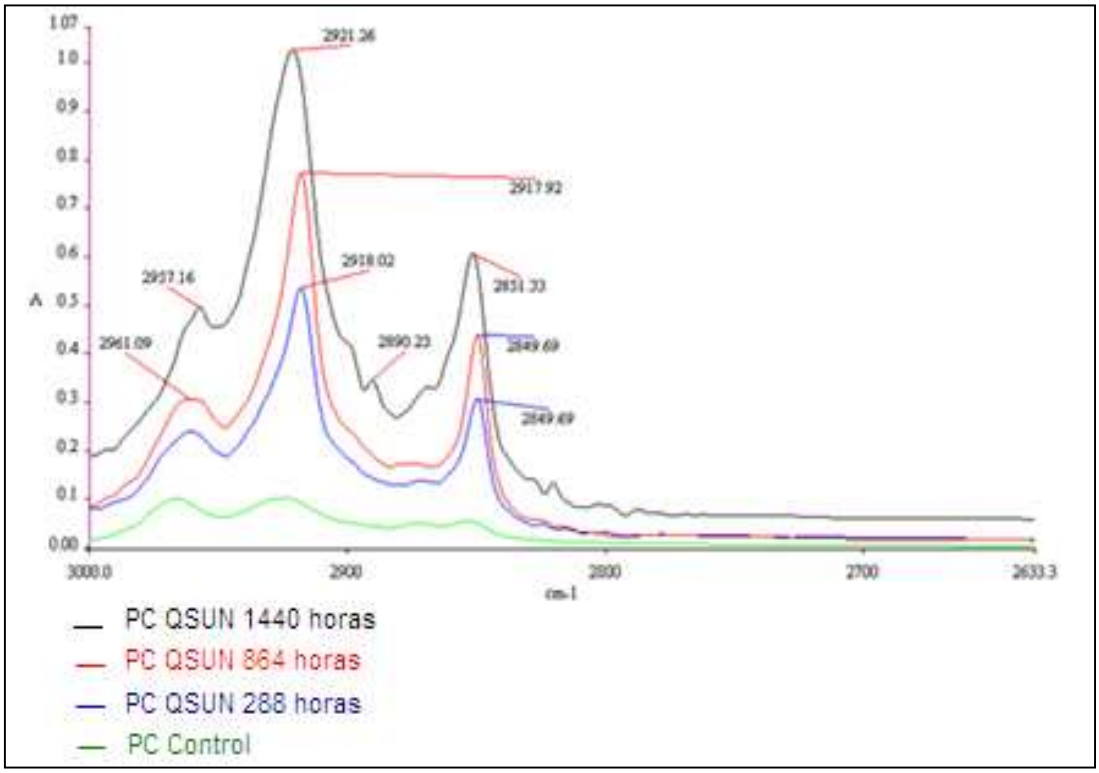


Figura 3.59. Zona ampliada entre los 3 000 cm^{-1} a los 2 600 cm^{-1} de los espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto 288 h, 864 h y 1 440 h en cámara de arco de xenón

El cambio en la intensidad en las bandas espectrales de la Figura 3.59 coincide con el conseguido para el PCUV expuesto en la cámara de degradación artificial de la Figura 3.24. En ambos casos, luego de la degradación en cámara de envejecimiento artificial, existe un incremento en la intensidad de la banda espectral del grupo hidroxilo. La tendencia creciente encontrada también se asemeja a la conseguida en este rango del espectro del material degradado en las tres estaciones atmosféricas donde se expuso el PC sin protección UV. Este fenómeno se relaciona con la aparición de la dihidroxifenona producto de las reacciones fotolíticas.

La Figura 3.60 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.58, ampliado entre 1 850 y 1 670 cm^{-1}. Se observó la vibración de la banda correspondiente al grupo carbonilo en la región próxima a 1 763 cm^{-1}, además de la aparición de un hombro espectral creciente a partir de las 288 h de exposición artificial.

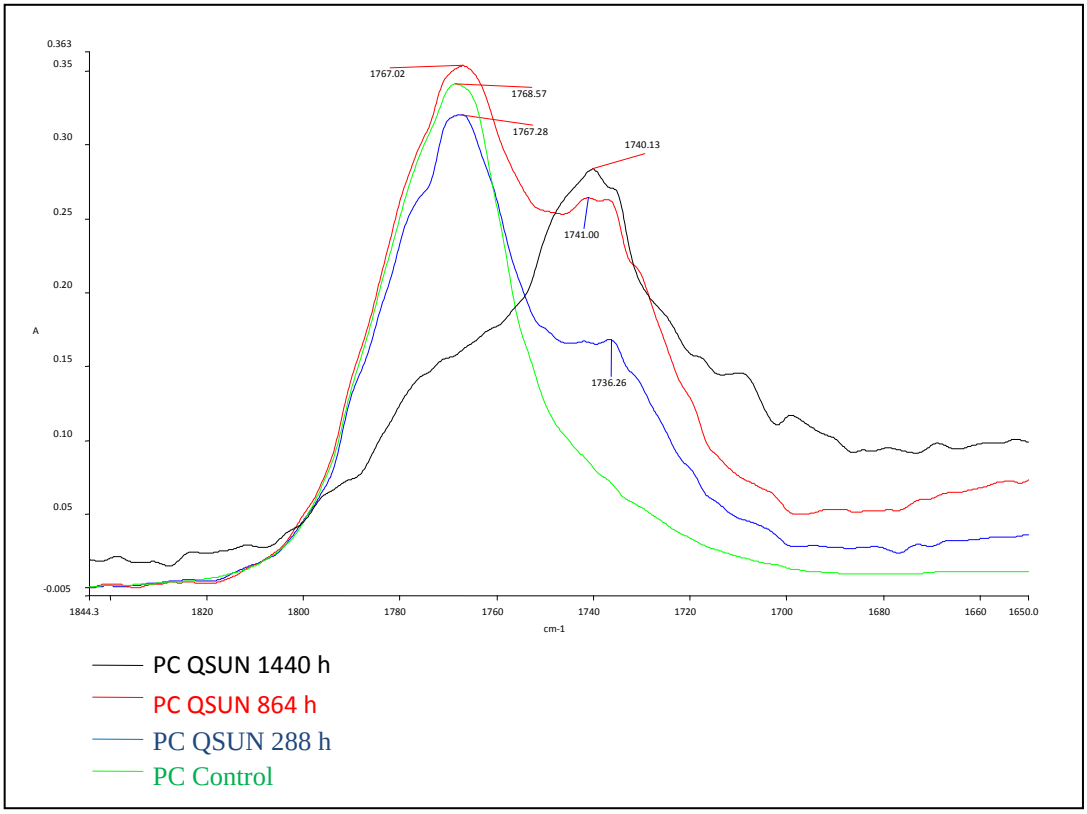


Figura 3.60. Zona ampliada entre los 1 850 cm^{-1} a los 1 670 cm^{-1} de los espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición, expuesto 288 h, 864 h y 1 440 h en cámara de arco de xenón

El cambio de intensidad de la banda espectral que se presenta en la Figura 3.60 corresponde a la vibración del grupo carbonilo; y la aparición del hombro espectral, a la formación de anhídridos cíclicos a partir de los ácidos alifáticos del polímero. Estos dos fenómenos son resultado de la foto-oxidación y son similares a los encontrados en otros estudios, en los que como producto de la degradación atmosférica del policarbonato en una cámara de degradación artificial de arco de xenón, se forma un hombro espectral en la región del carbonilo después de 845 h de exposición (Diepens, 2009). Además, este fenómeno es similar al encontrado en el PCUV expuesto a la cámara de degradación QSUN, como se puede observar en la Figura 3.25.

Se cuantificó la intensidad de los hombros espectrales encontrados en la Figura 3.60. Las Figuras 3.61 y 3.62 muestran la altura de los picos a 1 768 cm^{-1} y 1 736 cm^{-1} respectivamente, en el policarbonato sin protección UV expuesto por 288 h en la cámara de arco de xenón.

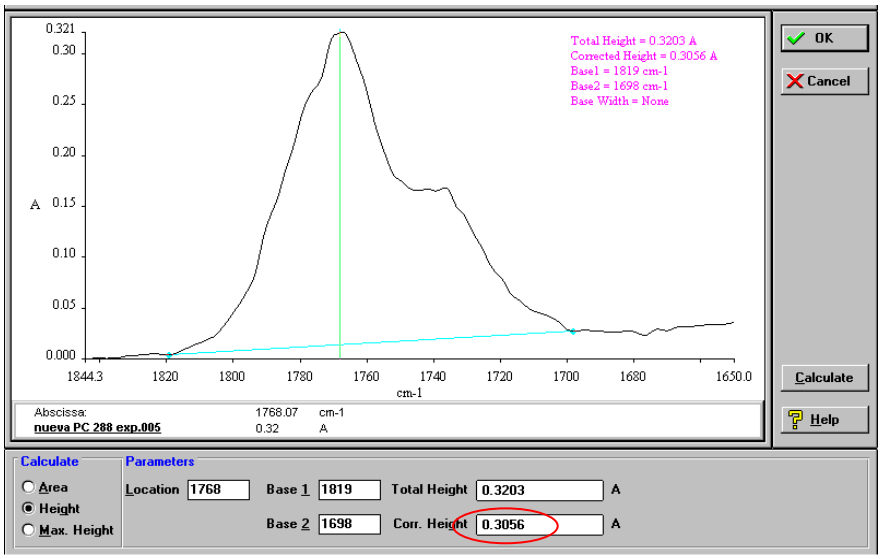


Figura 3.61. Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón a los 1 768 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1}

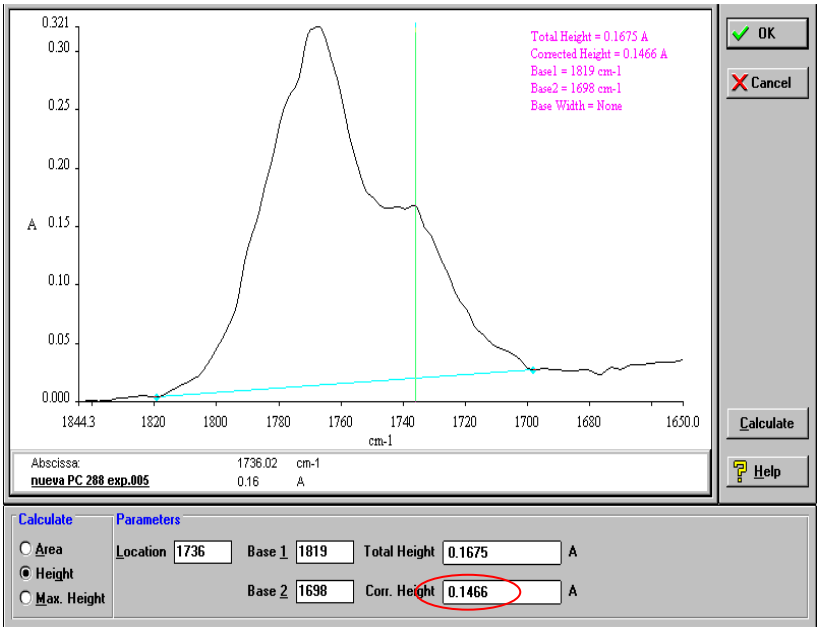


Figura 3.62. Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón a los 1 736 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1}

Las Figuras 3.63 y 3.64 muestran la altura de los picos a 1 768 cm^{-1} y 1 736 cm^{-1} respectivamente, en el policarbonato sin protección UV expuesto por 864 h en la cámara de arco de xenón.

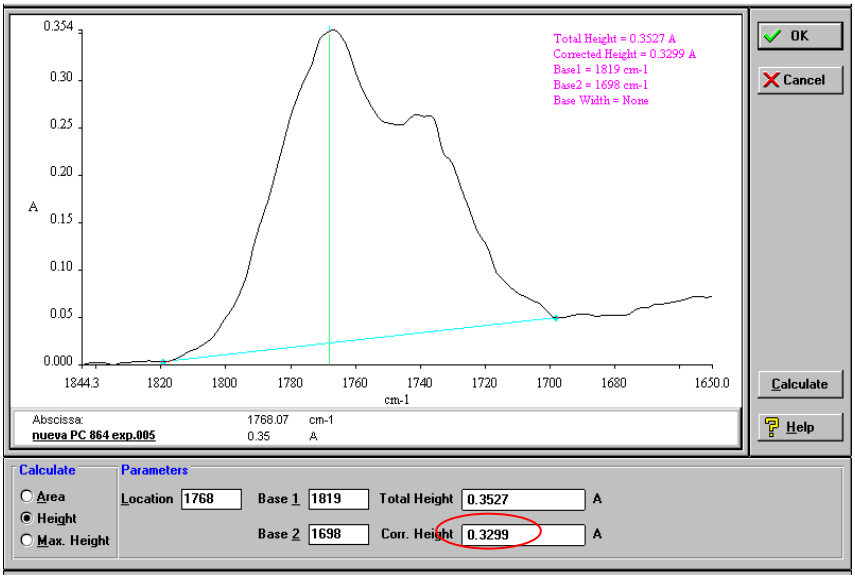


Figura 3.63. Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón a los 1 768 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1}

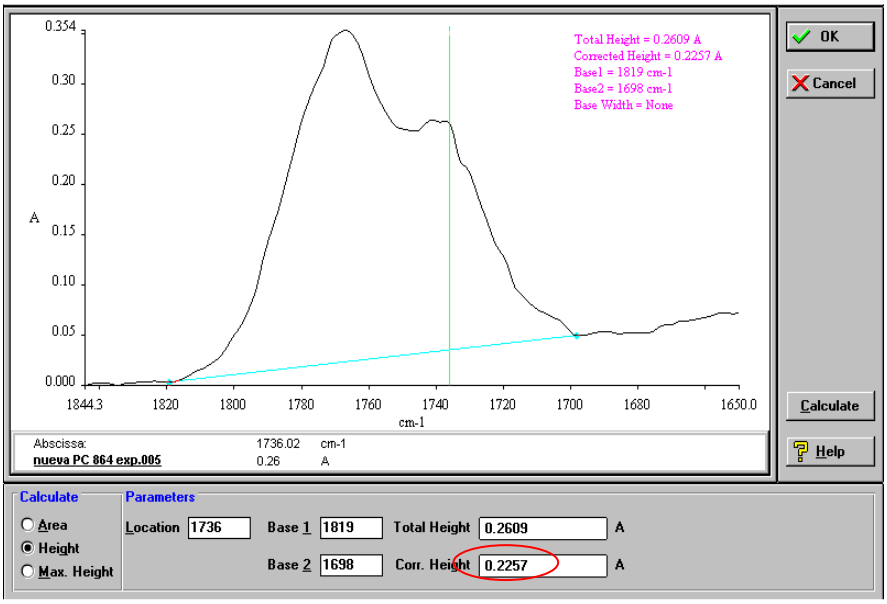


Figura 3.64. Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón a los 1 736 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1}

Las Figuras 3.65 y 3.66 muestran la altura de los picos a 1 768 cm^{-1} y 1 736 cm^{-1} respectivamente, en el policarbonato sin protección UV expuesto por 1 440 h en la cámara de arco de xenón.

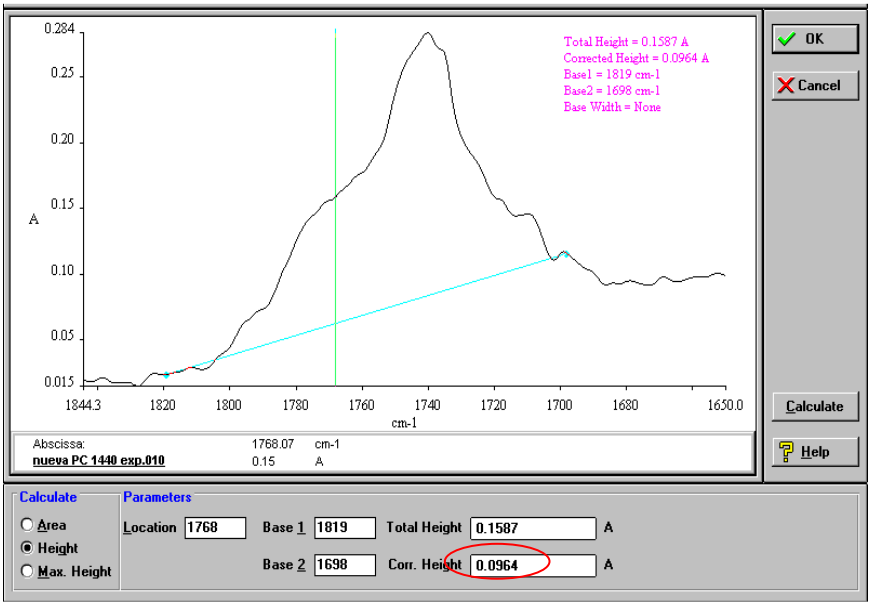


Figura 3.65. Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón a los 1 768 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1}

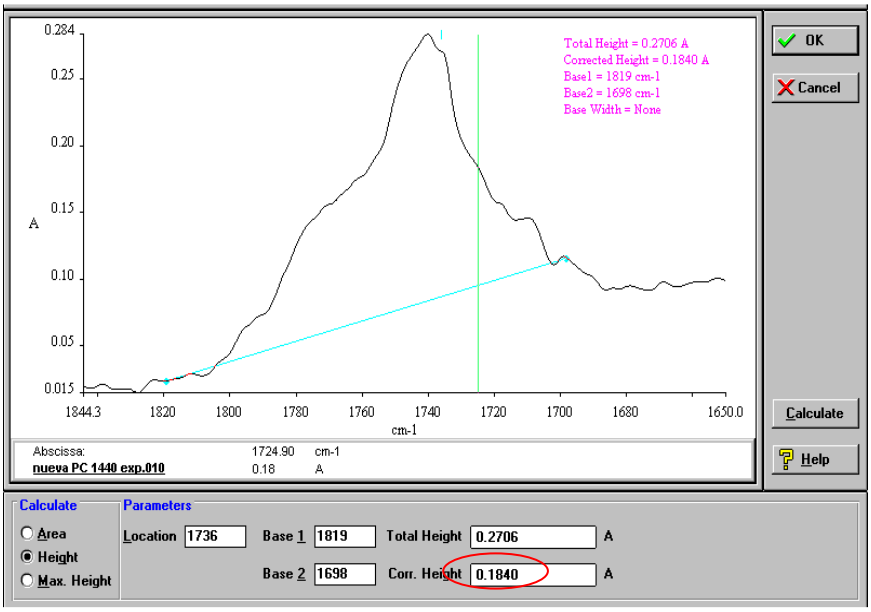


Figura 3.66. Altura del pico espectral del grupo carbonilo en el policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón a los 1 736 cm^{-1} con bases en 1 819 y 1 698 cm^{-1}

La Tabla 3.21 resume las alturas obtenidas desde la Figura 3.61 hasta la 3.66, y la relación entre ellas, que permitió cuantificar la aparición del hombro espectral después de la exposición en la cámara de arco de xenón.

