

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química



TESIS

FOTODEGRADACIÓN DE POLIESTIRENO MEDIANTE LA ADICIÓN DE COMPUESTOS FOTOACTIVADORES

**Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

**Presenta
Ing. Eduardo Aurelio Hernández García
G09070588**

**Director de Tesis
DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA**

**Co-Director de Tesis
DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA**



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tams., a **23 de Mayo de 2019**

OFICIO No.: U1.144/19
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. EDUARDO AURELIO HERNÁNDEZ GARCÍA
No. DE CONTROL C09070588
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"FOTODEGRADACIÓN DE POLIESTIRENO MEDIANTE LA ADICIÓN DE COMPUESTOS FOTOACTIVADORES"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SECRETARIO:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	M.P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
DIRECTOR DE TESIS :	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"*

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB 'MIAQ'



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca con No.708487 que me otorgo, para la realización de estudios de Posgrado.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero del TecNM, por la importante contribución en mi formación académica y profesional.

A mi asesor: Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar por sus importantes consejos y apoyo que me dio durante mi estancia en el Posgrado. A los Doctores: Ana Beatriz Morales Cepeda, Jose Luis Rivera Armenta, José Guillermo Sandoval Robles, Sergio Robles Andrade y la Maestra: María Yolanda Chávez Cinco por sus sugerencias y gran apoyo que recibí de ellos.

A mis compañeros: Ing. Mayra Elizabeth Juárez Méndez, MC. Luis Alejandro Macclesh del Pino Pérez, MC. Hugo Alberto Velazco Ocejo contribuyendo a la realización de este trabajo.

A mi familia: Anastacia García Hernández que sin el apoyo incondicional de una madre nunca hubiera salido adelante el proyecto, mis hermanos: Ana Betsahida Hernández García y Juan Roberto Hernández García que siempre me estuvieron apoyando en todo.

Índice

	Página
Resumen	vi
Abstract	viii
1. Introducción	1
2. Generalidades	2
2.1 Antecedentes	2
2.2 Poliestireno	3
2.3 Fotoactivadores	4
2.4 Degradación de polímeros	6
2.5 Fotodegradación	8
2.5.1 Fotodegradación del poliestireno	10
2.6 Mecanismo de degradación fotooxidativa de polímeros	10
2.6.1 Pasos de la fotooxidación	11
2.6.2 Degradación fotooxidativa de poliestireno por radicales	12
2.7 Envejecimiento acelerado	13
2.7.1 Procedimiento general	14
3. Metodología	16
3.1 Incorporación de fotoactivadores al poliestireno	16
3.2 Elaboración de películas por moldeo	17
3.3 Pruebas preliminares de radiación UV mediante lampara de mano	17
3.4 Pruebas de radiación UV mediante equipo QUV	17
3.5 Técnicas de caracterización	19
3.5.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	19
3.5.2 Espectroscopia UV-Vis	19
3.5.3 Microscopio Óptico	19
3.5.4 Análisis Termogravimétrico	19
4. Resultados y Discusión	20
4.1 Elaboración de películas con incorporación de fotoactivadores	20
4.1.1 Microscopio Óptico	20
4.2 Degradación de PS por radiación UV de lampara de mano	26
4.2.1 Espectroscopia Infrarroja	27
4.3 Degradación de PS por intemperismo acelerado (QUV)	30
4.3.1 Espectroscopia Infrarroja	31
4.3.2 Espectroscopia UV-Vis	46
4.3.3 Análisis Termogravimétrico	59
5. Conclusiones	64
6. Bibliografía	66

Índice de figuras

Figura 2.1 Datos de producción, importación, exportación y consumo de PS en México	4
Figura 2.2 Mecanismo general de fotodegradación de poliestireno	13
Figura 3.1 Porta muestras del equipo de intemperismo acelerado QUV	18
Figura 4.1 Fotografías de PS a tiempo de radiación de exposición a) 53h, b) 101h y c) 153h	20
Figura 4.2a Fotografías de películas PS/BPh 1% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	21
Figura 4.2b Fotografías de películas PS/BPh 3% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	21
Figura 4.2c Fotografías de películas PS/BPh 5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	22
Figura 4.3a Fotografías de películas PS/AQ 1% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	22
Figura 4.3b Fotografías de películas PS/AQ 3% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	23
Figura 4.3c Fotografías de películas de PS/AQ 5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	23
Figura 4.4a Fotografías de películas de PS/AC 1% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	24
Figura 4.4b Fotografías de películas de PS/AC 3% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	24
Figura 4.4c Fotografías de películas de PS/AC 5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y 153h	25
Figura 4.5a Fotografías de películas PS/Titanio 0.5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	25
Figura 4.5b Fotografías de películas PS/Titanio 1% a tiempos de exposición a) 53h, b) 101h y c) 153h	26
Figura 4.5c Fotografías de películas de PS/Titanio a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h	26
Figura 4.6 Espectro IR de películas PS puro a diferentes tiempos de exposición a lampara de mano	28
Figura 4.7 Espectro IR de películas PS/AQ a diferentes tiempos de exposición	28
Figura 4.8 Espectro IR de películas PS/BPh a diferentes tiempos de exposición	29
Figura 4.9 Espectro IR de películas PS/AC a diferentes tiempos de exposición	29

Figura 4.10 Espectro IR de películas PS/Titanio a diferentes tiempos de exposición	30
Figura 4.11 Fotografías de películas expuestas a radiación UV en equipo de intemperismo acelerado a) PS 101h, b) PS/Titanio 153h, c) PS/BPh 153h d) PS/AC 153h y e) PS/AQ 153h	31
Figura 4.12 Espectro IR de películas PS puro a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	32
Figura 4.13 Espectro IR de películas PS/AQ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	33
Figura 4.14 Espectro IR de películas PS/AQ 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	34
Figura 4.15 Espectro IR de películas PS/AQ 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	34
Figura 4.16 Espectro IR de películas PS/BPh 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	35
Figura 4.17 Espectro IR de películas PS/BPh 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	36
Figura 4.18 Espectro IR de películas PS/BPh 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	36
Figura 4.19 Espectro IR de películas PS/AC 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	37
Figura 4.20 Espectro IR de películas PS/AC 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	38
Figura 4.21 Espectro IR de películas PS/AC 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	38
Figura 4.22 Espectro IR de películas PS/TiO ₂ 0.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	39
Figura 4.23 Espectro IR de películas PS/TiO ₂ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	39
Figura 4.24 Espectro IR de películas PS/TiO ₂ 1.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	40
Figura 4.25 Espectro IR de películas PS/AC-BPh 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	41
Figura 4.26 Espectro IR de películas PS/AC-BPh 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	42
Figura 4.27 Espectro IR de películas PS/AC-BPh 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	43
Figura 4.28 Espectro IR de películas PS/AC-TiO ₂ 0.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	44

Figura 4.29 Espectro IR de películas PS/AC-TiO ₂ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	45
Figura 4.30 Espectro IR de películas PS/AC-TiO ₂ 1.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	45
Figura 4.31 UV-Vis del PS a los distintos tiempos de exposición en equipo QUV	47
Figura 4.32 UV-Vis de películas PS/AQ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	48
Figura 4.33 UV-Vis películas PS/AQ 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	48
Figura 4.34 UV-Vis de películas PS/AQ 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	49
Figura 4.35 UV-Vis películas PS/BPh 1% a diferentes tiempos de exposición	50
Figura 4.36 UV-Vis películas PS/BPh 3% a diferentes tiempos de exposición	50
Figura 4.37 UV-Vis de películas PS/BPh 5% a diferentes tiempos de exposición	51
Figura 4.38 UV-Vis películas PS/AC 1% a diferentes tiempos de exposición	52
Figura 4.39 UV-Vis películas PS/AC 3% a diferentes tiempos de exposición	52
Figura 4.40 UV-Vis películas PS/AC 5% a diferentes tiempos de exposición	53
Figura 4.41 UV-Vis películas PS/TiO ₂ 0.5% a diferentes tiempos de exposición	53
Figura 4.42 UV-Vis películas PS/TiO ₂ 1% a diferentes tiempos de exposición	54
Figura 4.43 UV-Vis películas PS/TiO ₂ 1.5% a diferentes tiempos de exposición	54
Figura 4.44 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-BPh 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	55
Figura 4.45 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-BPh 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	56
Figura 4.46 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-BPh 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	56
Figura 4.47 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-TiO ₂ 0.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	57
Figura 4.48 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-TiO ₂ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	58
Figura 4.49 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-TiO ₂ 15% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV	58
Figura 4.50 Termograma de las distintas concentraciones de AQ en las películas de PS	60
Figura 4.51 Termograma de las distintas concentraciones de BPh en las películas de PS	61
Figura 4.52 Termograma de las distintas concentraciones de AC en las películas de PS	61

Figura 4.53 Termograma de las distintas concentraciones de TiO ₂ en las películas de PS	62
--	----

Índice de tablas

Tabla 3.1 Diferente tipo de lámparas e intensidades	18
Tabla 3.2 Ciclo C: ASTM D5208	18
Tabla 4.1 Efecto de los fotoactivadores sobre la estabilidad térmica de las películas PS	62

Resumen

El uso de polímeros provenientes del petróleo ha aumentado considerablemente y ha afectado en gran manera al ecosistema debido a su lenta degradación. Aunque las aleaciones metálicas, el vidrio y los cerámicos poseen también una lenta degradación, estos son altamente reciclables, además que el producto del reciclaje de estos materiales puede ser empleado para la misma aplicación que tenían de inicio.

Para el caso de los plásticos su reciclaje es más complicado, además de que las propiedades térmicas y mecánicas del plástico reciclado disminuyen, por lo que no pueden ser usados para la misma aplicación.

Esto condujo a la investigación del envejecimiento en el medio ambiente, específicamente en estudiar el efecto de la radiación ultravioleta (UV) sobre las propiedades de estos materiales.

En este trabajo, se empleó el Poliestireno (PS) por la alta demanda que este polímero tiene en la industria debido a sus excelentes propiedades y bajo costo. Se tomaron distintos fotoactivadores para incorporar al material polimérico el cual fue puesto a una degradación mediante intemperismo acelerado. Los compuestos fotoactivadores elegidos fueron la Benzofenona (BPh), Antraquinona (AQ), Ácido Cítrico (AC) y Oxido de Titanio (TiO_2). Las concentraciones elegidas fueron 1%, 3% y 5% peso para la BPh, AQ y AC mientras que para el TiO_2 fueron de 0.5%, 1% y 1.5%. Se hicieron películas conteniendo mas de un fotoactivador tomando constante la concentración de 3% de AC y variando las de BPh y AC.

Pruebas preliminares de radiación UV fueron hechas mediante una lampara de mano tomando tiempos de exposición sobre las películas de 0, 2, 4, 6, 10, 12 y 26 horas. Los tiempos de exposición usados en el equipo de intemperismo acelerado QUV fueron de 0, 53, 101 y 153 horas.

Se realizó la caracterización química y física del material polimérico antes y después de la exposición UV donde se observaron sus cambios en la composición química, propiedades mecánicas y topografía del material.

Todas las películas mostraron la formación del grupo carbonilo en las películas de PS, esto evaluado a través de espectrometría infrarroja (IR), donde los mayores cambios que se

observaron, fueron cuando se tenía más de un fotoactivador en las películas mostrando la formación de hidroperóxidos que no estaban presentes cuando solo era un solo aditivo.

La espectrometría UV-Vis mostró el seguimiento que tenía la degradación sobre las películas, observando que cuando se tenía AC y TiO_2 no mostraba una aceleración en la degradación en contraparte a cuando se tenía BPh y AQ.

Se observó una degradación térmica más rápida en el PS en la mayoría de las películas con excepción de cuando se tenía TiO_2 ya que esta mostraba un comportamiento similar a cuando se está en estado puro y como se pudo observar también con la espectrometría UV-Vis.

Este estudio demostró que la presencia de más de un fotoactivador en la incorporación de las películas de PS promueven a la formación de hidroperóxidos, ayudando a que se formen los radicales carbonilos y lograr una fragmentación parcial del polímero.

Abstract

The use of polymers derived from petroleum has increased considerably and has greatly affected the ecosystem due to its slow degradation. Although metal alloys, glass and ceramics also have a slow degradation, they are highly recyclable, and the recycling product of these materials can be used for the same application they had at the beginning.

In the case of plastics recycling is more complicated, in addition to the thermal and mechanical properties of recycled plastic decrease, so they cannot be used for the same application.

It has led to investigating the aging in the environment, particularly studying the effect of the ultraviolet (UV) radiation upon the properties of these materials.

In this work, Polystyrene (PS) was used due to the high demand that this polymer has in the industry due to its excellent properties and low cost. Different photoactivators were taken to incorporate the polymeric material which was put to a degradation by accelerated weathering. The photoactivating compounds chosen were Benzophenone (BPh), Anthraquinone (AQ), Citric acid (AC) and Titanium oxide (TiO₂). The concentrations chosen were 1%, 3% and 5% weight for BPh, AQ and AC, while for TiO₂ they were 0.5%, 1% and 1.5%. Films containing more than one photoactivator were made taking constant the concentration of 3% of AC and varying those of BPh and AC.

Preliminary tests of UV radiation were made by a hand lamp taking exposure times on the films of 0, 2, 4, 6, 10, 12 and 26 hours. The exposure times used in the QUV accelerated weathering equipment were 0, 53, 101 and 153 hours.

The chemical and physical characterization of the polymeric material before and after the UV exposure was carried out, where its changes in the chemical composition, mechanical properties and topography of the material were observed.

All the films showed the formation of the carbonyl group in the PS films, this was evaluated through infrared (IR) spectrometry, where the biggest changes that were observed were when there was more than one photoactivator in the films showing the formation of hydroperoxides that were not present when it was only a single additive.

The UV-Vis spectrometry showed the follow-up of the degradation on the films, observing that when there was AC and TiO₂ it did not show an acceleration in the degradation in counterpart to when BPh and AQ were present.

A faster thermal degradation was observed in the PS in most of the films, except when TiO₂ was present since it showed a behavior similar to when it is in its pure state and as could also be observed with UV-Vis spectrometry.

This study showed that the presence of more than one photoactivator in the incorporation of PS films promotes the formation of hydroperoxides, helping to form the carbonyls radicals and achieve a partial fragmentation of the polymer.

1. Introducción

Originalmente se desarrollan polímeros sintéticos por su durabilidad y resistencia debido a sus propiedades, bajos costos y la comodidad y calidad de nuestra vida moderna. Sin embargo, estas mismas propiedades hacen de los polímeros el problema de su disposición. Los plásticos generalmente reciben una gran atención de los medios de comunicación, debido a su visibilidad como basura y su contribución a la contaminación ambiental. El uso comercial de una gran cantidad de polímeros sintéticos y su disposición en el medio ambiente es un problema antiguo, debido a que nunca tendrán la oportunidad de servir como una fuente de nutrientes microbianos ya que los microorganismos no están equipados bioquímicamente para catabolizar las macromoléculas sintéticas.^[1]

El Poliestireno (PS) es un termoplástico ampliamente utilizado. Su dureza, su naturaleza hidrofóbica y su composición química hacen que persista en la naturaleza sin ninguna descomposición durante un largo período de tiempo, causando contaminación ambiental. Los residuos de poliestireno requieren el transporte de grandes volúmenes de materiales, lo cual es costoso y hace que el reciclaje sea económicamente inviable.

A la misma velocidad con que los plásticos se demandan, también se desechan. Son productos cuya utilización como material de empaque para todo tipo de elementos ha sido muy exitosa, lo cual les representa un ciclo de vida muy corto y, por tanto, un alto volumen de eliminación.

Así, los polímeros biodegradables están en pleno desarrollo para intentar paliar el problema medioambiental que supone el reciclado de los plásticos convencionales. De esta manera, nuevas alternativas basadas en polímeros naturales se han desarrollado en los últimos años manteniendo las propiedades y la funcionalidad de los polímeros convencionales.^[2]

2. Generalidades

2.1 Antecedentes

Mucho se ha investigado sobre la fotodegradación de polímeros por el gran impacto ambiental que este tiene sobre la basura plástica. Dentro de esta amplia variedad de polímeros existentes, el poliestireno toma una gran importancia debido en medida al consumo que se le da en empaquetamiento o utensilios desechables que se consumen. Por mencionar algunas investigaciones que se tienen sobre la fotodegradación, existen aquellas en las que al poliestireno se le agrega fotoactivadores que sean capaces de iniciar reacciones químicas dentro de la matriz polimérica y así crear radicales que ayuden a la fragmentación-parcial del polímero.

Selivanov y col ^[3]. Estudiaron la formación de los grupos carbonilo que se forman durante la fotooxidación del estireno usando poliestireno (PS) comercial; haciendo películas mediante el método de casting con un espesor entre 30-50 μm . Usaron como fuente de luz ultravioleta lámparas bactericidas que son más baratas haciendo uso de las técnicas de FTIR, UV-Vis y EPR como métodos de caracterización.

Confirmaron con los datos obtenidos y con la literatura que la formación de peróxidos aparentemente no existe o es muy pequeña como para tener influencia real en la formación del grupo carbonilo. Durante la irradiación ultravioleta del poliestireno el radical se forma en el átomo de carbón terciario; cuando la muestra es irradiada en nitrógeno líquido, el radical es detectado por Resonancia Paramagnética Electrónica (por sus siglas en inglés, EPR) y reaccionando con una molécula de oxígeno este radical cambia a un radical peróxido. Las muestras investigadas fueron irradiadas al aire a temperatura ambiente y en nitrógeno líquido. Hubo una ausencia de señales EPR en todos los casos, confirmando que los grupos peróxidos no se forman en la fotooxidación de poliestireno.

Kaczmarek y col ^[4]. investigaron la influencia de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular, como la benzofenona (BPh), la antraquinona (AQ) y el peróxido de benzoílo (BPO) en las fototransformaciones de PS. Los resultados indican que los aditivos aplicados aceleran e incrementan la eficiencia de los procesos de fotodegradación, fotodestrucción y fotooxidación en poliestireno, pero dificultan la fotoreticulación y la formación de dobles

enlaces en este polímero. En todos estos procesos, BPh mostró la mayor actividad como fotoiniciador en comparación con AQ y BPo.

Los resultados obtenidos sugieren que la actividad del fotoiniciador depende de su estructura química, concentración, tiempo de vida de sus estados excitados y estabilidad de los radicales formados durante su fotólisis.

Kemp y McIntyre ^[5] examinaron los efectos de la adición de polvos dispersos de diversas formas de dióxido de titanio (IV) sobre la fotodegradación del poliestireno utilizando la espectroscopía FT-IR con los siguientes puntos de vista: efecto de la forma cristalina, concentración de pigmento, ion de metal de transición, concentración de dopante, temperatura de calcinación del pigmento y recubrimiento de pigmento.

La velocidad de fotodegradación del poliestireno se reduce añadiendo ciertos grados de TiO₂, como partículas de TiO₂ recubiertas o TiO₂ dopado con pequeños porcentajes de iones Cr o Mn. La velocidad aumenta al agregar TiO₂ dopado con V y especialmente iones Mo o W. La forma anatasa de TiO₂ es más fotoactiva que la forma de rutilo, al igual que el efecto de aumentar la temperatura de calcinación del pigmento.

Ville y col. ^[43] compararon los métodos de Reología y espectroscopia FTIR para estudiar el grado de fotodegradación en el polipropileno (PP) y PS. Los materiales fueron puestos a presión, expuestas a radiación con luz fluorescente por 4-20148 horas y medidas con un reómetro rotativo y FTIR. Ambos materiales mostraron una tendencia en su cadena de escisión que puede verse en una reducción en la viscosidad. Los cambios en el PP se pudieron observar con ambos métodos después de 256 h de irradiación. Los cambios en el PS ocurrieron significativamente en reología después de 64 h, pero en el FTIR solo después de 1024 horas de irradiación.

La degradación del PS es lineal con la exposición respecto a la degradación del PP que es más exponencial. Como resultados encontraron que la Reología puede ser encontrada viable en la alternativa del uso del FTIR en ciertas situaciones.

2.2 Poliestireno

El poliestireno (PS), uno de los materiales más importantes de la industria plástica moderna, se ha utilizado en todo el mundo, debido a sus excelentes propiedades físicas y de

bajo costo ^[6]. Cuando el poliestireno se somete a irradiación UV en presencia de aire, experimenta un amarilleo rápido y una fragilidad gradual ^[6].

El PS es un polímero multipropósito que se usa en diversas aplicaciones en forma rígida y espumada. El poliestireno de uso general es transparente y duro, que se utiliza en envases, artículos de laboratorio y electrónicos ^[8].

El PS se fabrica mediante la polimerización de adición de la unidad de monómero de estireno. A temperatura ambiente, el PS es normalmente un termoplástico sólido, pero puede fundirse a una temperatura más alta para el moldeo o la extrusión, y luego resolidificarse. Tanto el estireno como el poliestireno son compuestos aromáticos ^[9]. La principal ruta de fabricación de estireno es la deshidrogenación catalítica directa de etilbenceno.

El PS tiene un consumo aparente en México del 7% del total de plásticos fabricados en el país, aproximadamente 356,000 ton/año. El 45% de la producción se exporta dando incrementos en la capacidad de transformación. El PS se usa en envases (pared delgada, termoformado de lámina OPS, etiquetas), Construcción (casetón y plafón EPS), consumo (laminas, desechables) y eléctrico electrónico (lamina refrigeración). La figura 2.1 muestra las cantidades de distintos sectores de fabricación ^[30].

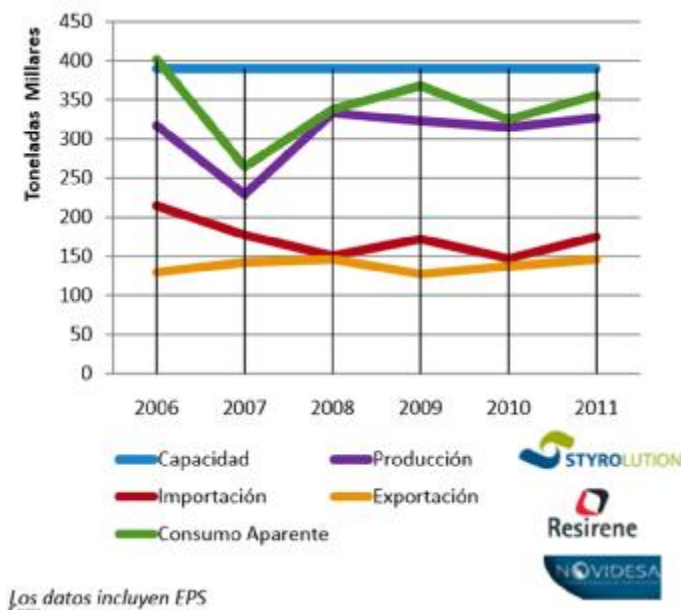


Figura 2.1 Datos de producción, importación, exportación y consumo de PS en México.

2.3 Fotoactivadores

Cuando se habla de fotoactivadores se hace referencia a compuestos que son capaces de absorber la luz para crear pares de electrón-hueco, que generan radicales libres (por ejemplo, radicales hidroxilos) capaces de sufrir reacciones secundarias. El proceso utilizado comercialmente se llama proceso de oxidación avanzada (AOP). Hay varias formas en las que se puede llevar a cabo la AOP, los cuales (pero no necesariamente) implican el TiO_2 o incluso el uso de la luz UV.

Las cetonas, quinonas y peróxidos son iniciadores de diferentes reacciones (polimerización, degradación, modificaciones químicas) que ocurren en compuestos orgánicos. Absorben en una longitud de onda de hasta 380 nm, lo que provoca su excitación o escisión en radicales libres. Estos pueden iniciar la degradación del polímero y otras transformaciones mediante la extracción del átomo de hidrógeno de una macromolécula (PH) y la formación de un radical alquilo polimérico.

La efectividad de la acción de estos fotoiniciadores depende de la atmósfera, la temperatura y el solvente. Se encontró que aceleran la degradación del poliisopreno y el poliestireno en solución de benceno.

Se ha demostrado en trabajos anteriores, que el PS se degrada con la radiación UV a través de dos pasos distintos: la descomposición inicial de las estructuras fotolábiles y la otra con la fotólisis de productos de oxidación, como los hidroperóxidos. Así, durante la primera etapa de degradación, la fotodescomposición inicial es responsable directamente (por la formación de radicales alcoxis) o indirectamente (por la producción de especies cetónicas a partir de radicales alcoxis) para las reacciones secundarias subsiguientes en el polímero.

Se optó por usar Antraquinona (AQ), Benzofenona (BPh), Ácido Cítrico (AC) y Óxido de Titanio (TiO_2) y comprobar que tanto influye la estructura de los fotoiniciadores en las transformaciones fotoquímicas tanto de la degradación, reticulación y formación de dobles enlaces en el PS.

La BPh es una cetona aromática. Es un compuesto importante en fotoquímica orgánica, perfumería y como reactivo en síntesis orgánicas. Es una sustancia blanca cristalina,

insoluble en agua y con olor a rosas. Su punto de fusión es de 49 °C y su punto de ebullición de 305-306 °C.

La BPh actúa como filtro para las radiaciones UV ya que es capaz de absorberla (promoviendo sus electrones a un estado excitado) y disiparla en forma de calor (al volver sus electrones al estado fundamental). Esto es posible debido a que la benzofenona posee sus estados de singlete y triplete energéticamente muy próximos entre sí.

La antraquinona o 9,10-dioxoantraceno es un compuesto orgánico aromático, derivado del antraceno. Sus sinónimos en la industria y el comercio son 9,10-antraceno diona, antradiona, antraceno-9,10-quinona. Es un polvo cristalino amarillento o de un color que varía del gris claro al gris verdusco. Es insoluble en agua y alcohol, pero se disuelve fácilmente en nitrobenzoceno y anilina. Químicamente es bastante estable en condiciones normales.

El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarbóxico, presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón y la naranja. Su fórmula molecular es $C_6H_8O_7$. La acidez del ácido cítrico es debida a los tres grupos carboxilos $-COOH$ que pierden un protón en las soluciones. Si sucede esto, se produce un ión citrato. Los citratos son buenos controladores del pH de soluciones ácidas. Los iones citrato forman sales con muchos iones metálicos. El ácido cítrico es un polvo cristalino blanco. Existe una forma anhidra (sin agua), o como monohidrato que contenga una molécula de agua por cada molécula de ácido cítrico.

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es TiO_2 . El titanio es el noveno elemento más común en la Tierra y en condiciones normales es muy común que reaccione con oxígeno para formar óxidos de titanio, estos se encuentran en minerales y polvos. Es barato, abundante por lo que es usado en prácticamente todas las industrias.

La producción de TiO_2 llega a alcanzar ventas de 4 millones de toneladas anuales, es el pigmento blanco más producido en el mundo, y su consumo sigue un aumento de alrededor de 2% anual (2004). Los grandes consumidores de este compuesto son las industrias de pinturas y plásticos. La elaboración del dióxido de titanio genera 3.8 toneladas de productos derivados por cada tonelada de TiO_2 producida. Generalmente estos productos son vendidos

o reciclados, convertidos en productos que servirán como materia prima para otras industrias: elaboración de cementos, agricultura o tratamiento de terrenos.

2.4 Degradación de Polímeros

La degradación o envejecimiento de un material se define como el cambio o alteración en la estructura del material y consecuentemente de sus propiedades mecánicas, eléctricas, químicas, térmicas o dimensionales, cuando este interactúa con un ambiente. La degradación da como consecuencia a un deterioro en la funcionalidad del material polimérico.

