

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**CARACTERIZACIÓN SOBRE TELAS TEJIDAS DE
POLIPROPILENO CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE
ESTABILIZADORES EXPUESTAS A RADIACIÓN UV-B**

Tesis para obtener el título profesional de Ingeniero Mecánico

AUTOR:

Bach. Rodriguez Lao Patrick Andre

ASESOR:

Dr. José Luis Hideki Sakihama Uehara

Lima, Septiembre, 2024

Informe de Similitud


Yo, José Luis H. Sakihama Uehara, docente de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia

Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis titulada Caracterización sobre telas tejidas de polipropileno con diferentes concentraciones de estabilizadores expuestas a radiación UV-B del autor Patrick Andre Rodriguez Lao,

dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 17%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 04/04/2024.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: SanMiguel, 06 de Setiembre de 2024

Apellidos y nombres del asesor: <u>SAKIHAMA UEHARA, José Luis</u>	
DNI: 40851665	Firma 
ORCID: 0000-0003-2750-2556	

RESUMEN

En todas las industrias, existe la necesidad de incrementar el tiempo de vida útil los materiales. Como se sabe, los polímeros son muy sensibles a la foto degradación producto de radiación solar, en donde las reacciones fotoquímicas dan como resultado la rotura de las cadenas poliméricas. El objetivo del presente trabajo de tesis es investigar los efectos generados por los estabilizadores anti UV presentes en diferentes formulaciones (de 0 a 6 % de aditivos) sobre las propiedades mecánicas de las telas tejidas de polipropileno utilizadas principalmente en las industrias de construcción y mineras. Del mismo modo, identificar y cuantificar la degradación UV presente, utilizando técnicas alternativas no destructivas para determinar el tiempo de vida útil sin la necesidad de recurrir a ensayos destructivos. La metodología utilizada en la presente tesis consiste en el desarrollo de múltiples ensayos aplicados al material de suministro, así como a las telas tejidas de polipropileno después de diferentes tiempos de exposición UV-B. Estos ensayos comprenden la espectroscopia UV-vis/IR, microscopia, ensayos mecánicos y termogravimétricos.

Gracias al análisis de resultados se encontró una relación entre el tiempo de exposición a la radiación ultravioleta y la foto degradación presente en las telas de polipropileno. Las formulaciones menores al 2 % en contenido de estabilizadores presentan una caída hasta de un 50% de su resistencia a la tracción después de un tiempo de exposición de 200 horas; el resto de formulaciones superiores al 2% no presentan una caída tan notable, llegando a cumplir los requerimientos de la norma ISO-21898. En el análisis FTIR, se pudo identificar un incremento en los picos significativos de los grupos funcionales carbonilo (R-C=O) e hidroxilo (R-OH) a medida que aumentan las horas de exposición UV-B; sin embargo, este incremento se ve atenuado a medida que incrementa el porcentaje de estabilizadores anti UV. Finalmente, se verifico la presencia de otros aditivos gracias a las técnicas termogravimétricas y microscópicas. Además, se determinó el porcentaje óptimo de carbonato de calcio equivalente a 4% en peso y 1867 ppm de óxido de Titanio. Esta formulación demostró el mejor rendimiento mecánico.

Palabras clave: Telas tejidas de polipropileno, Estabilizadores anti-UV, Radiación UV-B, Degradación fotoquímica, Ensayos mecánicos, Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Análisis termogravimétrico (TGA), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de dispersión de energía (EDS), Espectroscopía UV-vis.

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

TEMA : Caracterización sobre telas tejidas de polipropileno con diferentes concentraciones de estabilizadores expuestas a radiación UV-B

ÁREA : Ingeniería de materiales
ASESOR : Dr. José Luis Sakihama Uehara
ALUMNO(S) : Bach. Patrick Andre Rodriguez Lao
CÓDIGO : 20167470
FECHA : 29/06/2023

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

Las telas tejidas de polipropileno se utilizan ampliamente en diferentes industrias para envasar, cargar y transportar una amplia gama de productos, desde alimentos hasta materiales de construcción. Sin embargo, las telas de polipropileno tienden a degradarse cuando se exponen al medio ambiente. Una solución a este problema es el uso de estabilizadores UV, los cuales mejoran su resistencia al medio ambiente, pero suelen afectar las propiedades mecánicas del polipropileno de maneras no siempre favorables.

En base a esta problemática, se usan métodos que simulan dicha degradación de manera acelerada, exponiendo las muestras a humedad, radiación UV y temperaturas controladas; y así poder estudiar la influencia de los estabilizadores en las propiedades mecánicas de las telas de polipropileno

El objetivo de la presente tesis es investigar los efectos de los estabilizadores anti UV sobre las propiedades mecánicas de las telas tejidas de polipropileno utilizadas en industrias de construcción o minera. De la misma manera, identificar y cuantificar la degradación UV presente en las telas de polipropileno usando técnicas de caracterización alternativas no destructivas (microscopía – espectroscopía), así como ensayos térmicos y mecánicos, para obtener información que permita determinar el tiempo de vida media o útil sin la necesidad de recurrir a nuevos ensayos mecánicos destructivos.

FACULTAD DE
**CIENCIAS E
INGENIERÍA**



PONTIFICIA
**UNIVERSIDAD
CATÓLICA**
DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

Caracterización sobre telas tejidas de polipropileno con diferentes concentraciones de estabilizadores expuestas a radiación UV-B

Introducción

- 1. Estado del Arte**
- 2. Desarrollo experimental de los ensayos**
- 3. Análisis y discusión de los ensayos**

Conclusiones

Bibliografía

Dr. José Luis Sakihama Uehara
Asesor

AGRADECIMIENTOS

Un trabajo de investigación también es fruto del reconocimiento y del apoyo vital que nos ofrecen las personas que nos estiman, sin el cual no tendríamos la fuerza y energía que nos impulsa a crecer como personas y como profesionales. En este caso mi más sincero agradecimiento a mis asesores Dr. José Sakihama e Ing. Ronald Peralta, por la dedicación y el apoyo brindado a este trabajo, por el respeto a mis sugerencias e ideas y por la orientación que ha facilitado la realización de este trabajo. Gracias por la confianza ofrecida desde que llegué al Laboratorio de Materiales. Asimismo, agradezco al personal del laboratorio de materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú por el apoyo personal y humano, especialmente a los Ingenieros Rolando Nuñez y Wilber Carrasco, con los cuales he aprendido mucho durante mi estadía en el laboratorio y se han comportado como padres brindándome sus enseñanzas. Asimismo, agradecer al Dr. Francisco Rumiche y al Dr. Andrés Guerra por permitirme hacer uso de las instalaciones del Centro de caracterización de materiales CAM PUCP.

Gracias a mi familia, especialmente a mi Madre, la cual ha trabajado arduamente para poder brindarme la mejor educación posible, gracias por siempre creer en mí y estar disponible para escucharme. Gracias a mis amigos, que siempre me han prestado un gran apoyo moral y humano, necesarios en los momentos difíciles de este trabajo y esta profesión. Gracias, por su paciencia, comprensión y solidaridad con este proyecto, por el tiempo que me han concedido. Sin su apoyo este trabajo nunca se habría escrito y, por eso, este trabajo es también el suyo. A todos, muchas gracias.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
1. ESTADO DEL ARTE.....	4
1.1. El polipropileno.....	4
1.2. Fabricación y aplicación de telas tejidas de PP.....	5
1.2.1 Extrusión.....	5
1.2.2 Características de las telas tejidas de polipropileno.....	7
1.2.3. Orientación.....	8
1.2.4 Tiempo de vida Media	8
1.3. Mecanismos de degradación	9
1.3.1 Degradación química	10
1.3.2 Hidrólisis.....	10
1.3.3. Degradación mecánica	12
1.3.4. Foto oxidación	12
1.3.5. Degradación térmica	12
1.4. Impacto de la radiación UV sobre los polímeros	12
1.4.1. Aditivos anti-UV y estabilizadores comerciales.....	16
1.5. Ensayos en polímeros.....	19
1.5.1. Ensayo de tracción	19
1.5.2 Ensayos de envejecimiento acelerado en cámara de radiación UV	19
1.5.3. Termogravimetría (TGA).....	20
1.5.4. Espectroscopia FTIR.....	22
1.5.5. Microscopía electronica de barrido SEM/EDS.....	24
1.5.6. Espectroscopía Ultravioleta visible (UV-vis)	25
CAPÍTULO 2.....	27
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS	27
2.1. Ensayos de envejecimiento acelerados en cámara de radiación UV.....	29
2.1.1. Muestras de prueba	29

2.2. Ensayo de tracción en textiles ASTM D5035-11.....	30
2.2.1. Preparación de la muestra	30
2.2.2. Parámetros de Ensayo	30
2.2.3. Medición de la elongación:	32
2.3. Ensayo mediante espectroscopía infrarroja ASTM-E1252.....	32
2.4. Parámetros de ensayo mediante termogravimetría TGA- ASTM-E1131	33
2.5. Ensayos de degradación polimérica y disociación del Carbonato de Calcio CaCO ₃	35
2.6. Ensayos de Microscopía electrónica de barrido SEM/EDS ASTM-E2809-22.....	40
2.7. Ensayo de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)	40
CAPÍTULO 3.....	41
3. Análisis y discusión de los resultados	41
3.1. Ensayos de tracción.....	41
3.2. Análisis y discusión de los ensayos FTIR.....	45
3.2.1 . Identificación de aditivos empleados en la formulación de Telas tejidas de PP.....	50
3.3. Ensayos Termogravimétricos TGA	53
3.3.1. Ejemplo de cálculo con 0% de estabilizadores UV en un ambiente de N ₂ /O ₂	54
3.3.2. Ejemplo de cálculo con 6% de estabilizadores UV en un ambiente de N ₂ /O ₂	56
3.4. Análisis EDS y SEM en muestras de telas tejidas de PP con diferentes porcentajes de estabilizadores UV.....	58
3.5. Análisis de espectroscopia UV-vis en muestras de telas tejidas de PP con diferentes porcentajes de estabilizadores UV	62
3.6. Análisis del Índice de retención de propiedad y comportamiento mecánico.....	65
3.7. Recomendaciones para nuevas Formulaciones	67
CONCLUSIONES	74
BIBLIOGRAFÍA	76

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Degradación de los polímeros más importantes en longitudes de onda críticos.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 2. Ensayos de propiedades para caracterización de muestras</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 3. Composición en porcentaje en peso anti-UV de las muestras de telas tejidas de polipropileno.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 4. Diseño de experimentos de telas de PP, para diferentes concentraciones de aditivos UV y horas de exposición</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 5. Preparación de muestras de telas de polipropileno PP</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 6. Preparación de muestras de telas de polipropileno PP</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 7. Valores máxicos de CaO, CO₂ y TiO₂ después de la disociación de carbonato de calcio CaCO₃ (muestras con diferentes formulaciones y porcentajes de aditivos anti-UV sin exposición de radiación UV-B).....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 8. Porcentaje de carbonato de calcio (CaCO₃) presente en las muestras de 0 al 6%..</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 9. Temperaturas de degradación de telas de PP, obtenidas mediante el ensayo de termogravimetría; las temperaturas obtenidas se encuentran en el rango de la temperatura de degradación de 446C°</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 10. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la masa residual para distintas muestras de PP y estabilizadores UV, mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva EDS.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 11. Espectro de transmitancia (U.T) vs longitud de onda (nm)</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 12. Valores de IRP en sentido transversal vs tiempo de exposición a radiación UV para las diferentes formulaciones</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 13. Valores de IRP en sentido longitudinal vs tiempo de exposición a radiación UV para las diferentes formulaciones</i>	<i>71</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1.</i> Monómero de polipropileno	4
<i>Figura 1.2.</i> Polipropileno isotáctico, diseñado en Chem3d.....	5
<i>Figura 1.3.</i> Dado de rendija para extrusión de láminas y películas.....	5
<i>Figura 1.4.</i> Esquema de una extrusora de un solo tornillo	6
<i>Figura 1.5.</i> Esquema de una extrusora de un solo tornillo con una sección de desgasificación con la distribución de la presión a lo largo del eje del tornillo	6
<i>Figura 1.6.</i> Principales características de las telas tejidas de PP (Trama-Urdimbre).....	8
<i>Figura 1.7.</i> Factores ambientales que aceleran el envejecimiento	9
<i>Figura 1.8.</i> Asientos de un estadio con decoloración producto de la exposición de radiación UV.....	10
<i>Figura 1.9.</i> Huecos inducidos por degradación en una muestra sólida de poli (D, L-lactida 50/50). (A), es la morfología SEM antes de la degradación. (B), la morfología después de remojar en una solución acuosa de pH 7 a 37 °C durante 6 meses.	11
<i>Figura 1.10.</i> Hidrólisis en los polímeros	11
<i>Figura 1.11.</i> Efecto de la atmósfera, sobre la radiación solar y bandas de radiación visible /UV	13
<i>Figura 1.12.</i> Procesos de la foto-degradación por radiación UV	15
<i>Figura 1.13.</i> Hidro peroxidación del polímero durante el procesamiento y posterior foto iniciación por parte de los hidroperóxidos y los compuestos carbonílicos derivados	16
<i>Figura 1.14.</i> Aditivos anti-UV (UV-62, UV-94, UV-326, 801 LL-MB) empleados en la formulación de las telas tejidas de Polipropileno.	18
<i>Figura 1.15.</i> Máquina de tracción universal Zwick Roell Z050. Con extensómetro multixtens	19
<i>Figura 1.16.</i> Cámara de envejecimiento acelerado y radiación UV	20
<i>Figura 1.17.</i> Máquina DSC / TGA-STA 449 F3 Netzsch Júpiter	21
<i>Figura 1.18.</i> Ejemplo de curva termogravimétrica.....	21
<i>Figura 1.19.</i> Gráficas de absorbancia y número de onda	23
<i>Figura 1.20.</i> Principio de funcionamiento del Sistema de reflectancia total atenuada de reflexión múltiple ATR	23
<i>Figura 1.21.</i> Montaje de las muestras en el equipo SEM/EDS	24
<i>Figura 1.22.</i> Espectroscopio UV-Visible (Perkin Elmer-Lambda 950).....	25

<i>Figura 1.23.</i> Esquema general de intensidades de luz involucradas en la espectroscopía UV-vis	25
<i>Figura 2.1.</i> Diagrama de flujo del diseño experimental	27
<i>Figura 2.2.</i> Muestras de telas de polipropileno en la cámara de radiación UV.....	29
<i>Figura 2.3.</i> Extensómetro multixtens Zwick Roell empleado en ensayos de resistencia a la tracción de las telas de PP	32
<i>Figura 2.4.</i> Máquina de Espectroscopia Infrarroja Bruker Tensor 27 ATR de diamante	33
<i>Figura 2.5.</i> Preparación de las muestras de PP en los crisoles de Alúmina o óxido de aluminio (Al ₂ O ₃) empleados en el ensayo de termogravimetría (Crisol de referencia y muestra para el análisis TGA).....	34
<i>Figura 2.6.</i> Ubicación de los crisoles de Al ₂ O ₃ Alúmina o óxido de aluminio en la termocupla de medición (Crisol de referencia y muestra para el análisis TGA)	34
<i>Figura 2.7.</i> Recipiente Des humidificador y báscula.....	37
<i>Figura 2.8.</i> Pesaje de las muestras después de disociación del Carbonato de Calcio a 900C° en los hornos eléctricos.....	37
<i>Figura 2.9.</i> Colocación de las muestras de PP en horno eléctrico.....	38
<i>Figura 2.10.</i> Muestras de PP colocadas en el horno eléctrico a 600C°	38
<i>Figura 2.11.</i> Des humidificación de los crisoles para posterior pesado en báscula para el ensayo de masas residuales en las telas de PP	39
<i>Figura 3.1.</i> Elongación en dirección longitudinal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado	42
<i>Figura 3.2.</i> Elongación en dirección transversal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado	42
<i>Figura 3.3.</i> Resistencia máxima a la tracción en dirección longitudinal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado	43
<i>Figura 3.4.</i> Resistencia máxima a la tracción en dirección transversal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado	44
<i>Figura 3.5.</i> Muestras de telas de polipropileno degradadas a 200h, disparidad de degradación en dirección transversal y longitudinal	45

<i>Figura 3.6.</i> Gráficos de absorbancia con 0% de estabilizadores UV expuestas a diferentes horas de radiación UV-B	47
<i>Figura 3.7.</i> Gráfica de absorbancia vs. longitud de onda (cm-1), muestra con 0%Wuv y 6%Wuv de aditivos anti-UV	48
<i>Figura 3.8.</i> Muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV, expuestas durante un periodo de 400 h	48
<i>Figura 3.9.</i> Muestras con diferentes porcentajes de estabilizador UV a 400 horas de exposición UV-B.....	49
<i>Figura 3.10.</i> Muestras con diferentes porcentajes de estabilizador UV a 400 horas de exposición UV-B, en una longitud de onda correspondiente a 3400 cm ⁻¹	50
<i>Figura 3.11.</i> Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo UV94 (Chimassorb 994)	51
<i>Figura 3.12.</i> Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo UV62 (Tinuvin 292).....	51
<i>Figura 3.13.</i> Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo UV326 (2,2-dimetoxipropano).....	52
<i>Figura 3.14.</i> Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo 801LL-MB (Polietileno de alta densidad HD-PE)	52
<i>Figura 3.15.</i> Eliminación de tensiones internas de telas de PP a una temperatura de 120C° durante un periodo de 5 minutos.....	53
<i>Figura 3.16.</i> Gráfica TGA de muestras de telas tejidas de PP con 0% de aditivos anti-UV (Software Netzsch STA 449F3).....	55
<i>Figura 3.17.</i> Gráfica TGA de muestras de telas tejidas de PP con 6% de aditivos anti-UV (Software Netzsch STA 449F3).....	57
<i>Figura 3.18.</i> Imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido SEM, realizados en material residual de telas tejidas de PP con 0% de aditivos UV con una magnificación de 2500x (Software de Horiba Scientific SEM/EDS)	60
<i>Figura 3.19.</i> Gráfica de número de cuentas vs. energía keV de los elementos encontrados mediante análisis EDS en material residual de telas de PP con 0% de aditivos UV. Área 1 seleccionada (Software de Horiba Scientific SEM/EDS).....	60
<i>Figura 3.20.</i> Imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido SEM y análisis EDS en 3 áreas seleccionadas, realizados en material residual de telas tejidas de PP con 6% de aditivos UV con una magnificación de 2500x (Software de Horiba Scientific SEM/EDS)....	61

<i>Figura 3.21.</i> Gráfica de número de cuentas vs. energía keV de los elementos encontrados mediante análisis EDS en material residual de telas de PP con 6% de aditivos UV. Área 1 seleccionada (Software de Horiba Scientific SEM/EDS).....	61
<i>Figura 3.22.</i> Espectro de transmitancia (U.T) vs longitud de onda (nm).....	63
<i>Figura 3.23.</i> Gráfico de porcentaje de %CaCO ₃ vs IRP equivalente	63
<i>Figura 3.24.</i> Muestras de telas de polipropileno después de haber sido expuestas en la cámara de envejecimiento: a) 100h, b) 200h, c) 300h y d) 400h	66
<i>Figura 3.25.</i> Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones del 0 al 6 % de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido transversal vs horas de exposición).....	67
<i>Figura 3.26.</i> Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones que cumplen los estándares con valores de 3,4,6 y 8 % de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido transversal vs horas de exposición).....	69
<i>Figura 3.27.</i> Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones del 0 al 6 % de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido longitudinal vs horas de exposición).....	70
<i>Figura 3.28.</i> Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones de 4,6,7 y 8 % de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido longitudinal vs horas de exposición).....	71
<i>Figura 3.29.</i> Gráficas de Índice de retención de propiedad mecánica en dirección longitudinal vs absorbancia. Se realizó una aproximación polinómica de las tendencias para 3 formulaciones, con 1, 3 y 6% de aditivos anti UV	73
<i>Figura 3.30.</i> Gráficas de Índice de retención de propiedad mecánica en dirección transversal vs absorbancia. Se realizó una aproximación polinómica de las tendencias para 3 formulaciones, con 1, 3 y 6% de aditivos anti UV	73

INTRODUCCIÓN

Las telas tejidas de polipropileno se utilizan ampliamente en diferentes industrias para envasar, cargar y transportar una amplia gama de productos, desde alimentos hasta materiales de construcción. Esto se debe a las diversas propiedades que ofrece el material, como ligereza, baja densidad, excelente flexibilidad, resistencia al agua e inocuidad química. Sin embargo, estas telas suelen sufrir cierto nivel de degradación cuando son expuestas al medio ambiente, especialmente ante la luz ultravioleta (UV). Debido a esto, los desarrolladores suelen emplear distintos porcentajes de estabilizadores UV para garantizar la vida útil de sus productos.

Se sabe que los materiales poliméricos como el polipropileno son principalmente susceptibles a los efectos de la radiación UV, produciéndose fenómenos como la decoloración, envejecimiento, foto degradación, cambios químicos y, por ende, la pérdida gradual de propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia al impacto, a la flexión, a la tracción, alargamiento); así como, por cambios en las propiedades superficiales del polímero (p. ej., pérdida de brillo, reducción de la transparencia, agrietamiento, amarillamiento).

Para medir la resistencia a la degradación, producto de la radiación UV, pueden realizarse pruebas al aire libre; no obstante, dichas pruebas durarían miles de horas, lo que equivaldría a años de ensayo, por lo que este tipo de ensayos se vuelve inviable económicamente y poco atractivo para la industria.

En base a la problemática previamente explicada, se han desarrollado métodos que simulan las condiciones adversas de manera acelerada, exponiendo las muestras a humedad, radiación UV y temperaturas controladas. “Los métodos de prueba artificiales suelen acelerar la degradación ambiental aproximadamente seis veces más rápido que en tiempo real al aire libre, dependiendo de las condiciones de prueba y características de la muestra” (Markarian, 2011).

Por otro lado, existen técnicas de caracterización más inmediatas como la espectroscopía infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), que pueden ayudar a entender de mejor manera la influencia de los estabilizadores anti-UV sobre la degradación en función a la cantidad de horas de exposición.

La relevancia de este estudio se basa en cuantificar el tiempo de vida media sobre las telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores, después de ser expuestas a radiación UV-B y estudiar las propiedades mecánicas de dicho material para su introducción al mercado, corroborando su correcta fabricación y performance. Asimismo, la comprensión de los efectos de la degradación tanto en la estructura fisicoquímica del polímero; en el diseño de las Big-Bag, como productos en los cuales la carga máxima de soporte es un requerimiento relevante para sus aplicaciones en diferentes industrias.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo de esta tesis es investigar los efectos de los estabilizadores anti-UV sobre las propiedades mecánicas de las telas tejidas de polipropileno, mediante la aplicación de múltiples técnicas de caracterización. De la misma manera, identificar y cuantificar la degradación UV presente en las telas de polipropileno usando técnicas de caracterización alternativas no destructivas (microscopía - espectroscopía), así como ensayos térmicos y mecánicos, para un mayor entendimiento de la formulación y composición química de las telas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer una relación entre el número de horas de exposición ante radiación UV-B con el performance mecánico.
- Determinar qué formulaciones cumplen los requerimientos de los estándares internacionales de la norma ISO-21898 (contenedores (FIBCs) de productos no peligrosos).
- Establecer una relación entre las propiedades mecánicas de las telas con la variación de la absorbancia-transmitancia hallada en los ensayos de espectroscopía y delimitar curvas útiles para el cambio predictivo periódico de las telas de polipropileno.
- Determinar los principales indicadores de foto degradación en las telas tejidas de polipropileno.
- Determinar la formulación óptima de las telas (el porcentaje adecuado de aditivos y estabilizadores anti-UV), obteniendo las mejores propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 1

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. El polipropileno

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico (puede ser moldeado en caliente) muy versátil, con una estructura semi-cristalina, que se obtiene de la polimerización del propileno, el cual es su unidad estructural o monómero (ver Figura 1.1).

El polipropileno (PP) se usa ampliamente en la fabricación de plásticos moldeados debido a sus excelentes propiedades como ligereza y resistencia al impacto. Hoy en día, este material tiene una demanda mundial de alrededor de 55 millones de toneladas por año (Utracki, 1998).

Con respecto a la producción del polipropileno y sus múltiples aplicaciones, se hace uso de técnicas convencionales como extrusión, inyección y termoformado para el desarrollo de envases rígidos, electrodomésticos, herramientas manuales, películas elásticas, fibras y tejidos, partes para vehículos, materiales del campo médico y farmacéutico, entre otros.

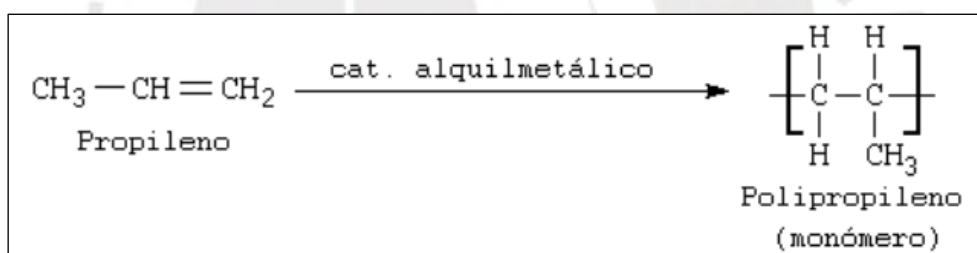


Figura 1.1. Monómero de polipropileno

Tomado de "Polymer chemistry", por Haddleton, 2010)

Existen tres tipos de polipropilenos en el mercado: amorfos (aPP), isotácticos (PP) y sindiotácticos (sPP). El PP comercialmente conocido es 90-95% isotáctico (ver Figura 1.2) y su producción comenzó en 1957 (Utracki, 1998), dicho material se obtiene gracias a la polimerización por precipitación a baja presión de gas propano en la superficie de catalizadores organometálicos (Natta & Corradini, 1960). La mayoría de los grupos CH₃ en PP isotáctico están ubicados en el mismo lado de la cadena C o son cuantitativamente helicoidales.