Tabla 3.21. Resultados de las alturas y relación en la formación del hombro espectral entre 1 850 a 1 670 cm^{-1} para el PC expuesto 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

Policarbonato sin protección ultravioleta	**Altura a 1 768 cm^{-1}**	**Altura a 1 736 cm^{-1}**	**Relación** $\frac{\textbf{Altura a 1 736 cm}^{-1}}{\textbf{Altura a 1 768 cm}^{-1}}$
QSUN 288 h	0.3056	0.1466	0.4797
QSUN 864 h	0.3299	0.2257	0.6841
QSUN 1 440 h	0.0964	0.1840	1.9087

Las relaciones obtenidas entre las alturas de los picos espectrales de las probetas de PC expuestas en la cámara QSUN son mayores a las conseguidas para el PCUV expuesto en la cámara QSUN que se muestran en la Tabla 3.11, a excepción de la relación conseguida a 864 h de exposición que es la misma para ambos materiales, lo que significa que el PC se degrada más en la cámara de arco de xenón que el PCUV. Así mismo, las razones mostradas en la Tabla 3.21 son mayores a la encontrada para el PCUV degradado en la estación San Gabriel. Esto permite inferir que la degradación de las probetas de PC por 6 meses no se acerca aún a la obtenida en la cámara QSUN en 288 horas. Los resultados corroboran lo expuesto por la literatura, en la que se menciona que la degradación artificial disminuye el tiempo que se debe esperar para la obtención de resultados.

La Figura 3.67 muestra el espectro infrarrojo de la Figura 3.58 ampliado entre 1 670 y 1 550 cm^{-1}. En este se observa un incremento en la intensidad del pico correspondiente a los anillos aromáticos de dihidroxifenona, aproximadamente a

1 600 cm^{-1} con el tiempo de degradación como producto de las reacciones fotolíticas.

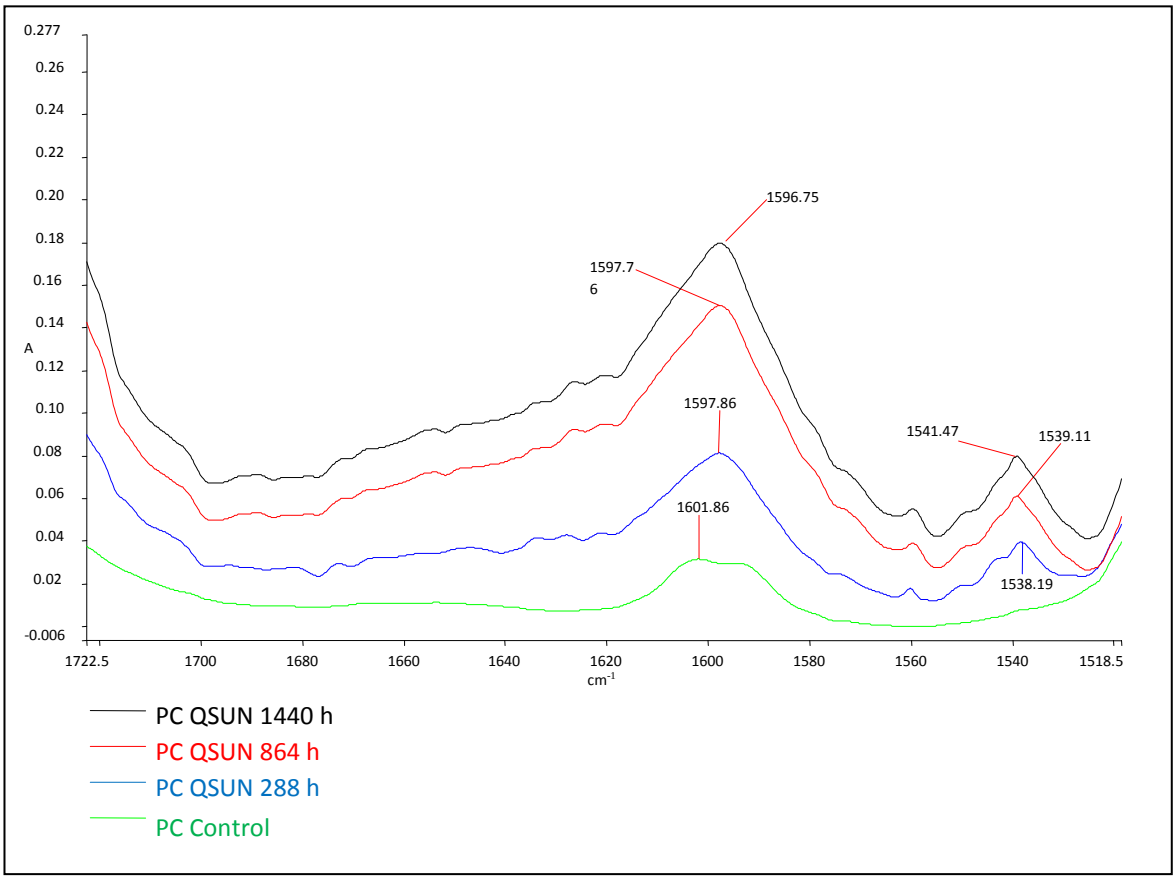


Figura 3.67. Zona ampliada entre los 1 670 cm^{-1} a los 1 550 cm^{-1} asociada a los espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato sin protección UV sin exposición, expuesto 288, 864 y 1 440 h en cámara de arco de xenón

La tendencia en la intensidad que se observa en la región próxima a 1 600 cm^{-1} para el PC degradado en la cámara de xenón, coincide con la obtenida en las estaciones de degradación atmosférica y con la que presentó el PCUV en la cámara de arco de xenón.

3.6.5. ANÁLISIS DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA OBTENIDAS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Figura 3.68 se presentan las temperaturas de transición vítrea obtenidas en los termogramas, obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, para el policarbonato sin protección UV sin degradación y degradado por 288, 864 y

1 440 h en la cámara de arco de xenón. Los termogramas obtenidos se muestran en el Anexo X.

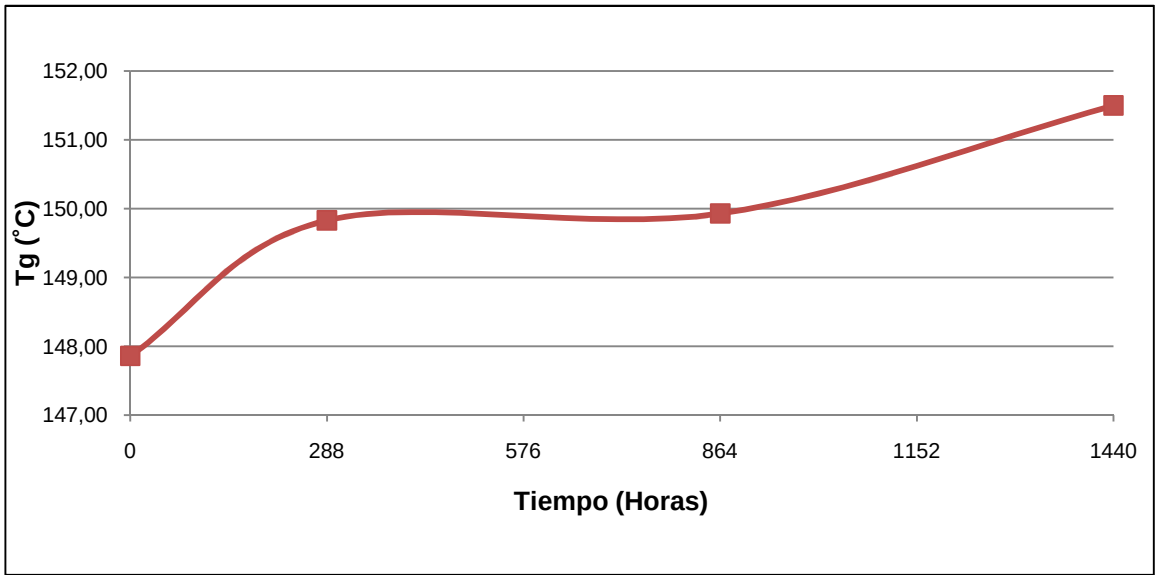


Figura 3.68. Temperaturas de transición vítrea de policarbonato sin protección UV sin exposición, expuesto por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

Como se puede observar en la Figura 3.68, existie una tendencia creciente de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación artificial del policarbonato hasta las 1 440 h de exposición, lo que indica el aumento en la fragilidad del polímero. Esta tendencia es similar a la encontrada para el PC y PCUV en las estaciones de degradación a la intemperie en la ciudad de Quito y para el PCUV degradado hasta las 864 h en la cámara de arco de xenón. Estos resultados coinciden con los encontrados en la investigación de Weibin, en la que la Tg va desde 143 a 147 ºC luego de la degradación en cámara de degradación hidrotérmica artificial por 26 días (Weibin *et al.*, 2009) y se relacionan con la fragilidad característica del material degradado luego de la exposición y reportada en ensayos de tensión (Davis y Sims, 1986).

La semejanza entre las Tg obtenidas no permite señalar, mediante este ensayo, si las probetas degradadas en el QSUN sufrieron mayor degradación que las expuestas en las estaciones atmosféricas, sin embargo, se pudo ratificar la tendencia a aumentar la fragilidad del material con la degradación.

3.7. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA PROTECCIÓN UV EMPLEADA EN EL POLICARBONATO

La Figura 3.69 muestra la indentación promedio y desviación estándar conseguidas en los ensayos de dureza del policarbonato con y sin protección UV degradado en las estaciones atmosféricas elegidas de Quito y en la cámara QSUN.

Los resultados muestran que la dureza Shore D fue similar después de la degradación natural y artificial, para el PCUV y el PC, por lo que no es pertinente señalar que material fue mayormente afectado por las condiciones degradativas mediante este ensayo.

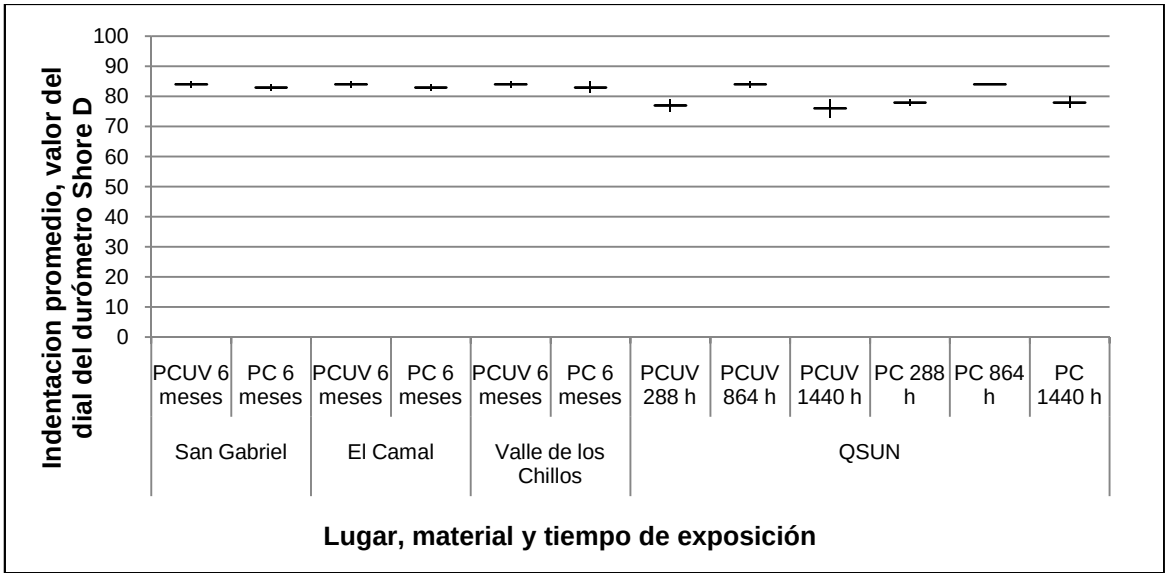
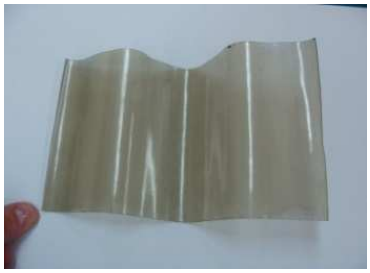
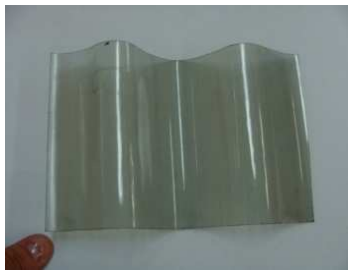
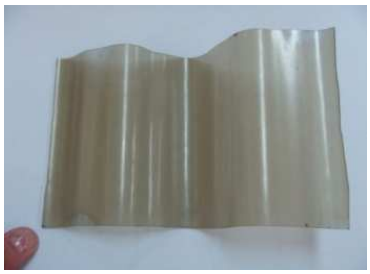
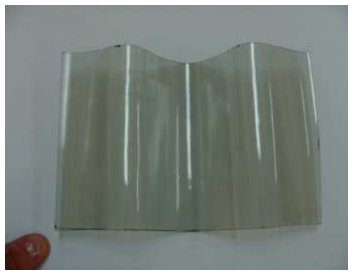
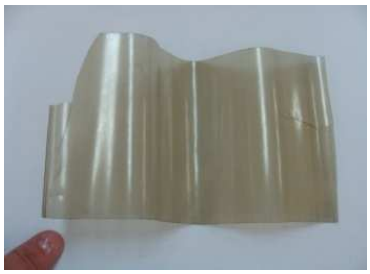


Figura 3.69. Indentación promedio y desviación estándar en el policarbonato con y sin protección UV expuesto en las estaciones atmosféricas de Quito y en la cámara de degradación artificial

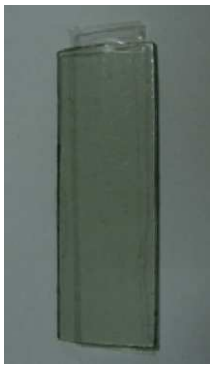
La Tabla 3.22 muestra las fotografías de las probetas expuestas 6 meses en las estaciones elegidas de la ciudad de Quito. Se observa que las probetas que presentaron mayor amarillamiento luego del envejecimiento fueron las de PC sin protección UV para todas las estaciones a la intemperie.

Tabla 3.22. Apariencia física de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

	Policarbonato con protección UV	**Policarbonato sin protección UV**
San Gabriel 6 meses de exposición		
El Camal 6 meses de exposición		
Valle de los Chillos 6 meses de exposición		

La Tabla 3.23 muestra las fotografías de las probetas con y sin protección UV expuestas 288, 864 y 1440 h en la cámara de degradación artificial. Se observa que las probetas que presentaron mayor amarillamiento luego del envejecimiento fueron las de PC sin protección UV. Esto coincide con lo expuesto a partir del análisis fotográfico de la Figura 3.22. Los cambios visuales de amarillamiento, mostrados en las Tablas 3.22 y 3.23, que son característicos de la degradación del policarbonato, se ven ratificados en los análisis de los espectros de infrarrojo, donde se nota la formación de picos correspondientes a la dihidroxifenona, causante del cambio de color y se muestran más adelante.

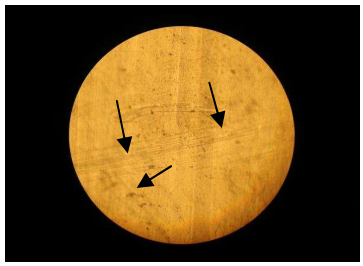
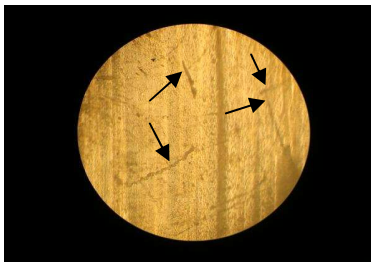
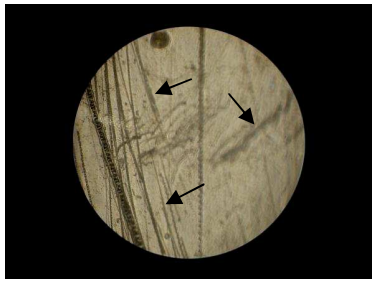
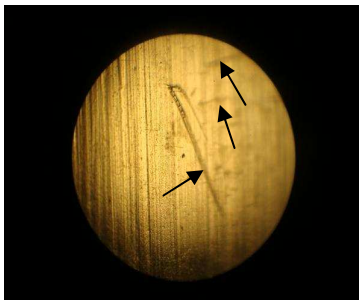
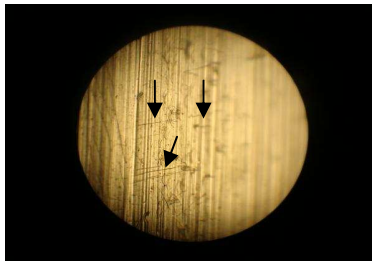
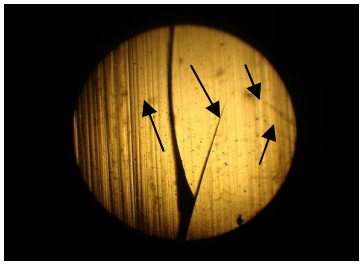
Tabla 3.23. Apariencia física de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

	Policarbonato con protección UV	**Policarbonato sin protección UV**
QSUN 288 h de exposición		
QSUN 864 h de exposición		
QSUN 1440 h de exposición		

La Tabla 3.24 muestra las microfotografías de las probetas expuestas 6 meses en las estaciones elegidas en la ciudad de Quito. Se observa que las probetas que presentaron mayor amarillamiento luego del envejecimiento fueron las de PC sin protección UV, lo que ratifica lo expuesto a parir de la Tabla 3.22 en cuanto a la presencia de amarillamiento de los materiales degradados, y confirma que el PC

se amarilla más que el PCUV al ser degradado. Tanto las probetas de PC como de PCUV mostraron fisuras después de su degradación a la intemperie.

