

Degradación de un policarbonato usando como material de techado en la ciudad de Quito

Francisco Cadena, Francisco Quiroz, Iván Chango y Gabriela Baquero

Departamento de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología

Centro de Investigaciones Aplicadas a Plásticos

francisco.cadena@epn.edu.ec

Resumen

Los materiales de ingeniería que se encuentran expuestos a la intemperie sufren diferente tipo de alteraciones en su apariencia, propiedades físicas, mecánicas e incluso en su estructura química. Estas modificaciones son inherentes a la microestructura del material y dependientes también de los sitios de ensayo. Los materiales plásticos se utilizan con frecuencia como elementos de techado o similares en nuestro país. Hasta la realización de este trabajo, no se han realizado estudios in-situ que den cuenta del nivel de deterioro de estos materiales en nuestro país.

En este trabajo, se ha estudiado la degradación del policarbonato en tres zonas del Distrito Metropolitano de Quito, mediante las técnicas de Infrarrojo por Reflexión Total Atenuada, calorimetría y observaciones al microscopio óptico. Las exposiciones a la intemperie se han hecho siguiendo las normativas ASTM del caso. Se ha realizado, también, la degradación artificial en una cámara de arco de xenón, la simulación de los ensayos medioambientales es muy adecuada, particularmente en la modificación de las señales de los grupos carbonilos.

Hasta el tiempo transcurrido, se observa que es la estación ubicada en el Colegio San Gabriel en la cual se han producido los mayores cambios. Esto puede atribuirse a la presencia de los niveles de contaminación atmosférica en la zona. Los ensayos continúan e incluso se han extendido a la ciudad de Esmeraldas, en la cual se tienen niveles de contaminación atmosférica mucho más elevados que los que se registran en la ciudad Quito

Palabras claves: policarbonato, degradación

Abstract

Engineering materials that are exposed to the elements suffer different types of changes in appearance, physical, mechanical and even chemical structure. These changes are inherent to the microstructure of the material and also dependent on the test sites. Plastic materials are often used as roofing or similar elements in our country. Pending completion of this work, no studies have been performed in-situ to realize the level of deterioration of these materials in our country.

In this paper, we studied the degradation of polycarbonate in three areas of the Metropolitan District of Quito, through the techniques of Infrared Attenuated Total Reflection, calorimetry and optical microscope observations. Exposure to the elements have been following the case of the ASTM standards. It has also the artificial degradation in a xenon chamber, the simulation of environmental testing is appropriate, particularly in the modification of the signals of the carbonyl groups.

Until the time, it appears that the station is located in the Colegio San Gabriel in which there have been major changes. This can be attributed to the presence of air pollution levels in the area. The tests continue and have even extended to the city of Esmeraldas, in which air pollution levels are much higher than those recorded in the city Quito

Keywords: polycarbonate degradation

1 Introducción

El estudio del deterioro que sufren los materiales de ingeniería en el medioambiente resulta de gran importancia, puesto que son muchos los materiales expuestos a la intemperie y su fallo puede ocasionar consecuencias que pueden llegar ser catastróficas.

En nuestro país, es frecuente el uso de techos y otros

elementos arquitectónicos similares que son fabricados con materiales plásticos.

Normalmente los materiales plásticos se formulan con protectores UV para evitar o retardar el proceso degradativo. Los parámetros más influyentes en la degradación atmosférica de los materiales poliméricos son:

1. Radiación ultravioleta
2. Temperatura
3. Lluvia y humedad relativa
4. Contaminación ambiental
5. Locación geográfica

La radiación solar que provoca la degradación polimérica varía entre 295 nm y 380 nm. La temperatura ambiental, que favorece el desarrollo de las reacciones químicas. La lluvia lava al material y deposita gases disueltos como el dióxido de carbono, oxígeno y contaminantes, así mismo, la humedad relativa participa en el depósito de contaminantes atmosféricos en la superficie polimérica. Los contaminantes ambientales son característicos de la zona de estudio, algunos de estos pueden actuar como catalizadores de las reacciones degenerativas del material y otros como inhibidores de estas.