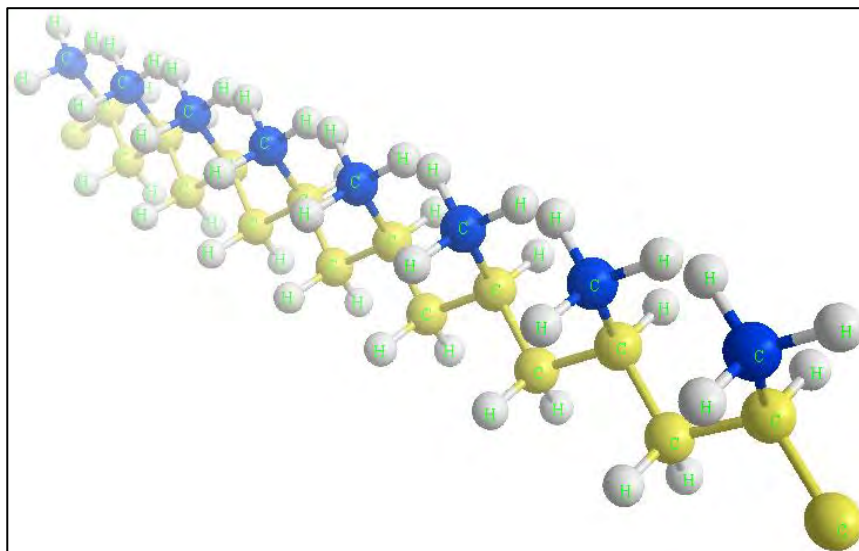


Figura 1.2. Polipileno isotáctico, diseñado en Chem3d

Elaboración propia <https://www.addlink.es/noticias/chemoffice/2732-chem3d-junto-interfaz-games>

1.2. Fabricación y aplicación de telas tejidas de PP

1.2.1 Extrusión

Se define como aquel proceso en el cual un polímero fundido pasa a través de una matriz de conformación y se forma en un perfil. Este perfil puede ser una rendija (ver Figura 1.3), una película, un tubo o tener cualquier forma para su sección transversal.

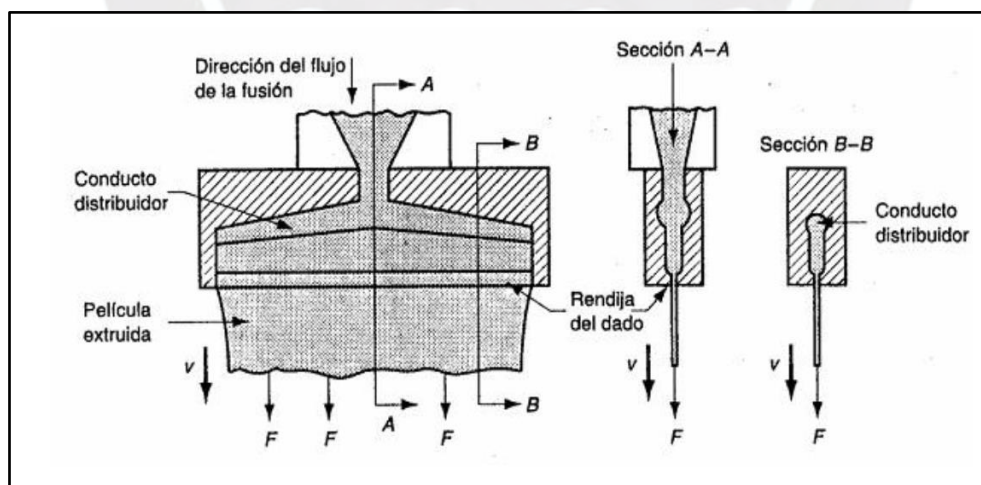


Figura 1.3. Dado de rendija para extrusión de láminas y películas

Tomado de "Estudio de propiedades físicas de películas semirrígidas transparentes de policloruro de vinilo (pvc) fabricadas por extrusión a partir de pvc virgen y pvc recuperado", por (Hanco, 2018)

El extrusor de un solo tornillo (ver Figura 1.4), el cual es el extrusor más utilizado en la industria, puede tener una superficie interior lisa o una zona de alimentación ranurada, llamada extrusora de alimentación ranurada. En algunos casos, una extrusora puede tener una zona de desgasificación (ver Figura 1.5), necesaria para extraer la humedad, los volátiles y otros gases que se forman durante el proceso de extrusión.

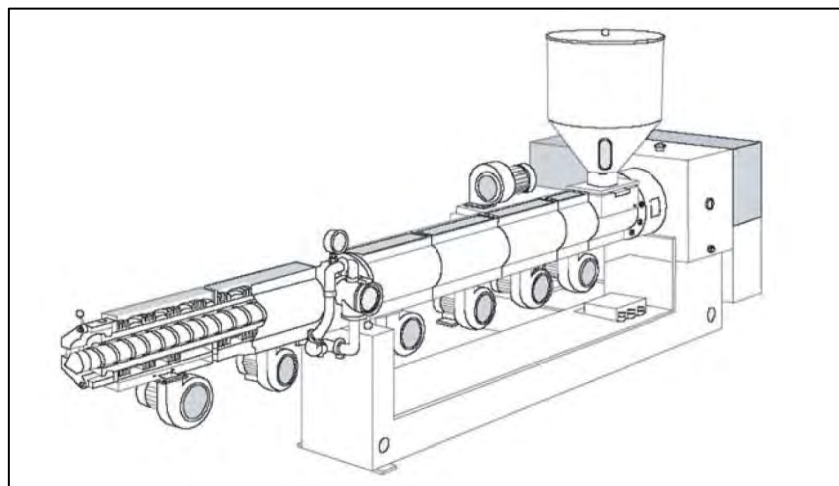


Figura 1.4. Esquema de una extrusora de un solo tornillo

Tomado de “*Polymer processing: modeling and simulation*”, por Osswald & Hernández-Ortiz, 2006

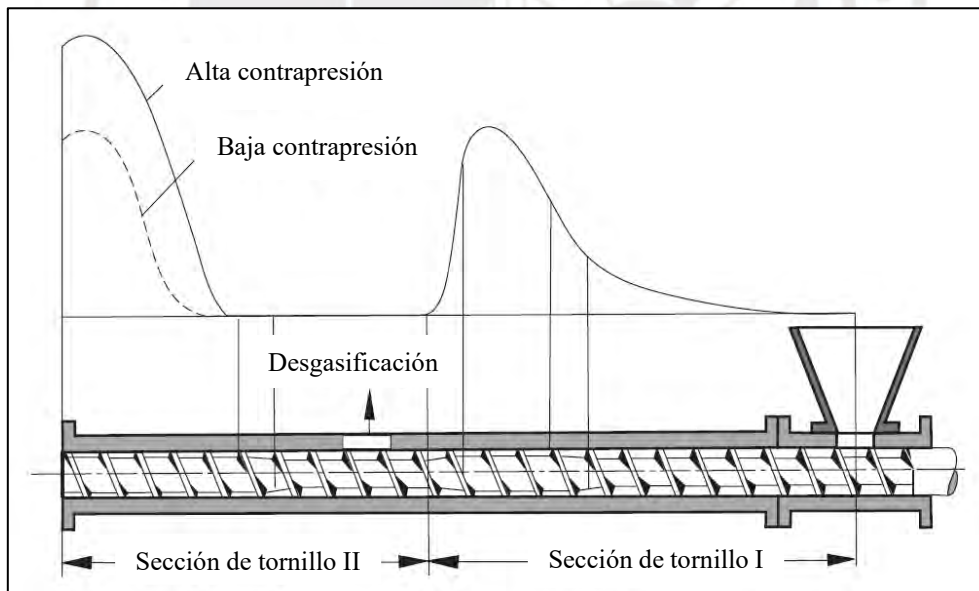


Figura 1.5. Esquema de una extrusora de un solo tornillo con una sección de desgasificación con la distribución de la presión a lo largo del eje del tornillo

Tomado de “*Polymer processing: modeling and simulation*”, por (Osswald & Hernández-Ortiz, 2006)

Por lo tanto, la extrusión se puede definir como el proceso de obtener longitudes ilimitadas de sección transversal constante, moldeando el material a través de una boquilla y dejándolo salir por el cabezal de la forma deseada. Una película de polipropileno debe extruirse en condiciones controladas y luego cortarse con cuchillas para formar las cintas. Por lo que, para lograr altas velocidades de producción se requiere incorporar un método eficaz de enfriamiento que puede ser un baño de temple o también el uso de rodillos refrigerantes, conectados a la salida del cabezal para provocar una rápida solidificación del material.

1.2.2 Características de las telas tejidas de polipropileno

Para mayor entendimiento, se presentarán definiciones y características de las telas tejidas de polipropileno (PP) (Bontemps Guevara & Burlando Curiente, 2012)(ver Figura 1.6):

- a) Trama: Son las cintas componentes de un tejido colocadas en dirección transversal a la longitud de este.
- b) Urdimbre: Son las cintas componentes de un tejido colocadas en dirección longitudinal del mismo.
- c) Densidad de trama: Es la cantidad de cintas de trama en una pulgada.
- d) Densidad de urdimbre: Es la cantidad de cintas de urdimbre en una pulgada.
- e) Estructura del tejido: Está constituida por la densidad de trama y la densidad de urdimbre.
- f) Resistencia a la tracción: Es la fuerza requerida para romper una tela.
- g) Elongación: Representa el porcentaje de alargamiento referido a la longitud inicial que tienen las telas hasta llegar al punto de rotura.
- h) Tipo de tejido: Existen dos tipos de tejido, tejido plano (urdimbre y trama) y tejido de punto (bucles).
- i) Ancho de tela: Es la distancia en centímetros entre los bordes laterales.
- j) Largo de tela: Es la longitud total en metros del rollo de tela.

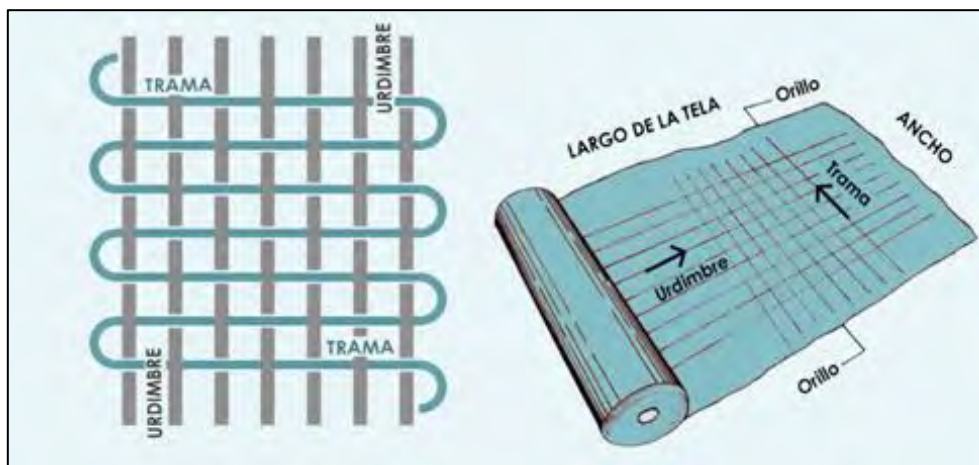


Figura 1.6. Principales características de las telas tejidas de PP (Trama-Urdimbre)

Tomado de <https://tissora.es/tejidos-textiles/>

1.2.3. Orientación

Las telas de polipropileno son tejidas con hilos mono-orientados en dirección longitudinal; durante el procesamiento, las moléculas se orientan con el flujo, e influyen en gran medida en las propiedades del producto. Esta orientación repercute en la rigidez y resistencia del componente polimérico. Asimismo, el grado de orientación aumenta y disminuye con diferentes condiciones de procesamiento y materiales (Chen et al., 2015). Por esta razón es importante identificar las direcciones de tejido de las telas de PP, ya que sus propiedades mecánicas están en función de la dirección de estas (transversal y longitudinal).

1.2.4 Tiempo de vida Media

El tiempo de vida media de los materiales, se refiere a la duración promedio en la cual un material experimenta cambios significativos o fallas en sus propiedades físicas o químicas. También se conoce como tiempo medio hasta la falla (TMF) o tiempo medio de vida útil ("Service Life Prediction of Polymeric Materials," 2009). En el contexto de los materiales, el tiempo de vida media es una medida estadística que indica la probabilidad de que un material alcance un punto de falla o degradación en un período determinado. Este tiempo se calcula a través de análisis de datos experimentales o modelos matemáticos, que consideran factores como las condiciones ambientales, el tipo de carga o estrés aplicado, y las propiedades intrínsecas del material. Es importante destacar que el tiempo de vida media no representa una vida útil exacta para todos los materiales.

En su lugar, proporciona una estimación probabilística basada en la experiencia pasada y la comprensión de los mecanismos de falla. Algunos materiales pueden tener una vida útil más predecible y constante, mientras que otros pueden exhibir una mayor variabilidad en su tiempo de vida. La comprensión del tiempo de vida media de los materiales es esencial en numerosas industrias y aplicaciones en la fabricación de productos.

1.3. Mecanismos de degradación

El comportamiento mecánico de los plásticos, especialmente los termoplásticos, depende de la temperatura, tiempo y estructura desarrollados durante el proceso de fabricación. De la misma manera, el medio ambiente; (efectos tales como degradación UV, ataque químico, humedad relativa, por nombrar algunos), (ver Figura 1.7), juega un papel importante en la integridad estructural y las propiedades de un producto terminado, ya que dichos factores pueden provocar la degradación química, agrietamiento por estrés ambiental o decoloración (ver Figura 1.8). A continuación, se menciona algunos de los mecanismos de degradación más importantes en los polímeros:

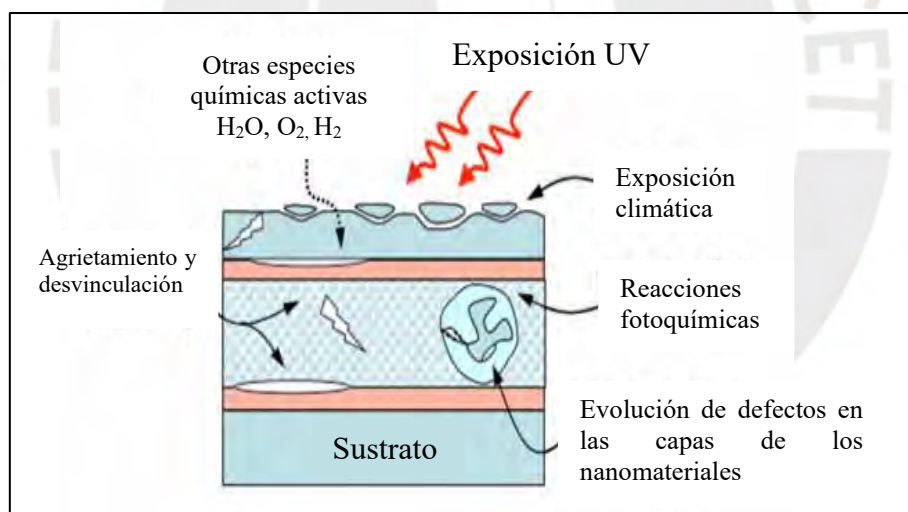


Figura 1.7. Factores ambientales que aceleran el envejecimiento

Tomado de “*Environmental study of nano-filler embedded fiber reinforced polymer composite*”, por Shruti & Paramita, 2015



Figura 1.8. Asientos de un estadio con decoloración producto de la exposición de radiación UV

Tomado de <https://www.solvay.com/en/article/stadium-seats-can-take-heat>

1.3.1 Degradación química

En un entorno químico agresivo, las moléculas de polímero pueden descomponerse (rotura de cadena), o sufrir reacciones de sustitución. La degradación molecular se puede producir tanto en condiciones naturales de envejecimiento, como durante el procesamiento de fabricación.

1.3.2 Hidrólisis

El efecto de las gotas de agua, así como la humedad pueden causar envejecimiento (ver Figura 1.9); algunos polímeros experimentan reacciones de hidrólisis, e inclusive, choques térmicos que pueden agrietar la superficie.

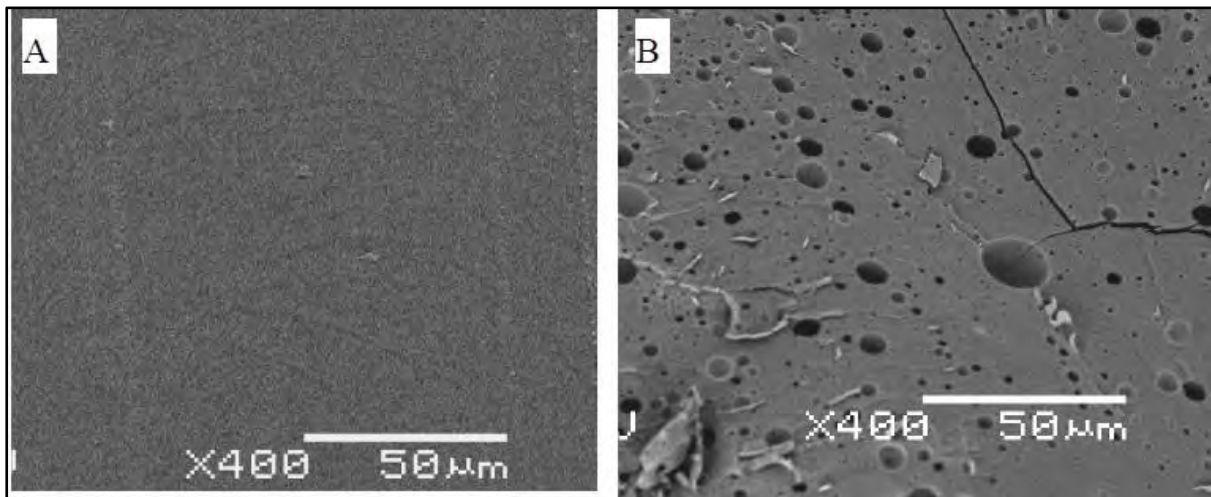


Figura 1.9. Huecos inducidos por degradación en una muestra sólida de poli (D, L-lactida 50/50). (A), es la morfología SEM antes de la degradación. (B), la morfología después de remojar en una solución acuosa de pH 7 a 37 °C durante 6 meses.

Tomado de “Degradability of polymers for implantable biomedical devices”, por (Lyu & Untereker, 2009)

Asimismo, la hidrólisis (ver Figura 1.10), puede provocar la rotura de la cadena principal en los polímeros, ya que se agrega una molécula de agua, la cual rompe el enlace, lo que inevitablemente conduce a la reducción del peso molecular del polímero generando una pérdida de propiedades mecánicas.

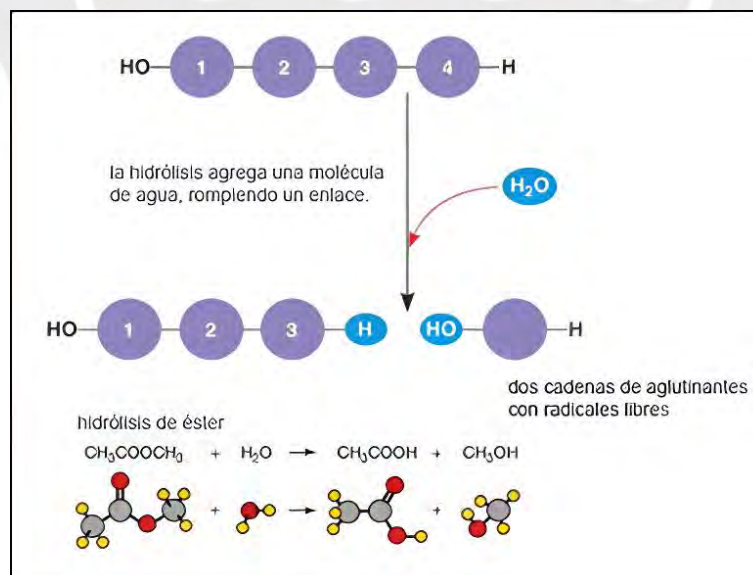


Figura 1.10. Hidrólisis en los polímeros

Tomado de “Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling”, por (White & Turnbull, 1994)

1.3.3. Degradación mecánica

Se produce cuando un enlace químico se somete a una tensión o esfuerzo suficientemente fuerte, por lo que se rompe. Generalmente este tipo de degradación ocurre durante el procesamiento del material.

1.3.4. Foto oxidación

La susceptibilidad a la oxidación está directamente relacionada con el mecanismo de degradación y los requisitos del servicio. El régimen de temperatura de oxidación determina el progreso del envejecimiento bajo varios mecanismos, lo que modifica la velocidad de difusión del oxígeno y también se produce un cambio en la velocidad de oxidación debido a la variación del peso molecular, la cual caracteriza el inicio de la oxidación.

Por lo tanto, el proceso de foto oxidación se debe principalmente a la generación de radicales libres; iniciado por la disociación, la cual es provocada por la colisión de un fotón, con suficiente energía, con una molécula de polímero; generando nuevas moléculas derivadas de la cadena molecular principal. La presencia de procesos de oxidación implicados en la erosión de los materiales poliméricos se debe a que éstos son sensibles ante la presencia del oxígeno y tienden a formar nuevos enlaces, debilitando las cadenas poliméricas y las propiedades generales del material.

1.3.5. Degradación térmica

La degradación térmica es relevante puesto que el daño sufrido por el polímero durante su procesamiento puede conducir posteriormente a un mayor deterioro en condiciones de foto oxidación. Por otro lado, la temperatura juega un papel importante en la degradación térmica; cuando los plásticos están al aire libre en un día caluroso y soleado, la superficie que mira al sol es más caliente que la superficie que mira en dirección opuesta, ya que los polímeros presentan una baja conductividad; por lo tanto, se producen gradientes de temperatura que desarrollan tensiones térmicas, estas tensiones pueden promover la formación de grietas superficiales que, en última instancia, pueden dar inicio a una microgrieta, provocando la falla.

1.4. Impacto de la radiación UV sobre los polímeros

La radiación de alta energía produce ionización y excitación en moléculas de polímero. Dichas moléculas irradiadas, sufren reacciones de disociación, abstracción y adición en una secuencia de reacciones que conducen a cambios químicos. La disociación por radiación de las moléculas de un polímero, promueven la formación de moléculas pequeñas y la modificación de la estructura química (reducción en el peso molecular del polímero), generando cambios en las

propiedades a una escala macro. Por lo tanto, la susceptibilidad de los polímeros al grado de exposición de radiación está estrechamente relacionada con las estructuras moleculares.

Tabla 1. *Degradación de los polímeros más importantes en longitudes de onda críticas*

Polymer	Wavelength range (nm)
Polyethylene (PE)	300 a 310, 340
Polypropylene (PP)	290 a 300, 330, 370
Polyvinyl chloride (PVC)	320 a 330, 370
Polyamide (PA)	290 a 315
Polymethylmetacrylate (PMMA)	290 a 315
Polycarbonate (PC)	280 a 310
Polyethersulphone (PES)	325

Nota. Tomado de “*Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications*”, por Naranjo et al., 2008

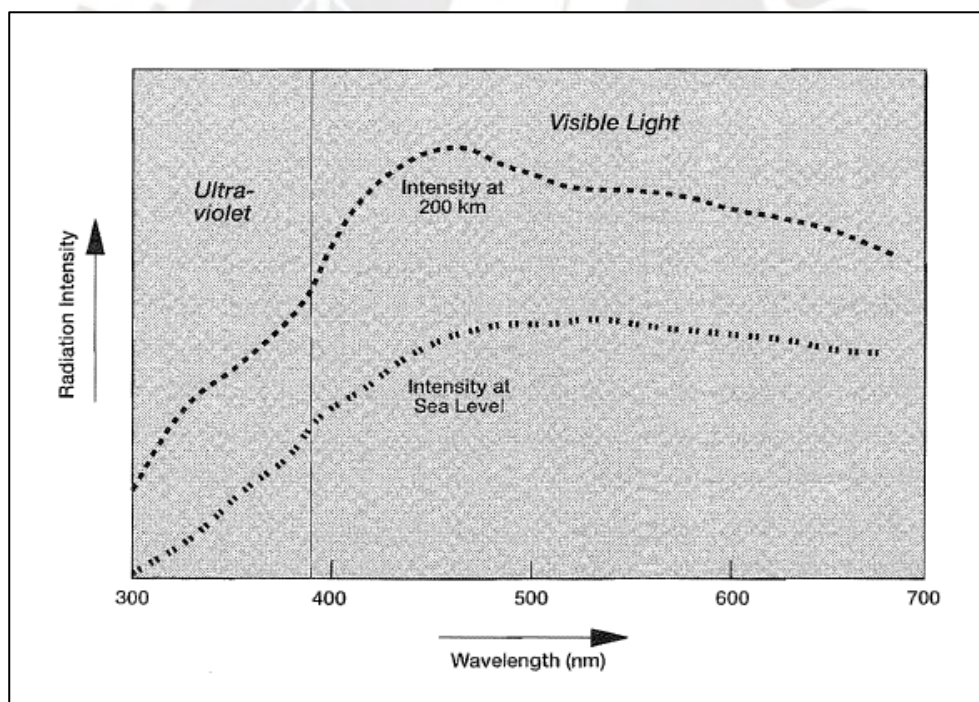


Figura 1.11. Efecto de la atmósfera, sobre la radiación solar y bandas de radiación visible /UV

Tomado de “*The Degradation of Coatings by Ultraviolet Light and Electromagnetic Radiation*”, por (Hare, 1992)

Según la teoría de Planck, "cuanto más corta es la longitud de onda, mayor la energía de la radiación". Por lo tanto, la radiación solar más peligrosa para los polímeros es la UV. La luz ultravioleta se puede dividir en tres rangos: UV-A de 315 a 400 nm, UV-B de 280 a 315 nm y UV-C de 200 a 280 nm. (Kolomytsyn et al., 1985).

$$v = \frac{\lambda}{c} \quad (1-1)$$

Ecuación 1. Relación de longitud de onda y frecuencia

Donde:

v = frecuencia de la onda ciclos/s

C = velocidad de la luz en el vacío ($3 \cdot 10^8$ m/s)

λ = longitud de onda

Para abordar adecuadamente el problema de la degradación de la luz ultravioleta, debemos comprender el mecanismo detrás de la foto-degradación. La primera fase se conoce como fotólisis, en la que el polímero absorbe la radiación ultravioleta y se excita en el proceso, elevándose a un estado de energía superior al normal. Por lo que este exceso de energía tiende a disiparse, una forma de lograr esta disipación es separar la estructura de unión primaria del polímero para formar radicales libres altamente reactivos. Los polímeros hechos completamente de enlaces más fuertes tienen una mayor resistencia a la penetración inducida por los rayos UV en cualquier longitud de onda dada. Sin embargo, estos polímeros se vuelven más vulnerables a medida que disminuye la longitud de onda de la radiación. Después del inicio de la fotólisis, la segunda fase de la degradación fotoquímica es la auto oxidación, puede tener lugar a través de la reacción de los radicales libres con el oxígeno. Estos radicales libres luego atacan otras partes de la estructura del polímero; a un nivel de energía más alto, los radicales libres pueden reaccionar con oxígeno, agua u otros átomos. El aumento de la producción de radicales libres puede conducir al desencadenamiento de reacciones intra poliméricas complejas. Estas reacciones pueden incluir separación de cadenas (escisión), despolimerización e incluso volatilización (evaporación) de polímeros más pequeños.

Finalmente se produce la fragilización, en la cual dos o más radicales libres forman una aglutinante reticulado, reduciendo el peso molecular de la cadena principal, generando como consecuencia una caída en las propiedades mecánicas fragilizándolo (ver Figura 1.12).