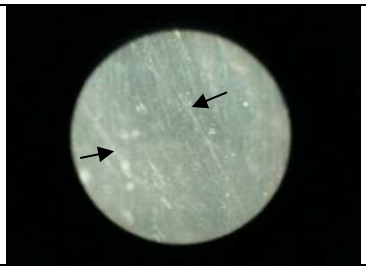
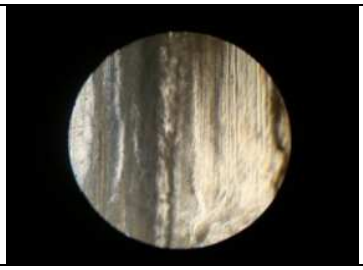
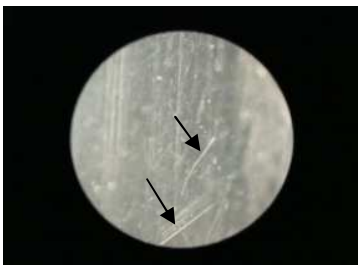
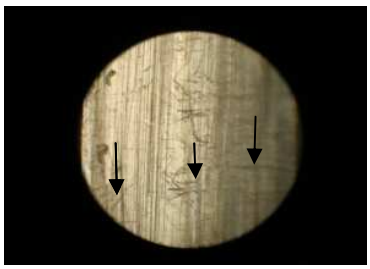
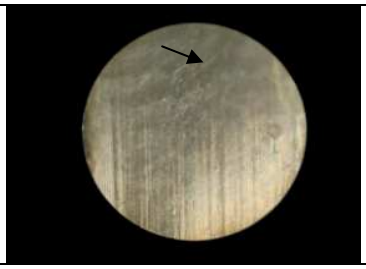
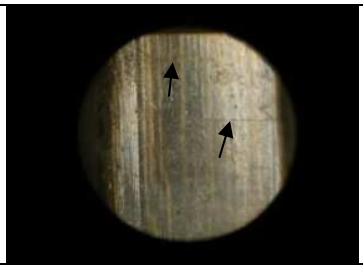
Tabla 3.24. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos

	Policarbonato con protección UV	**Policarbonato sin protección UV**
San Gabriel 6 meses de exposición		
El Camal 6 meses de exposición		
Valle de los Chillos 6 meses de exposición		

La Tabla 3.25 muestra las microfotografías de las probetas expuestas 288, 864 y 1 440 h en la cámara QSUN. Se observa que, al igual que en los ensayos atmosféricos, las probetas que presentaron mayor amarillamiento luego del envejecimiento fueron las de PC sin protección UV. Se observan menor cantidad de fisuras en los especímenes expuestos en la cámara de envejecimiento

artificial, probablemente debido a que no existieron contaminantes atmosféricos que causen la misma abrasión que en las estaciones a la intemperie.

Tabla 3.25. Apariencia física microscópica de las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta expuestas por 288, 864 y 1 440 h en la cámara de arco de xenón

	Policarbonato con protección UV	**Policarbonato sin protección UV**
QSUN 288 h de exposición		
QSUN 864 h de exposición		
QSUN 1440 h de exposición		

En las Figuras 3.70, 3.71 y 3.72 se observan los espectros de infrarrojo de las probetas de policarbonato con protección UV, comparados con los conseguidos de los especímenes degradados sin protección UV, expuestos 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillos, respectivamente.

En la Figura 3.70, la presencia del hombro espectral cercano a 1 750 cm^{-1}, que se formó en la región correspondiente al grupo carbonilo para el PCUV degradado por 6 meses en la estación San Gabriel, fue señal de mayor degradación en el PCUV que en el PC.

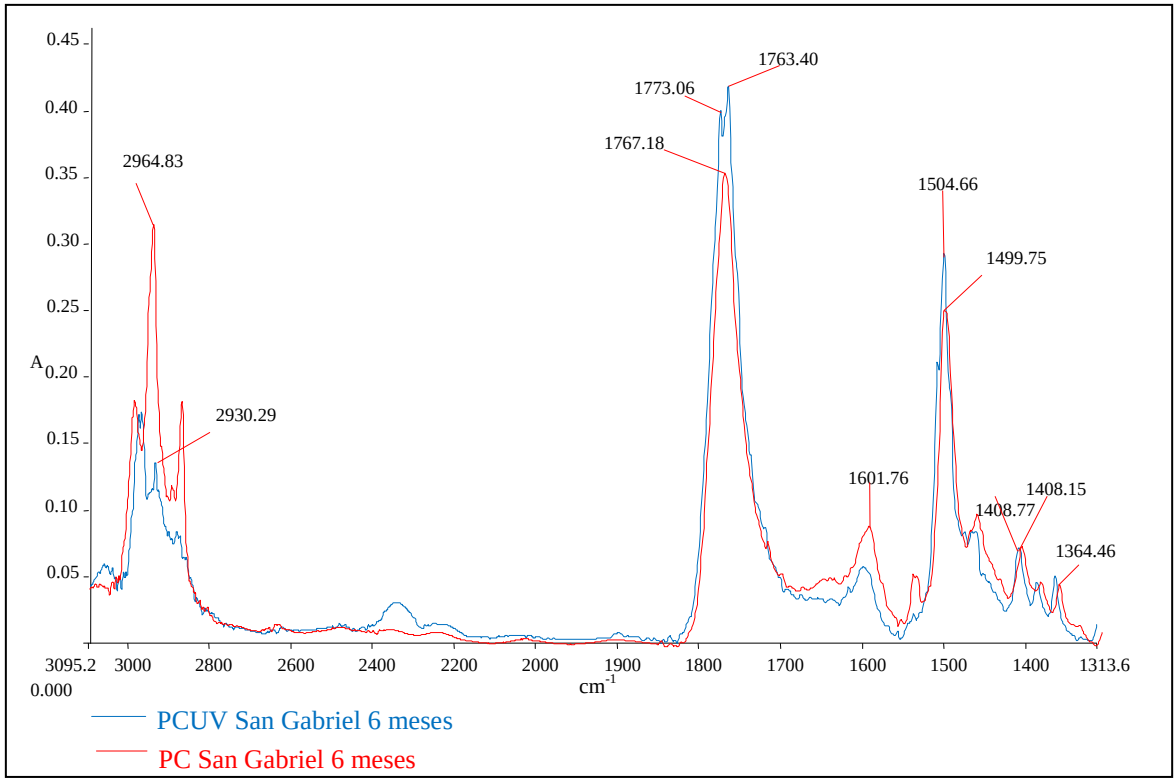


Figura 3.70. Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 6 meses en la estación San Gabriel

En la Figura 3.71, el espectro del PCUV y PC son similares en cuanto a su intensidad, y la carencia de formación de picos espectrales diferentes entre los dos espectros no permite señalar el material que se encuentra más deteriorado entre los dos, por tanto, el deterioro encontrado en los dos materiales expuestos por 6 meses en El Camal es similar.

No fue posible determinar que material se degradó más en la estación Valle de los Chillos basados en la comparación de sus espectros infrarrojos de la Figura 3.72, ya que como se mencionó con anterioridad, es posible que el espectro de PCUV expuesto en esta estación haya tenido interferencia en su análisis.

En las Figuras 3.73, 3.74 y 3.75 se observan los espectros de infrarrojo de las probetas de policarbonato con protección UV comparados con los conseguidos de los especímenes degradados sin protección UV, expuestos 288, 864 y 1 440 h respectivamente en la cámara de degradación artificial QSUN.

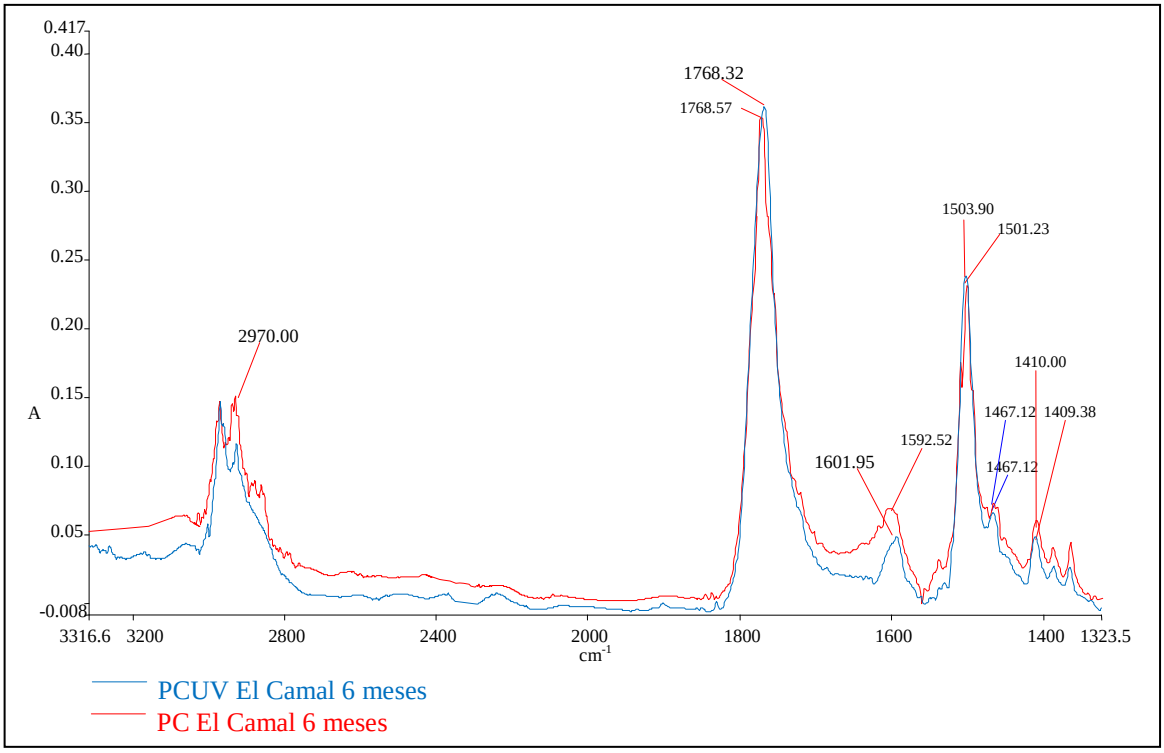


Figura 3.71. Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 6 meses en la estación El Camal

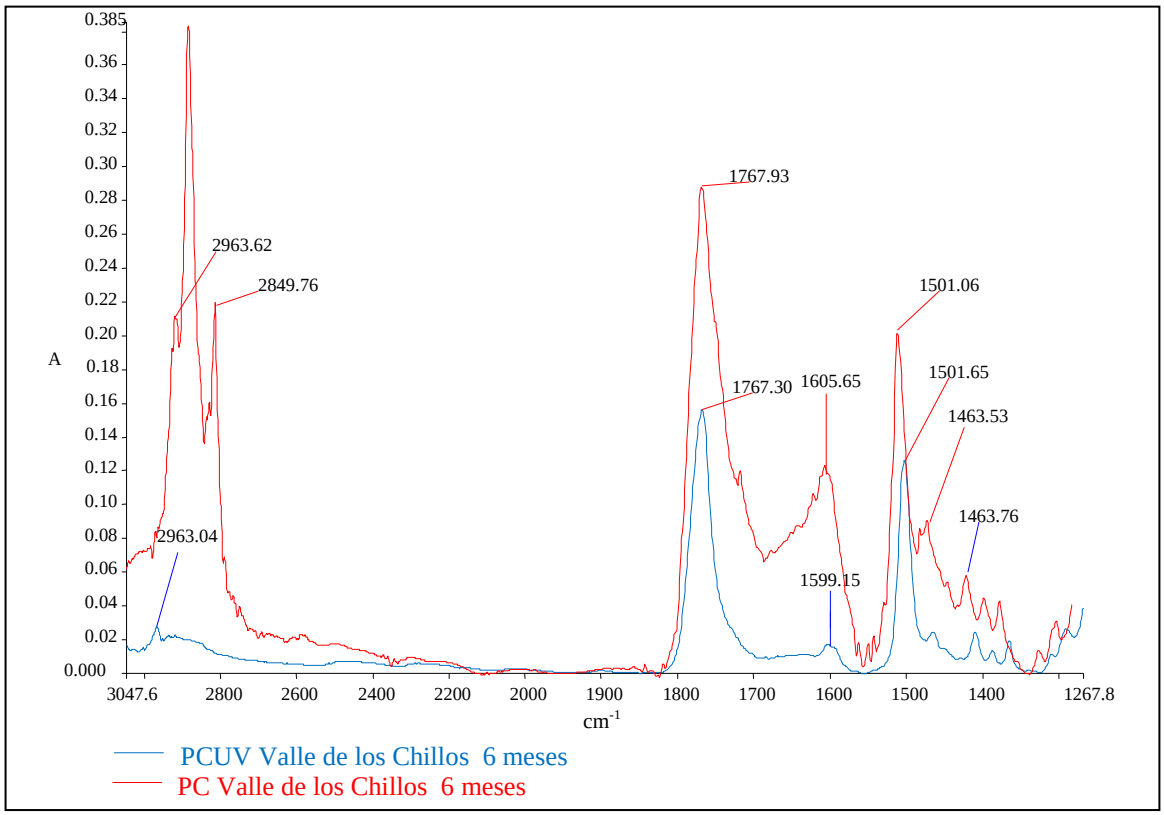


Figura 3.72. Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 6 meses en la estación Valle de los Chillos

En las Figuras 3.73, 3.74 y 3.75, se observa que los espectros obtenidos para el PCUV y PC expuestos a la degradación artificial son muy similares y, mostraron la formación de un “hombro” espectral ubicado en la región cercana a 1 760 cm $^{-1}$, que permite la comparación cuantitativa de la degradación de estos dos materiales como se observa en las Tablas 3.11 y 3.21.

Los resultados expuestos en las Tablas 3.11 y 3.21 mostraron que la relación conseguida entre las alturas de los picos formados es mayor para el PC que para el PCUV degradados en la QSUN. Esto significa que el PC se degrada en menor tiempo que el PCUV al ser expuestos a las mismas condiciones en la cámara de arco de xenón.

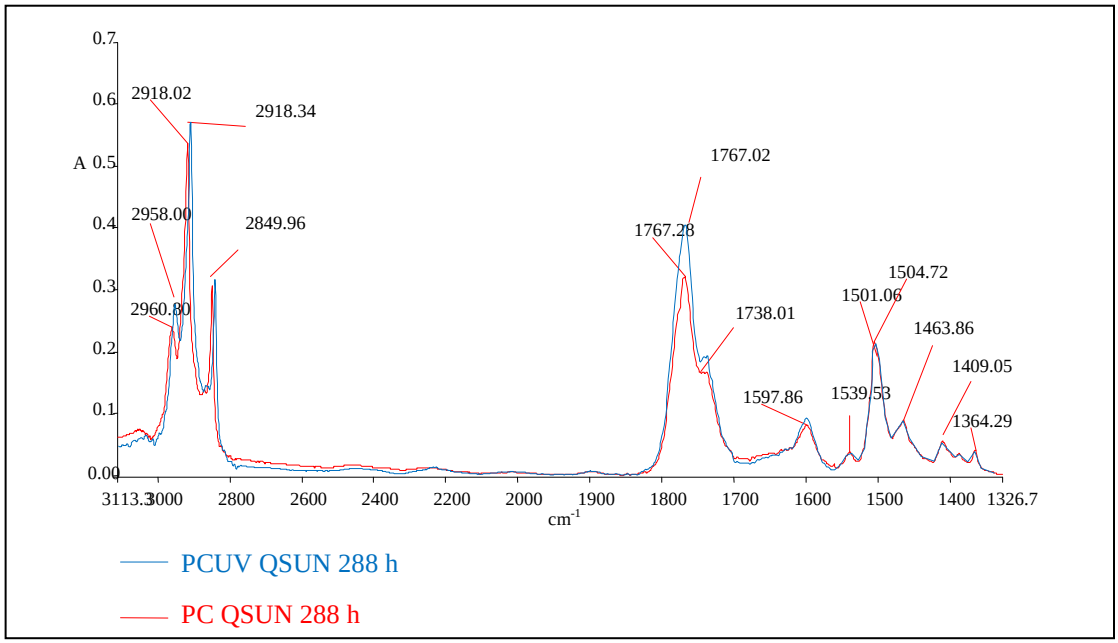


Figura 3.73. Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 288 h en la cámara QSUN

Las Figuras 3.76, 3.77, 3.78 y 3.79 muestran la tendencia que sigue la Tg en el policarbonato con y sin protección UV al ser degradado a la intemperie en la ciudad de Quito, y en la cámara QSUN. Las temperaturas de transición vítrea del material aumentaron en un máximo de 2 ºC, a excepción del caso de la Tg para el PCUV degradado por 1 400 h en el QSUN. Esto mostró la fragilidad que adquiere el polímero con el transcurso del tiempo, y como se mencionó anteriormente,

ratificando lo expuesto en ensayos de tensión en los que se muestra al policarbonato como un material frágil luego de su envejecimiento (Davis y Sims, 1986).

