

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: SARA ALEJANDRA ZAVALA BETANCOURT FIRMA 

TITULO: Estudio de la degradabilidad de películas a base de Copolímeros Ciclo-olefínicos, bajo la acción de diferentes agentes pro-degradantes.

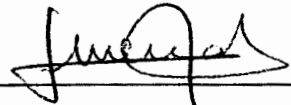
ASESOR : Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 18 de octubre de 2012




Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

**Estudio de la degradabilidad de películas a base de Copolímeros
Ciclo-olefínicos, bajo la acción de diferentes agentes pro-degradantes**

Presentada por:

Sara Alejandra Zavala Betancourt

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesor:

Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal

Saltillo Coahuila, a 18 de Octubre de 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estudio de la degradabilidad de películas a base de Copolímeros Ciclo-olefínicos,
bajo la acción de diferentes agentes pro-degradantes**

Presentada por:

SARA ALEJANDRA ZAVALA BETANCOURT

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

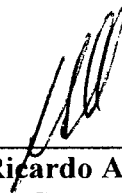
Asesorada por:

Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal

SINODALES



Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga
Presidente



Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Secretario



Dr. Florentino Soriano Corral
Vocal

Saltillo, Coahuila

Octubre, 2012

Declaración

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la parte de Discusión de Resultados de este documento forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, y que dicha información será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo Coahuila, a 18 de Octubre de 2012



Sara Alejandra Zavala Betancourt

Dedicatoria

A *Dios* por la vida, salud brindada y compañía en los momentos de soledad.

A *Mis ángeles Papá Naty y Lala* por velar mis pasos y todo lo que me dieron en vida.

A *Mi Chata* por su amor, confianza y apoyo incondicional para volar lejos de casa y conseguir mis metas.

A *Mi Familia: Mamá Panchita, Mamá Luz, Diego, Licha, Vico, Santa, Paz, Carmen, Tola, Chicha, Gustavo, Clareth, Gisela, Goretti, Ismael, Barbara, primos y tíos* que me han llenado de amor, consejos y apoyo para llegar hasta donde estoy y forjar la persona que soy.

Al *Amigo Incondicional* por su inmenso cariño y compañía, que con sus críticas constructivas y fortaleza han templado mi personalidad.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de este grado de maestría.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por abrirme las puertas de su centro para mi formación como Maestro en Tecnología de Polímeros.

A mi asesor, el Dr. Mario H. Gutiérrez Villareal por compartirme sus conocimientos, apoyarme y guiarme en la elaboración del proyecto.

A mis sinodales el Dr. Ricardo Acosta Ortiz, Dr. Florentino Soriano Corral y el Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga por tomarse el tiempo para la revisión de mi trabajo y por las aportaciones hechas al mismo.

A la M.C. María Concepción González Cantú y al Ing. Rodrigo Cedillo García por brindarme el tiempo para la capacitación en el manejo del equipo y material disponible en la planta piloto I, así como por sus comentarios para mejorar mi trabajo. Al Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera por su asesoría en espectroscopía. A los técnicos: Ing. Sergio Zertuche Rodríguez, LCQ J. Alejandro Espinosa Muñoz, TLQ Marcelina Sánchez Adame, Lic. María Guadalupe Méndez Padilla, Lic. Myriam Lozano Estrada, M.C. Blanca Margarita Huerta Martínez, M.C. María Teresa Rodríguez Hernández, M.C. Silvia Torres Rincón, Lic. J. Guadalupe Telles Padilla y Tec. Francisco Zendejo por facilitarme los instrumentos necesarios y auxiliarme en la caracterización de mis muestras.

A Alberto, Arisbe, Alexis, Arturo, Claudia, Clara, David, Heberto, Leonardo, Luis, Marco Polo, Maribel, Pamela, Tere y Yair por su compañerismo y amistad.

Resumen

En el presente trabajo se estudia la estabilidad en procesos de foto y termo-oxidación de una serie de resinas comerciales de Copolímeros Ciclo-Olefínicos (COC) de norborneno-etileno (6013 y 8007) y de tetraciclododeceno-etileno (6509 y 8008), formuladas con diferentes agentes pro-oxidantes que contienen como metales activos estearatos de manganeso, fierro, cobalto y una mezcla de manganeso y fierro y que fueron extruidas en forma de película plana con un espesor de 0.002 in.

La degradación foto-oxidativa se realizó por un periodo de 30 días en una cámara de envejecimiento acelerado QUV equipada con una lámpara UVA de 340 nm, en ciclos de 20 hrs de radiación UV de 0.78 W/m^2 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4 hrs de condensación a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, bajo la norma ASTM D 5208-01, para evaluar la degradación se midieron los cambios en el índice de carbonilos (IC), propiedades mecánicas y el desplazamiento de la T_g .

El proceso de termo-oxidación se llevo a cabo en una estufa de convección forzada por un lapso de 150 días a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo la norma ASTM D 5510-94, en este estudio se evaluaron los cambios en el índice de carbonilos (IC), propiedades mecánicas, temperatura de inducción a la oxidación (OIT) y mediante un análisis termogravimétrico.

Los resultados indican que en ambos procesos las resinas tienen un orden de estabilidad $8008 > 6509 > 8007 > 6013$, es decir, que las que contienen tetraciclododeceno-etileno son más estables que las de norborneno-etileno, que las COC se degradan aún en ausencia de aditivos y con respecto a la capacidad oxidativa de los metales, se detectó que el Fe es el metal que promueve más la oxo-degradación; también se detectó que, bajo las condiciones utilizadas en el presente trabajo, el proceso de foto-oxidación resulto más agresivo que el de termo-oxidación.

Índice General

Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	
1.1 Poliolefinas	2
1.2 Copolímeros ciclo-olefinicos	3
1.3 Degradación de polímeros.....	7
(a) Tipos de degradación.....	9
(b) Oxo-degradación.....	10
(i) Auto-oxidación.....	11
(ii) Foto-oxidación.....	12
(iii) Termo-oxidación.....	13
(c) Agentes pro-degradantes.....	15
1.4 Degradación de poliolefinas.....	16
1.5 Métodos empleados en el estudio de la degradación.....	17
(a) Análisis térmico	17
(b) Espectroscopía.....	19
(c) Análisis mecánico.....	19
Capítulo II. Hipótesis	21
Capítulo III. Objetivos	
3.1 Objetivo general.....	22
3.2 Objetivos específicos	22
Capítulo IV. Parte experimental	
4.1 Material y equipo.....	23

4.2 Metodología	24
(a) Preparación de las películas	24
(b) Degradación	25
(i) Foto-oxidación	25
(ii) Termo-oxidación	25
(c) Caracterización	26
(i) Análisis espectroscópico.....	26
(ii) Análisis térmico.....	27
(iii) Pruebas mecánicas	27
Capítulo V. Discusión de resultados	
5.1 Caracterización.....	29
5.2 Foto-oxidación	
(a) Análisis por resina	35
(b) Análisis por agente pro-degradante	45
(c) Análisis térmico	52
5.3 Termo-oxidación	
(a) Análisis por resina	55
(b) Análisis por agente pro-degradante	62
(c) Análisis termogravimétrico	70
Capítulo VI. Conclusiones.....	81
Trabajo futuro	83
Apéndice.....	84
Referencias	98

Índice de Figuras

Figura I-1 Polimerización típica de cicloolefinas.	4
Figura I-2 Series basadas en las estructuras de los monómeros cíclicos.	6
Figura I-3 Comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros: A) Frágiles, B) Plástico y C) Elásticos.....	20
Figura V-1 Estructuras de las COC empleadas en el presente trabajo, la serie A corresponde a las COC adquiridas en Apel y las D a las Topas.	29
Figura V-2 Asignación de la estructura de la COC 6013 con 54.4 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ^{13}C	30
Figura V-3 Asignación de la estructura de la COC 8007 con 37.5 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ^{13}C	31
Figura V-4 Asignación de la estructura de la COC 6509 con 21.6 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ^{13}C	31
Figura V-5 Asignación de la estructura de la COC 8008 con 19.5 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ^{13}C	32
Figura V-6 Temperaturas de transición vítrea T_g de las distintas COC.	33
Figura V-7 Dependencia de la temperatura de transición vítrea (T_g) sobre el contenido de monómero cíclico de las Series A y D.....	34
Figura V-8 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.....	35
Figura V-9 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.....	36
Figura V-10 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6509 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.....	36
Figura V-11 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8008 natural y con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.....	37

Figura V-12 Desarrollo del índice de carbonilos de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.....	38
Figura V-13 Desarrollo del índice de carbonilos de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.....	38
Figura V-14 Espectro por FT-IR de la COC 6013 con Co a 0 y 30 días de ser expuesta a foto-oxidación.....	40
Figura V-15 Espectro por FT-IR de la COC 8008 sin aditivo a 0 y 30 días de ser expuesta a foto-oxidación.....	40
Figura V-16 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.....	41
Figura V-17 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.....	41
Figura V-18 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 6509 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.....	42
Figura V-19 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 8008 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.....	43
Figura V-20 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.....	43
Figura V-21 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.....	44
Figura V-22 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6509 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación durante un período de treinta días.....	44
Figura V-23 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8008 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.....	44

Figura V-24 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en ausencia del agente pro-degradantes durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	45
Figura V-25 Cambio en la elongación de las COC en ausencia del agente pro-degradantes durante 30 días de exposición a foto-oxidación.	46
Figura V-26 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en ausencia del agente pro-degradantes durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	46
Figura V-27 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	47
Figura V-28 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	47
Figura V-29 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición a la foto-oxidación. ...	47
Figura V-30 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición a foto-oxidación.	48
Figura V-31 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	48
Figura V-32 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	49
Figura V-33 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición a la foto-oxidación. .	49
Figura V-34 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	50
Figura V-35 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.	50
Figura V-36 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Fe después de 30 días de exposición a la foto-oxidación. ...	51
Figura V-37 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Fe después de 30 días de exposición a la foto-oxidación.	51
Figura V-38 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Fe después de 30 días de exposición a la foto-oxidación.	51

Figura V-39 Termograma por DSC de la COC 6013 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.....	52
Figura V-40 Termograma por DSC de la COC 8007 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.....	53
Figura V-41 Termograma por DSC de la COC 6509 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.....	53
Figura V-42 Termograma por DSC de la COC 8008 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.....	54
Figura V-43 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6013 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	56
Figura V-44 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8007 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	56
Figura V-45 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6509 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	57
Figura V-46 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8008 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	57
Figura V-47 Espectro por FT-IR de la COC 6013 natural a 0 y 150 días de exposición a termo-oxidación y en presencia de agentes pro-degradantes a 150 días de exposición.....	58
Figura V-48 Cambio en la elongación de la COC 6013 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	59
Figura V-49 Cambio en la elongación de la COC 8007 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	59
Figura V-50 Cambio en la elongación de la COC 6509 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	59

Figura V-51 Cambio en la elongación de la COC 8008 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	60
Figura V-52 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6013 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	60
Figura V-53 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8007 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	61
Figura V-54 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6509 natural y s en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	61
Figura V-55 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8008 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	61
Figura V-56 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en ausencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	62
Figura V-57 Cambio en la elongación de las COC en ausencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la foto-oxidación.	63
Figura V-58 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en ausencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la foto-oxidación.	63
Figura V-59 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	64
Figura V-60 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	64
Figura V-61 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	65

Figura V-62 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Co durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	65
Figura V-63 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Co durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	66
Figura V-64 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Co durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	66
Figura V-65 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn+Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	67
Figura V-66 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn+ Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	67
Figura V-67 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn+Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.....	68
Figura V-68 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia de agentes pro-degradante que contiene Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	68
Figura V-69 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	69
Figura V-70 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.	69
Figura V-71 Termograma por MDSC para la determinación de la temperatura de inducción a la oxidación (OIT).	70
Figura V-72 Termograma por TGA sobre la determinación de T_c y T_{onset}	72
Figura V-73 TGA de las COC naturales.	74
Figura V-74 DTG de las COC naturales.	74
Figura V-75 TGA de la COC 6013 con y sin aditivos.....	75
Figura V-76 DTG de la COC 6013 con y sin aditivos.....	75

Figura V-77 TGA de la COC 8007 con y sin aditivos.....	76
Figura V-78 DTG de la COC 8007 con y sin aditivos.....	76
Figura V-79 TGA de la COC 6509 con y sin aditivos.....	77
Figura V-80 DTG de la COC 6509 con y sin aditivos.....	77
Figura V-81 TGA de la COC 8008 con y sin aditivos.....	78
Figura V-82 DTG de la COC 8008 con y sin aditivos.....	78
Figura V-83 OIT de la COC 6013 con y sin aditivos.....	79
Figura V-84 OIT de la COC 8007 con y sin aditivos.....	79
Figura V-85 OIT de la COC 6509 con y sin aditivos.....	80
Figura V-86 OIT de la COC 8008 con y sin aditivos.....	80

Índice de Tablas

Tabla I-1 Agentes degradantes y tipos de degradación.....	9
Tabla I-2 Índice de carbonilos (IC) de poliolefinas expuestas a procesos de termo-oxidación y foto-oxidación.	17
Tabla IV-1 Características de las COC utilizada en el presente estudio.....	23
Tabla IV-2 Condiciones de procesamiento de las películas.....	24
Tabla IV-3 Metales activos y concentraciones de los agentes pro-degradantes	26
Tabla V-1 Temperatura de transición vítrea (Tg) y fracción de monómero cíclico de cada COC.....	34
Tabla V-2 Tiempo en que las resinas alcanzaron un punto de fragilización con un IC=0.5.	39
Tabla V-3 Cambio en la Tg de las COC con los diferentes agentes pro-degradantes después de 30 días de foto-oxidación.	54
Tabla V-4 Cambio de dimensiones de las probetas de las resinas Apel.	55
Tabla V-5 Valores significativos de la caracterización térmica de las COC con y sin aditivos.....	71
Tabla 1 Índice de Carbonilos de las COC bajo degradación foto-oxidativa.	84
Tabla 2 Elongación de las COC bajo degradación foto-oxidativa.	85
Tabla 3 Esfuerzo tensil a la ruptura de las COC bajo degradación foto-oxidativa.	86
Tabla 4 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en ausencia de aditivos durante 30 días de exposición al proceso de degradación foto-oxidativa.	87
Tabla 5 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC con el aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición a la degradación foto-oxidativa.....	88
Tabla 6 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición foto-oxidativa.....	88

Tabla 7 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición foto-oxidativa.....	89
Tabla 8 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Fe durante 30 días de exposición foto-oxidativa.....	90
Tabla 9 Índice de carbonilos de las COC bajo degradación termo-oxidativa....	91
Tabla 10 Elongación de las COC bajo degradación termo-oxidativa.....	92
Tabla 11 Esfuerzo tensil a la ruptura de las COC bajo degradación termo-oxidativa.....	93
Tabla 12 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC sin aditivos en el transcurso de cinco meses de degradación termo-oxidativa.....	94
Tabla 13 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Mn durante cinco meses de degradación termo-oxidativa.....	94
Tabla 14 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Co durante cinco meses de degradación termo-oxidativa.....	95
Tabla 15 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Mn + Fe en el transcurso de cinco meses de degradación termo-oxidativa.....	96
Tabla 16 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Fe en el transcurso de cinco meses de degradación termo-oxidativa.....	97

INTRODUCCIÓN

La versatilidad que poseen las poliolefinas es conocida desde hace varias décadas, así como sus propiedades y atributos. Entre la variedad de polímeros que pertenecen a esta familia, hoy en día se cuenta con unos copolímeros llamados "cicloolefinas" u olefinas cíclicas (COC), a partir de una olefina con un comonomero cíclico, comúnmente norborneno (biciclo [2,2,1] hept-2-eno). Estos copolímeros son materiales totalmente amorfos que poseen propiedades bastante útiles en instrumentos ópticos por su alta claridad y transparencia, otra importante característica es que manifiestan una temperatura de transición vítrea y de descomposición relativamente alta ($T_g \leq 170^\circ\text{C}$). Una de las aplicaciones más relevantes es en el empaque de alimentos donde conservan al producto por un largo tiempo de vida de anaquel, pero provocan un impacto ambiental negativo al ser desechados después de su uso. De aquí surge el interés de estudiar la degradación de las películas cicloolefinicas como un recurso de control ambiental, utilizando para ello agentes oxo-degradantes los cuales están constituidos por moléculas orgánicas de metales de transición que se podrían adicionar a las cicloolefinas durante su procesado actuando como cromóforos (átomo o grupo de átomos con electrones deslocalizados), cuya finalidad es absorber energía y romper enlaces, generando radicales libres. El proceso de oxo-degradación ha sido ampliamente estudiado en las olefinas normales y es considerado un proceso de degradación total ya que el material se desintegra en moléculas muy pequeñas (del orden menor a los 40000 g/mol) y que pueden ser consumidas posteriormente por bacterias.

Sin embargo, con base al estudio del arte realizado, hasta ahora existe escasa información reportada sobre este tipo de estudios para el caso de las cicloolefinas, de ahí el interés en conocer el comportamiento degradativo de estos copolímeros bajo la acción de diferentes aditivos pro-degradantes.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 POLIOLEFINAS

Las poliolefinas son polímeros formados por la unión de olefinas que actúan como monómeros (Bilurbina & Liesa, 1990), se producen a partir de petróleo o gas natural. Pertenecen al grupo de los termoplásticos y son parcialmente cristalinas (Fisher, 2000). Debido a su versatilidad son uno de los polímeros más utilizados, se reporta que el consumo por persona en el mundo es de 15 kg al año (Liberati, 2005). Reúnen una combinación de propiedades como la flexibilidad, resistencia química, bajo peso, barrera a la humedad etc., que los hace ampliamente utilizados para fabricar diferentes productos y son de bajo costo.

Las poliolefinas están incluidas en la clasificación de polímeros de adición, es decir, su reacción no implica pérdida de moléculas pequeñas y la unidad que se repite tiene la misma composición que el monómero (O dian, 2004), por lo cual el mecanismo de reacción para su producción presenta las siguientes etapas:

- Iniciación
- Propagación
- Terminación

Los mecanismos principales para la obtención de las poliolefinas son vía radicales libres, utilizando catalizadores Ziegler-Natta o por medio de metallocenos (Tolinski, 2009) (O dian, 2004).

Los polímeros más representativos del grupo de las poliolefinas son:

- Polipropileno (PP)
- Polietileno (PE) del cual existen tres tipos básicos:

- Polietileno de Alta Densidad (HDPE).
- Polietileno de Baja Densidad (LDPE).
- Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE).

Sin embargo, hoy en día, los copolímeros cicloolefinicos (COC) han tomado una gran relevancia económica, ya que son una nueva clase de materiales que muestran propiedades muy atractivas.

1.2 COPOLÍMEROS CICLO-OLEFÍNICOS

Los copolímeros ciclo-olefinicos (olefinas cíclicas) se producen por la copolimerización de las olefinas con un monómero cíclico, por lo general por la copolimerización del norborneno o dicitlopentadieno con etileno, de la cual se obtiene un material totalmente amorfo con una temperatura de transición vítrea y de descomposición relativamente alta ($T_g \leq 170^\circ\text{C}$), exhibe numerosas propiedades físicas útiles como alta transparencia óptica ($\leq 92\%$ para películas delgadas de 100mm), baja birrefringencia y baja absorción de humedad con una densidad 20% menor a la del policarbonato (1.2 g/cm^3). Las propiedades de las COC dependen principalmente de los comonómeros utilizados (White & Choi, 2005) (Seydewitz y colaboradores, 2005) (Zamfirova y colaboradores, 2002). Se diferencian de las poliolefinas principalmente por su síntesis y por su estructura.

Existen diferentes tipos de cicloolefinas, las cuales dependerán del monómero cíclico seleccionado y del método de polimerización utilizado. (Figura I-1)

- Copolimerización en cadena de olefinas cíclicas y acíclica, empleando catalizadores metalloceno y metilaluminoxano (MAO), estos catalizadores utilizan metales, como: titanio, zirconio, cobalto, cromo, níquel y paladio.
- Apertura de anillo seguida de una hidrogenación. El ciclo se abre por ruptura del doble enlace, creando un ciclo pentano y grupos eteno que forman la cadena principal, después se lleva a cabo una hidrogenación

para eliminar los dobles enlaces. Se emplean catalizador de tungsteno, molibdeno, rutenio o renio. (Young y colaboradores, 2005) (Mlejnek, 2007)

Uno de los parámetros importantes que hay que considerar en las cicloolefinas es la cantidad de monómero que se adiciona, se han realizando algunos estudios para determinar la influencia de este contenido y la microestructura del polímero sobre las propiedades físicas de las COC. John Forsyth y colaboradores (Forsyth y colaboradores, 2001) trabajaron con resinas de TOPAS y APEL las cuales fueron sintetizadas utilizando metalocenos y metilaluminoxano (MAO) y posteriormente caracterizadas por DSC, ^{13}C NMR, FTIR y espectroscopia Raman, en sus estudios observaron que no existe una relación lineal entre el contenido de norborneno (monómero cíclico) y el comportamiento térmico, en otro estudio realizado por algunos de los colaboradores de John Forsyth (Zamfirova y colaboradores, 2002) pero de manera independiente, confirmaron también que no hay una dependencia lineal con el comportamiento térmico y observaron que los sistemas catalíticos utilizados en la síntesis influyen significativamente.