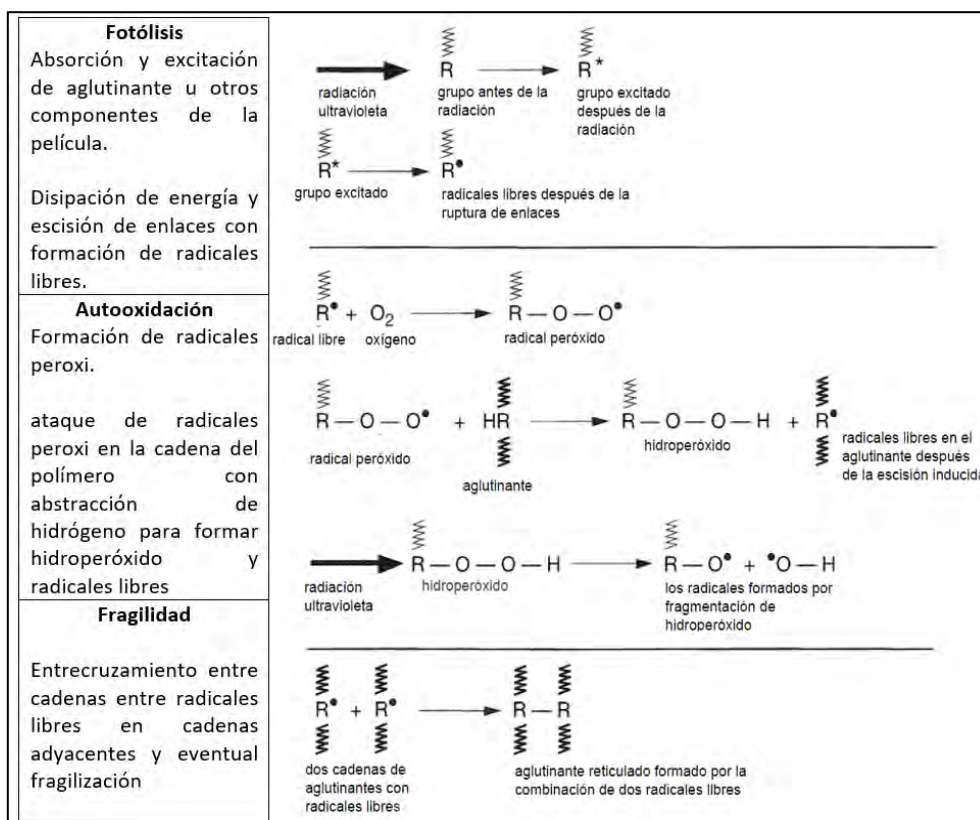


Figura 1.12. Procesos de la foto-degradación por radiación UV

Tomado de *"The Degradation of Coatings by Ultraviolet Light and Electromagnetic Radiation"*, por Hare, C., 1992

En vista del importante papel de las especies que contienen oxígeno como foto iniciadores, la historia termo oxidativa previa del PP determina, en gran medida, su comportamiento foto oxidativo en servicio. Hidroperóxidos formados durante el proceso de fusión, y en menor medida durante la fabricación y almacenamiento, son los foto iniciadores más relevantes, puesto que juegan un papel importante durante las primeras etapas de la fotooxidación del PP, mientras que los productos derivados que contienen carbonilo ejercen efectos nocivos durante etapas posteriores de fotooxidación (por ejemplo, por reacciones de tipo I y II de Norrish).

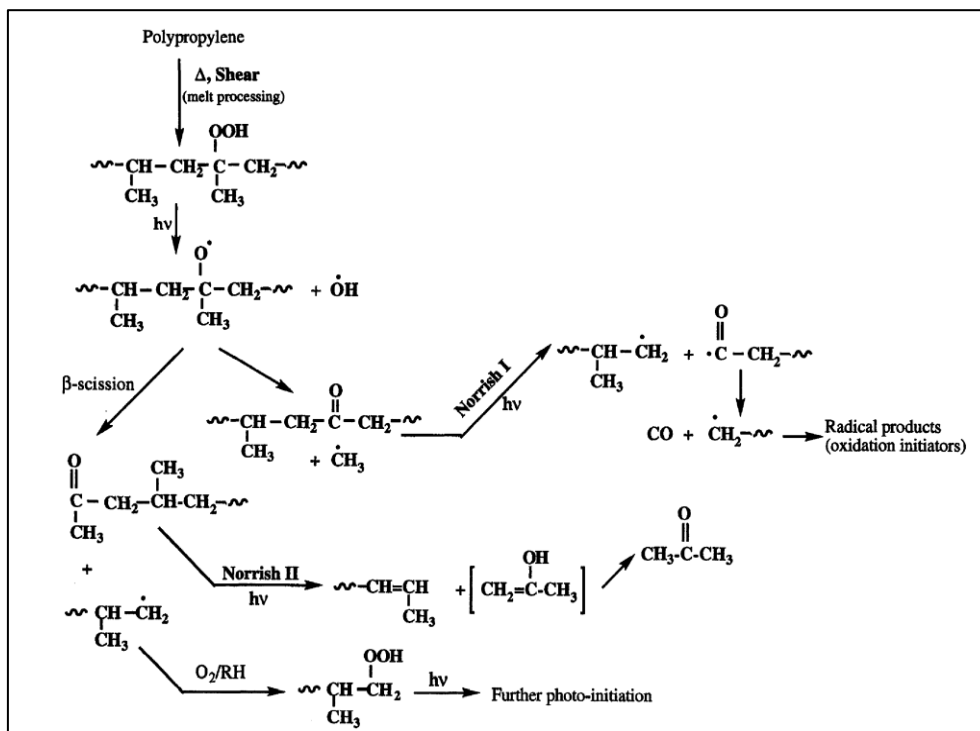


Figura 1.13. Hidro peroxidación del polímero durante el procesamiento y posterior foto iniciación por parte de los hidroperóxidos y los compuestos carbonílicos derivados

Tomado de "Polypropylene: an A-Z reference", por (Karger-Kocsis, 1998)

La especie iniciadora, hidroperóxidos y sus productos de descomposición, son responsables de los cambios en la estructura molecular y la masa molar total de PP, los cuales ocasionan las pérdidas de propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia al impacto, a la flexión, a la tracción, alargamiento) y por cambios en las propiedades físicas del polímero superficie (p. ej., pérdida de brillo, reducción de la transparencia, agrietamiento, amarillamiento).

1.4.1. Aditivos anti-UV y estabilizadores comerciales

Existen múltiples estrategias para proteger materiales de la degradación provocada por el envejecimiento en el ambiente, desde pinturas, tratamientos de superficies y estabilizadores UV para polímeros como el polietileno y el polipropileno.

La eficiencia de los estabilizadores depende del entorno de exposición, así como del tiempo de exposición. Para determinar la vida de tiempo de servicio de los materiales, las muestras de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores han sido expuestas a radiación UV-A/UV-B a diferentes horas.

La inclusión de estabilizantes puede producir una mejora notable en la vida útil de un componente polimérico. El estudio del efecto de estos sistemas de estabilización condujo a una comprensión más detallada de los mecanismos de degradación y por lo tanto a la mejora de estos.

1.4.1.1. Aditivos anti-UV y agentes estabilizadores

Los aditivos y agentes estabilizadores tienen como propósito modificar las propiedades, para que el producto final pueda ser utilizado acorde a los requerimientos establecidos. Por lo tanto, resulta indispensable conocer los efectos de la composición de los aditivos en las propiedades mecánicas y ópticas con el fin de optimizarlas.

a) Aditivo estabilizador de luz ultravioleta (UV) o anti-UV

Los estabilizadores de luz ultravioleta se utilizan entre 0.8% y 6.0% en peso, depende de la aplicación o uso del producto final para mitigar la degradación foto oxidativa producida por un mecanismo de radicales libres, que comprende los diferentes pasos para los procesos de cadena auto catalítica: iniciación, propagación, posible ramificación y terminación. Los estabilizadores UV se incorporan al polímero para protegerlo de la luz UV, ya sea absorbiendo la radiación, disipando energía o destruyendo estados excitados, grupos cromóforos (grupos químicos que resultan de la oxidación térmica, incluyen a los peróxidos, hidroperóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos), radicales libres o combinaciones de esos procesos (Bontemps Guevara & Burlando Curiente, 2012).

b) Aditivo antioxidante

Son aditivos que resultan muy útiles para proteger al polipropileno (PP) de la degradación térmica que se presenta durante el procesamiento de la resina y especialmente en el caso del reciclado. Los mecanismos de oxidación han sido descritos como una reacción de radicales libres que dan lugar al siguiente mecanismo: iniciación, propagación, ramificación de cadena y terminación (Bontemps Guevara & Burlando Curiente, 2012). Se distinguen dos categorías: antioxidantes primarios y secundarios. Los antioxidantes primarios son conocidos como antioxidantes rompedores de cadena, debido a que interrumpen el proceso de degradación interceptando radicales libres. Los antioxidantes secundarios o destructores de peróxido tienen la propiedad de reaccionar con hidroperóxidos para producir sustancias no radicales.



Figura 1.14. Aditivos anti-UV (UV-62, UV-94, UV-326, 801 LL-MB) empleados en la formulación de las telas tejidas de Polipropileno.

Elaboración propia

c) Carbonato de Calcio.

El carbonato de calcio es un extendedor, pigmento o carga más utilizado en plásticos. Se utiliza en una variedad amplia de polímeros, asimismo, es un mineral de bajo costo. (Broad, R, (1993)). En general entre más fino el tamaño de la partícula añadida, más altos los valores de resistencia a la tensión, módulo y dureza. A esto se le conoce como refuerzo.

d) Oxido de Titanio.

El TiO_2 es un material muy utilizado debido a sus propiedades, como fotosensibilidad, no toxicidad y de bajo costo. Dadas sus propiedades electrónicas, ópticas, foto catalíticas, tanto en polvos como en películas delgadas muestran diversas estructuras cristalinas o fases, como la anatasa (ortorrómbica o tetragonal) o la fase rutilo (tetragonal), por mencionar las más comunes. (Tirado Guerra, 2016).

1.5. Ensayos en polímeros

1.5.1. Ensayo de tracción

La prueba de tracción consiste en sujetar la muestra en una máquina de tracción (ver Figura 1.15). Posteriormente se aplica una deformación a la muestra hasta que esta se rompe. Los valores de interés son la fuerza de rotura y el alargamiento de la probeta, estos valores luego pueden ser registrados y obtenidos mediante una computadora conectada con la máquina de prueba.



Figura 1.15. Máquina de tracción universal Zwick Roell Z050. Con extensómetro multiaxial

Elaboración propia, tomada en el CITE materiales PUCP

1.5.2 Ensayos de envejecimiento acelerado en cámara de radiación UV

Muchos polímeros se vuelven quebradizos cuando se irradian por luz ultravioleta. Esta fragilidad se evidencia en aquellos productos de plástico que han sido expuestos a condiciones exteriores generan fractura fácilmente, especialmente bajo cargas súbitas o cargas de impacto. Por lo general, la fragilidad es causada por la ruptura de enlaces químicos y reacciones posteriores con oxígeno (White, J. R., & Turnbull, A. (1994). El tiempo de vida medio es aquel en el cual se observa una disminución del 50% de alguna propiedad mecánica (“Service Life Prediction of Polymeric Materials,” 2009). Aunque este método proporciona información sobre la vida útil del material, y es útil cuando se siguen los procesos de degradación en el tiempo, no establece la capacidad de carga de un producto plástico.

Los ensayos acelerados de envejecimiento en una cámara de radiación UV permiten evaluar si las piezas resisten la degradación y el cambio de color; para ello se usan dispositivos que exponen las muestras a cambios de temperatura, humedad y concentración de luz ultravioleta (UV). Un método común es probar la muestra a un envejecimiento natural en la intemperie durante 2000 horas, que es aproximadamente el tiempo equivalente de uso previsto, esperar durante dos años al aire libre, y luego extrapolar para predecir lo que sucederá; no obstante, los desarrolladores no pueden esperar resultados durante cinco o seis años de espera para asegurarse de que el producto funcionará, por lo que la simulación de las condiciones ambientales en un ambiente controlado como una cámara de radiación UV (ver Figura 1.16), puede reducir los tiempos de ensayo.



Figura 1.16. Cámara de envejecimiento acelerado y radiación UV

Elaboración propia, tomada en el CITE materiales PUCP

1.5.3. Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico que mide los cambios de peso de una muestra bajo un determinado programa de temperatura-tiempo. Con la ayuda de TGA (ver Figura 1.17) es posible evaluar los cambios de peso causados por los siguientes eventos térmicos: volatilización de la humedad, volatilización de aditivos, descomposición de polímeros y aditivos, descomposición de pigmentos orgánicos y descomposición de minerales. Este método de prueba es útil en la realización de un análisis composicional sobre las muestras (ver Figura 1.18). Con este ensayo se puede determinar la composición en peso de los componentes individuales; en nuestro caso de estudio, permitiendo identificar la temperatura de degradación del PP y la presencia de aditivos.

Consiste en calentar una masa a una tasa y ambiente controlado. La pérdida de masa específica provee un análisis composicional de la sustancia estudiada. Este método de prueba está diseñado para su uso en control de calidad, selección de material y análisis de composición (Ehrenstein et al., 2004).



Figura 1.17. Máquina DSC / TGA-STA 449 F3 Netzsch Júpiter

Elaboración propia-Laboratorio de materiales CITE materiales PUCP

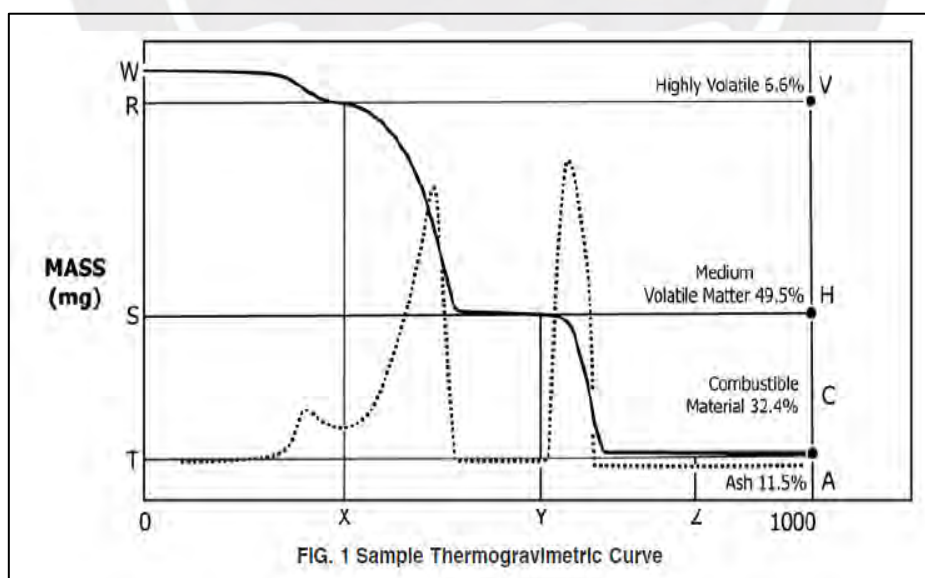


Figura 1.18. Ejemplo de curva termogravimétrica

Tomado de "Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry", norma ASTM E1131-20, 2020

1.5.4. Espectroscopia FTIR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), es una de las técnicas más importantes y utilizadas para identificar materiales poliméricos. Se basa en la interacción entre la materia y la radiación electromagnética.

La radiación electromagnética infrarroja produce cambios vibratorios y rotacionales en la molécula de estructura química distintiva de la sustancia que se analiza. Se puede decir que el espectro infrarrojo, se puede asemejar a la huella dactilar de los seres humanos: cada grupo químico del polímero (o aditivo) tiene un patrón de absorción infrarrojo (IR) característico que puede correlacionarse con su estructura molecular (Gopanna et al., 2019).

Esta técnica ofrece oportunidades casi ilimitadas para la caracterización de polímeros y aditivos, ya que ofrece las siguientes ventajas: análisis cualitativo y semi cuantitativo, muy rápido, fácil y relativamente bajo costo de instrumentación.

El análisis cualitativo de este ensayo se basa en la identificación de los grupos funcionales o de la comparación de los espectros de absorbancia infrarroja de materiales desconocidos con aquellos materiales que si son conocidos (ASTM E1252-98(2021), 2021).

Por otro lado, el análisis semi cuantitativo se basa en el análisis de datos, para dicho análisis se debe hacer uso de los valores de absorbancia (ver Figura 1.19) correspondientes a cada longitud de onda.

Para comenzar con el análisis cuantitativo de la data cruda se debe tomar una línea base, una de las técnicas más usadas es la de medición de “número de onda único”, el cual consiste en generar una línea base con una absorbancia igual a “0”, asimismo, previo cálculo del espectro de absorbancia es necesario una corrección del espectro de cualquier tipo de impureza en el medio (ASTM E168-16).

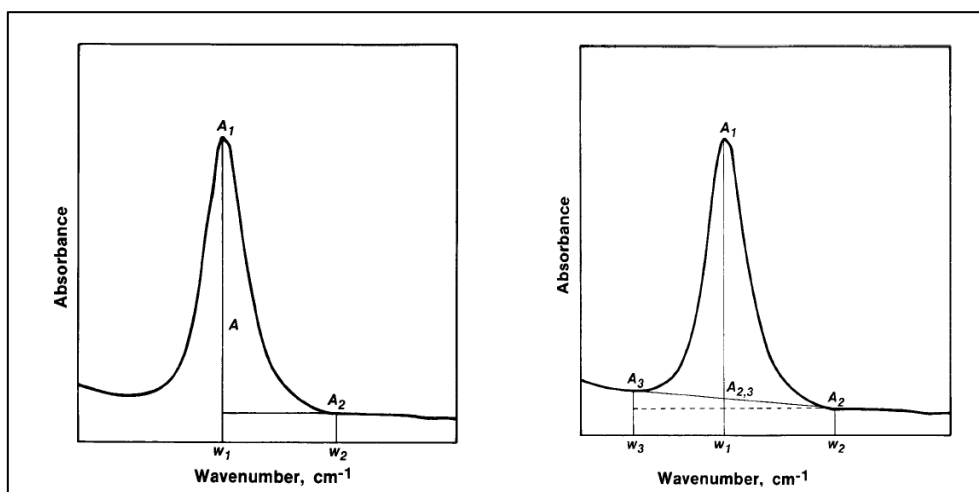


Figura 1.19. Gráficas de absorbancia y número de onda

Tomado de “*Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*”, norma ASTM E1252-98(2021), 2021)

Por otro lado, el método ATR-FTIR (ver Figura 1.20), se ha vuelto muy utilizado debido a su poca preparación de las muestras, facilidad de limpieza, y un análisis rápido y simple de las muestras en sus estados naturales.

Para los ensayos de este trabajo se ha hecho uso de una técnica de espectroscopía ATR-FTIR, el accesorio ATR permite medir la reflectancia interna de la radiación infrarroja cuando la radiación entra en contacto con la muestra, el principio de funcionamiento de esta técnica consiste en dirigir un haz de IR hacia un cristal denso con un alto índice de refractividad como un diamante, cuando el haz hace contacto con el cristal, produce reflectancias internas múltiples, las cuales generan más tarde una onda atenuada que será absorbida por la muestra para finalmente obtener el espectro de IR con un interferograma (Jelle, 2012).

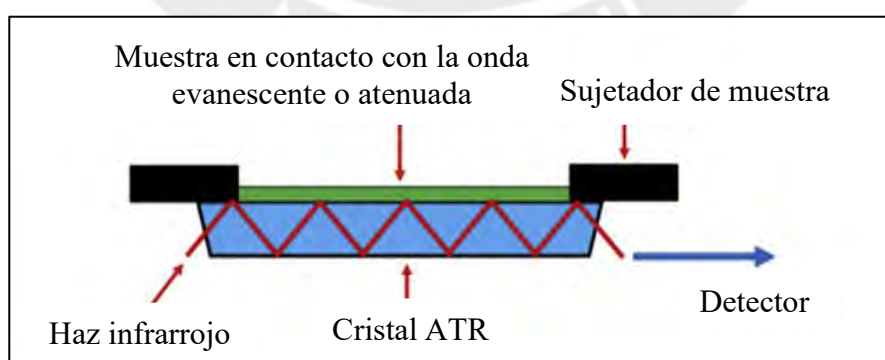


Figura 1.20. Principio de funcionamiento del Sistema de reflectancia total atenuada de reflexión múltiple ATR

Tomado de “*Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*”, por Mohamed et al., 2017

1.5.5. Microscopía electrónica de barrido SEM/EDS

El microscopio electrónico de barrido por sus siglas en ingles (SEM) (ver Figura 1.21) es un instrumento utilizado para obtener imágenes de alta resolución de muestras en una escala micro y nanométrica. A diferencia de los microscopios ópticos convencionales, que utilizan luz visible, los SEM emplean haces de electrones para iluminar la muestra. El SEM funciona mediante el siguiente principio: un haz de electrones se genera y se acelera a alta energía; el haz de electrones se enfoca y se dirige hacia la muestra.

Al incidir sobre la superficie de la muestra, los electrones interactúan con la misma, proporcionando información valiosa sobre la topografía de la superficie, así como la presencia de otras partículas o inclusiones (Zhou, 2006). Por otro lado el ensayo de espectroscopia dispersiva de energía de rayos “X” (EDS) permite identificar los elementos químicos, mediante electrones retro dispersados, electrones secundarios y rayos X característicos (E2809 – 22), presentes en dicha muestra, por lo que mediante esta técnica podemos obtener el porcentaje relativo de los elementos y realizar una comparación entre muestras.

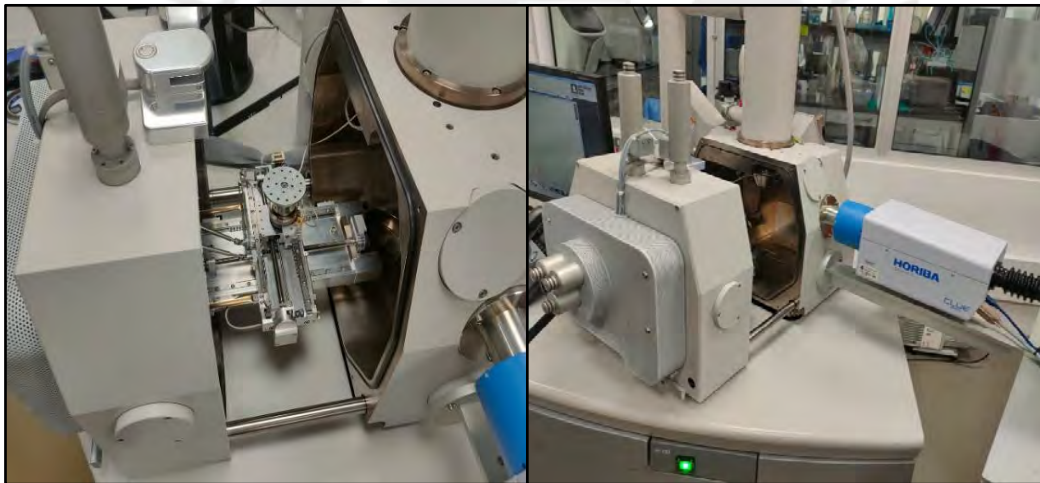


Figura 1.21. Montaje de las muestras en el equipo SEM/EDS

Elaboración propia, tomada en el CITEmateriales PUCP

1.5.6. Espectroscopía Ultravioleta visible (UV-vis)

El ensayo de caracterización de espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis) (ver Figura 1.22); se realiza según a la norma ASTM D1003-1: Norma de ensayo para emisión y transmisión luminosa de plásticos transparente. Este ensayo mide la transmitancia mediante el espectrofotómetro UV-vis, consiste en medir la fracción de luz que sale de la muestra (I_T) (ver Figura 1.23), para posteriormente compararla con la intensidad de luz que ha sido incidida sobre la misma (I_0). El cociente $(I_T)/(I_0)$, es denominado como transmitancia o fracción transmitida y es el parámetro de salida del equipo.

Asimismo, la fracción de luz visible absorbida se le denomina absorbancia (I_A); la fracción reflejada, la cual está orientada en sentido opuesto a la luz incidente, se le denomina Reflectancia (I_R).



Figura 1.22. Espectroscopio UV-Visible (Perkin Elmer-Lambda 950)

Elaboración propia, tomada en el CITE materiales PUCP

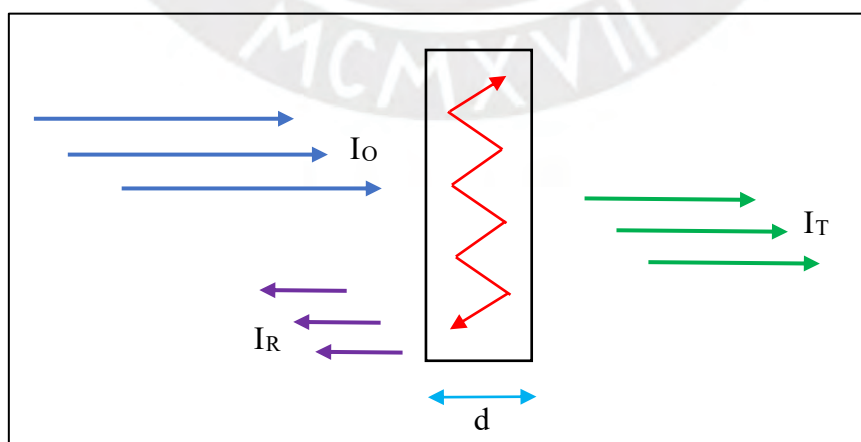


Figura 1.23. Esquema general de intensidades de luz involucradas en la espectroscopía UV-vis

Elaboración propia

Se puede interpretar la figura con la siguiente nomenclatura:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2-1)$$

Donde:

I_0 = Intensidad de luz visible incidente en la muestra

I_T = Intensidad de luz visible que transmitida en la muestra

I_A = Intensidad de luz visible absorbida en la muestra

I_R = Intensidad de luz visible reflejada en la muestra

Se muestra las fracciones de luz incidente:

$$I = T + A + R \quad (2-2)$$

Donde:

R = Reflectancia (I_R / I_0)

A = Absorbancia (I_A / I_0)

T = Transmitancia (I_T / I_0)



CAPÍTULO 2

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LOS

ENSAYOS

Este segundo capítulo tiene como finalidad explicar el procedimiento lógico de trabajo para poder caracterizar las diferentes muestras de telas de Polipropileno isotáctico con diferentes composiciones de estabilizadores y aditivos (ver Tabla 2.). Se expondrá una serie de ensayos de caracterización (ver Tabla 3.) de polímeros con sus respectivos parámetros y condiciones establecidas por la ASTM. El propósito de estos ensayos llevará a una mejor comprensión de la relación entre las propiedades con la composición de las muestras. Luego de la caracterización, se procederá a realizar ensayos de envejecimiento acelerado en la cámara de radiación UV, para posteriormente analizar sus propiedades mecánicas como la resistencia y elongación en los respectivos ensayos de tracción. Finalmente, se detalla el diseño experimental (ver Figura 2.1) para concretar la presente investigación.