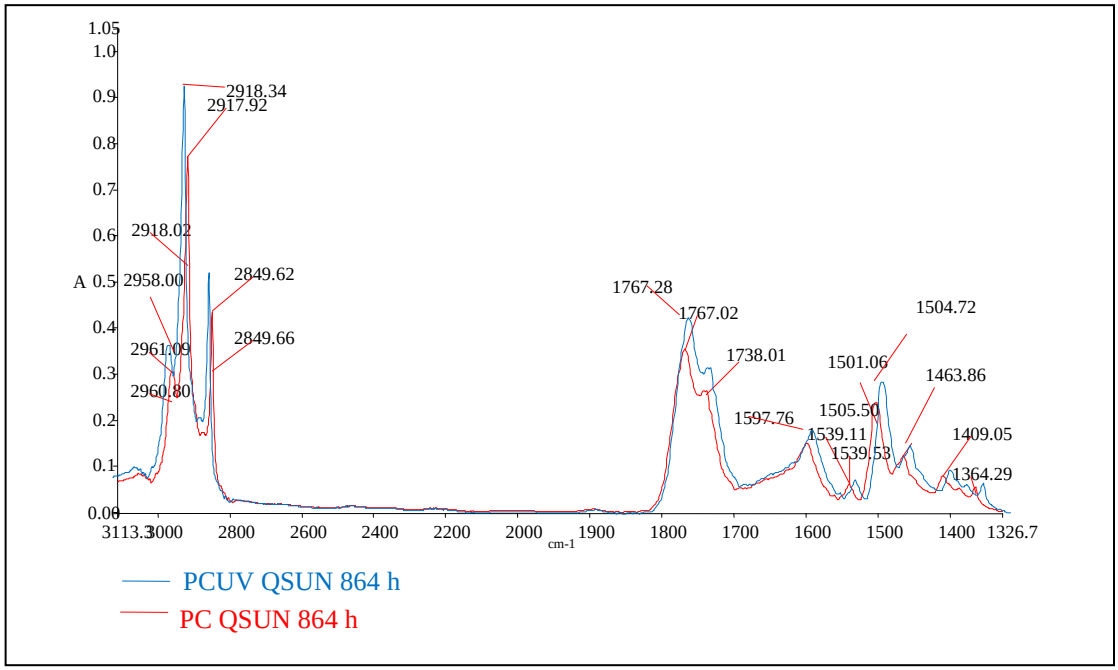


Figura 3.74. Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 864 h en la cámara QSUN

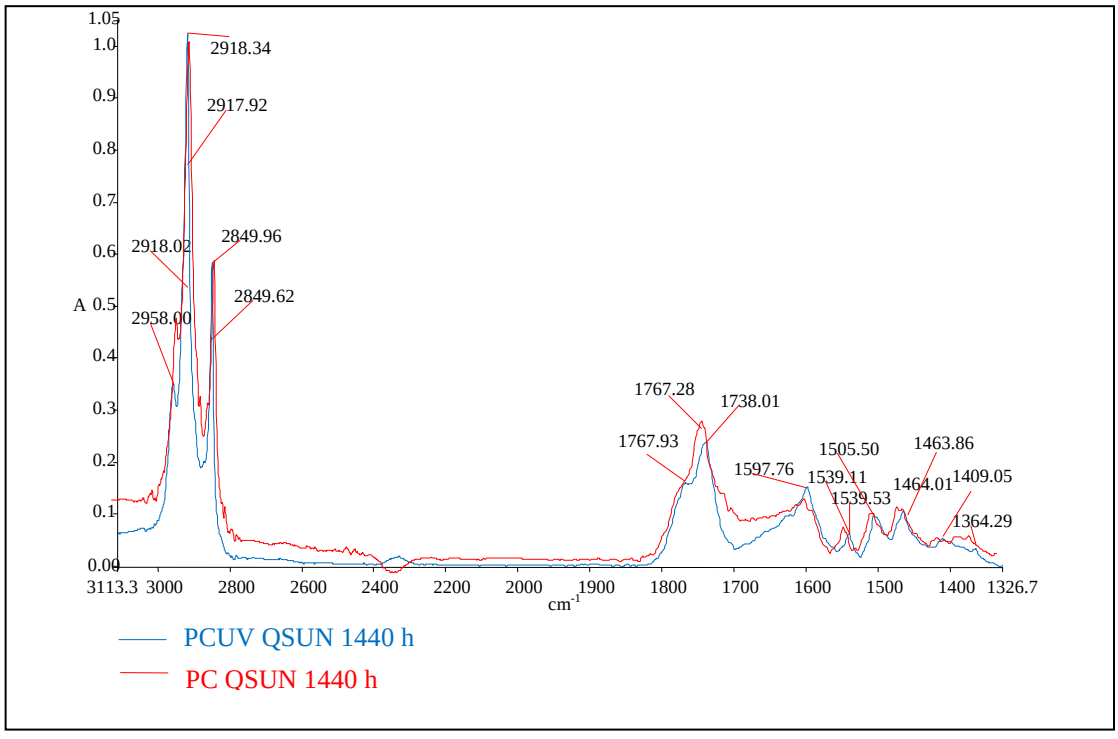


Figura 3.75. Espectros de transmitancia de la cara frontal del policarbonato con y sin protección ultravioleta degradados 1440 h en la cámara QSUN

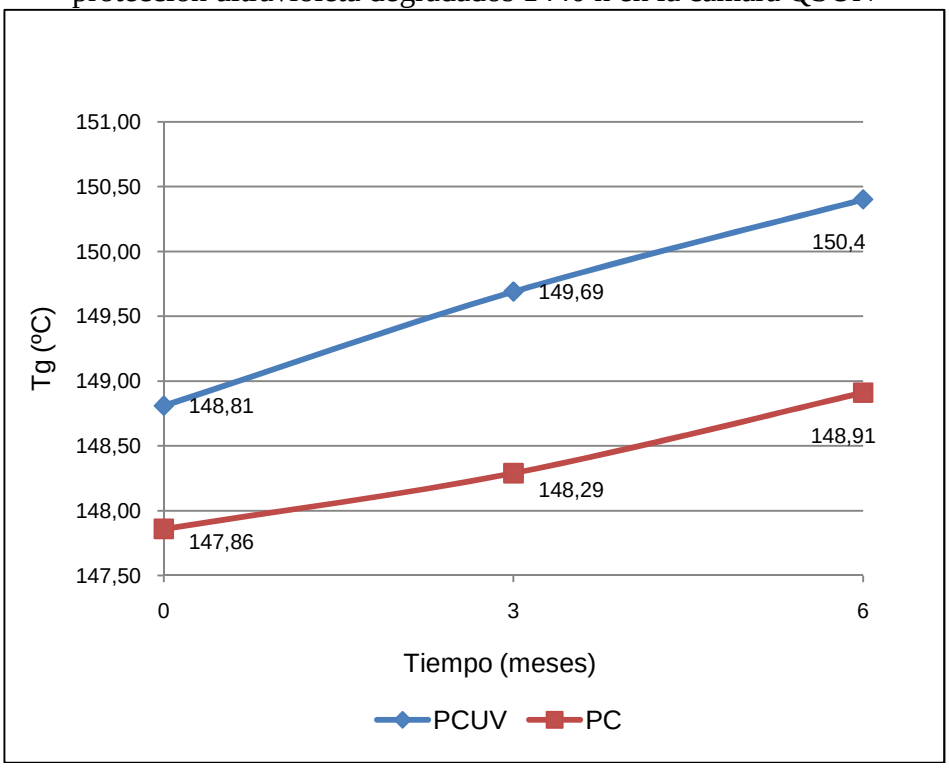


Figura 3.76. Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la estación San Gabriel

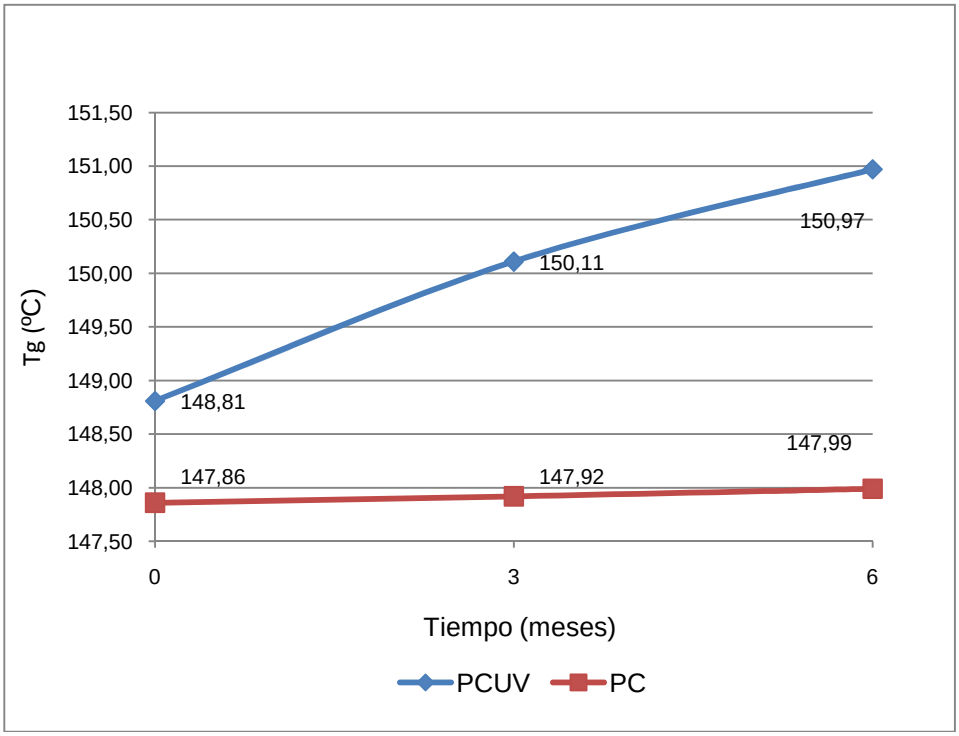


Figura 3.77. Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la estación El Camal

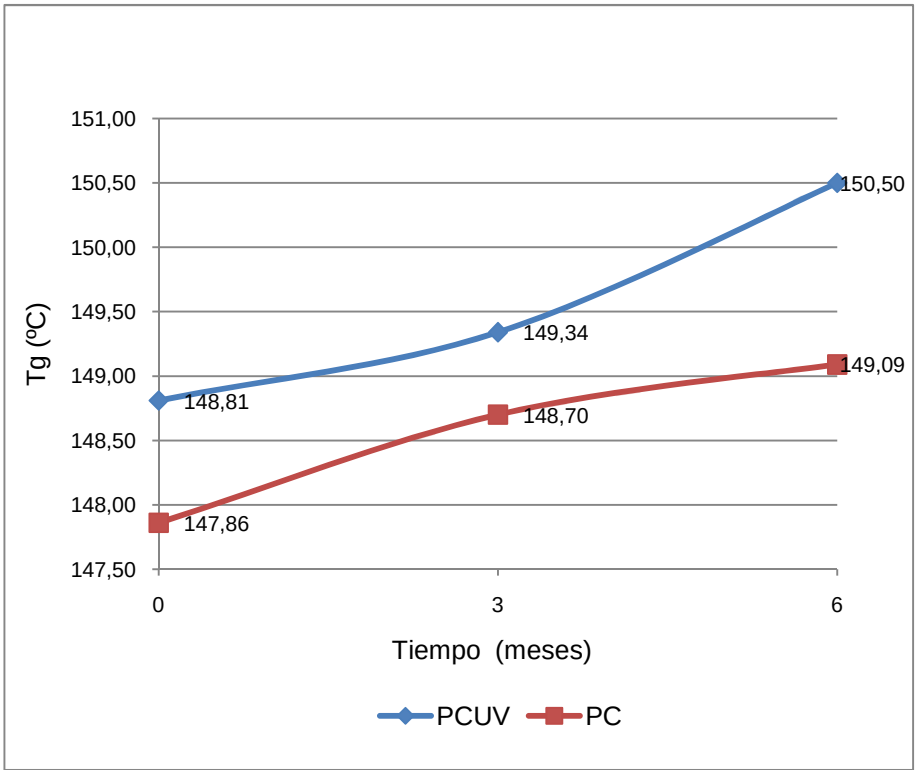


Figura 3.78. Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la estación Valle de los Chillos

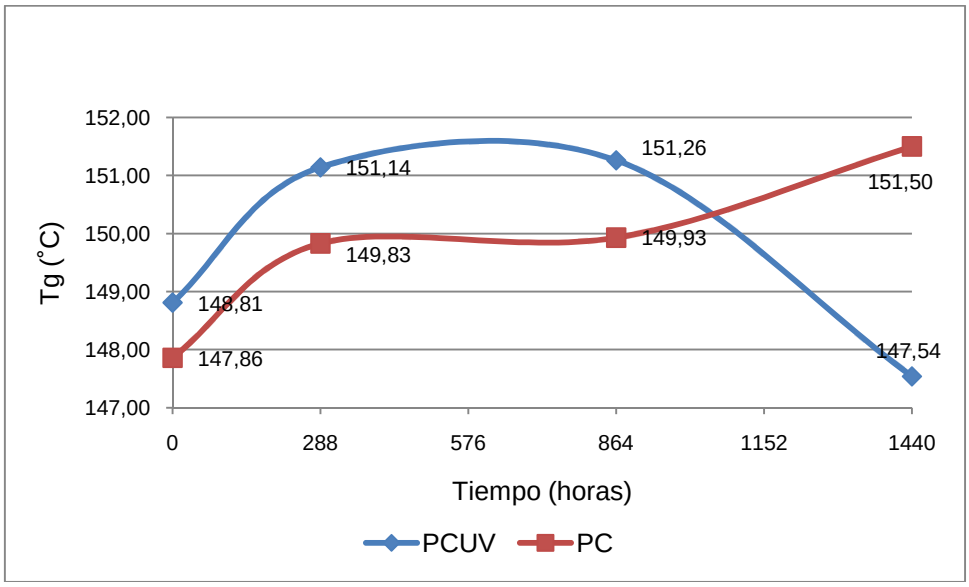


Figura 3.79. Temperaturas de Transición vítrea del PCUV y PC degradados en la cámara QSUN

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- Las pruebas de degradación artificial en la cámara de arco de xenón produjeron cambios foto-oxidativos y fotolíticos en las probetas de policarbonato con y sin protección ultravioleta. A medida que aumentó el tiempo de exposición artificial, se presentó la formación de hombros espectrales en la región próxima a 1760 cm^{-1} en los ensayos de infrarrojo, tendencia creciente de la temperatura de transición vítrea, amarillamiento, pérdida de brillo y formación de fisuras superficiales en los materiales. Los cambios y tendencias observadas, especialmente en los ensayos de espectroscopía de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido, coinciden con los observados en los resultados de campo, lo cual permite concluir que la simulación de la degradación en la intemperie que este equipo intenta realizar es muy adecuada. La técnica de espectroscopía de infrarrojo con accesorio de reflectancia atenuada ha permitido monitorizar adecuadamente la degradación del policarbonato con y sin protección UV; los resultados coinciden con reportes encontrados en referencias bibliográficas.
- La cuantificación del hombro espectral, es decir la razón a partir de las intensidades del doble pico conseguido en los materiales más degradados, obtenida en la probetas de policarbonato con protección ultravioleta, degradado por 6 meses en la estación San Gabriel (el espécimen más envejecido en los ensayos de campo en este proyecto según los ensayos de espectroscopía de infrarrojo) no superan a los valores obtenidos para cada uno de los materiales expuestos por 288 h en la cámara QSUN. Por tanto, la degradación por 6 meses en las estaciones elegidas en la ciudad de Quito es menor a la conseguida en la cámara de degradación artificial por 288 horas de ensayo.

- El análisis de los espectros de infrarrojo, los ensayos termogravimétricos, la dureza, las fotografías y microfotografías del policarbonato con y sin protección UV, reportaron similitud en sus resultados para los materiales de partida. Los materiales, sin exposición, presentaron grupos carbonilo en sus estructuras, valores similares de temperatura de transición vítrea y dureza, brillo y ausencia de amarillamiento y fisuras.
- Los reportes de espectroscopía de infrarrojo muestran al PC sin protección UV como el material más susceptible a la degradación en los ensayos de envejecimiento artificial; sin embargo, la muestra de PC con protección UV expuesta en la estación San Gabriel es el único espécimen que permite distinguir un doble pico, presuntamente inicio de la formación del hombro espectral. Estos resultados, permiten concluir que la protección UV no es efectiva ni marca mayor diferencia en los primeros 6 meses de envejecimiento de los materiales estudiados.
- La protección UV del policarbonato expuesto, tanto en las estaciones atmosféricas como en la cámara de degradación artificial, ayudó a prevenir el amarillamiento del PCUV como producto de la degradación. Sin embargo, no protegió al material deteniendo o retrasando la radicalización y sucesivamente la rotura de cadenas poliméricas y formación de grupos carbonillo.
- La atmósfera de la estación San Gabriel provocó mayor degradación en los especímenes PC con protección UV expuestos en las estaciones a la intemperie. Los índices superiores de material particulado y radiación solar presentes en esta zona, provocaron que el policarbonato se degrade con mayor facilidad que el expuesto en las otras estaciones atmosféricas.
- Los ensayos de dureza no proporcionaron datos relevantes para caracterizar la degradación del policarbonato con y sin protección ultravioleta. El promedio, la desviación estándar y la tendencia que proporcionó el ensayo de dureza Shore D para el policarbonato con y sin protección UV, reportaron valores semejantes que no permitieron diferenciar al material degradado en función del tiempo y de la estación en la que se realizó su exposición.

- La calorimetría diferencial de barrido proporcionó datos que, a pesar de que no permitieron identificar si uno de los materiales se degradó más que el otro, trazaron una tendencia creciente en las temperaturas de transición vítrea con el tiempo de degradación, lo que demostró la fragilidad que adquirió el material al ser degradado.

4.2. RECOMENDACIONES

- Exponer las probetas del material que se desea degradar, de la forma en la que se realizan los análisis de caracterización del polímero, es decir, en forma de alterios o en forma rectangular; tanto para la exposición a la intemperie como para la degradación artificial.
- Desarrollar una investigación para determinar la degradación del policarbonato con y sin protección ultravioleta en la cámara de degradación artificial, caracterizando al polímero expuesto por menor tiempo que 288 h, de tal manera que los espectros permitan traslapar la relación de las alturas de los picos y la formación del hombro espectral en el grupo carbonilo y determinar una equivalencia entre el tiempo de degradación atmosférico y las h de degradación artificial.
- Realizar ensayos de microscopía electrónica de barrido en lugar de la microscopía óptica, ya que al tener mayor resolución, los cambios en superficie de los especímenes serán más claros y comparables.
- Exponer mayor número de probetas en la cámara de degradación artificial y en las estaciones de degradación atmosférica, y realizar una evaluación anual de las propiedades del material degradado.
- Desarrollar una investigación para determinar el creciente amarillamiento y pérdida de brillo en las probetas de policarbonato expuestas a la degradación natural y artificial.
- Desarrollar una investigación para determinar la fragilidad y resistencia al impacto del policarbonato expuesto a la degradación natural y artificial.

BIBLIOGRAFÍA

1. ANDRADY, A., HAMID, S., HU, X. y TORIKAI, A., 1998, “Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials”, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 46 (1), 96.
2. ASTM D1435, 2005, “Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics”, en Annual Book of ASTM Standards, Estados Unidos de America, pp.1-5.
3. ASTM D2240, 2003, “Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness”, en Annual Book of ASTM Standards, Estados Unidos de America, pp.1-14.
4. ASTM D2565, 1999, “Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of plastics Entended for Outdoor”, en Annual Book of ASTM Standards, Estados Unidos de America, pp.1-5.
5. ASTM D3418, 2003, “Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry”, en Annual Book of ASTM Standards, Estados Unidos de America, pp.1-7.
6. ASTM G7, 1997, “Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials”, en Annual Book of ASTM Standards, Estados Unidos de America, pp.1-7.
7. BEADMORE, R., 2010, “Hardness Measurement of Materials used in Industry”, http://www.roymech.co.uk, (Marzo, 2010).
8. BEYER, H. y WALTER, W., 1987, “Manual de Química Orgánica”, versión española de la 19na. edición alemana, Editorial Reverté, Barcelona, España, pp. 659.
9. BLAGA, A., 1980, “Deterioration Mechanisms in Weathering of Plastic Materials”, Durability of Building Materials and Components, 827.
10. BLAGA, A. y YAMASAKI, R., 1986, “Effects of Long-Term Weathering and Angle of Exposure on the Deterioration of Polycarbonate”, Durability of Building Materials, 3 (4), 327.