Hay muchos modos diferentes de degradación de polímeros ^[9].

- 1) Degradación natural: Consiste en someter el producto polimérico a la influencia de elementos naturales.
- 2) Degradación acelerada: Es cuando el material se somete a condiciones climatológicas diferentes para las que fue diseñado, lo cual repercute en el tiempo de vida útil haciendo que disminuya.
- 3) Degradación artificial: El material polimérico es sometido a condiciones de exposición controladas que se mantienen constantes o varía según ciclos simples o regulares. Se realiza en equipos o cámaras de envejecimiento que simulan un clima natural.
- 4) Degradación física: Engloba todos los fenómenos en los que no se modifica la estructura química de las macromoléculas ni otros constituyentes químicos del polímero. En este tipo de envejecimiento se llevan a cabo dos clases de fenómenos:
 - a) Con transferencia de masa. Significa que hay un transporte de pequeñas partículas del material al ambiente (pérdida de componentes) o bien del ambiente hacia el material (adsorción de disolventes)
 - b) Sin transferencia de masa. Se presenta una fisuración por tensión debido a la presencia de regiones de bajo peso molecular en la estructura que origina un punto débil en la superficie y que a su vez amplifica el efecto de tensión. También se presenta por choques térmicos que producen rupturas mecánicas por la dilatación diferencial entre la superficie y el interior del material.

Esta sub-clasificación es muy similar, ya que todos implican reacciones químicas que dan lugar a la escisión de enlace. Los agentes que influyen en estas reacciones dependen del tipo y uso del polímero, estos pueden ser reactantes químicos como el agua, u oxígeno, y/o alguna forma de energía; tal como el calor, la radiación ultravioleta y la radiación ionizante o diversos microorganismos. Estos modos son ^[9]:

- a) Degradación química: La degradación química se refiere exclusivamente a los procesos, que se inducen bajo la influencia de un reactivo químico (por ejemplo, ácidos, bases, disolventes, gases reactivos.)
- b) Degradación térmica: La degradación térmica se refiere al caso en que el polímero, a temperaturas elevadas, comienza a experimentar cambios químicos sin la participación simultánea de otro compuesto.
- c) Biodegradación: La degradación iniciada biológicamente también está fuertemente relacionada con la degradación química en lo que respecta al ataque microbiano. Los microorganismos producen una variedad de enzimas que son capaces de reaccionar con polímeros naturales y sintéticos
- d) Degradación Radiolítica: Cuando los materiales poliméricos se someten a radiación de alta energía (por ejemplo, radiación gamma) se observan cambios en su estructura molecular, principalmente escisión de cadena, que conduce a la reducción de la masa molar.
- e) Degradación mecánica: En general, esto se refiere a los efectos macroscópicos provocados por la influencia de las fuerzas de corte. Estas fuerzas resultan en la formación de macro-radicales. Tales radicales pueden recombinarse en ausencia de oxígeno. En presencia de oxígeno pueden formarse radicales peroxi, lo que conduce a la degradación de las cadenas poliméricas.
- f) Fotodegradación: La fotodegradación es la degradación de una molécula fotodegradable causada por la absorción de fotones, particularmente las longitudes de onda que se encuentran en la luz solar, como la radiación infrarroja, la luz visible y la luz ultravioleta (longitudes de onda debajo de 400 nm).

2.5 Fotodegradación

Uno de los factores que ocasiona mayor alteración en las propiedades de los polímeros, es la ocasionada por la radiación ultravioleta, dando por resultado una fotodegradación. Además, cabe mencionar que la fotodegradación puede clasificarse en dos tipos:

- a) Fotodegradación directa: Se produce cuando la macromolécula absorbe directamente la radiación, y se forman radicales libres mediante la fotoexcitación.
- b) Fotodegradación inducida: Cuando la degradación de las macromoléculas es iniciada por radicales libres que han sido formados por las fotodescomposiciones de bajo peso molecular, es decir, sensibilizadores.

Generalmente, muchos factores son responsables de causar fotodegradación de materiales poliméricos. Se divide en dos categorías ^[9]:

I) Impurezas internas, que contiene grupos cromóforos que se introducen en macromoléculas durante el procesamiento y almacenamiento de la polimerización; Incluyen:

- a) Hidroperóxido
- b) Carbonilo.
- c) Enlaces insaturados (C = C).
- d) Residuo del catalizador
- e) Los complejos de transferencia de carga (CT) con oxígeno.

II) Las impurezas externas, que pueden contener grupos cromóforos, son:

- a) Rastros de solventes, catalizador, etc.
- b) Compuestos de una atmósfera urbana contaminada y smog, por ejemplo, hidrocarburos polinucleares como naftaleno y antraceno en polipropileno y polibutadieno.
- c) Aditivos (pigmentos, colorantes, estabilizadores térmicos, fotoestabilizadores, etc.).
- d) Huellas de metales y óxidos metálicos de equipos de procesamiento y contenedores, como Fe, Ni o Cr.

Además, la exposición de los polímeros a la radiación ultravioleta, en una atmosfera que contenga oxígeno da como resultado la fotooxidación, manifestándose esta con la aparición de una serie de efectos físicos y químicos. Los cambios casi imperceptibles, se acumulan lentamente, para conducir a efectos físicos visibles tales como cambio de color, grietas superficiales y modificación de sus propiedades mecánicas y eléctricas. Muchos de los cambios se usan para medir el grado de fotodegradación oxidativa.

2.5.1 Fotodegradación del poliestireno

La fotodegradación del poliestireno en el aire causa decoloración (amarillamiento), reticulación y escisión de la cadena debido a la oxidación. También se propuso un proceso de fotodegradación sobre la base del espectro IR de la película fotoirradiada, que indicaba la formación de radical peroxi e intermedios de hidroperóxido.

Las reacciones fotoquímicas causan la disociación de un radical poliestirilo al crear un estado excitado electroquímico. El radical poliestirilo se convierte en radicales peroxi al reaccionar con el oxígeno. El radical peroxi sufre escisión de cadena y formación de compuestos de carbonilo.

La fotosensibilidad se ha evaluado de láminas de plástico después de diferentes tiempos de exposición (0, 5, 10 o 21 horas). Los análisis FT-IR de poliestireno irradiado con foto mostraron un aumento en los picos de absorción a $1742-1745\text{ cm}^{-1}$, lo que indica la presencia de grupos cetona carbonilo. Para el polímero de hidrocarburo, la oxidación debe preceder a la biodegradación ^[10].

2.6 Mecanismo de degradación fotooxidativa de polímeros

La degradación fotooxidativa de polímeros, que incluyen procesos como escisión de cadena, reticulación y reacciones oxidativas secundarias, y tiene lugar a través de procesos radicales, similares a las reacciones de oxidación térmica ^[11].

Cuando una molécula recibe un quantum de luz sufre una fotoactivación o excitación electrónica, que a su vez puede provocar procesos físicos y químicos. La energía adsorbida por la molécula depende de la longitud de onda de la radiación, de ese modo los fotones de

la radiación solar pueden ser suficientes para romper muchos de los enlaces que se encuentran en las moléculas de polímeros.

Se han propuesto dos mecanismos para explicar la fotooxidación de polímeros de conformidad con observaciones similares realizadas en compuestos de bajo peso molecular. Uno procede a través de la reacción directa de oxígeno singlete con el sustrato, mientras que el otro implica la producción de radicales y la posterior reacción con oxígeno ^[12].

2.6.1 Pasos de la fotooxidación

La degradación fotooxidativa incluye los siguientes pasos: Iniciación, propagación y terminación ^[13].

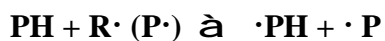
Paso de fotoiniciación: Grupos cromóforos internos y/o externos absorben la luz y producen radicales de bajo peso molecular (R· y/o radicales macro poliméricos (P·)) Como sigue;



Esta reacción puede ser iniciada por factores físicos tales como: radiación UV, calor, ionización, efectos ultrasónicos o mecánicos o por factores químicos (reacción directa con O₂ u oxígeno atómico, catálisis o singlete O₂ [O₂*]1 estado excitado). El "hidroperóxido" (POOH) es el iniciador más importante en el proceso fotooxidativo.

Paso de propagación: Este paso se puede dividir en seis pasos diferentes ^[14];

a) La reacción posterior, de radicales de bajo peso molecular (R·) y el radical polímero alquilo (P·) En un proceso de la cadena similar a la abstracción de hidrógeno de la molécula de polímero:



b) Reacciones de radicales macros de polímero con oxígeno, durante las cuales se forman radicales peroxi de polímero (POO·):



c) Abstracción de hidrógeno de la misma u otra molécula de polímero por un radical polímero alquilperoxi, con la formación de un grupo hidroperóxido.



d) Fotodecomposición de grupos hidroperóxido con la formación de radicales alquilóxido polimérico ($\text{PO}\cdot$), peroxi de polímero ($\text{POO}\cdot$) e hidroxilo ($\text{HO}\cdot$).



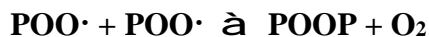
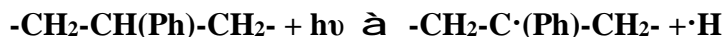
e) Abstracción de hidrógeno de la misma u otra molécula de polímero por un radical alquiloxi de polímero con la formación de grupos hidroxilo en el polímero.



f) Reacción de desproporción (proceso de escisión) de radicales alcoxi poliméricos con la formación de grupos terminales de aldehído y radicales alquilo poliméricos terminales.



Paso de terminación: Los radicales formados en la degradación de polímeros pueden terminarse mediante numerosas reacciones de combinación diferentes entre dos radicales poliméricos, en los que se forman productos inactivos:



2.6.2 Degradación fotooxidativa de poliestireno por radical

Las principales reacciones observadas son la sesión de enlace, la reticulación de la cadena y la degradación oxidativa. A pesar de estos grandes esfuerzos, el modo de fotodegradación del poliestireno sigue siendo muy controvertido. Una serie de impurezas e irregularidades en poliestireno, tales como hidroperóxidos, grupos carbonilo aromáticos, enlaces de olefina y enlaces de peróxido de cadena, pueden ser responsables de la fotoiniciación de la oxidación radical del poliestireno.

Se ha sugerido que el paso más importante en la fotólisis de poliestireno en ausencia de oxígeno es la escisión de un enlace C - H. Los espectros de resonancia electrónica de espín (ESR) obtenidos durante la irradiación UV de poliestireno (PS) se interpretaron como surgen de los radicales formados en la reacción. Los radicales de hidrógeno son muy móviles; pueden difundir fuera de la matriz de polímero y luego recombinarse entre sí para dar hidrógeno molecular.

Irradiación de poliestireno por UV y la luz visible con longitud de onda ($\lambda < 400$) nm., conduce a la formación de radicales cuya naturaleza depende de la composición espectral de la luz y las condiciones de irradiación

Las teorías generalmente aceptadas de oxidación de polímeros se basan en el proceso radical para la oxidación térmica de hidrocarburos. Este proceso involucra la formación de grupos peroxi y procede a través de los siguientes pasos fundamentales: iniciación, propagación, ramificación de cadena radical y terminación. El proceso general para la fotodegradación de PS se muestra en la Figura 2.2 [14].

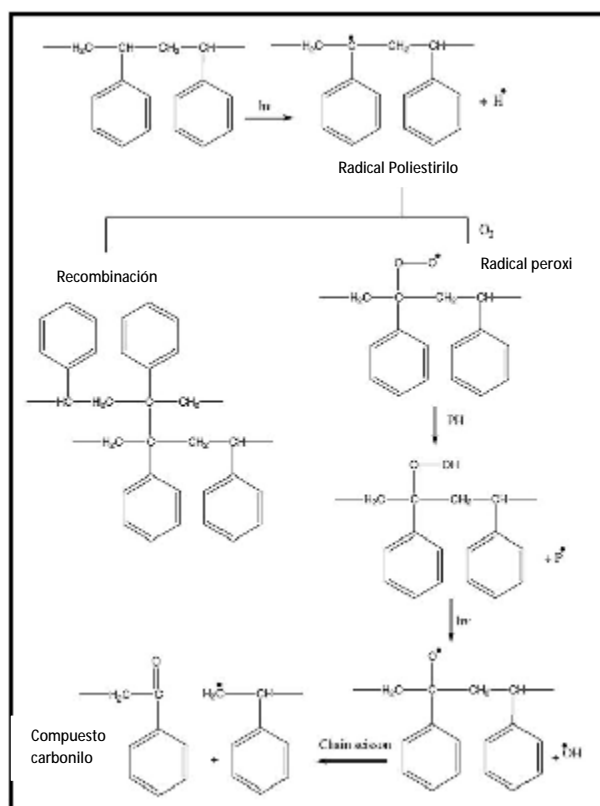


Figura 2.2 Mecanismo general de fotodegradación de PS [14]

2.7 Envejecimiento acelerado

El uso del envejecimiento acelerado es necesario para proporcionar una guía, en la selección de materiales y evaluar con certeza la degradación de nuevos materiales, así como determinar su tiempo de vida útil.

En el envejecimiento acelerado uno o varios procesos son requeridos, para acelerar un mecanismo específico o relativo a una condición de envejecimiento normal o base; de este modo da por resultado que el material tenga el mismo envejecimiento en el estado final, como el material envejecido en tiempo real, pero en menos tiempo. ^[16]

Las pruebas de materiales son procesos costosos que muchas veces incluyen muchas disciplinas y una amplia variedad de equipo de laboratorio. Es reconocido que, a largo plazo, las pruebas a tiempo real son requeridas para evaluar completamente la durabilidad de los materiales; el envejecimiento acelerado puede disminuir los costos y tiempo involucrado, reduciendo significativamente el campo de candidatos aceptables de materiales que irían a largo plazo a pruebas de calidad.

Los métodos empíricos en el envejecimiento acelerado tienen el interés por aplicaciones y medio ambiente específicos, pero la necesidad por predecir el comportamiento en varias condiciones de servicio requerirá el desarrollo de métodos empíricos acoplados con métodos analíticos.

Dado que las propiedades en un material polimérico son determinadas por las características a nivel molecular y microscópico; entonces se debe entender la relación entre la estructura molecular y morfológica del material. En el envejecimiento, uno o más factores del medio que los rodeo actúan en el material polimérico; y los efectos de estos factores son trasladados a nivel molecular, donde algunos cambios ocurren en la cadena o red del polímero, por la vía de algún mecanismo.

Metodologías para pruebas a tiempo real de un material sobre la vida útil en aplicaciones típicas, han sido especificadas en varios estándares, tal como la ASTM (ASTM G-151, G-154) ^{[17][18]}. Estos estándares proporcionan una guía en la selección de métodos para evaluar la degradación, debido a una variedad de factores; además estos métodos de prueba estándar, forman un punto de arranque para el desarrollo de nuevos métodos de prueba acelerado.

2.7.1 Procedimiento general

Al principio de un programa de envejecimiento acelerado, se debe poner atención en la determinación de mecanismos críticos. La clave a esta tarea es determinar el comportamiento del material, después de exposiciones sistemáticas a uno o más factores de su medio ambiente. El comportamiento del material es definido por unos indicadores que miden una propiedad específica. Los indicadores serán diferentes dependiendo del mecanismo de interés.

A continuación, se sugiere un procedimiento:

- a) Identificar el material por tipo (termoplástico, termofijo).
- b) Identificar el mecanismo a evaluar.
- c) Elegir un factor del medio ambiente para el envejecimiento.
- d) Dirigir el experimento de envejecimiento dentro de los límites del factor elegido.
- e) Llevar a cabo pruebas de envejecimiento con indicadores sensitivos a los cambios en el comportamiento del material y comparar los resultados con valores no envejecidos.

Este procedimiento es repetido para todos los mecanismos de degradación de interés para ese material. No se deben introducir extraños mecanismo de degradación, ni debe omitirse algún mecanismo de degradación conocido.

3. Metodología

A continuación, se indicarán los materiales empleados durante la disolución e incorporación de los grupos orgánicos, la metodología para tal incorporación, así como para la formación de las películas por el método de moldeo por compresión, las técnicas que se utilizarán para la evaluación de las mismas.

Materiales

- Poliestireno P-340H de la empresa Styropek
- Acetona al 99 % marca Fermont
- Benzofenona 99% marca Sigma – Aldrich
- Antraquinona 97% marca Sigma - Aldrich
- Ácido Cítrico monohidratado 99.9% marca Sigma – Aldrich
- Óxido de Titanio marca Sigma 99% – Aldrich

3.1 Incorporación de fotoactivadores al PS

La disolución de las perlas de poliestireno sin grupos orgánicos se hizo usando acetona como el disolvente en una solución de 5 ml por gramo de PS. Para que la disolución no tome demasiado tiempo, se pondrá a calentamiento en una parrilla a 40°C con agitación manual cada 30 min hasta formar una pastilla con la menor presencia de burbujas para la posterior evaporación del solvente en un periodo de entre 24 – 48 horas.

Para la incorporación de los grupos orgánicos, se tomarán las mismas condiciones; en una solución de 5 ml de acetona disolver primeramente los aditivos fotoactivos (BPh, AQ y AC) con 1%, 3% y 5% peso con agitación manual para posteriormente terminar de agregar 1 gramo de poliestireno; mismas condiciones de calentamiento y agitación hasta la formación de las pastillas.

Para el caso del TiO₂ se usaron 0.5%, 1% y 1.5% peso en una solución de 5 ml de acetona junto con 1 gramo de PS cambiando la parrilla de calentamiento por un baño de ultrasonidos, se sónico por 2 horas para lograr una mejor dispersión y posterior evaporación para la formación de la pastilla.

3.2 Elaboración de películas mediante moldeo

Las películas de PS se formaron mediante el método de moldeo por compresión, haciendo uso de una prensa de calentamiento. Se coloca la pastilla previamente seca sobre las placas de calentamiento de la prensa Carver modelo 3889 4DI 0A0, a una temperatura de 160°F y una presión máxima de 1500 PSI por intervalos; primeramente, haciendo uso de una presión inicial de 500 PSI por 15 min, seguido elevando la presión a 1000 PSI por un tiempo de 10 min y finalizando en 1500 PSI por 5 min. Se retiró después para dejar enfriar y su posterior almacenamiento en un desecador para su exposición a radiación ultravioleta. El espesor que se obtuvo de las películas fue de entre 100 μm – 150 μm .

3.3 Pruebas preliminares de radiación UV mediante lámpara de mano

Se realizaron pruebas preliminares en una lámpara de mano marca UVP modelo UVL-56 para tener un mayor conocimiento en los tiempos y ciclos que se usarían en el equipo QUV y monitorear la fotodegradación de las películas con los diferentes fotoactivadores.

Se recortaron muestras de 2 x 2 cm de cada película respectivamente y se colocaron en una caja para su aislado de la luz visible; se tomó como referencia la concentración de 3% peso de BPh, AQ, AC y TiO_2 . También se prepararon películas de PS dejando constante al AC agregando BPh, AQ y TiO_2 en una concentración de 5% peso.

Los tiempos de exposición a la lámpara fueron: 2, 4, 6, 10, 12 y 24 h, para tener un mejor seguimiento de los grupos orgánicos que se forman durante la fotodegradación y que fueron monitoreados posteriormente, mediante la espectroscopia infrarroja.

3.4 Pruebas de radiación UV mediante equipo QUV

Una vez que se determinaron las condiciones de fotodegradación con la lámpara de mano se realizaron pruebas en una cámara de envejecimiento. Para realizar las pruebas de fotodegradación de las películas obtenidas se usó una cámara de envejecimiento acelerado QUV serie 88 en colaboración con la Universidad Politécnica de Altamira (UPALT). La capacidad del equipo para muestras es de 48 si son de 75 x 150 mm o 32 muestras de 100 x 150 mm o 24 muestras de 150 x 150 mm dependiendo del tamaño de la muestra. Se usaron los sostenedores de 75 x 150 mm que es el que viene con el equipo de fábrica como se muestra en la figura 3.1.

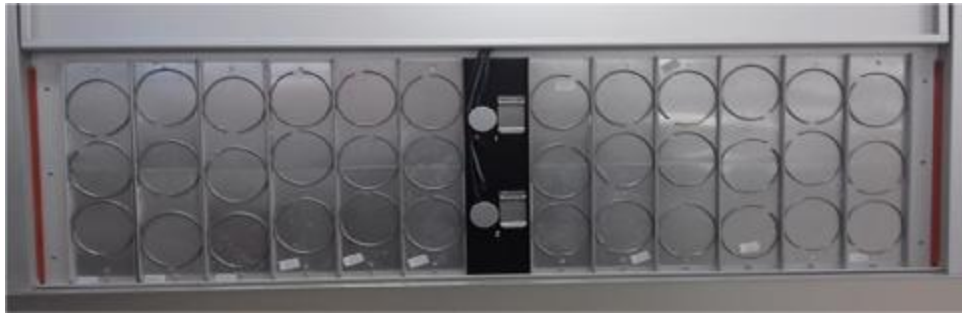


Figura 3.1 Porta muestras del equipo de intemperismo acelerado QUV

Para las pruebas de fotodegradación, el equipo tiene preprogramadas varios ciclos basadas en la norma ASTM G154 ^[18], con la opción de programar ciclos por el usuario. El equipo QUV que se tiene a disposición maneja diferente tipo de lámparas y por consecuente, diferentes intensidades de radiación cuando se programa por el usuario; mostradas a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Diferente tipo de lámparas e intensidades

Tipo de lampara	Típico	Máximo
UVA-340	0.83 W/m ² @ 340 nm	1.55 W/m ² @ 340 nm
UVA-351	0.76 W/m ² @ 340 nm	1.55 W/m ² @ 340 nm
UVB-313	0.71 W/m ² @ 310 nm	1.23 W/m ² @ 310 nm
QFS-40	0.48 W/m ² @ 310 nm	0.86 W/m ² @ 310 nm
Blanco frio	0.60 x 10 ⁴ lux	2.00 x 10 ⁴ lux

Las pruebas de fotodegradación se hicieron mediante la norma ASTM D – 5208 ^[19] “Ciclo C”, debido a que no se utilizó la condensación y solo fue mediante la radiación UV hacia las muestras, mostrada en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Ciclo C: ASTM D5208

ASTM D – 5208 “Ciclo C”				
Tipo de Lámpara: UVA-340				
Paso	Función	Radiación	Temperatura	Tiempo
1	UV	0.78 W/m ²	50 °C	24:00
2	Paso final – Ir a paso 1			

3.5 Técnicas de caracterización

Con la finalidad de evaluar los cambios en los materiales y las propiedades que esto tienen, se realizaron caracterizaciones que se detallan a continuación.

3.5.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para la identificación de los grupos funcionales presentes en las películas de PS irradiadas a luz ultravioleta, y los cambios que se pudieran presentar, se utilizó un equipo de FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer. Se utilizó un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con punta de diamante en un rango de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} y 12 barridos.

3.5.2 Espectroscopia UV-Vis

Para el seguimiento de la Fotodegradación de las películas se utilizó un espectrofotómetro Agilent UV-Vis modelo Cary 60 con celdas de cuarzo barriendo longitudes de 800 nm hasta los 200 nm . Se pesaron 10 mg de muestra para disolver en 2 ml de diclorometano.

3.5.3 Microscopio Óptica de imagen

Se utilizó un Microscopio Óptico de imagen modelo Axio Lab.A1 marca Carl Zeiss con el software Motic Images Plus 3.0 para un monitoreo morfológico y lograr encontrar muestras de agrietamientos o alguna degradación parcial de las películas sin y con exposición de luz ultravioleta. Se colocaron en el portamuestra y con aumentos de 5X, 10X, 43X y 64X se tomaron las fotografías de todas las películas.

3.5.4 Análisis Térmico simultaneo (SDT)

El análisis térmico de las muestras se llevó a cabo en un equipo modelo SDT Q600 marca TA Instruments utilizando un flujo de aire. El rango de temperatura utilizado fue de 30 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se introdujeron aproximadamente 15 mg de muestra dentro del recipiente de alúmina con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un flujo de aire de $100\text{ mL}/\text{min}$.

4. Resultados y Discusiones

4.1 Elaboración de películas con incorporación de fotoactivadores

Para la medición del espesor de las películas obtenidas mediante el moldeo por compresión fue utilizado un micrómetro modelo MDC-1" SXF marca Mitutoyo y obteniendo espesores entre $100\ \mu\text{m}$ – $150\ \mu\text{m}$.

4.1.1 Microscopio Óptico

Para el monitoreo de la morfología de las películas expuestas a diferentes tiempos se optó por el uso del microscopio óptico y poder encontrar señales de degradación al material. La figura 4.1 muestra las fotografías tomadas al PS en estado puro a 53, 101 y 153 h de exposición en la cámara QUV. Se observa que no se percibe grandes cambios sobre la superficie de las películas a excepción de unas minúsculas grietas que se forman.

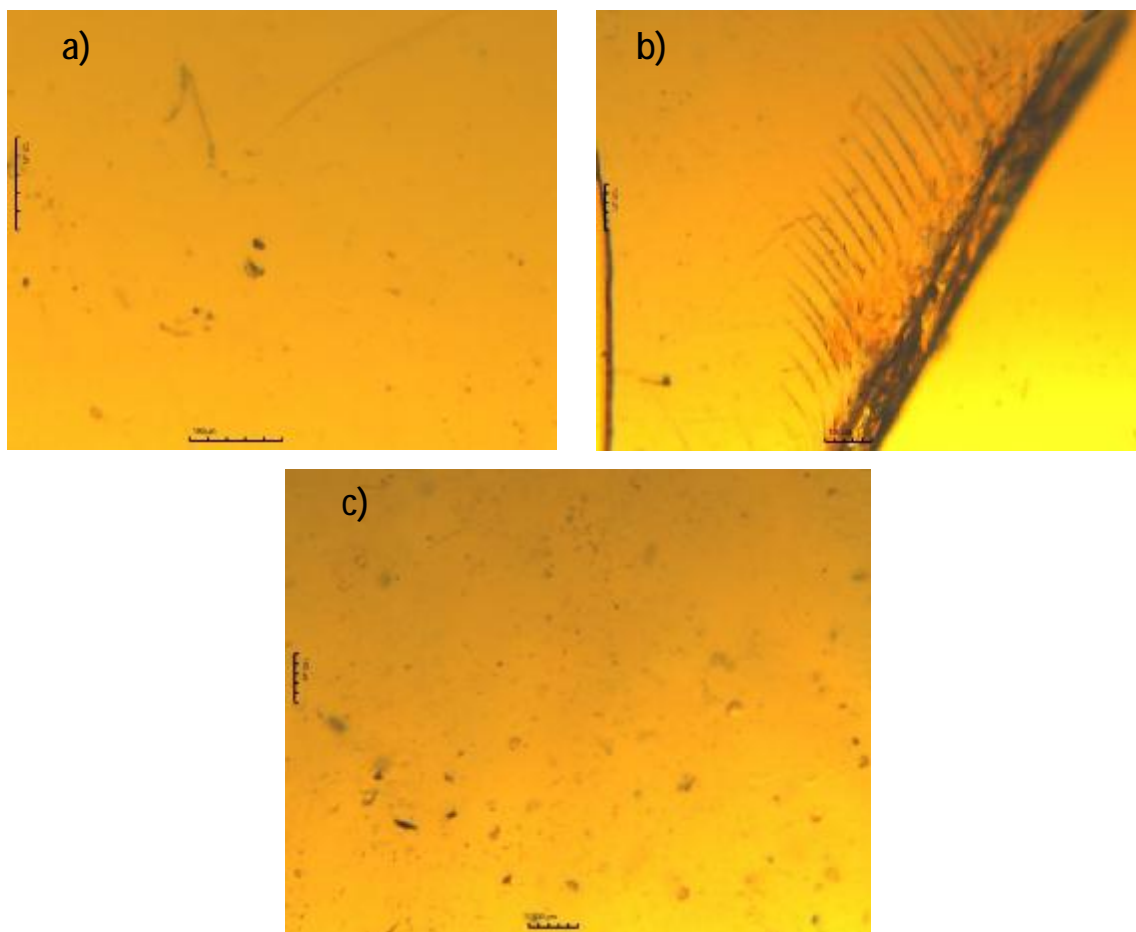


Figura 4.1 Fotografías de PS a tiempo de radiación de exposición a) 53h, b) 101h y c) 153h

Las películas que contenían BPh al 1%, 3% y 5% y después de la radiación no mostraron grandes cambios morfológicos. En la figura 4.2a, 4.2b y 4.2c se aprecian solo unas cuantas grietas y pequeñas zonas donde se formaban huecos. Las películas que contenían 1% fueron las que después de las 153 horas mostraron mayor número de agrietamientos.