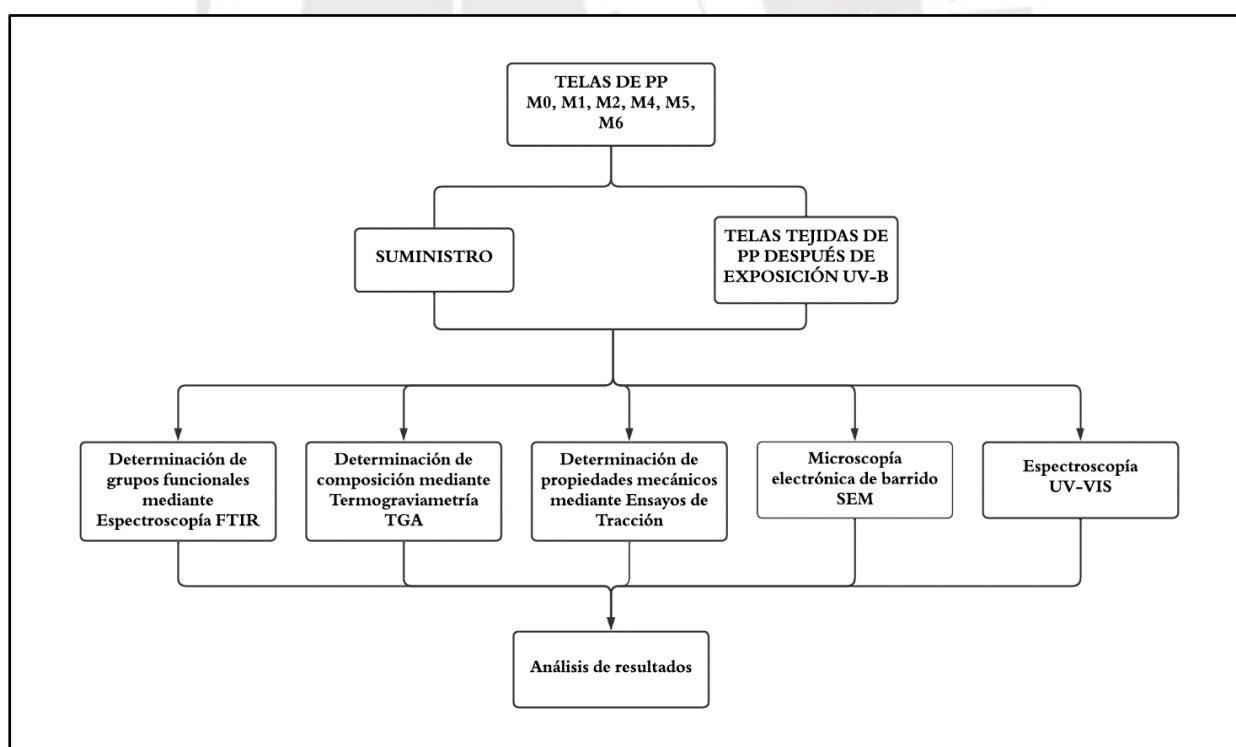


Figura 2.1. Diagrama de flujo del diseño experimental

Elaboración propia

Tabla 2. *Ensayos de propiedades para caracterización de muestras*

Ensayo	Norma ASTM	Equipo
Tracción L: longitudinal y T: transversal	D5035-11(2015)	Zwick-Roell de 50 KN
Cámara de envejecimiento acelerado UVB	D4329-21	LU-0819 - QUV
FTIR	E1252-2013	Buker Tensor 27/TGA-IR
Analizador DSC/TGA	D3418-21	Netzsch STA 449F3 Jupiter (DSC / TGA)
Espectroscopio UV-vis	D1003-1	Perkin Elmer-Lambda 950

Nota. Elaboración propia, tomada en el CITE materiales PUCP

Tabla 3. *Composición en porcentaje en peso anti-UV de las muestras de telas tejidas de polipropileno*

MUESTRAS	Anti-UV (%)
M0	0
M1	1
M2	2
M3	3
M4	4
M6	6

Nota. Elaboración propia

2.1. Ensayos de envejecimiento acelerados en cámara de radiación UV

Para nuestras probetas de telas tejidas de polipropileno seguiremos la norma ASTM D4329 – 21, la cual establece un método estándar para la práctica de exposición a radiación ultravioleta (UV) en plásticos. Las muestras se exponen a ciclos repetitivos de luz y humedad en condiciones ambientales controladas. La condición de exposición puede variar mediante la selección del tipo de lámpara fluorescente, el nivel de irradiación de la lámpara, la exposición a la humedad, así como los periodos de luz y oscuridad. Esta práctica está destinada a inducir cambios de propiedad asociados con las condiciones de uso final. Para ello se emplearon Lámparas UVB-313 (región UVB (280 a 315 nm)) con un Ciclo “B”, cual consiste en una irradiancia típica a 340 nm y $0,77 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$ durante 8 h de radiación UV-B a una temperatura controlada a 60°C . Asimismo, ciclos de condensación de vapor de agua desionizada por periodos de 4 h a una temperatura controlada de 50°C (LU-0819 – QUV, Q-Lab, Estados Unidos, 2017).

2.1.1. Muestras de prueba

Se recomienda al menos 2 muestras de cada material para ser expuestas a la cámara y evaluar su comportamiento. El tamaño y la forma de las muestras que van a ser expuestas debe determinarse acorde a las especificaciones del ensayo, en este caso, las telas de polipropileno presentan una dimensión de 50 mm de ancho y con un largo de 300 mm (ver Fig.2.2); las muestras han sido expuestas a diferentes horas de exposición UV-B, se han tomado muestras con diferentes cantidades de aditivos anti-UV, en las direcciones transversales y longitudinales.



Figura 2.2. Muestras de telas de polipropileno en la cámara de radiación UV

2.2. Ensayo de tracción en textiles ASTM D5035-11

Para las probetas de telas tejidas de polipropileno se siguió la norma ASTM D5035 – 11, la cual establece un método estándar para el cálculo de la fuerza de rotura y alargamiento de textiles (Z050, Zwick-Roell, Alemania,2016).

2.2.1. Preparación de la muestra

Para la preparación de las probetas, se debe cortar dimensiones largas paralelas ya sea en la dirección de la máquina o en la dirección transversal. Para este caso en concreto se definen las muestras como unas tiras onduladas. Cada corte de las muestras debe presentar un ancho de 65 mm o 50 mm más 20 hilos a los lados, se debe retirar una cantidad aproximada de 10 hilos en cada lado de la muestra para obtener un ancho final de 50 mm; por otro lado, el largo de la muestra debe tener como mínimo una distancia de 150 mm y debe ser paralela a la dirección de la carga a aplicar; por lo que se toma un largo de 300 mm.

2.2.2. Parámetros de Ensayo

La máquina de prueba se configuró con una velocidad de avance del cabezal de 300 ± 10 mm / min, para cada muestra del laboratorio tanto en dirección longitudinal y dirección cruzada o transversal (ver Tabla 4.).

Tabla 4. *Diseño de experimentos de telas de PP, para diferentes concentraciones de aditivos UV y horas de exposición*

Orientación	% Anti-UV	Tiempo de exposición				
		0 h	100 h	200 h	300 h	400 h
L	0 %	PP0%UV-L-0H	PP0%UV-L-100H	PP0%UV-L-200H	PP0%UV-L-300H	PP0%UV-L-400H
T		PP0%UV-T-0H	PP0%UV-T-100H	PP0%UV-T-200H	PP0%UV-T-300H	PP0%UV-T-400H
L	1 %	PP1%UV-L-0H	PP1%UV-L-100H	PP1%UV-L-200H	PP1%UV-L-300H	PP1%UV-L-400H
T		PP1%UV-T-0H	PP1%UV-T-100H	PP1%UV-T-200H	PP1%UV-T-300H	PP1%UV-T-400H
L	2 %	PP2%UV-L-0H	PP2%UV-L-100H	PP2%UV-L-200H	PP2%UV-L-300H	PP2%UV-L-400H
T		PP2%UV-T-0H	PP2%UV-T-100H	PP2%UV-T-200H	PP2%UV-T-300H	PP2%UV-T-400H
L	3 %	PP3%UV-L-0H	PP3%UV-L-100H	PP3%UV-L-200H	PP3%UV-L-300H	PP3%UV-L-400H
T		PP3%UV-T-0H	PP3%UV-T-100H	PP3%UV-T-200H	PP3%UV-T-300H	PP3%UV-T-400H
L	4 %	PP4%UV-L-0H	PP4%UV-L-100H	PP4%UV-L-200H	PP4%UV-L-300H	PP4%UV-L-400H
T		PP4%UV-T-0H	PP4%UV-T-100H	PP4%UV-T-200H	PP4%UV-T-300H	PP4%UV-T-400H
L	6 %	PP6%UV-L-0H	PP6%UV-L-100H	PP6%UV-L-200H	PP6%UV-L-300H	PP6%UV-L-400H
T		PP6%UV-T-0H	PP6%UV-T-100H	PP6%UV-T-200H	PP6%UV-T-300H	PP6%UV-T-400H

PPX%U denota una muestra de Polipropileno con un "X" por ciento de aditivos anti-UV con una *V-L-XXH* dirección de tejido u orientación Longitudinal expuesto a "XX" horas de radiación UV-B

PPX%U denota una muestra de Polipropileno con un "X" por ciento de aditivos anti-UV con una *V-T-XXH* dirección de tejido u orientación Transversal expuesto a "XX" horas de radiación UV-B

Nota. Elaboración propia, tomada en el CITEMateriales PUCP

2.2.3. Medición de la elongación:

Para cada probeta, se deberá calcular el alargamiento promedio a la fuerza de rotura, de las probetas aceptables. El alargamiento calculado se debe expresar como un porcentaje de longitud calibrada (índice de retención de propiedad), la cual es la longitud real, puesto que se utilizaron extensómetros (ver Figura 2.3). Los extensómetros de deformación son dispositivos que miden la variación de la extensión de la probeta, estos dispositivos son necesarios en los materiales poliméricos, pues brindan una medida justo en el instante de rotura.

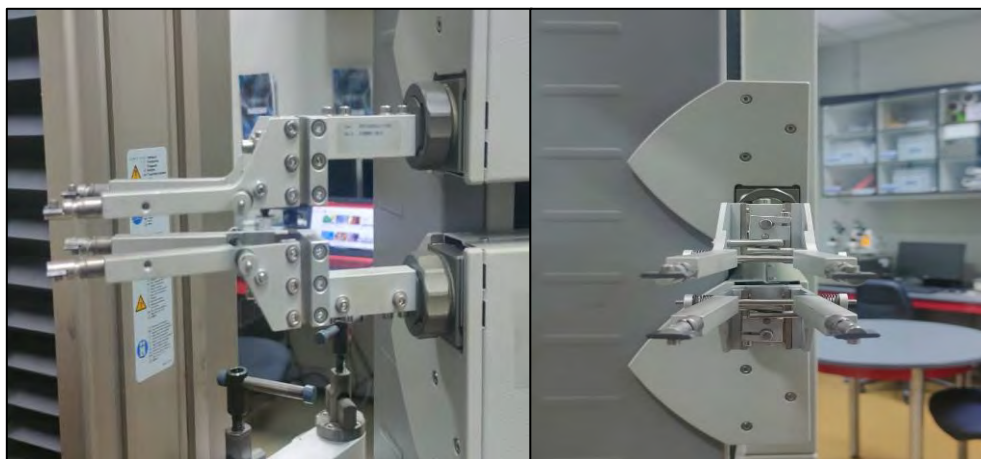


Figura 2.3. Extensómetro multixtens Zwick Roell empleado en ensayos de resistencia a la tracción de las telas de PP

Elaboración propia, tomada en el CITEmateriales PUCP

2.3. Ensayo mediante espectroscopía infrarroja ASTM-E1252

La espectroscopia infrarroja es la técnica más utilizada para identificar materiales orgánicos e inorgánicos. El análisis cualitativo de infrarrojos (IR) se lleva a cabo mediante identificación de los grupos funcionales o mediante la comparación de espectros de absorción IR de materiales desconocidos con los materiales de referencia conocidos. Los espectros de transmisión se obtienen colocando una fina capa uniforme de la muestra perpendicular a la radiación infrarroja (ASTM E1252-98(2021), 2021).

Una muestra que presenta mayor degradación presentará picos en un rango de longitudes de onda definido; dicho pico representa las rupturas de cadena. Mientras mayor sea la absorbancia (altura del pico), entonces implicará una mayor cantidad de horas expuestas ante la radiación UV.

Los espectros de la técnica ATR basados en la técnica de espectroscopía FTIR fueron obtenidos gracias al equipo espectroscopio (ATR/ Tensor 27, Bruker, Alemania, 2014) (ver Figura 2.4).

Las muestras fueron analizadas 2 veces con una señal promedio de 32 escaneos con una resolución de 2 cm^{-1} en un rango de longitud de onda desde 4000 a 400 cm^{-1} .



Figura 2.4. Máquina de Espectroscopia Infrarroja Bruker Tensor 27 ATR de diamante

Elaboración propia, tomada en el CITEmateriales PUCP

2.4. Parámetros de ensayo mediante termogravimetría TGA-ASTM-E1131

Para el caso de estudio, se han tomado muestras de 5 a 10 mg (ver Figura 2.5) en promedio dentro de un crisol de alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3) (ver Figura 2.6) con otro de referencia del mismo material. Las rampas de temperatura van desde los 27C° a 600C° y de 600C° a 850C° , con una tasa de incremento de temperatura de 10 K/min ; Asimismo hemos hecho uso de nitrógeno como gas de purga para el primer rango de temperaturas y oxígeno para el segundo rango, con una tasa de 50 ml/min para dichos gases ((DSC / TGA), Netzsch, STA 449F3 Jupiter, Alemania, 2016), (ASTM E1131 – 08. (2015)).



Figura 2.5. Preparación de las muestras de PP en los crisoles de Alúmina o óxido de aluminio (Al_2O_3) empleados en el ensayo de termogravimetría (Crisol de referencia y muestra para el análisis TGA)

Elaboración propia, tomada en el CITEMateriales PUCP

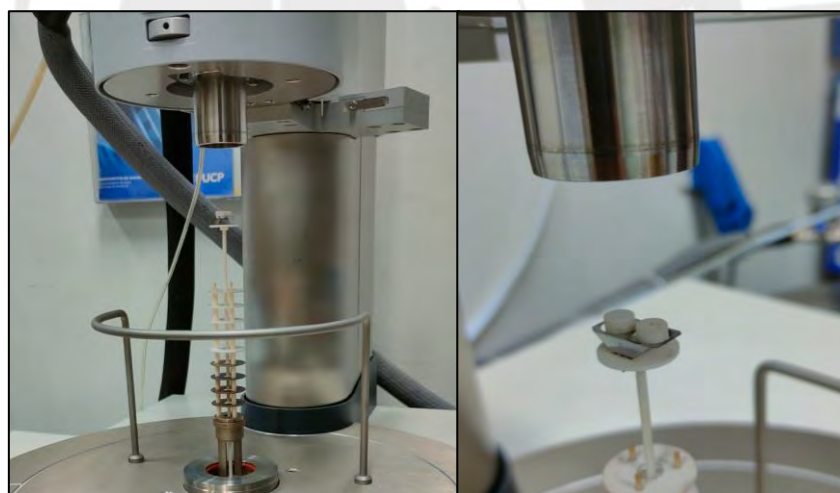


Figura 2.6. Ubicación de los crisoles de Al_2O_3 Alúmina o óxido de aluminio en la termocupla de medición (Crisol de referencia y muestra para el análisis TGA)

Elaboración propia, tomada en el CITEMateriales PUCP

2.5. Ensayos de degradación polimérica y disociación del Carbonato de Calcio CaCO_3

Este ensayo de degradación polimérica de telas tejidas de polipropileno tuvo como finalidad determinar el porcentaje del carbonato de calcio y aditivos luego de someter a todas las formulaciones de telas de PP a diferentes temperaturas para obtener como producto final el material residual para su posterior análisis en el microscopio SEM/EDS. Se procedió a tomar la masa de los crisoles empleados en el ensayo, así como las muestras de 1 ± 0.2 g; cada formulación va desde 0% hasta 6% anti-UV, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. *Preparación de muestras de telas de polipropileno PP*

Nº del crisol de medición	Masa/crisol (g)	Masa/muestra (g)
PP0%UV	42.4822	1.0635
PP1%UV	43.4882	1.0272
PP2%UV	42.0913	1.0567
PP3%UV	42.4822	1.0391
PP4%UV	43.4882	1.1392
PP6%UV	42.0913	1.0091

Nota. Elaboración propia

Para la ejecución de este ensayo se utilizaron 6 crisoles cerámicos, un Deshumificador (ver Figura 2.7), una balanza y un horno eléctrico (ver Figura 2.8). Previo a la colocación de las muestras en el horno, los crisoles fueron calentados hasta una temperatura de 400C° durante 20 minutos para borrar cualquier rastro de humedad o de material remanente, luego fueron pesados (ver Figura 2.9), para posteriormente colocar el crisol con las muestras en el horno eléctrico a una temperatura de 600C° durante 20 minutos (ver Figura 2.10).

Finalmente, todas las muestras fueron elevadas hasta una temperatura de 900C° durante 20 minutos, para luego ser pesadas en la balanza (ver Figura 2.11) con la finalidad de obtener el material residual.

Tabla 6. Preparación de muestras de telas de polipropileno PP

N° del crisol de medición	Masa inicial(m ₀)	Masa a 600C°(g)	Masa a 900C°(g)
PP0%UV	43.5457	42.5411	42.5172
PP1%UV	44.5154	43.5469	43.523
PP2%UV	43.148	42.1806	42.1439
PP3%UV	43.5213	42.5223	42.5066
PP4%UV	44.6274	43.5377	43.5193
PP6%UV	43.1004	42.1324	42.1162

Nota. Elaboración propia

Tabla 7. Valores máxicos de CaO, CO₂ y TiO₂ después de la disociación de carbonato de calcio CaCO₃ (muestras con diferentes formulaciones y porcentajes de aditivos anti-UV sin exposición de radiación UV-B)

N° del crisol de medición	Masa de CaO disociado (g)	Masa de CO ₂ (g) disociado(g)	Masa de TiO ₂ (ppm)
PP0%UV	0.0329	0.0259	1895.63
PP1%UV	0.0329	0.0258	1876.95
PP2%UV	0.0500	0.0393	2452.92
PP3%UV	0.0243	0.0191	1870.85
PP4%UV	0.0277	0.0218	2966.99
PP6%UV	0.0230	0.0181	1867.01
Promedio	0.0318	0.0249	1858.65

Nota. Elaboración propia



Figura 2.7. Recipiente Des humificador y báscula

Elaboración propia, tomada en el CITEmateriales PUCP

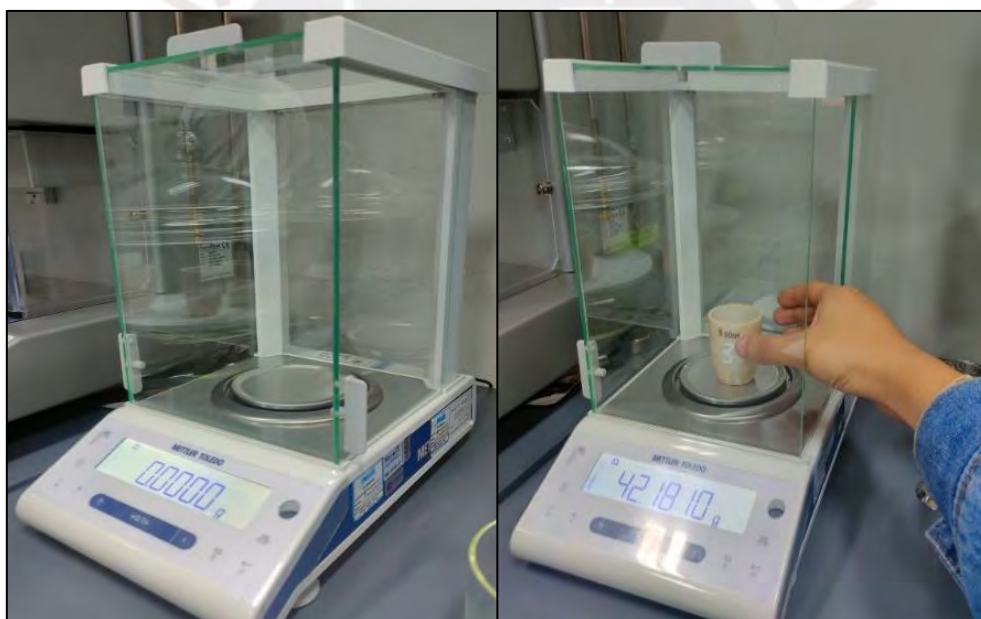


Figura 2.8. Pesaje de las muestras después de disociación del Carbonato de Calcio a 900C° en los hornos eléctricos

Elaboración propia, tomada en el CITEmateriales PUCP



Figura 2.9. Colocación de las muestras de PP en horno eléctrico

Elaboración propia, tomada en el CITEMateriales PUCP



Figura 2.10. Muestras de PP colocadas en el horno eléctrico a 600C°

Elaboración propia, tomada en el CITEMateriales PUCP



Figura 2.11. Des humificación de los crisoles para posterior pesado en báscula para el ensayo de masas residuales en las telas de PP

Elaboración propia, tomada en el CITEmateriales PUCP

Tabla 8. Porcentaje de carbonato de calcio (CaCO_3) presente en las muestras de 0 al 6%

% Carbonato de Calcio (CaCO_3)	
PP0%UV	5.74%
PP1%UV	5.80%
PP2%UV	8.72%
PP3%UV	3.94%
PP4%UV	4.68%
PP6%UV	4.09%

Nota. Elaboración propia

2.6. Ensayos de Microscopía electrónica de barrido SEM/EDS ASTM-E2809-22

La realización de este ensayo brinda los porcentajes en peso de los elementos del material residual, producto de la degradación térmica de las telas tejidas que se realizaron en los hornos eléctricos hasta 900 C°. Para la ejecución del ensayo, se colocaron las muestras en bajo vacío, con una potencia de 15 a 20 Kv, y una magnificación de 2500x. De igual manera, se utilizó un porta muestras con una lámina de carbono, para conducir el haz de electrones, para posteriormente realizar el análisis de EDS. Se tomó como referencia 3 áreas representativas mostradas en la imagen proporcionada por el SEM, finalmente se procedió a calcular el promedio de los porcentajes en peso de los elementos encontrados en el ensayo.

2.7. Ensayo de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

El ensayo UV-vis se realizó bajo un rango de longitudes de onda entre 700 nm hasta 200 nm. Previo a la realización del ensayo, se calibro con el porta-muestras vacío dentro del equipo con el orificio centrado por el que pasa la luz visible, para posteriormente colocar las muestras de telas tejidas de PP con diferentes concentraciones de estabilizadores.

Los resultados de la transmitancia se presentan en un rango de 340 a 500 nm para cada una de las muestras.

Cálculo del coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción es una propiedad óptica, la cual relaciona el coeficiente de absorción (α) y la transmitancia (T) como se muestra:

$$T = 10^{-\alpha*d} \quad (2-3)$$

Donde:

α = Coeficiente de absorbancia

T = Transmitancia

d = Espesor de la película que atraviesa la luz incidente

De dicha expresión podemos despejar el coeficiente de absorbancia obteniendo como resultado:

$$\alpha = -\frac{\text{Log}(T)}{d} \quad (2-4)$$

CAPÍTULO 3

3. Análisis y discusión de los resultados

3.1. Ensayos de tracción

El análisis de las telas tejidas de polipropileno ha permitido seleccionar los ensayos adecuados con sus respectivos procesos para poder caracterizar el desempeño de sus aditivos/estabilizadores ante la presencia de radiación UV-B, así como evaluación de sus propiedades mecánicas.

Para una mayor comprensión de los resultados, haremos uso del índice de retención de propiedad (IRP). Cuando se habla de un índice de retención de propiedad, se suele hacer referencia a una escala o porcentaje que indica el grado en que el material mantiene sus características originales después de una prueba o exposición determinada. Un índice de retención de propiedad alto indica que el material conserva la mayoría de sus propiedades iniciales, mientras que un índice bajo sugiere que ha experimentado cambios significativos o ha perdido algunas de sus propiedades, el índice debe encontrarse en el rango de 0 a 1.

Se puede apreciar que la caída de propiedades mecánicas (Elongación máxima) está estrechamente relacionada a la cantidad de horas de exposición, ya que, a mayores horas de exposición, se genera una caída notable de las propiedades mecánicas en ambas direcciones; tanto en la dirección longitudinal como en la transversal (ver Figura 3.1 y 3.2), siendo la dirección transversal aquella con una mayor caída en comparación de la dirección longitudinal.

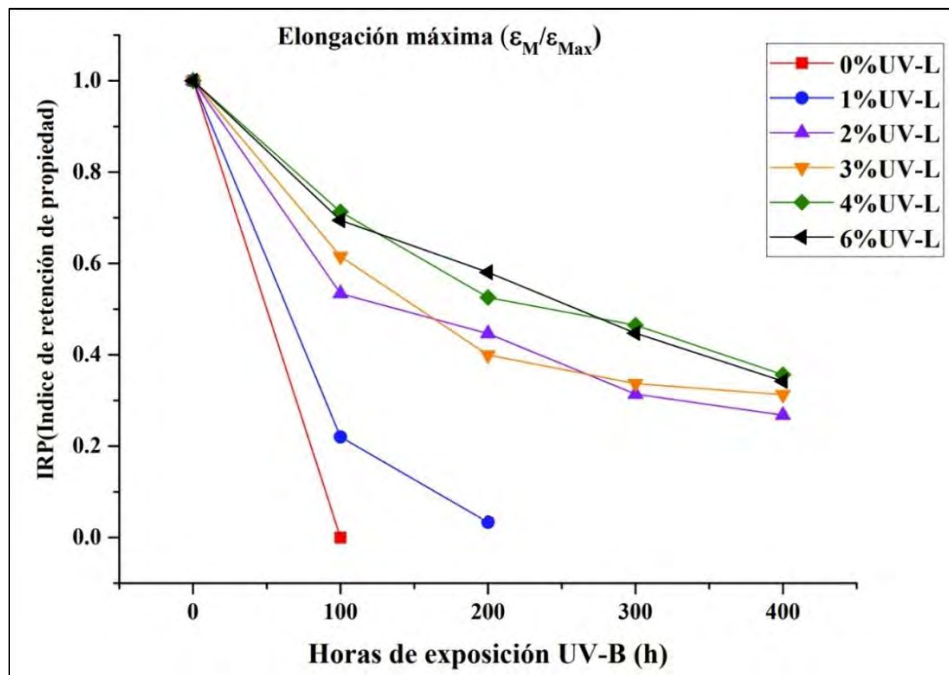


Figura 3.1. Elongación en dirección longitudinal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado

Elaboración propia

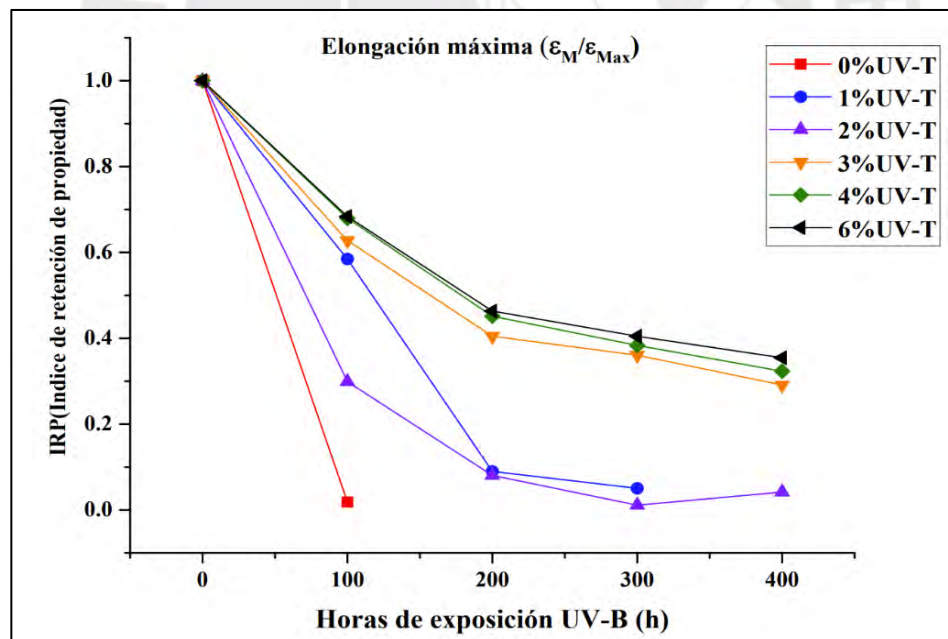


Figura 3.2. Elongación en dirección transversal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado

Elaboración propia

Para aquellas muestras que han sido expuestas a una mayor cantidad de horas de exposición, se puede apreciar un comportamiento frágil, con muy baja deformación a la rotura. Con respecto a la Resistencia a la tracción (Ver Figura 3.3 y 3.4), también se ve reducida, una característica común de este comportamiento, puede explicarse producto de las fragmentaciones o escisiones de la cadena polimérica.