11. BRENNAN, P. y FEDOR, C., 1994, “Sunlight, UV and Accelerated Weathering”, Technical Bulletin LU-0822, 08 (22), 1.
12. CABOT, C., 2010, “Degradación UV y Métodos de Test Relacionados”,http://www.cabotcorp.com/wcm/download/enus/sb/UV%20WEATHERING%20Spanish.pdf, (Abril, 2010).
13. CENTER OF ADVANCED ENGINEERING, 2001, “Material Hardness”, http://www.calce.umd.edu/general/Facilities/Hardness, (Marzo, 2010).
14. CHOW, J., 1991, “Environmental Assessment for Bisphenol-A and Polycarbonate”, tesis previa a la obtención del título de Master en Ciencias, Universidad de Kansas, Kansas, Estados Unidos, p. 22.
15. COLEMAN, P., 1993, “Practical sampling techniques for infrared analysis”, editorial CRC Press, Florida, Estados Unidos, pp. 12, 28, 44.
16. CONSEJO GENERAL DE COLEGIOS OFICIALES DE FARMACEÚTICOS, 2011, “Efectos perjudiciales de la luz solar”, http://www.portalfarma.com, (Febrero, 2011).
17. CORPORACIÓN MUNICIPAL PARA EL MEJORAMIENTO DEL AIRE EN QUITO, 2009, “La calidad del aire en Quito”, Informe anual 2008, primera edición, Quito, Ecuador, pp. 13, 127, 129.
18. CORPORACIÓN MUNICIPAL PARA EL MEJORAMIENTO DEL AIRE EN QUITO, 2010, “Red de Monitorización Atmosférica”, http://www.corpaire.org, (Abril, 2010).
19. DAVIS, A. y SIMS, D., 1986, “Weathering of Polymers”, Elsevier Applied Science Publishers, Essex, Inglaterra, p.110-133.
20. DIEPENS, M., 2009, “Photodegradation and Stability of Bisphenol A Polycarbonate in Weathering Conditions”, Tesis parte del Programa de Investigación del Instituto Belga de Polímeros, Eindhoven University of Technology, Enschede, Holanda, pp. 2-13, 20-22, 59, 70-71, 73, 86, 104-108.
21. DIRECCIÓN METROPOLITANA DE TERRITORIO Y VIVIENDA, 2000, “Mapas Temáticos”, http://www4.quito.gov.ec/spirales/9_mapas_tematicos, (Junio, 2010).

22. FELDMAN, D., 2001, “Polymer Weathering: Photo-Oxidation”, Journal of Polymers and the Environment, 10 (4), 166.
23. FERREIRA, A., 2010, “Cambio Climático”, http://www.cambioclimatico.org, (Abril 2010).
24. GIJSMAN, P. y DIEPENS, M., 2009, “Influence of light intensity on the photodegradation on bysphenol A polycarbonate”, Polymer Degradation and Stability, 94(1), 34.
25. GRAY, R., LEE, R. y SANDERS, B., 1999, “Aging conditions effect on UV durability, en Wypych G., “Weathering of Plastics”, ChemTec Publishing, Norwich, Estados Unidos, pp. 69-72.
26. INTERTEK, 2010, “TMI Notched Izod Impact Tester”, http://www.ptli.com, (Agosto, 2010).
27. LOCHHEAD, R., 2010, “Differential scanning calorimetry for polymers analysis”, http://pslc.ws/spanish/dsc.htm, (Abril, 2010).
28. MARATOV, V. y KAMENETSKII, V., 1962, “Definition of the concept of hardness as the structural state of a substance and its consistency” http://www.springerlink.com/content/kw456482w12k65k2, (Marzo, 2010).
29. MARTÍNEZ, M., 2008, “Síntesis, Estructura y Aplicaciones de Poliésteres Secuenciales derivados de Ácido Glicólico y w-Hidroxiácidos”, tesis previa a la obtención del título de Doctor en Polímeros y Biopolímeros, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, p. 23.
30. MASSEY, L., 2007, “The effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers”, William Andrew Publishing, Norwich, Estados Unidos de Norteamérica, pp. 146-157.
31. MUÑOZ, F., 2010, “Procesamiento y propiedades de algunas poliolefinas”, http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf, (Mayo, 2010).
32. MUÑOZ, M. y MUÑOZ F., 2004, “Nomenclatura de Química Orgánica”, 1era edición, Quito, Ecuador, pp. 25, 53-57, 77, 107.
33. MURRAY, R. y SPIEGEL, N., 1974, “Estadística”, editorial McGraw Hill, México D.F, México, p.70.
34. NADER, R., 2009, “La Red de Alerta Reactiva HIPERION Monitorización y difusión en tiempo real de la radiación UV en Ecuador”. Encuentro

Internacional sobre el Monitorización y la difusión de la radiación UV en Latinoamérica. Quito, Ecuador pp.19.

35. NDT RESOURCE CENTER, 2010, “Hardness”, http://www.ndt- ed.org, (Abril, 2010).
36. PALZA, H., 2010, “Introducción a las propiedades mecánicas de los polímeros”, http://cabierta.uchile.cl/revista/25/articulos/pdf/edu4.pdf, (Mayo, 2010).
37. PICKET, J. y SEARGENT, J., 2009, “Sample temperatures during outdoor and laboratory weathering exposures”, Polymer Degradation and Stability, 94 (2), 189.
38. PUMA, M., 2008, “Estudio de la degradación de películas de LDPE utilizadas como cubierta para invernaderos. Parte II”, tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, pp. 42-43.
39. RABEK, J., 1995, “Polymer photodegradation” editorial Chapman & Hall, Londres, Inglaterra, pp. 281-282.
40. RECALDE, P. y CAZCO, P., 2002, “Determinación de la Corrosividad atmosférica en la ciudad de Quito”, tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, pp. 92-95.
41. REGODÓN, J., 2002, “Microscopía electrónica”, www.almez.pnti.mec.es, (Marzo, 2010).
42. RIVERA, H., 2010, “Instron Inc.”, http://www.directindustry.es/prod/instron, (Agosto, 2010).
43. SÁNCHEZ, J., 2003, “Comportamiento térmico y mecánico del poli(etilén tereftalato) (PET) modificado con resinas poliméricas basadas en bisfenol-A”, tesis previa a la obtención del título de Doctor en Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, pp. 117-120.
44. SÁNCHEZ, W., 2010, “Ultraviolet and light stabilizers used in polymers”, http://www.specialchem4polymers.com, (Marzo, 2010).
45. SANZ, A., 2010, “Espectroscopía Infrarroja”, http://www.unioviedo.es, (Abril, 2010).
46. SCHNABEL, W., 1981, “Polymer Degradation”, Editorial Hanser, New York, Estados Unidos de Norteamérica, pp. 13-15.

47. SILVERSTEIN, M., 2005, “Mechanics of Noched Izod Impact Testing of Polycarbonate”, tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Mecánico, Universidad de Massachusetts, Massachusetts, Estados Unidos de Norteamérica, pp. 2, 15.

48. SKOOG, D., HOLLER, J. y NIEMAN, T., 2001, “Principios de Análisis Instrumental”, quinta edición, editorial McGrawHill, Madrid, España, pp. 419, 422, 864-867, 870-874.

49. SMITH, B., 1996, “Fourier Transform Infrared Spestroscopy”, editorial CRC, Northbridge, Estados Unidos, pp. 1-5, 7-12, 117-118, 123-124, 139-143.

50. UNIVERSITY OF MERYLAND, 2001, “Light Stabilizers used in Polymers”, http://www.ciba.com/index/ind-index/ind-pla/ind-pla-effectsweoffer/ind-pla-ff-durabilityandprotection/ind-pla-eff-dur-lightstability/ind-pla-eff-dur-lig-lightstabilizer.htm, (Abril, 2010).

51. UNIVERSITY OF MERYLAND, 2001, “Materials Hardness Measurement”, http://www.machinist-materials.com/hardness, (Marzo, 2010).

52. VELA A., 2010, “Ensayo de resiliencia”, http://enciclopedia.us.es/index.php, (Agosto, 2010).

53. VINUEZA, P., 2009, “Determinación de la corrosividad atmosférica en la ciudad de Esmeraldas, Parte II”, tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, p. 5.

54. WEATHERDATABASE, 2010, “Quito”, http://www.weatherdatabase.com, (Abril, 2010).

55. WEBB, J., CZANDERNA, A., 1986, “End-Group Effects on the Wavelenght Dependence of Laser Induced Photodegradation in Bisphenol A Polycarbonate”, Macromolecules, 19 (11), p. 2810.

56. WEIBIN, G., SHIMIN, H., MINJIAO, Y., IONG, J., y YI, D., 2009, “The effects of hydrothermal aging on properties and structure of bisphenol A polycarbonate”, Polymer Degradation and Stability, 94 (1), 13.

57. WYPYCH, G., FAULKNER, T., 1999, “Weathering of Plastics”, Norwich, Estados Unidos de Norteamérica, pp. 2-10.

ANEXOS

ANEXO I
EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR PARA LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DUROMETRÍA DE LAS PROBETAS CONTROL DE POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA

Desviación Estándar o Típica

La desviación típica de una serie de números que no excede los 30 datos poblacionales se representa por *S* y se define por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

Donde:

S: desviación estándar

X: dato de una serie de datos

$\bar{X}$: media aritmética a partir de la serie de datos

N: número de datos de la serie

Ejemplo de cálculo para los datos de durometría de las probetas control de policarbonato con protección ultravioleta

1. Siendo los datos de durometría de las probetas control de policarbonato con protección ultravioleta los que se mostraron anteriormente en la Tabla 3.1 y se repiten a continuación:

Tabla 3.1. Medidas de Dureza de las probetas control del policarbonato con protección ultravioleta

No. De Medición	Mediciones
1	79
2	79
3	79
4	72
5	81
6	81
7	79
8	81
9	83
10	83

2. Calcular el promedio o media aritmética:

$$\bar{X} = \frac{79 + 79 + 79 + 72 + 81 + 81 + 79 + 81 + 83 + 83}{10}$$

$$\bar{X} = 79{,}7$$

3. Calcular la desviación típica o estándar

$$S = \sqrt{\frac{(79 - 79{,}7)^8 + (72 - 79{,}7)^2 + (81 - 79{,}7)^6 + (83 - 79{,}7)^4}{10}}$$

$$S = \sqrt{\frac{88{,}1}{10}}$$

$$S = 2{,}9 \approx 3$$

ANEXO II
EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA FUERZA DE INDENTACIÓN PROMEDIO A PARTIR DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DUROMETRÍA DE LAS PROBETAS CONTROL DE POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA

Cálculo de la Fuerza de Indentación promedio a partir de los resultados experimentales de durometría de las probetas control de policarbonato con protección ultravioleta

La Tabla 1 de la norma ASTM D2240, 2003, Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, muestra las equivalencias de la indentación Shore D para la obtención de la Fuerza de Indentación en Newtons; la Tabla A que se observa a continuación presenta las equivalencias expuestas en la norma.

Tabla A. Equivalencia de indentación provocada por el durómetro Shore D y Fuerza de Indentación

Indentación reportada	Fuerza de Indentación con el Durómetro Shore D (N)
0	0
10	4.445
20	8.890
30	13.335
40	17.780
50	22.225
60	26.670
70	31.115
80	35.560
90	40.005
100	44.450

Fuente: ASTM D2240, 2003, *"Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness"*

La indentación promedio reportada por el PCUV Control es 80, por tanto, tomando como referencia la Tabla 5.2, la fuerza de indentación promedio fue de 35.56 Newtons.

ANEXO III
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DUROMETRÍA Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR EN LAS PROBETAS DE POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA CONTROL Y EXPUESTAS A LA INTEMPERIE EN LA CIUDAD DE QUITO

ESTACIÓN	**SAN GABRIEL**
MATERIAL	**POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 3 meses	Probeta expuesta 6 meses
1	79	68	83
2	79	72	84
3	79	72	82
4	72	82	85
5	81	80	85
6	81	78	83
7	79	82	84
8	81	75	85
9	83	73	85
10	83	79	85
Promedio	80	76	84
Desviación estándar	3	5	1

ESTACIÓN	**EL CAMAL**
MATERIAL	**POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 3 meses	Probeta expuesta 6 meses
1	79	78	85
2	79	75	83
3	79	73	83
4	72	76	84
5	81	72	84
6	81	78	83
7	79	77	83
8	81	76	84
9	83	75	84
10	83	75	84
Promedio	80	76	84
Desviación estándar	3	2	1

ESTACIÓN	**VALLE DE LOS CHILLOS**
MATERIAL	**POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 3 meses	Probeta expuesta 6 meses
1	79	77	83
2	79	77	84
3	79	78	84
4	72	77	85
5	81	75	84
6	81	79	84
7	79	80	85
8	81	79	83
9	83	77	85
10	83	75	85
Promedio	80	77	84
Desviación estándar	3	2	1

ANEXO IV
TERMOGRAMAS DEL POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA SIN EXPOSICIÓN Y EXPUESTO A LA INTEMPERIE EN LA CIUDAD DE QUITO

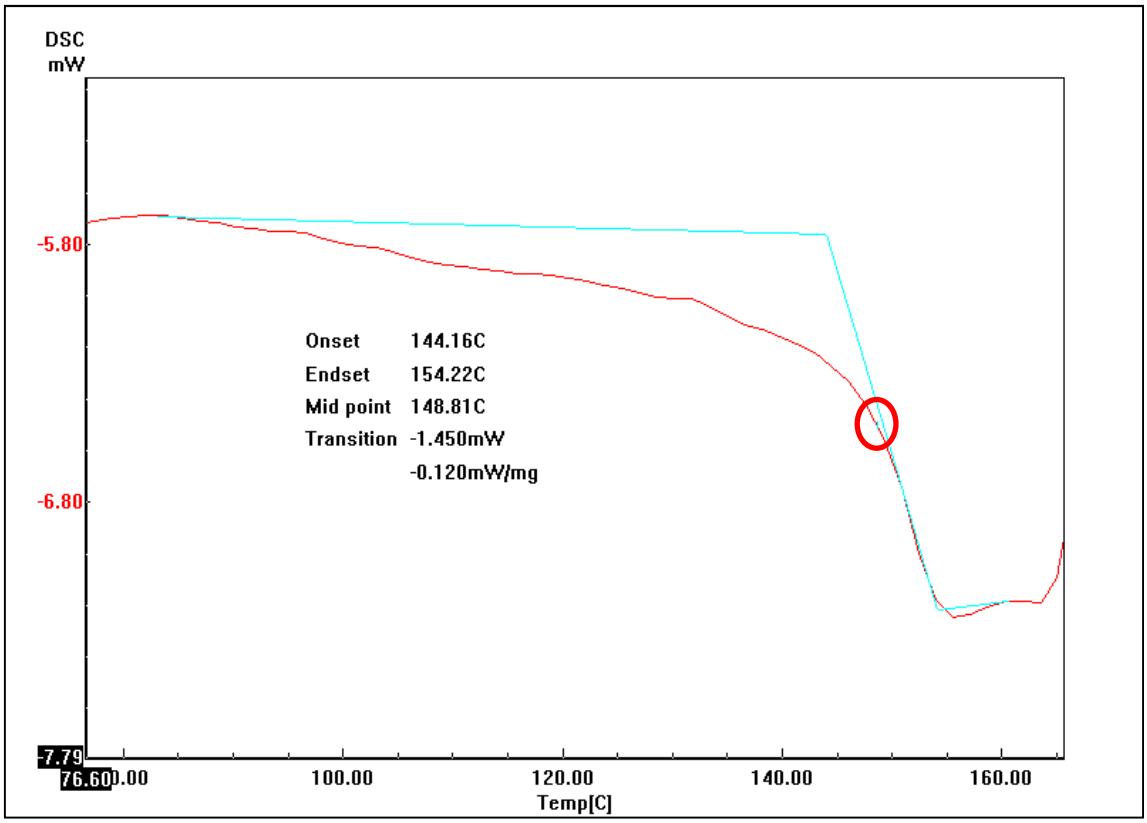


Figura 4.1. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta sin exposición

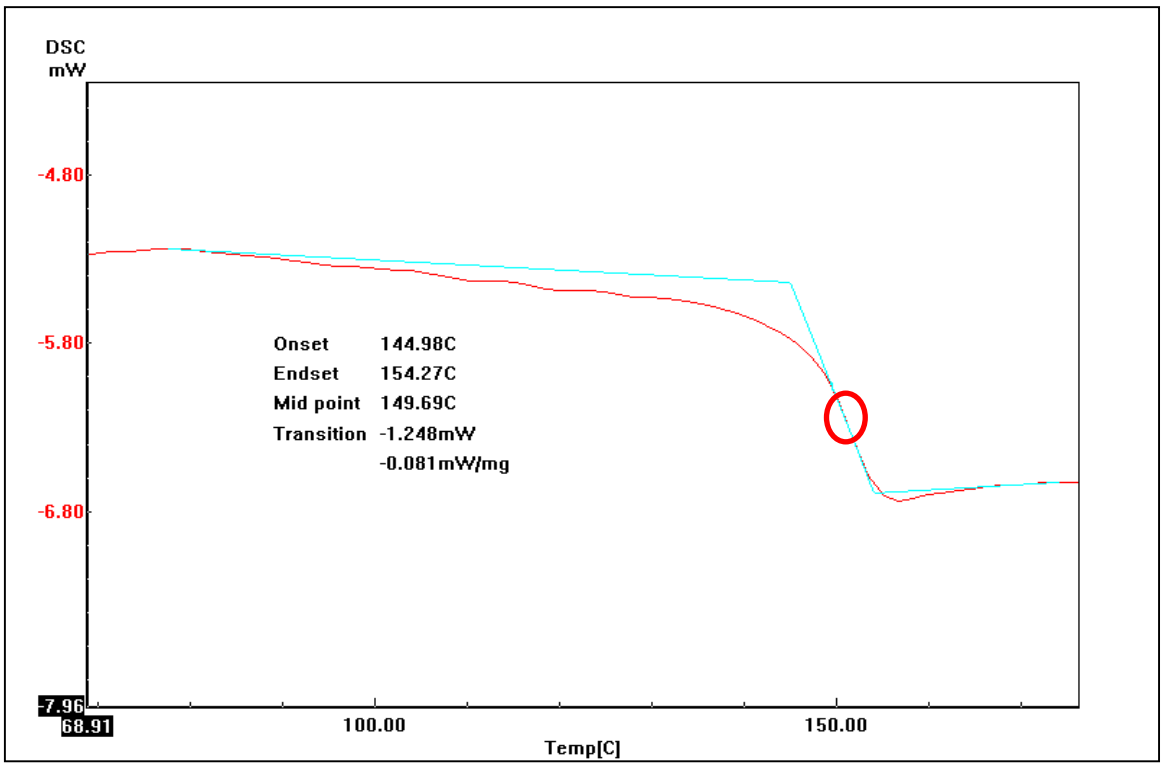


Figura 4.2. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación San Gabriel