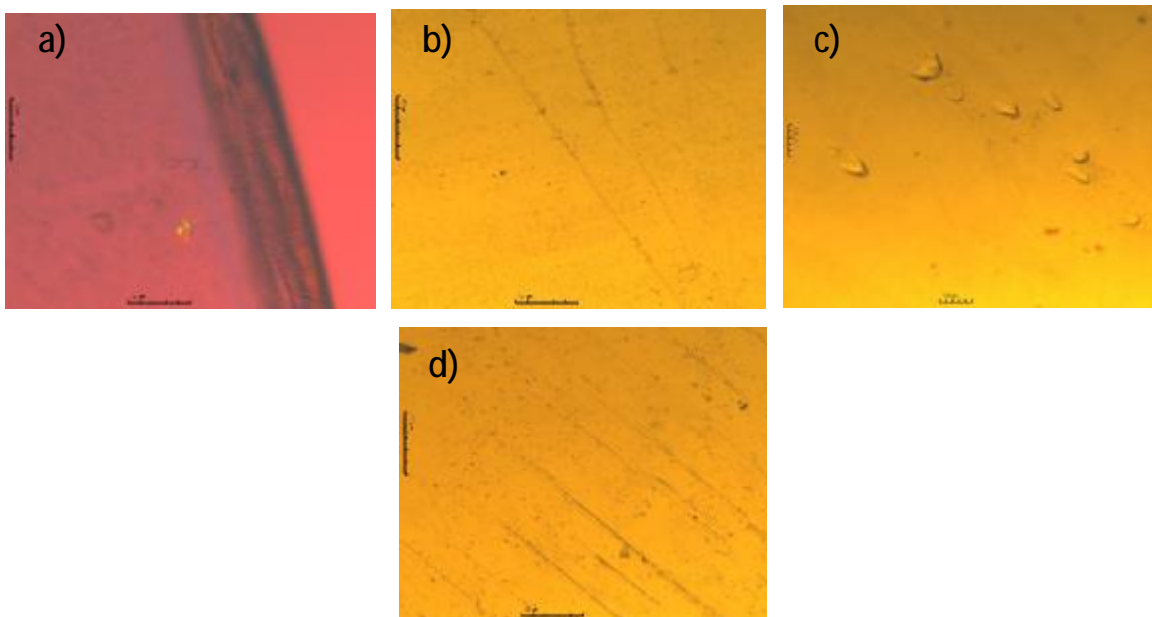


Figura 4.2A Fotografías de películas PS/BPh 1% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

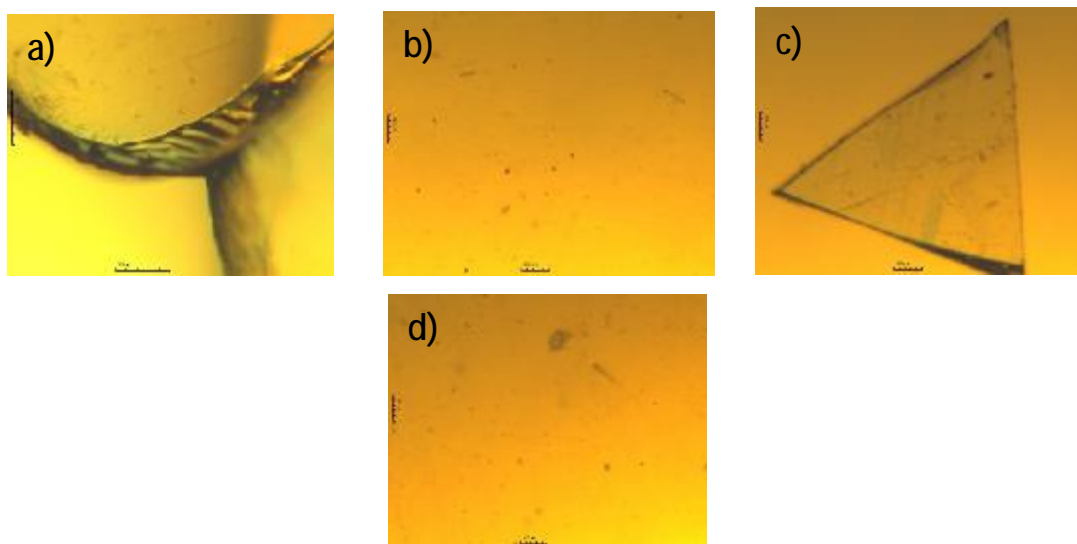


Figura 4.2B Fotografías de películas PS/BPh 3% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

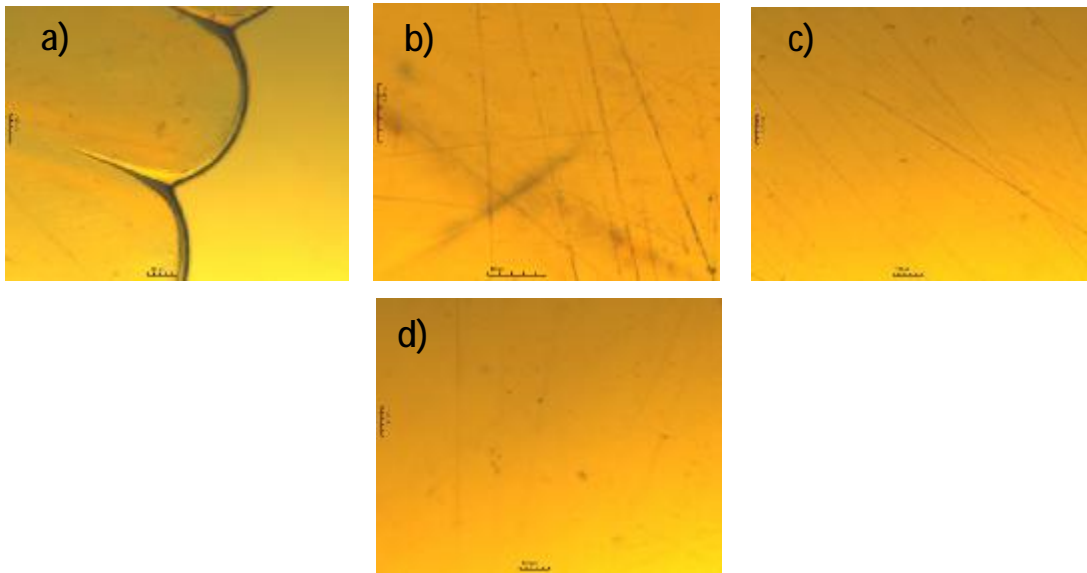


Figura 4.2C Fotografías de películas PS/BPh 5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

Cuando se procedió a la captura de las fotografías de PS y AQ, las películas mostraban grandes zonas de cristales del material como se observa en la figura 4.3a, 4.3b y 4.3c y se confunden con los posibles cambios morfológicos de la película, conforme se iba aumentando la concentración la cantidad de cristales observados era mayor.

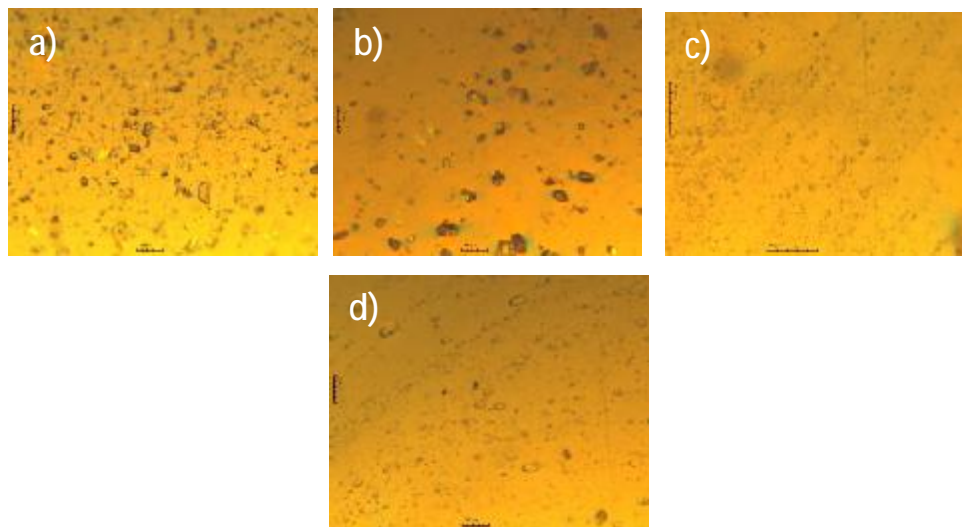


Figura 4.3A Fotografías de películas PS/AQ 1% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

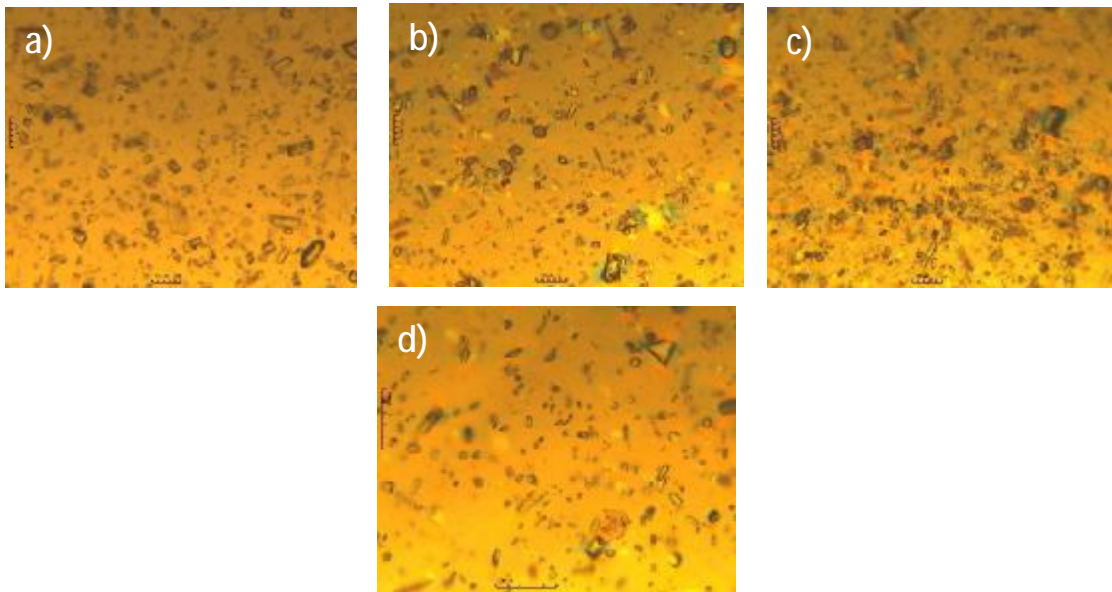


Figura 4.3B Fotografías de películas PS/AQ 3% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

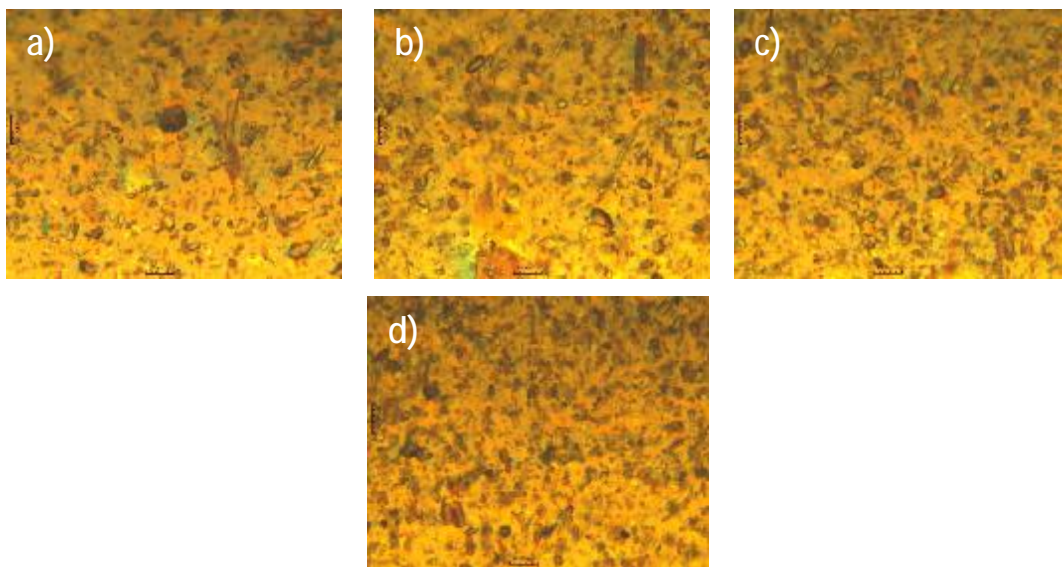


Figura 4.3C Fotografías de películas de PS/AQ 5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

Las fotografías a las películas de PS cuando contenían AC mostraron conforme pasaba el tiempo que iban teniendo cambios morfológicos en la superficie; desde pequeñas líneas de pérdida de material hasta pequeños huecos y esto se apreciaba desde las películas que no tenían ningún tiempo de irradiación como se aprecia a ver en la figura 4.4a, 4.4b y 4.4c. La

coloración verdosa que se muestra en algunas películas es indicativa a que dentro del material el PS esta interactuando con el fotoactivador.

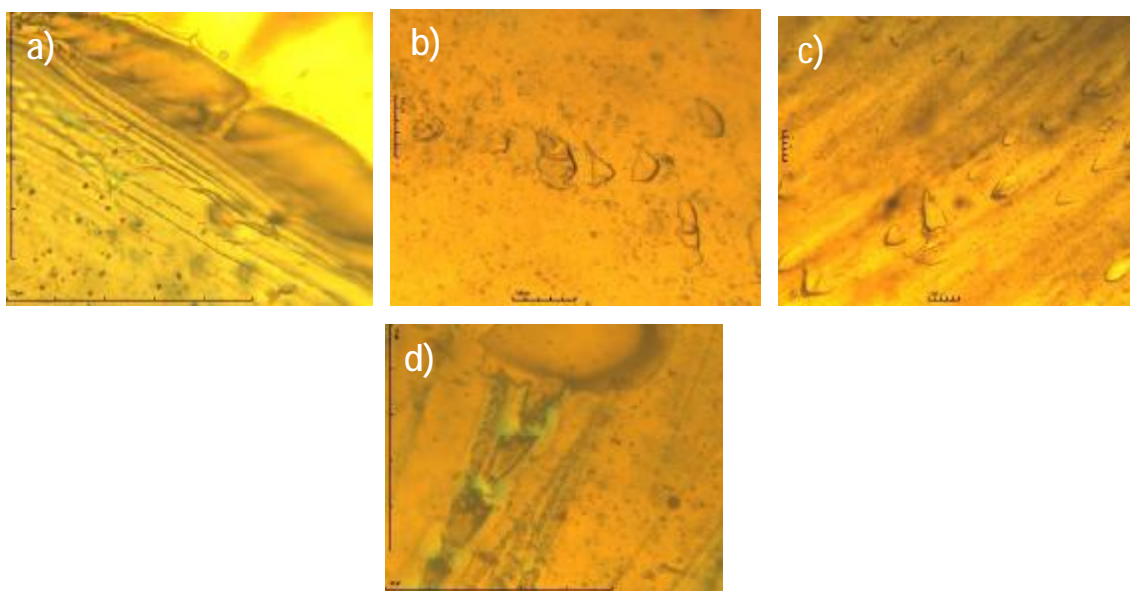


Figura 4.4A Fotografías de películas de PS/AC 1% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

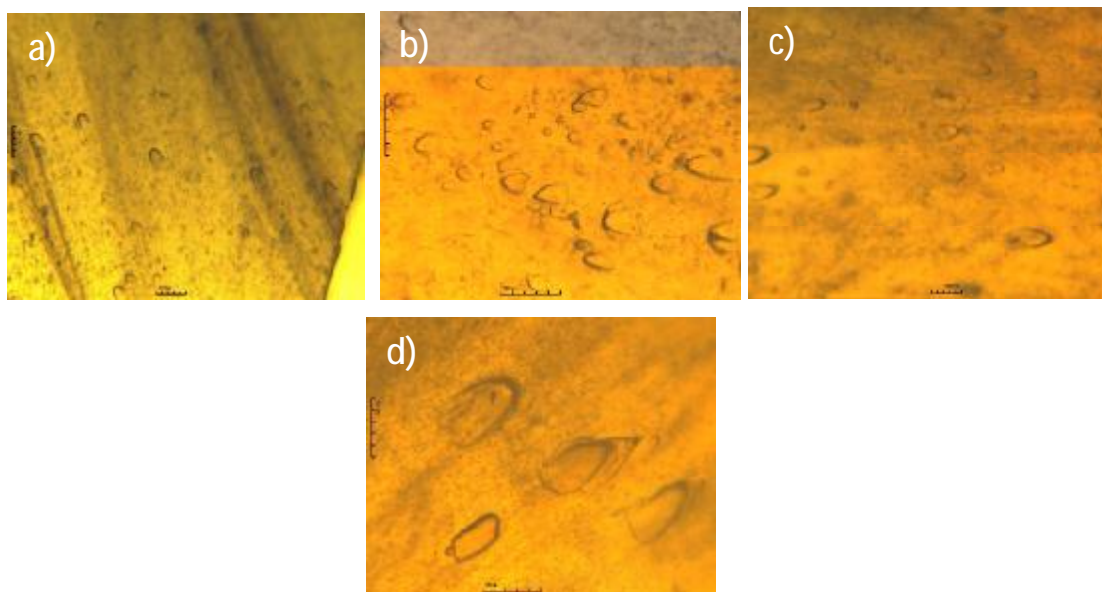


Figura 4.4B Fotografías de películas de PS/AC 3% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

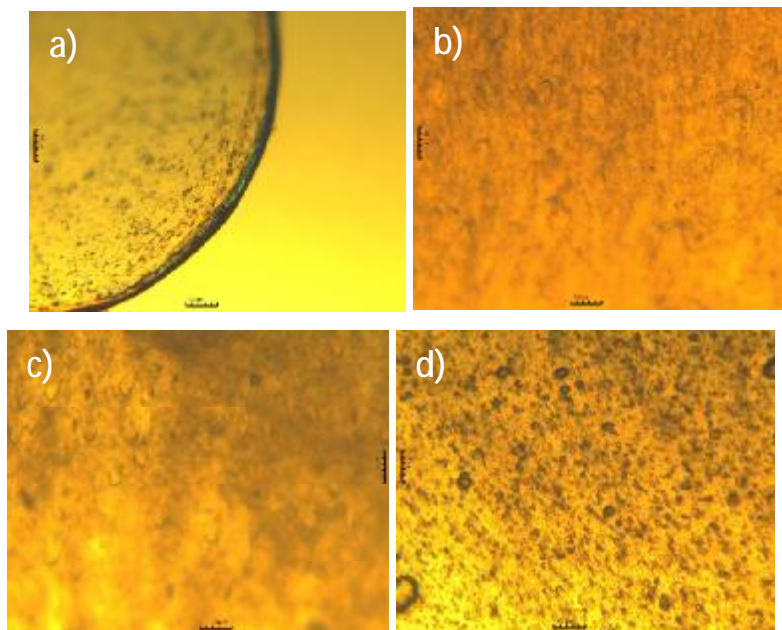


Figura 4.4C Fotografías de películas de PS/AC 5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y 153h

Las películas de PS/Titanio no mostraron gran cambio morfológico en su superficie, incluso el haz de luz del microscopio no pasaba en su totalidad complicando la búsqueda de alguna referencia de degradación. La figura 4.5a, 4.5b y 4.5c muestra estas capturas donde en algunas se logran ver puntos negros u opacos y grandes líneas pudiendo atribuir al TiO_2 que se encuentra en la película.

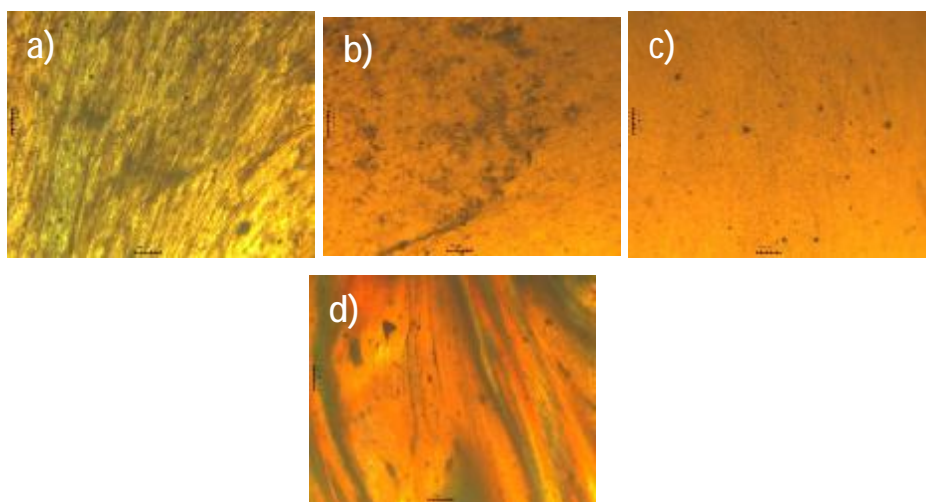


Figura 4.5A Fotografías de películas PS/Titanio 0.5% a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

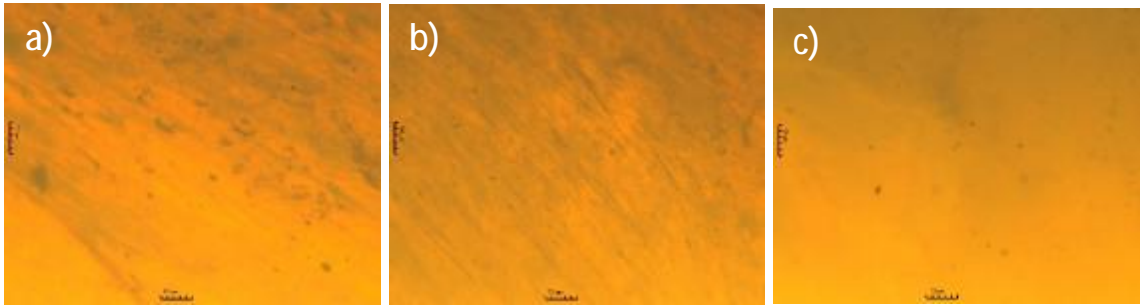


Figura 4.5B Fotografías de películas PS/Titanio 1% a tiempos de exposición a) 53h, b) 101h y c)153h

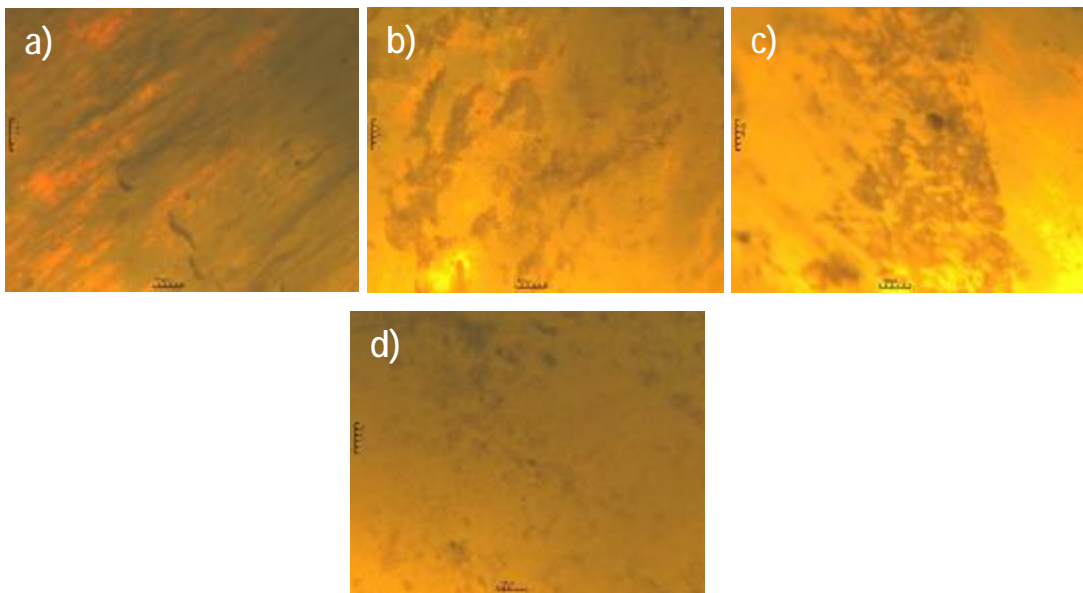


Figura 4.5C Fotografías de películas de PS/Titanio a tiempos de exposición a) 0h, b) 53h, c) 101h y d) 153h

4.2 Degradación de PS por radiación UV de lámpara de mano

Las muestras expuestas a la irradiación ultravioleta mediante la lámpara de mano en los tiempos de exposición de 2, 4, 6, 10, 12 y 26 horas para las películas con los diversos fotoactivadores con la diferencia de que a las películas de PS puro se dejaron a más tiempo de radiación con tiempos de 48, 72 y 96 horas, a nivel físico y morfológico no mostraron grandes cambios a como se reporta en la literatura. Esto se debe a la intensidad con la que la

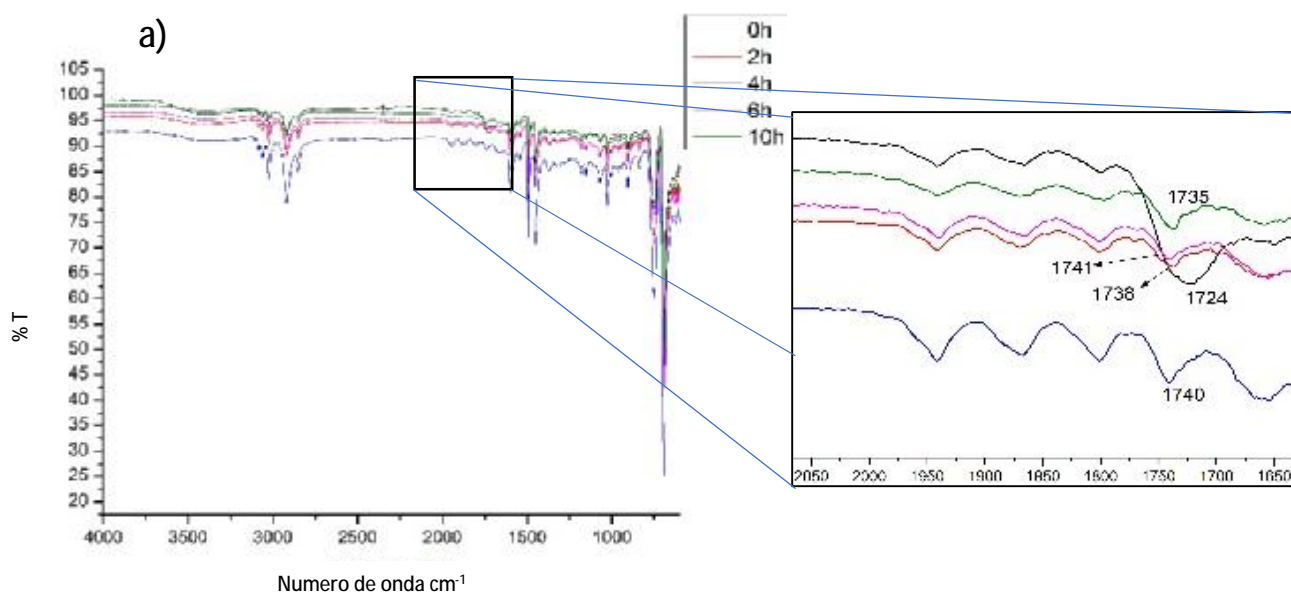
lámpara este trabajando y la longitud de onda. La lámpara era una Blak-Ray con una longitud de onda a 365 nm de 115V y 0.16 Amps.