Otra de las posibles razones del deterioro de las propiedades mecánicas, puede deberse a la formación de grietas superficiales, causadas por la famosa cristalización química, estas grietas, están estrechamente relacionadas con la orientación molecular durante el procesamiento del producto; la dirección transversal presenta una caída más notable de su resistencia máxima de tracción en comparación con la dirección longitudinal.

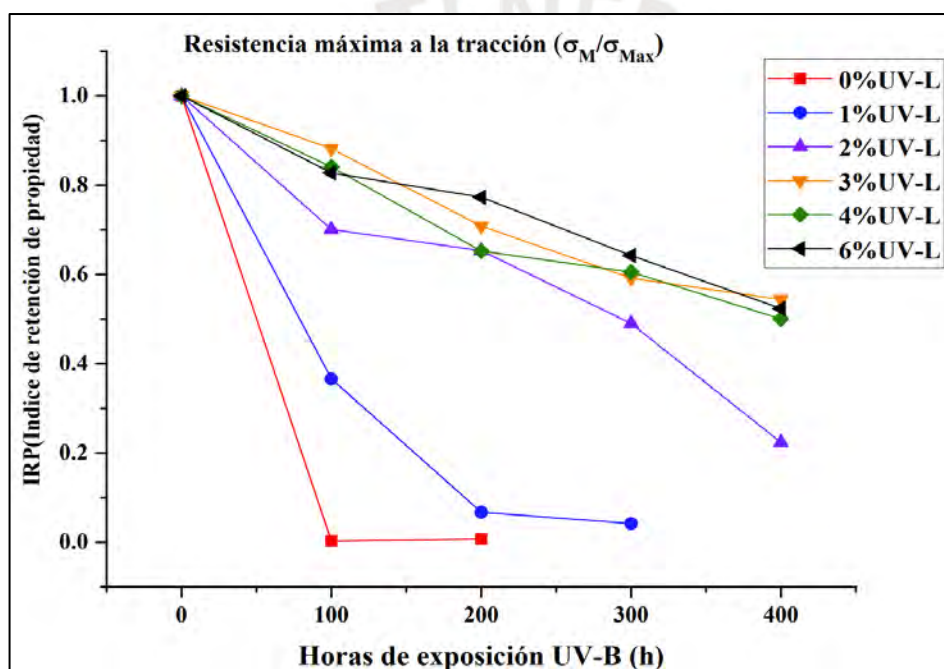


Figura 3.3. Resistencia máxima a la tracción en dirección longitudinal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado

Elaboración propia

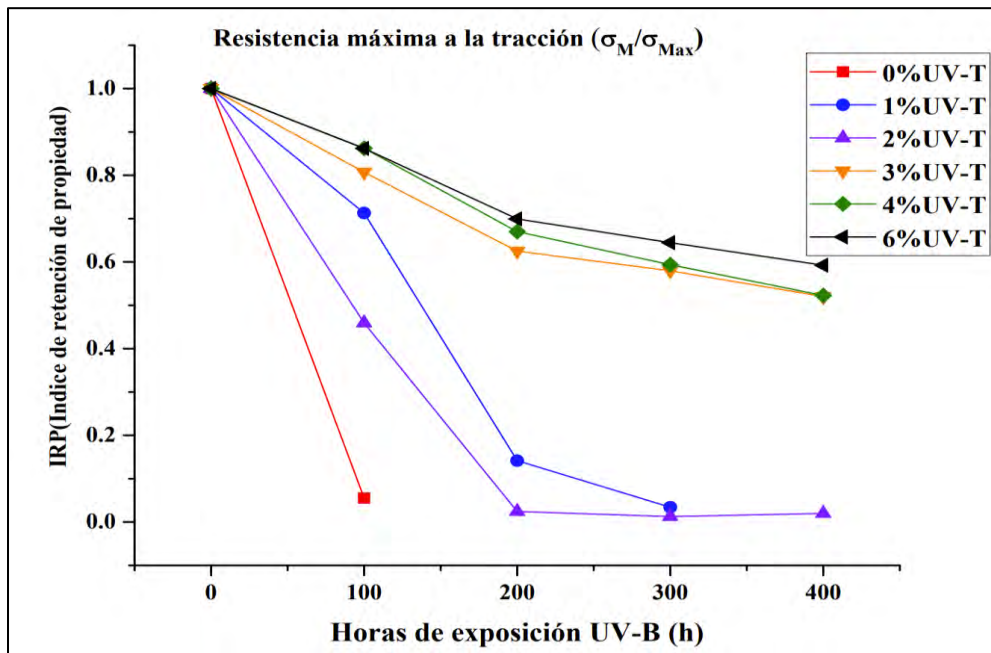


Figura 3.4. Resistencia máxima a la tracción en dirección transversal de muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV a diferentes horas de exposición UV-B en la cámara de envejecimiento acelerado

Elaboración propia

Asimismo, se puede apreciar algunos fenómenos atípicos de degradación en ambas direcciones de las telas (Ver Figura 3.5), ya que en algunas muestras hay una caída de la resistencia mecánica (elongación y resistencia máxima a la tracción) superior en la dirección transversal en comparación con la longitudinal, esto puede deberse a que el producto está expuesto a diferentes gradientes de enfriamiento en su proceso de fabricación, generando tensiones térmicas, las cuales pueden alterar las propiedades termo oxidativas de los materiales.

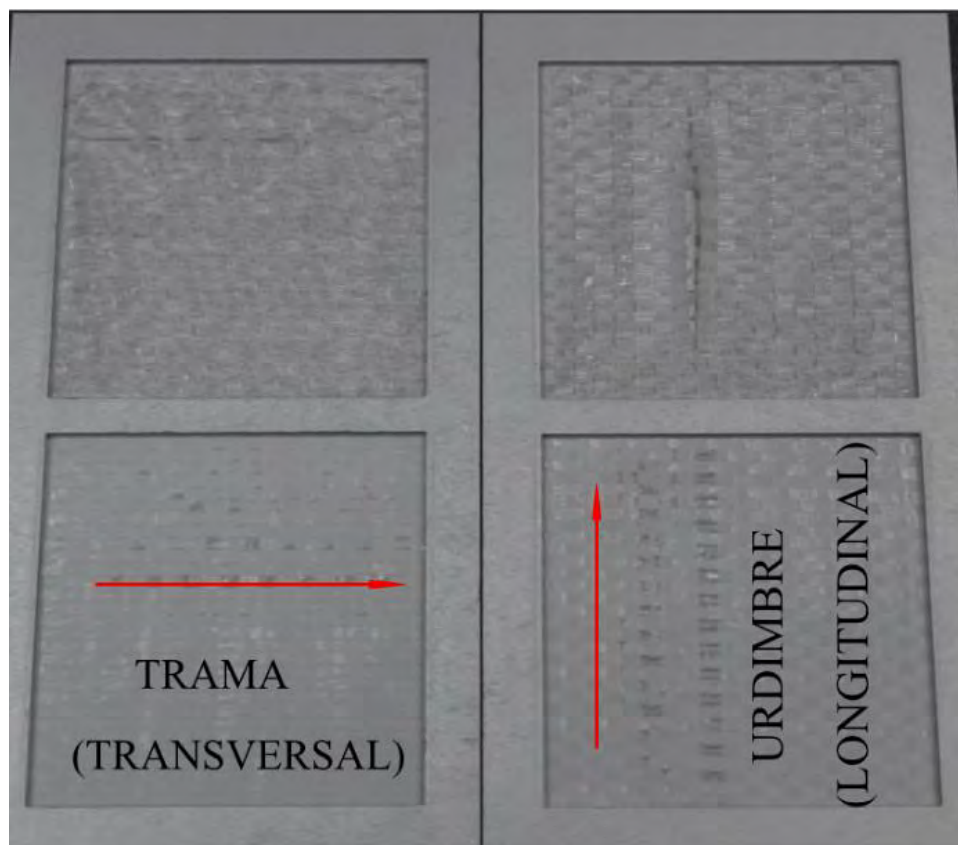


Figura 3.5. Muestras de telas de polipropileno degradadas a 200h, disparidad de degradación en dirección transversal y longitudinal

Elaboración propia

3.2. Análisis y discusión de los ensayos FTIR

Las frecuencias de carbonilo ($R-C=O$) e hidroxilo ($R-OH$) / hidroperóxido ($R-OOH$) son las más conocidas de las bandas características de absorción infrarroja que se forman durante la degradación foto oxidativa de los polímeros (Rabek, 1995). Los picos señalados (ver Figura 3.6) son los más representativos en el espectro; se tiene un incremento en la absorbancia en una longitud de onda de alrededor de 3400 cm^{-1} correspondiente al grupo funcional de hidroxilo ($R-OH$) (ver Figura 3.7), de la misma manera hay un incremento en 1715 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo ($R-C=O$) (ver Fig. 3.8); se observa que a medida que se incrementa el %WUV de aditivos anti UV, estos picos tienden a reducirse, estabilizando y prolongando la vida útil del material, evitando la despolimerización e inhibiendo las reacciones intramoleculares causadas por la radiación ultravioleta.

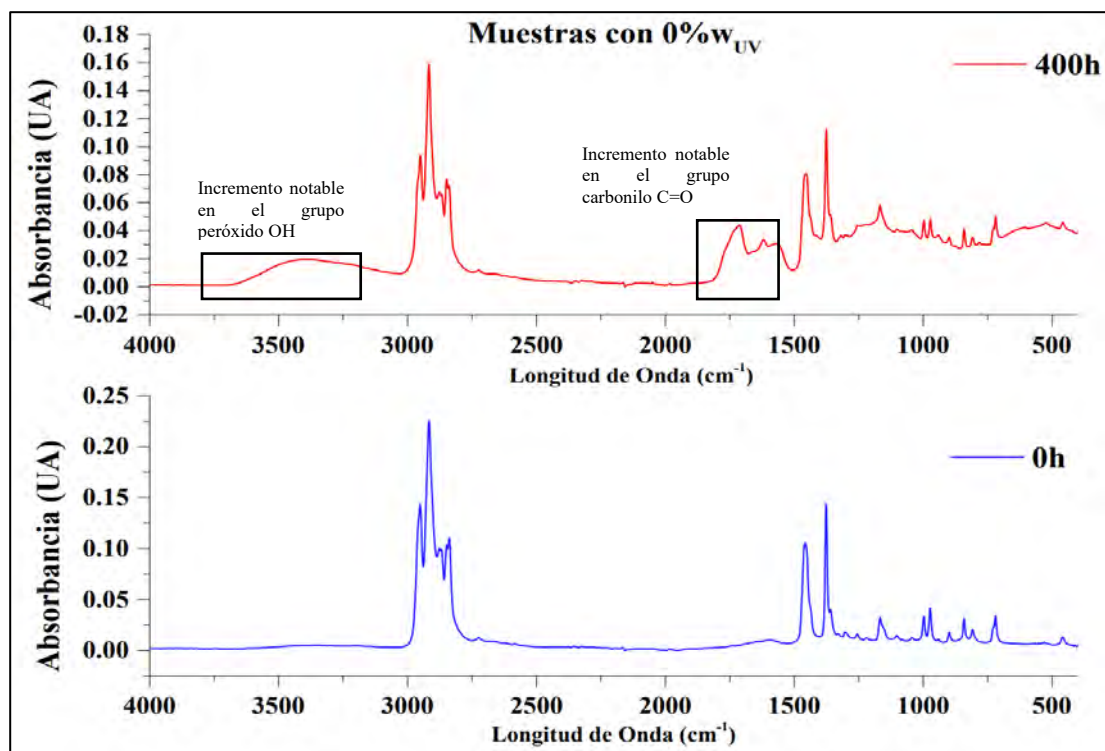


Figura 3.6. Gráficos de espectros con 0% de estabilizadores UV expuestas a 0 y 400 horas de radiación UV-B, se observa una diferencia notable en las longitudes de onda correspondiente a los grupos funcionales carbonilo hidroxilo

Elaboración propia

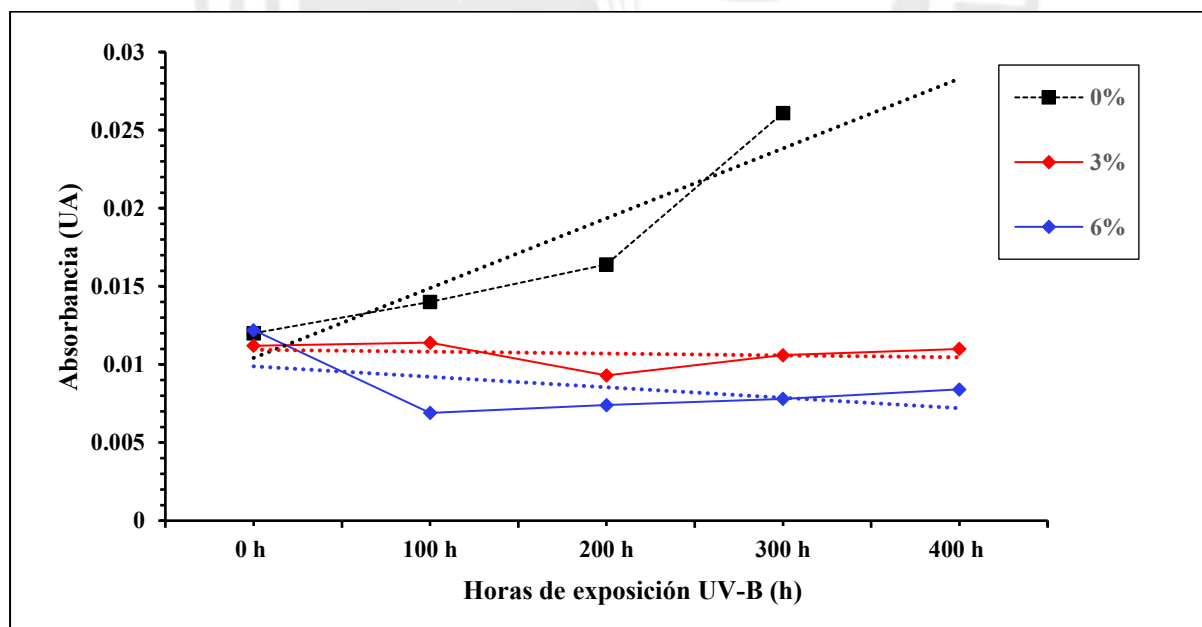


Figura 3.7. Gráfica de líneas correspondiente a la variación del grupo hidroxilo en una longitud de onda de 3400 cm⁻¹ para diferentes % de estabilizadores UV a 400 horas de exposición UV-B

Elaboración propia

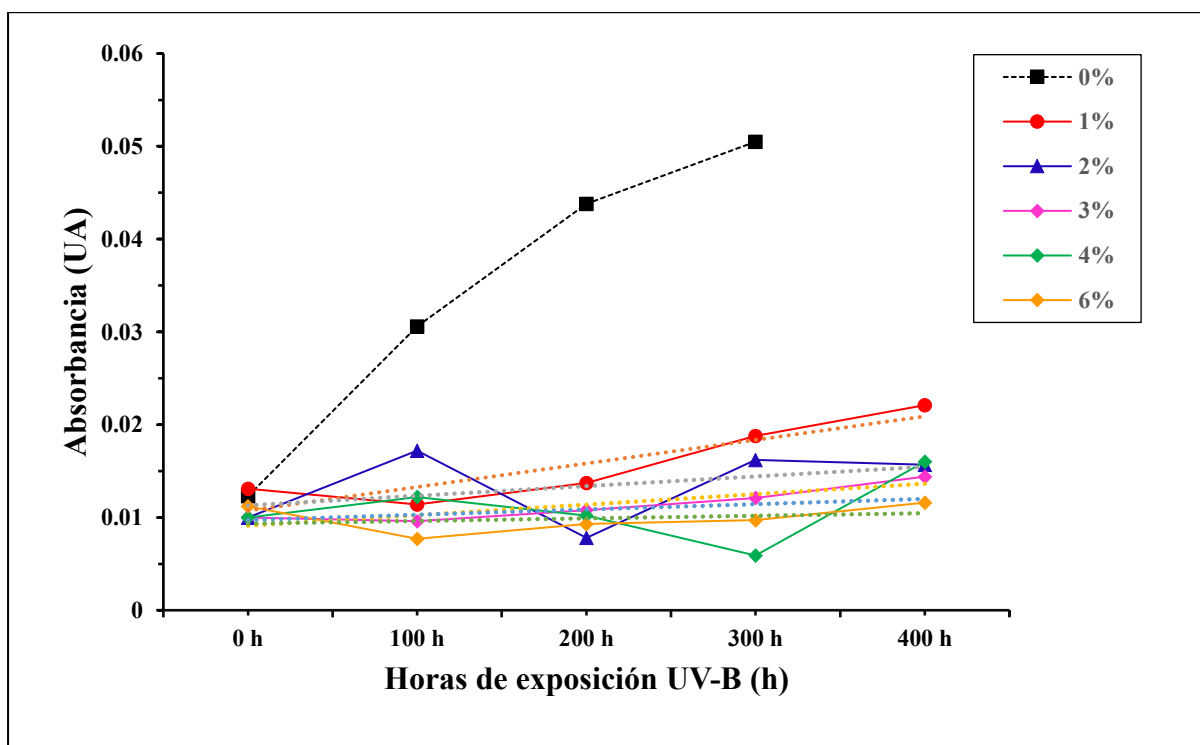


Figura 3.8. Gráfica de líneas correspondiente a la variación del grupo carbonilo en una longitud de onda de 1715 cm^{-1} para diferentes % de estabilizadores UV a 400 horas de exposición UV-B

Elaboración propia

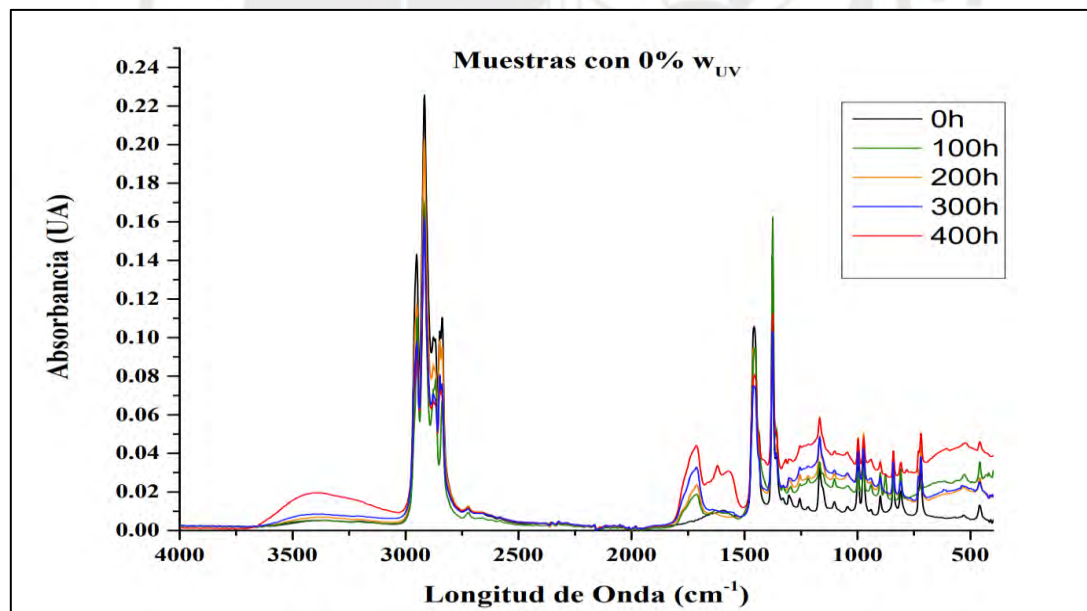


Figura 3.6. Gráficos de absorbancia con 0% de estabilizadores UV expuestas a diferentes horas de radiación UV-B

Elaboración propia

La gráfica muestra como a medida que incrementa el número de horas de exposición los picos representativos aumentan.

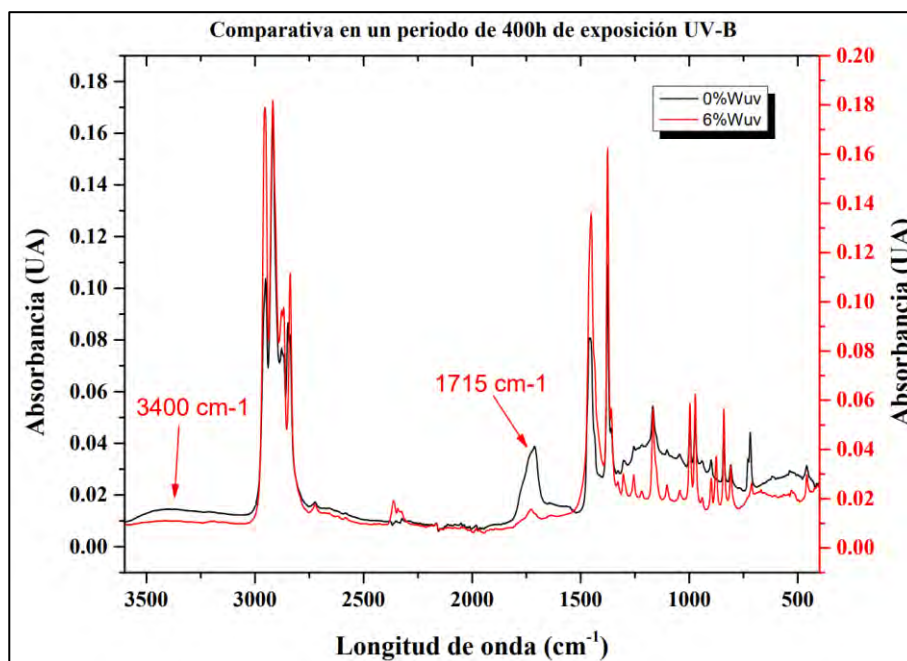


Figura 3.7. Gráfica de absorción vs. longitud de onda (cm^{-1}), muestra con 0%Wuv y 6%Wuv de aditivos anti-UV

Elaboración propia

La formulación de telas de PP con mayor porcentaje, presenta una menor variación de los grupos funcionales liberados en la foto degradación producto de la radiación UV-B en comparación con aquellas sin aditivos anti UV.

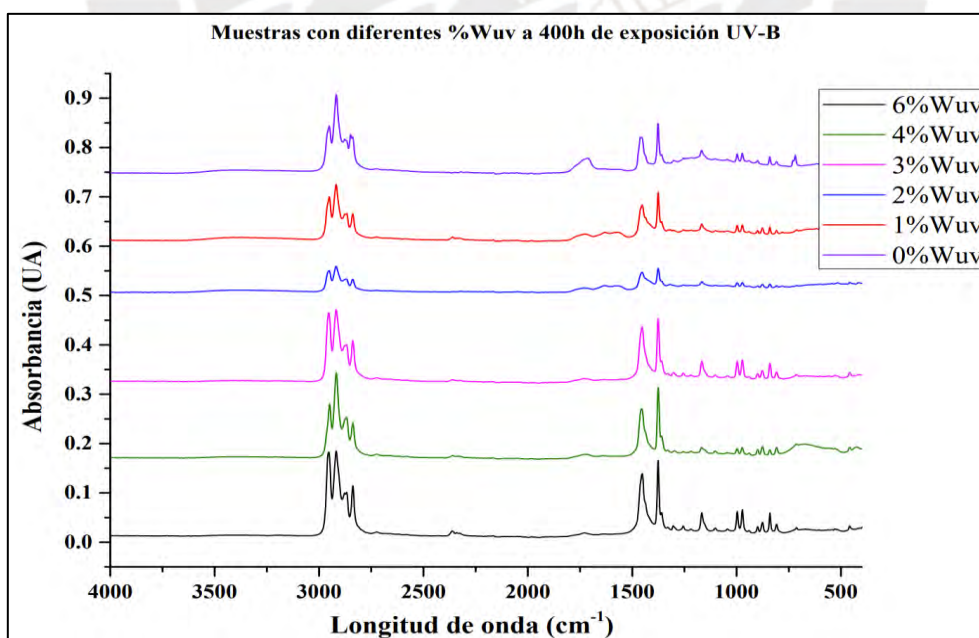


Figura 3.8. Muestras de telas de polipropileno con diferentes porcentajes de estabilizadores UV, expuestas durante un periodo de 400 h

Elaboración propia

Con respecto a la composición de aditivos en las telas de PP, para el pico representativo correspondiente a una longitud de onda de 1715 cm^{-1} (ver Figura 3.9) aproximadamente, se observa una relación inversa entre el porcentaje de estabilizador con respecto a la absorbancia; es decir, que a medida que incrementamos el % de estabilizadores anti UV, se reduce el pico correspondiente a la formación de grupos carbonilos, mitigando los efectos de la radiación UV.