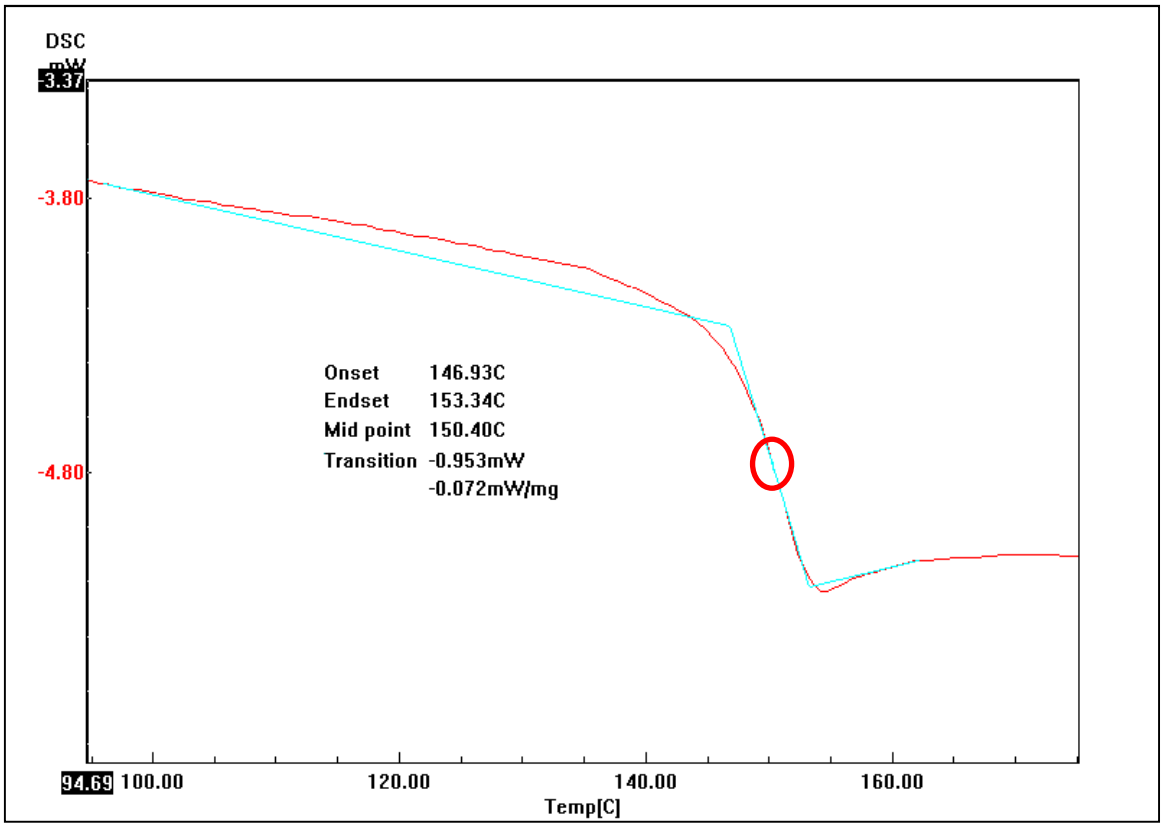


Figura 4.3. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación San Gabriel

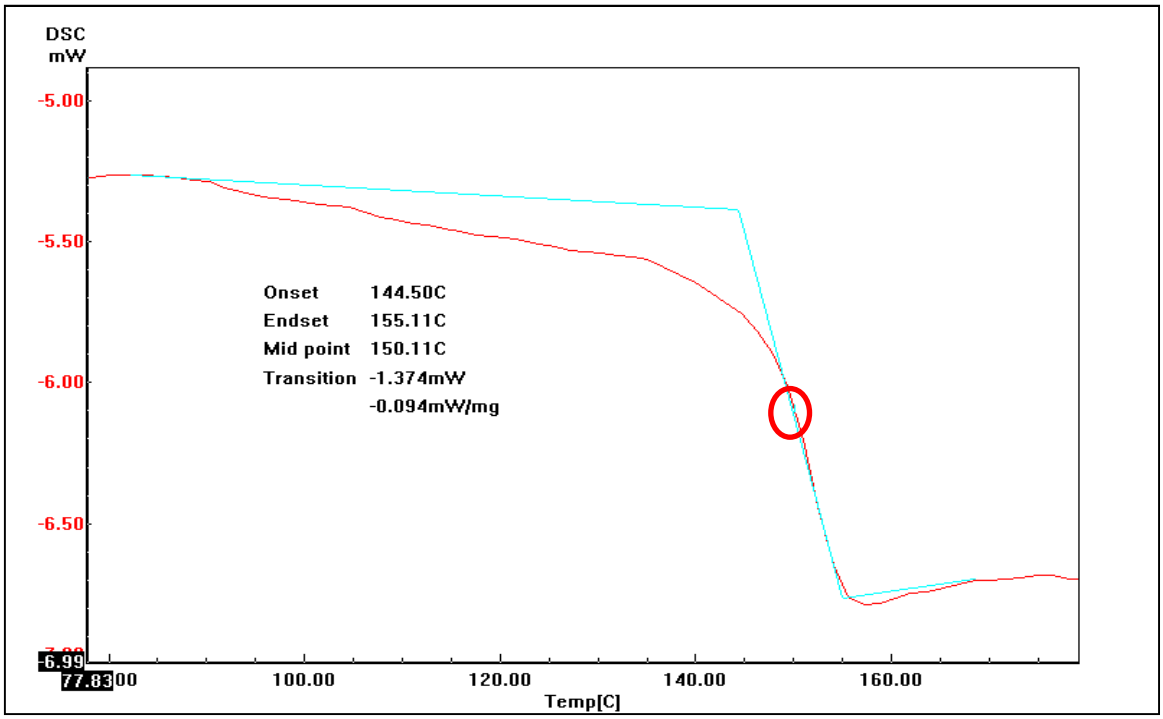


Figura 4.4. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación El Camal

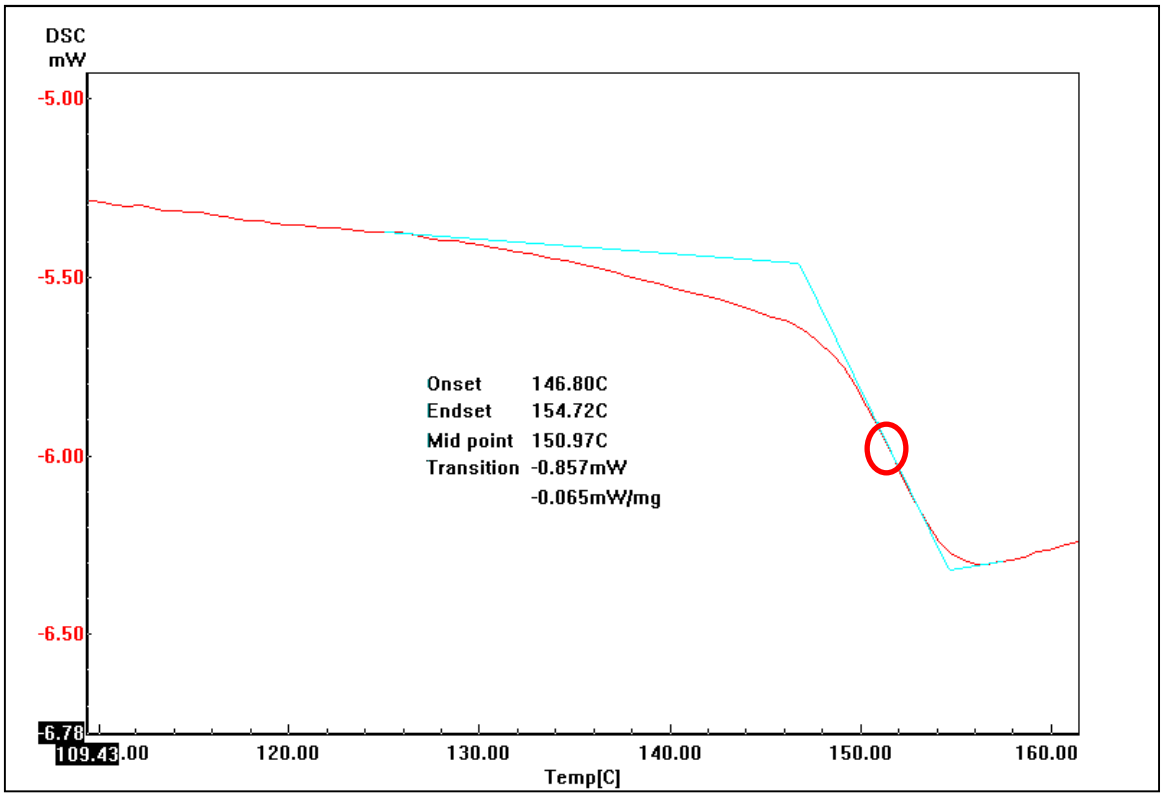


Figura 4.5. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación El Camal

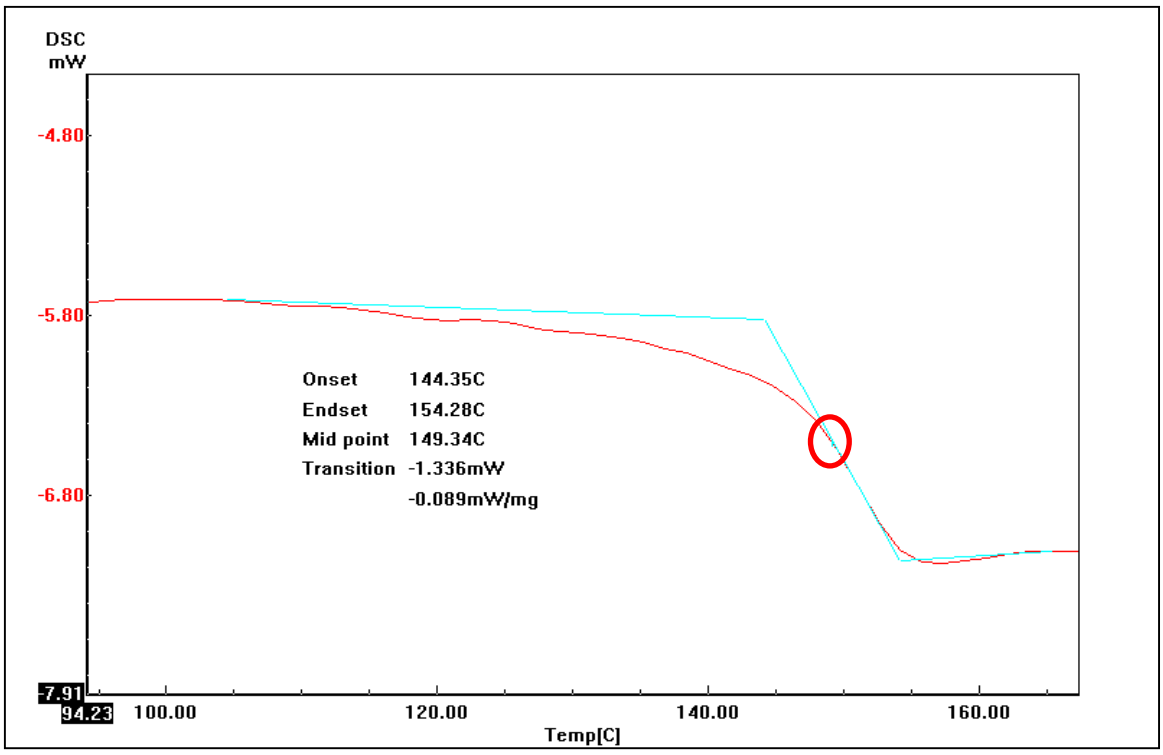


Figura 4.6. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación Valle de los Chillos

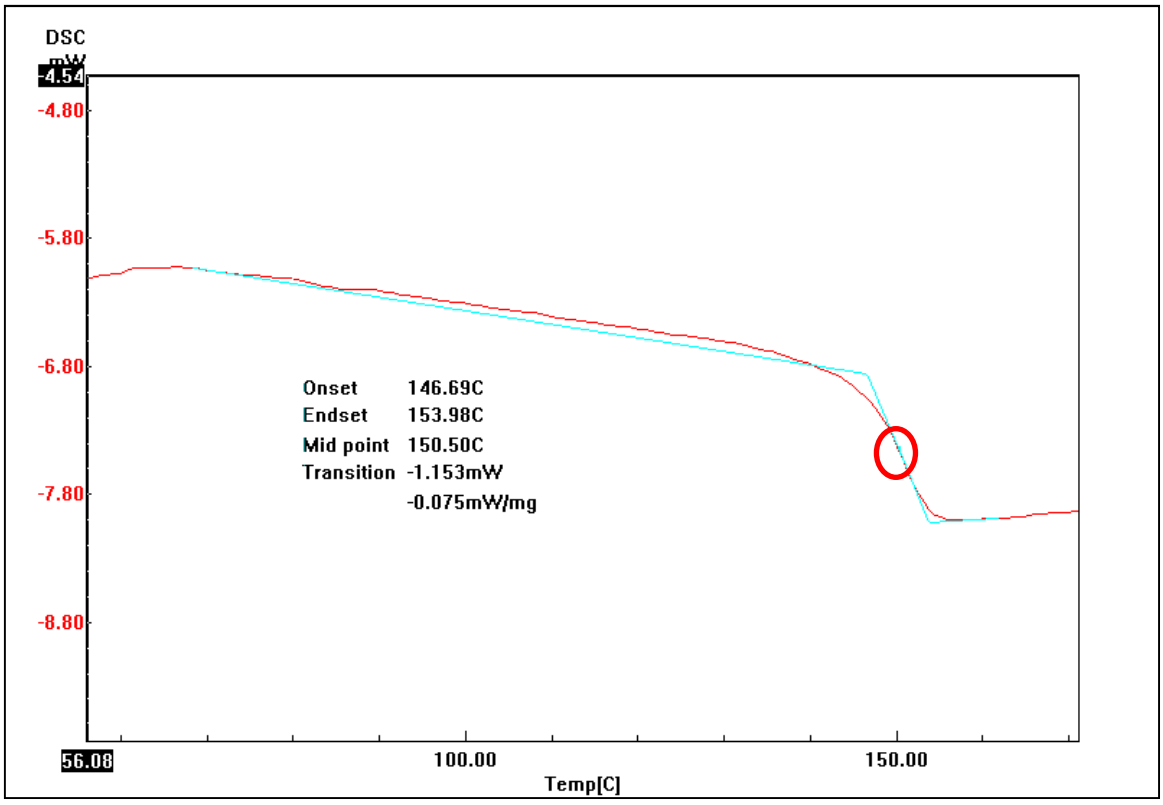


Figura 4.7. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación Valle de los Chillos

ANEXO V
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DUROMETRÍA Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR EN LAS PROBETAS DE POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTAS EN LA CÁMARA DE DEGRADACIÓN ARTIFICIAL

ESTACIÓN	**CÁMARA DE ARCO DE XENÓN**
MATERIAL	**POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 288 h	Probeta expuesta 864 h	Probeta expuesta 1 440 h
1	79	78	84	76
2	79	77	83	78
3	79	77	83	77
4	72	74	83	73
5	81	75	83	73
6	81	81	84	71
7	79	77	85	78
8	81	75	84	79
9	83	77	83	79
10	83	74	84	77
Promedio	80	77	84	76
Desviación estándar	3	2	1	3

ANEXO VI
TERMOGRAMAS DEL POLICARBONATO CON PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTO EN LA CÁMARA DE DEGRADACIÓN ARTIFICIAL