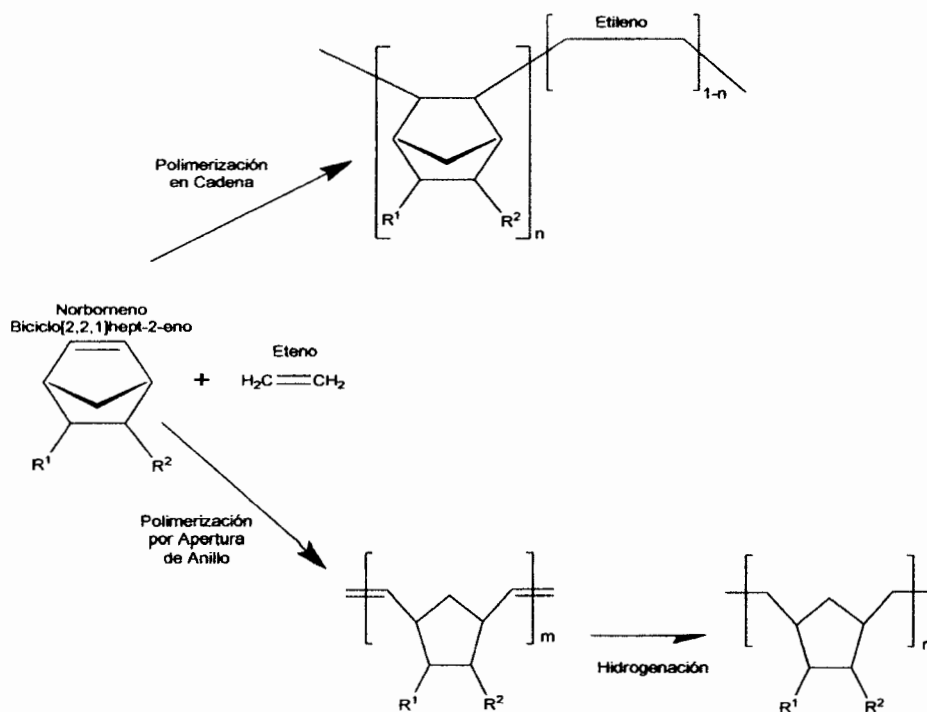


Figura I-1 Polimerización típica de cicloolefinas.

Posteriormente, los equipos de J.Y. Shin (Young, 2005) y Seydewitz (Seydewitz, 2005) trabajaron con diferentes tipos de monómeros cíclicos. La temperatura de transición vítrea (T_g) de las cicloolefinas utilizadas por estos autores, tiene una fuerte dependencia del contenido de monómero cíclico y de la estructura química. Los investigadores concluyen en su trabajo que las unidades tricíclicas tienen una T_g mayor que las unidades bicíclicas y que los grupos sustituyentes de las cadenas laterales unidas al anillo influyen considerablemente sobre la T_g de las cicloolefinas.

Dado que las COC presentan propiedades únicas muy atractivas, como, alta transparencia y claridad, barrera a gases y estabilidad térmica, estos copolímeros pueden ser utilizados en medicina, óptica, electrodomésticos, empaçado, contenedores, partes automotrices y películas duras, especialmente para dispositivos ópticos como CDs, DVDs y lentes ópticos, y aprovechando que es resistente a altas temperaturas con baja disipación y factor de pérdida dieléctrica es utilizado en aplicaciones microelectrónicas. (Chen Fang & Ming Chieh, 2008) (Young, 2005) (Zamfirova, 2002) (Wu, 2000) (Chenyang, 2003)

Las COC pueden ser procesadas por extrusión o moldeo por inyección y actualmente están siendo producidas por Mitsui Chemical Co., Ticona, Japan Synthetic Rubber y Zeon Chemicals Co, generalmente cada uno solo genera un tipo de copolímero, Mitsui Chemical Co. produce la serie A y Topas la serie D. Algunos grupos de trabajo utilizan una clasificación por series de acuerdo a la estructura del monómero cíclico, figura I-2. (Young, 2005) (Mlejnek, 2007)

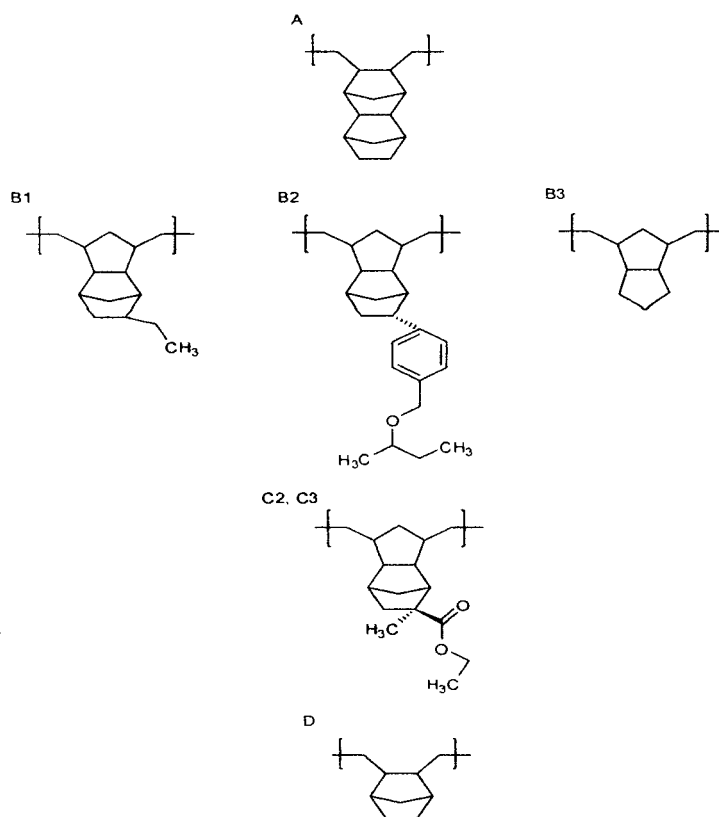


Figura I-2 Series basadas en las estructuras de los monómeros cíclicos.

- Serie A: Esta formada por unidades cíclicas de tetraciclododeceno y alicíclicas de etileno, lo único que varía entre los copolímeros de esta serie es el contenido del monómero cíclico que es el factor que influye en sus propiedades, esta serie se produce por polimerización en cadena.
- Serie B: Este grupo se deriva de polienos cíclicos y alicíclicos, en particular de dienos de 4 a 20 átomos de carbono que contienen dobles enlaces conjugados y/o no conjugados que pueden ser el grupo terminal, se polimeriza por apertura de anillo.
- Serie C: Contienen un grupo ester y se produce por apertura de anillo.
- Serie D: La unidad cíclica de esta serie es el norborneno y la alifática acíclica el etileno y al igual que la serie A en lo único que difieren los copolímeros de esta serie es la fracción mol del monómero cíclico y son polimerizados en cadena. (Mlejnek, 2007)

Como ya se mencionó anteriormente, una de las aplicaciones más importantes es en la industria de empaques, la principal función de los empaques de alimentos es conservar y proteger el producto durante su vida de anaquel, así como jugar un papel importante en mercadotecnia ante el consumidor, por otro lado, hoy en día es importante pensar en el impacto ambiental que estos materiales producen al ser desechados después de su uso, por ello se busca que los empaques cumplan con una doble misión: proteger al producto durante su tiempo de vida y su posterior degradación.

1.3 DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

La degradación de los materiales poliméricos involucra varios procesos físicos y/o químicos y cambios en pequeñas estructuras que provocan un significativo deterioro de la calidad del material y la pérdida de su funcionalidad. La degradación es un cambio irreversible. La descomposición ocurre por la acción de calor, oxígeno, agentes químicos, luz, etc., y da como resultado la generación de productos no poliméricos o estructuras completamente diferentes a la original (Vasile, 2000), debido al mecanismo de degradación, es decir, por el rompimiento de cadenas ó formación de redes entrecruzadas. (Mingguang, Horrocks, & Hall, 1995)

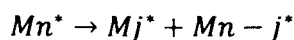
Las posibles reacciones de degradación que pueden presentar los polímeros bajo diferentes condiciones son las siguientes: (Allen & Edge, 1992)

- Depolimerización. Las cadenas del polímero son seccionadas en productos de estructuras similares a las del polímero original, sin embargo, estas son de bajo peso molecular.
- Eliminación. La degradación da como resultado fragmentos o moléculas de bajo peso molecular que no están relacionadas con el polímero original, como H₂O ó HCl.

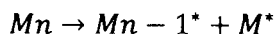
- Sustituyentes. Los sustituyentes de la cadena principal se someten a dicha reacción y existe un cambio en la naturaleza química de la unidad repetitiva pero la estructura química se mantiene intacta.

Los radicales libres formados durante las reacciones de degradación, se muestran a continuación: (Allen & Edge, 1992)

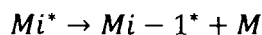
- Iniciación al azar. Implica la separación de la cadena polimérica en longitudes iguales y resultan dos macroradicales.



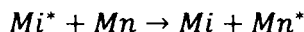
- Iniciación terminal. Involucra la pérdida de un fragmento de radical monómero para la terminación de la cadena polimérica.



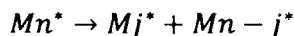
- Despropagación. Representa la separación de una unidad monomérica.



- Transferencia. Un macroradical puede transferir esta actividad a otra unidad de la cadena.



- Ruptura. Puede ocurrir al azar para dar dos o más radicales libres.



- Terminación. Puede ocurrir la formación de dos cadenas poliméricas muertas o la recombinación de dos macroradicales, resultando fragmentos de alto peso molecular.



Donde n es la longitud de la cadena del polímero original y Mi , Mj y Mi^* , Mj^* representan las moléculas muertas y macroradicales respectivamente, de longitudes i y j .

(A) TIPOS DE DEGRADACIÓN

El tipo de degradación está definido por el iniciador o agente de degradación. Los tipos más comunes de degradación ocurren por reacciones químicas. Es muy difícil estudiar un solo tipo de degradación ya que esto sería teórico dado que varios agentes actúan simultáneamente. Los principales factores que afectan el comportamiento de polímeros sometidos a la acción de agentes de degradación son: presencia de oxígeno, temperatura, impurezas, residuo de catalizadores, forma física y morfología del polímero, contaminantes atmosféricos, exposición a la radiación, exposición a químicos, espesor, esfuerzos ejercidos sobre el material, contenido de comonomero, presencia de aditivos, etc. Los tipos de degradación y descomposición, así como los agentes degradantes se muestran en la Tabla I-1. (Vasile, 2000)

Tabla I-1 Agentes degradantes y tipos de degradación.

Agente degradante	Tipo de degradación o descomposición
Luz (Ultravioleta, visible)	Degradación fotoquímica
Rayos X, y electrones rápidos, etc.	Degradación de radiación inducida de alta energía
Luz laser (modo pulsado)	Fotodegradación, involucrando procesos fototérmicos y/o fotoquímicos; fotólisis al pulso laser
Campo eléctrico	Envejecimiento eléctrico
Plasma	Degradación corrosiva
Microorganismos	Biodegradación o degradación biológica
Encimas, ataque complejo	Bioerosión; hidrólisis, ionización o disolución
Fuerzas de tensión	Degradación mecánica, fatiga
Fuerzas abrasivas	Degradación física, desgaste físico, impacto ambiental, agrietamiento.
Ultrasonido	Degradación ultrasónica
Productos químicos	Degradación y/o descomposición química, reacción a gases, delaminado por ataque químico, solvólisis, hidrólisis.
Calor	Degradación y/o descomposición térmica
Oxígeno, ozono	Oxidación, degradación y/o descomposición oxidativa, ozonólisis
Calor y oxígeno	Degradación y/o descomposición termo-oxidativa; combustión
Luz y oxígeno	Foto-oxidación

Los tipos de procesos de degradación más importantes a los que están expuestos los polímeros en su uso diario, son: (Allen & Edge, 1992)

- 1) Térmico. Éste ocurre durante su procesado o su uso a altas temperaturas.
- 2) Mecánico. Se da al aplicar alguna fuerza y ocurre un rompimiento de cadenas.
- 3) Ultrasónico. La aplicación de sonidos a ciertas frecuencias puede inducir una vibración y división en las cadenas del polímero.
- 4) Hidrolítico. Ocurre en polímeros que contienen grupos funcionales que son sensibles a los efectos del agua, se forman productos como ácidos y glicol.
- 5) Químico. Químicos corrosivos o gases atacan al polímero, causando rupturas de cadenas y oxidación.
- 6) Biológico. Ocurre en polímeros que contienen grupos funcionales que pueden ser atacados por microorganismos.
- 7) Radiación. Ocurre cuando el polímero se encuentra expuesto a la luz solar o altas radiaciones de energía, el polímero por si solo o por presencia de impurezas absorbe la radiación e induce reacciones que causan la pérdida de las propiedades.

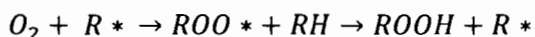
(B) OXO-DEGRADACIÓN

La oxo-degradación es el proceso mediante el cual la calidad del material es deteriorada a través de una oxidación. La oxo-degradación es más rápida a $T > 100^{\circ}\text{C}$. Este tipo de degradación se acelera al introducir un aditivo pro-degradante en el proceso de transformación del material, cuya finalidad es deteriorar la estructura química, para que después el producto terminado se degrade por medio de calor, luz ó esfuerzo, en presencia de oxígeno (Vasile,

2000). Se considera una degradación total cuando los materiales sean transformados en CO₂, H₂O y una pequeña cantidad de biomasa. Una vez que el aditivo reduce la estructura molecular a un nivel por debajo de los 40000 Daltons (g/mol) los residuos serán consumidos por bacterias y hongos (Arnaud, 1994). Los fenómenos que ocurren comúnmente son la foto-oxidación y la oxidación térmica los cuales se diferencian en la etapa de iniciación de la degradación. La degradación produce efectos como la decoloración, endurecimiento y agrietamiento o delaminación de la superficie.

Etapas durante el proceso de oxo-degradación: (Tolinski, 2009)

- La energía UV es absorbida por grupos cromóforos, pigmentos y/o residuos de catalizadores presentes en el polímero, creando una ruptura de enlaces y generando radicales libres (R*).
- El oxígeno se combina con las especies de radicales libres para crear nuevas especies, incluyendo radicales peróxidos e hidroperóxidos que son reactivos con las cadenas de las poliolefinas (RH):



así como los fragmentos de especies como son: (H₂O, H₂, H₂O₂).

- A su vez los hidroperóxidos (ROOH) actúan como reactivos y crean nuevas especies de radicales libre, tales como radicales hidróxido y grupos alcoxi.



(i) AUTO-OXIDACIÓN

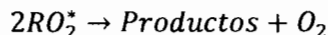
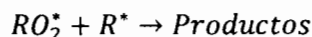
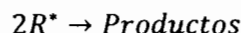
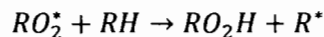
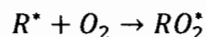
A altas temperaturas algunos polímeros son oxidados por auto aceleración. La auto-oxidación se caracteriza por tener un periodo de inducción, durante el cual no se observa alguna transformación, después de este periodo, la velocidad de oxidación aumenta bruscamente, alcanzando valores altos en tiempos cortos, en el mismo periodo la velocidad de consumo de oxígeno por el polímero aumenta rápidamente (Crompton, 2010), esto se debe a que el producto de la

reacción (hidroperóxido) actúa como un iniciador, lo cual es una característica importante de la auto-oxidación de hidrocarburos (Scott, 1990).

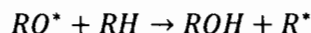
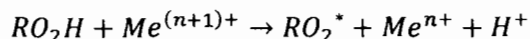
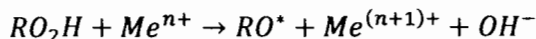
La auto-oxidación ocurre bajo las siguientes etapas: (Reich & Stivala, 1971):



X es una fuente de radicales libres



Y cuando existe la presencia de algún metal (Me), la reacción continua:

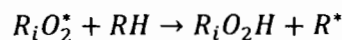
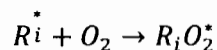


(ii) FOTO-OXIDACIÓN

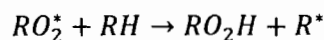
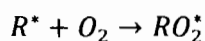
La foto-oxidación es el proceso de degradación que involucra factores como la luz y el oxígeno. La causa principal es la luz ultravioleta ($\lambda=290-400\text{nm}$) a pesar de que solo constituye del 4 al 5% del total de la radiación, proporciona suficiente energía (217-419 kJ/Einstein) para romper los enlaces C-C, lo que ocasiona que se formen radicales libres por excitación de los grupos funcionales en los polímeros. La degradación del polímero principalmente ocurre en los grupos éter, donde la foto-irradiación genera grupos propil, éster y aldehídos. La longitud de onda UV que provoca la degradación depende de los enlaces presentes en el polímero, por lo tanto es diferente para cada polímero,

por ejemplo, para el PE es cercano a 300 nm y para el PP a 370 nm. La fotodegradación provoca cambios en las propiedades físicas y ópticas, los cambios más notables son el efecto en la apariencia (amarillamiento), pérdida de propiedades mecánicas y disminución del peso molecular (Vasile, 2000) (Baljit & Nisha, 2008). La foto-oxidación involucra auto-oxidación y la reacción implica los siguientes pasos:

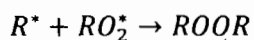
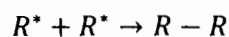
- Iniciación



- Propagación



- Terminación



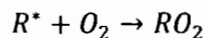
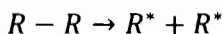
(III) TERMO-OXIDACIÓN

Aun cuando es muy similar a la foto-oxidación hay que considerar que el ataque del oxígeno es favorecido por la temperatura y naturaleza de la muestra, a temperatura ambiente algunas poliolefinas son bastante estables. La formación y descomposición de hidroperóxidos son la clave en el fenómeno de degradación ya que estos son los principales agentes de ramificación. La velocidad de descomposición depende en gran medida de la estructura molecular, será más rápida si existen grupos vinilo y cetona. (Vasile, 2000)

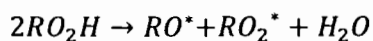
La estabilidad térmica para el caso del PE disminuye en presencia de oxígeno, las zonas amorfas son más atacadas por el oxígeno que las regiones cristalinas, estas regiones amorfas protegen a las cristalinas durante la degradación térmica. La oxidación para el caso del PP ocurre más rápidamente con respecto a la del PE, ya que los carbonos terciarios y cuaternarios presentes en su estructura, promueven la oxidación formando grupos hidroperóxidos (Crompton, 2010). El mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:

- Iniciación

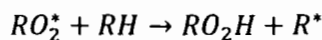
- Por la formación de radicales R^* ó RO_2^* .



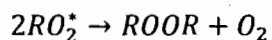
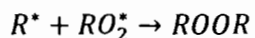
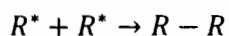
- Por la descomposición de hidroperóxidos con la formación de radicales por reacciones monomoleculares o biomoleculares.



- Propagación



- Terminación



(C) AGENTES PRO-DEGRADANTES

Los agentes oxo-degradantes o pro-degradantes, son aquellas moléculas que se adicionan en el procesamiento del polímero para que al entrar en contacto con altas radiaciones de luz, altas temperaturas ($T < 300^{\circ}\text{C}$) y presencia de oxígeno empiecen con el proceso de degradación del plástico. Los residuos de catalizador, pigmentos o en general cualquier molécula orgánica que contenga dobles enlaces actúan como agentes oxo-degradantes. (Tolinski, 2009)

Por lo general los colorantes y pigmentos son empleados para impartir color y hacer más atractivo el polímero ante el consumidor, sin embargo, algunos de estos aditivos pueden ser fotoactivos y catalizan ó aceleran la descomposición fotoquímica, la descomposición implica una reducción en el peso molecular ó la generación de posibles entrecruzamientos. Existen cuatro factores principales que pueden influir en la foto-estabilidad de sistemas de polímeros con pigmentos ó colorantes, y éstos son: La naturaleza química y física del polímero, el ambiente durante su uso, la naturaleza física y química del pigmento/colorante y la presencia de antioxidantes y estabilizadores de luz. (Allen & Edge, 1992)

Se puede acelerar la degradación de las PO añadiendo aditivos, como: Cetonas aromáticas (benzofenona, quinona), aminas aromáticas (trifenilamina), hidrocarburos aromáticos poli-cíclicos (antraceno, ciertos colorantes como xanteno) ó metales de transición. Los metales de transición más usados son Fe, Co, Ni, Cr y Mn en forma de sales orgánicas. Acetonatos de acetilo órgano-solubles de algunos metales de transición actúan como foto-oxidantes y carboxilatos de metales de transición como pro-oxidantes. Otros aditivos que facilitan la degradación son los aceites vegetales (lípidos insaturados) y compuestos de bajo peso molecular ya que son más propensos a una reacción química. (Vasile, 2000)

1.4 DEGRADACIÓN DE POLIOLEFINAS

Las poliolefinas comunes únicamente poseen enlaces saturados, no absorben luz UV, pero si se degradan rápidamente al ser expuestos a la luz cuando están presentes aditivos como cargas, retardantes de flama, degradantes, catalizadores etc., los cuales actúan como fuente de cromóforos que absorben la radiación UV promoviendo el rompimiento de las cadenas poliméricas, por lo tanto la absorción de la luz en la foto-degradación puede originarse por diferentes eventos, como: (Vasile, 2000) (Berlanga, 2005)

- Impurezas externas con grupos cromóforos presentes en un polímero y/o impurezas internas en forma de grupos cromóforos unidos a cadenas de los polímeros, los cuales absorben luz generando radicales libres de bajo peso molecular y/o radicales libres poliméricos.
- La energía absorbida por un grupo cromóforo puede ser transferida a otro grupo, disociándose en radicales libres.
- La energía absorbida por un grupo cromóforo puede ser acumulada en un enlace, transformándose en radicales libres.
- Por el mecanismo de auto-oxidación de radicales libres, en presencia de luz y oxígeno.

En la actualidad existe en la literatura una gran cantidad de artículos publicados relacionados con la degradación de poliolefinas puras o en mezclas, así como, en presencia y ausencia de aditivos pro-degradantes, tal es el caso de estudios realizados por Roy y Mohamed, quienes publicaron diversos artículos relacionados con la termo y foto-oxidación del LDPE y PP respectivamente. En la tabla I-2 se presenta un concentrado de los datos obtenidos por dichos autores.

Tabla I-2 Índice de carbonilos (IC) de poliolefinas expuestas a procesos de termo-oxidación y foto-oxidación.