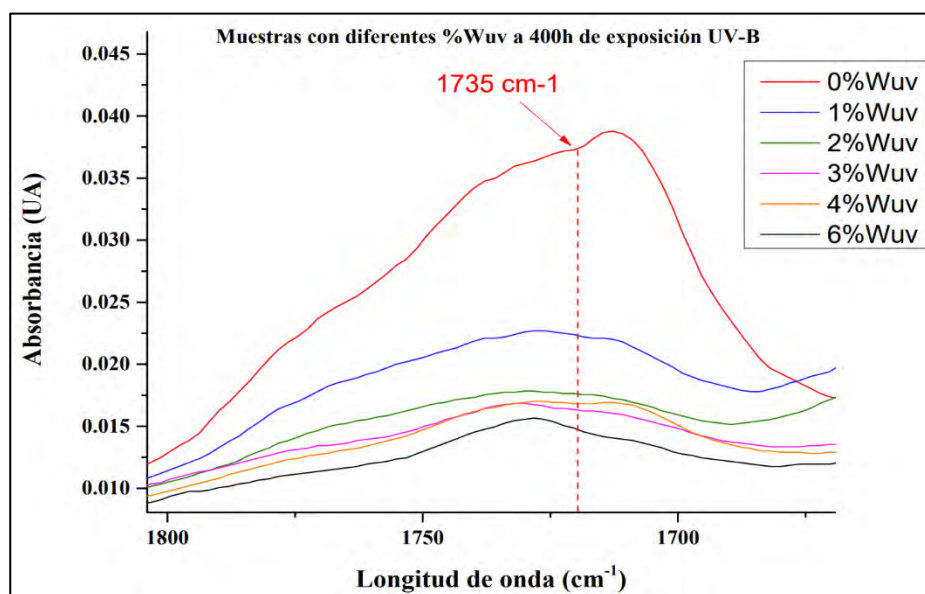


Figura 3.9. Muestras con diferentes porcentajes de estabilizador UV a 400 horas de exposición UV-B

Elaboración propia

De la misma manera, para el pico representativo donde la longitud de onda es 3400 cm^{-1} , (ver Figura 3.10), correspondiente a la formación de hidroperóxido y los derivados del grupo hidroxilo, se observa una relación entre el porcentaje de estabilizador con respecto a la absorbancia correspondiente, es decir que a medida que incrementamos el % de estabilizadores UV, se reduce el pico correspondiente a la formación de grupos carbonilos, mitigando los efectos de la radiación UV.

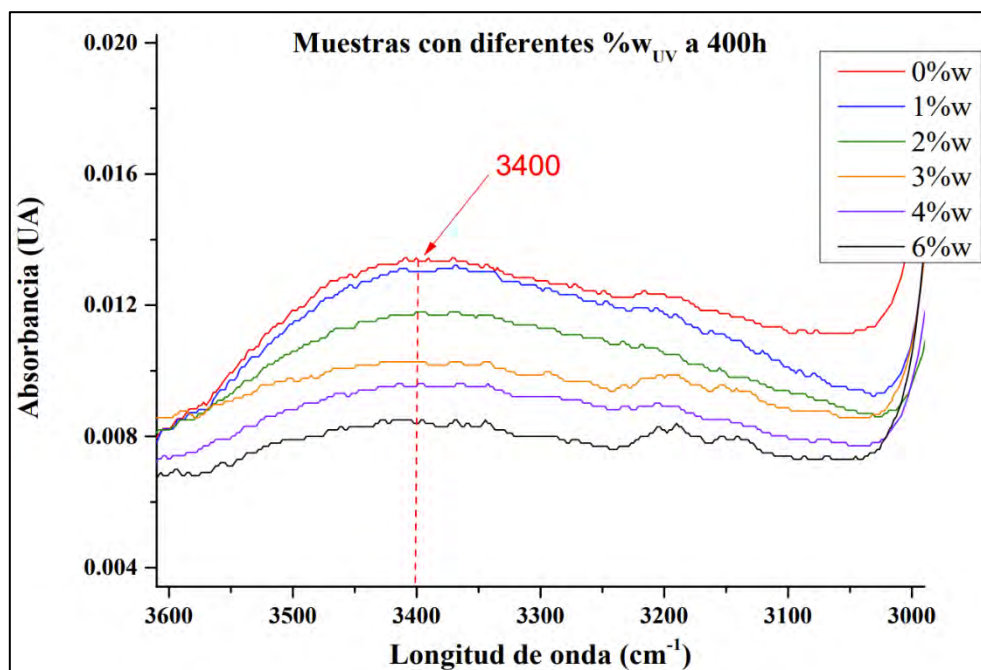


Figura 3.10. Muestras con diferentes porcentajes de estabilizador UV a 400 horas de exposición UV-B, en una longitud de onda correspondiente a 3400 cm^{-1}

Elaboración propia

3.2.1 . Identificación de aditivos empleados en la formulación de Telas tejidas de PP

Se realizó un análisis de los aditivos usados en la formulación de las telas tejidas de PP mediante la técnica ATR-FTIR, para ello, se comparó los espectros IR obtenidos del análisis con una base de datos de materiales comerciales conocidos. Fue identificado el aditivo UV94 fue identificado con 776 coincidencias con la base de datos, el cual es un inhibidor-estabilizador de radiación UV (CHIMASSORB 994) (ver Figura 3.11).

El segundo componente encontrado fue el aditivo UV62 con 467 coincidencias, el cual fue identificado como un estabilizador de luz TINUVIN 292 (ver Figura 3.12)

El tercer aditivo identificado como UV326 es el 2,2-dimetoxipropano (DMP) (ver Figura 3.13). el cuales un compuesto orgánico de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, se identificó dicho compuesto con 815 coincidencias. Este líquido incoloro, es el producto de la condensación de acetona y metanol. El DMP se utiliza como eliminador de moléculas de agua en reacciones sensibles al agua, las cuales pueden ocasionar reacciones de degradación por hidrólisis.

El último aditivo denominada 801LL-MB (ver Figura 3.14), fue identificado como polietileno de alta densidad HD-PE, se identificaron 687 picos característicos o coincidencias con la base de datos, similares al espectro obtenido.

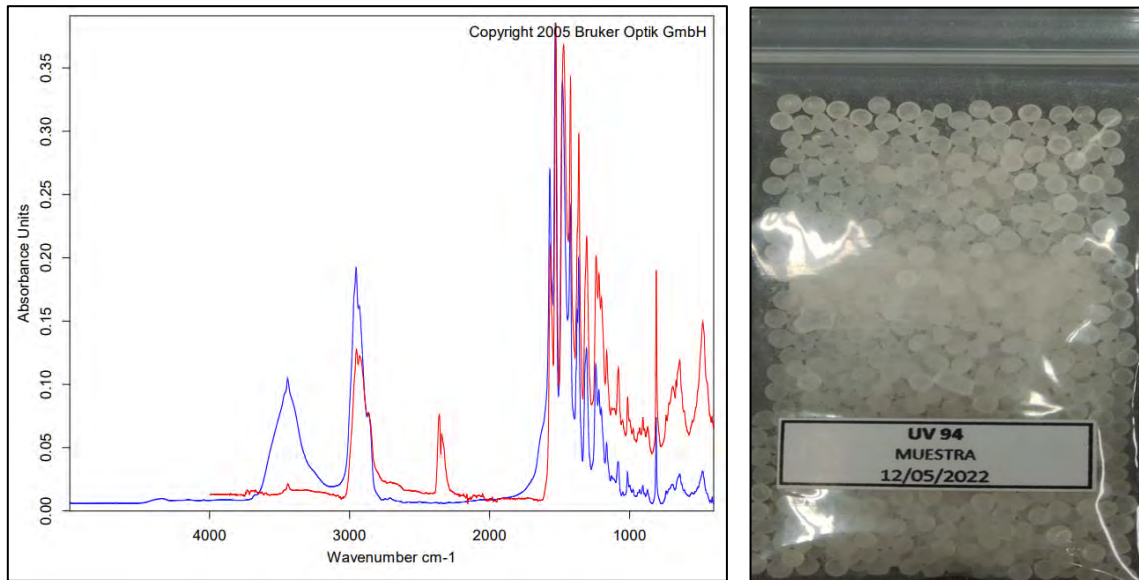


Figura 3.11. Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo UV94 (Chimassorb 994)

Tomado de Base de datos Netzsch

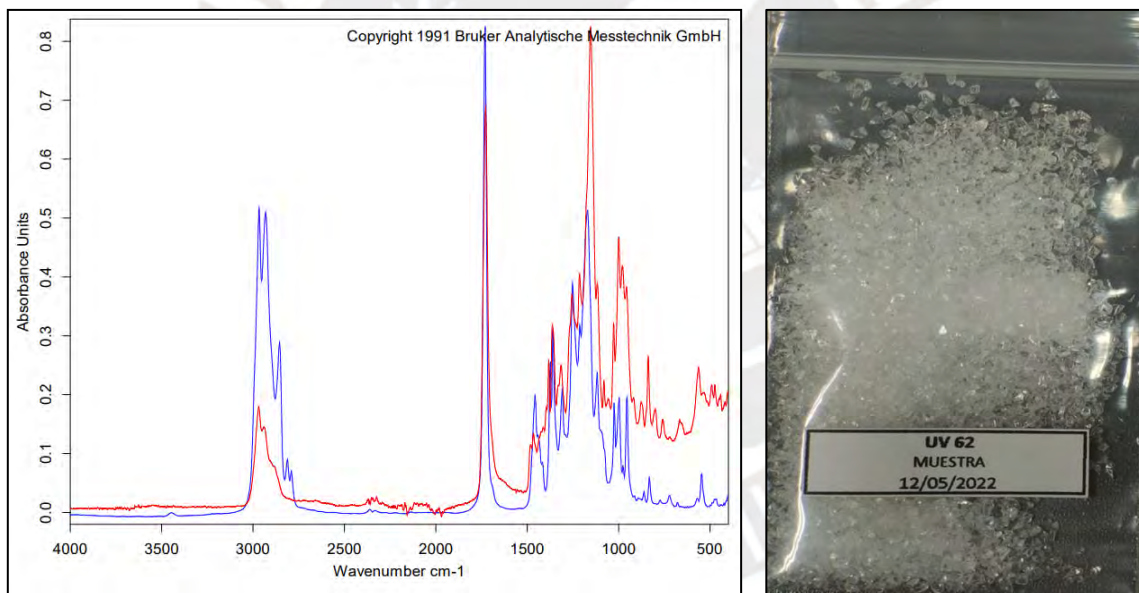


Figura 3.12. Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo UV62 (Tinuvin 292)

Tomado de Base de datos Netzsch

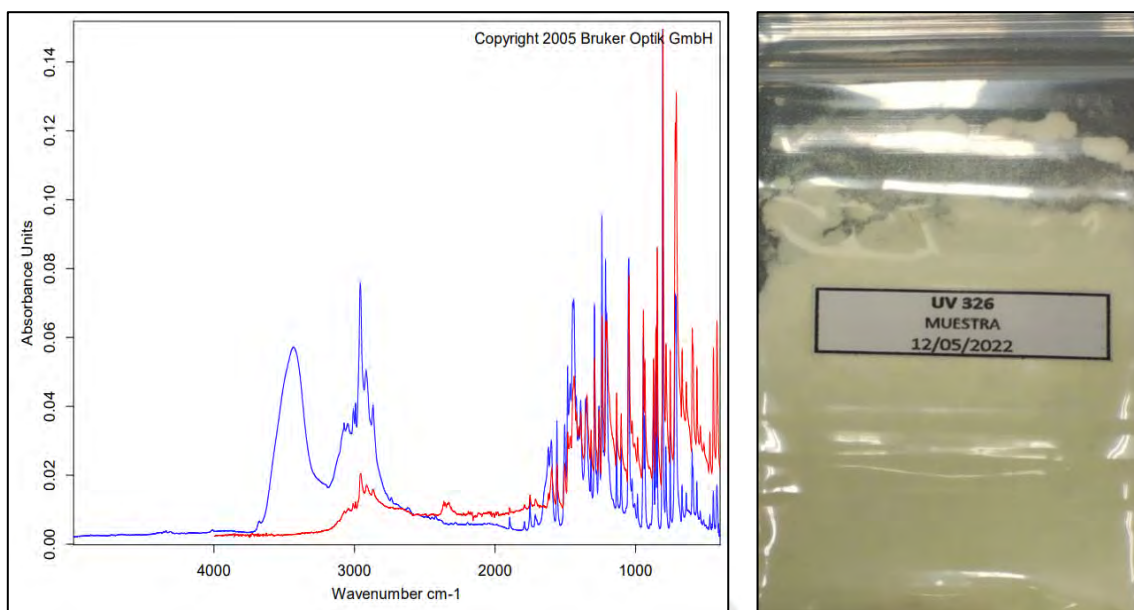


Figura 3.13. Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo UV326 (2,2-dimetoxipropano)

Tomado de Base de datos Netzsch

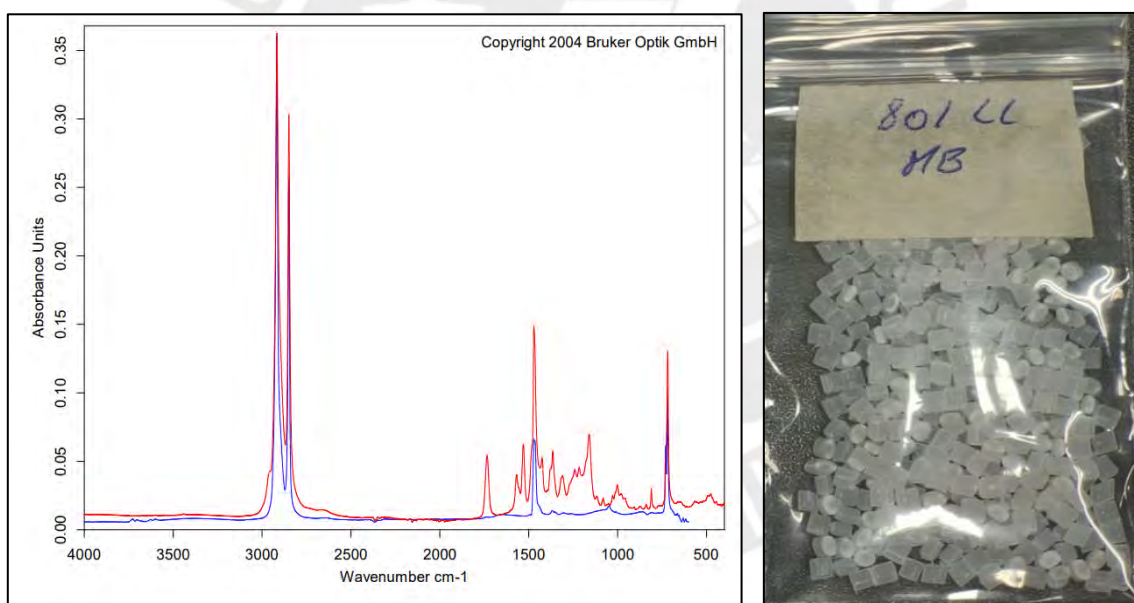


Figura 3.14. Comparación de espectros IR con base de datos (izquierda) y muestra en pellets (derecha) de telas tejidas de PP con aditivo 801LL-MB (Polietileno de alta densidad HD-PE)

Tomado de Base de datos Netzsch

3.3. Ensayos Termogravimétricos TGA

Se realizaron ensayos a las diferentes formulaciones de las telas de PP, con diferentes porcentaje en peso de aditivo UV, asimismo, se hallaron las temperaturas promedio de degradación de las respectivas curvas de temperaturas, con la finalidad de corroborar el material base de las que están fabricadas, así como otros aditivos característicos como pigmentos, aditivos, estabilizadores o compuestos volátiles.

Todas las formulaciones fueron dispuestas en un horno (ver Figura 3.15) con el propósito de borrar las tensiones residuales producto de su fabricación.



Figura 3.15. Eliminación de tensiones internas de telas de PP a una temperatura de 120C° durante un periodo de 5 minutos

Elaboración propia, tomada en el CITEmateriales PUCP

3.3.1. Ejemplo de cálculo con 0% de estabilizadores UV en un ambiente de N₂/O₂

Los cálculos realizados fueron hechos con los resultados de los ensayos de termogravimetría (ver Figura 3.16). Para un 0% de aditivo anti-UV, tenemos 10,2mg de masa de suministro.

En la primera curva de cambios de temperatura de 27 a 600C°, se reduce la parte orgánica del material de suministro, quedando una masa residual del 8.52% de la masa inicial.

$$m_0 = 10,2 \text{ mg}$$

$$m_{\text{residual.I}} = 8,52\% * m_0$$

$$m_{\text{CaCO}_3.i} = m_{\text{residual.I}} = 0,869 \text{ mg}$$

En la rampa de temperatura de 600 a 850C°, se produce una reacción endotérmica, en la cual el carbonato de calcio presente en las telas de PP se disocia en dos componentes, los cuales son dióxido de carbono y óxido de calcio, esto se debe a que el carbonato de calcio es un material cerámico resistente a altas temperaturas en comparación a los compuestos poliméricos. De esta manera, podremos calcular mediante balanceo estequiométrico la presencia de otras sustancias que están involucradas en la formulación de las telas.

$$m_{\text{residual.II}} = 1,1\% * m_0$$

$$m_{\text{CO}_2} = m_{\text{residual.II}} = 0,112 \text{ mg}$$



100 g de CaCO₃, generan 56 g de CaO y 44 g de CO₂

$$m_{\text{CaCO}_3.f} = m_{\text{CO}_2} * \frac{100}{44} = 0,255 \text{ mg}$$

Por lo tanto, gracias a la variación de la masa de suministro, hemos podido determinar la masa de CO₂ liberado en forma de gases, y con ello se obtuvo, una variación del flujo másico de carbonato de calcio; este exceso se puede deber a otros tipos de aditivos utilizados en la formulación de las telas de PP, como el óxido de Titanio utilizado para brindar una pigmentación blanca en las telas.

$$\Delta = m_{\text{CaCO}_3.i} - m_{\text{CaCO}_3} = 0,614 \text{ mg}$$

$$\frac{\Delta}{m_0} * 100 = 6,02$$

% de aditivos restantes en las telas de PP

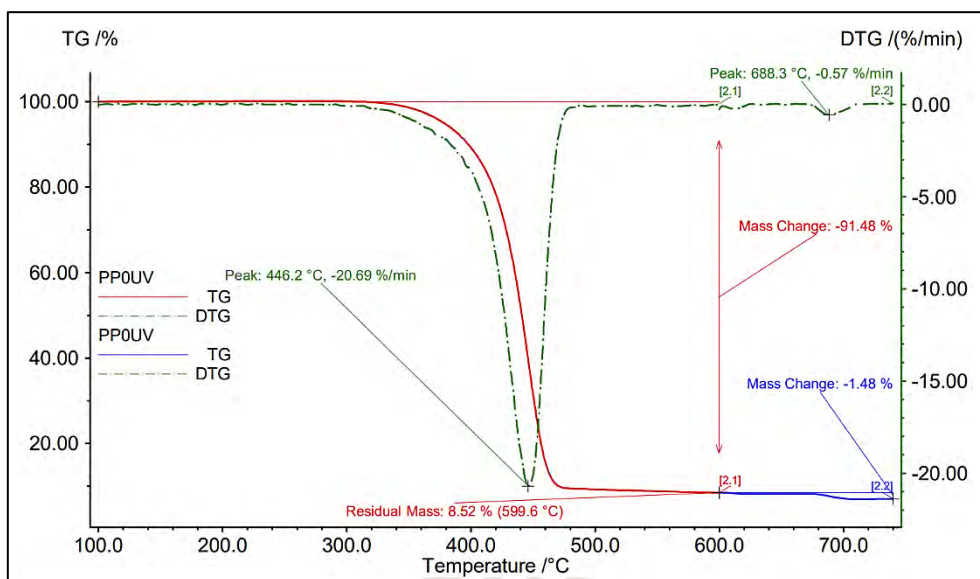


Figura 3.16. Gráfica TGA de muestras de telas tejidas de PP con 0% de aditivos anti-UV (Software Netzsch STA 449F3)

Elaboración propia

Se identificó una temperatura pico de degradación de 446.2°C con una variación másica de 91.48% en el primer tramo de temperaturas; asimismo, se identificó una variación másica de 1.48 % a una temperatura de 688.3°C, así como una masa residual de 7.04 %. Se tienen dos rampas de temperaturas en dos medios gaseosos de Nitrógeno hasta 600°C y Oxígeno a 850°C.

3.3.2. Ejemplo de cálculo con 6% de estabilizadores UV en un ambiente de N₂/O₂

Los cálculos realizados fueron hechos con los resultados de los ensayos de termogravimetría (ver Figura 3.17). Para un 6% de aditivo anti-UV, tenemos 5,5 mg de masa de suministro. En la primera curva de cambios de temperatura de 27 a 600C°, se reduce la parte orgánica del material de suministro, quedando una masa residual del 4.80% de la masa inicial.

$$m_0 = 5,5 \text{ mg}$$

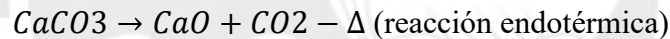
$$m_{\text{residual.I}} = 4,80\% * m_0$$

$$m_{\text{CaCO}_3.i} = m_{\text{residual.I}} = 0,264 \text{ mg}$$

En la rampa de temperatura de 600 a 850C°, se produce una reacción endotérmica, en la cual el carbonato de calcio presente en las telas de PP se disocia en dos componentes, los cuales son dióxido de carbono y óxido de calcio, esto se debe a que el carbonato de calcio es un material cerámico resistente a altas temperaturas en comparación a los compuestos poliméricos. De esta manera, podremos calcular mediante balanceo estequiométrico la presencia de otras sustancias que están involucradas en la formulación de las telas.

$$m_{\text{residual.II}} = 1,38\% * m_0$$

$$m_{\text{CO}_2} = m_{\text{residual.II}} = 0,076 \text{ mg}$$



100 g de CaCO₃, generan 56 g de CaO y 44 g de CO₂

$$m_{\text{CaCO}_3.f} = m_{\text{CO}_2} * \frac{100}{44} = 0,173 \text{ mg}$$

Por lo tanto, gracias a la variación de la masa de suministro, hemos podido determinar la masa de CO₂ liberado en forma de gas, de la misma manera, se obtuvo la masa final del carbonato de calcio; sin embargo, existe un exceso másico, esto se puede deber a otros tipos de aditivos utilizados en la formulación de las telas de PP, como el óxido de Titanio utilizado para brindar una pigmentación blanquecina en las telas.

$$\Delta = m_{\text{CaCO}_3.i} - m_{\text{CaCO}_3} = 0,092 \text{ mg}$$

$$\frac{\Delta}{m_0} * 100 = 1,664$$

% de aditivos restantes en las telas de PP

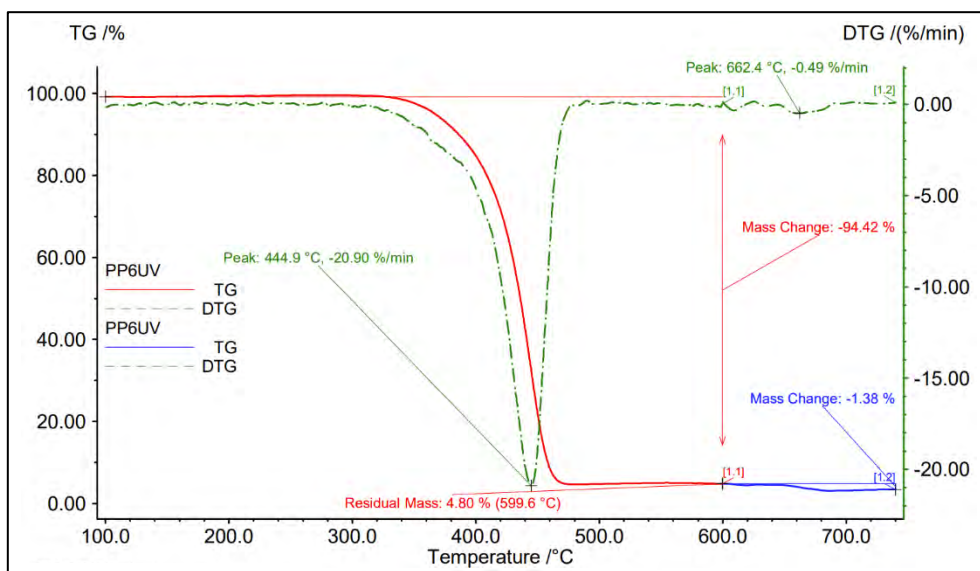


Figura 3.17. Gráfica TGA de muestras de telas tejidas de PP con 6% de aditivos anti-UV (Software Netzsch STA 449F3)

Elaboración propia

Se identificó una temperatura pico de degradación de 444.9°C con una variación másica de 94.92% en el primer tramo de temperaturas; asimismo, se identificó una variación másica de 1.38 % a una temperatura de 688.3°C, así como una masa residual de 3.7 %. Se tienen dos rampas de temperaturas en dos medios gaseosos de Nitrógeno hasta 600°C y Oxígeno a 850°C.

Gracias al análisis termogravimétrico de todas las formulaciones se ha determinado la presencia de material residual que no ha podido ser dissociado, así como la temperatura promedio del material base (Polipropileno), obteniéndose una temperatura de degradación promedio de 444.1°C (ver Tabla 9.)

Tabla 9. *Temperaturas de degradación de telas de PP, obtenidas mediante el ensayo de termogravimetría; las temperaturas obtenidas se encuentran en el rango de la temperatura de degradación de 446C°*

Anti %UV	Temp. Degradación PP(C°)
0%	446.2
1%	442
2%	446
3%	446.5
4%	438.8
6%	444.9
Temp. Promedio	444.1

Nota. Elaboración propia.

3.4. Análisis EDS y SEM en muestras de telas tejidas de PP con diferentes porcentajes de estabilizadores UV.

Durante los ensayos de degradación polimérica en los hornos eléctricos, así como de termogravimetría, una parte del Carbonato de calcio presente en las telas se disociaba en dióxido de carbono (CO₂) y óxido de calcio (CaO); sin embargo, los cálculos realizados no justificaban completamente la presencia del material residual, sugiriendo la presencia de otro compuesto (Para estos ensayos no estamos considerando porcentajes elementales menores al 1% en peso). Mediante los ensayos EDS y SEM hemos podido identificar la presencia de “O”, “Ca”, “Ti”, así como el porcentaje en peso (ver Tabla10). Para ello, hemos tomado 3 áreas (ver Figura 3.18 y 3.19) para obtener el número de cuentas de la muestra analizada (ver Figura 3.20 y 3.21). Con estos resultados, demostramos la presencia de otros aditivos, como el óxido de titanio (TiO₂).