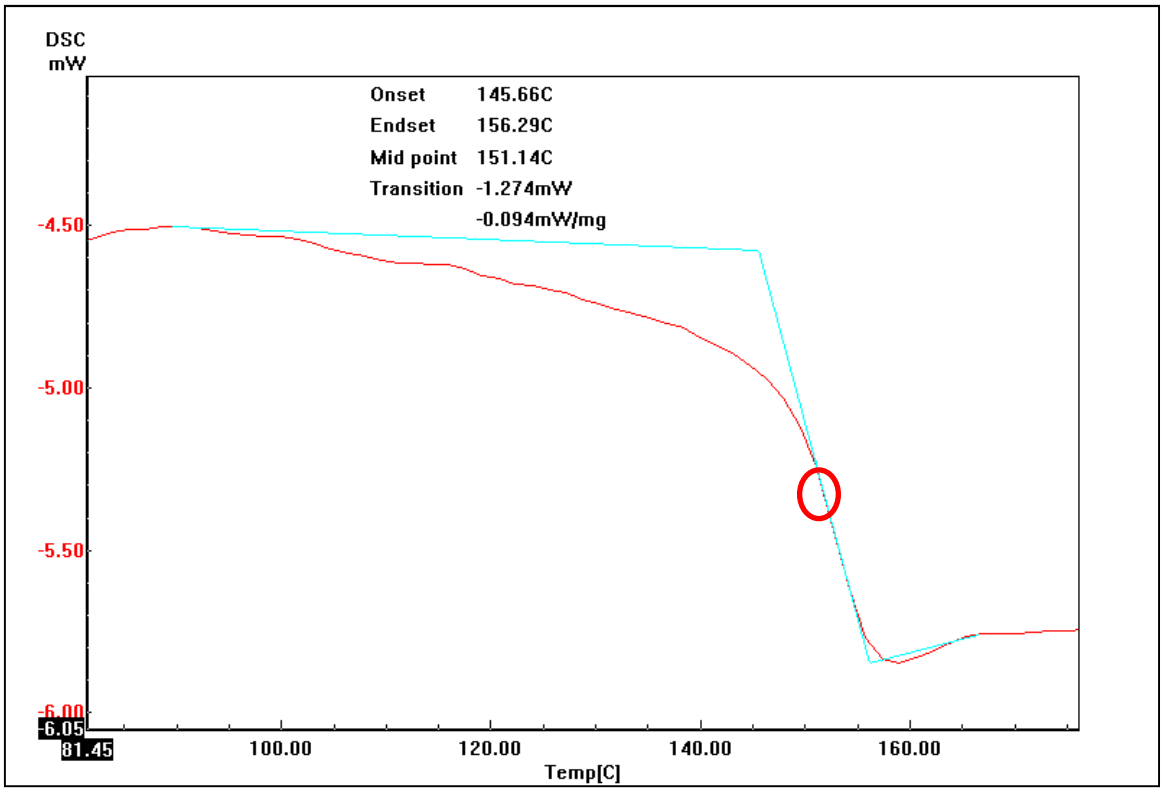


Figura 6.1. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón

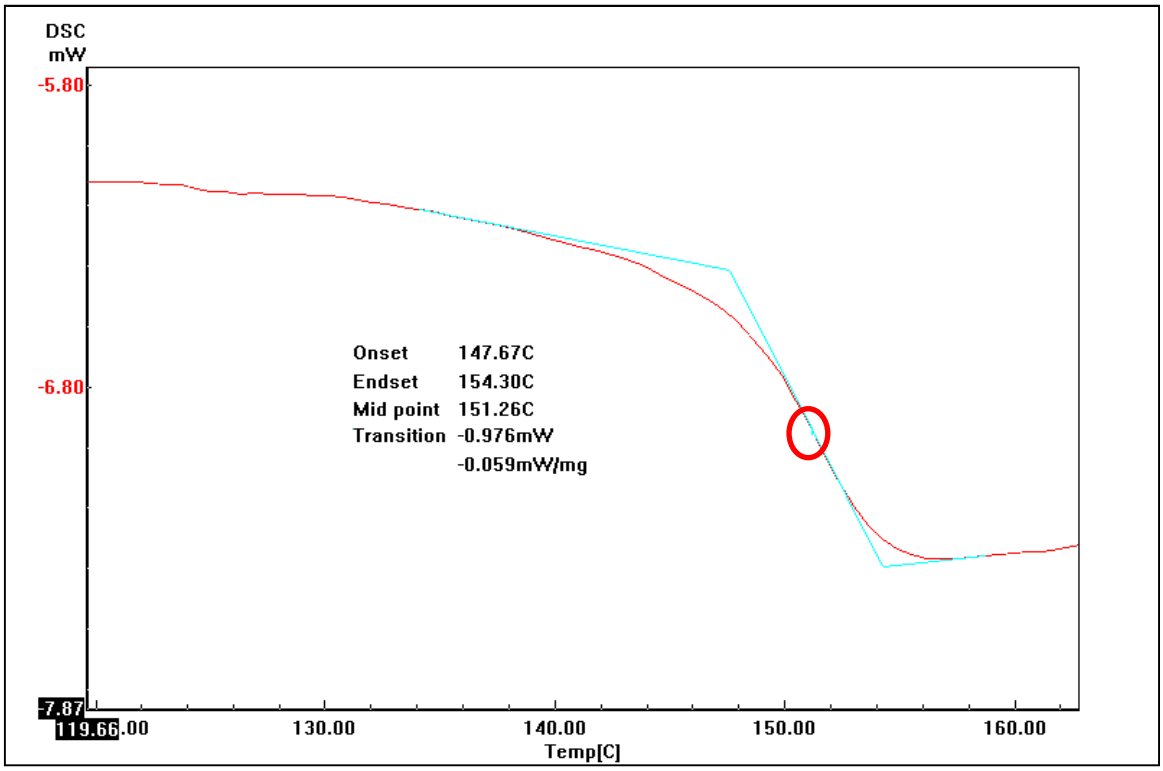


Figura 6.2. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón

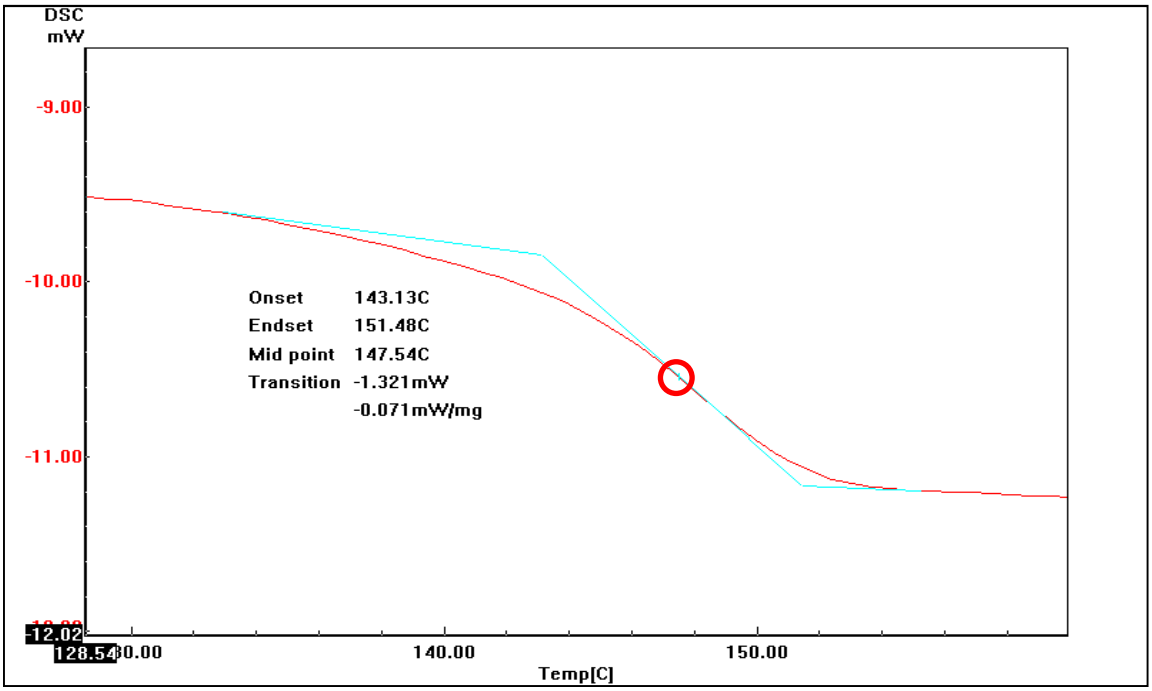


Figura 6.3. Termograma del policarbonato con protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón

ANEXO VII
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DUROMETRÍA Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR EN LAS PROBETAS DE POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTAS A LA INTEMPERIE EN LA CIUDAD DE QUITO

ESTACIÓN	**SAN GABRIEL**
MATERIAL	**POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 3 meses	Probeta expuesta 6 meses
1	75	82	83
2	76	82	81
3	77	83	82
4	77	84	82
5	74	85	82
6	81	81	84
7	72	79	83
8	77	82	83
9	83	78	83
10	76	77	82
Promedio	77	81	83
Desviación estándar	3	3	1

ESTACIÓN	**EL CAMAL**
MATERIAL	**POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 3 meses	Probeta expuesta 6 meses
1	75	84	81
2	76	84	83
3	77	85	83
4	77	83	82
5	74	84	82
6	81	82	83
7	72	83	84
8	77	81	83
9	83	85	84
10	76	81	84
Promedio	77	83	83
Desviación estándar	3	1	1

ESTACIÓN	**VALLE DE LOS CHILLOS**
MATERIAL	**POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 3 meses	Probeta expuesta 6 meses
1	75	76	80
2	76	75	85
3	77	77	82
4	77	75	82
5	74	74	82
6	81	74	84
7	72	75	82
8	77	74	83
9	83	71	83
10	76	79	85
Promedio	77	75	83
Desviación estándar	3	2	2

ANEXO VIII
TERMOGRAMAS DEL POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA SIN EXPOSICIÓN Y EXPUESTO A LA INTEMPERIE EN LA CIUDAD DE QUITO

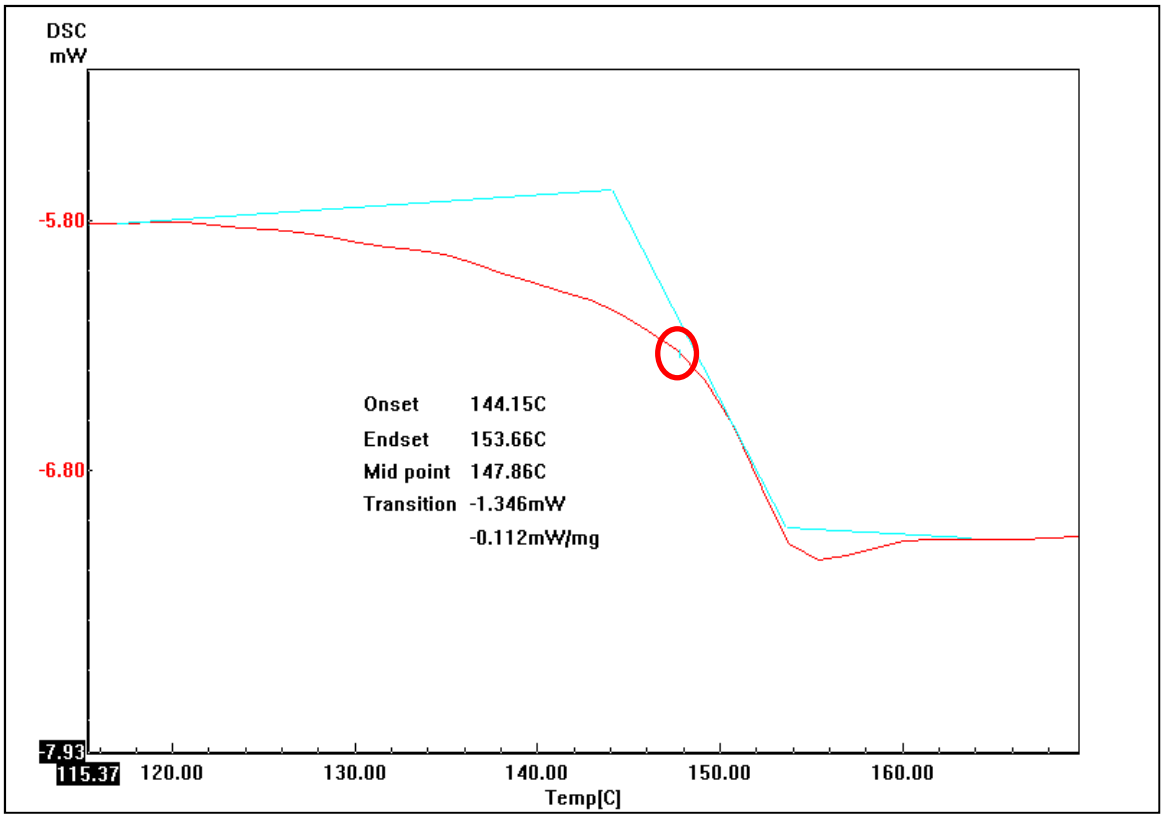


Figura 8.1. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta sin exposición

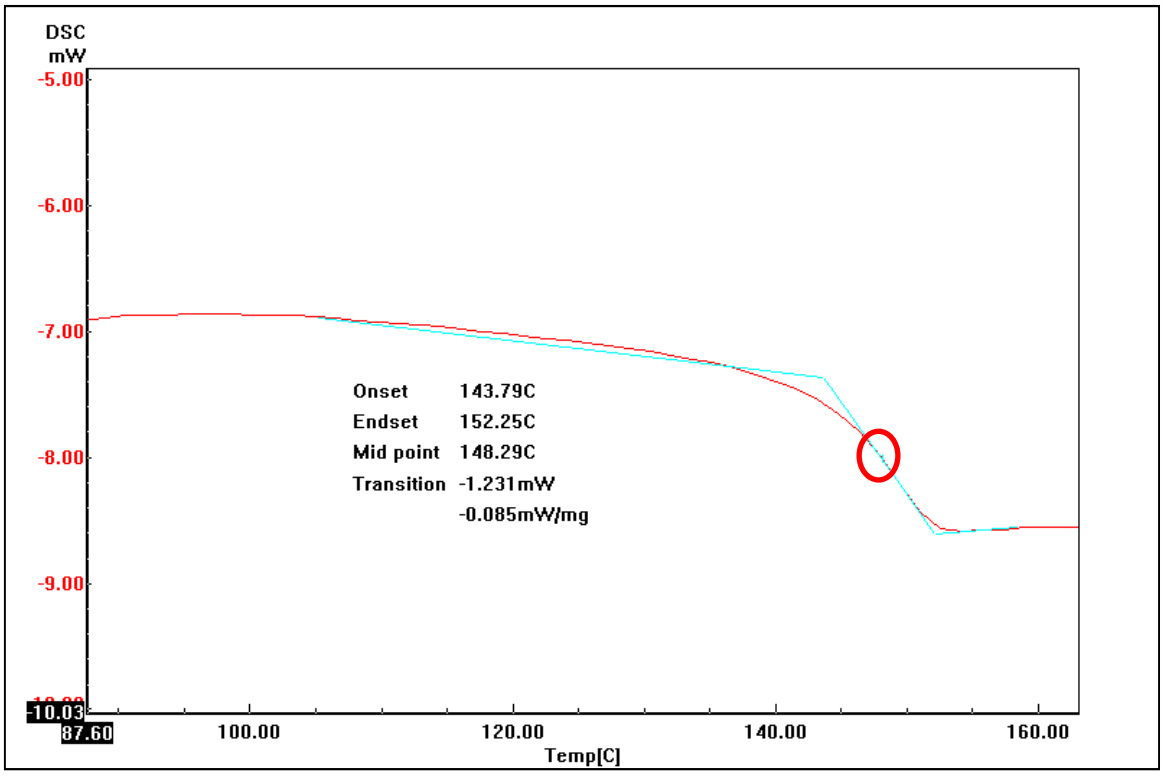


Figura 8.2. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación San Gabriel

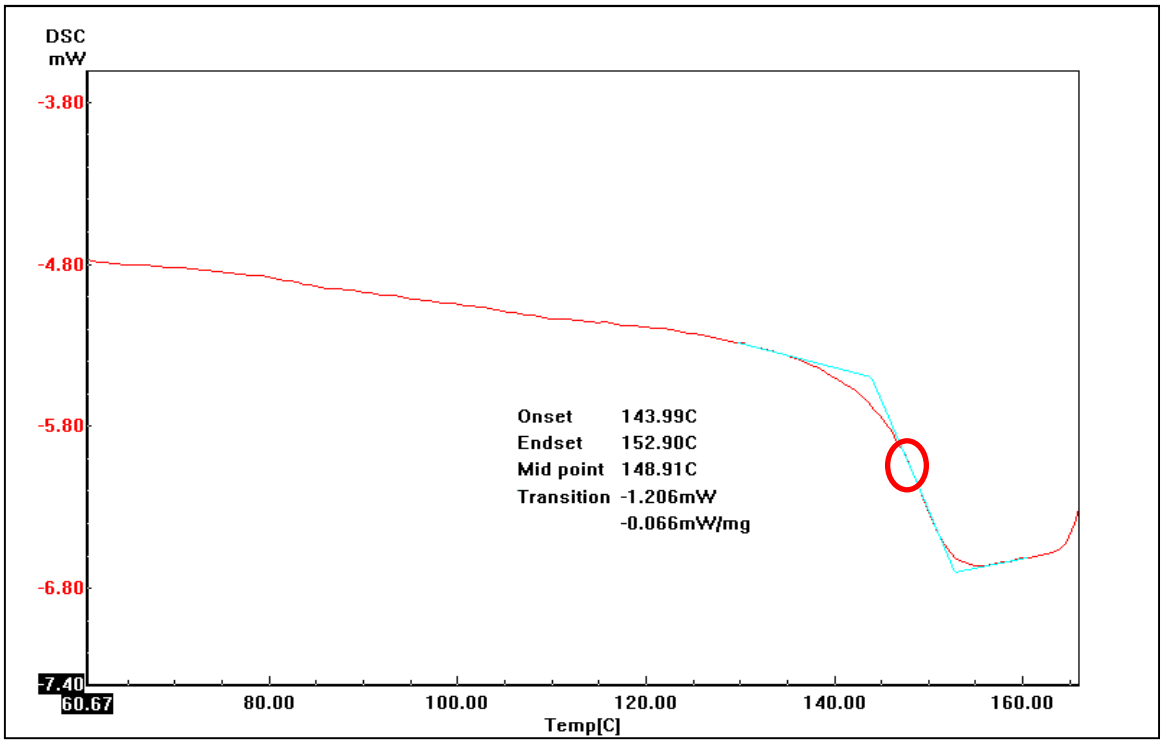


Figura 8.3. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación San Gabriel