El cambio de la coloración de las películas empezó a aparecer cuando estas llevaban las 12 horas de irradiación y no tan fácilmente perceptible.

4.2.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Se han reportado en muchos estudios que a las pocas horas de radiación UV sobre las películas y mediante el monitoreo de los cambios vibracionales IR del carbonilo a 1750 cm^{-1} se observa una degradación sobre las películas que se están estudiando. Otras investigaciones toman de referencia los cambios vibracionales de los grupos CH_2 y OH que se da por la reacción entre el aire con el oxígeno formando macroperoxiradicales que dan a los hidroperóxidos. Después de su disociación en alcoxi y radicales hidroxilo se forman los grupos $\text{C}=\text{O}$ y OH en la cadena polimérica.

Dentro de los resultados que se muestran en la figura 4.6, las películas irradiadas del PS puro no mostraron una gran formación del grupo carbonilo debido a los tiempos de exposición tan cortos que tuvieron las películas.



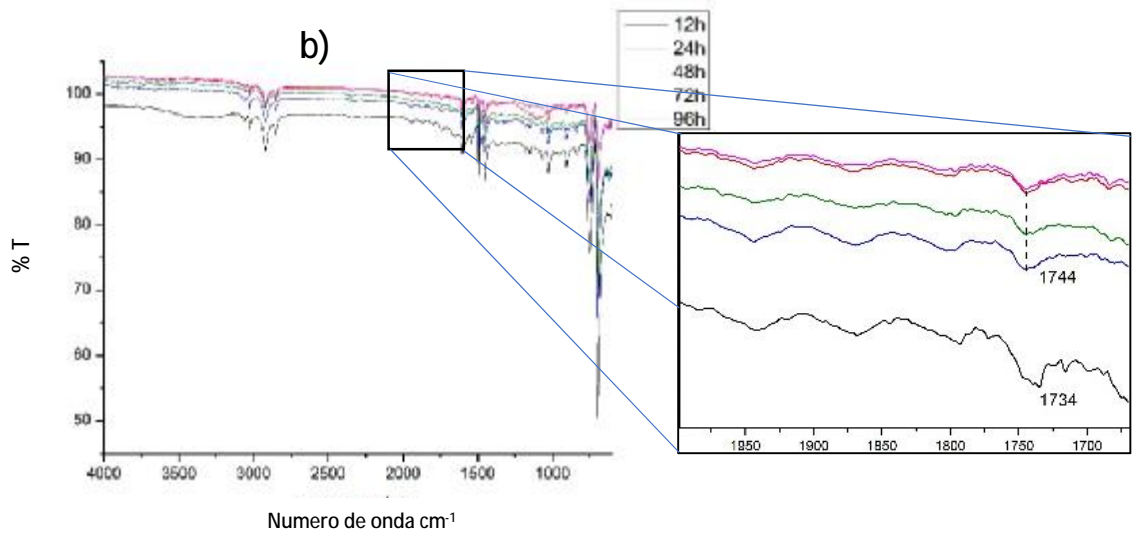


Figura 4.6 Espectro IR de películas PS puro a diferentes tiempos de exposición a lámpara de mano

La figura 4.7 muestra los espectros IR de las películas de PS/AQ y la banda de carbonilo de 1723 cm⁻¹ pasa a 1740 cm⁻¹ y solo se ve que aumentó después 10 horas de exposición sobre los demás tiempos atribuyendo este efecto al punto de referencia donde se tomó la caracterización en la película.

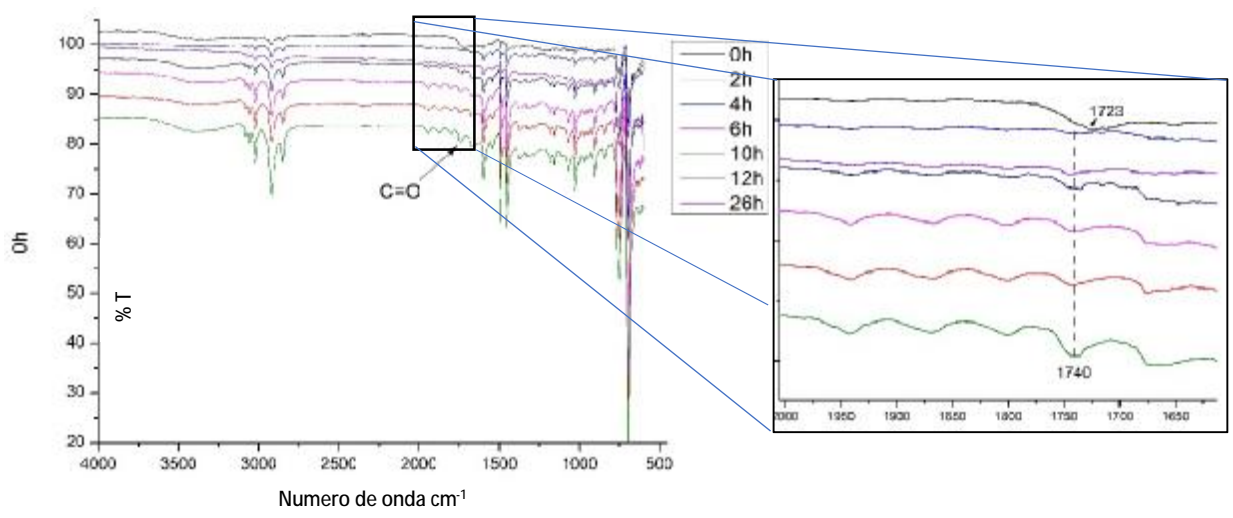


Figura 4.7 Espectro IR de películas PS/AQ a diferentes tiempos de exposición

Para las muestras de PS/BPh se tiene que el grupo de carbonilo aparece aproximadamente a 1735 cm⁻¹ observándose que las películas a más tiempos de exposición no se apreciaba bien las señales y haciendo referencia nuevamente a la parte de la muestra donde se tomó el

análisis y también a que después de 10 horas apenas se tornaban amarillentas las muestras, este espectro se muestra en la figura 4.8.

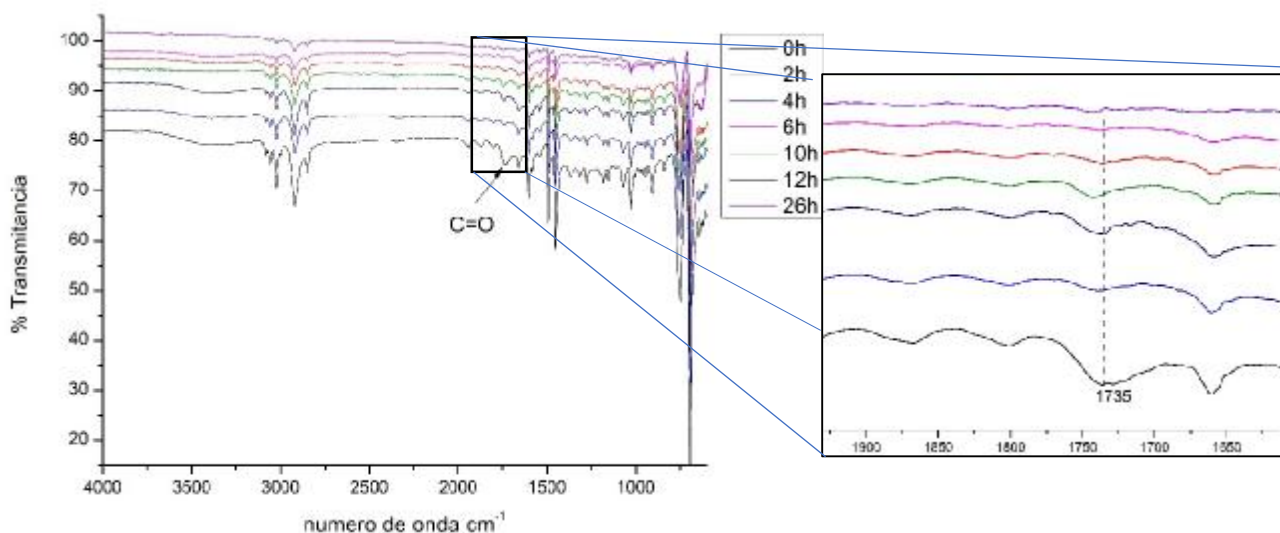


Figura 4.8 Espectro IR de películas PS/BPh a diferentes tiempos de exposición

Las películas de PS/AC al igual que las demás películas no muestran gran cambio en sus grupos funcionales poniendo énfasis en la del carbonilo a aproximadamente 1729 cm^{-1} teniendo el corrimiento hasta 1740 cm^{-1} . La figura 4.9 muestra los espectros de las películas de PS/AC.

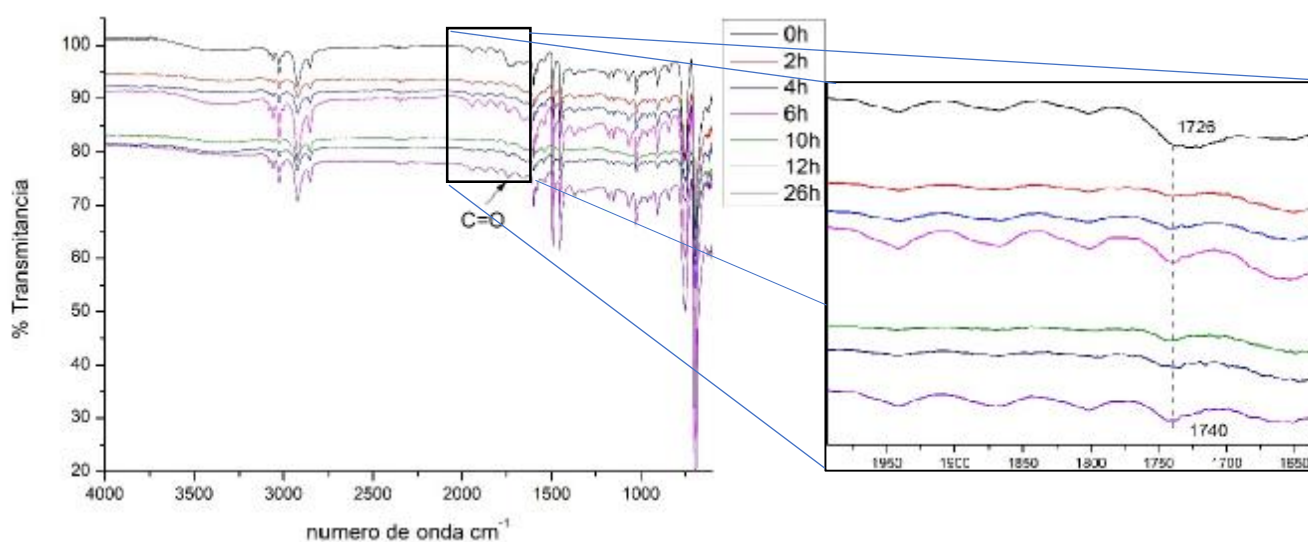


Figura 4.9 Espectro IR de películas PS/AC a diferentes tiempos de exposición

Las películas de PS/Titanio que muestran su espectro en la figura 4.10, el cambio que mejor se aprecia es a las 10 horas de exposición ya que se logra apreciar como aumenta el grupo de carbonilo que se encuentra en las demás películas entre $1740 - 1731 \text{ cm}^{-1}$.

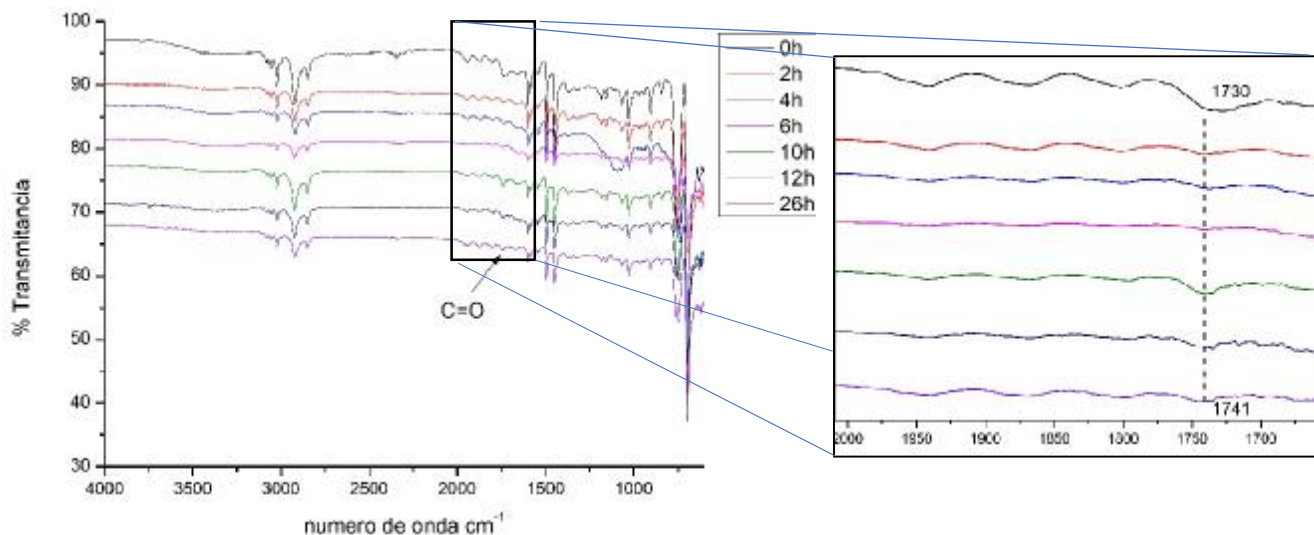


Figura 4.10 Espectro IR de películas PS/Titanio a diferentes tiempos de exposición

4.3 Degradación de PS por intemperismo acelerado (QUV)

Las muestras que fueron llevadas al equipo de intemperismo acelerado en la universidad UPALT mostraron un color amarillento en la totalidad de las películas que contenían algún compuesto fotoactivo después de la radiación como se aprecia en la figura 4.11. Las películas de PS y PS/TiO₂ después del tiempo total de exposición eran cuando comenzaban a tornarse amarillentas y no era tan perceptible a la vista como las películas de PS/BPh y PS/AQ que eran de un color amarillo-naranja bastante notorio. Las películas de PS/AC se tornaron de un color blanco a uno opaco. Estos cambios de coloración indican la oxidación del material fotoactivo dando origen a la formación de los radicales necesarios para la fragmentación del PS.

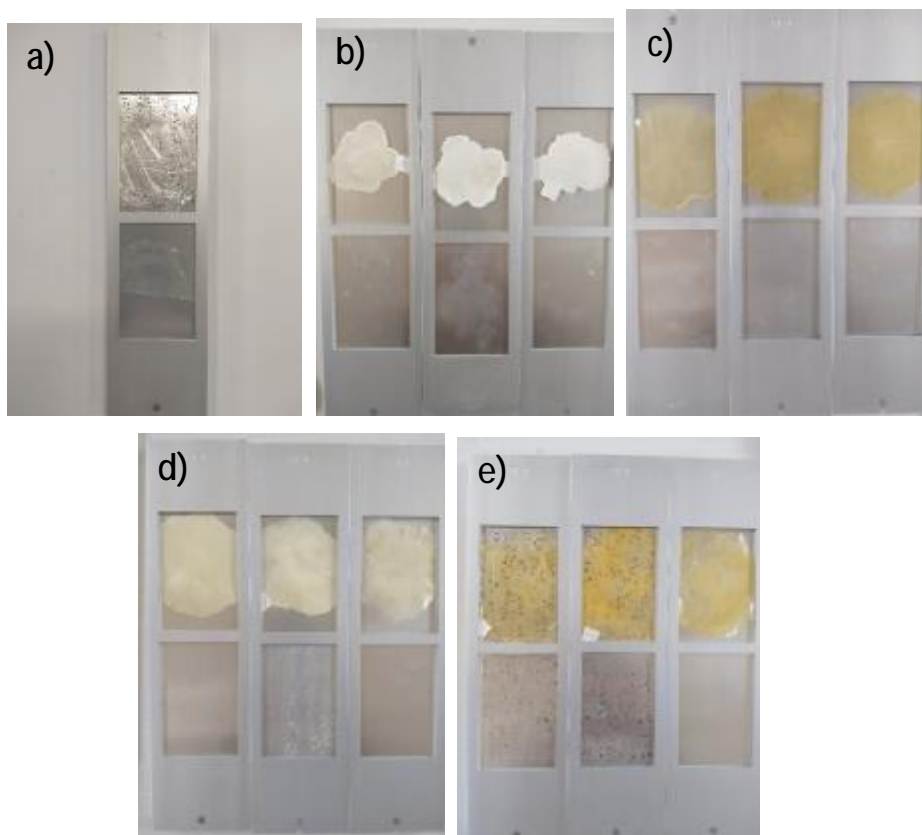


Figura 4.11 Fotografías de películas expuestas a radiación UV en equipo de intemperismo acelerado a) PS 101h, b) PS/TiO₂ 153h, c) PS/BPh 153h d) PS/AC 153h y e) PS/AQ 153h

Como dato adicional, la mayoría de las películas se volvieron quebradizas, inclusive al momento de sacar las muestras del equipo para su resguardo se rompían y era difícil su manipulación. El espesor de las películas estaba entre 100 – 150 μm .

4.3.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Se pondrá énfasis en el monitoreo de los cambios vibracionales del grupo carbonilo aproximadamente a los 1750 cm^{-1} ya que las muestras no presentan en todas las películas los grupos OH que en diversas investigaciones han sido encontrados.

Los espectros IR de las películas PS puro cuando se fueron a analizar, no se lograban apreciar bien y esto es debido a un problema técnico que tenía el ATR haciendo muy difícil

su interpretación y tener un seguimiento del grupo vibracional carbonilo, como se aprecia en la figura 4.12. Aun así, se logra ver que al paso de las horas de exposición no hay cambios significativos en todo el espectro IR.

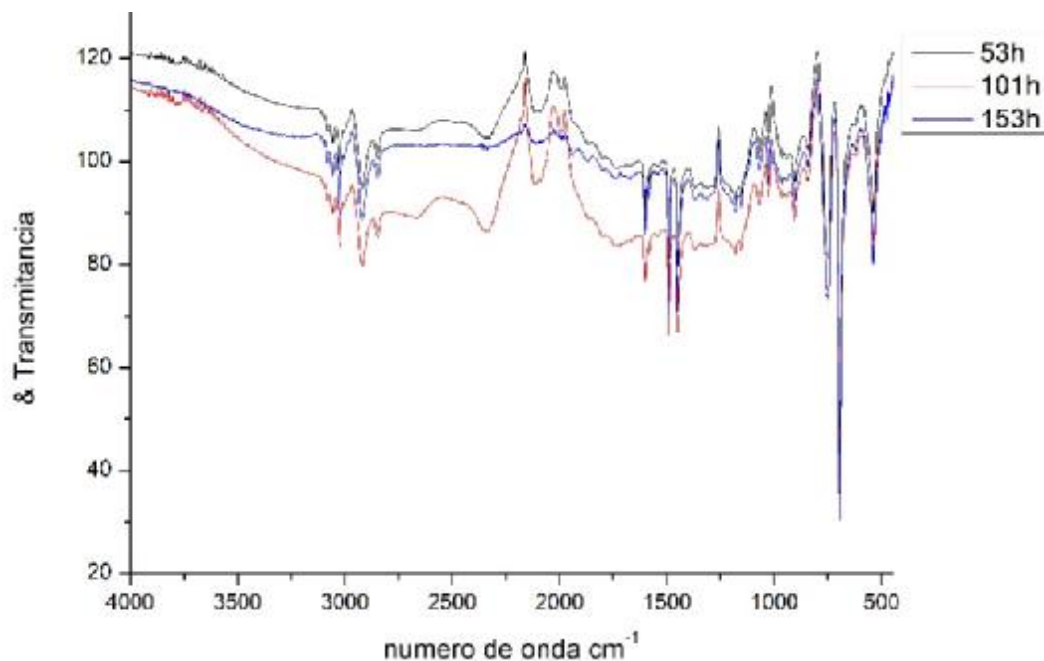


Figura 4.12 Espectro IR de películas PS puro a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Los resultados obtenidos de las películas de PS/AQ 1% mostraron que las señales vibracionales del grupo carbonilo cuando no se es expuesta a luz ultravioleta aparece a 1734 cm^{-1} y conforme pasa el tiempo la banda se va recorriendo a longitudes mayores aproximadamente entre $1741 - 1736\text{ cm}^{-1}$. En la imagen 4.13 se puede apreciar dichos espectros con el inconveniente del espectro de la película cuando lleva expuesta 53 horas que no salió del todo bien.

Otro dato a tener en cuenta es que después de las 101 horas de exposición se empezaban a lograr ver los cambios vibracionales de los grupos hidroxilo aproximadamente un estiramiento de $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$. Cuando se llegó a las 153 horas de exposición, el estiramiento del hidroxilo se aprecia mejor dejando en incógnita si a mayores tiempos de exposición dicho estiramiento crece en intensidad. En literatura, Kaczmarek y col. ^[4]

mencionan los rangos de $3600 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ a la presencia de hidroperóxidos, que son los que ayudan a la formación de los radicales dentro de la cadena de PS.

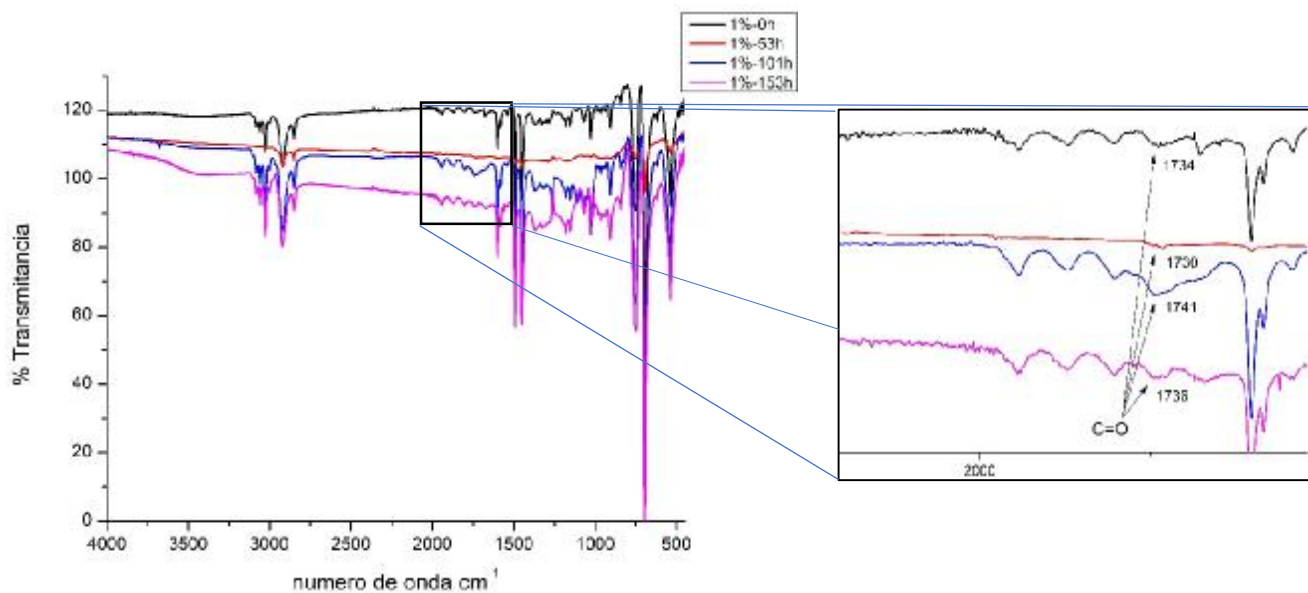


Figura 4.13 Espectro IR de películas PS/AQ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Los espectros de las películas PS/AQ 3% se muestran en la figura 4.14; cuando no fue expuesta a radiación ultravioleta, el espectro no logra mostrar los picos tomando como aproximado que el grupo carbonilo sale a 1737 cm^{-1} , en las demás muestras el grupo carbonilo se recorre hasta los 1742 cm^{-1} no habiendo grandes diferencias con las anteriores películas cuando se tenía una concentración de 1% de aditivo.

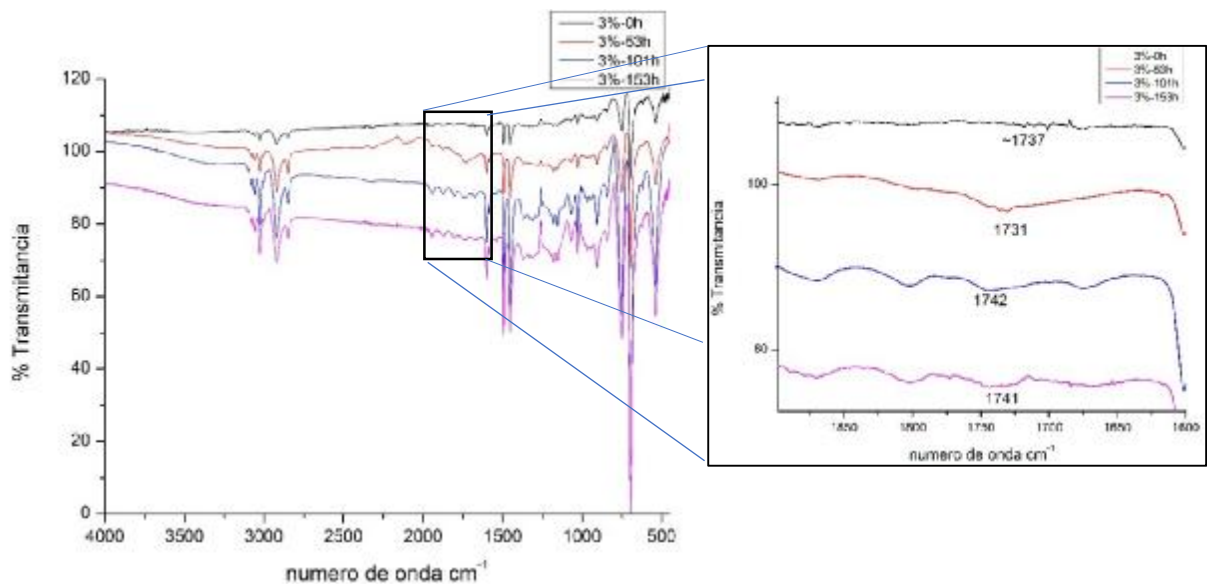


Figura 4.14 Espectro IR de películas PS/AQ 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Se aprecia como en la figura 4.15, los espectros IR de las películas cuando contenían 5% de Antraquinona se confunden las señales de los grupos carbonilos en la mayoría de estos y como se mencionaba en los resultados previos, tiene que ver con las señales de interferencia del aditamento ATR cuando se llevaron a cabo las caracterizaciones de las películas. Para la película a las 153 horas de exposición aprecia la señal a 1743 cm^{-1} .