La fotólisis y la foto-oxidación son los mecanismos más influyentes en la degradación atmosférica de los polímeros.

La velocidad en que los polímeros expuestos a la intemperie se degradan en función del sitio donde se realiza su exposición, por lo cual, el deterioro de los materiales se puede considerar como característico de la zona de ensayo.

Debido a lo afirmado anteriormente; es decir, que un medioambiente específico, actúa de manera diferente sobre los materiales poliméricos expuestos y que, por tanto, no se puede extrapolar resultados de otras ciudades o regiones, se propone realizar el estudio de degradación en la ciudad de Quito.

El propósito es el de evaluar la degradación debida a las condiciones atmosféricas que presentan las cubiertas de techadas de policarbonato, en función del tiempo de exposición a la intemperie en tres estaciones de la ciudad de Quito: San Gabriel, Valle de los Chillos y El Camal.

2 Material

Para el desarrollo del presente proyecto de titulación se utilizó el Policarbonato de Bisfenol A que es un producto comercial de uso relativamente extendido en la ciudad.

Se prepararon un total de 9 probetas de cada material que fueron distribuidas en grupos de 3 en cada una de las estaciones de San Gabriel, Valle de los Chillos y El Camal.

Para los ensayos de laboratorio, se utilizó un equipo QSUN Xe1 que dispone de una lámpara de arco de xenón. El equipo es capaz de controlar parámetros como la radiación UV, temperatura del aire y una fase de rociado con agua, de forma cíclica.

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

3 Métodos

Para la realización de las experiencias a la intemperie, se construyeron pupitres portaprobetas que fueron diseñados bajo las normas ASTM Gj [2] y ASTM 650 [3].

Adicionalmente, probetas se ajustaron a lo requerido para la exposición de materiales plásticos de la norma ASTM D1435 [4]- Los ensayos de laboratorio realizados en el equipo de envejecimiento fueron hechos con el fin de simular los cambios en las propiedades del policarbonato que surgen con el intemperismo, mediante la utilización cíclica de condiciones de radiación, lluvia artificial con agua desionizada y oscuridad. A una longitud de onda de 340nm a una temperatura promedio de 63°C en una etapa de 18 horas alternando 102 minutos de luz y 18 minutos de luz y agua atomizada, y completó las 24 horas con una segunda etapa de 6 horas bajo las mismas condiciones de energía y a una temperatura promedio de 38°C con 95 +/- 4% de humedad relativa.

Los ciclos fueron repetitivos hasta completar las 440 horas de exposición. La revisión de las muestras se las realizó a las 288, 864 y 1440 horas, es decir, al haber culminado 12, 36 y 60 ciclos completos de luz y oscuridad dentro de la cámara de envejecimiento artificial.

4 Análisis

4.1 Ensayos ambientales

Ensayos FTIR de exposición. En todas las estaciones experimentadas, los cambios resultan ser similares. Con el análisis de los espectros de FTIR antes de la exposición y luego de 3 y 6 meses de la misma, se analizan tres zonas básicas:

1. Entre 3000 cm^{-1} y 2600 cm^{-1} , zona de los grupos OH".
2. Entre los 1850 cm^{-1} a 1670 cm^{-1} , zona de los grupos carbonilo.
3. Entre los 1400 cm^{-1} a los 900 cm^{-1} región de la huella dactilar.

En las figuras 1, 2 y 3 se indican los cambios que se producen en las zonas correspondientes del espectro.