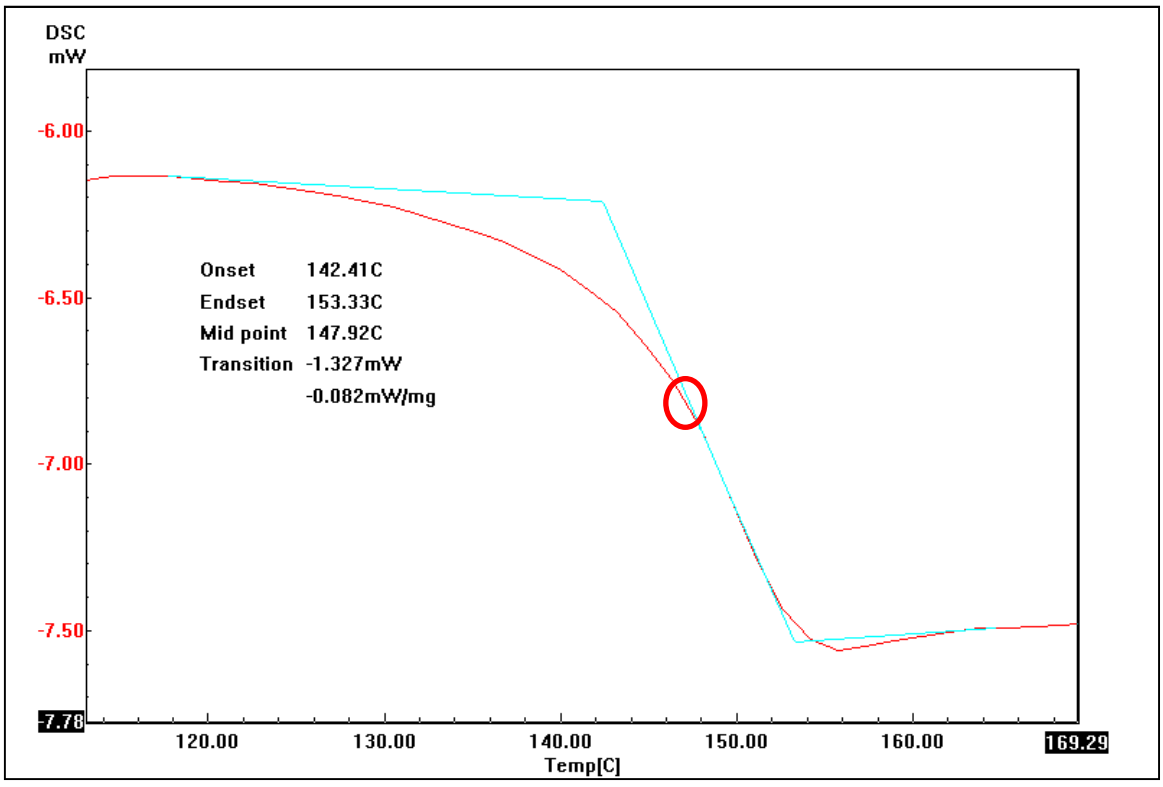


Figura 8.4. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación El Camal

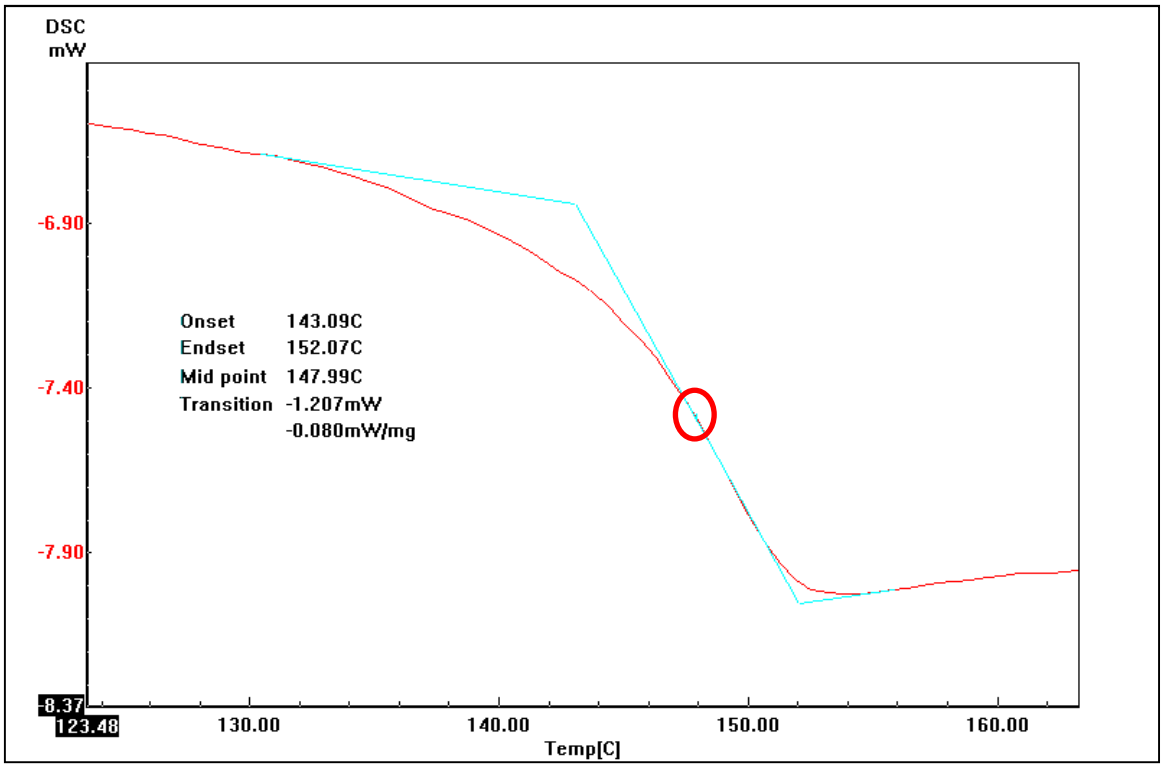


Figura 8.5. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación El Camal

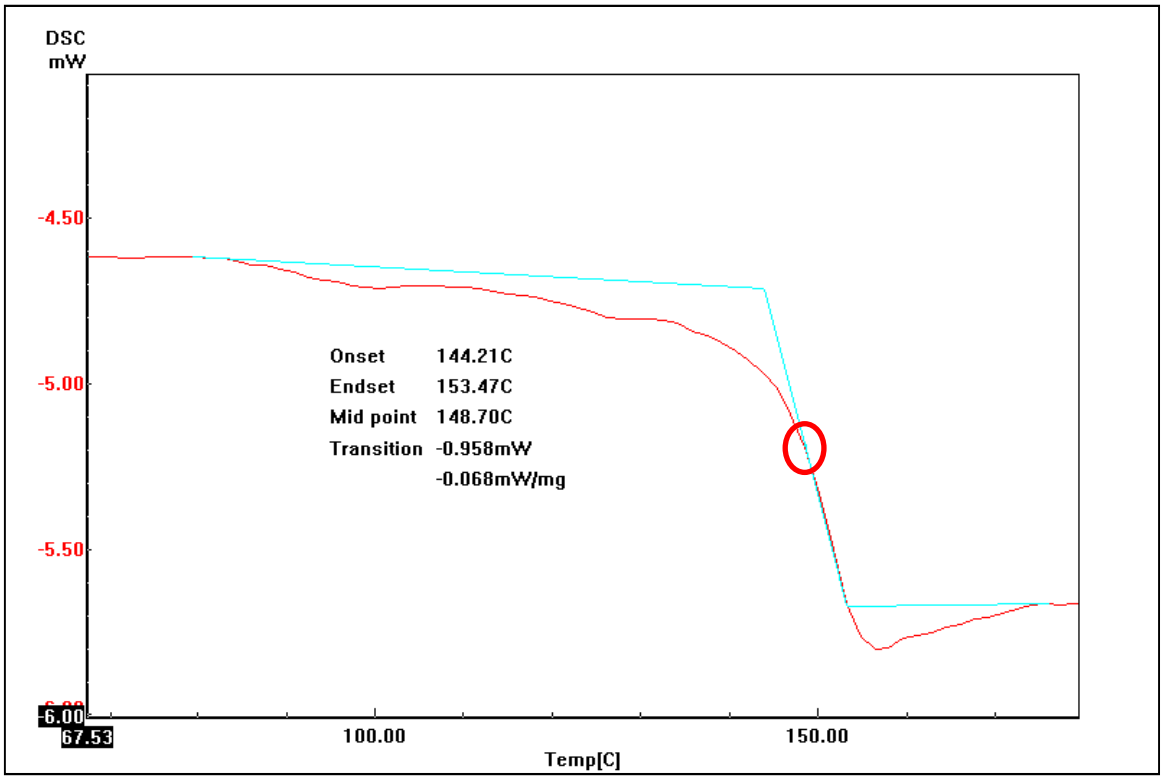


Figura 8.6. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 3 meses en la estación Valle de los Chillos

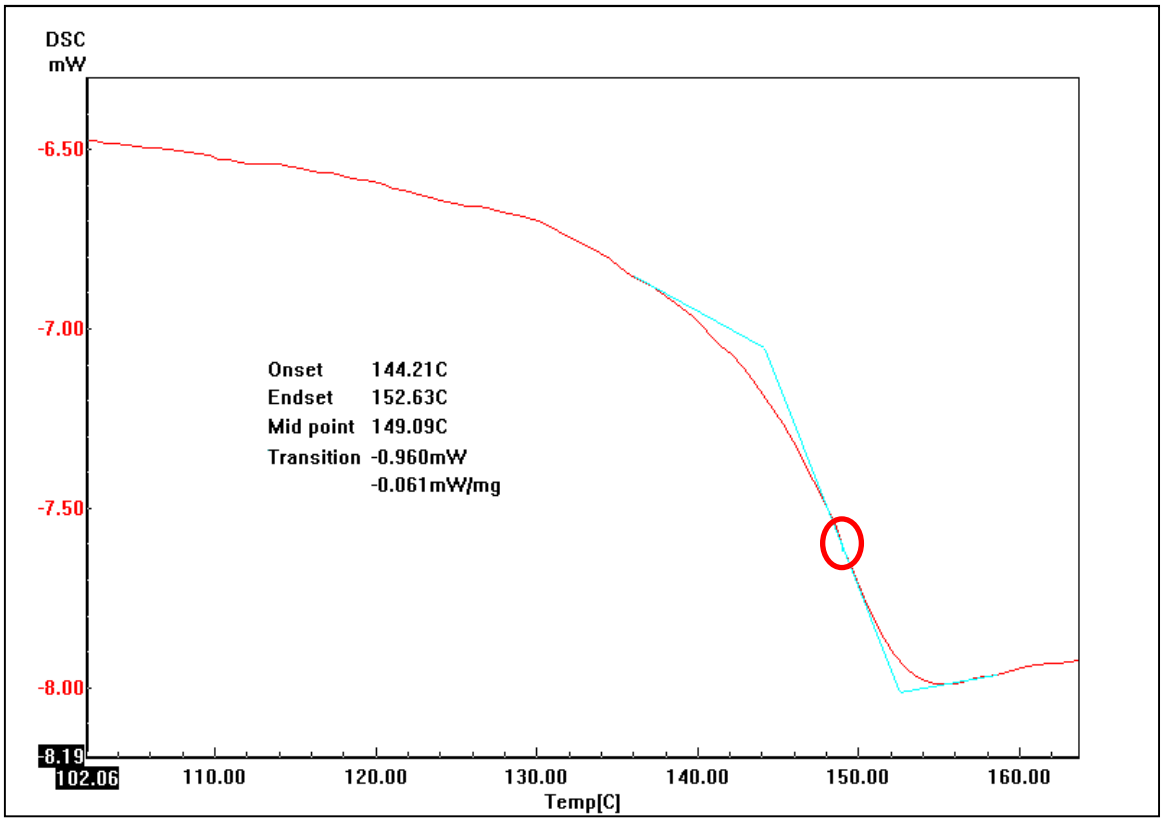


Figura 8.7. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 6 meses en la estación Valle de los Chillos

ANEXO IX
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DUROMETRÍA Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR EN LAS PROBETAS DE POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTAS EN LA CÁMARA DE DEGRADACIÓN ARTIFICIAL

ESTACIÓN	**CÁMARA DE ARCO DE XENÓN**
MATERIAL	**POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA**
Tipo de Durómetro	Shore D
Responsable de Calibración del Durómetro	Lic. Elizabeth Venegas
Persona que realizo las mediciones	Gabriela Baquero

Mediciones	Probeta Control	Probeta expuesta 288 h	Probeta expuesta 864 h	Probeta expuesta 1 440 h
1	75	78	84	79
2	76	77	84	77
3	77	78	84	77
4	77	78	84	75
5	74	79	84	79
6	81	77	84	81
7	72	77	84	78
8	77	76	84	79
9	83	77	84	78
10	76	78	84	80
Promedio	77	78	84	78
Desviación estándar	3	1	0	2

ANEXO X
TERMOGRAMAS DEL POLICARBONATO SIN PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA EXPUESTO EN LA CÁMARA DE DEGRADACIÓN ARTIFICIAL

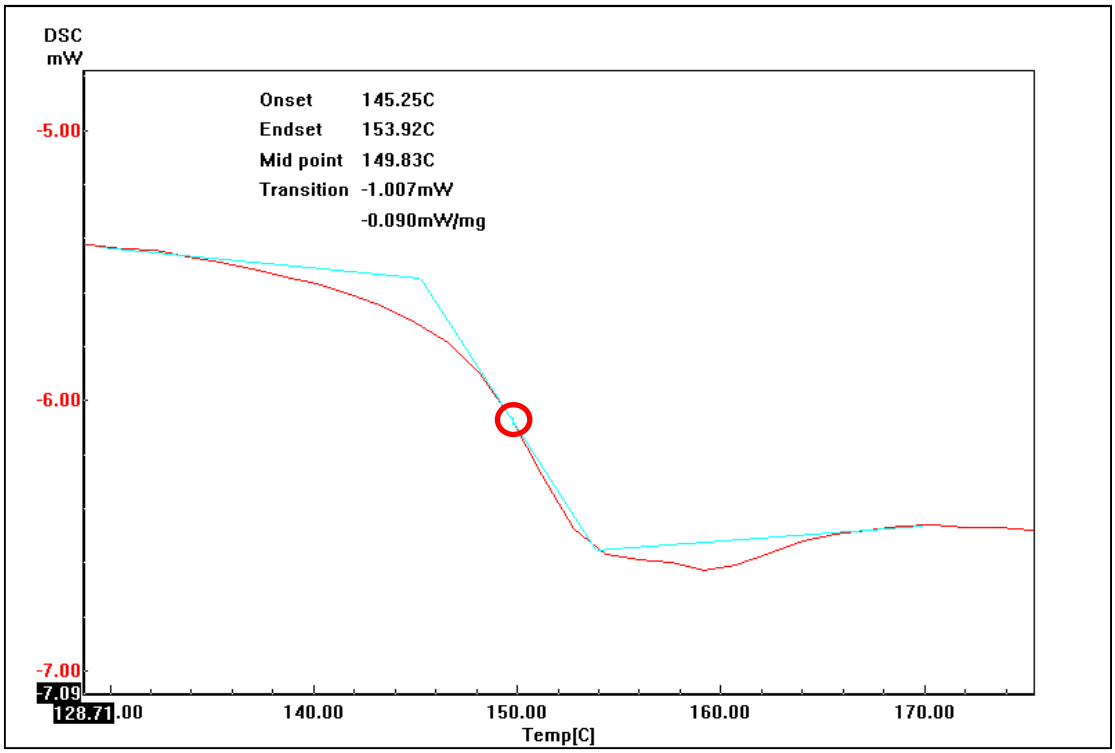


Figura 10.1. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 288 h en la cámara de arco de xenón

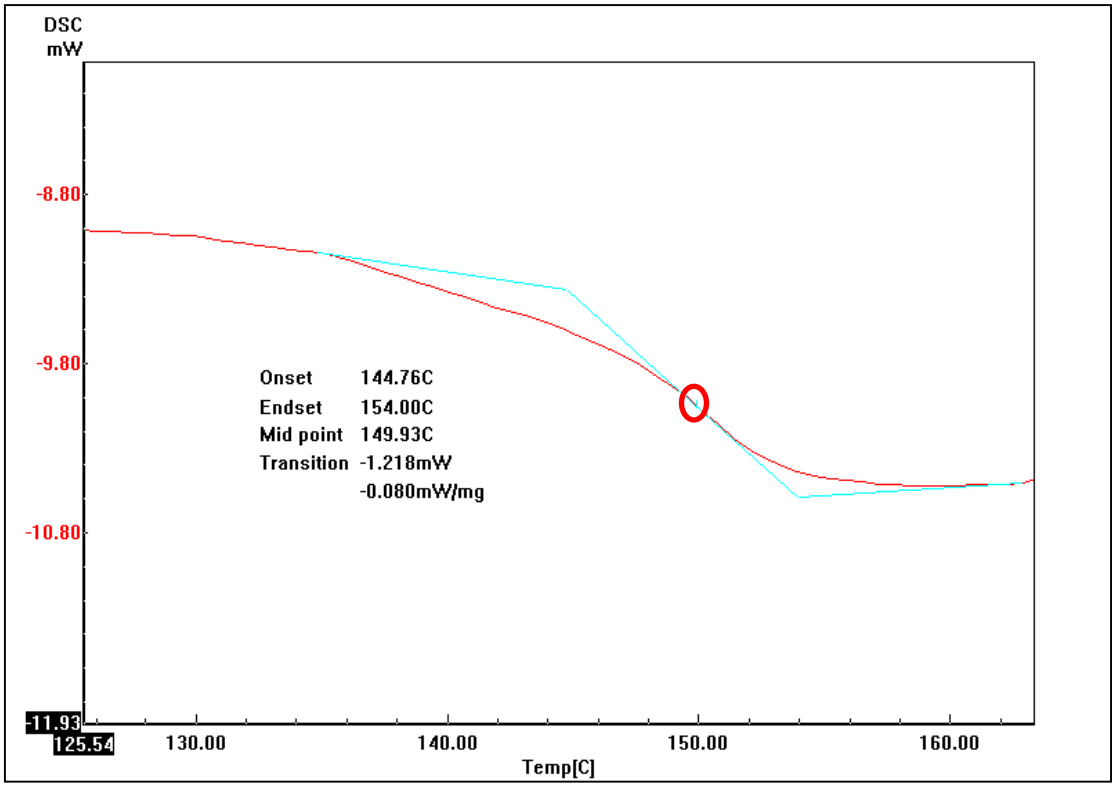


Figura 10.2. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 864 h en la cámara de arco de xenón

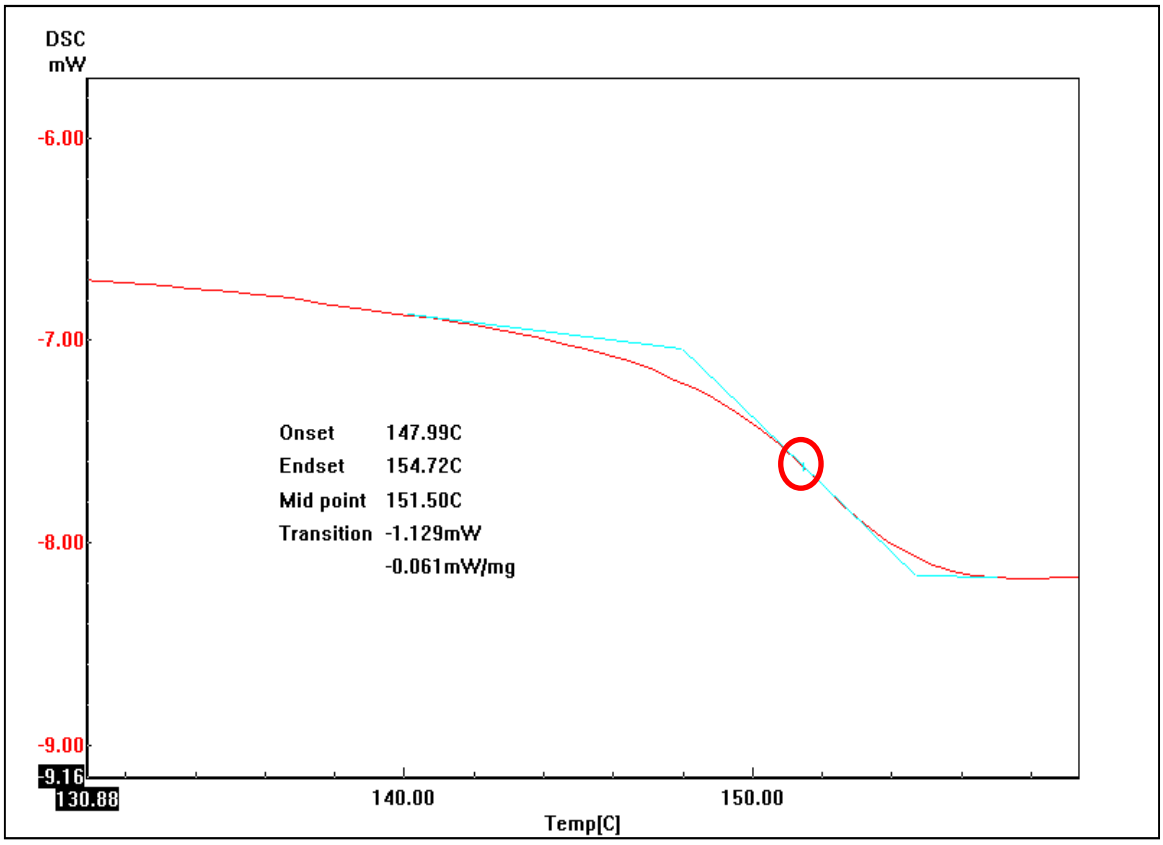


Figura 10.3. Termograma del policarbonato sin protección ultravioleta expuesto 1 440 h en la cámara de arco de xenón