Poliolefina + Sal	IC (hrs)	
	Termo-oxidación	Foto-oxidación
LDPE ^a	1.7 (150)	2 (150)
LDPE + 0.5 %p de Mn ^a	11.5 (75)	11.5 (50)
LDPE + 0.5 %p de Co ^a	12.3 (75)	11 (50)
LDPE + 0.5 %p de Fe ^a	10 (150)	11 (50)
LDPE + 0.75%p de Mn ^b	13 (200)	10 (50)
LLDPE + 0.75%p de Mn ^b	6 (400)	10 (200)
LDPE/LLDPE + 0.75%p de Mn ^b	8 (400)	2.8 (50)
LDPE + 0.1%p de Co ^c	15 (50)	15.5 (800)
PP + 1.0%p de Co ^{d,e}	1.17 (90)	1.2 (90)
PP + 5.0%p de Co ^{d,e}	1.37 (90)	1.42 (90)

* a) (Roy, 2009), b) (Roy, 2010), c) (Roy, 2005), d) (Mohamed, 2010), e) (Mohamed, 2011)

1.5 MÉTODOS EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN

(A) ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico es el grupo de técnicas en las cuales se mide una propiedad física o química de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de su temperatura mientras la sustancia se somete a un programa controlado de temperatura. Las muestras se calientan a una velocidad programada en un ambiente controlado dentro del horno. Los cambios de propiedades específicas de una muestra se monitorean mediante transductores especiales, los cuales generan señales de voltaje. Posteriormente, la señal se amplifica, digitaliza y almacena junto con las correspondientes respuestas directas de temperatura de la muestra. Se utiliza para la identificación del polímero, determinación de su capacidad calorífica Cp, grado de cristalinidad, tiempos de inducción, estabilidad térmica, evaluación de aditivos, cinéticas de degradación y curado, así como cuantificación de componentes principales, evaluación de módulos y coeficientes de expansión.

DSC

La calorimetría diferencial de barrido genera información con la que se puede medir propiedades como calores y temperaturas de fusión, cristalización, curado, calor de reacción, descomposición y oxidación, cambios de fase y pureza (Uribe Velasco, 2007). Básicamente el DSC mide el flujo de calor absorbido o desprendido por la muestra de interés comparado con un material inerte de referencia de forma independiente. Ambos portamuestras que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambos portamuestras a una temperatura programada.

MDSC

La calorimetría diferencial de barrido modulada también mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y una referencia inerte en función del tiempo y la temperatura pero proporciona información adicional que ayuda a comprender las propiedades del material. Permite separar la señal de flujo de calor total y los componentes cinéticos. El MDSC permite obtener el tiempo y la temperatura de inducción a la oxidación (OIT), que es una prueba dinámica y medida relativa del grado de estabilidad oxidativa del material evaluado, se puede determinar la presencia, cantidad y eficiencia de antioxidantes.

TGA

El análisis termogravimétrico proporciona información sobre la pérdida de peso, descomposición-oxidación y composición (Uribe Velasco, 2007), con lo cual se puede identificar al polímero, determinar la humedad, evaluar aditivos antinflama, obtener cinéticas de degradación y energías de activación, estabilidad térmica, determinación de tiempos de inducción y cuantificación de componentes principales. Mide la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a un calentamiento, variación que es producto de las eventuales descomposiciones que experimenta el material como consecuencia

del desprendimiento de compuestos gaseosos. Dependiendo de la sustancia sometida al calentamiento, se puede observar en el gráfico un número característico de peldaños (pérdida de peso) con diferentes longitudes de inclinaciones, que constituyen un perfil gracias al cual se puede llegar de manera unívoca y por comparación a la identidad de la sustancia.

(B) ESPECTROSCOPIA

Los métodos espectrométricos forman parte integral de toda una serie de técnicas instrumentales, estos métodos se pueden emplear para realizar estudios cuantitativos, cualitativos, cinéticas de reacción, control de proceso y el análisis estructural de polímeros.

IR

El análisis de espectroscopia por infrarrojo se basa en la absorción de luz de ciertas frecuencias debido a los movimientos de rotación, flexión, acortamiento y alargamiento de los grupos funcionales respecto a un eje de simetría. El método consiste en hacer incidir una irradiación sobre la muestra para que las moléculas experimenten vibraciones y oscilaciones, la energía que adquieren causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, la señal se registra por la variación de energía debida a la absorción de la muestra en función de la longitud de onda o de la frecuencia característica del grupo funcional. (Uribe Velasco, 2007)

(C) ANÁLISIS MECÁNICO

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen del tiempo y de la rapidez en que se aplica la carga en el proceso de deformación, comparada con otros materiales, como los metales. Esta dependencia es el resultado de la naturaleza viscoelástica de estos materiales. Estas propiedades determinan la respuesta de un material contra influencias mecánicas externas. Si un material

se encuentra sujeto a la aplicación de una fuerza, la resultante del esfuerzo induce una deformación finita del material, de acuerdo con la geometría del cuerpo, tipo de fuerza, tiempo de aplicación de la fuerza, temperatura del ambiente y de todos los factores relacionados con la naturaleza del material. Las propiedades mecánicas se especifican con los siguientes parámetros: Módulo elástico y resistencia a la tracción, al impacto y a la fatiga. El comportamiento de esfuerzo-deformación se emplea para caracterizar parámetros mecánicos, los polímeros presentan tres comportamientos de esfuerzo-deformación como se muestra en la figura I-3. (Askeland, 1998) (Callister, 1995)

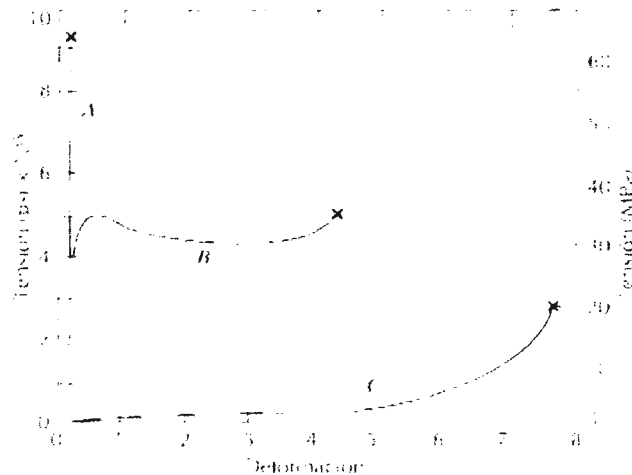


Figura I-3 Comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros: A) Frágiles, B) Plástico y C) Elásticos.

CAPÍTULO II. HIPÓTESIS

Dado que en el comonomero cíclico de los copolímeros ciclo-olefinicos están presentes carbonos terciarios, los cuales son más lábiles a la degradación. Se espera que bajo los procesos foto y termo-oxidativos en presencia de sales pro-degradantes, la diferencia de degradabilidad entre los cuatro copolímeros estudiados radique en el número de carbonos terciarios presentes.

CAPÍTULO III. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Conocer el grado de degradabilidad de las resinas ciclo-olefínicas en forma de películas formuladas con diferentes agentes pro-degradantes bajo los procesos de foto y termo-oxidación.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el orden de degradabilidad entre los cuatro copolímeros ciclo-olefínicos durante el proceso de envejecimiento acelerado bajo la acción de luz UV.
- A lo largo de la degradación termo-oxidativa establecer el orden de degradabilidad entre los cuatro COC.
- Determinar cuál de los cuatro agentes pro-degradante fomentan más la degradación en ambos procesos.
- Definir si existe la misma tendencia de degradabilidad en los dos procesos de degradación.

CAPÍTULO IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAL Y EQUIPO

Las resinas estudiadas fueron grados comerciales de ciclo-olefinas producidas por el proveedor Topas (Advanced Polymers GmbH) con código 6013 y 8007, así como del proveedor Apel (Mitsui Chemicals, Inc.) con código 6509 y 8008. Los agentes pro-degradantes comerciales utilizados fueron; d₂w (Symphony Environmental Ltd.), Cel-Span 492 (Cel-Span), Reverte BD93470 (Wells Plastics Ltd.) y EPI (Environmental Products Inc.), cuya sal metálica a base de estearato se encuentra como concentrado en PP. Las características de las COC se muestran en la tabla IV-1, donde se pueden observar las propiedades proporcionadas por el proveedor como temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de flexión bajo carga (T_{HD}), índice de refracción, transmisión de luz y densidad.

Tabla IV-1 Características de las COC utilizada en el presente estudio

Resina	T_g (°C)	T_{HD} (°C)	Índice de refracción	Transmisión de luz (%)	Densidad (g/cm ³)
Topas 6013	140	130	1.54	91	1.02
Topas 8007	80	75	1.54	91	1.02
Apel 6509	80	70	1.54	91	1.02
Apel 8008	70	60	1.54	91	1.02

La preparación de las películas se llevo a cabo en un extrusor monohusillo Killion modelo KTS-100, con L/D de 24 y un diámetro de una pulgada el cual fue acoplado a un dado plano de doce pulgadas. Para el proceso de envejecimiento acelerado se utilizaron cámaras de envejecimiento QUV Test Panel bajo la norma ASTM D 5208-01 y para el tratamiento térmico se utilizó una estufa con ventilación forzada marca Emerson bajo la norma ASTM D 5510-94.

La caracterización del material y de las muestras se realizó en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) Q200 TA Instruments, Espectrofotómetro FT-IR Avatar 330 Thermo Nicolet, Espectrómetro JEOL modelo eclipse+ de 300 MHz, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL JSM-7401F, equipo de Absorción Atómica Varian modelo Spectraa A250-plus, Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado (MDSC) TA Instruments modelo 2920, Análisis Termogravimétrico (TGA) DuPont Instruments modelo 951 y una máquina universal Instron modelo 4301.

4.2 METODOLOGÍA

(A) PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Para cada resina COC se procesó una película extruida de 0.002 in (50 μ m) de espesor en ausencia de aditivos y que fueron utilizadas como testigos, posteriormente se procesaron películas formuladas con el 1% de cada uno de los cuatro agentes pro-degradantes seleccionados. En la tabla IV-2 se reportan las condiciones de procesado. Posteriormente se prepararon probetas con dimensiones de 1 X 13 cm para su posterior evaluación.

Tabla IV-2 Condiciones de procesamiento de las películas.

Resina	Perfil de Temperaturas (°C)					Velocidad (rpm)	Velocidad de Jalado (m/min)
	Dado	Clamp	Zona 3	Zona 2	Zona 1		
Topas 6013	270	270	260	250	220	100	5.7
Topas 8007	230	220	210	210	190	100	5.4
Apel 6059	230	220	210	210	190	100	5.4
Apel 8008	230	220	210	210	190	100	5.4

(B) DEGRADACIÓN

(i) FOTO-OXIDACIÓN

Las probetas cortadas previamente con una dimensión de 1X13cm se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado por 30 días (720 hrs) siguiendo la norma ASTM D5208-01 "Norma para exposición ultravioleta fluorescente de plásticos foto-degradables", esta norma cubre los procedimientos específicos aplicables a la radiación ultravioleta fluorescente (UV) de los plásticos foto-degradables en conformidad con las normas ASTM G151 y G154.

Las muestras se introdujeron en una cámara de envejecimiento acelerado QUV, equipada con una lámpara UVA de 340 nm y se calibraron con un radiómetro CR-10 de Q-Lab, bajo un ciclo de:

- Radiación UV de 0.78 W/m^2 a 50°C por 20 hrs
- Condensación a 40°C por 4 hrs

siguiendo la norma ASTM G151-06 "Norma del manejo de aparatos de luz fluorescente para la exposición UV de materiales no-metálicos".

(ii) TERMO-OXIDACIÓN

Al igual que en la foto-oxidación se emplearon probetas de las mismas dimensiones, las cuales se colocaron dentro de una estufa con convección forzada a 70°C por un lapso de 150 días (3600 hrs) bajo los lineamientos de la norma ASTM D5510-94 "Norma para el envejecimiento térmico de los plásticos degradables por oxidación". La temperatura utilizada en este estudio, está definida por la norma anterior y es la misma reportada en la literatura para los estudios de PE y PP con los que se realizó la comparación del comportamiento degradativo.

(C) CARACTERIZACIÓN

A los agentes pro-degradantes se les realizó un análisis cualitativo elemental para determinar el metal activo, para ello fue necesario incinerar los pellets para poder analizar por SEM los metales presentes en el residuo. Posteriormente se cuantificó la cantidad de metal en el agente pro-degradante por absorción atómica utilizando estándares de referencia; en la tabla IV-3, se muestra el metal activo de cada uno así como su concentración.

Tabla IV-3 Metales activos y concentraciones de los agentes pro-degradantes

Agente pro-degradante	Metal(s) activo(s)	Concentración (ppm)
d₂w	Manganeso	3399.00
Cel-Span	Manganeso	3373.86
	Fierro	30.72
Reverte	Fierro	659.47
EPI	Cobalto	9058.36

(i) ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

Se obtuvieron espectros por FT-IR de las películas con y sin aditivos, extraídas cada 5 días de la cámara de envejecimiento acelerado durante el periodo de tiempo que duró el proceso de foto-oxidación. Mismo proceso de evaluación se siguió para las muestras sometidas bajo el proceso de termo-oxidación, pero en este caso las muestras fueron extraídas cada 15 días para su evaluación; el análisis por FTIR se realizó después de 25 barridos a cada muestra. El índice de carbonilos fue calculado a partir del espectro de transmisión, tomando la relación de las bandas de absorbancias a 1712 cm⁻¹ (banda de carbonilos) y 1456 cm⁻¹ (banda de referencia, flexión de metilenos) empleando el software Omnic 5.2.

$$\text{Índice de Carbonilos (IC)} = \frac{\text{Absorbancia a } 1712 \text{ cm}^{-1}(\text{carbonilos})}{\text{Absorbancia a } 1456 \text{ cm}^{-1}(\text{referencia})}$$

La Resonancia Nuclear Magnética (RNM) de ^1H y ^{13}C se llevaron a cabo utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3).

(ii) ANÁLISIS TÉRMICO

Para la temperatura de transición vítrea (T_g) de las COC se prepararon muestras de 10 mg y se colocaron en un portamuestras de aluminio el cual fue sellado. El análisis por DSC se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno, bajo un primer calentamiento desde los 20°C hasta 350°C , a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, seguido de un enfriamiento hasta alcanzar los 20°C a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y finalmente se procedió a un segundo calentamiento desde los 20°C hasta 350°C , bajo la misma velocidad.

Para determinar la estabilidad de oxidación de las muestras se realizaron estudios de Temperatura de Inducción a la Oxidación (OIT) por MDSC, calentando las muestras con un peso aproximado de 5 mg a una temperatura de 190°C bajo condiciones inertes, después se permitió un tiempo de equilibrio de 3 min y se cambió el gas nitrógeno por oxígeno con un flujo de gas de 50 mm/min y con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para determinar la variación de la masa durante un proceso de pirolisis en atmósfera inerte se obtuvieron termogramas por Análisis Termogravimétrico (TGA), preparando muestras entre 10 y 15 mg, se calentaron desde la temperatura ambiente hasta los 700°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmosfera controlada de gas nitrógeno.

(iii) PRUEBAS MECÁNICAS

En este trabajo las mediciones más significativas del grado de deterioro alcanzado por las muestras durante el proceso de degradación fueron las propiedades de porcentaje de elongación y el esfuerzo tensil a la ruptura, porque se ha encontrado que son las propiedades más sensibles a la

degradación. Dichas mediciones fueron realizadas siguiendo la norma ASTM D882 “Norma para la medición de propiedades de tensión de plásticos en forma de película delgada”, dado que las muestras son muy frágiles, se trabajó con una velocidad de 0.2 pulgadas/seg y utilizando una celda de carga de 500N con una separación de mordazas de 2 pulgadas. Las probetas evaluadas tuvieron como dimensiones 1X13 cm con una separación de líneas de 1 pulgada. El resultado reportado es el promedio de seis probetas evaluadas por muestra.

CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN

Las COC adquiridas comercialmente corresponden a la serie A (etileno-tetraciclododeceno) las del proveedor Apel y a la serie D (etileno-norborneno) a las del proveedor Topas según la clasificación definida por la IUPAC (Young y colaboradores, 2005) para las cicloolefinas, en la figura V-1 se muestran las estructuras correspondientes, las cuales fueron corroboradas por RMN ^{13}C , cuyos espectros y asignación de carbonos se encuentran en las figuras V-2 a V-5.

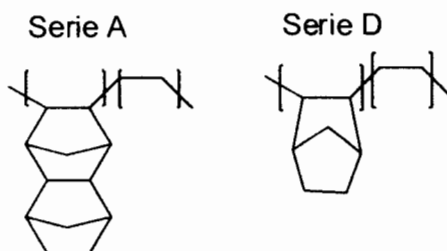


Figura V-1 Estructuras de las COC empleadas en el presente trabajo, la serie A corresponde a las COC adquiridas en Apel y las D a las Topas.

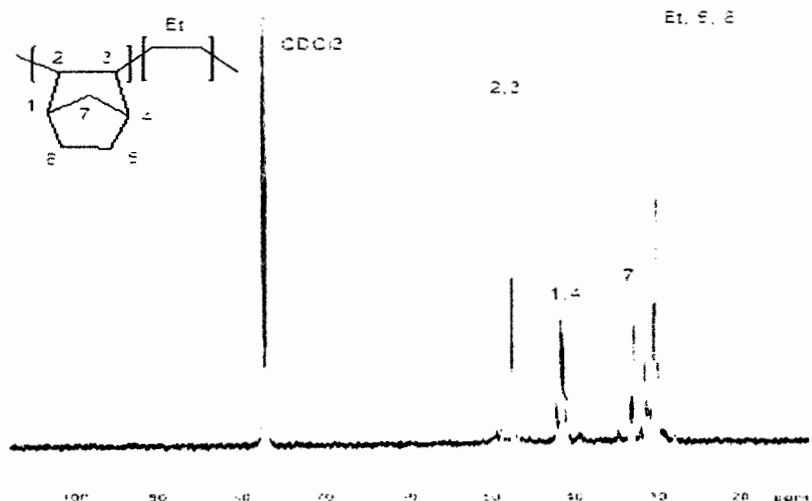


Figura V-2 Asignación de la estructura de la COC 6013 con 54.4 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ¹³C.

En las figuras V-2 y V-3 se puede observar la asignación de señales de los copolímeros ciclo-olefínicos de etileno-norborneno. Ente 28 y 33 ppm se encuentra la señal del etileno que se traslapa con la señal correspondiente a los carbonos C5 y C6, la señal entre 33 y 35 ppm corresponde al C7, las señales entre 40 y 42 ppm corresponden a los carbonos C1 y C4, y entre 47.5 y 49 ppm las señales son asignadas a los carbonos C2 y C3. Cuando el contenido de norborneno aumenta, la señal en 47.5 ppm disminuye y la de 49 ppm aumenta.

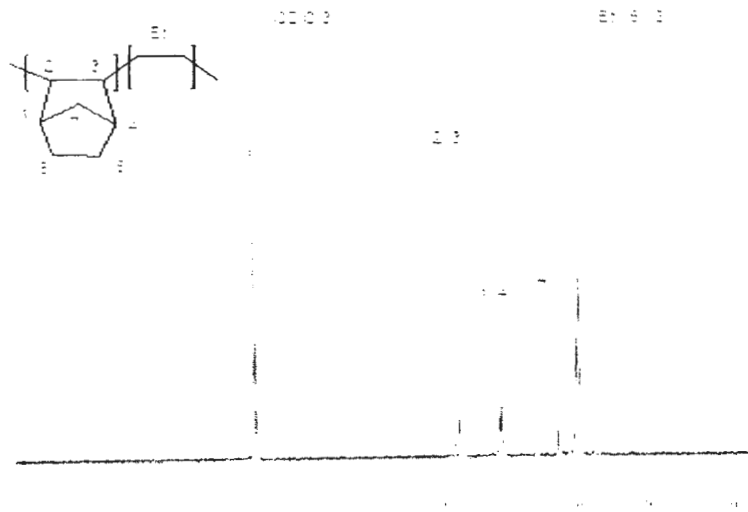


Figura V-3 Asignación de la estructura de la COC 8007 con 37.5 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ^{13}C .



Figura V-4 Asignación de la estructura de la COC 6509 con 21.6 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ^{13}C .

Las figuras V-4 y V-5 muestran la asignación de señales de C, de los copolímeros de etileno-tetraciclododeceno, en donde la señal entre 29 y 31 ppm corresponde a los C del etileno, la señal entre 31.5 y 32 ppm corresponde a los carbonos C7 y C8, en 35.2 ppm la señal corresponde al C12, en 36.3 corresponde al C11, señales entre 36.5 y 37 ppm corresponde a los carbonos

C6 y C9, en 39.5 ppm a los carbonos C2 y C3, la señal en 46.2 ppm corresponde a los carbonos C1 y C4 y las señales a 50.5 al C5 y C10. Cuando la señal en 39.2 ppm disminuye y la de 39.5 aumenta, indica un aumento en el contenido de tetraciclododeceno.

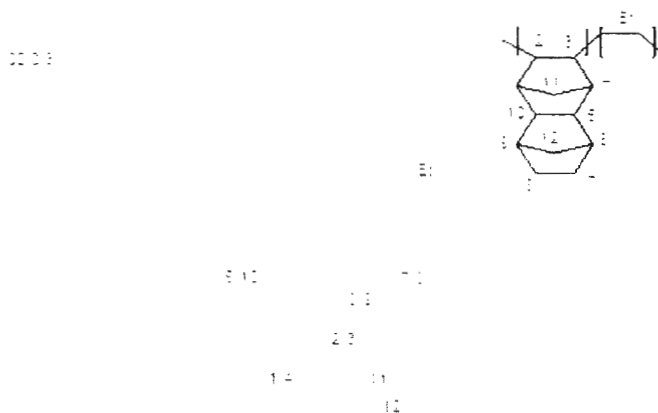


Figura V-5 Asignación de la estructura de la COC 8008 con 19.5 %mol del monómero cíclico por medio del espectro RMN de ^{13}C .