Tabla 10. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la masa residual para distintas muestras de PP y estabilizadores UV, mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva EDS

		%Wt			
		Área	O	Ca	Ti
M0	A1	57.42	42.58	0.00	
	A2	50.85	49.15	0.00	
	A3	52.26	47.74	0.00	
	PROMEDIO	53.51	46.49	0.00	
M1	A1	50.10	45.45	4.45	
	A2	48.89	49.45	1.66	
	A3	46.24	49.06	4.70	
	PROMEDIO	48.41	47.99	3.60	
M2	A1	46.99	53.01	0.00	
	A2	49.92	50.08	0.00	
	A3	49.86	50.14	0.00	
	PROMEDIO	48.92	51.08	0.00	
M3	A1	53.93	42.10	4.27	
	A2	54.96	42.47	2.58	
	A3	55.90	40.41	3.69	
	PROMEDIO	54.93	41.66	3.51	
M4	A1	59.24	40.76	0.00	
	A2	61.51	36.00	2.50	
	A3	64.60	32.31	3.09	
	PROMEDIO	61.78	36.36	1.86	
M6	A1	63.64	35.12	1.24	
	A2	64.99	32.25	2.76	
	A3	63.30	35.06	1.63	
	PROMEDIO	63.98	34.14	1.88	

Nota. Elaboración propia

Muestra con 0% de estabilizadores UV

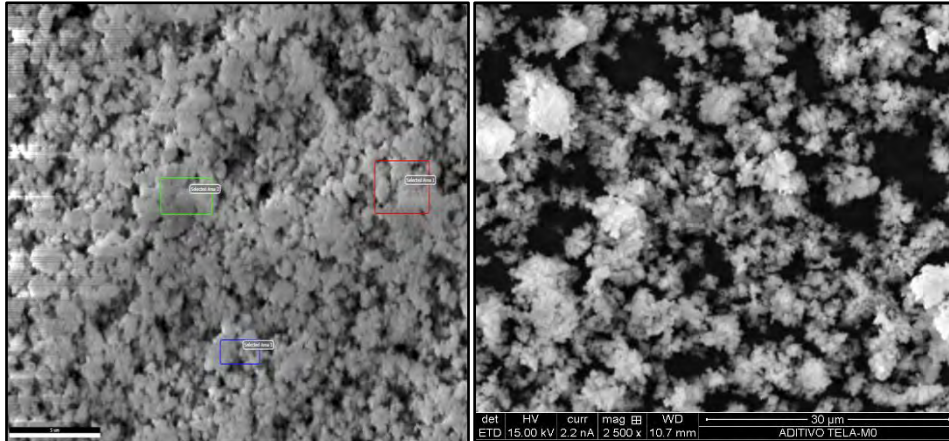


Figura 3.18. Imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido SEM, realizados en material residual de telas tejidas de PP con 0% de aditivos UV con una magnificación de 2500x (Software de Horiba Scientific SEM/EDS)

Elaboración propia

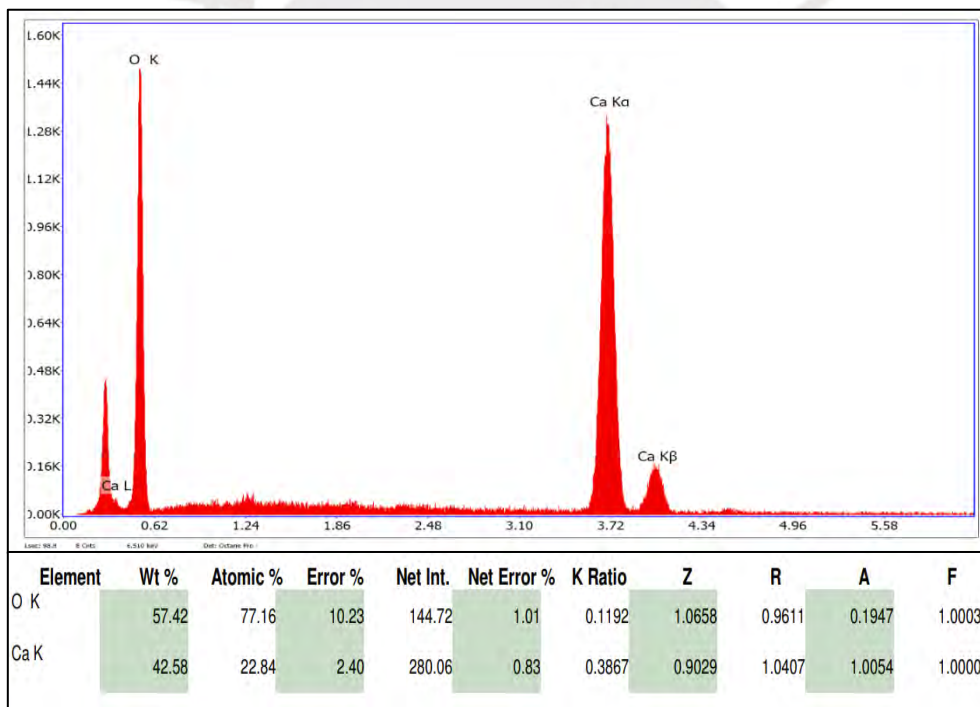


Figura 3.19. Gráfica de número de cuentas vs. energía keV de los elementos encontrados mediante análisis EDS en material residual de telas de PP con 0% de aditivos UV. Área 1 seleccionada (Software de Horiba Scientific SEM/EDS)

Elaboración propia

Muestra con 6% de estabilizadores UV

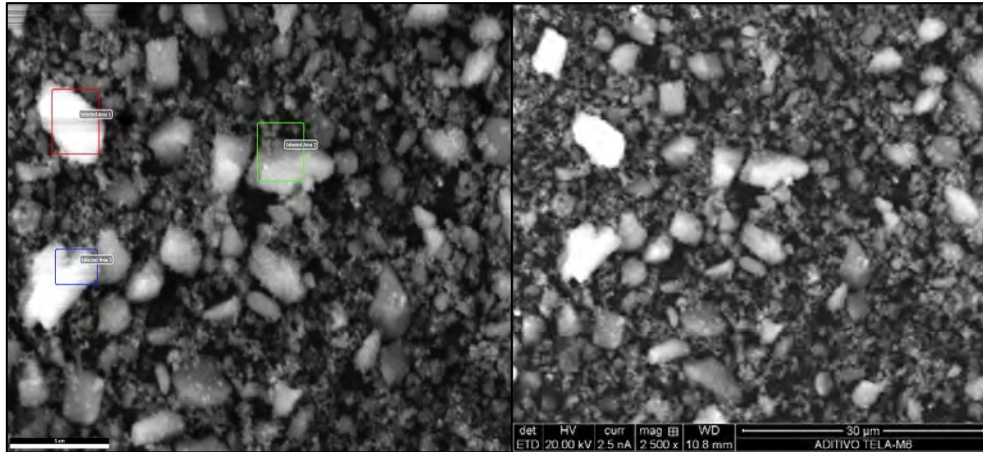


Figura 3.20. Imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido SEM y análisis EDS en 3 áreas seleccionadas, realizados en material residual de telas tejidas de PP con 6% de aditivos UV con una magnificación de 2500x (Software de Horiba Scientific SEM/EDS)

Elaboración propia

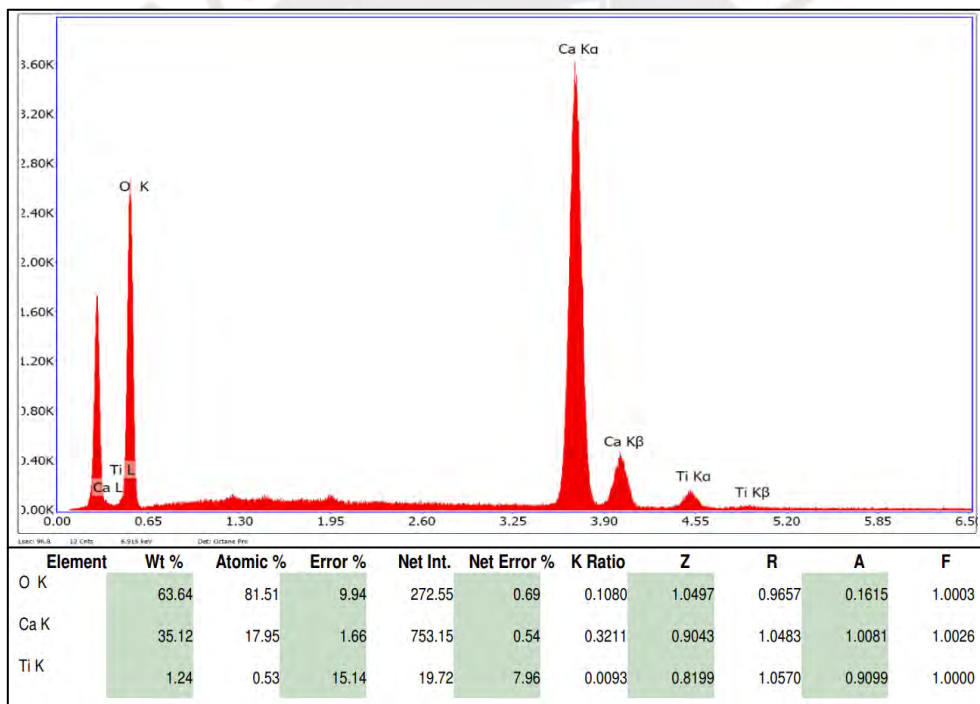


Figura 3.21. Gráfica de número de cuentas vs. energía keV de los elementos encontrados mediante análisis EDS en material residual de telas de PP con 6% de aditivos UV. Área 1 seleccionada (Software de Horiba Scientific SEM/EDS)

Elaboración propia

3.5. Análisis de espectroscopia UV-vis en muestras de telas tejidas de PP con diferentes porcentajes de estabilizadores UV

En la gráfica correspondiente al espectro en el rango Ultravioleta visible (ver Figura 3.22), se puede observar 2 grupos notables (ver Tabla.11), el primero son las telas con 2 y 4% de aditivos anti UV; el segundo grupo corresponde a las formulaciones con 1,3 y 6% de estabilizadores.

Podemos notar en el primer grupo que la formulación de 4% se encuentra debajo de la de 2%, esto se debe a que la carga de 2966.99 ppm de óxido de titanio presente en tela es mayor al 2452.92 ppm presentes en la formulación con 2%, ocasionando una mayor radiación absorbida; en consecuencia, una menor cantidad de luz transmitida.

De la misma manera, en el segundo grupo se puede apreciar que la transmitancia incrementa a medida que la carga de óxido de titanio disminuye. Por lo tanto, podemos establecer una relación inversamente entre la cantidad de luz transmitida y la carga de óxido de titanio presente en las formulaciones de las telas de PP. Siendo 1867 ppm de óxido de titanio, la mejor opción en caso se realice una nueva formulación, puesto que al tener una menor carga de este aditivo se reduce el riesgo de absorber mucha radiación solar que pueda ocasionar la foto degradación del polipropileno.

Tabla 11. *Espectro de transmitancia (U.T) vs longitud de onda (nm)*

	Masa de TiO₂(ppm)	Promedio (ppm)
PP1%UV	1876.95	
PP3%UV	1870.85	1871.60
PP6%UV	1867.01	
PP2%UV	2452.92	
PP4%UV	2966.99	2709.96

Nota. Elaboración propia

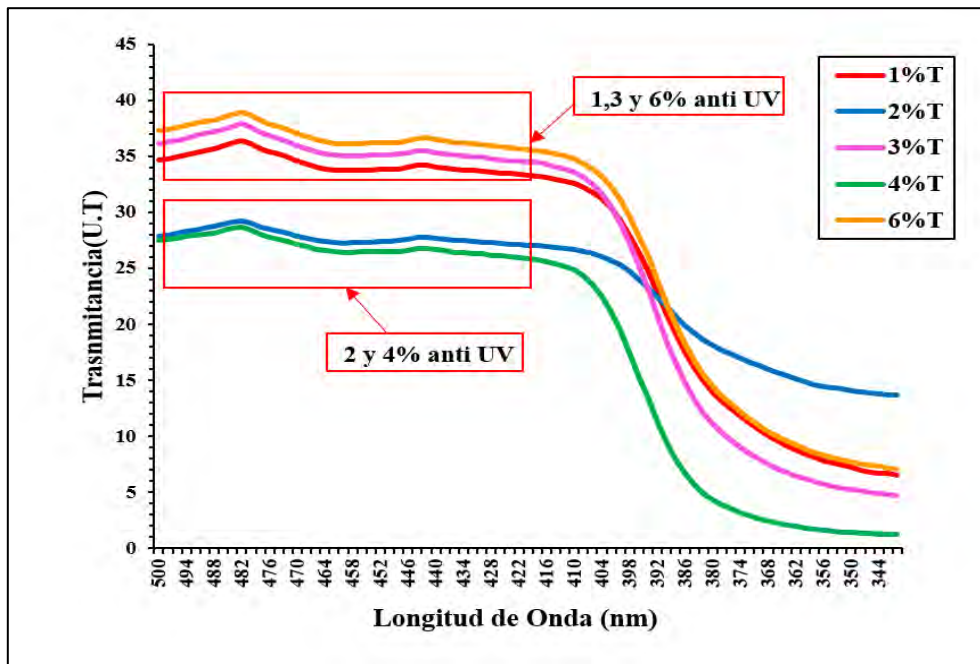


Figura 3.22. Espectro de transmittancia (U.T) vs longitud de onda (nm)

Elaboración propia

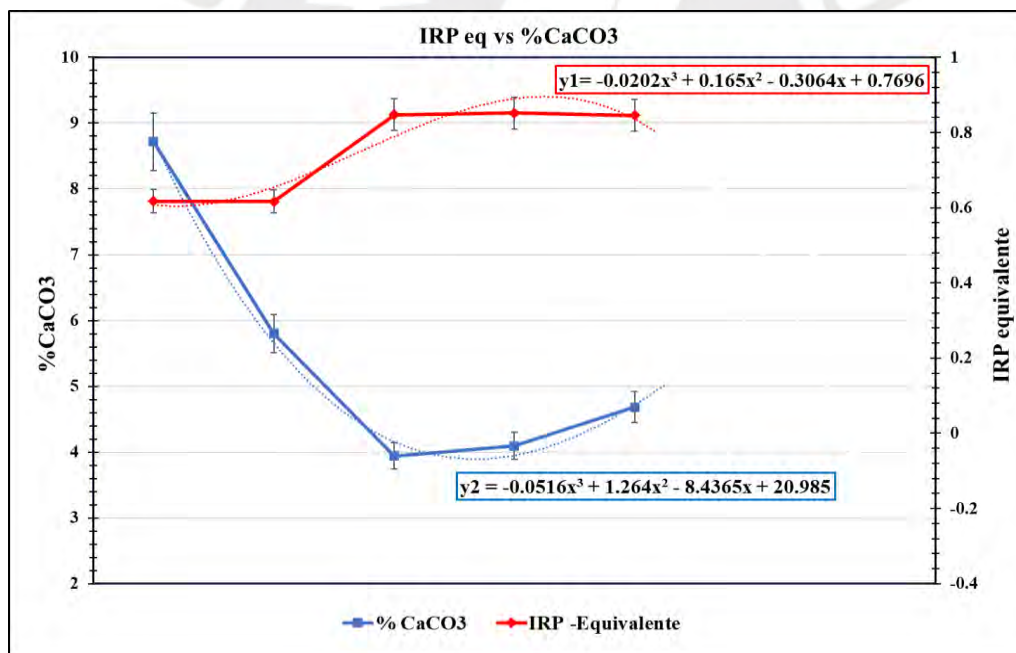


Figura 3.23. Gráfico de porcentaje de $\% \text{CaCO}_3$ vs IRP equivalente

Elaboración propia

Gracias a la data obtenida de los ensayos mecánicos y de degradación térmica, podemos determinar el porcentaje óptimo de carbonato de calcio en la formulación de las telas tejidas de polipropileno.

Primero comenzamos analizando la curva de color rojo (correspondiente al índice de retención de propiedad equivalente), obteniendo el máximo valor mediante derivadas.

Primero, calculamos la derivada de la función: $y_1 = -0.0202x^3 + 0.165x^2 - 0.3064x + 0.7696$, derivamos cada término con respecto a "x" utilizando las reglas de derivación.

$$dy_1/dx = d(-0.0202x^3) / dx + d(0.165x^2) / dx - d(0.3064x) / dx + d(0.7696) / dx$$

Simplificando cada término, obtenemos:

$$dy_1/dx = -0.0202(3x^2) + 0.165(2x) - 0.3064 - 0$$

$$dy_1/dx = -0.0606x^2 + 0.33x - 0.3064$$

Por lo tanto, la derivada de la función $y_1 = -0.0202x^3 + 0.165x^2 - 0.3064x + 0.7696$ es $dy_1/dx = -0.0606x^2 + 0.33x - 0.3064$.

Para calcular las raíces o puntos de corte con el eje "x" de la ecuación: $y_1 = -0.0606x^2 + 0.33x - 0.3064$, necesitamos igualar la función a cero y resolver la ecuación cuadrática.

$$-0.0606x^2 + 0.33x - 0.3064 = 0$$

Podemos utilizar la fórmula cuadrática para encontrar las raíces de esta ecuación. La fórmula cuadrática es: $x = (-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}) / (2a)$

En este caso, $a = -0.0606$, $b = 0.33$ y $c = -0.3064$. Sustituyendo estos valores en la fórmula cuadrática, tenemos:

$$x = (-0.33 \pm \sqrt{(0.33)^2 - 4(-0.0606)(-0.3064)}) / (2(-0.0606))$$

Simplificando esto, obtenemos:

$$x = (-0.33 \pm \sqrt{0.1089 - 0.7427136}) / (-0.1212)$$

$$x = (-0.33 \pm \sqrt{0.03462864}) / (-0.1212)$$

Ahora, encontraremos los valores de x que satisfacen la ecuación:

$$x_1 = (-0.33 + \sqrt{0.03462864}) / (-0.1212)$$

$$x_2 = (-0.33 - \sqrt{0.03462864}) / (-0.1212)$$

Calculando estos valores:

$$x_1 \approx 4.2581$$

$$x_2 \approx 1.1874$$

Por lo tanto, las raíces de la ecuación $y = -0.0606x^2 + 0.33x - 0.3064$ son aproximadamente $x_1 \approx 4.2581$ y $x_2 \approx 1.1874$.

Por otro lado, si $x_1 = 4.2581$ (% de aditivos anti UV) en la ecuación $y_2 = -0.0516x^3 + 1.264x^2 - 8.4365x + 20.985$ (Curva correspondiente al %CaCO₃), obtenemos:

$$y_2 = -0.0516(4.2581)^3 + 1.264(4.2581)^2 - 8.4365(4.2581) + 20.985$$

Calculando el resultado:

$$y_2 = -0.0516(77.2054) + 1.264(18.1314) - 35.9235 + 20.985$$

$$y_2 = -3.9837 + 22.9181 - 35.9235 + 20.985$$

$$y_2 \approx 3.9959$$

Por lo tanto, cuando $x_1 = 4.2581$, y el valor de $y_2 \approx 4$.

Se puede observar que el punto en el cual el IRP equivalente alcanza un valor máximo (ver Figura 3.26), el %CaCO₃ tiene un valor de 4%; por lo tanto, mediante este análisis se ha podido determinar el % máximo permisible de carbonato de calcio para nuevas formulaciones de telas de polipropileno.

3.6. Análisis del Índice de retención de propiedad y comportamiento mecánico.

Las muestras con bajo contenido de estabilizadores, presentan una degradación a medida que aumenta las horas de exposición a radiación (ver Figura 3.24), por lo que, para dichas telas, no se han realizado ensayos mecánicos. Por otro lado, se muestra una disparidad en la degradación de las muestras; es decir, unas muestras presentan una degradación más marcada en una dirección con respecto a la otra. Este fenómeno se puede explicar debido a las diferentes concentraciones de anti UV agregadas durante en el proceso de producción. De la misma manera, se puede apreciar la pérdida del brillo.

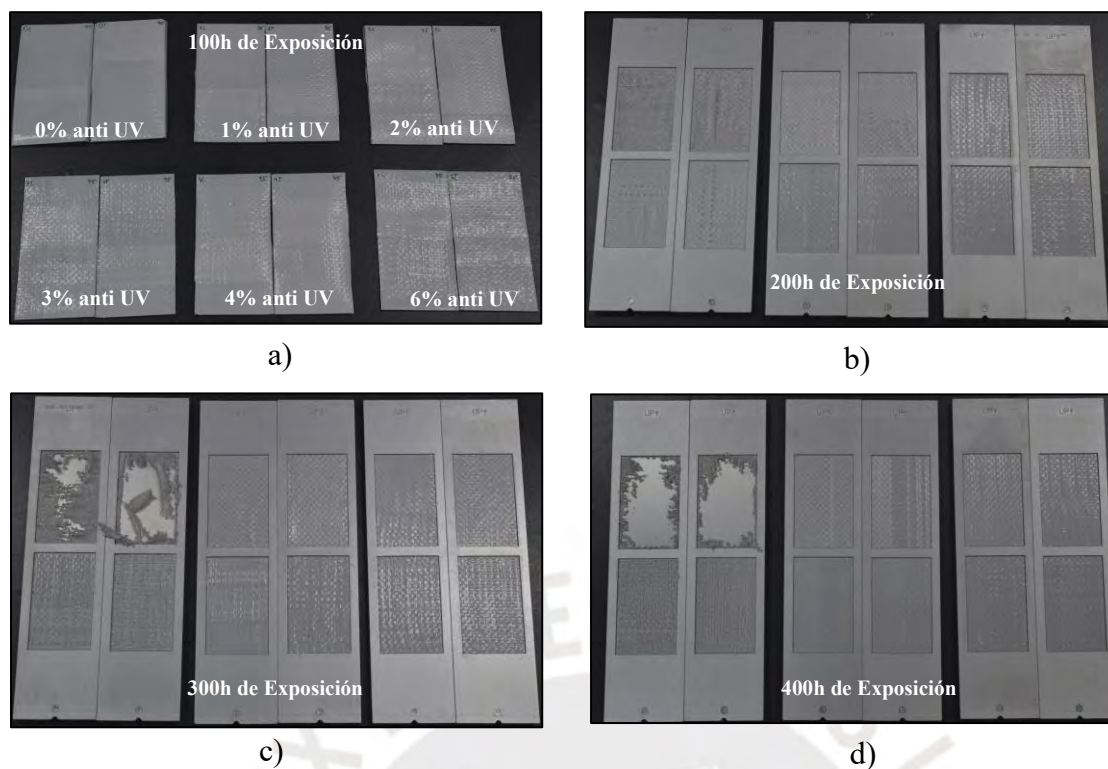


Figura 3.24. Muestras de telas de polipropileno después de haber sido expuestas en la cámara de envejecimiento: a) 100h, b) 200h, c) 300h y d) 400h

Elaboración propia

En la gráfica de retención de índice de propiedad vs las horas de exposición a la radiación UV-B (ver Figura 3.25), se puede apreciar una caída en las propiedades mecánicas de las telas de polipropileno en la dirección transversal, acorde el incremento del número de horas expuestas a radiación ultravioleta. No obstante, las tendencias del IRP van mejorando con el incremento del porcentaje de aditivos agregado a las muestras ensayadas.

Asimismo, acorde a los requerimientos mencionados en la norma ISO-21898 para contenedores de materiales no peligrosos, el cual, después de exponer las muestras a un periodo de al menos 200 h, usando un ciclo de 8h a 60°C con UV pide conservar la mitad del valor de las propiedades mecánicas con respecto a las muestras que no han sido expuestas.

Por lo que, las muestras con 6 % en peso muestran un mejor comportamiento en la retención de la resistencia a la tracción equivalente a 77.3% a 200h de exposición, cumpliendo el requerimiento estándar; sin embargo, las muestras con 1% y 2% de aditivos anti UV muestran una caída drástica en su resistencia a la tracción con índices de 14.2% y 2.4% respectivamente.

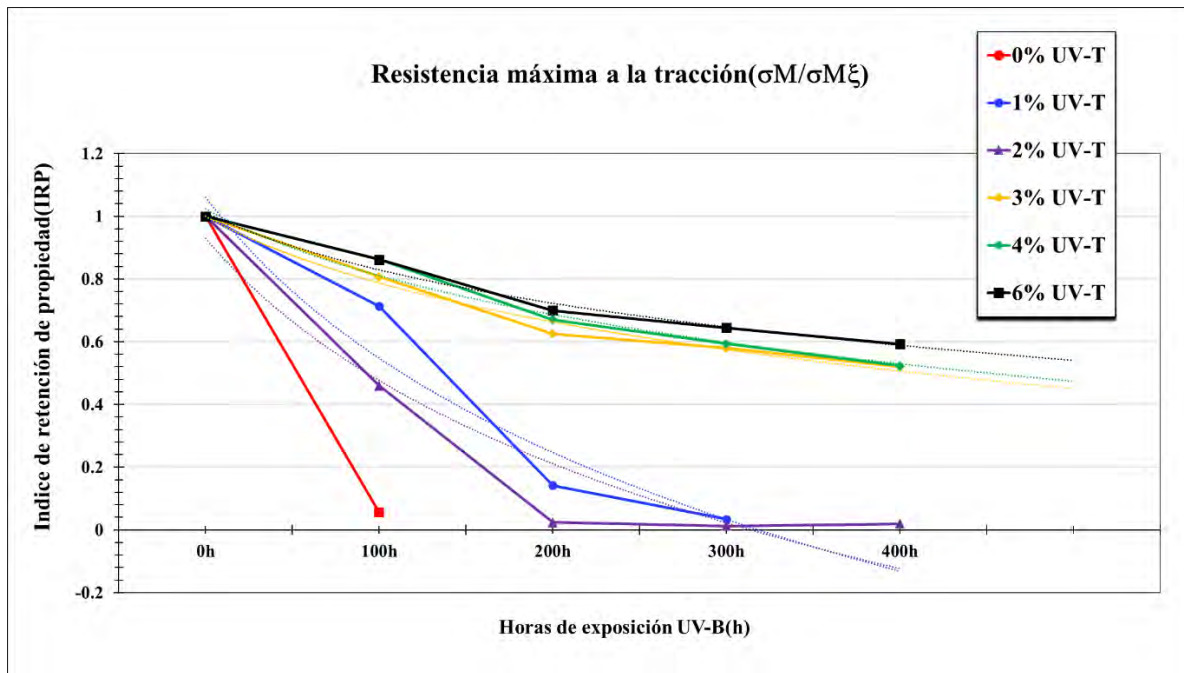


Figura 3.25. Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones del 0 al 6 % de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido transversal vs horas de exposición)

Elaboración propia

3.7. Recomendaciones para nuevas Formulaciones

El gráfico IRP-Transversal vs Horas de exposición (ver Figura 3.26) de pronosticar el comportamiento mecánico de la resistencia a máxima a la tracción en el sentido transversal a de una nueva muestra con un porcentaje superior al 6% de aditivos UV-B. Mediante aproximaciones logarítmicas se ha realizado una aproximación del IRP de muestras con aditivos de hasta 8%, expuestas hasta 700 h de radiación UV-B, demostrando presentar un IRP de 55.6% (ver Tabla.12.), el cual es superior al IRP de 0.5, correspondiente al tiempo de vida media, cumpliendo así con el requerimiento mínimo para aplicaciones en las cuales las telas son expuestas a condiciones ambientales adversas.