Las modificaciones que ocurren, con el paso del tiempo, en las señales ubicadas entre los 3220 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} (figura 1) son las responsables del amarillamiento del material plástico, formando polihidroxibenzenofenona. [5]

En la figura 2 se observa un incremento en la intensidad del pico a 1600 cm^{-1} en los primeros tres meses de exposición; el mismo que disminuye su intensidad pasados los seis meses de exposición atmosférica. El incremento y desaparición en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda indica la formación y desaparición de fenilsalicilato prolongada en la estación del Camal, posiblemente como producto de las reacciones "fotofrie" en el material degradado. [6]

En la figura 3 se observa un incremento en la intensidad de los picos a los $1\ 768\text{ cm}^{-1}$ y $1\ 736\text{ cm}^{-1}$ en los primeros tres meses de exposición; los mismos que disminuyen su intensidad pasados los seis meses de exposición. Esto indica la formación y reacción de los anhídridos cíclicos, producto de las reacciones fotooxidativas del material degradado. En la misma figura se puede observar el inicio de la formación de dos picos espectrales a los 6 meses de exposición en la estación lo que señala la transformación de los anhídridos cíclicos en ácidos alifáticos.

En la figura 4 se realiza una comparación de las señales de los grupos carbonilos que se presentan en las diferentes estaciones de ensayo. Los efectos resultan ser más evidentes en la estación de San Gabriel, lo que pudiese estar asociado a los efectos de la contaminación ambiental (a más de la radiación UV). De acuerdo con los estudios hechos por CORP AIRE, ésta es una de las zonas con mayor contaminación de la ciudad de Quito, esto ha sido ratificado con los ensayos de corrosión atmosférica realizados por el CIAP. [7]

Ensayos de calorimetría. Los resultados de la evolución de la temperatura de transición vítrea se presentan en la figura 5. Los cambios no son muy grandes, pero evidencian la tendencia a incrementar la fragilidad del material con el transcurso del tiempo.

Estos resultados se relacionan con los encontrados en bibliografía y descritos por Andrady en su investigación.

4.2 Ensayos en cámara de arco de xenón

En la figura 6, que presenta el espectro infrarrojo entre $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ y $2\ 600\text{ cm}^{-1}$ se observa un incremento en la intensidad de los picos a los $2\ 964\text{ cm}^{-1}$, $2\ 921\text{ cm}^{-1}$ y $2\ 854\text{ cm}^{-1}$ en las primeras 864 horas de exposición y mantienen su intensidad pasadas las 864 horas hasta las 1 440 horas de exposición artificial. El incremento en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda indica la formación de dihidroxibenzofenona respectivamente, posiblemente como producto de las reacciones "foto-fries" en el material degradado.

En la figura 7, se observa un incremento en la intensidad del pico de los $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ en los primeros 288 y 864 horas de exposición; esta intensidad se mantiene pasadas las 864 horas hasta las 1440 horas de degradación artificial. El incremento en la intensidad de los picos en este rango de longitud de onda indica la formación de fenilsalicilato.

En la figura 8, se observa un incremento en la intensidad de los picos a los $1\ 768\text{ cm}^{-1}$ en las primeras 288 horas de exposición; los mismos que disminuyen su intensidad pasado este período, puesto que se produce la formación de dos picos espectrales lo que señala la transformación de los anhídridos cíclicos en ácidos alifáticos.

Los resultados obtenidos se relacionan con los encontrados en bibliografía, sobre todo los referentes a la formación del hombro espectral en el grupo carbonilo en la banda cercana a los $1\ 713\text{ cm}^{-1}$ detallado por Diepens.[8]