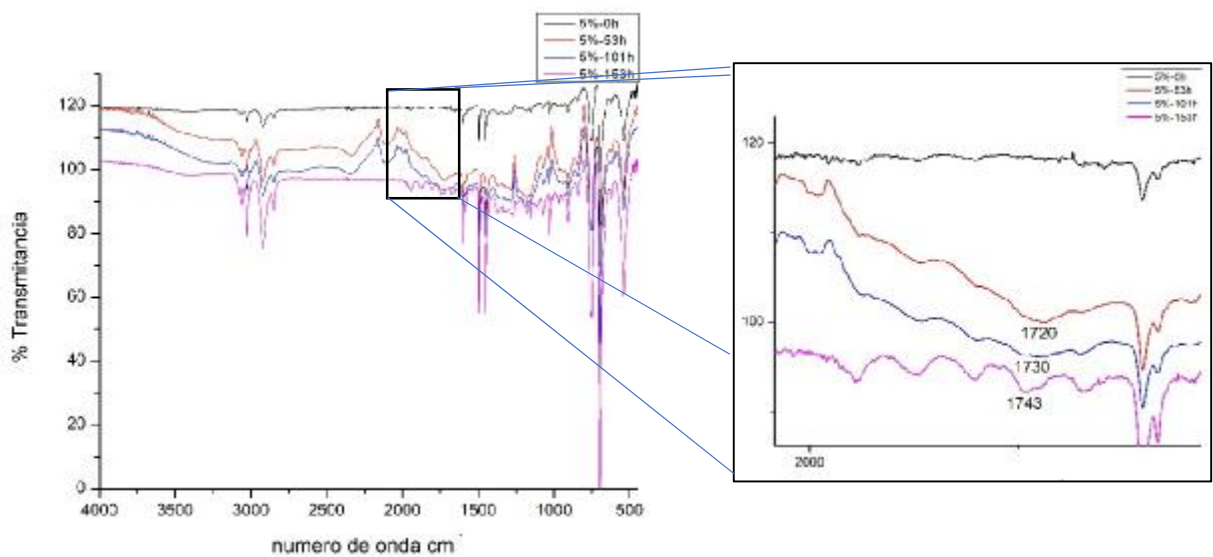


Figura 4.15 Espectro IR de películas PS/AQ 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

En lo que respecta a las películas de PS cuando estas contienen Benzofenona, cuando se tiene la concentración de 1% se logra observar ligeros cambios en las intensidades de las bandas de absorción, así como también ligeramente desplazamiento hacia números de onda mayores. En la figura 4.16 se observa como también sufre el problema del ATR como en la mayoría de los resultados obtenidos.

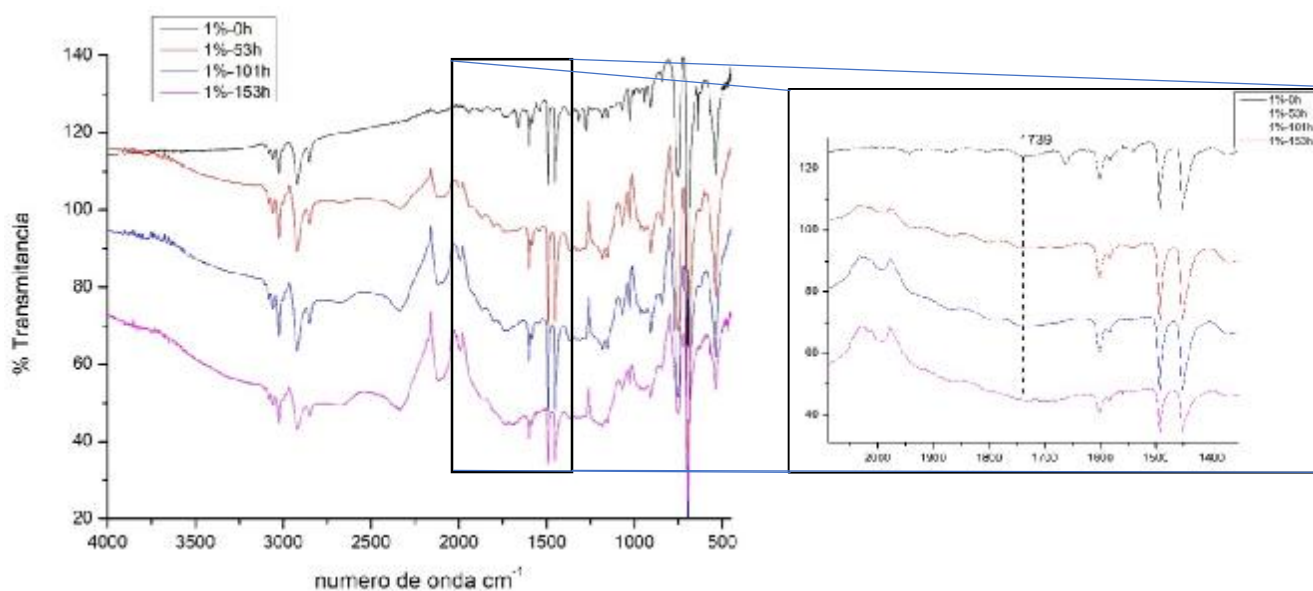


Figura 4.16 Espectro IR de películas PS/BPh 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Cuando las películas tenían 3% de BPh, en la figura 4.17 los espectros se logran apreciar mejor y como la formación de los grupos carbonilos cuando se tiene diferentes tiempos de exposición se llegan a formar cuando han pasado 53 y 101 horas con la incógnita de que a 153 horas retorna sutilmente a cuando son 0 horas.

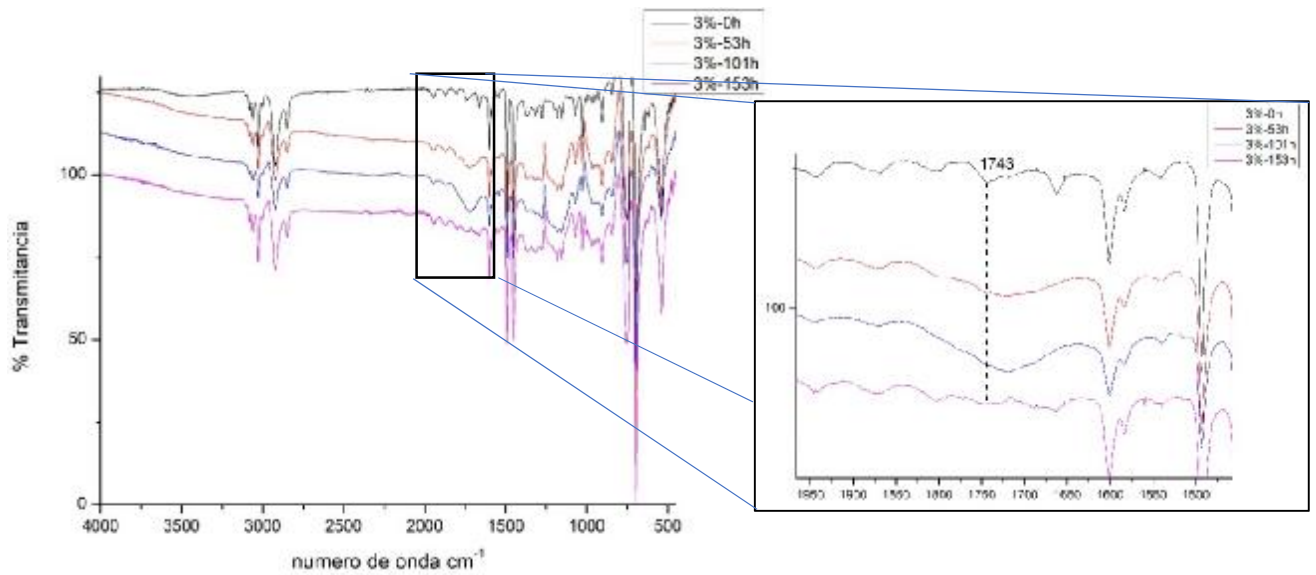


Figura 4.17 Espectro IR de películas PS/BPh 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

En la figura 4.18 se aprecian los espectros de las películas cuando contienen 5% BPh y no todos salieron bien aun así a 0 y 153 horas se logra apreciar la presencia de hidroperóxidos en contra parte cuando se tienen los tiempos de 53 y 101 horas que donde no se logra distinguir del todo bien ya que son las que tenían el problema con el ATR. En la formación de los grupos carbonilo a 0h se forma en 1742 cm^{-1} y donde las películas a más tiempo de exposición muestran cómo se forma y se recorre el pico hasta aproximadamente 1710 cm^{-1} .

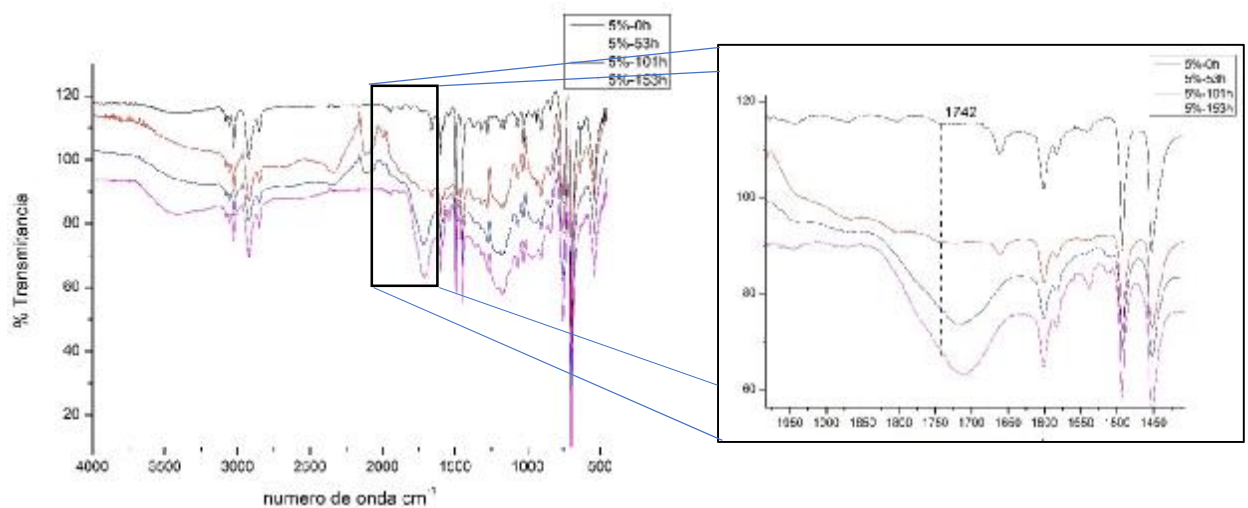


Figura 4.18 Espectro IR de películas PS/BPh 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Las muestras cuando contenían AC con el PS no mostraron gran cambio en sus espectros IR, si bien es cierto que algunos difieren solo el crecimiento o ligero corrimiento de las bandas de los grupos funcionales. Cuando se tenía 1% de AC en las películas el grupo carbonilo de 1736 cm^{-1} terminaba recorriéndose hasta aproximadamente 1746 cm^{-1} tal como se muestra en la figura 4.19. Otro cambio que se aprecio es a 53 horas donde en lugar de solo haber un pico y al momento de acercar la imagen se logran apreciar 3 picos más donde debiera estar el grupo carbonilo donde a las demás horas de exposición ya no se muestran.

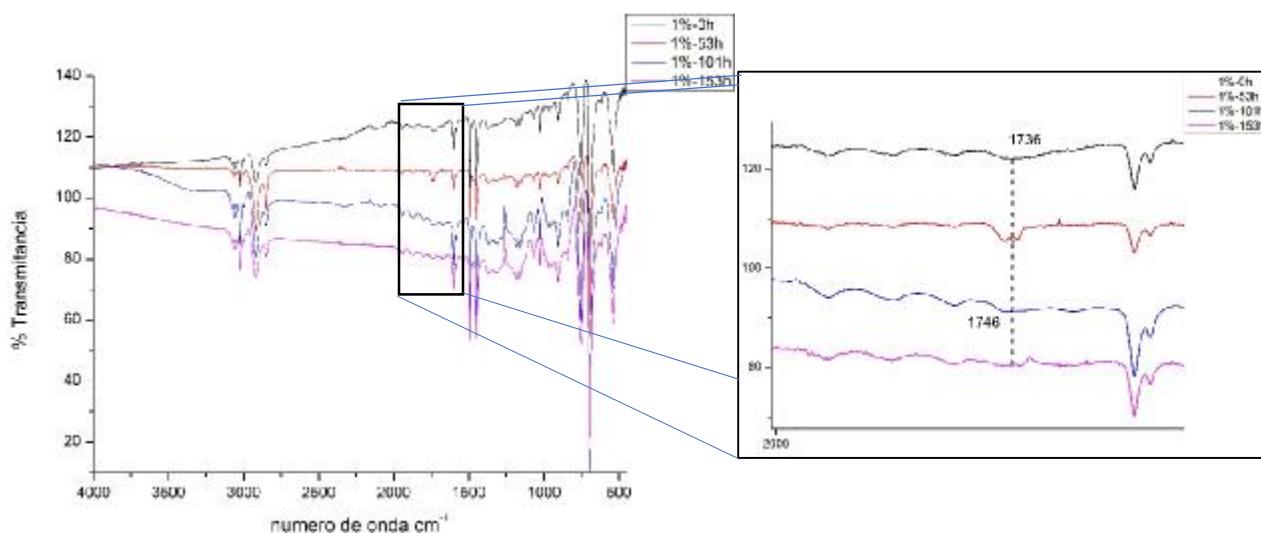


Figura 4.19 Espectro IR de películas PS/AC 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Cuando se tenía 3% de AC en las películas, el espectro IR mostrado en la figura 4.20 se observa como en los tiempos de exposición a 101 y 153 horas se formaban los hidroperóxidos y solo muy ligeramente a 0 horas se aprecian. En cuanto a la formación de los grupos carbonilos en todos los tiempos de exposición se mantuvieron a 1742 cm^{-1} y casi en las mismas intensidades, también como ocurrió cuando se tenía 1% a 53 horas aparecen los tres picos desapareciendo en los demás tiempos de exposición.

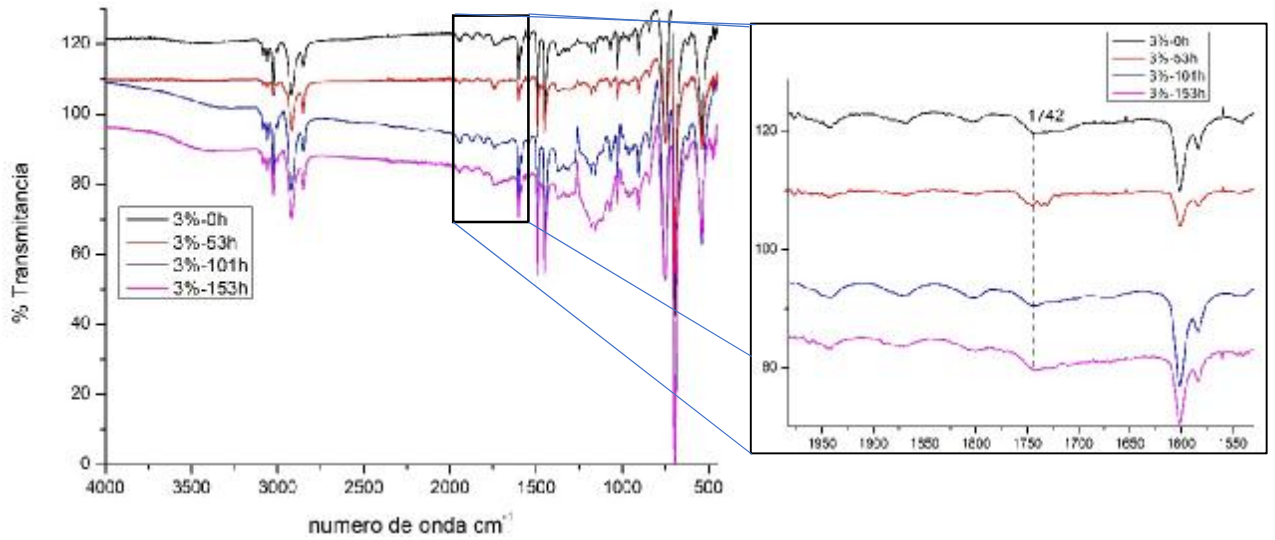


Figura 4.20 Espectro IR de películas PS/AC 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

El espectro IR de las películas cuando tenían 5% AC mostrado en la figura 4.21 muestra solo ligeros corrimiento en el grupo carbonilo de 1741 cm^{-1} hasta aproximadamente 1745 cm^{-1} sin la formación de grupos hidroperóxidos en ningún tiempo de exposición y como paso anteriormente con las demás concentraciones se muestran los 3 picos en el grupo de carbonilo a 53 horas.

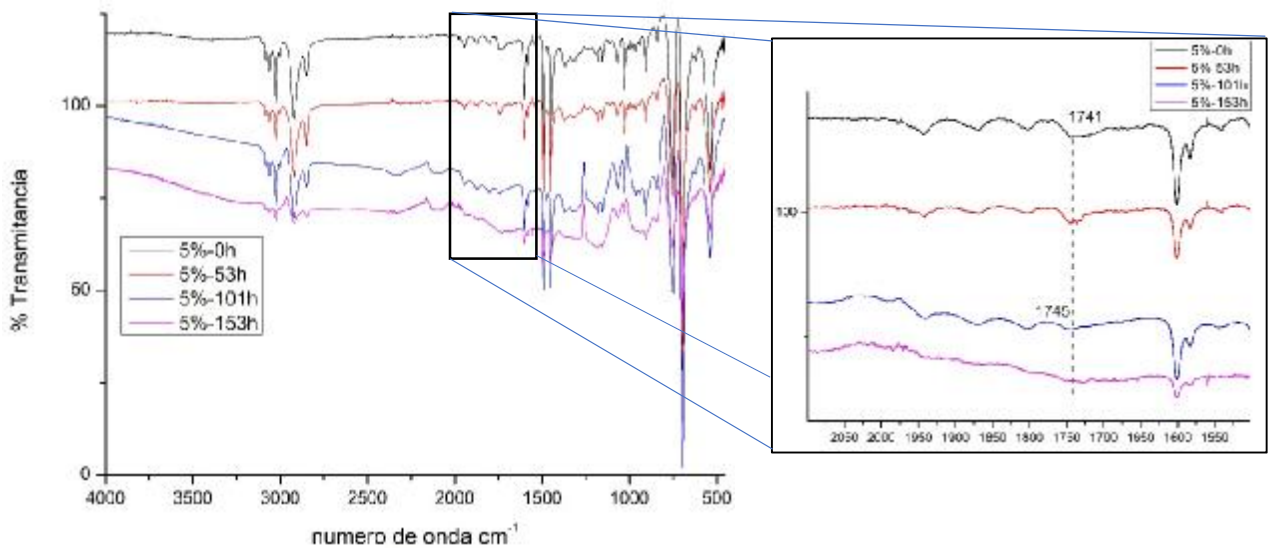


Figura 4.21 Espectro IR de películas PS/AC 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Las muestras cuando contenían TiO₂ no mostraron cambios significativos en sus diferentes concentraciones. La figura 4.22 muestra el espectro IR de las películas cuando contenían 0.5% de TiO₂ teniendo el desplazamiento del grupo carbonilo de 1746 cm⁻¹ hasta 1750 cm⁻¹.

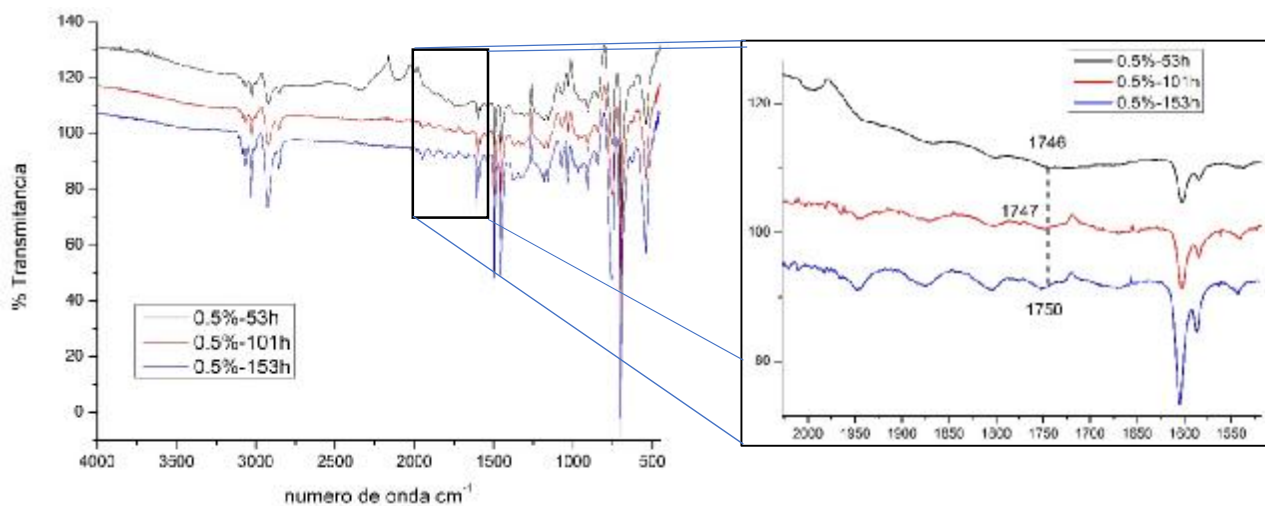


Figura 4.22 Espectro IR de películas PS/TiO₂ 0.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

En la figura 4.23 se tiene el espectro de las películas a 1% de TiO₂ en el cual la formación de hidroperóxidos se muestra un poco y con el detalle del ATR a 153 horas. El grupo carbonilo apareció a 1743 cm⁻¹ sufriendo un desplazamiento a 1747 cm⁻¹. Sus intensidades se mantienen semejantes.

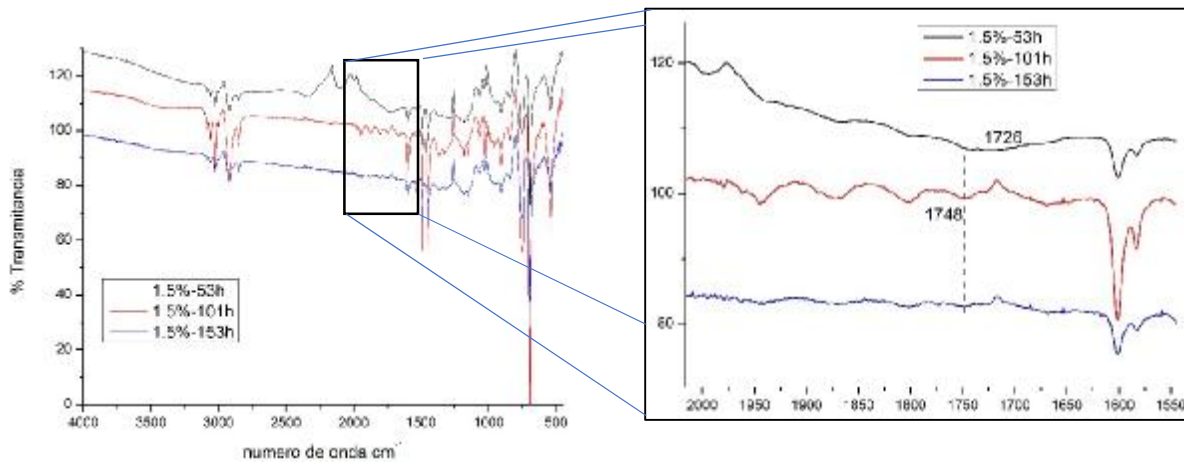


Figura 4.23 Espectro IR de películas PS/TiO₂ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

La figura 4.24 muestra el espectro de las películas cuando se tiene 1.5 % TiO₂ y dando como resultado el corrimiento de la banda de carbonilo suponiéndola a 1726 cm⁻¹ hasta 1748 cm⁻¹ y también observado un poco el cambio de intensidades de las bandas y como en la película a 53 horas se logra apreciar en menor manera la banda de hidropéroxido.

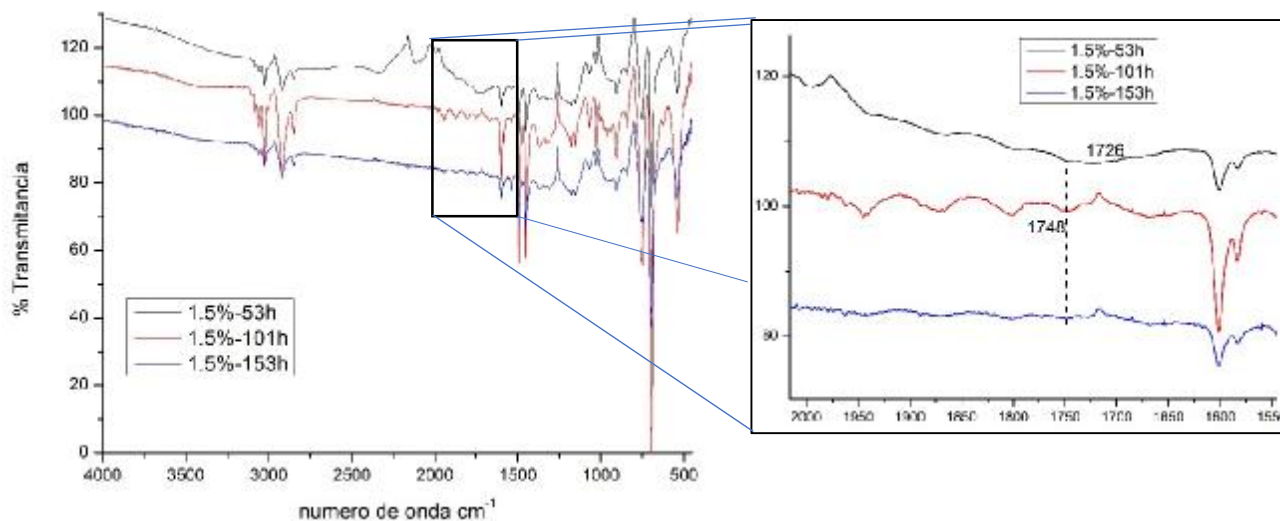


Figura 4.24 Espectro IR de películas PS/TiO₂ 1.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

De las pruebas preliminares a las películas compuestas por más de un fotoactivador y teniendo los datos de las muestras cuando se variaba la concentración, se tomó la decisión de que la concentración del AC iba a ser del 3% y se variarían las concentraciones de la BPh y TiO₂ y ser expuestas a los mismos tiempos que las demás películas.