Los copolímeros eteno-norborneno con una fracción mol de norborneno menor al 50%, consisten principalmente en bloques alternados de unidades etileno/norbornanedil y unidades grandes de etileno, y los de una fracción mayor al 50% contienen bloques norbornanedil de varias longitudes y ciertas cantidades de unidades alternadas de etileno/norbornanedil. (Young, 2005)

Mediante el análisis térmico por DSC se pueden apreciar los cambios térmicos experimentados por las resinas. La figura V-5 muestra los termogramas de cada una de ellas, el barrido se llevó hasta los 350 °C para observar si existían evidencia de fusión, sin embargo, ninguna de las resinas la mostró, observándose solamente temperatura de transición vítrea puesto que son totalmente amorfas.

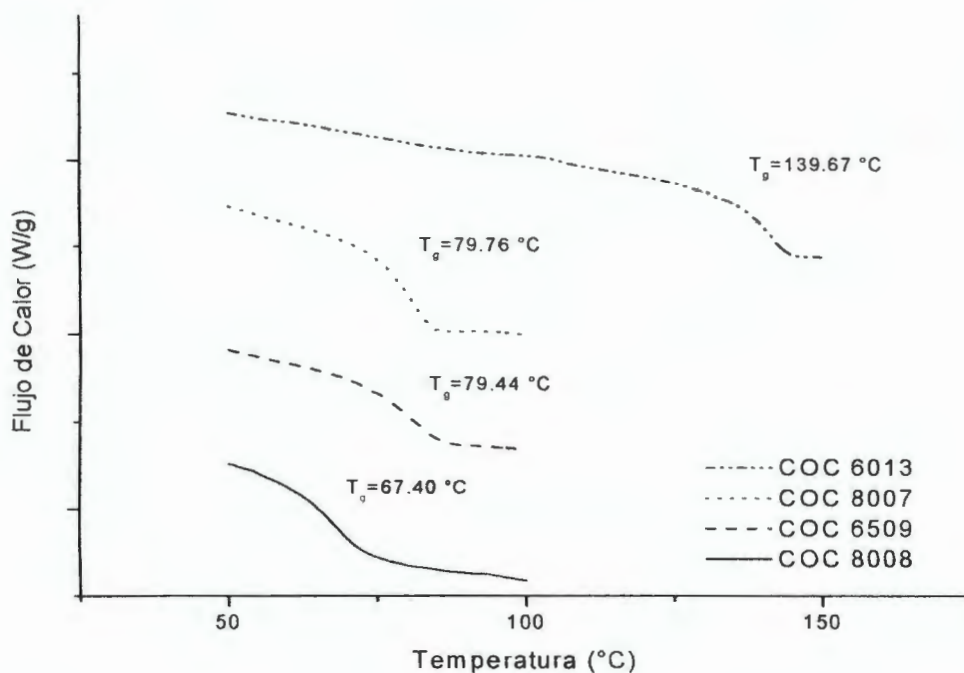


Figura V-6 Temperaturas de transición vítrea T_g de las distintas COC.

Rische (Rische y colaboradores) publicó un estudio sobre las propiedades térmicas de copolímeros etileno-norborneno donde muestra que existe una dependencia entre la temperatura de transición vítrea T_g y el contenido de monómero cíclico presente en su estructura, en este caso el norborneno. Rische observó que la relación entre la T_g y el contenido de norborneno de las cicloolefinas es lineal, siempre y cuando el porcentaje de norborneno se encuentre entre el 35 -79 %mol. Por otra parte Rhodes (Rhodes y colaboradores) en su trabajo reportó una relación lineal entre la T_g y la fracción mol del tetraciclododeceno en copolímeros de etileno-tetraciclododeceno observando un incremento de 7 a 8°C en el valor de la T_g por cada unidad que incremente el % de tetraciclododeceno o de 5 a 6°C dependiendo de la microestructura que se obtenga, la cual dependerá del tipo de catalizador empleado durante su síntesis; en el caso de nuestras resinas de la serie A, la diferencia entre ambas es de 2.06 %mol y ΔT de 12.04 °C, es decir que por cada 1%mol de norborneno, la T_g aumenta en 5.8°C. En la figura V-7 se presentan las relaciones que observaron los investigadores antes mencionados

y se ubican las COC utilizadas en el presente estudio. En la tabla V-1 se muestran la Tg y contenido de monómero cíclico de las resinas empleadas.

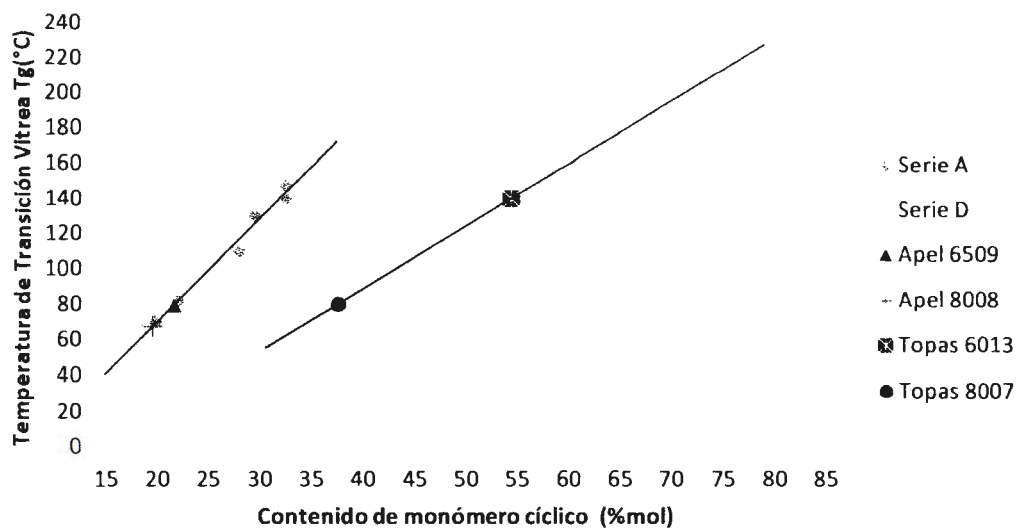


Figura V-7 Dependencia de la temperatura de transición vítrea (Tg) sobre el contenido de monómero cíclico de las Series A y D.

Tabla V-1 Temperatura de transición vítrea (Tg) y fracción de monómero cíclico de cada COC.

COC	Tg °C	Monómero cíclico %mol
Topas 6013	139.67	54.363
Topas 8007	79.76	37.516
Apel 6509	79.44	21.608
Apel 8008	67.4	19.546

5.2 FOTO-OXIDACIÓN

(A) ANÁLISIS POR RESINA

Antes de que las películas fueran sometidas a degradación, la mayoría de estas presentaban un aspecto transparente excepto la COC 6013 con el agente pro-degradante que contenía Fe que se observaba opaca.

A medida de que transcurría el proceso de foto-oxidación las COC Topas se tornaban amarillentas y desprendían un olor fuerte mientras que las COC Apel se volvían lechosas y no presentaban olor alguno.

La primera propiedad evaluada para caracterizar el porcentaje de degradación de las COC fue el índice de carbonilos, los cuales fueron monitoreados cada 5 días, cuantificándolos mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de Carbonilos (IC)} = \frac{\text{Absorbancia a } 1712 \text{ cm}^{-1}(\text{carbonilos})}{\text{Absorbancia a } 1456 \text{ cm}^{-1}(\text{referencia})}$$

Los índices de carbonilos se encuentran graficados en las figuras V-8 a V-11 para cada COC en presencia de los cuatro aditivos.

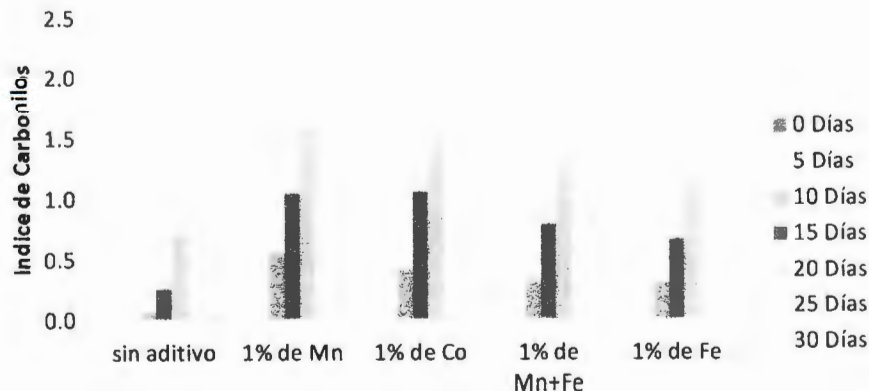


Figura V-8 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.

Es importante señalar que durante los primeros 25 días fue posible evaluar las muestras de la COC 6013 con y sin aditivos en forma de película y la última medición se tuvo que realizar en pastillas con KBr por la dificultad de manipular la película por su fragilidad. En esta evaluación se presentó una disminución en el valor del índice de carbonilos que se atribuye a que en la medición realizada a la película, el punto que se evaluó fue diferente al evaluado originalmente, debido a que la fragilidad de la película no permitió evaluar el mismo punto y fue necesario realizar la medición en forma de pastilla con KBr, donde se realiza una homogenización de la muestra, y esto constituye un valor promedio.

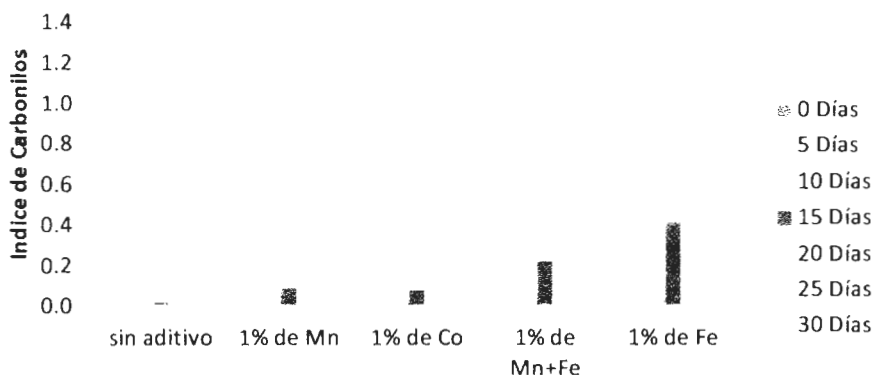


Figura V-9 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un periodo de 30 días.

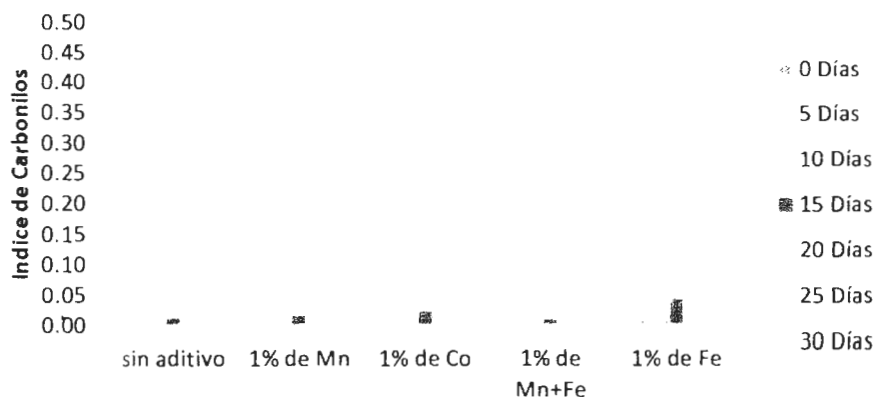


Figura V-10 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6509 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un periodo de 30 días.

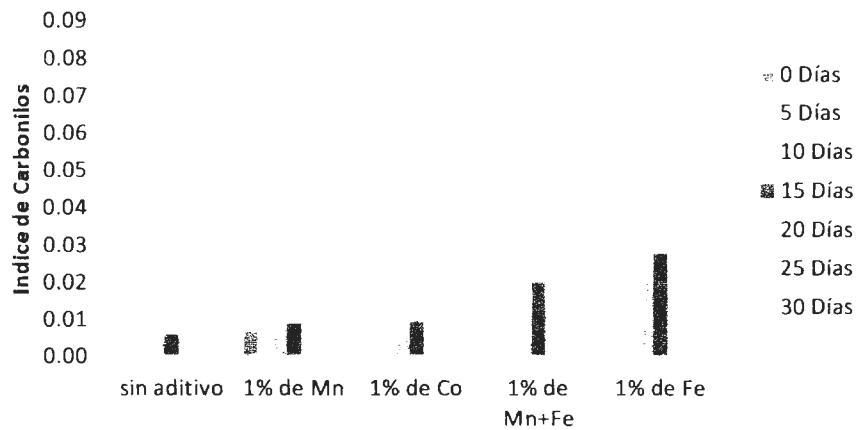


Figura V-11 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8008 natural y con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un periodo de 30 días.

Cuando las muestras pierden totalmente sus propiedades físicas y mecánicas, se dice que, han alcanzado un punto de fragilización (Acosta y colaboradores, 1998). Analizando en conjunto los IC y pruebas mecánicas de las muestras, se observó que ese punto es alcanzado a un IC=0.5.

En las graficas de IC se puede observar que no todas las resinas llegan a un valor de IC=0.5. Las resinas que se fragilizaron y el tiempo requerido para alcanzar éste punto se encuentran reportados en la tabla V-2, el tiempo fue determinado mediante un análisis gráfico de las curvas del desarrollo de índices de carbonilos que se muestra en las figuras V-12 y V-13. Por lo tanto cuando el valor de IC<0.5 las muestras aun se encuentran en su tiempo de vida útil.

Las intersecciones de las líneas punteadas corresponde a el tiempo en el cual cada resina alcanza su punto de fragilización (IC=0.5). En la figura V-12 la intersección de las líneas rojas corresponde a la COC 6013 sin aditivos, la roja con la amarilla a la COC 6013 con Mn, la roja con azul a la COC 6013 con Co, la roja con la naranja a la COC 6013 con Mn+Fe y la roja con la verde a la COC 6013 con Fe. Y eEn la figura V-12 la intersección de la línea roja con la azul corresponde a la COC 8007 con Co, la roja con la naranja a la COC 8007 con Mn+Fe y la roja con la verde a la COC 6013 con Fe.

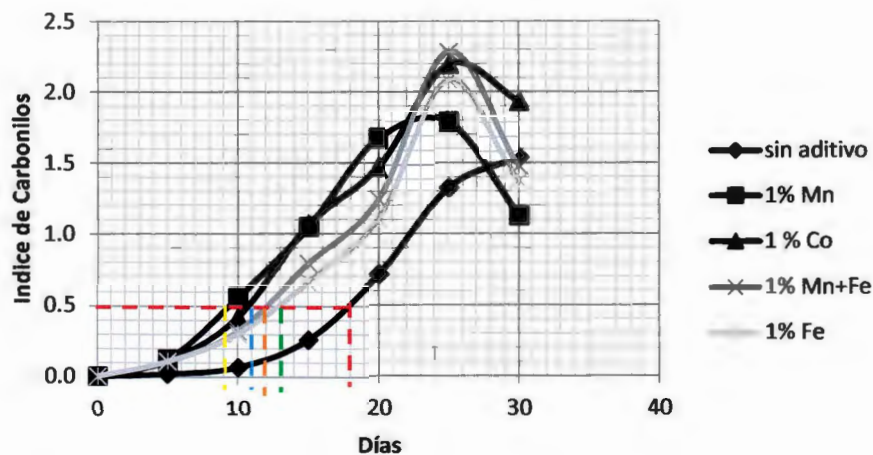


Figura V-12 Desarrollo del índice de carbonilos de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.

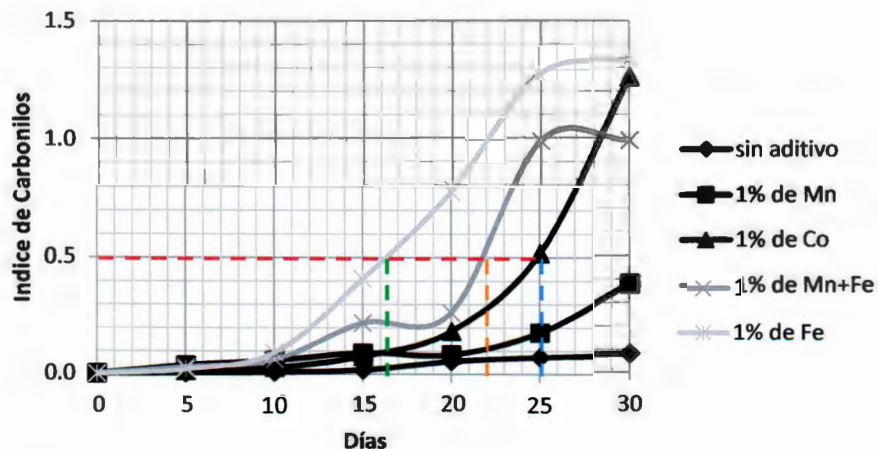


Figura V-13 Desarrollo del índice de carbonilos de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes al ser expuestas a foto-oxidación por un período de 30 días.

Tabla V-2 Tiempo en que las resinas alcanzaron un punto de fragilización con un IC=0.5.

Resina	Tiempo (Días)
6013+Mn	10
6013+Co	11
6013+Mn+Fe	12
6013+Fe	13
8007+Fe	17
6013 s/a	18
8007+Mn+Fe	22
8007+Co	25

En las figura V-14 y V-15 se puede observar más claramente cómo crece la banda de carbonilos (1712 cm^{-1}) en la resina que se degrada más y la más estable, que corresponden a las COC 6013 con Co y 8008 sin aditivo respectivamente.

En el espectro de la COC 6013 (etileno-norborneno) después de 30 días de ser expuesta a foto-oxidación se observa la aparición de una banda ancha alrededor de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ la cual se atribuye a la formación de grupos hidroxilos/perhidroxilos (OH/OOH) y otra entre $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la formación de grupos carbonilos/aldehídos (CO/CHO). Wu ha trabajado con la degradación foto-oxidativa del polinorborneno y observó el crecimiento de las mismas bandas, así como una reacción de entrecruzamiento, en donde calculó alrededor de un 90% de geles insolubles. (Wu y colaboradores, 1982)

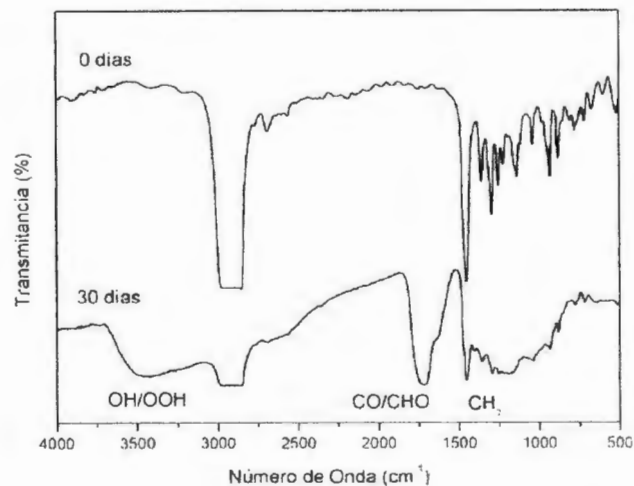


Figura V-14 Espectro por FT-IR de la COC 6013 con Co a 0 y 30 días de ser expuesta a foto-oxidación.

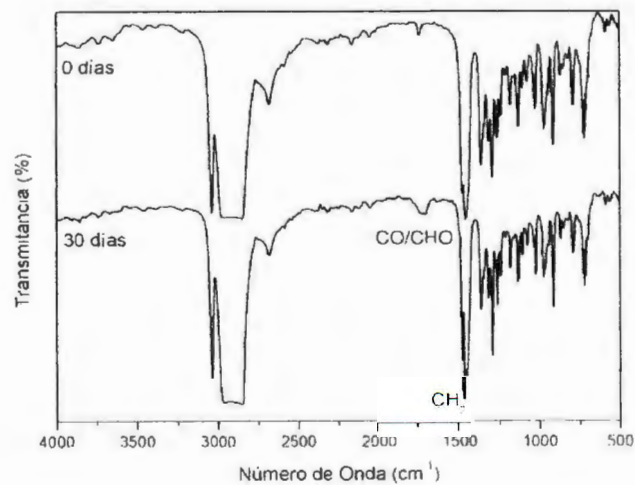


Figura V-15 Espectro por FT-IR de la COC 8008 sin aditivo a 0 y 30 días de ser expuesta a foto-oxidación.

Otro parámetro evaluado a las muestras tratadas fue el cambio en el porcentaje de elongación, figuras V-16 a V-18.

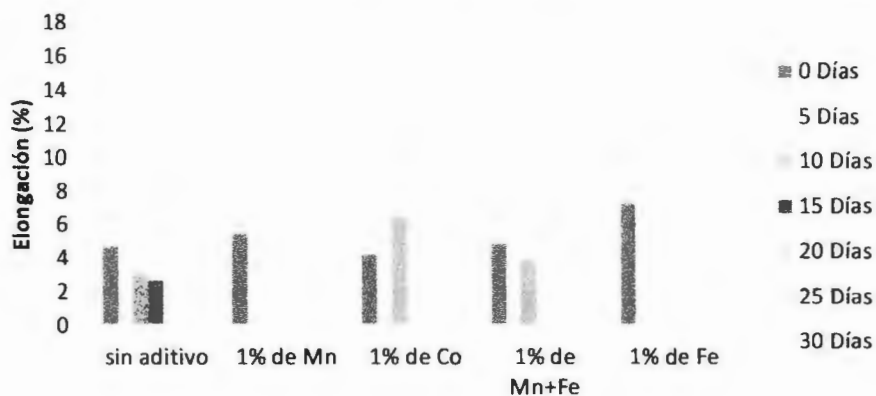


Figura V-16 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.