4.3 Figuras

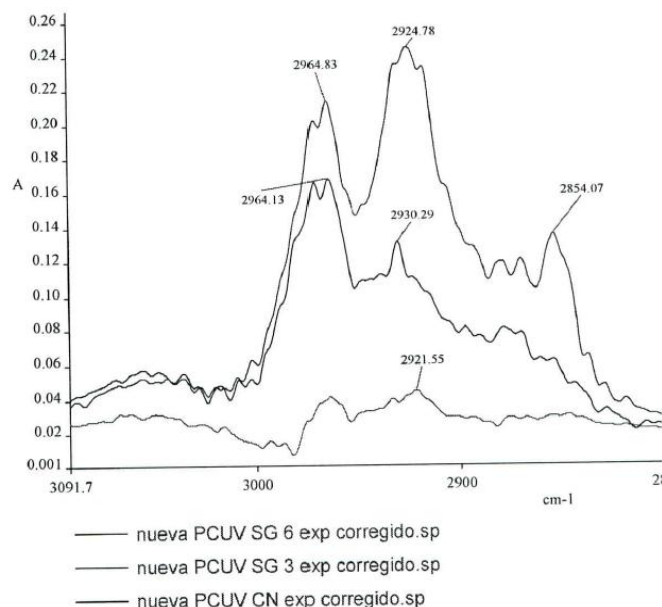


Figura 1. Espectros FTIR-ATR entre los $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ a los $2\ 600\text{ cm}^{-1}$ de los materiales expuestos durante 3 meses y 6 meses en la estación San Gabriel

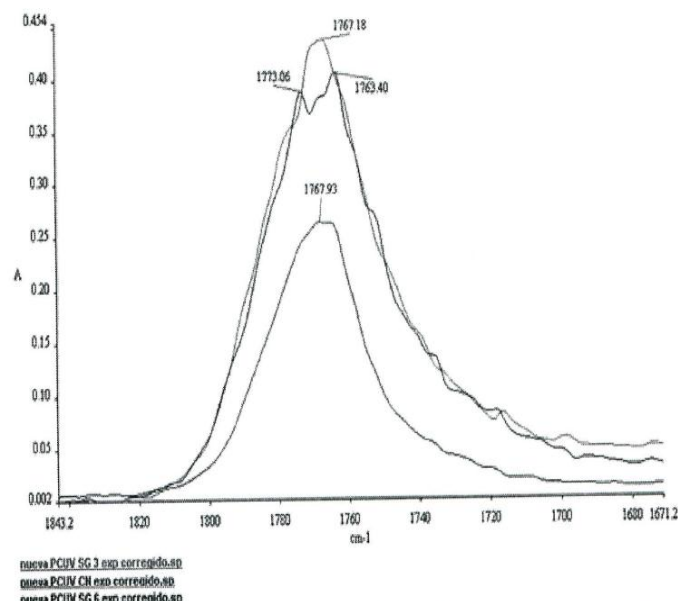


Figura 2. Señales entre los $1\ 850\text{ cm}^{-1}$ a los $1\ 670\text{ cm}^{-1}$ de los espectros del material, expuesto durante 3 meses y 6 meses en la estación San Gabriel

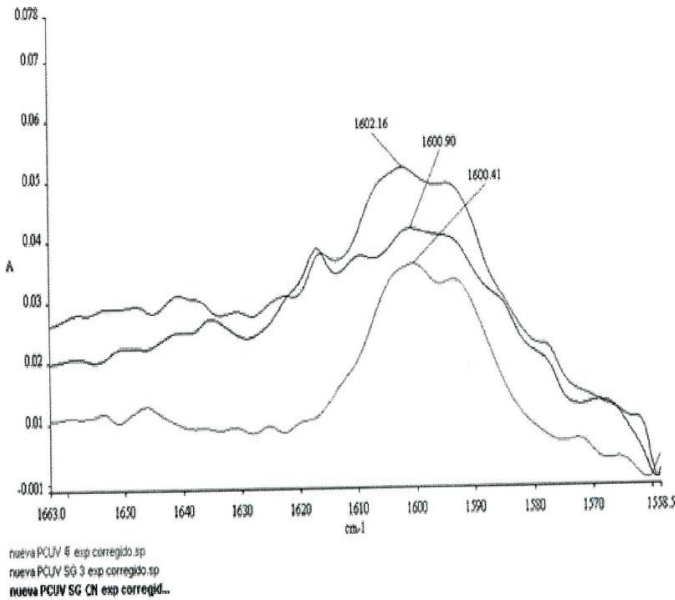


Figura 3. Señales entre los 1670 cm^{-1} a los 1550 cm^{-1} de los espectros del material expuesto durante 3 y 6 meses en la estación San Gabriel