Tabla 12. *Valores de IRP en sentido transversal vs tiempo de exposición a radiación UV para las diferentes formulaciones*

$\sigma_M/\sigma_{M\xi}$ (Sentido Transversal)									
	0h	100h	200h	300h	400h	500h	600h	700h	800h
0%	1	0.055							
1%	1	0.713	0.141	0.034					
2%	1	0.459	0.024	0.013	0.020				
3%	1	0.807	0.625	0.580	0.520	0.452	0.404	0.363	0.327
4%	1	0.862	0.670	0.594	0.523	0.473	0.426	0.385	0.349
5%	1	0.862	0.685	0.619	0.558	0.509	0.466	0.428	0.394
6%	1	0.862	0.699	0.645	0.593	0.545	0.505	0.470	0.440
7%	1	0.862	0.714	0.670	0.627	0.581	0.545	0.513	0.485
8%	1	0.862	0.729	0.696	0.662	0.617	0.584	0.556	0.530
9%	1	0.861	0.743	0.721	0.697	0.653	0.624	0.598	0.576
10%	1	0.861	0.758	0.747	0.732	0.689	0.663	0.641	0.621

Nota. Elaboración propia

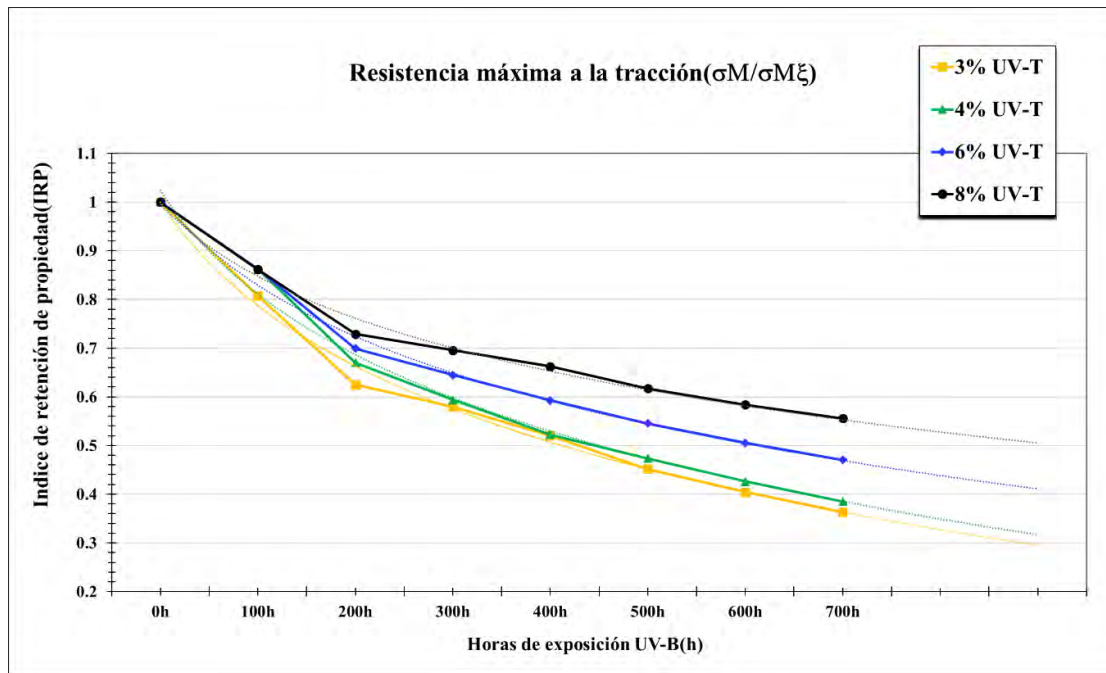


Figura 3.26. Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones que cumplen los estándares con valores de 3,4,6 y 8 % de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido transversal vs horas de exposición)

Nota. Elaboración propia

De la misma manera, en la gráfica de retención de índice de propiedad vs las horas de exposición a la radiación UV-B en la dirección longitudinal (ver Figura 3.27), se puede apreciar que acorde al incremento del número de horas expuestas a radiación Ultravioleta; las muestras con 1% en aditivos anti UV muestra una caída drástica en su resistencia a la tracción, generando un índice de 6.7%; por otro lado, las muestras mayores a 2% muestran un mejor comportamiento en la retención de la resistencia a la tracción equivalente, cumpliendo con los requerimientos.

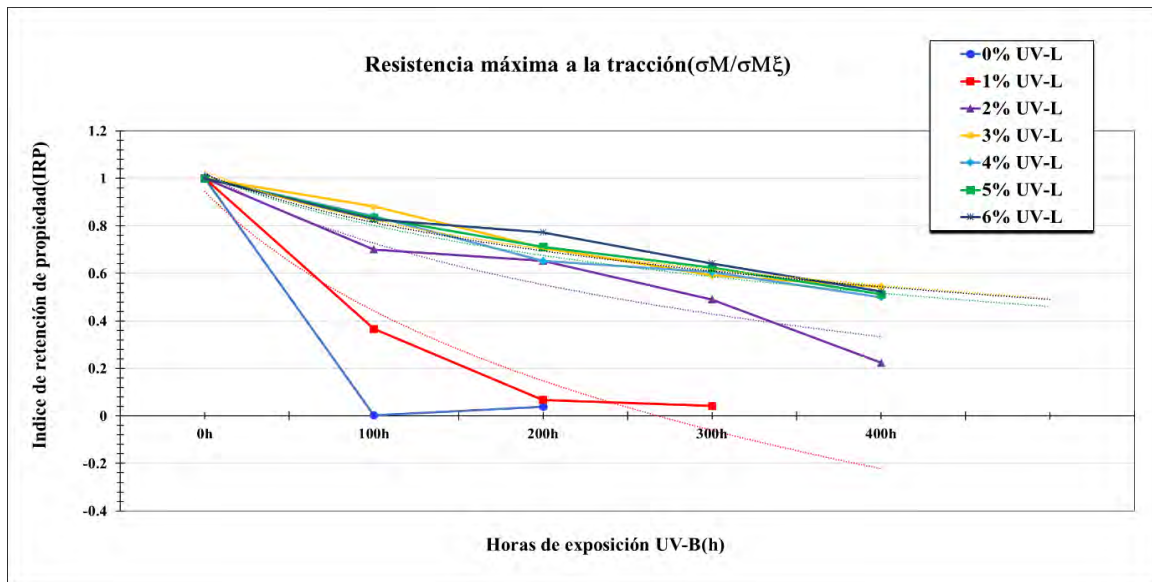


Figura 3.27. Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones del 0 al 6% de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido longitudinal vs horas de exposición)

Nota. Elaboración propia

El gráfico IRP-Longitudinal vs Horas de exposición (ver Figura 3.28) tiene como finalidad pronosticar el comportamiento mecánico de la resistencia a máxima a la tracción en el sentido longitudinal de una nueva muestra con un porcentaje superior al 6% de aditivos UV-B. Mediante aproximaciones logarítmicas se ha realizado una aproximación del IRP de muestras con aditivos de hasta 8%, expuestas hasta 700 h de radiación UV-B demostrando presentar un IRP de 50.9% (ver Tabla.13), el cual es superior al IRP de 0.5, correspondiente al tiempo de vida media, cumpliendo así con el requerimiento mínimo para aplicaciones en las cuales las telas son expuestas a condiciones ambientales adversas.

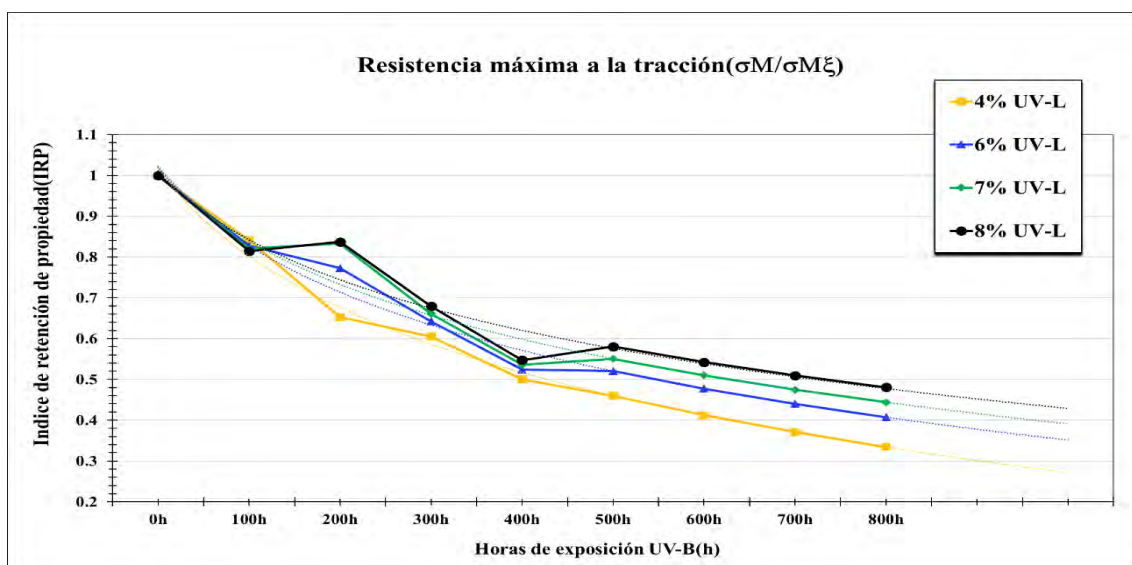


Figura 3.28. Gráfico de tendencias logarítmicas de formulaciones de 4,6,7 y 8 % de aditivos anti UV (IRP de resistencia a la tracción en sentido longitudinal vs horas de exposición)

Nota. Elaboración propia

Tabla 13. Valores de IRP en sentido longitudinal vs tiempo de exposición a radiación UV para las diferentes formulaciones

		$\sigma_M/\sigma_{M\xi}$ (Sentido Longitudinal)								
		0h	100h	200h	300h	400h	500h	600h	700h	800h
0%	1		0.003	0.039						
1%	1		0.366	0.067	0.042					
2%	1		0.701	0.653	0.490	0.224				
3%	1		0.882	0.708	0.592	0.544	0.495	0.449	0.409	0.374
4%	1		0.841	0.652	0.605	0.500	0.460	0.412	0.371	0.334
5%	1		0.834	0.713	0.624	0.512	0.490	0.445	0.405	0.371
6%	1		0.828	0.773	0.642	0.524	0.520	0.477	0.440	0.407
7%	1		0.821	0.833	0.661	0.535	0.550	0.510	0.475	0.444
8%	1		0.814	0.837	0.679	0.547	0.581	0.542	0.509	0.480
9%	1		0.807	0.841	0.698	0.559	0.611	0.575	0.544	0.517
10%	1		0.801	0.846	0.717	0.571	0.641	0.608	0.579	0.554

Nota. Elaboración propia

Las bolsas de big bags utilizadas para el izaje de carga o minerales debe cumplir con la norma ISO-21898, específicamente con el Anexo A. Como se ha mencionado previamente, aquellas formulaciones con porcentajes de 1 y 2% de aditivos anti UV no cumplen con los requerimientos; la formulación de 2%, presenta una caída en su IRP, equivalente al 97.6% de sus propiedades mecánicas a 200 horas de exposición. Por otro lado, aquellas formulaciones que presentan un porcentaje de aditivos anti UV superior a 2%, no tienen una caída tan notable, inclusive a mayores horas de exposición. Demostrando una relación entre el porcentaje de aditivos UV con el performance mecánico.

Con las gráficas de IRP mecánico vs tiempo de exposición hemos podido establecer mediante una aproximación logarítmica (menor suma de errores), la tendencia de nuevas curvas para posibles formulaciones de hasta 8 % de aditivos UV, cabe resaltar que dicha aproximación es una curva ideal (no se han realizados ensayos de laboratorio); no obstante, puede permitir plantear nuevas formulaciones para aplicaciones con una mayor cantidad de horas de exposición ambiental.

Con respecto al estudio entre la absorbancia y la retención de las propiedades mecánicas, podemos apreciar las tendencias cuadráticas (mínimo error cuadrado), para las formulaciones con 1,3 y 6% de aditivos anti UV (ver Figura 3.29 y 3.30) en ambos sentidos de las telas se obtiene información para poder predecir el tiempo de vida útil sin la necesidad de realizar nuevamente ensayos mecánicos de tracción. De igual forma, el poder relacionar la absorbancia presente en los picos significativos hallados en determinadas longitudes de onda (indicadores de la foto degradación obtenida mediante técnicas de espectroscopía) con la retención de las principales propiedades. Por lo tanto, con dicha información podemos decidir si las telas pueden seguir en uso o si es necesario el recambio; mejorando los estándares de mantenimiento y reduciendo tiempos de elaboración e implementación de ensayos mecánicos.

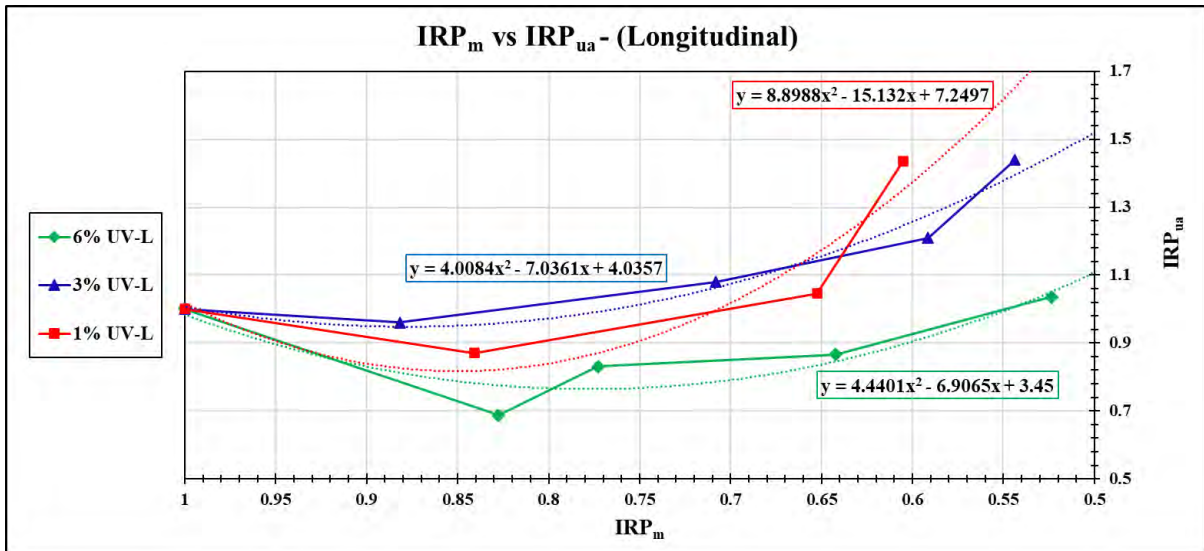


Figura 3.29. Gráficas de Índice de retención de propiedad mecánica en dirección longitudinal vs absorbancia. Se realizó una aproximación polinómica de las tendencias para 3 formulaciones, con 1, 3 y 6% de aditivos anti UV

Nota. Elaboración propia

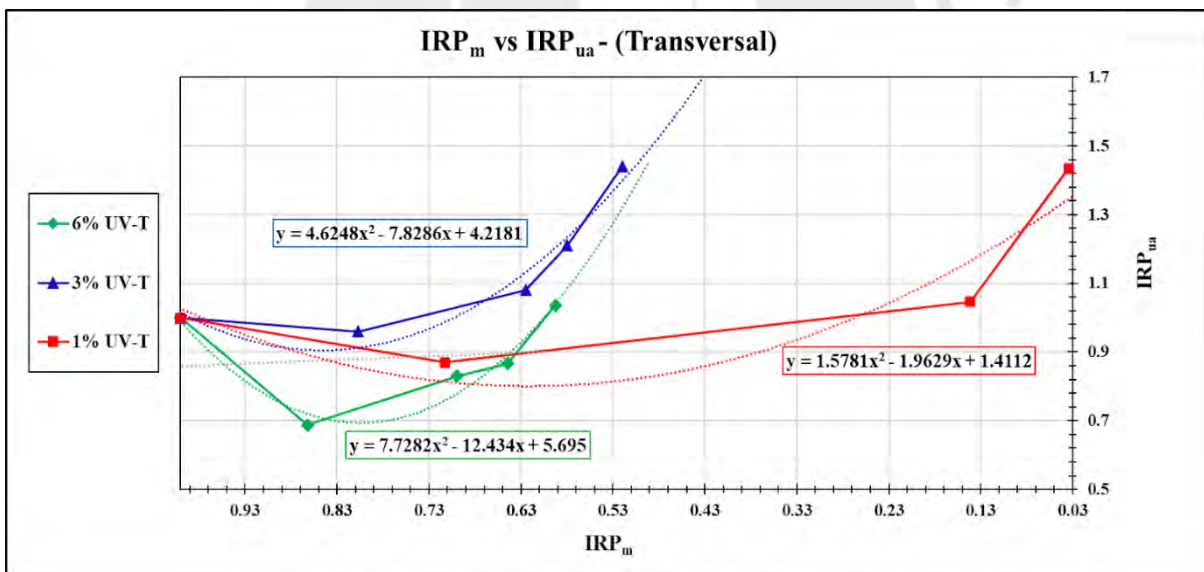


Figura 3.30. Gráficas de Índice de retención de propiedad mecánica en dirección transversal vs absorbancia. Se realizó una aproximación polinómica de las tendencias para 3 formulaciones, con 1, 3 y 6% de aditivos anti UV

Nota. Elaboración propia

CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió determinar y comprender la influencia entre la radiación ultravioleta UV, la foto degradación y las propiedades mecánicas de las telas tejidas de polipropileno, donde la ruptura de los enlaces produce radicales libres, alterando la estructura fisicoquímica de las mismas.

El análisis de los ensayos de las telas tejidas de polipropileno reveló una disminución en las propiedades mecánicas, como la elongación máxima y la resistencia a la tracción, a medida que aumenta la exposición a la radiación UV-B. Se evidenció una caída de propiedades mecánicas tanto en la dirección longitudinal como en la transversal de aquellas telas expuestas a mayores horas de radiación UV-B. Además, se observó un comportamiento frágil y una baja deformación a la rotura en las muestras expuestas durante más tiempo.

Asimismo, se utilizó el índice de retención de propiedad (IRP) para medir la capacidad de las telas para conservar sus propiedades originales, y se encontró que las formulaciones menores o iguales al 2%, presenta un IRP inferior al 50%, correspondiente al tiempo de vida media a 200 horas de exposición. Por otro lado, aquellas formulaciones que presentan un porcentaje de aditivos anti UV superior a 2%, no tienen una caída tan notable, inclusive a mayores horas de exposición. Cumpliendo con los requerimientos de la norma ISO-21898.

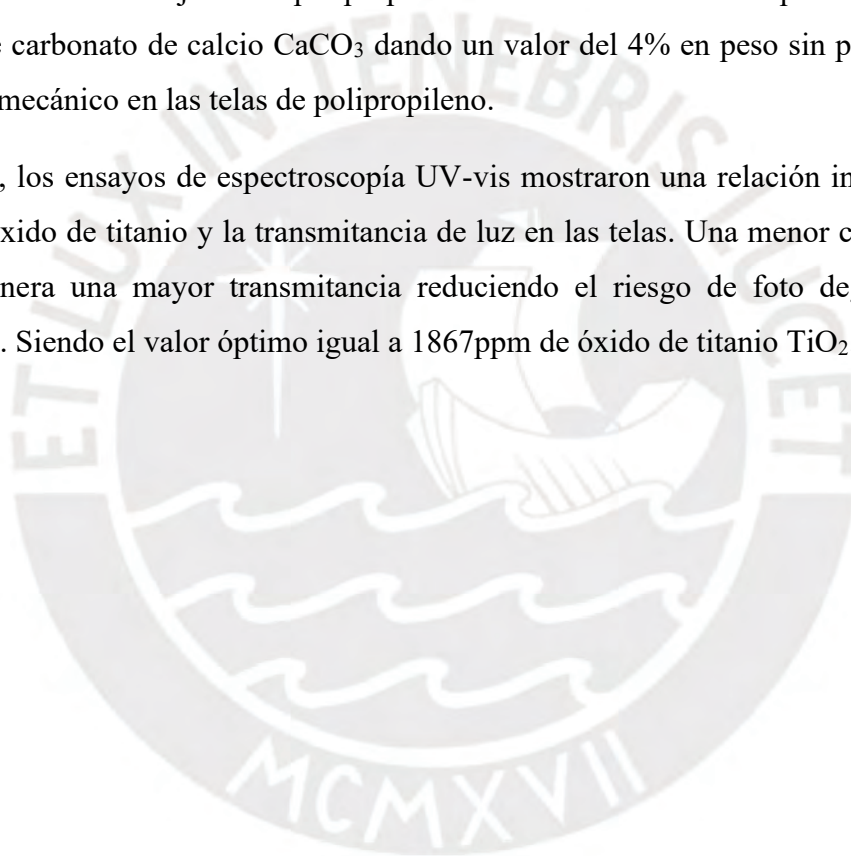
El estudio entre la absorbancia y la retención de las propiedades mecánicas ha brindado información valiosa para futuros estudios en los cuales no se requiere la realización e implementación de ensayos mecánicos para poder predecir el grado de daño, así como, el tiempo de vida útil de las muestras a determinadas horas de exposición a radiación UV-B.

La técnica de análisis FTIR demostró ser un método eficaz para determinar el grado de daño ante la radiación UV, utilizando el ATR, se han identificado los grupos funcionales y la generación de picos significativos específicos producto de la foto degradación; se ha podido observar el aumento de la absorbancia en las longitudes de onda correspondientes a los picos característicos del grupo carbonilo ($R-C=O$) y del grupo hidroxilo ($R-OH$) a medida que aumenta la cantidad de horas expuestas en la cámara de envejecimiento acelerado bajo radiación UV-B; no obstante, este incremento de los nuevos grupos funcionales se va atenuando a medida que incrementa el porcentaje de estabilizadores anti UV, lo que indica una mayor estabilidad y prolongación de la vida útil del material.

La degradación de las telas tejidas de PP se asoció con la pérdida de propiedades mecánicas y una disminución en el índice de retención de propiedad. El deterioro de dichas propiedades puede atribuirse a la formación de grietas superficiales y a las escisiones de la cadena polimérica debido a la radiación UV. La cristalización química y las tensiones térmicas durante el procesamiento también pueden influir en el comportamiento mecánico de las telas.

Los ensayos termogravimétricos (TGA) permitieron identificar otros aditivos presentes en las telas, como el óxido de titanio. El análisis EDS y SEM confirmó la presencia de óxido de titanio y carbonato de calcio. De igual modo, gracias a la data obtenida de los ensayos mecánicos y de degradación térmica, se determinó el porcentaje óptimo de carbonato de calcio en la formulación de las telas tejidas de polipropileno. Se ha determinado el porcentaje máximo permisible de carbonato de calcio CaCO_3 dando un valor del 4% en peso sin perder un buen performance mecánico en las telas de polipropileno.

Por otro lado, los ensayos de espectroscopía UV-vis mostraron una relación inversa entre la cantidad de óxido de titanio y la transmitancia de luz en las telas. Una menor carga de óxido de titanio genera una mayor transmitancia reduciendo el riesgo de foto degradación del polipropileno. Siendo el valor óptimo igual a 1867ppm de óxido de titanio TiO_2 .



BIBLIOGRAFÍA

- ASTM E168-16. (2016). Standard Practices For General Techniques of Infrared Quantitative Analysis. In *ASTM* (pp. 1–16). <https://doi.org/10.1520/E0168-16.2>
- ASTM E1131–20. (2020). *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. <https://doi.org/10.1520/E1131-20>
- ASTM E1252-98(2021). (2021). *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*. <https://doi.org/10.1520/E1252-98R21>
- Bontemps Guevara, W. H., & Burlando Curiente, B. D. (2012). *Normalización y Control de la calidad en la industria de Polipropileno*. <http://cybertesis.urp.edu.pe/handle/urp/122>
- Chen, W., Li, X., Liu, Y., Li, J., Zhou, W., Chen, L., & Li, L. (2015). The spatial correlation between crystalline and amorphous orientations of isotactic polypropylene during plastic deformation: An in situ observation with FTIR imaging. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, *33*(4), 613–620. <https://doi.org/10.1007/s10118-015-1613-3>
- Gopanna, A., Mandapati, R. N., Thomas, S. P., Rajan, K., & Chavali, M. (2019). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis. *Polymer Bulletin*, *76*(8), 4259–4274. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2599-0>
- Haddleton, D. (2010). Polymer chemistry. In *Polymer Chemistry* (Vol. 1, Issue 1). <https://doi.org/10.1039/c000660m>
- Hanco, E. (2018). Estudio de propiedades físicas de películas semirrígidas transparentes de policloruro de vinilo (pvc) fabricadas por extrusión a partir de pvc virgen y pvc recuperado. In *Pontificia Universidad Católica ARGENTINA*. <https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/20.500.12404/12878>
- Hare, C. H. (1992). The Degradation of Coatings by Ultraviolet Light and Electromagnetic Radiation. *Journal of Protective Coating & Linings*, *May*, 8029–8032.
- Karger-Kocsis, J. (1998). *Polypropylene: an A-Z reference*. Kluwer Academic Publishers.

- Kolomytsyn, V. P., Efimov, A. A., Ivanenko, P. F., Popova, Z. G., & Zverev, M. P. (1985). Investigation of the atmospheric resistance and light resistance of polypropylene fibres and films. *Fibre Chemistry*, *16*(5), 336–339. <https://doi.org/10.1007/BF00551380>
- Lyu, S. P., & Untereker, D. (2009). Degradability of polymers for implantable biomedical devices. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 10, Issue 9, pp. 4033–4065). <https://doi.org/10.3390/ijms10094033>
- Markarian, J. (2011). Advances in testing weathering resistance. *Testing Weathering Resistance. Tecnology Feature*, September, 47–52.
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization* (pp. 3–29). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- Naranjo, A., Maria del Pilar Noriega, E., Osswald, T. A., Roldán-Alzate, A., & Sierra, J. D. (2008). Plastics Testing and Characterization: Industrial applications. In *Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications*. <https://doi.org/10.3139/9783446418539>
- Natta, G., & Corradini, P. (1960). General considerations on the structure of crystalline polyhydrocarbons. *Il Nuovo Cimento*, *15*(S1), 9–39. <https://doi.org/10.1007/BF02731858>
- Osswald, T. A., & Hernández-Ortiz, J. P. (2006). *Polymer processing: modeling and simulation*. Hanser Publishers.
- Service Life Prediction of Polymeric Materials. (2009). In *Service Life Prediction of Polymeric Materials*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84876-1>
- Shruti, H., & Paramita, P. (2015). *Environmental study of nano-filler embedded fiber reinforced polymer composite*. 1–40.
- Utracki, L. A. (1998). *Commercial Polymer Blends*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5789-0>
- White, J. R., & Turnbull, A. (1994). Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal of Materials Science*, *29*(3), 584–613. <https://doi.org/10.1007/BF00445969>