Cuando las películas contenían BPh junto con el AC las películas presentaban señales atribuidas a los hidropéroxidos en todas sus concentraciones. Cuando se tenía 1% a 0 y 154 h el estiramiento de los hidropéroxidos no es demasiado perceptible en comparación a 53 y 101 h donde se ve que va desde los 3700 cm⁻¹ hasta los 3100 cm⁻¹. También se ve como el grupo carbonilo se ve afectado ya que se aprecia a 1725 y variando entre 1710 – 1730 cm⁻¹. Estos espectros se muestran en la figura 4.25. El tiempo al que se ven los cambios más significativos fue el de 53 h donde se observa una gran formación tanto de hidropéroxidos como de grupos carbonilos.

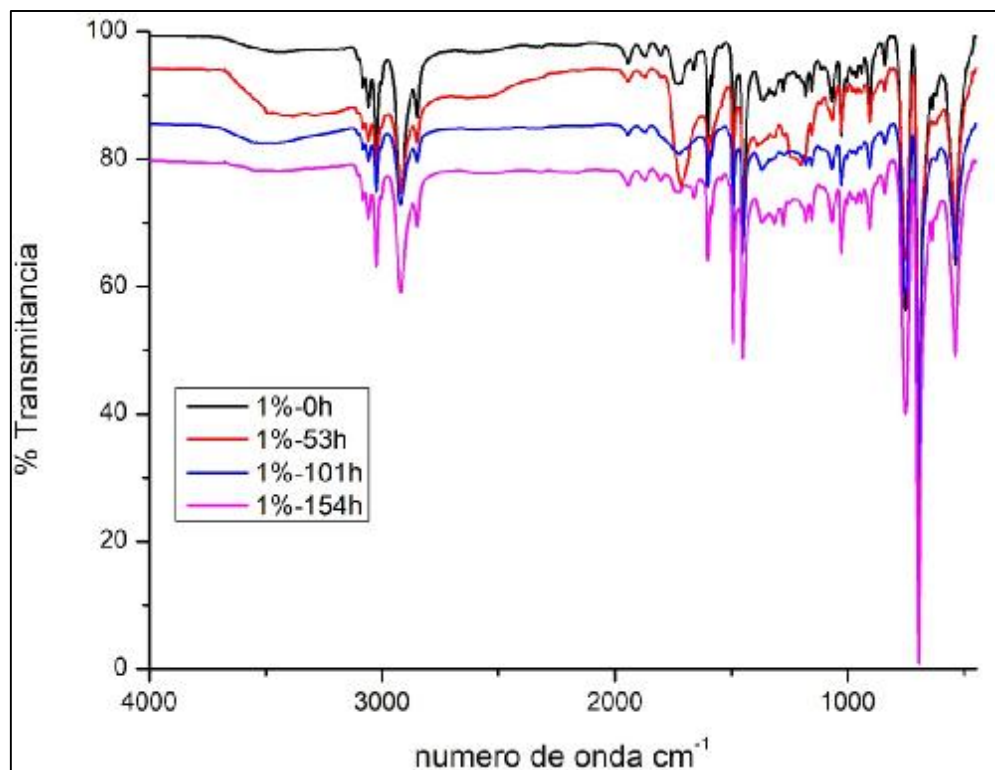


Figura 4.25 Espectro IR de películas PS/AC-BPh 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Cuando la concentración era del 3% en todas las películas se observó la presencia de los hidroperóxidos en el rango de $3680 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ y como a medida que pasaba en tiempo era mejor perceptible. La banda de carbonilo se mostraba a 1715 cm^{-1} y conforme transcurría el tiempo la banda se hacía más intensa e inclusive se llegaba a apreciar como los sobretonos del grupo aromático cambiaban de tenerlo monosustituido a trisustituido. Otro cambio es que, en la muestra a 154 h se logra apreciar un pico a 1220 cm^{-1} pudiendo tratarse del grupo fenol. La figura 4.26 muestra dicho espectro.

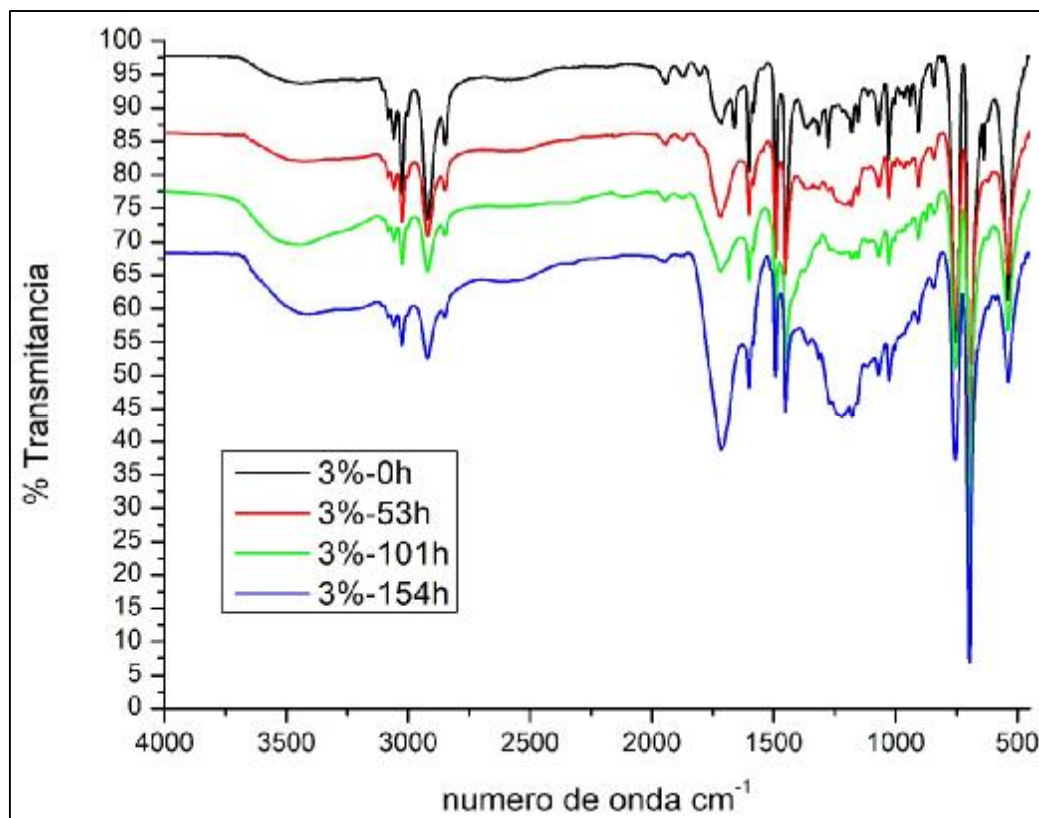


Figura 4.26 Espectro IR de películas PS/AC-BPh 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Caso similar a cuando las películas contenían 5% BPh, se logran ver los hidroperóxidos en $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, y caso similar a cuando se tenía un 3% el grupo carbonilo rondaba los $1715 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ y como después de las 0 horas dicha banda crecía en intensidad y los sobretonos del anillo aromático pasaban de 3 a 4 a solo 2 o 1, haciendo referencia a un anillo tridisustituido. Para el caso del pico de $1220 - 1210 \text{ cm}^{-1}$ este se logra apreciar que aparece desde las 53 h y no desde las 154 h como en el caso de cuando se tiene 3%. Estos espectros se logran apreciar en la figura 4.27.

Siendo estos los cambios más significativos cuando se tenía BPh en conjunto con el AC a las películas de PS.

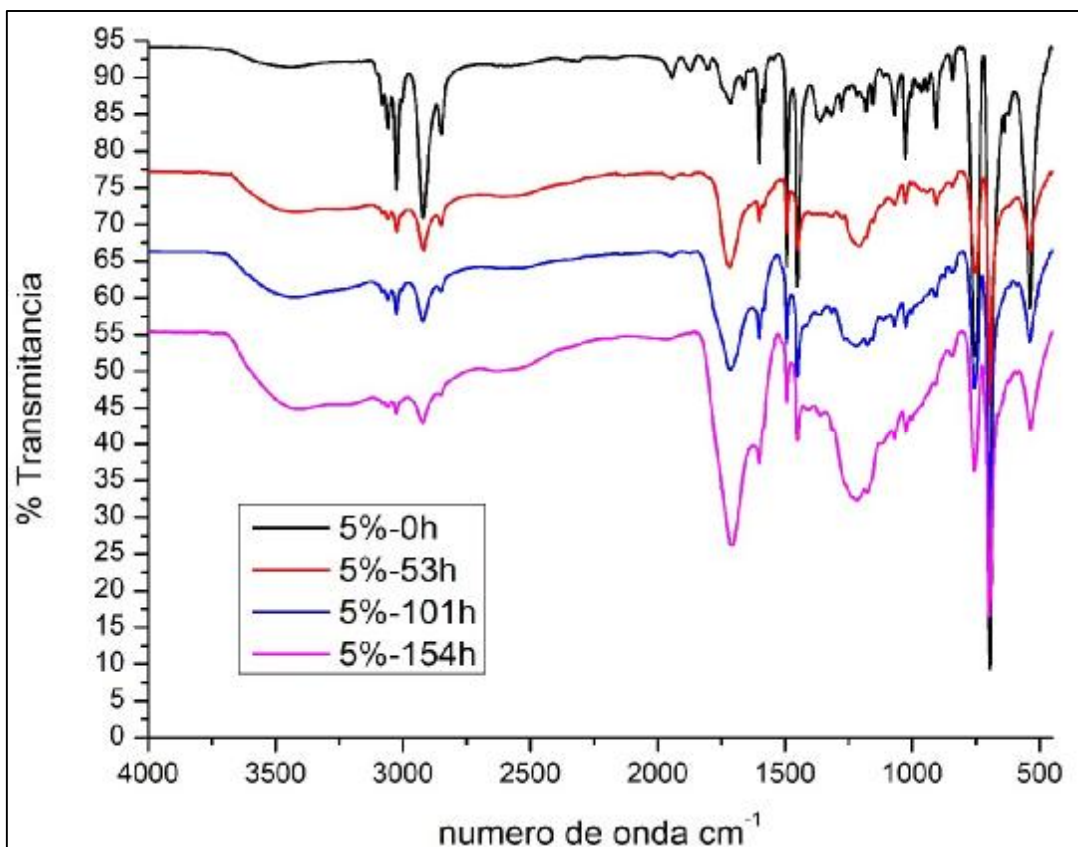


Figura 4.27 Espectro IR de películas PS/AC-BPh 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Las películas cuando contenían TiO₂ en conjunto con el AC en el PS no mostraron grandes cambios a través del tiempo ni en sus concentraciones, solo en algunas ligeras apariciones de hidroperóxidos a 0h y conforme iba pasando el tiempo se hacían más débiles.

Cuando se tenía 0.5% de TiO₂ los espectros mostraron que a 0 horas se apreciaba la banda ancha de los hidroperóxidos en 3700 – 3120 cm⁻¹ y conforme el tiempo transcurría la banda de hacia débil y no se apreciaba tan fácilmente. Con la formación del carbonilo, se tenía a 0 h a 1725 cm⁻¹ y al paso del tiempo se recorría a número de ondas de 1745 cm⁻¹.

Paso lo mismo que en el caso de los hidroperóxidos, conforme el tiempo avanzaba la intensidad de la banda iba decreciendo y regresando a una forma donde no se logran apreciar cambios significativos en la muestra. La figura 4.28 muestras estos espectros.

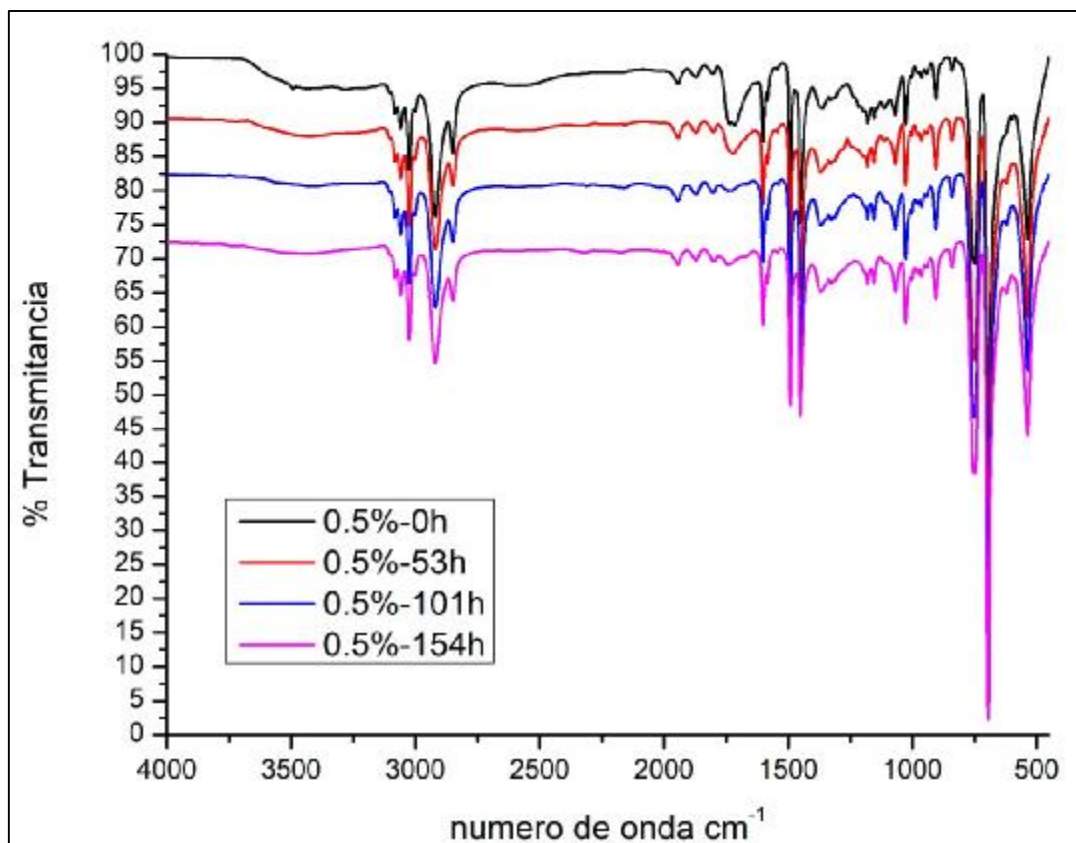


Figura 4.28 Espectro IR de películas PS/AC-TiO₂ 0.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

En el caso de las películas cuando se tiene 1% y 1.5% de TiO₂, los espectros no muestran grandes cambios dentro de las películas y que en igual manera se logran apreciar a cuando se tiene 0.5%.

Tienen el mismo patrón, a 0 y 53 horas muestran la banda del hidropéroxido a 3680 – 3120 cm⁻¹ y conforme transcurre el tiempo la banda se debilita hasta no ser perceptible a simple vista. Para el caso del grupo carbonilo, a 1% aparecen a 1717 cm⁻¹ a 0 h y se recorre entre 1740 – 1725 cm⁻¹. A 1.5 % en 0 h a 1714 cm⁻¹ se recorre entre 1735 – 1725 cm⁻¹. También apreciándose que a 0 y 53 h la banda era fuerte y se fue debilitando hasta no mostrar gran cambio en ella. Estos espectros se ven en la figura 4.29 para 1% y figura 4.30 para 1.5%

Se confirma de acuerdo a la literatura, a mayor formación de hidropéroxidos mayor será la formación del grupo carbonilo.

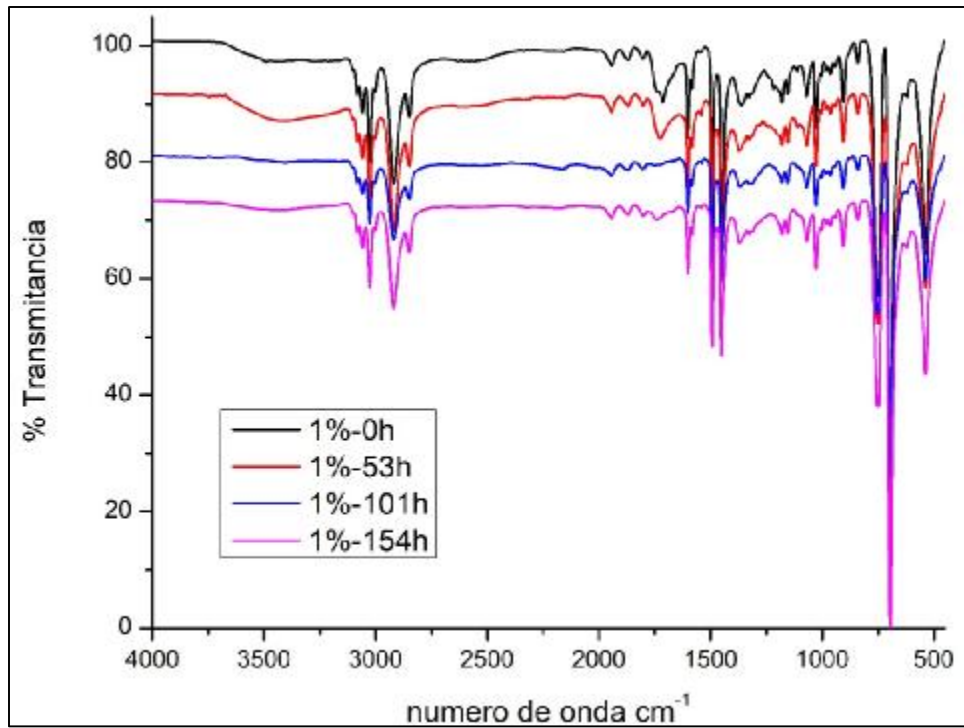


Figura 4.29 Espectro IR de películas PS/AC-TiO₂ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

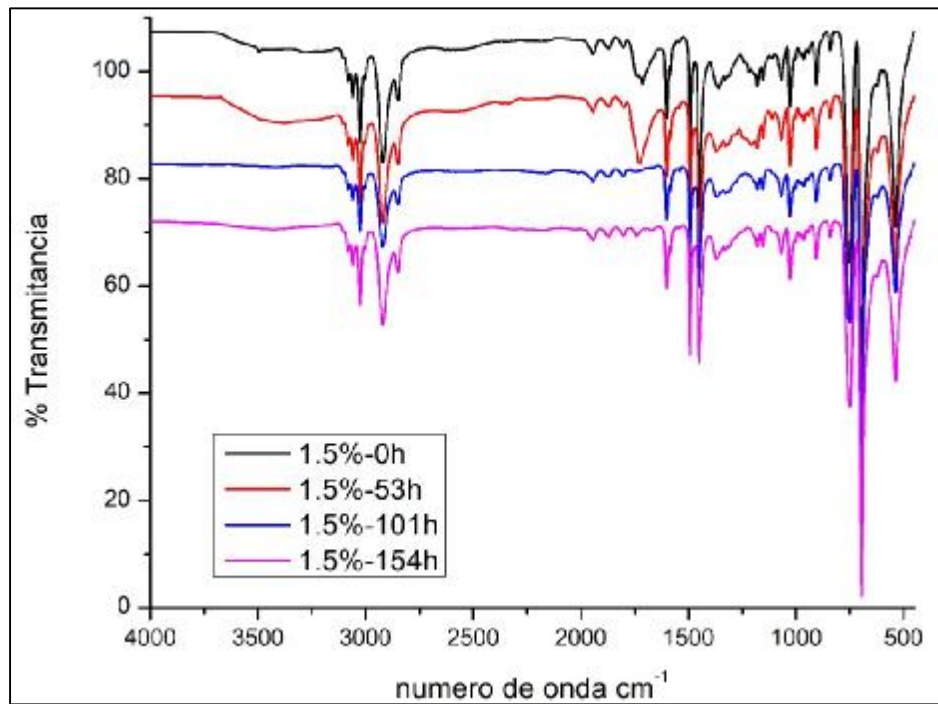


Figura 4.30 Espectro IR de películas PS/AC-TiO₂ 1.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

4.3.2 Espectroscopia UV-Vis

Se optó por la caracterización UV-Vis para poder darle un seguimiento a la degradación que estaría ocurriendo en las películas de PS con los diferentes fotoactivadores. Smakula ^[21] afirma que la absorbancia de poliestireno es aproximadamente a 260 nm y es debido a los residuos de fenil. No se esperó que cambie mayormente la degradación del polímero.

Reiner ^[22] estudio como afecta la adición de monómero al PS encontrando que no cambiaba el patrón de degradación, pero si causo que la degradación se produzca a una tasa aumentada y se mantuvo hasta que el monómero se gastó y la reacción procedió como si fuera PS puro.

Los resultados mostraron al PS cedido por la empresa STYROPEK tenía su absorción a aproximadamente 240 nm. Este corrimiento a longitudes de onda menores puede atribuirse a las impurezas que pudiera contener el PS ya que en la literatura las muestras de PS son en todos los casos purificado mediante reprecipitación en soluciones de benceno o tolueno.

Otro factor es el solvente usado para disolver las muestras para hacer las caracterizaciones en el equipo ya que cuando se usa Cloroformo la literatura reporta picos a aproximadamente 248 nm. La figura 4.31 muestra el espectro UV del PS a las diferentes horas de exposición en el equipo QUV no habiendo grandes cambios al paso del tiempo.

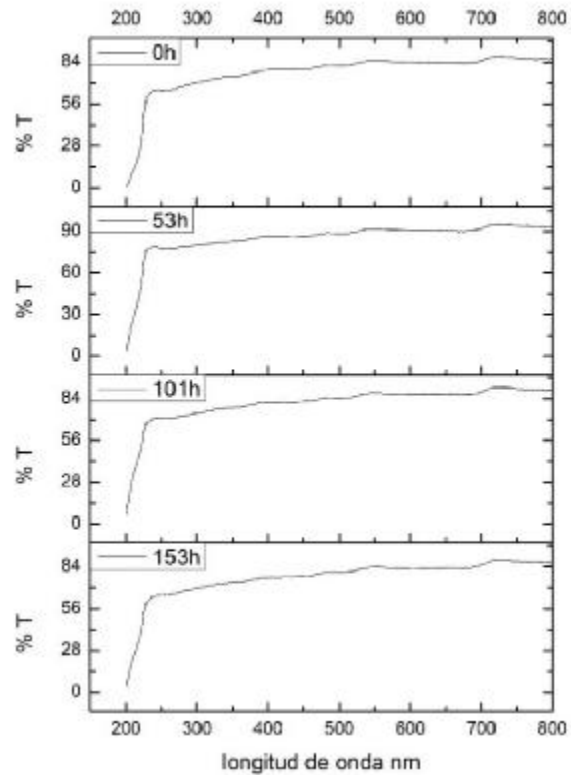


Figura 4.31 UV-Vis del PS a los distintos tiempos de exposición en equipo QUV

Cuando las películas contenían los fotoactivadores se percibe un ligero cambio en los espectros a cuando solo es PS puro. La figura 4.32 muestra las películas con 1% AQ y se puede apreciar como el pico a 240 nm se detalla mejor y conforme pasa el tiempo no sufre mayores cambios. Esto también indica la presencia de los fotoactivadores ya que cuando se tiene en estado puro no se aprecia tan detalladamente, lo que indica la formación de radicales libres necesarios para la fragmentación del PS.

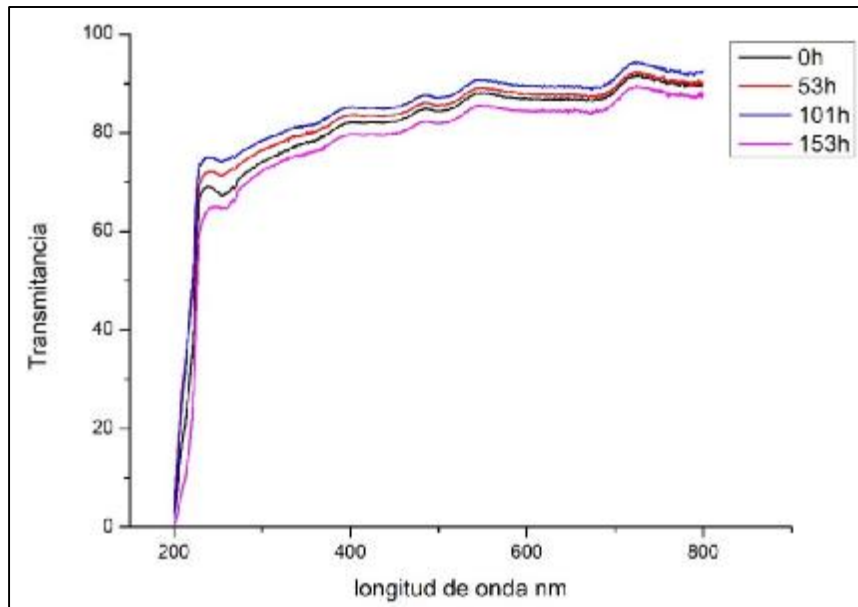


Figura 4.32 UV-Vis de películas PS/AQ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

En la figura 4.33 y conforme las películas tienen una mayor concentración del fotoactivador, se aprecia como al paso de las horas ocurre cambios en el pico, se va detallando mucho mejor y en hasta llega a crecer en intensidad en señal de Fotodegradación de las películas.

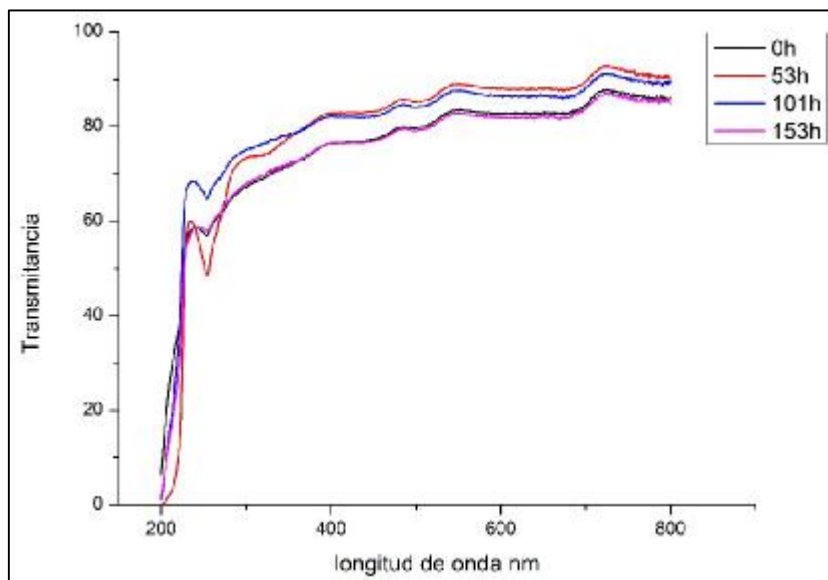


Figura 4.33 UV-Vis películas PS/AQ 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Si a las películas se les sigue aumentando la concentración, la espectroscopia llega a mostrar la presencia de dicho fotoactivador. La figura 4.34 muestra las películas a 5% y el pico a 240 nm se ensancha y se aprecia en mayor intensidad a comparación de sus demás concentraciones.