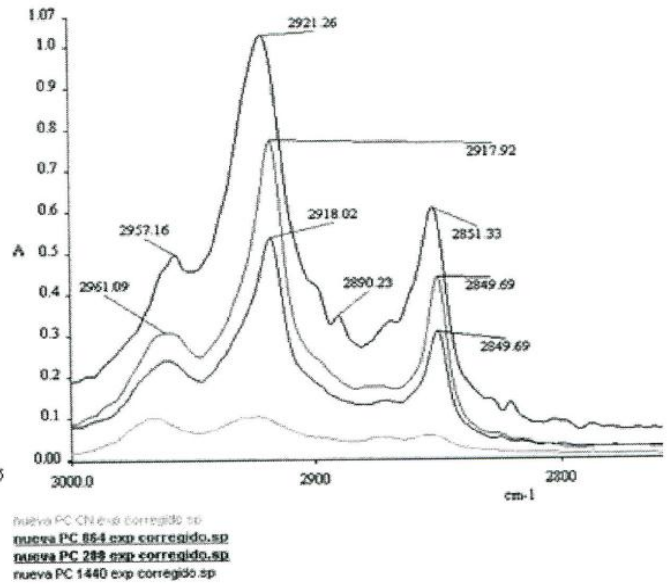


Figura 6. Señales entre los 3000 cm^{-1} a los 2600 cm^{-1} de los espectros del material expuesto 288 horas, 864 horas y 1 440 horas en Cámara de Arco de Xenón

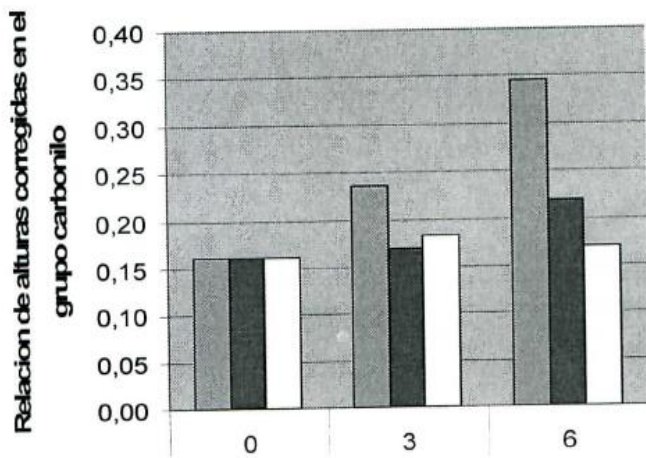


Figura 4. Comparación entre las relaciones encontradas entre las bandas 1736 cm^{-1} y 1768 cm^{-1} del Policarbonato expuesto en las estaciones atmosféricas es la ciudad de Quito

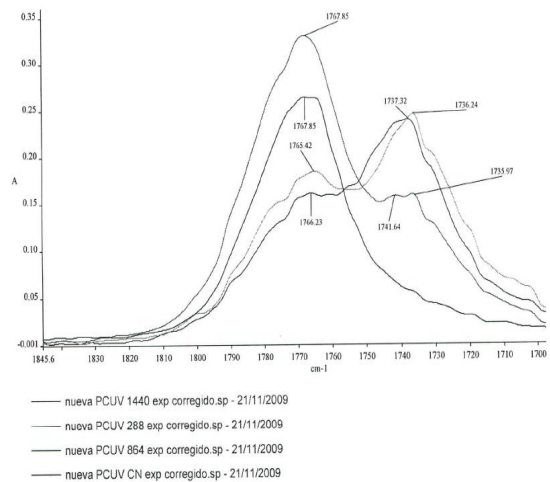


Figura 7. Señales entre los 1850 cm^{-1} a los 1670 cm^{-1} de los espectros del material expuesto 288 horas, 864 horas y 1 440 horas en Cámara de Arco de Xenón