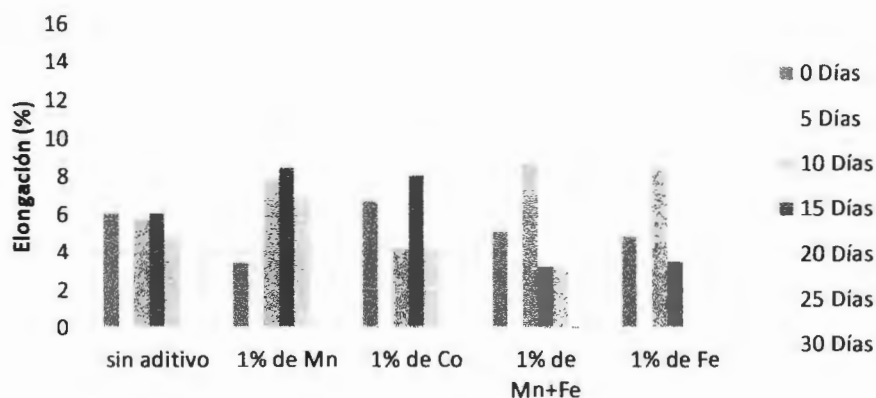


Figura V-17 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.

Las figuras V-16 y V-17 pertenecen al cambio de elongación de las resinas que contienen norborneno-etileno y se observa claramente como a lo largo de los 30 días se va perdiendo esta propiedad, en algunos casos se pierde totalmente, es decir, se fragiliza por completo. Sin embargo en algunos casos se observa un aumento en la elongación, atribuido a la formación de redes entrecruzadas, ya que en la degradación existe una competencia entre ruptura de cadenas y entrecruzamientos. Estas gráficas fueron correlacionadas con los valores de IC para determinar los tiempos de fragilización que se encuentran reportados en la tabla V-2.

Basados en el tiempo requerido para la pérdida completa de la elongación, se puede observar que en la resina 6013 el orden en que los agentes pro-degradantes promueven la degradación, es el siguiente: Fe>Mn>Mn+Fe>Co; y en la 8007: Fe>Co>Mn+Fe>Mn. También se observa que aún en ausencia de aditivos pro-degradantes, disminuye la elongación, es decir, que la degradación se manifiesta aún en ausencia de aditivos.

Las figuras V-18 y V-19 corresponden a las resinas de tetraciclododeceno-etileno. Aunque en la resina 6509 no se pierde totalmente la elongación, se observa que al finalizar el estudio, si se observa una disminución, la única formulación que puede considerarse como degradada sería la 6509 formulada con Fe, ya que esta pierde más del 50% de elongación. La resina 8008 que contiene menos comonomero cíclico muestra fluctuaciones en los porcentajes de elongación, debido a que los tiempos de medición son muy cortos para su degradación. El análisis de esta propiedad permite observar que al término del estudio las resinas que contienen tetraciclododeceno a excepción de la 6509 formuladas con Fe, aun se encuentran en su tiempo de vida útil.

El orden en que los agentes pro-degradantes promueven la degradación en la 6509, es el siguiente: Fe> Co>Mn+Fe>Mn; y en la 8008: Fe>Mn >Mn+Fe>Co.

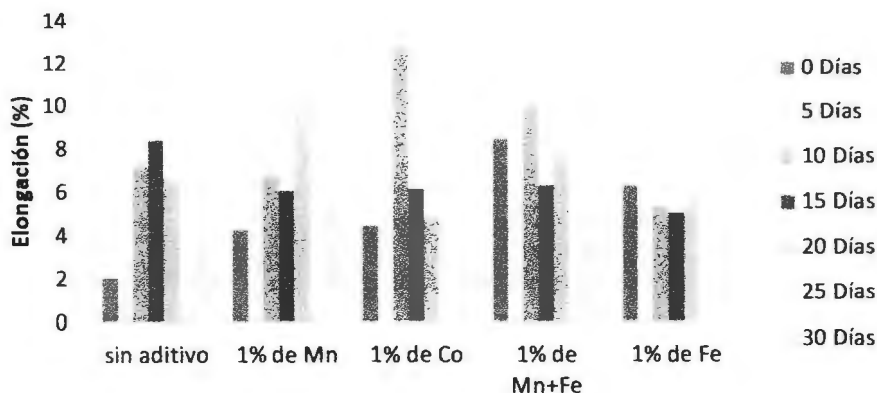


Figura V-18 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 6509 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un período de treinta días.

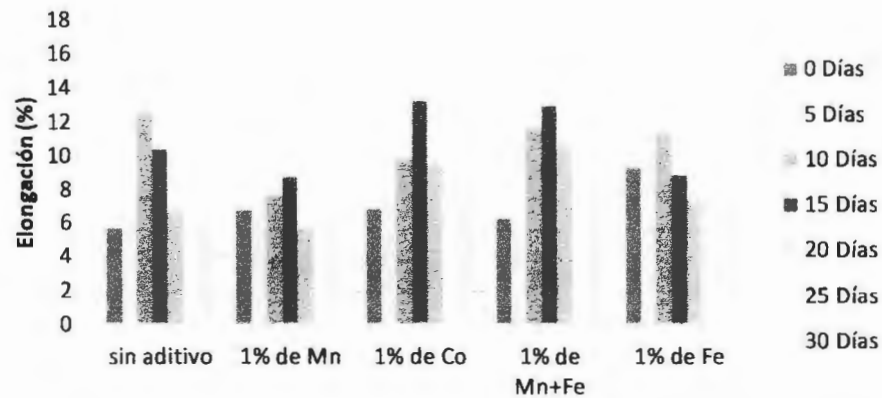


Figura V-19 Cambio en el porcentaje de elongación de la COC 8008 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un periodo de treinta días.

De acuerdo con lo establecido por Roy (Roy y colaboradores, 2006) la causa que origina la desintegración de la película se debe a la difusión del oxígeno en las zonas amorfas produciéndose rupturas de cadena que debilitan las fuerzas intermoleculares provocando su desintegración que es lo que se observa con la COC 6013.

En las figuras V-20 a V-23 se muestra otra propiedad mecánica, como es, el cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura, el cual es una relación entre la carga y el área. Se puede observar que todas las resinas presentan el mismo comportamiento que el observado en la elongación.

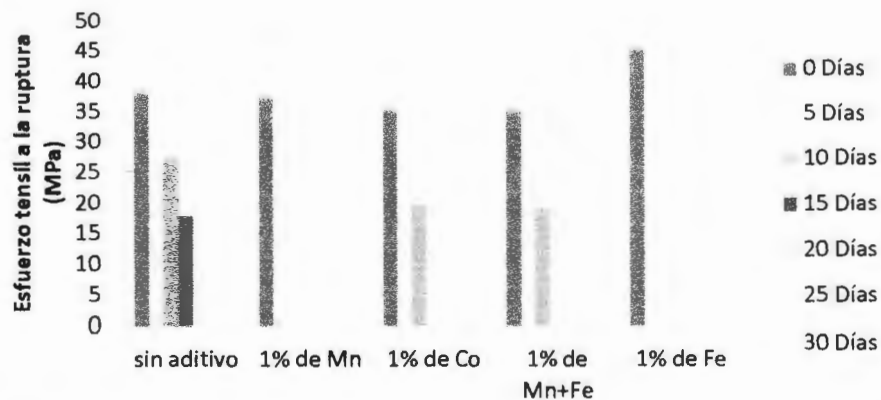


Figura V-20 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6013 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un periodo de treinta días.

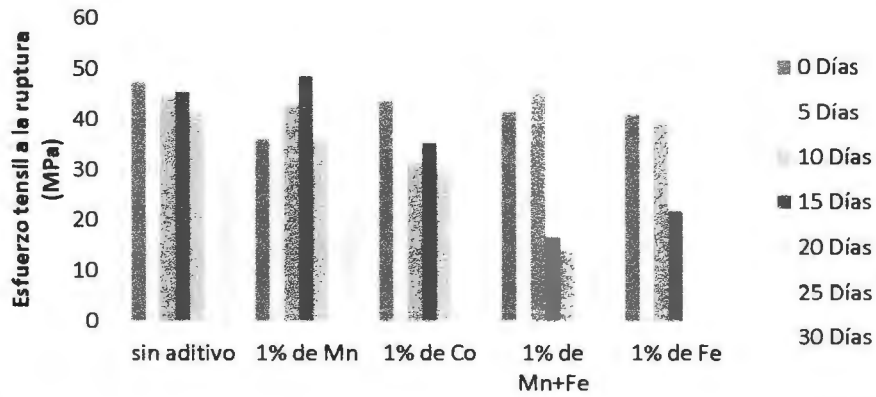


Figura V-21 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8007 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un periodo de treinta días.

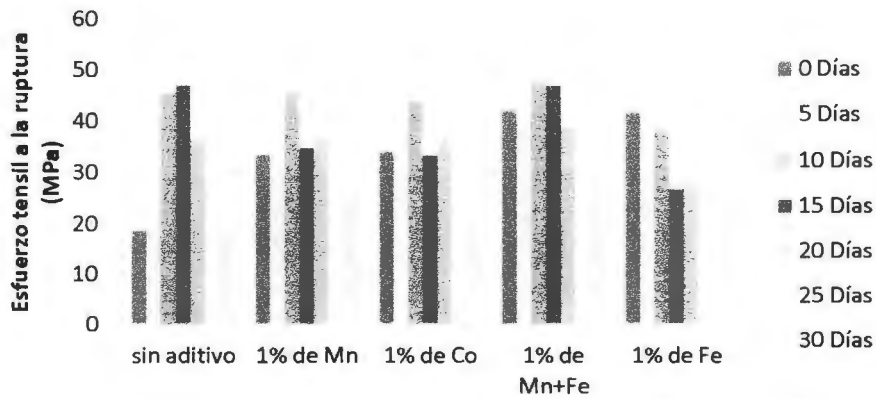


Figura V-22 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6509 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación durante un periodo de treinta días.

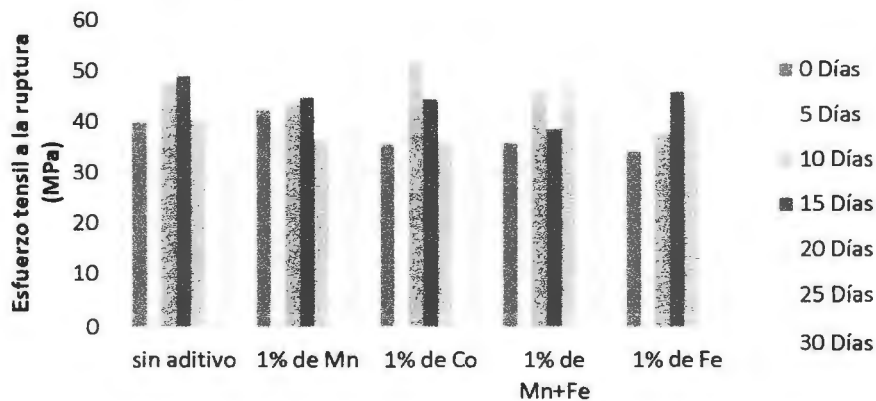


Figura V-23 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8008 natural y formulada con los diferentes agentes pro-degradantes expuestas a foto-oxidación por un periodo de treinta días.

(B) ANÁLISIS POR AGENTE PRO-DEGRADANTE

Con la finalidad de observar los diferentes comportamientos que muestran las resinas en presencia de cada aditivo y poder inferir cual es la influencia de estos sobre la estabilidad, se realizó una comparación de índices de carbonilos y propiedades mecánicas de los diferentes agentes pro-degradantes, se representan gráficamente en las figuras V-24 a V-38, se observa que la presencia de cada uno de los pro-degradantes, las resinas COC Apel muestran mayor estabilidad que aquellas correspondientes a las resinas Topas.

El cambio de IC de las resinas sin aditivo (figura V-24), muestra claramente que la COC 6013 desarrolla valores muy altos en comparación con las resinas restantes, esto indica que el orden de degradación en ausencia de aditivos es: 6013>8007>6509>8008, lo cual puede ser corroborado por los cambios en las propiedades mecánicas (figuras V-25 y V-26), que manifestaron al final del estudio valores menores en la resina COC 6013.

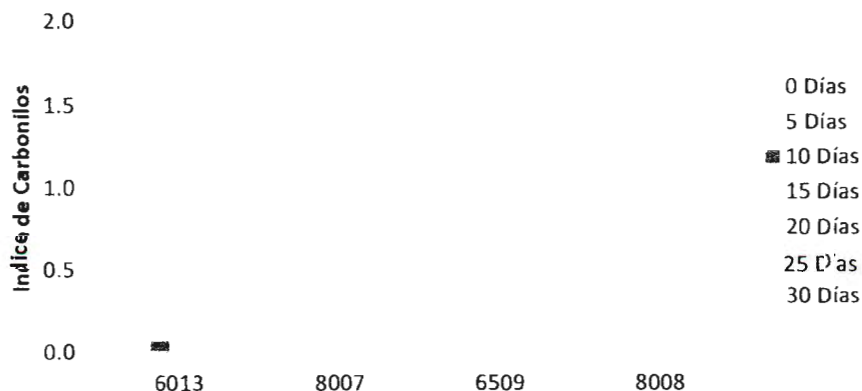


Figura V-24 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en ausencia del agente pro-degradantes durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

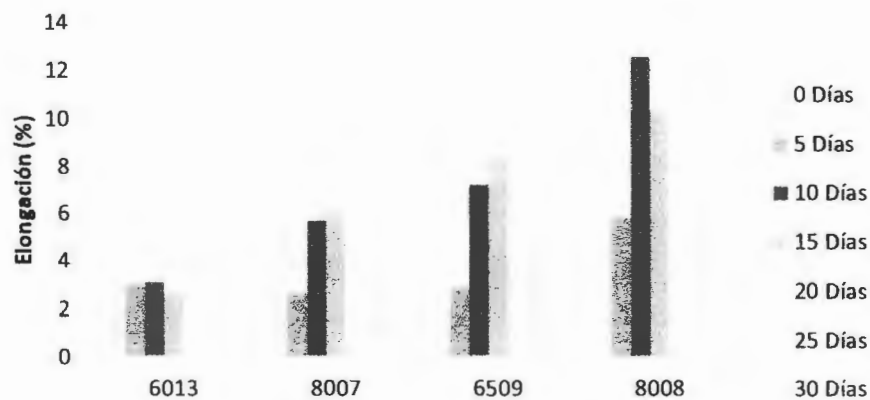


Figura V-25 Cambio en la elongación de las COC en ausencia del agente pro-degradantes durante 30 días de exposición a foto-oxidación.

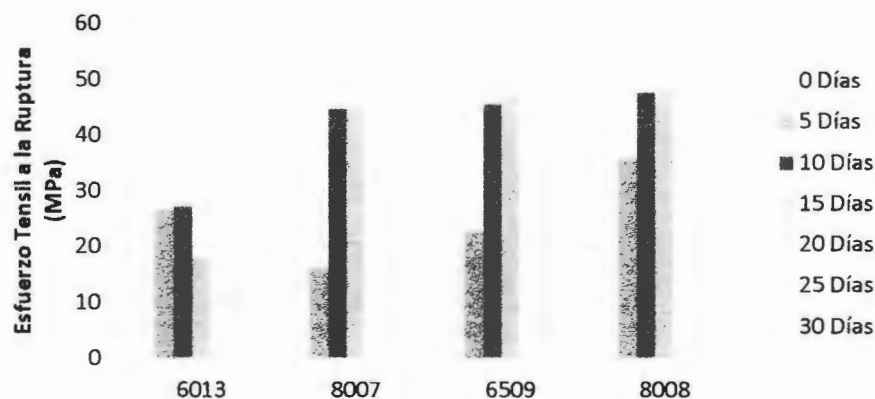


Figura V-26 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en ausencia del agente pro-degradantes durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

El comportamiento de las resinas en presencia del aditivo a base de Mn, es muy parecido al de las resinas sin pro-degradantes, en cuanto al orden de degradación manifestado es: 6013>8007>6509>8008. Sin embargo, los valores de IC se incrementan más rápidamente en las cuatro resinas, y las propiedades mecánicas disminuyen, para el caso de la resina 6013 se pierden completamente sus propiedades después de los 10 días.

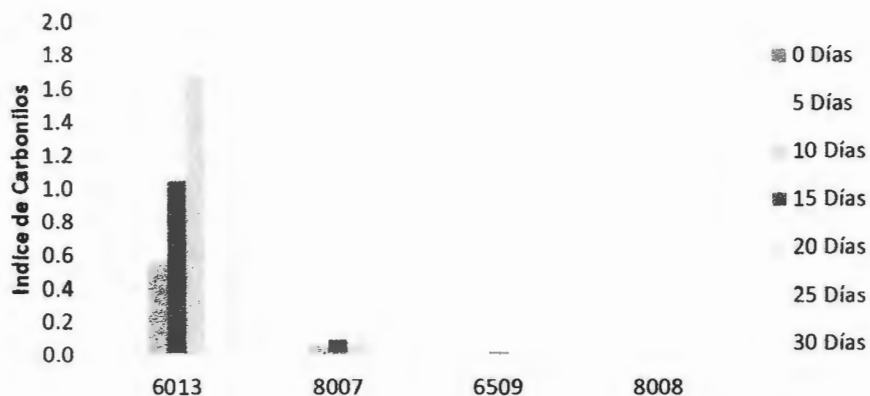


Figura V-27 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

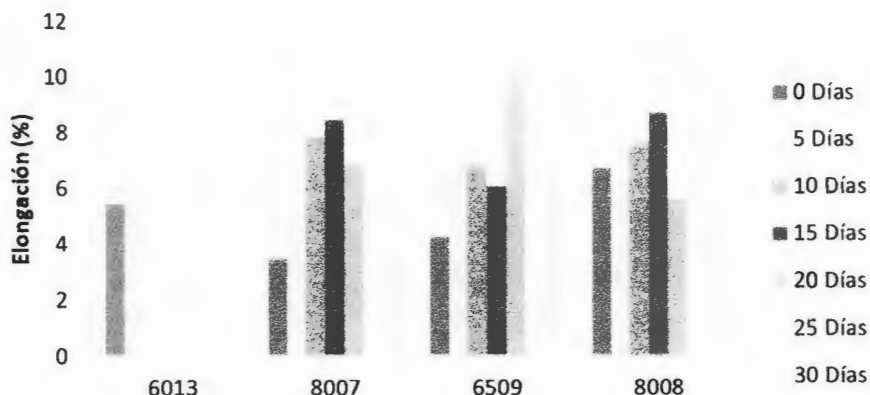


Figura V-28 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

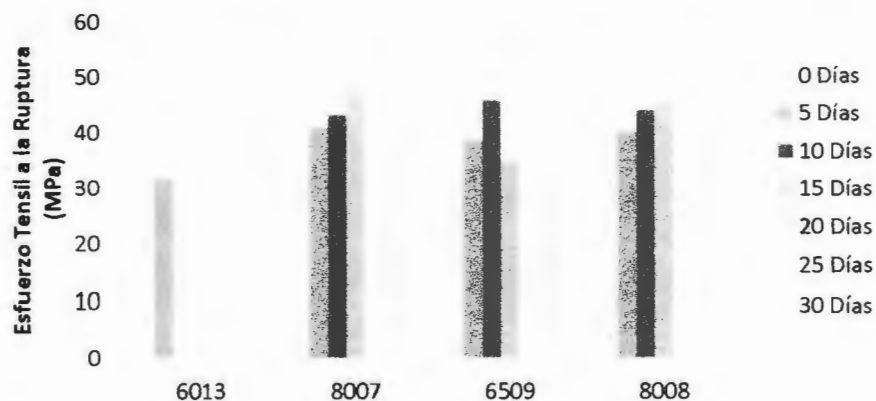


Figura V-29 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

La presencia del pro-degradante a base de Co acelera la degradación de las resinas Topas. La figura V-30 muestra cómo se desarrolla el IC, alcanzando valores superiores a 0.5 en estas resinas, por lo tanto también las propiedades mecánicas se pierden por completo. Al término del estudio el aditivo a base de Co no tuvo el impacto suficiente para observar degradación en las resinas Apel. El orden de degradación para este caso es: 6013>8007>6509>8008.

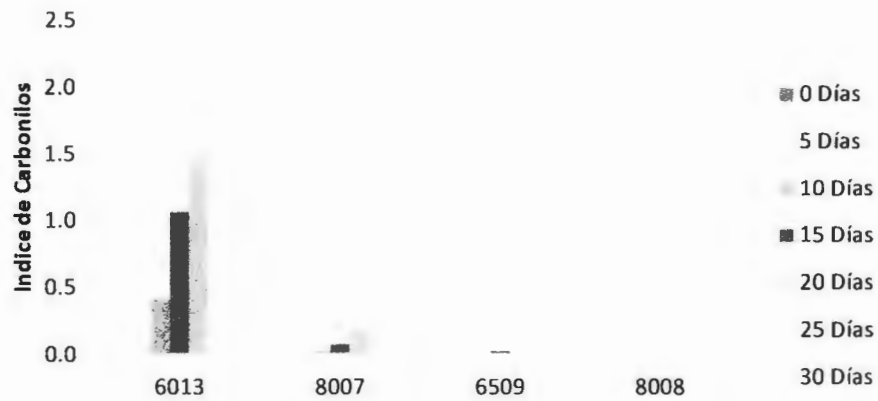


Figura V-30 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición a foto-oxidación.