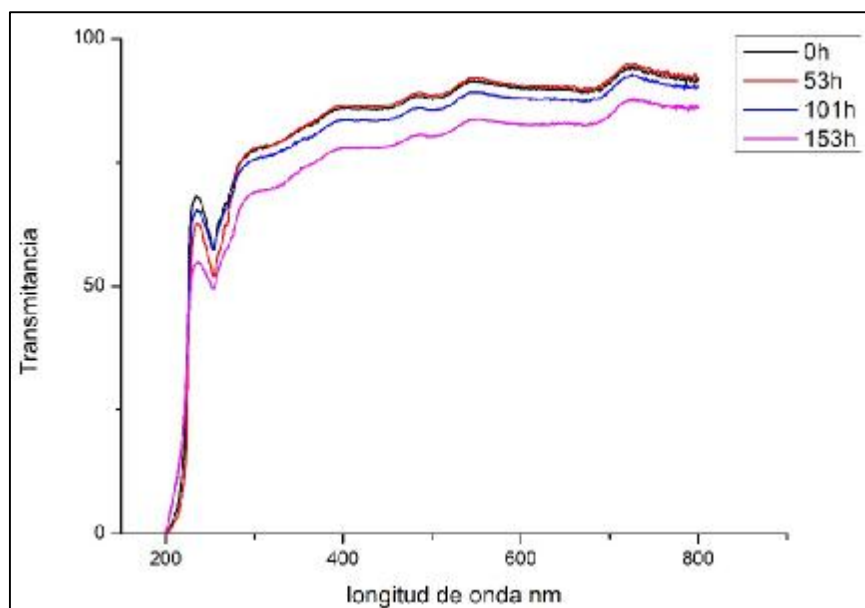


Figura 4.34 UV-Vis de películas PS/AQ 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

El caso del BPh es un poco similar a cuando se tiene AQ ya que cuando se va aumentando la concentración de BPh se va apreciando en mejor manera la formación del pico e incluso como va progresando la fotodegradación de las películas. En la figura 4.35 se aprecia cuando se tiene una concentración de 1% y a 0 horas ya se logra apreciar el pico, conforme pasa las horas va disminuyendo incluso no percibiéndose.

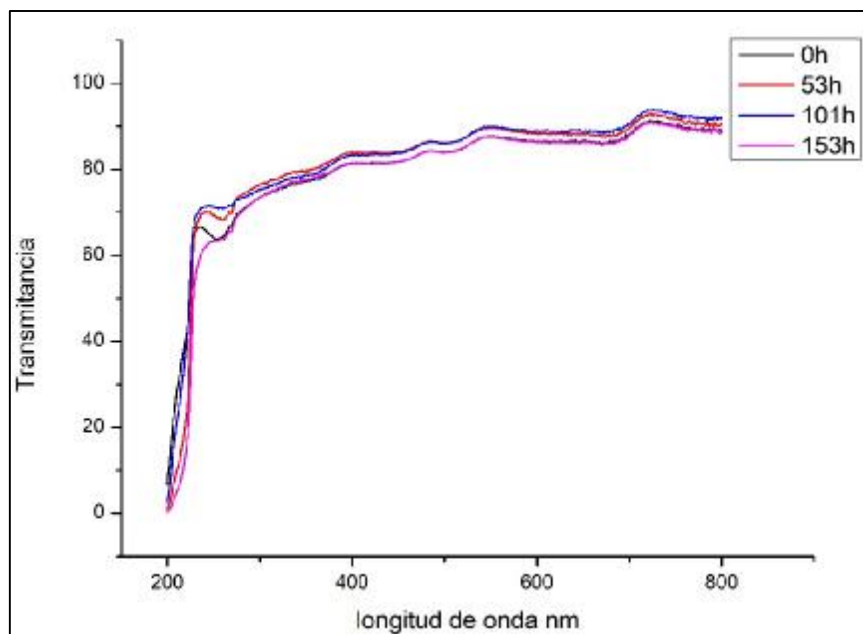


Figura 4.35 UV-Vis películas PS/BPh 1% a diferentes tiempos de exposición

A una concentración de 3% de BPh y como se muestra en la figura 4.36, el cambio se logra apreciar un poco más ya que de 0 horas y conforme transcurre el tiempo la fotodegradación de las películas se muestran mejores en cada una de las lecturas que se tomaron.

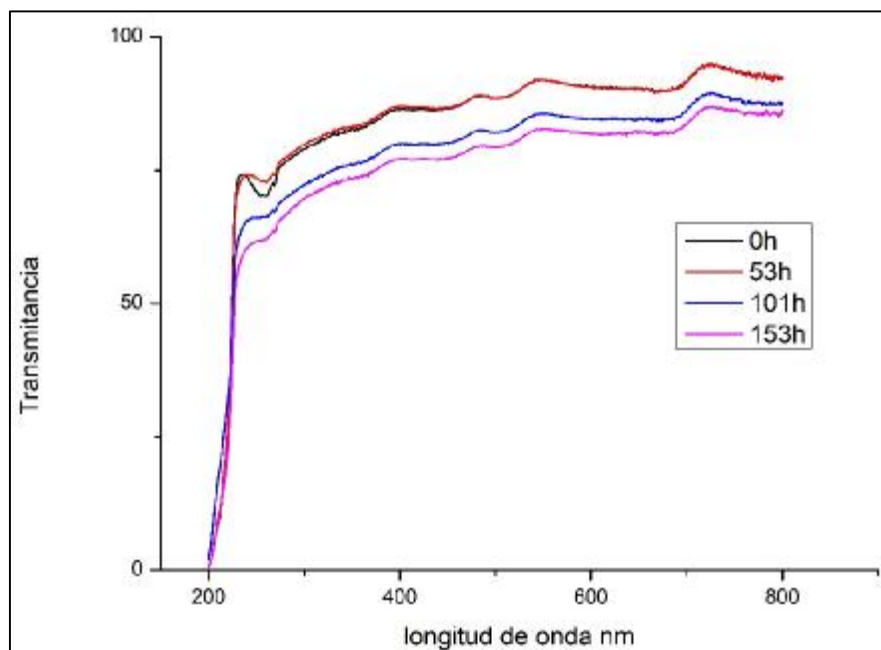


Figura 4.36 UV-Vis películas PS/BPh 3% a diferentes tiempos de exposición

Cuando la concentración es 5% y como se observa en la figura 4.37, la comparación entre los tiempos de 0 y 153 horas es bastante diferencial, el pico llega a decrecer mucho en su intensidad y empezándose a observar incluso a un tiempo de exposición menor en comparación con sus demás concentraciones.

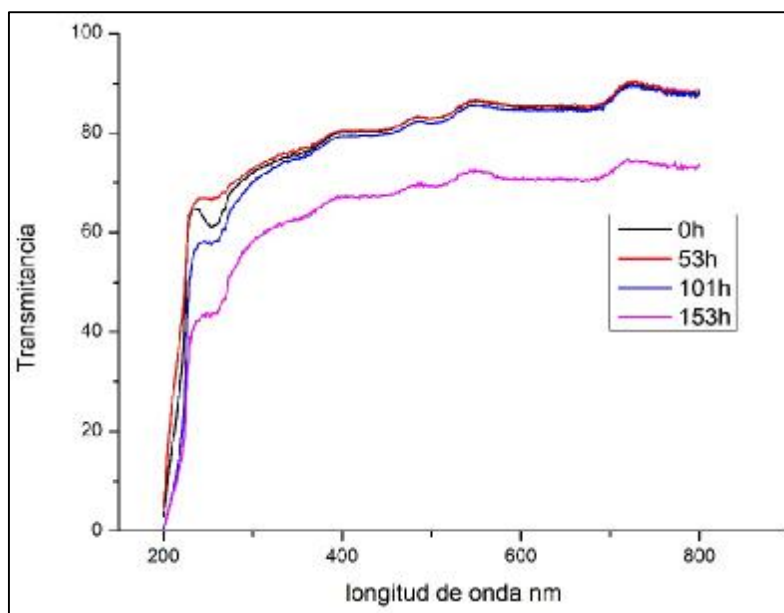


Figura 4.37 UV-Vis de películas PS/BPh 5% a diferentes tiempos de exposición

En el caso de las películas cuando contenían AC como fotoactivador, no pareciera haber grandes cambios respecto a su fotodegradación, en el mayor de los casos donde se logra apreciar mejor es cuando se tiene 3% de AC.

En la figura 4.38 se aprecia cuando se tiene 1% y no se logra observar mayor cambio en las diferentes horas de exposición a pesar de sus diferentes intensidades de las muestras.

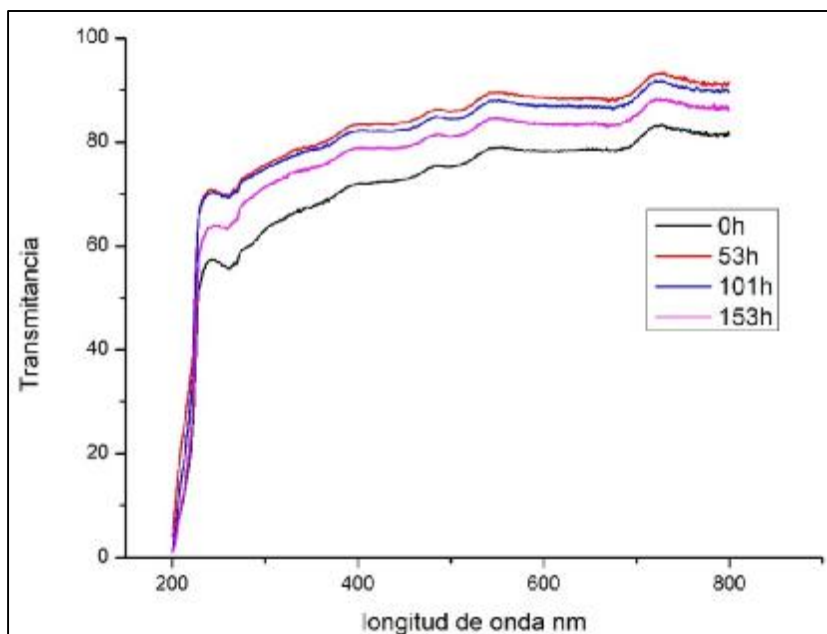


Figura 4.38 UV-Vis películas PS/AC 1% a diferentes tiempos de exposición

La mayor diferencia es a 3% de AC y como se muestra en la figura 4.39, ya que a 0 horas si bien se logra apreciar el pico cuando va transcurriendo el tiempo el pico va debilitándose poco a poco indicando que el AC esta fotodegradando las películas.

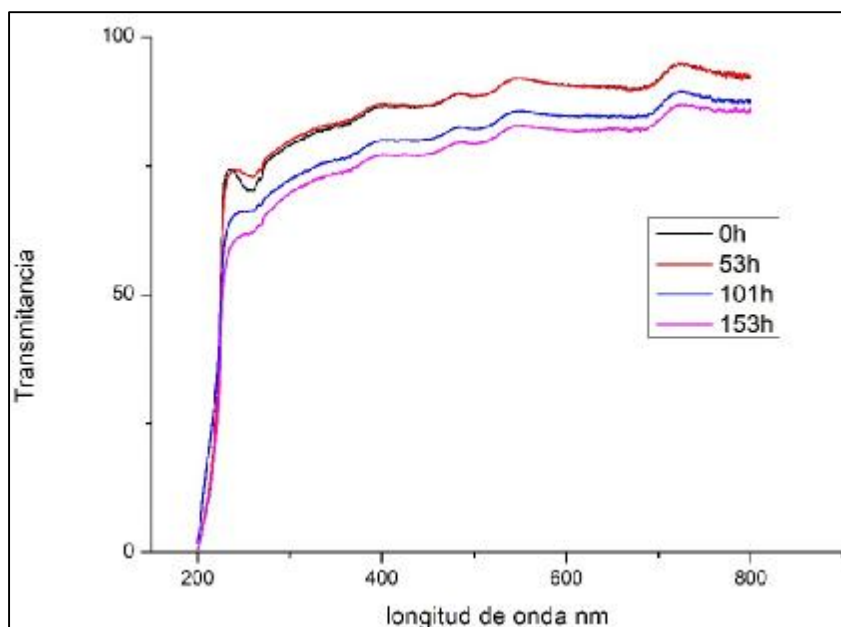


Figura 4.39 UV-Vis películas PS/AC 3% a diferentes tiempos de exposición

En la figura 4.40 se muestra cuando se tiene 5% y se logra apreciar como cuando se tiene esta concentración es muy parecida a cuando se tiene 1% solo cambiando un ligeramente la intensidad no habiendo grandes cambios.

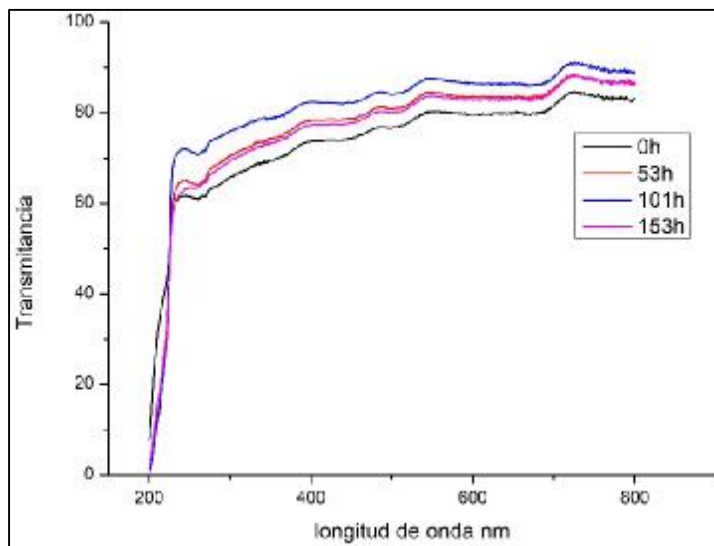


Figura 4.40 UV-Vis películas PS/AC 5% a diferentes tiempos de exposición

Caso similar a las películas cuando contenían AC, las muestras con TiO_2 no mostraron grandes cambios en cuanto a su fotodegradación. La figura 4.41 se logra apreciar cuando se tiene 0.5% y como tiene gran parecido a cuando se tiene 1% de AQ. Se puede notar que en menor cantidad está presente el TiO_2 .

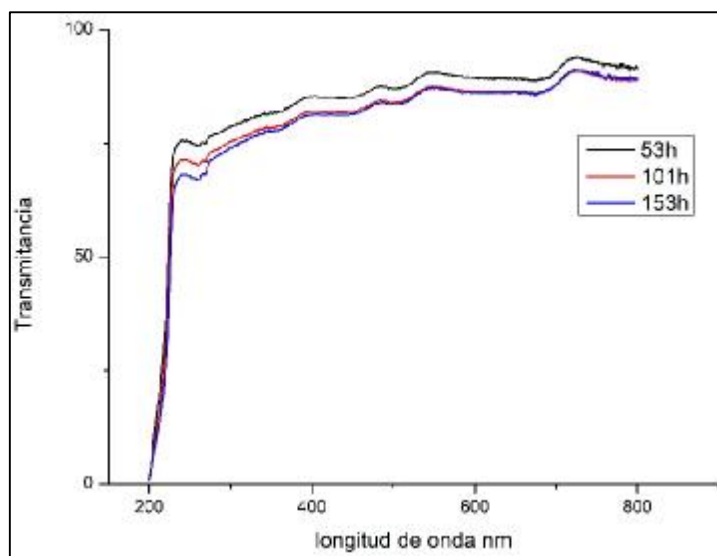


Figura 4.41 UV-Vis películas PS/ TiO_2 0.5% a diferentes tiempos de exposición

A una concentración de 1% a 0 horas no se logra apreciar el pico, pero conforme va transcurriendo el tiempo este llega a apreciarse y verse a cuando se tiene 0.5% como se puede observar en la figura 4.42.

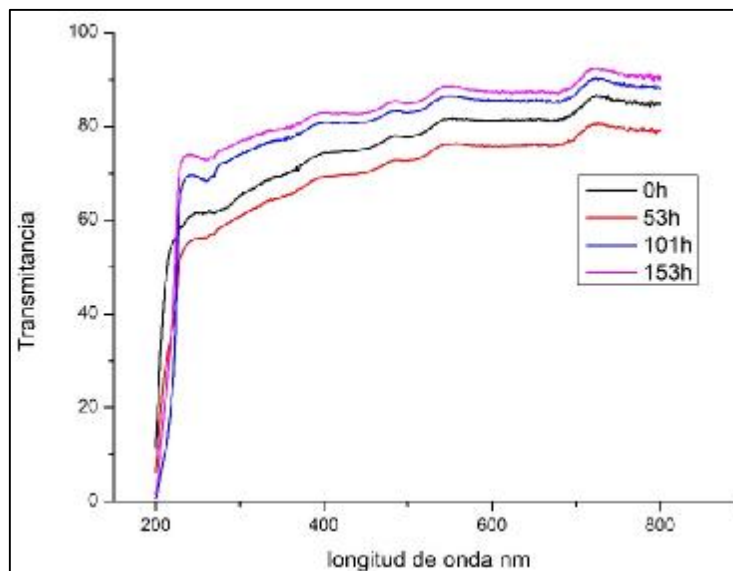


Figura 4.42 UV-Vis películas PS/TiO₂ 1% a diferentes tiempos de exposición

Y cuando se llega hasta 1.5 % se logra percibir ligeramente un pico, conforme pasa el tiempo este se ensancha y después del tiempo total de radiación el pico parecer desaparecer pudiendo decir que ocurre una fotodegradación ligera sobre las películas observándose en la figura 4.43.

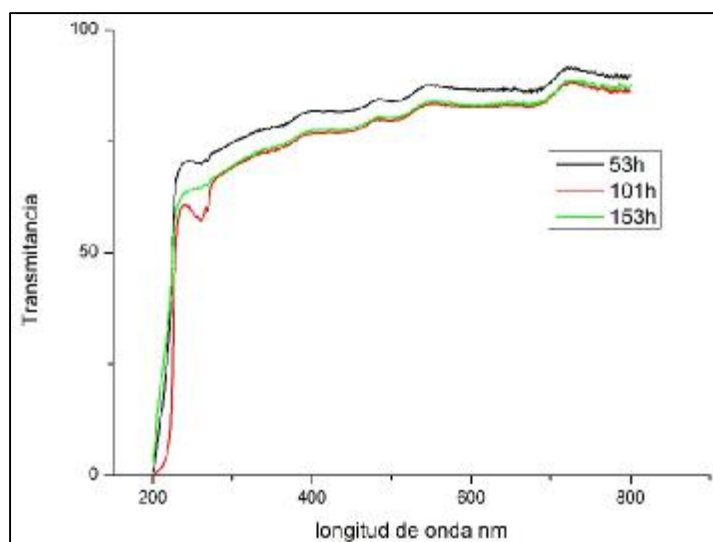


Figura 4.43 UV-Vis películas PS/TiO₂ 1.5% a diferentes tiempos de exposición

Los espectros UV de las películas compuestas se mostrarán a continuación. La figura 4.44 muestra los espectros cuando se tiene una concentración de 1% BPh y se observa cómo después de 0 h y conforme transcurre el tiempo se va percibiendo mejor el pico, se ve también como a 101 h la intensidad del espectro es menor y se atribuye a la opacidad del material.

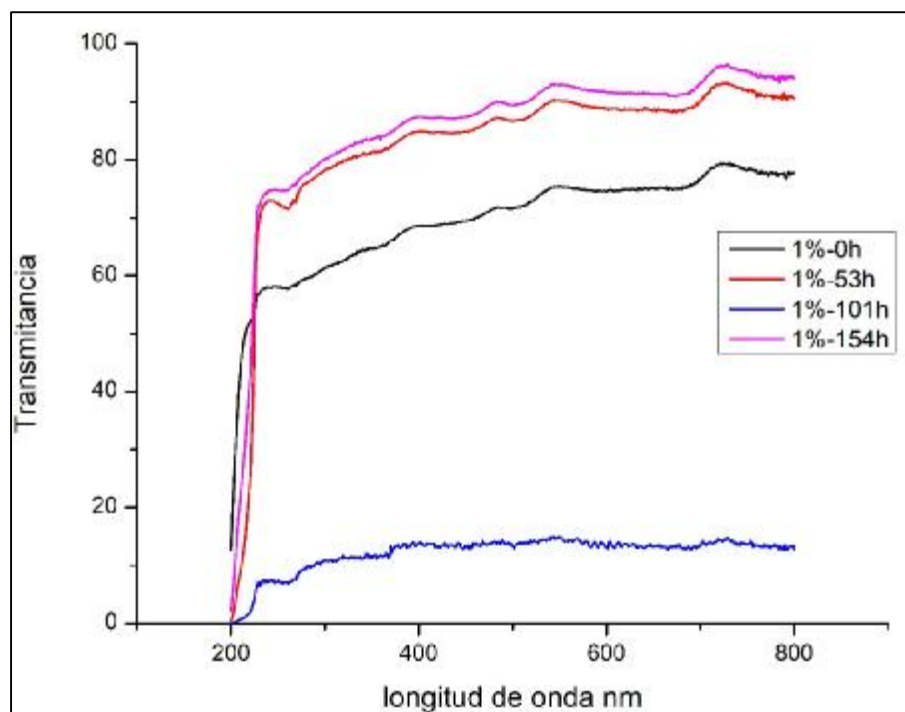


Figura 4.44 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-BPh 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Cuando las películas contenían 3% de BPh no se observó gran cambio en los espectros de las películas solo en las intensidades de estas, pero como se mencionó cuando se tenía 1% esto se debe a la opacidad de las películas. También apenas perceptible la intensidad del pico, este va decreciendo al paso del tiempo. La figura 4.45 muestra los espectros UV-Vis de las películas.

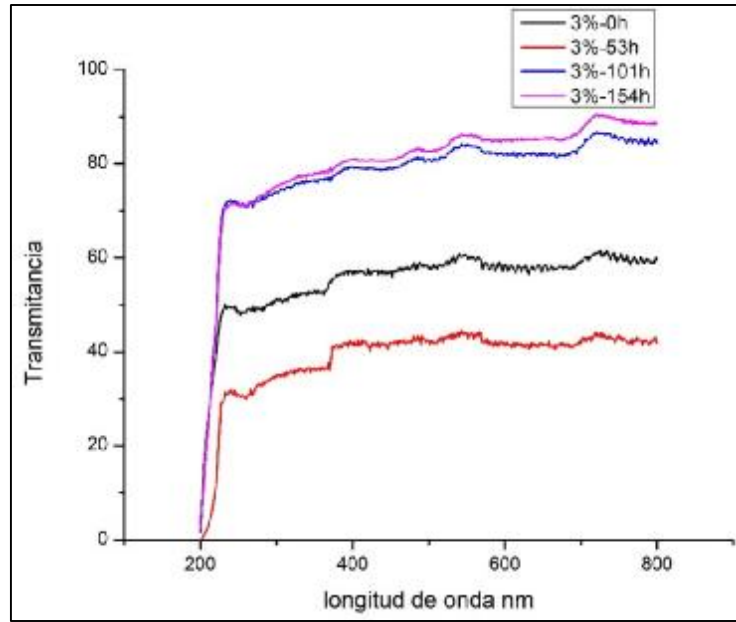


Figura 4.45 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-BPh 3% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

La figura 4.46 muestra los espectros cuando se tiene la concentración de 5%, observando como al paso del tiempo el pico iba debilitándose tal como sucedía cuando se tiene solamente BPh en las películas de PS, no en gran medida, pero si ligeramente se percibe.

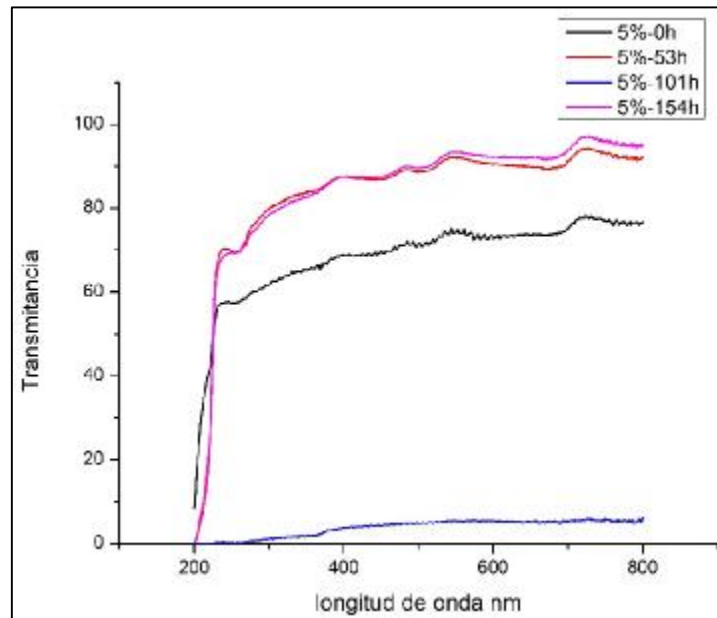


Figura 4.46 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-BPh 5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

Cuando las películas de PS contenían AC y TiO₂ en cualquiera de sus concentraciones, los espectros resultantes se asimilaban más a cuando solo tienen TiO₂ y solo en algunos espectros la intensidad es la que varía y como se mencionó cuando se tenía BPh, esto es debido a la opacidad del material ya que aquí los dos fotoactivadores eran blancos.

La figura 4.47 muestra cuando se tiene 0.5% TiO₂ observando como al transcurso del tiempo no se ve que ocurra una degradación del material ya que durante todo el tiempo se sigue mostrando el pico de que el PS tiene algún aditivo en ella.

Caso similar a cuando se tiene 1% TiO₂, la figura 4.48 muestra estos espectros y no habiendo fotodegradación aparente en las películas mostrando similitud a cuando se tiene solo el TiO₂.

Cuando se tenía la concentración de 1.5% TiO₂ los espectros mostrados en la figura 4.49, se observaba como conforme se incrementada la concentración el pico se iba definiendo cada mejor y comprobando nuevamente que tiene un comportamiento muy similar a cuando solo se tenía TiO₂.