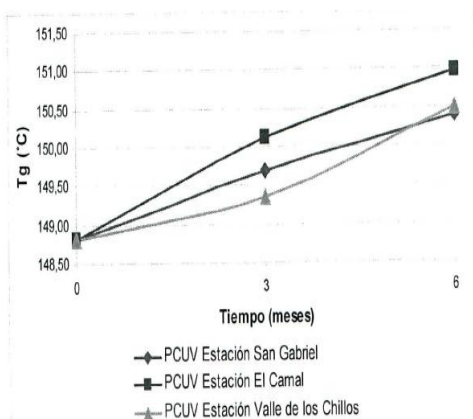


Figura 5. Temperaturas de transición vitrea de Policarbonato sin exposición, expuesto durante 3 y 6 meses en las estaciones San Gabriel, El Camal y Valle de los Chillios

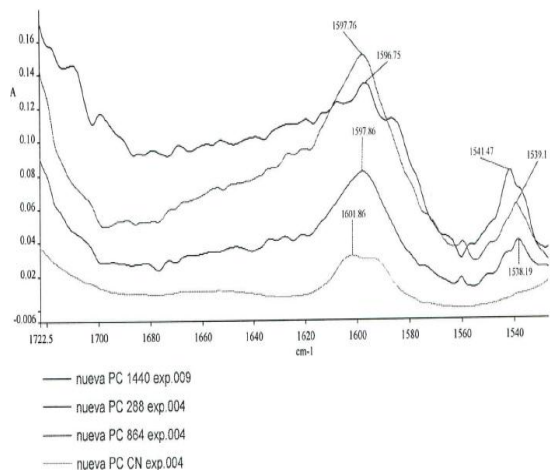


Figura 8. Señales entre 1670 cm^{-1} a los 1550 cm^{-1} los de los espectros del material expuesto 288 horas, 864 horas y 1 440 horas en Cámara de Arco de Xenón

5 Conclusiones

1. Se ha podido monitorizar apropiadamente la degradación del policarbonato, particularmente a partir de la técnica del Infrarrojo en su modalidad de Reflectancia Total Atenuada, los resultados coinciden con los que han sido reportados en las referencias bibliográficas.
2. Los resultados de los ensayos de la cámara de arco de xenón, coinciden perfectamente con los observados en los resultados de campo, lo cual permite concluir que la simulación de la degradación en la intemperie, que este equipo intenta realizar es muy adecuada.
3. Hasta el tiempo transcurrido, es en la estación del Colegio San Gabriel donde se han producido los mayores cambios degradativos. Esto puede estar asociado al influjo de los contaminantes atmosféricos presentes en la zona, debido al tráfico vehicular.
4. El tiempo transcurrido es aún insuficiente, las muestras se mantienen aún expuestas y al cabo de un año, se realizarán análisis adicionales a los presentados, incluyendo la microscopía electrónica de barrido

Referencias

- [1] M.A. Salido y A. Giret. "Redes neurodifusas aplicadas a clasificación de datos", *Inteligencia Artificial*, 68:311-318,1998.
- [2] Schnabel W., "Polymer Degradation", Editorial Hanser, New York, Estados Unidos de Norteamérica, pp. 13-15,1981.
- [3] Norma ASTM Gj, "Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials". 1997
- [4] Norma ASTM 650, "Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosión Tests on Metals", 2003
- [5] Norma ASTM 01435 "Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics", 2005.
- [6] Andrady A., Hamid S., Hu X., Torikai A., "Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46(1), 96,1998.
- [7] Rabek J., "Polymer photodegradation" editorial Chapman & Hall, Londres, Inglaterra, pp. 281-282,1995.
- [8] Cadena F., "El deterioro de los materiales de ingeniería y la contaminación atmosférica en el Ecuador", *Aire Puro*, No. 5, Julio 2008.
- [9] Diepens, M., , "Photodegradation and Stability of Bisphenol A Polycarbonate in Weathering Conditions", Tesis University of Technology, Enschede, Holanda, pp. 2- 13, 20-22, 59, 70-71, 73, 86, 104-108, 2009.