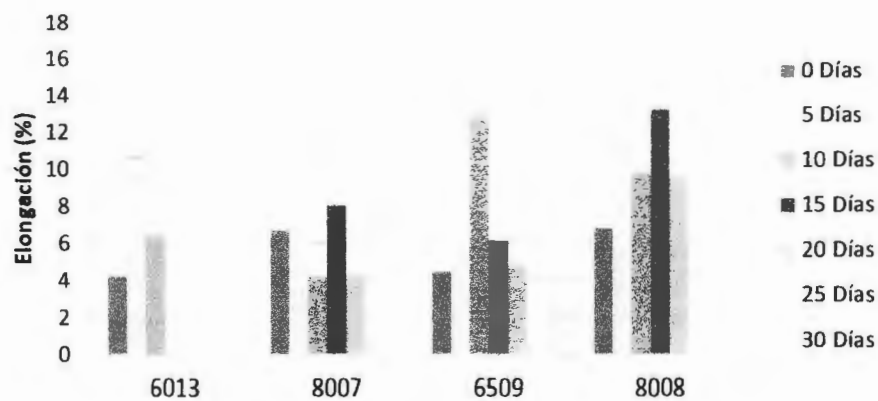


Figura V-31 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

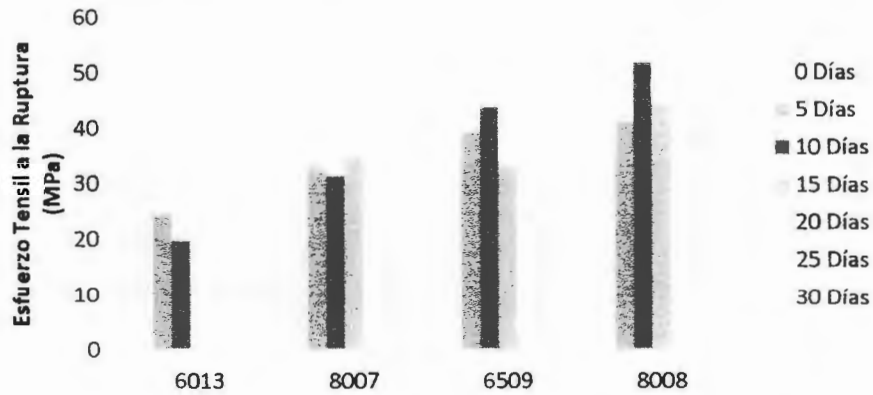


Figura V-32 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

El aditivo a base de Mn+Fe provoca en las resinas un orden de degradación: 6013>8007>6509>8008. Observando que los IC de las COC 6013 y 8007 (Topas) alcanzan el punto de fragilización y por lo tanto sus propiedades mecánicas ceden por completo.

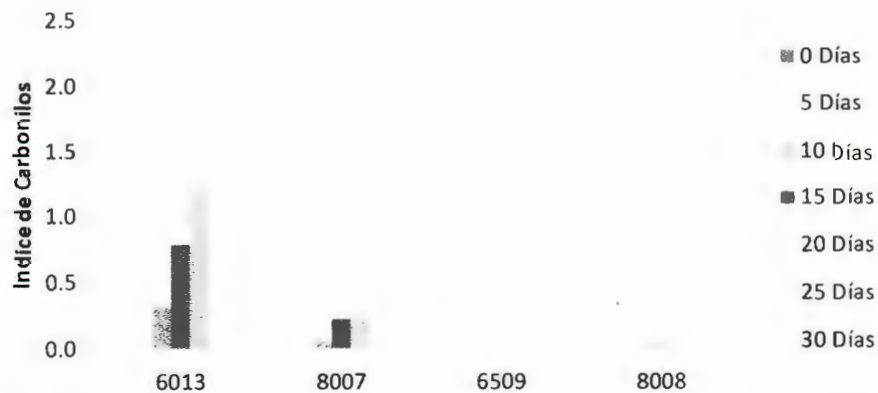


Figura V-33 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

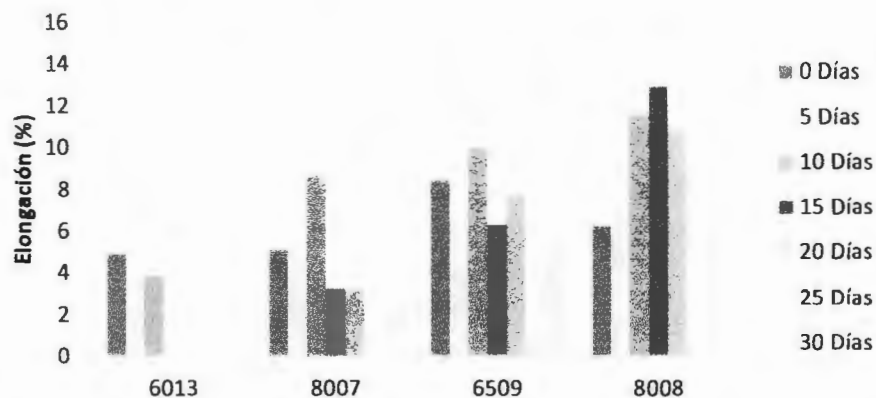


Figura V-34 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

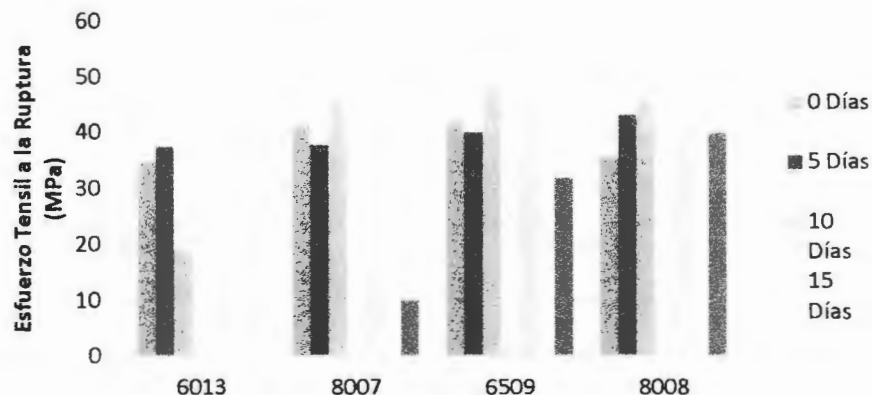


Figura V-35 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición a la foto-oxidación.

Las películas a las que se les añadió el aditivo a base de Fe presentan un orden de degradación: 6013>8007>6509>8008. Las únicas resinas que alcanzan el punto de fragilización son las Topas, sin embargo, a pesar de que el valor de IC de la resina COC 6509 es menor a 0.5, sus propiedades mecánicas se pierden en más del 50%, por lo cual se puede considerar que también se degradó completamente al término del estudio.

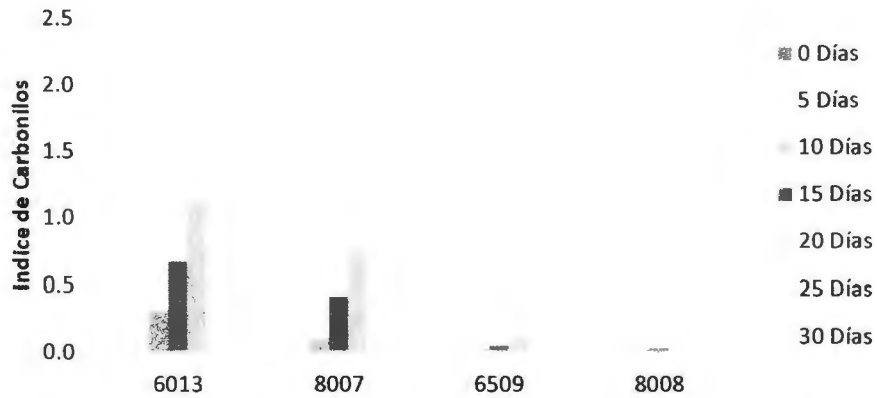


Figura V-36 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del aditivo a base de Fe después de 30 días de exposición a la foto-oxidación.

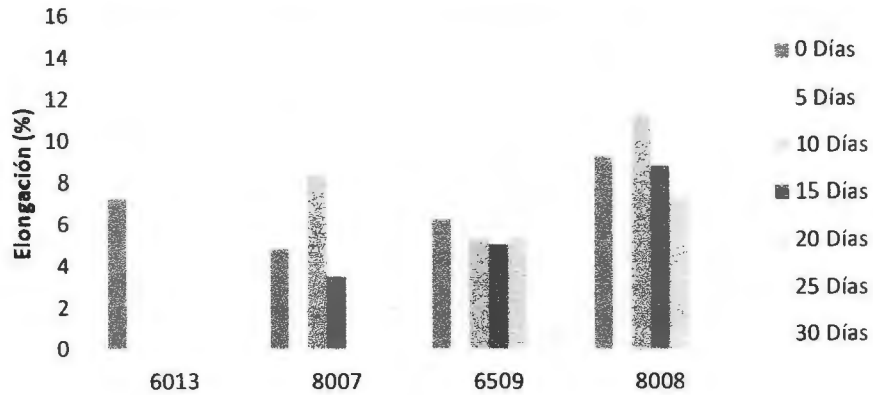


Figura V-37 Cambio en la elongación de las COC en presencia del aditivo a base de Fe después de 30 días de exposición a la foto-oxidación.

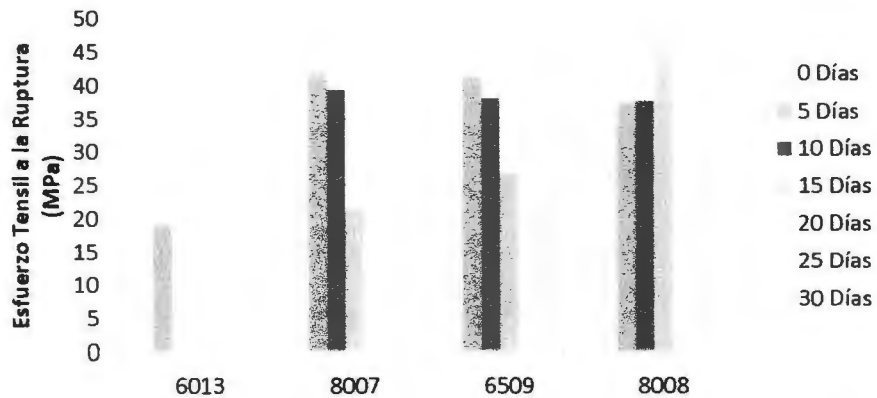


Figura V-38 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del aditivo a base de Fe después de 30 días de exposición a la foto-oxidación.

(C)ANÁLISIS TÉRMICO

Después de someter las películas a 30 días de radiación UV se esperaba una disminución en la temperatura de transición vítrea T_g debido al proceso de degradación, este proceso implica la ruptura de cadenas y por lo tanto la disminución en el peso molecular, por consiguiente un decremento en la T_g . Se realizó una caracterización térmica por DSC para comprobarlo; los resultados se presentan en los termogramas de la figura V-39 a V-42 y en la tabla V-3 donde se reporta el cambio de T_g experimentado por cada muestra, observándose que las resinas Topas tuvieron un diferencial mayor sobre las resinas Apel, lo que representa una evidencia de que las resinas Apel son más estables al proceso de la foto-oxidación sobre las resinas Topas.

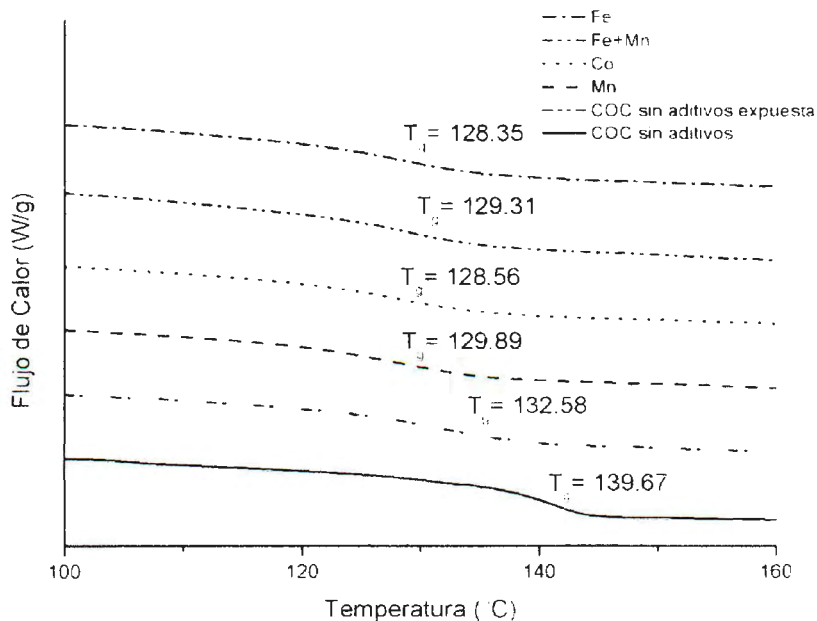


Figura V-39 Termograma por DSC de la COC 6013 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.

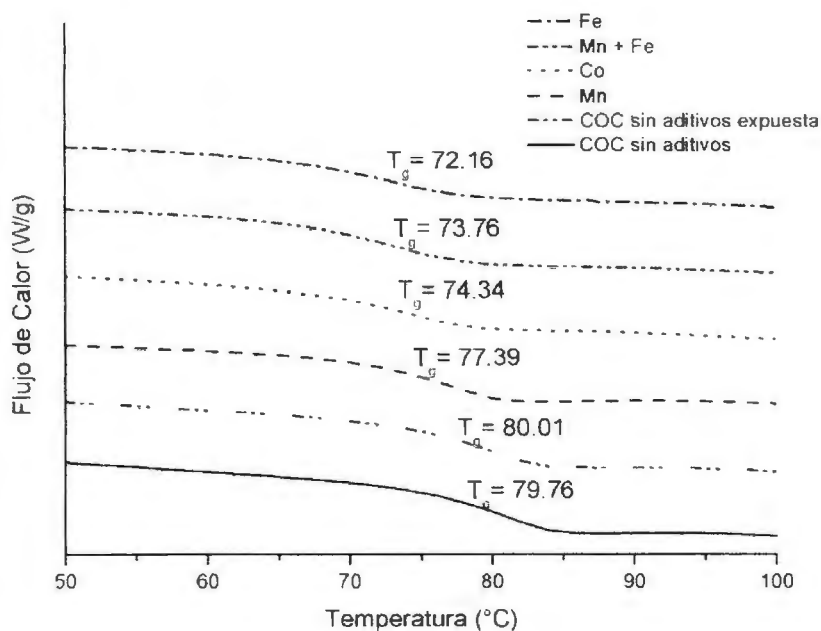


Figura V-40 Termograma por DSC de la COC 8007 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.

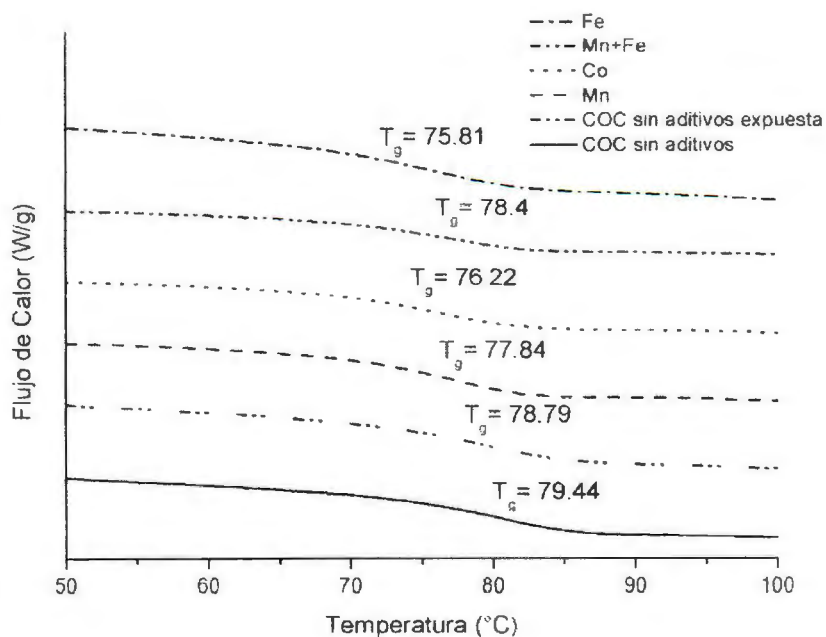


Figura V-41 Termograma por DSC de la COC 6509 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.

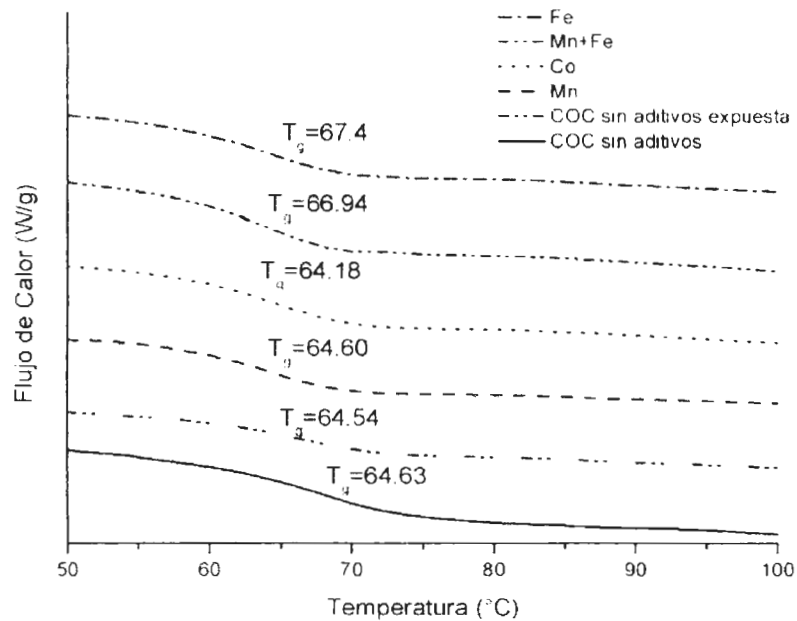


Figura V-42 Termograma por DSC de la COC 8008 natural y en presencia de aditivos después de ser expuestos por 30 días.

Tabla V-3 Cambio en la Tg de las COC con los diferentes agentes pro-degradantes después de 30 días de foto-oxidación.

	6013			8007			6509			8008		
	IC	Tg (°C)	Δ	IC	Tg (°C)	Δ	IC	Tg (°C)	Δ	IC	Tg (°C)	Δ
COC sin aditivos		139.67			79.76			79.44			67.40	
COC sin aditivos expuesta	1.535	132.58	7.09	0.080	80.01	0.25	0.031	78.79	0.65	0.021	66.94	0.46
Mn	1.124	129.89	9.78	0.378	77.39	2.37	0.059	77.84	1.60	0.037	64.18	3.22
Co	1.929	128.56	11.11	1.259	74.34	5.42	0.118	76.22	3.22	0.031	64.60	2.80
Mn+Fe	1.478	129.31	10.36	0.991	73.76	6.00	0.043	78.4	1.04	0.023	64.54	2.86
Fe	1.375	128.35	11.32	1.336	72.16	7.60	0.411	75.81	3.63	0.080	64.63	2.77

En la tabla anterior se puede inferir una relación entre el índice de carbonilos y el cambio en la Tg (Δ). Al incrementar el índice de carbonilos el cambio de temperatura es mayor.

5.3 TERMO-OXIDACIÓN

(A) ANÁLISIS POR RESINA

En principio, este proceso es más lento que el proceso de la foto-oxidación por tal motivo se decidió extender de 30 a 150 días la realización del tratamiento oxidativo. En las figuras V-43 a V-46 se representa la evolución del índice de carbonilos de cada resina en presencia y ausencia de aditivos prodegradantes; para éste proceso, el muestreo se realizó cada 15 días, pero para efectos de simplificación visual fueron reportados solamente los valores obtenidos cada 30 días. Durante la primera evaluación a los 15 días después de introducir las muestras en la estufa, la resina COC 6013 manifestó la presencia de algunas zonas transparentes y las resinas Apel sin aditivo presentaron encogimiento en dirección máquina y un aumento en el espesor, esto provoca que el proceso de termo-oxidación sea más lento, dichos cambios se muestran en la tabla V-4, los datos reportados representan un promedio de 6 mediciones para cada punto. El encogimiento se presenta porque al ser expuestos a temperatura, ésta permite que exista un reacomodo de las cadenas poliméricas.

Tabla V-4 Cambio de dimensiones de las probetas de las resinas Apel.

		0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6509	Espesor (in)	0.0019	0.0022	0.0020	0.0021	0.0021	0.0021
	Longitud (in)	5.12	4.88	4.88	4.76	4.69	4.53
8008	Espesor (in)	0.0019	0.0022	0.0024	0.0027	0.0028	0.0027
	Longitud (in)	5.12	4.21	3.90	3.54	3.54	3.42

En éste tipo de proceso es común observar durante la descomposición, la formación de hidroperóxidos que dan origen a la formación de dobles enlaces y cuyas señales se pueden detectar en la región de 909 cm^{-1} en los espectros de IR, sin embargo en el presente estudio no se observó alguna variación en esa banda, esto es indicativo de que el tiempo de tratamiento térmico no fue suficiente para alcanzar éste nivel de degradación. La evaluación de los IC que

también es clave en éste análisis muestra una evolución muy lenta. Analizando simultáneamente las propiedades mecánicas y los índices de carbonilos al término de los 150 días que duró el proceso termo-oxidativo, ninguna de las resinas alcanzó un punto de fragilización, en donde se perdieran totalmente sus propiedades, tampoco se logró observar un valor de IC similar al obtenido en el proceso foto-oxidativo de tal manera que los dos procesos no son comparables

El desarrollo en el índice de carbonilos permite observar que la COC 6013 con y sin aditivos, presenta el siguiente orden de degradación: Co>Fe>Mn>Mn+Fe>sin aditivo, y la COC 8007: Mn>Co>Fe>Mn+Fe>sin aditivo.