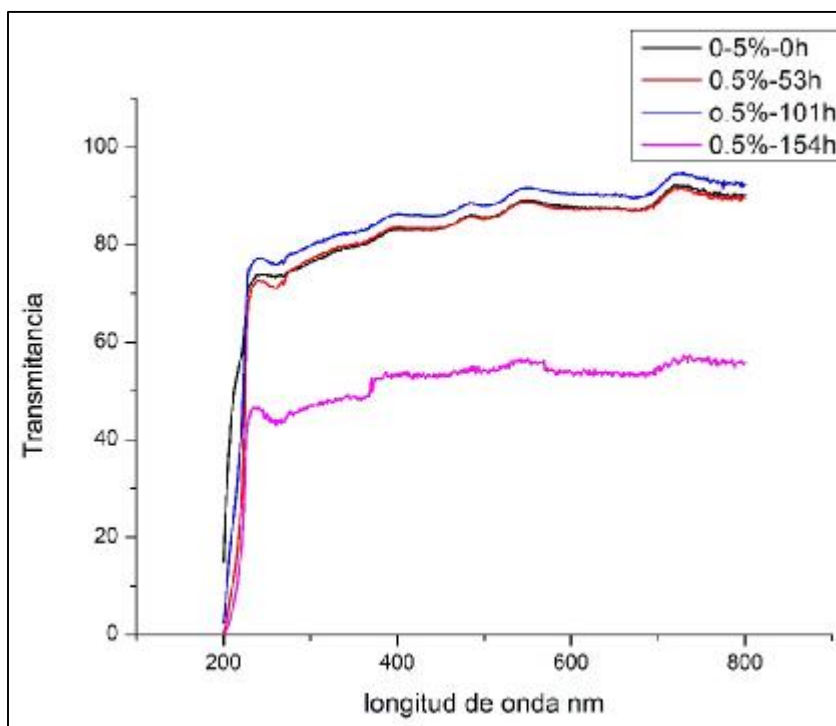


Figura 4.47 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-TiO₂ 0.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

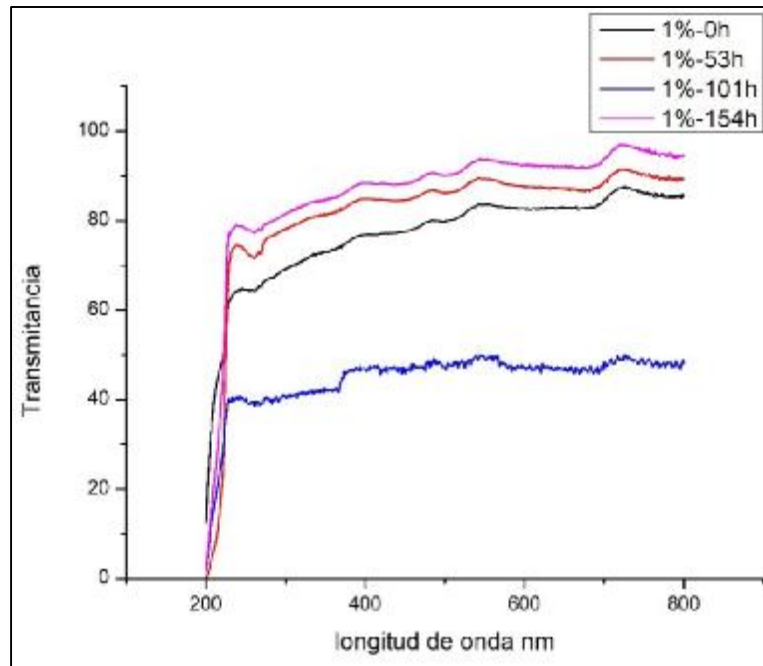


Figura 4.48 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-TiO₂ 1% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

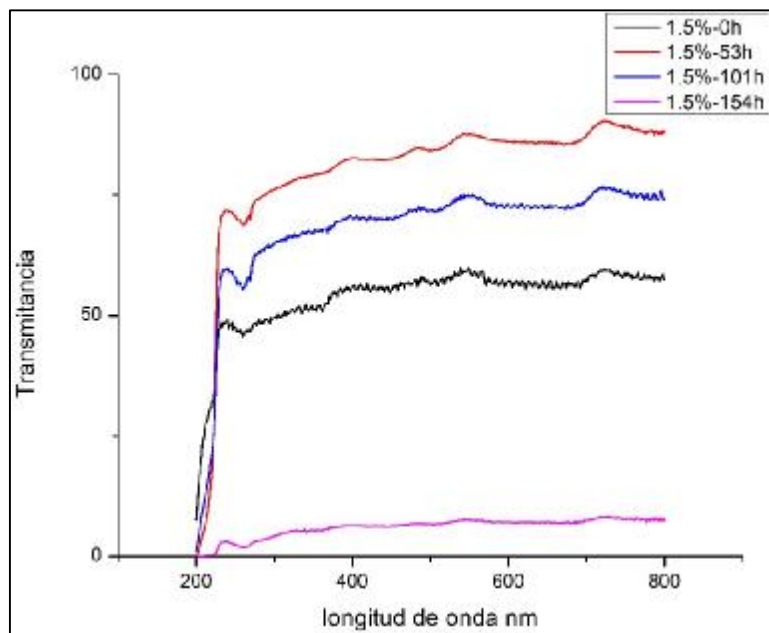


Figura 4.49 Espectro UV-Vis de películas PS/AC-TiO₂ 1.5% a diferentes tiempos de exposición en equipo QUV

4.3.3 Análisis Térmico Simultaneo

El análisis termogravimétrico que se ha encontrado en la literatura, muestra como las muestras empiezan a degradarse a aproximadamente una temperatura de 350 °C y dependiendo de si la prueba ha sido realizada en atmosfera de aire o nitrógeno esta puede variar. Cuando se tiene la atmosfera de aire la degradación empieza a 340 °C mientras que cuando se está en atmosfera de nitrógeno comienza a 395°C para el PS puro.

También se ha investigado cuando al PS se le agregan diferentes tipos de nanocompuestos la estabilidad térmica del material se ve aumentada hasta unos 50 °C. Esto también nos daría una idea respecto a que el PS al momento de tener algún tipo de refuerzo o aditivo dentro de la matriz que proporcione mayor o menor estabilidad del polímero.

La caracterización a las diferentes muestras da como resultado que, en el caso de PS en estado puro, la muestra empieza a degradarse aproximadamente a una temperatura de 395 °C un poco más estable a como lo marcan en la literatura y puede deberse al factor del método de polimerización por parte de la empresa y los aditivos que se usan en la misma y que estén causando un retraso en la descomposición del polímero. La muestra completaba su degradación a una temperatura de 425 °C.

Para el caso en que las muestras contenían AQ y después de 153 horas de exposición, las muestras empezaban a degradarse a una temperatura de 370 °C cuando se tenía la menor concentración y 380 °C en su mayor concentración, caso contrario a la que las muestras terminaban de degradarse que este aumentaba 5 ± 2 °C ya que la temperatura en la menor concentración era de 430 °C y en su máxima 432 °C. Estos resultados se pueden observar en la figura 4.50 y también como la temperatura máxima de la curva de DTG a la que se produce una tasa máxima de degradación del polímero disminuye en comparación con el PS puro, indicando que el material es mas susceptible de descomponerse.

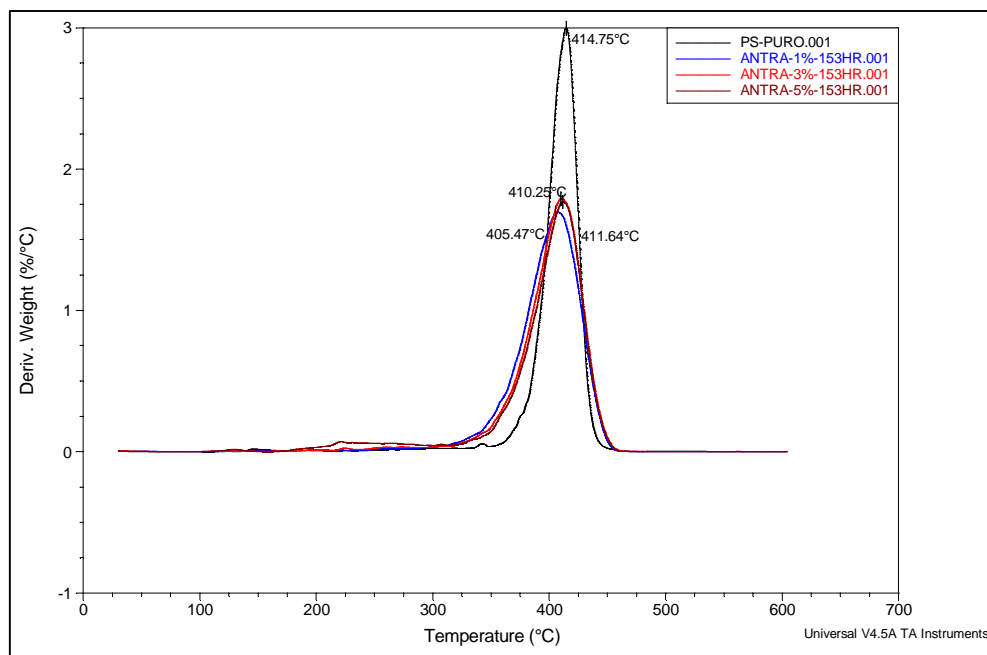


Figura 4.50 Termograma de las distintas concentraciones de AQ en las películas de PS

Las películas que contenían BPh mostraron que al incrementar la concentración empezaban a degradarse a una menor temperatura. Cuando se tenía la menor empezaba su degradación a 375 °C y en su mayor concentración a una temperatura de 367 °C y al igual que cuando se contiene AQ la temperatura a la que termina de degradarse es 430 °C. La figura 4.51 muestra el termograma de la temperatura máxima a la cual se produce su tasa máxima de degradación se puede ver que es mucho menor comparada con el PS puro.

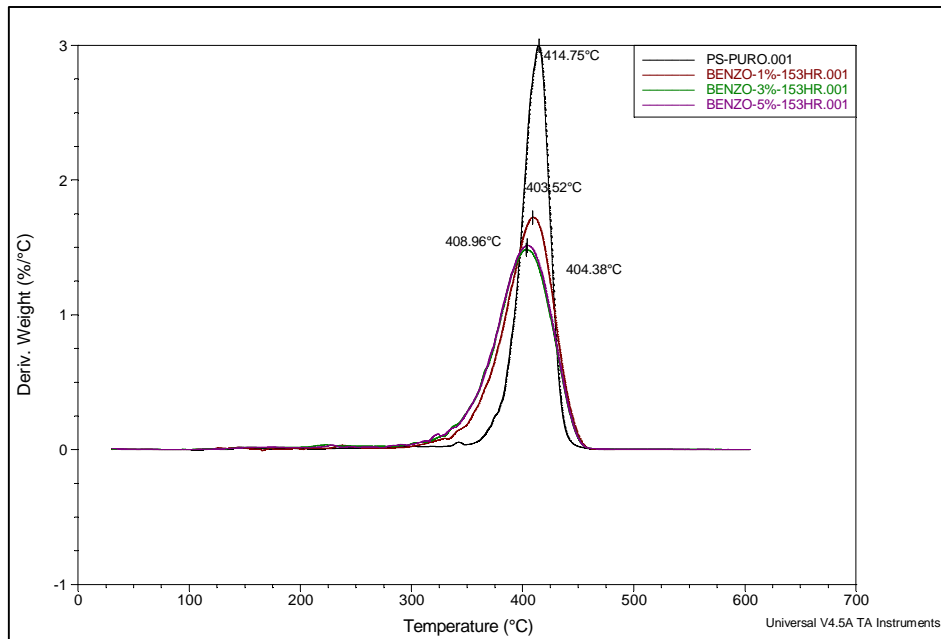


Figura 4.51 Termograma de las distintas concentraciones de BPh en las películas de PS

Cuando se tenía AC en las películas las temperaturas a la cual empezaban a degradarse eran de 387 °C en su menor concentración y 383 °C en su mayor concentración. En cuanto a la temperatura a la cual terminaba la degradación era como en las demás películas a 430 °C. Sus temperaturas máximas a la cual sufría su mayor tasa de degradación son muy similares a cuando se tiene al PS puro inclusive un poco mayor y como se aprecia en la figura 4.52.

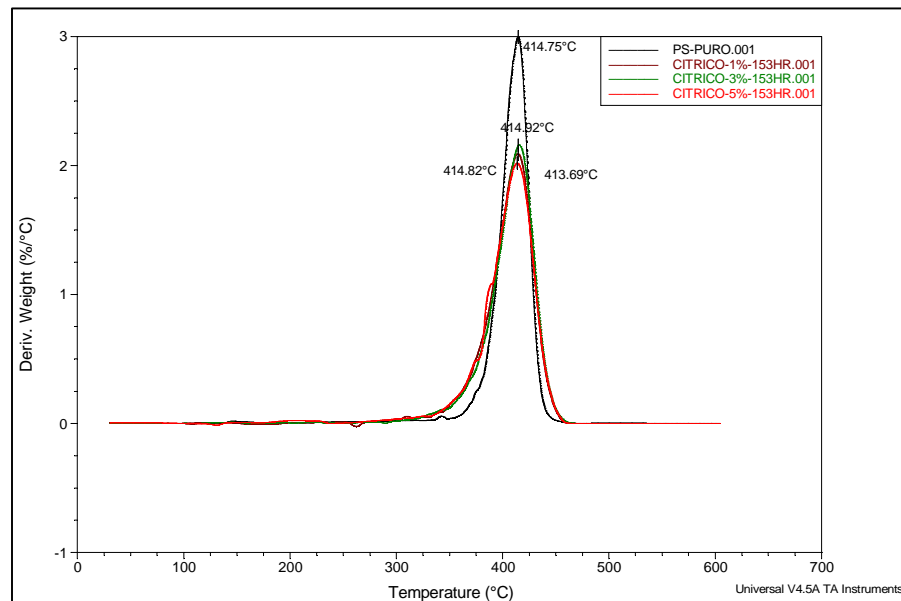


Figura 4.52 Termograma de las distintas concentraciones de AC en las películas de PS

Caso similar a las películas cuando se contenía TiO_2 , sus temperaturas a las cuales empezaban a degradarse estaban muy cercanas a cuando se tiene PS puro con temperatura de 392°C en su mínima y máxima concentración. Caso contrario en la temperatura a la cual terminaba de degradarse la cual iba disminuyendo desde los 430°C a 427°C . El termograma mostrado en la imagen 4.53 tiene mucha similitud cuando se está en su estado puro y solo variando ligeramente en la temperatura máxima a la cual su tasa de degradación es mayor con respecto al PS puro.

Esto puede atribuirse a que el TiO_2 necesita de grupos O_2 que estén en contacto durante la irradiación UV para que se lleve a cabo la fotodegradación del material.

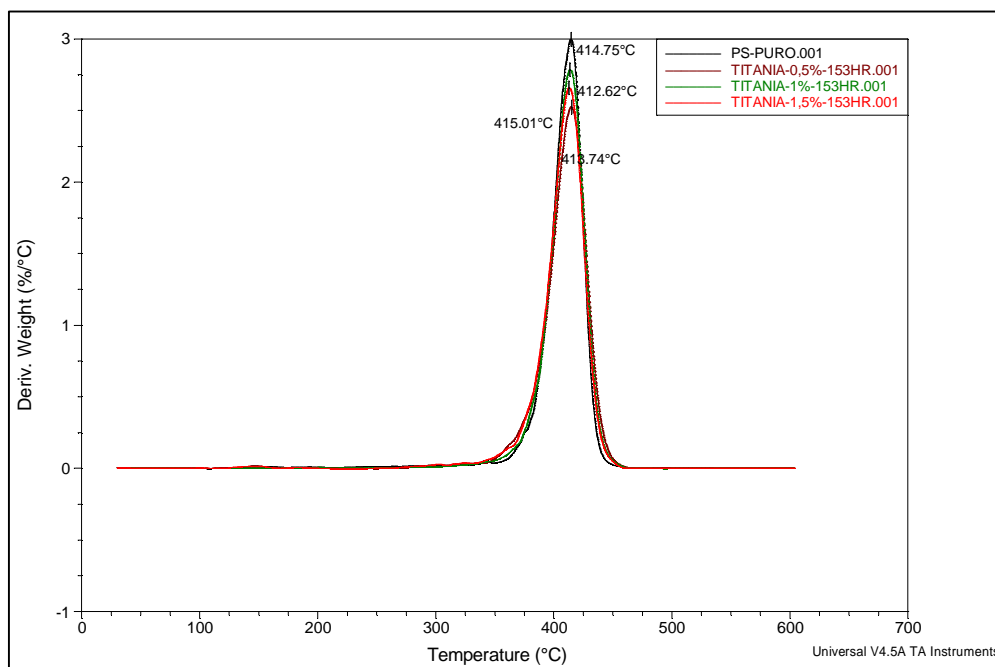


Figura 4.53 Termograma de las distintas concentraciones de TiO_2 en las películas de PS

En la tabla 4.1 se presentan los datos obtenidos de los análisis termogravimétricos. La columna de “rango de temperatura” representa el rango a la cual la masa del polímero cambiaba durante el experimento. T_a y T_b son las temperaturas al inicio y termino de la degradación térmica respectivamente. T_{max} es la temperatura máxima a la cual su tasa de degradación máxima tomaba lugar.

Tabla 4.1 Efecto de los fotoactivadores sobre la estabilidad térmica de las películas PS

Compuesto	Rango T °C	T_a °C	T_{max} °C	T_b °C	Peso perdido % a 600 °C
PS Puro	300 – 450	395	414	426	96.71
PS/AQ 1%	200 – 460	373	405	430	99.32
PS/AQ 3%	200 – 460	377	410	432	98.45
PS/AQ 5%	180 – 460	379	411	432	97.92
PS/BPh 1%	200 – 460	375	408	432	98.12
PS/BPh 3%	170 – 460	368	403	430	97.31
PS/BPh %5	150 – 460	367	404	430	98.93
PS/AC 1%	300 – 460	386	414	431	98.22
PS/AC 3%	300 – 460	388	414	432	98.21
PS/AC 5%	250 – 460	383	413	432	99.14
PS/TiO₂ 0.5%	300 – 460	392	415	430	97.70
PS/TiO₂ 1%	325 – 460	394	413	428	98.06
PS/TiO₂ 1.5%	300 – 460	392	412	427	97.71

De los datos obtenidos en la tabla se tiene que el rango en que se degradan con respecto a la temperatura abarca el mismo. Se afirma el hecho de que cuando se tiene AQ y BPh en las películas su degradación empieza a una temperatura mucho menor en comparación con las que contienen AC o TiO₂ donde se observa que un comportamiento similar a cuando se tiene solo al PS en su estado puro.

En cuanto al porcentaje del peso perdido de todas las muestras, estas fueron mayores en comparación con su estado puro, incluso en algunas películas casi en su totalidad fueron degradadas.

5. Conclusiones

La incorporación de distintos fotoactivadores a películas de PS para ayudar a su fotodegradación dio como resultados que cuando se tiene Antraquinona y Benzofenona los resultados fueron positivos en comparación a cuando se tiene Ácido Cítrico y Oxido de Titania.

Los resultados de los espectros IR de las diferentes películas mostraron un mayor cambio que cuando estas eran irradiadas con el equipo de intemperismo acelerado QUV en comparación con la lámpara de mano que se usó para hacer las pruebas preliminares aunque hacer estas pruebas ayudo a tener una estimación de cuánto tiempo usar en el equipo QUV ya que en la literatura algunas pruebas a lámpara eran demasiada cortas y como en nuestro caso no se vio cambio aparente se llegó a la conclusión de usar el equipo por un periodo de 1 semana.

Tanto la espectroscopia UV-Vis como los análisis termogravimétricos ayudo a la corroboración de cómo se iba dando la fotodegradación en las películas y con estas pruebas se daba un seguimiento ya que mostraban en los espectros UV que las películas de benzofenona tenían una mayor degradación en comparación de los demás fotoactivadores y corroborando esta información por el termograma.

Con base a estos resultados se optó por incluir más de un fotoactivador a las películas de PS para comprobar como mejoraba sus fotodegradación. De entre la BPh y AQ y con base a sus resultados individuales la que mostró mayores cambios en la degradación fue la BPh y por eso se eligió. El poner al AC como contante fue porque en la literatura no se encontraban investigaciones de utilización de este reactivo junto al PS, ya que cuando se tiene individualmente no mostro grandes cambios de fotodegradación en las películas. El TiO_2 se seleccionó también como variable debido a que cuando está en presencia de O_2 su respuesta fotocatalítica es mejor.

De las películas compuestas, y con base a los estudios realizados; cuando se tiene una concentración mayor al 3% de BPh eran cuando los espectros IR mostraban mayores cambios en cuanto a sus estructuras de grupos orgánicos dentro de la película, ya que cuanta se tenían

las concentraciones de 3% y 5%, mayor era la formación de los grupos hidroperóxidos y eso se reflejaba directamente con la formación de los grupos carbonilos.

Cuando se tenía TiO_2 en conjunto con el AC, los resultados no mostraron grandes cambios en la fotodegradación del material e incluso se dio el caso en que eran muy parecidos a cuando solo se tenía TiO_2 individualmente sin la presencia de AC.

Se concluye que individualmente los mayores resultados de fotodegradación de las películas eran cuando se tenía BPh y AQ en las películas de PS y cuando se contenían los aditivos en conjunto, se observó que a las películas de BPh en presencia de AC su fotodegradación era aún más efectiva.

En el caso de las películas de PS/AC- TiO_2 se necesitaría una mayor concentración de AC para que ocurriese una fotodegradación del material y cuidando que no se vaya a alterar las propiedades del polímero original.

Bibliografía

- [1] De Alva Salazar Hugo Eduardo, “Biodegradación de polímeros sintéticos”, Manual Biopolímeros, DEPI. ITCM. Pág. 11.
- [2] Aradilla Z. D., Oliver P. R., Estrany C. F., “Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente”, Técnica Industrial. 2012
- [3] Selivanov P. I., Kirillova E. I., Maksimov V. L., “The formation of carbonyl groups in the photooxidation of polystyrene”, Polymer Sci U.S.S.R, Vol 8, Issue 8, 1561-1566, 1966.
- [4] Kaczmarek H., Kaminska A., Swiatek M., Sanyal S., “Photoinitiated degradation of polystyrene in the presence of low-molecular organic compounds”, Euro. Polym. Journal., 36, 1167-1173, 2000.
- [5] Kemp T. J. y McIntyre R. A., “Influence of transition metal-doped titanium (IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene”, Polym. Deg. And Stab., 91, 3010-3019, 2006.
- [6] Geuskens G, David C. “Degradation and Stabilization of Polymers”, New York: Halsted, Wiley; pp. 113–127. 1975
- [7] Meenakshi P, Noorjahan SE, Rajini R, Venkateswarlu U, Crose S “Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with Polystyrene”. Indian Academy of Sciences 25(1):25–29. (2002)
- [8] Ruoko “Uv light induced degradation of polyethylene and polystyrene a spectroscopic and DSC study”. Tampere University of Technology, Msc thesis. (2012).
- [9] Schnabel W. Polymer Degradation: Principle and Practical Applications. Chapter 14. München: Hanser Int; 1981.
- [10] Kiatkamjornwong S, Sonsuk M, Wittayapichet S, Prasassarakich P, Vejjanukroh P. “Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics”. Polym Degrad Stab.; 66:323. 1999
- [11] Mc Kellar JF, Allen NS. Photochemistry of Man-Made Polymers, Ltd. London 306 S: Applied Science Published;.p. 138. 1979

- [12] Trozzolo AM, Winslow FH. American chemical society publishing. Macromolecules. 1968.
- [13] Rabek JF. "Polymer Degradation Mechanisms and experimental methods". Stocholm: Springer; 1994.
- [14] Yousif E, Salimon J, Salih N. Photostability of poly (vinyl chloride) VDM Verlag: Dr. Muller publisher; 2011.
- [15] Uribe Velasco, Miguel; Mehrenberger, Pierre Y. "Los polímeros (síntesis, caracterización, degradación y reología)" Instituto Politécnico Nacional, 1ra. Edición, 139, 161, 239, 244. 1996.
- [16] Feller Robert L., "Accelerated Aging (Photochemical and Thermal Aspects)", The J. Paul Getty Trus, 37, 45, 99. 1994.
- [17] ASTM G151-00 "Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices That Use Laboratory Light Sources" Vol. 14.04. 2000.
- [18] ASTM G154-00 "Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials" Vol. 14.04. 2000
- [19] ASTM D5208-01 "Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics" Vol. 08.03. 2001
- [20] C. S. Lin, W. L. Liu, Y. S. Chiu & Shih-Yeng Ho, "Benzophenone-sensitized photodegradation of polystyrene films under atmospheric conditions". Polym Degrad Stab, vol.38, pag. 125-130. 1992
- [21] A. Smakula, Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polystyrolen, Angew. Chern. 47, 777. 1934.
- [22] Reiney M. J., Tryon Max y Achhammer B. G., "Study of Degradation of Polystyrene, Using Ultraviolet Spectrophotometry" Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 51, No. 3, pag. 155-165. 1953.
- [23] J. J. McGovern, J. M. Grim, and W. C. Teach, "Determination of monomer in polystyrene. Spectrophotometric and solubility methods", Anal. Chem. 20, 312. 1948.

- [24] Friedel R. A. and Orchin M., "Ultraviolet spectra of aromatic compounds" (John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., and Chapman & Hall, Ltd., London). 1951.
- [25] Kuroki T, Honda T, Sekiguchi Y, Ogawa T, Sawaguchi T, Ikemura T. Nippon Kagaku Kaishi 1977;894-901.
- [26] Syoaki Ide, Taichi Ogawa, Takeshi Kuroki and Tadashi Ikemura, "Controlled Degradation of Polystyrene", Journal of Applied. Poly. Sci., Vol. 29 (8), 2561-2571. 1984
- [27] Takeshi Kuroki, Tadashi Ikemura, Taichi Ogawa and Yuki Sekiguchi, "Kinetic study on the first stage during thermal degradation of polystyrene", Polymer, Vol. 23(7), 1091-1094. 1982.
- [28] M. Krauze, J. Trzecznyński, M. Dzieciół, "The influence of temperature and the kind of the atmosphere on polystyrene thermal degradation", Polimery, 48 (10), 701-708. 2003.
- [29] Bok Nam Jang, Charles A. Wilkie, "The thermal degradation of polystyrene nanocomposite", Polymer, Vol. 46 Issue 9, 2933-2942. 2005.
- [30] Conde Ortiz Mónica Paloma, "Presente Futuro de la Industria del Plástico en México", Ambiente Plástico. 2012.
- [31] Yamashita T, Watanabe M, Kojima R, Shiragami T, Shima K, Yasuda M, J Photochem Photobiol, Part A: Chem, 118:165. 1998.
- [32] Kani R, Nakano Y, Yoshida H, Hayase S. Macromolecules, 31:8794. 1998.
- [33] Rojo Callejas Francisco, "Tablas de espectroscopia Infrarroja", Amyd-UNAM.
- [34] Torikai A., Takeuchi T., Fueki K., "Photodegradation of Polystyrene and Polystyrene Containing Benzophenone", Polymer Photochemistry, Vol. 3, 307-320. 1983
- [35] J. Lucki, J. Rabek, B. Ranby and Y. C. Jiang, "Spectral differences in photodegraded polystyrene in various solvents", Polymer, Vol. 27, 1193-1200. 1986.
- [36] García Pérez Gregorio, "Estudio de la Degradación por Radiación Ultravioleta de la Mezcla Poliestireno de alto impacto y Policarbonato", Tesis. IPN. 2005

- [37] T. J. Kemp, Robin A. McIntyre, "Transition metal-doped titanium (IV) dioxide: Characterization and influence on photodegradation of poly (vinyl chloride), *Polym. Deg. And Sta.*, Vol. 91, 165-195. 2005.
- [38] Q-Lab Corporation "Cámaras de ensayo de intemperismo acelerado", Manual. 2007
- [39] A. Bandyopadhyay and G. Chandra Basak, "Studies on photocatalytic degradation of polystyrene", *Mat. Sci. and Tech.*, Vol. 23, 307-314. 2007
- [40] Flores Gomez Ricardo, "Diagnostico de la industria del Plástico en México", UNAM. Tesis. 2013.
- [41] Emad Yousif and Raghad, "Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review", *SpringerPlus*, 2:398, 1-32. 2013.
- [42] E. Yousif, R. Haddad and A. Ahmed, "Photodegradation and photostabilization of polystyrene: photochemistry of polymers", Lap Lambert Academic Publishing, 2013.
- [43] Ville Myllari, Tero-Petri Rouko, Seppo Syrjala, "A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. *Jour. Appl. Poly. Sci.*, 42246 (1-6). 2015