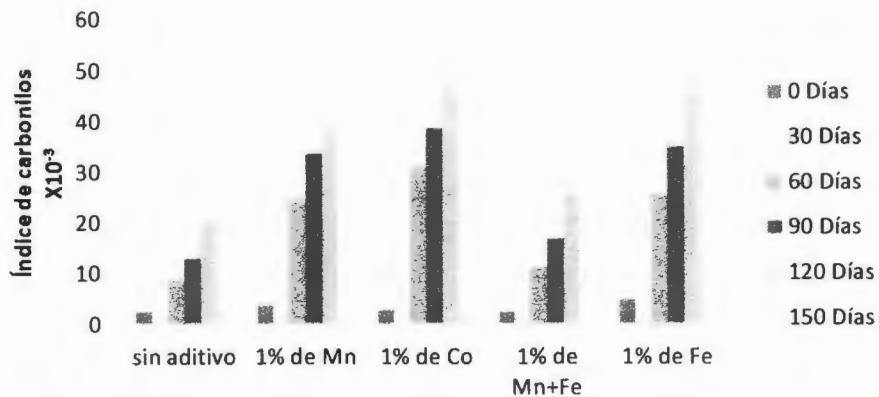


Figura V-43 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6013 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

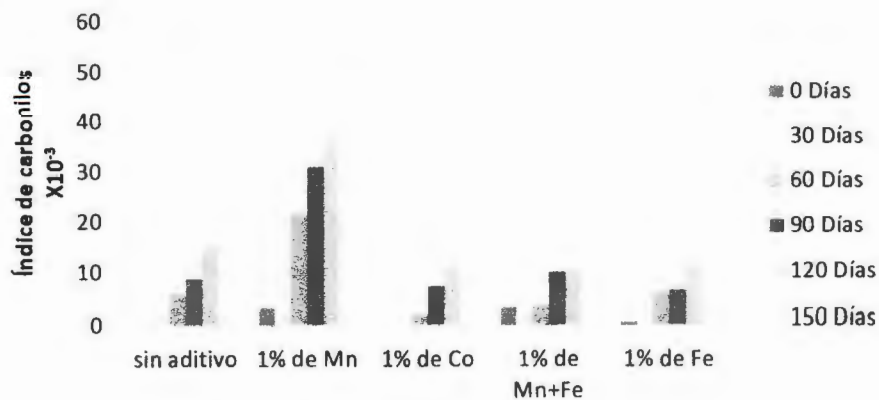


Figura V-44 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8007 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

Las películas a base de la resina Apel presentan un desarrollo en el índice de carbonilos muy errático, que se asocia a errores por variaciones en el espesor, la película refleja la radiación dando lugar en el espectro de IR a franjas de interferencia. (Conley, 1979). La COC 6509 presenta un orden de degradación: Mn+Fe>Fe>sin aditivo>Co>Mn y la COC 8008 Mn>Mn+Fe>Fe>Co>sin aditivos.

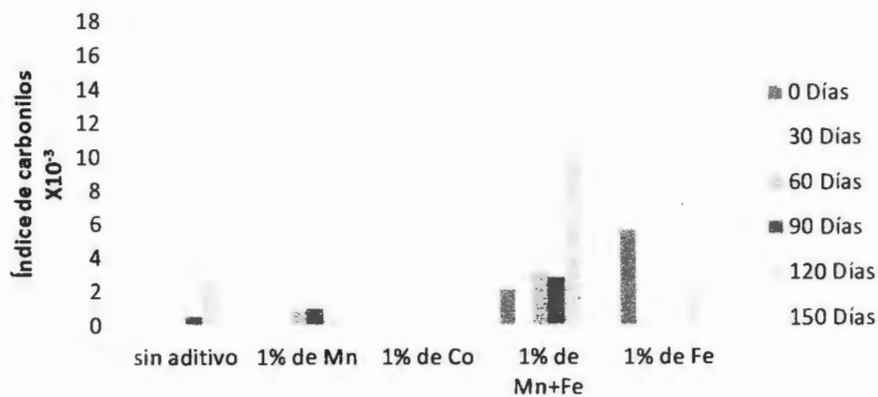


Figura V-45 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 6509 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

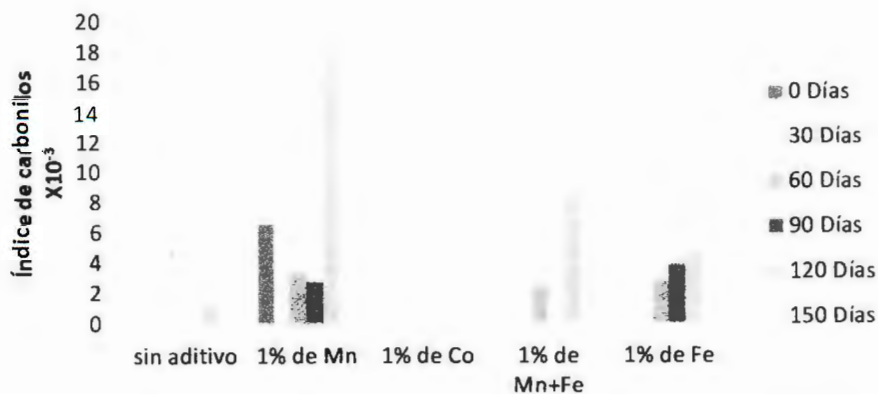


Figura V-46 Cambio en el índice de carbonilos de la COC 8008 natural y en presencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

En la figura V-47 se presenta el espectro por FT-IR de la COC 6013 natural y en presencia de agentes pro-degradantes, en el cual se observa un crecimiento muy pequeño en la banda de carbonilos (1712 cm^{-1}) a pesar de que dicha resina es la que presenta un mayor índice de carbonilos y por consecuencia la que se ve más afectada por el proceso de termo-oxidación.

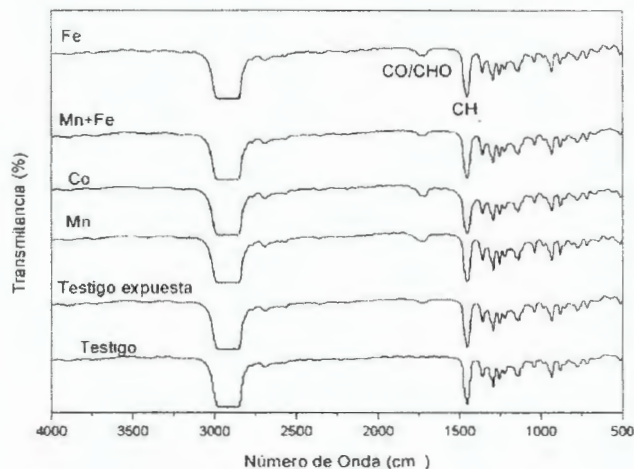


Figura V-47 Espectro por FT-IR de la COC 6013 natural a 0 y 150 días de exposición a termo-oxidación y en presencia de agentes pro-degradantes a 150 días de exposición.

De los resultados reportados en las figuras V-48 a V-55 se puede inferir que bajo las condiciones empleadas en éste estudio, las COC requieren más tiempo de exposición térmica o analizarlas a una mayor temperatura, para que la degradación sea más evidente, ya que el cambio en las propiedades mecánicas son poco significativas y al igual que en la foto-oxidación se presentan fluctuaciones en sus valores, debido a la lentitud del proceso y a cambios muy pequeños entre cada punto de muestreo, ésto impide observar cambios significativos. Por lo tanto, bajo estas condiciones no se puede inferir el orden de degradación de las resinas en presencia de agentes pro-degradantes.

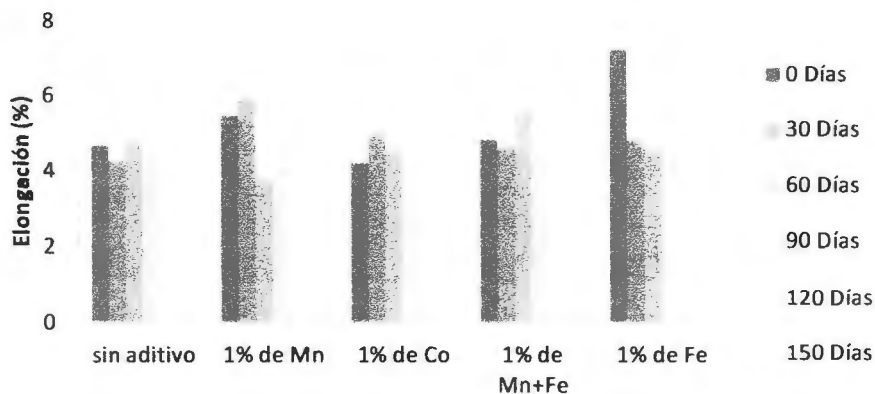


Figura V-48 Cambio en la elongación de la COC 6013 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

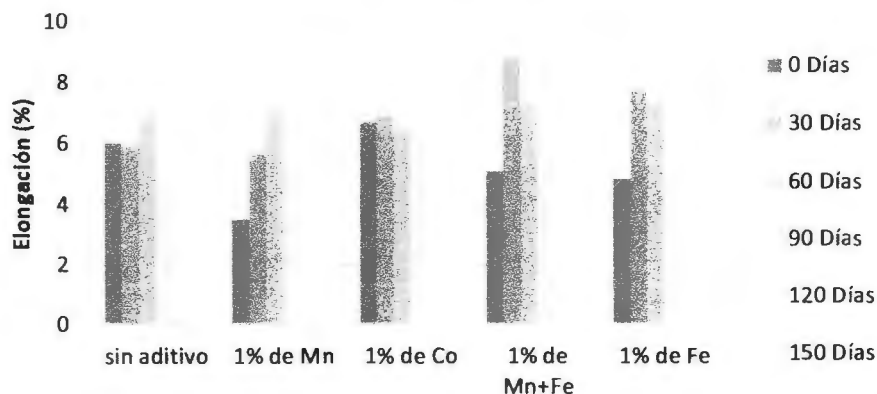


Figura V-49 Cambio en la elongación de la COC 8007 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

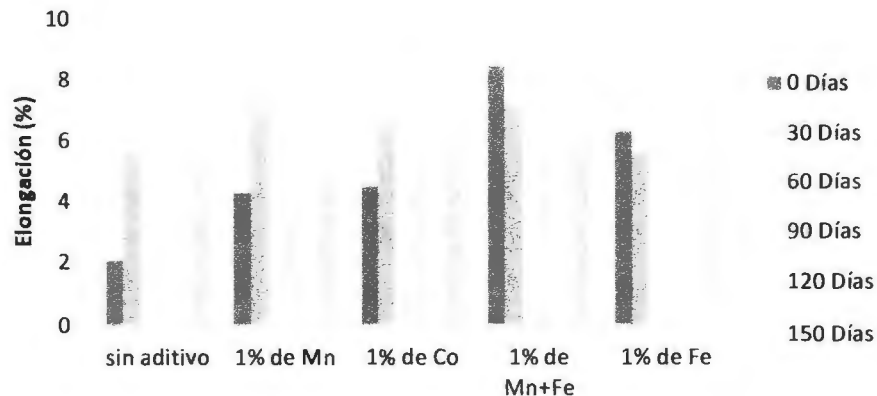


Figura V-50 Cambio en la elongación de la COC 6509 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

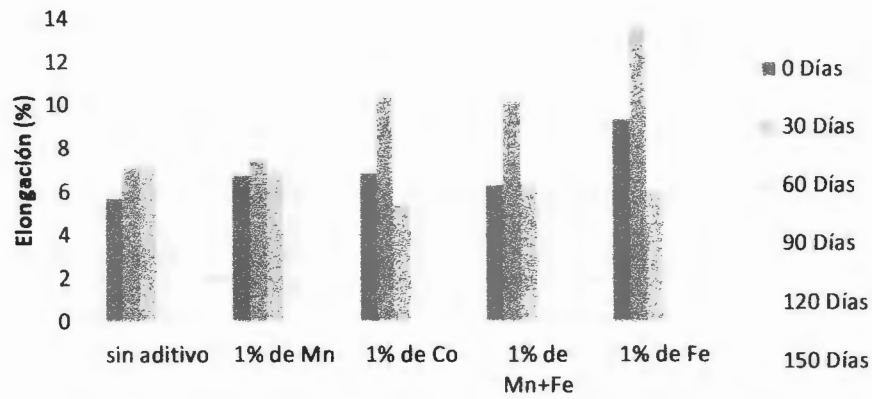


Figura V-51 Cambio en la elongación de la COC 8008 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

Como se mencionó anteriormente es difícil inferir un orden de degradabilidad de cada resina en presencia de aditivos, como también se puede observar en el cambio de esfuerzo tensil a la ruptura.

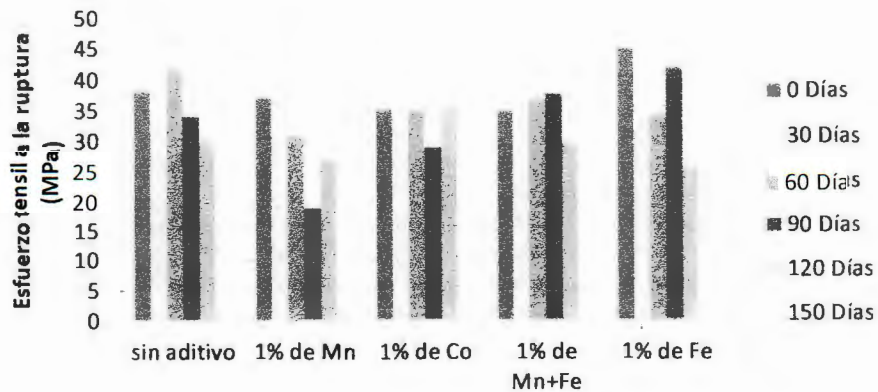


Figura V-52 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6013 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

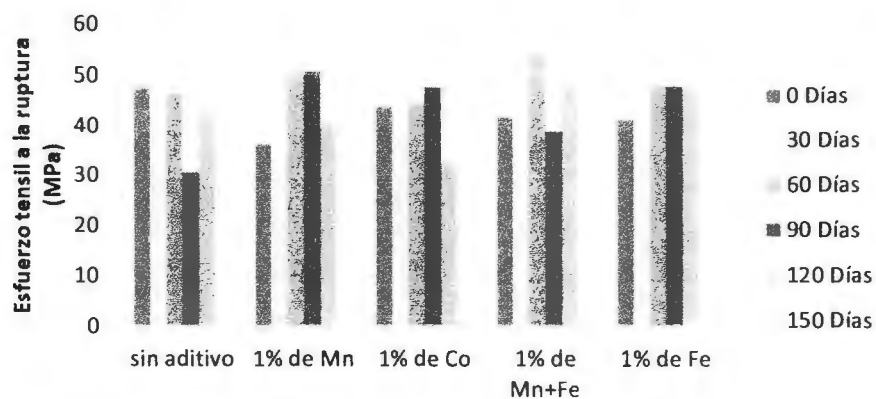


Figura V-53 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8007 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

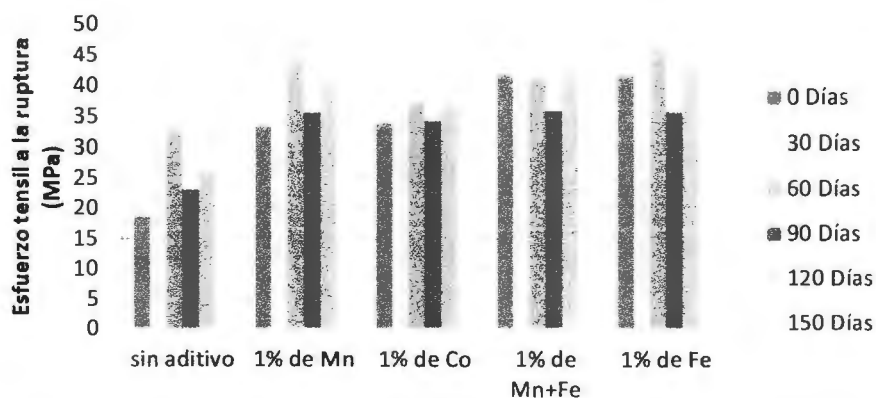


Figura V-54 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 6509 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

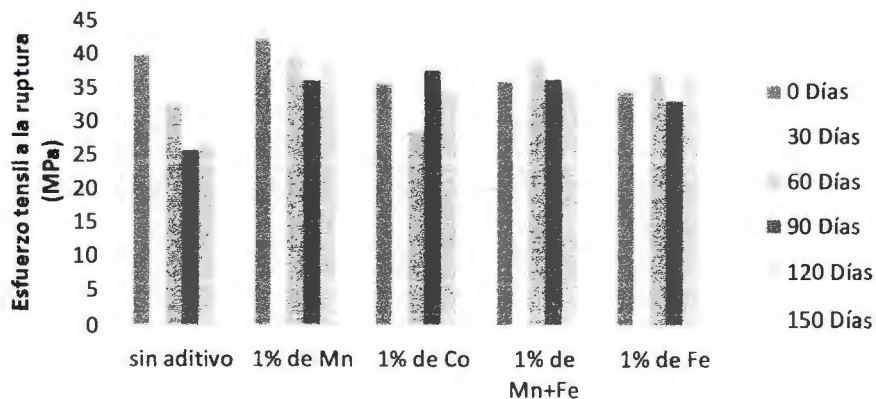


Figura V-55 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de la COC 8008 natural y en presencia de diferentes agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

(B) ANÁLISIS POR AGENTE PRO-DEGRADANTE

En el análisis comparativo entre las diferentes resinas estudiadas en ausencia de aditivos, se comprueba nuevamente que las resinas bajo tratamiento térmico son degradables por sí mismas, al observarse un incremento en el valor de su IC al término del tratamiento térmico, aunque éste valor es menor que el reportado anteriormente en el proceso de foto-oxidación.

En las figuras V-56 a V-58 se presentan los cambios en las propiedades evaluadas de las resinas en ausencia de aditivos. Por medio del desarrollo de IC se puede observar el siguiente grado de estabilidad: 8008>6509>8007>6013, que coincide con los resultados obtenidos mediante el proceso de foto-oxidación. Sin embargo, ésto no puede ser confirmado claramente por medio de los cambios registrados en las propiedades mecánicas.

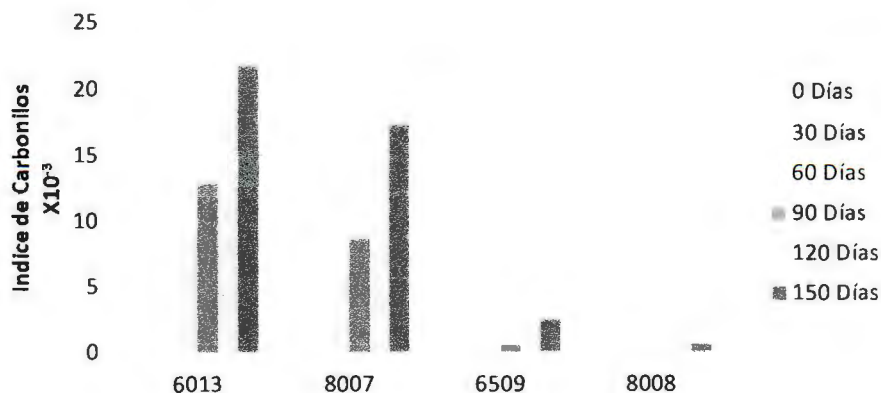


Figura V-56 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en ausencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

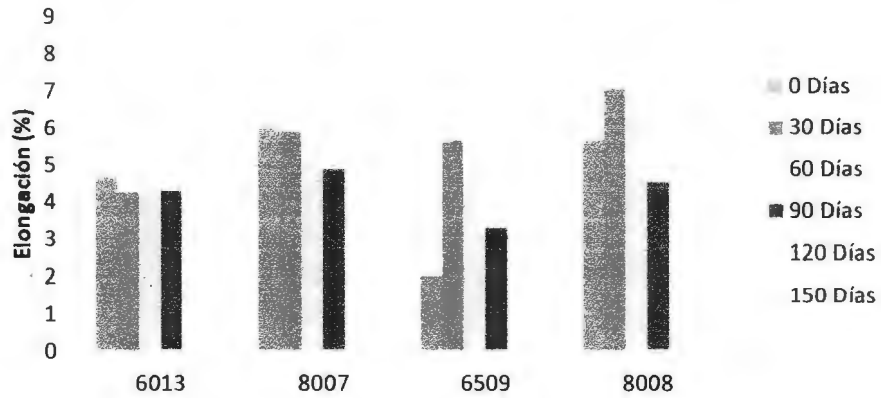


Figura V-57 Cambio en la elongación de las COC en ausencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la foto-oxidación.

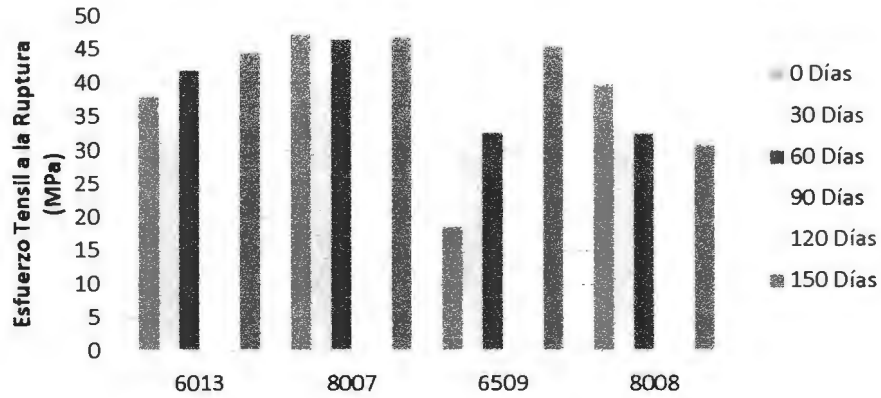


Figura V-58 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en ausencia de agentes pro-degradantes durante cinco meses de exposición a la foto-oxidación.

Las figuras V-59 a V-61 muestran los cambios observados durante el proceso de termo-oxidación de las resinas en presencia del aditivo que contiene Mn. En presencia de Mn la COC 6013 y 8007 son las que presentan mayor degradación. En presencia de éste aditivo, existe un comportamiento muy similar entre los grupos de COC con el mismo comonomero, las COC con norborneno tienen un IC entre 0.048 y 0.044, y las COC con tetraciclododeceno un IC entre 0.001 y 0.006, lo anterior se observa mejor gráficamente en la figura V-59.

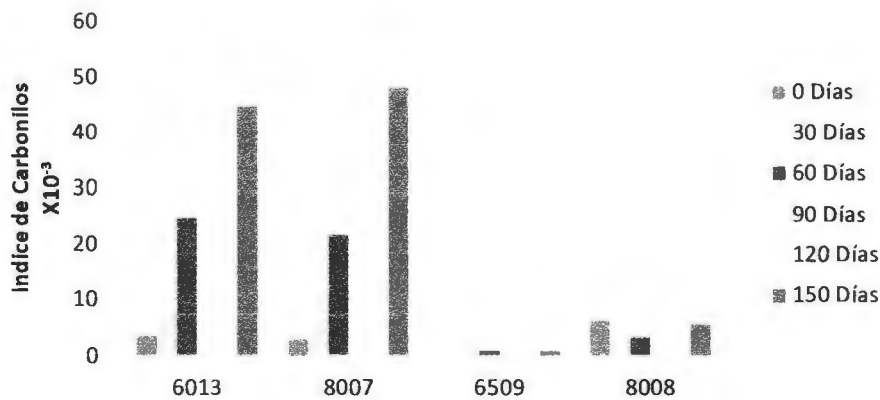


Figura V-59 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

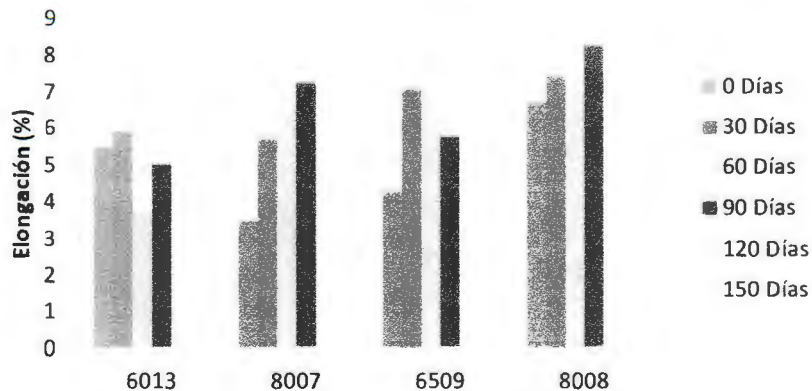


Figura V-60 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

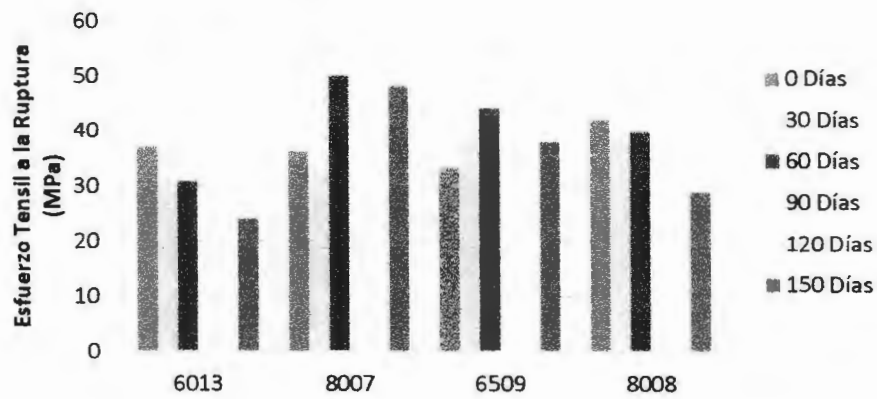


Figura V-61 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

Cuando las resinas se encuentran aditivadas con la sal de cobalto (figuras V-62 a V-64) la secuencia de degradación presenta la siguiente tendencia: 6013>8007>6509>8008 con una diferencia de IC relativamente grande, observándose que al finalizar la exposición térmica, la resina COC 6013 presenta un IC=0.056, mientras que la resina COC 8008 tiene un IC=0.001.

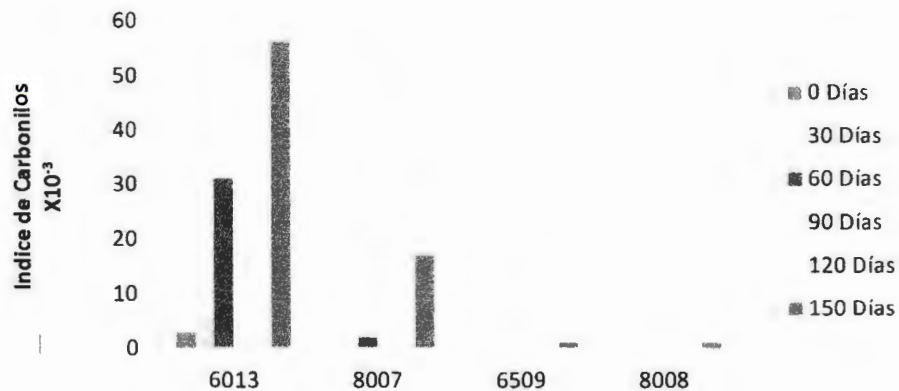


Figura V-62 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Co durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

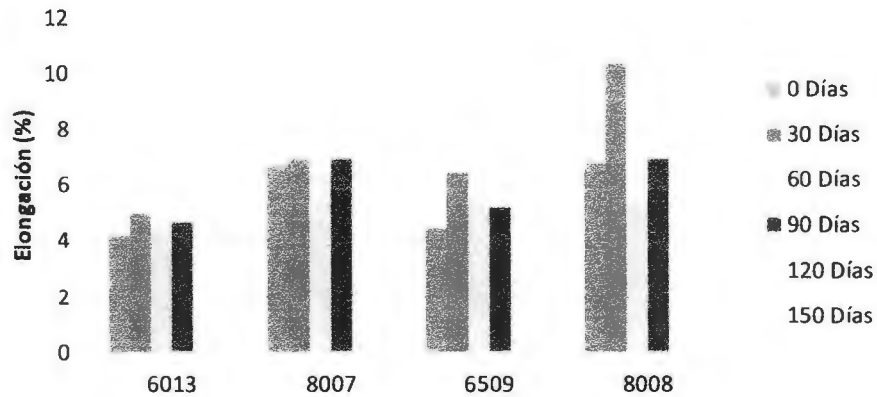


Figura V-63 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Co durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

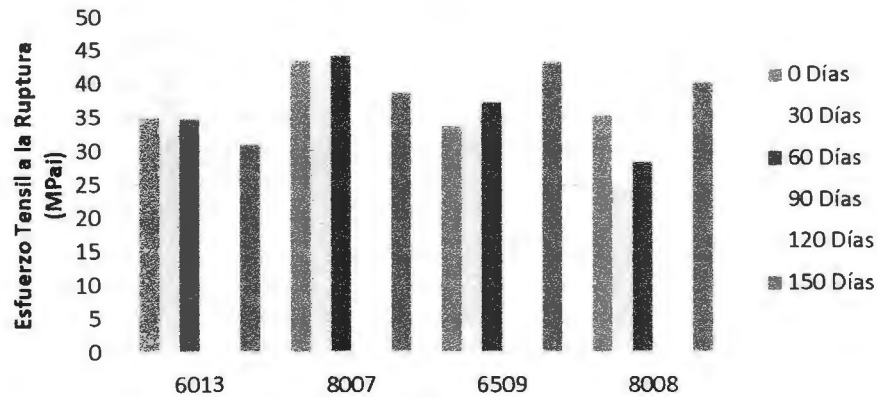


Figura V-64 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Co durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

Las figuras V-65 a V-67 muestran los cambios observados durante el proceso de termo-oxidación de las resinas a base de Mn+Fe. En presencia de Mn y Fe la COC 6013 es la que presenta un IC mayor, por lo tanto menos estabilidad, las COC 8007 y 6509 tienen un valor de IC similar, sin embargo analizando la secuencia de cambio en cada punto de análisis, la COC 8007 tiene una tendencia de crecimiento a diferencia de la 6509 que tiene valores aleatorios que se asocian a errores por variaciones en el espesor, como se mencionó anteriormente las películas Apel durante la termo-oxidación experimentan encogimiento y aumento de espesor y al ser analizadas por FT-IR, la película

refleja la radiación incidente, observándose en el espectro franjas de interferencia (Conley, 1979), que no permiten obtener un valor con exactitud.

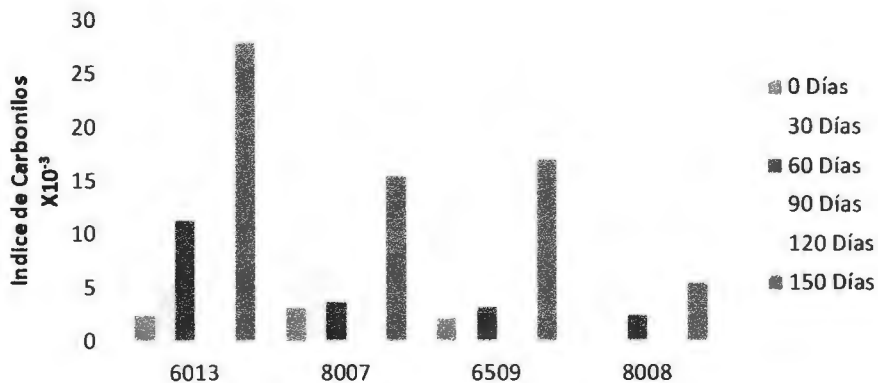


Figura V-65 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn+Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

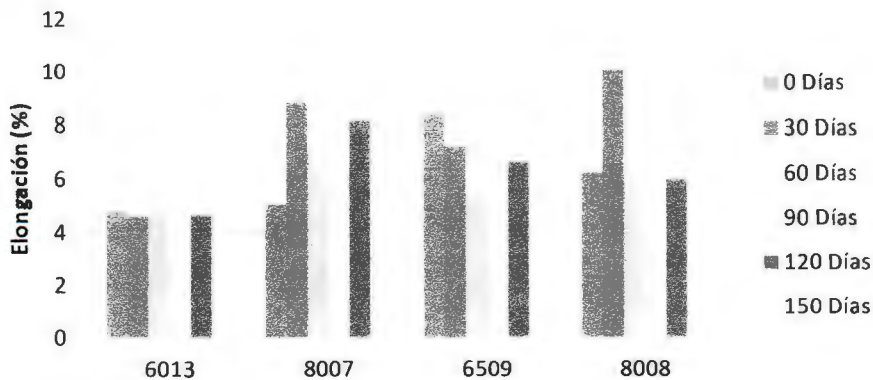


Figura V-66 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn+ Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

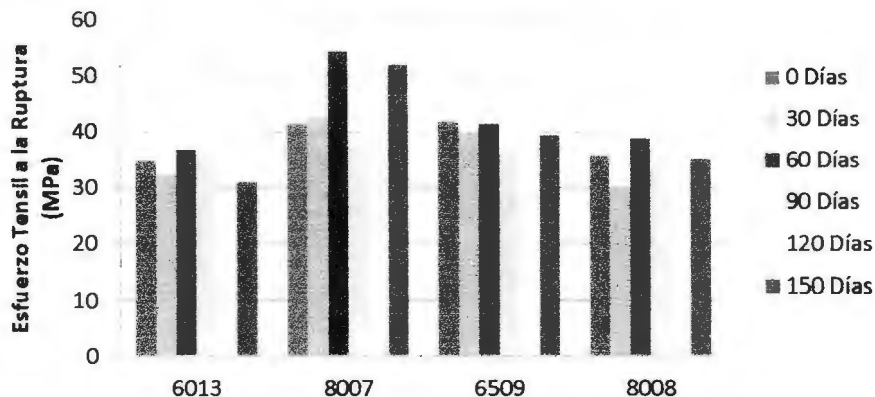


Figura V-67 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Mn+Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

Las COC con el comonomero tetraciclododeceno (6509 y 8008) en presencia de Fe (figuras V-68 a V-70) mostraron mayor estabilidad que las que contienen norborneno (6013 y 8007), manifestando un orden de estabilidad con la siguiente tendencia: 6509>8008>8007>6013, al igual que en el caso de Mn+Fe, la COC 6509 presentó fluctuaciones en el índice de carbonilos.

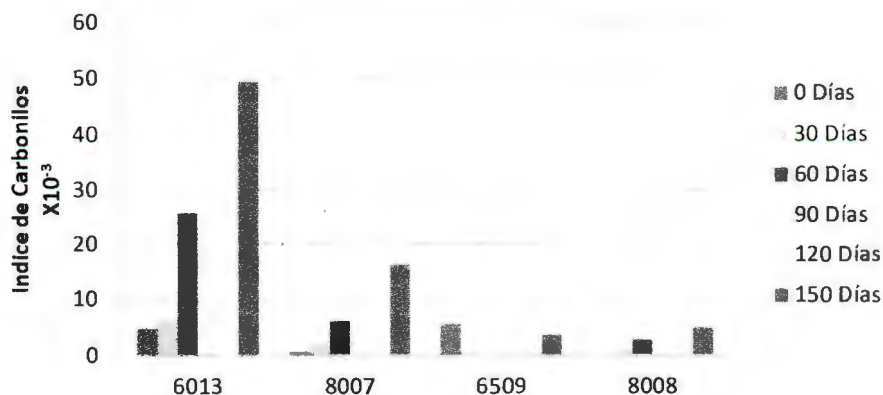


Figura V-68 Cambio en el índice de carbonilos de las COC en presencia de agentes pro-degradante que contiene Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

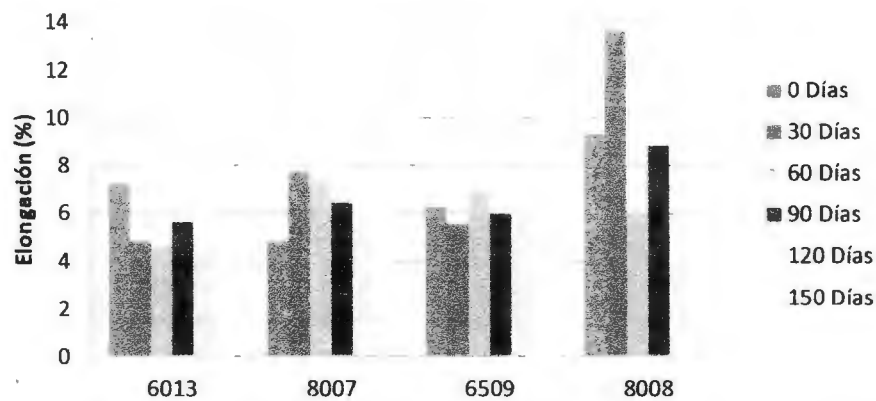


Figura V-69 Cambio en la elongación de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

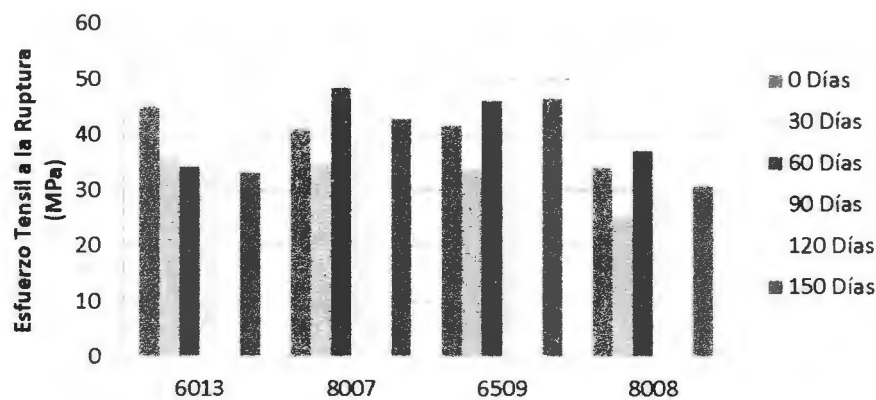


Figura V-70 Cambio en el esfuerzo tensil a la ruptura de las COC en presencia del agente pro-degradante que contiene Fe durante cinco meses de exposición a la termo-oxidación.

(C) ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico es un método muy apropiado para dar seguimiento a la degradación. Se decidió separar para cada resina las curvas del análisis termogravimétrico TGA y sus derivadas DTG para tener una mejor visualización, figuras V-73 a V-82. La temperatura de inducción a la oxidación (OIT) fue otra propiedad empleada para conocer la estabilidad térmica de las diferentes resinas en presencia y ausencia de aditivos, figuras V-83 a V-86. La OIT es la temperatura a la cual se manifiesta el inicio de la oxidación de una muestra y se observa como un cambio de pendiente en el termograma utilizando un equipo MDSC (figura V-71).

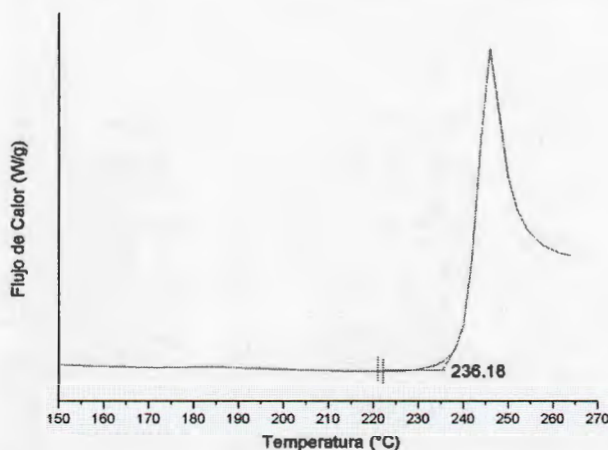


Figura V-71 Termograma por MDSC para la determinación de la temperatura de inducción a la oxidación (OIT).

En la tabla V-5 se concentran todos los valores significativos que arrojaron las dos técnicas para hacer notable los cambios térmicos que sufrieron.

Tabla V-5 Valores significativos de la caracterización térmica de las COC con y sin aditivos.

	Monómero cíclico %	OIT °C	T _{onset} °C	T _c °C	ΔT °C	Residuo %
6013 s/a	54.363	235.76	462.57	477.58	15.01	11.31
Mn		218.80	461.84	478.46	16.62	0.31
Co		203.57	452.48	470.52	18.04	4.47
Fe		168.15	467.28	483.76	16.48	48.04
Mn + Fe		193.01	462.37	478.46	16.09	1.23
8007 s/a	37.516	239.94	460.85	475.82	14.97	3.05
Mn		190.97	472.12	489.06	16.94	33.08
Co		237.46	448.04	465.22	17.18	0.00
Fe		231.20	463.95	480.23	16.28	7.98
Mn + Fe		230.28	460.83	477.58	16.75	0.39
6509 s/a	21.608	251.42	466.27	478.46	12.19	2.56
Mn		237.54	464.25	482.00	17.75	1.20
Co		248.89	464.85	481.11	16.26	0.85
Fe		246.07	466.08	479.35	13.27	43.43
Mn + Fe		242.59	463.59	479.35	15.76	0.00
8008 s/a	19.546	254.66	455.53	472.28	16.75	2.54
Mn		245.91	462.67	479.35	16.68	2.11
Co		260.18	455.36	473.17	17.81	1.72
Fe		242.01	465.81	482.88	17.07	5.13
Mn + Fe		175.55	462.24	479.35	17.11	46.52

Como era de esperarse, las COC Apel que contienen un menor número de carbonos terciarios, presentaron temperaturas de inducción a la oxidación más altas, por lo que estos resultados confirman junto con los resultados obtenidos del IC y las propiedades mecánicas un mayor grado de estabilidad térmica sobre las resinas Topas; sin embargo ésta tendencia no se cumple necesariamente bajo la presencia de los diferentes aditivos degradantes.

En ésta tabla el término T_{onset} corresponde a la temperatura a la cual la muestra empieza a perder peso y se calcula por la extrapolación del inicio de la curva de TGA y el máximo de la curva de degradación. Y el término T_c (la

temperatura crítica), es el punto de inflexión de la curva de degradación, la diferencia entre ambas temperaturas $\Delta T = (T_c - T_{onset})$ es el intervalo de temperatura en que se degrada el polímero (Chenyang y colaboradores, 2003), en la figura V-72 se muestra un diagrama dónde se presentan ambas temperaturas.

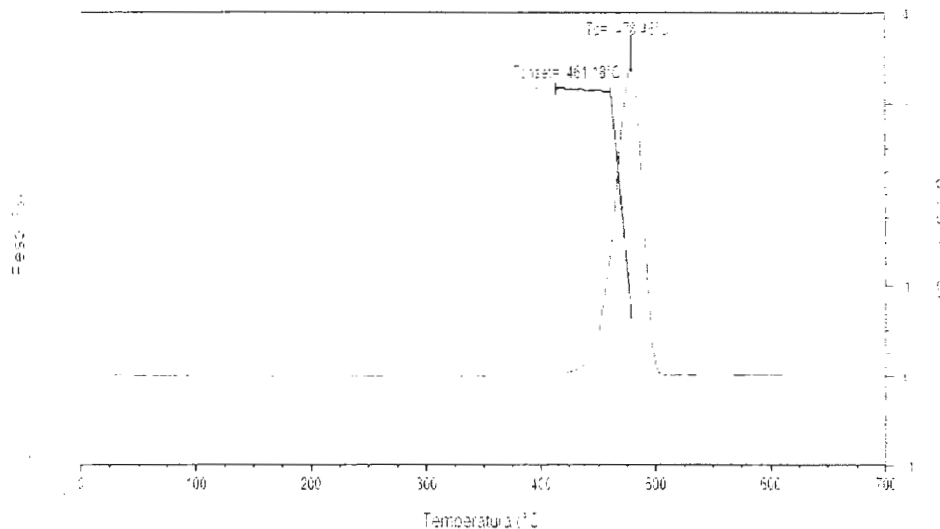


Figura V-72 Termograma por TGA sobre la determinación de T_c y T_{onset} .

Chenyang (Chenyang y colaboradores, 2003) es su trabajo sobre la degradación térmica de copolímeros ciclo-olefinicos bajo atmósfera de nitrógeno, compara las temperaturas (T_c , T_{onset} y ΔT) de las COC con las de las poliolefinas, en especial con el polietileno de alta densidad (HDPE), encontrando que las COC tienen una temperatura de degradación menor y que el intervalo de degradación es más estrecho, también observaron que las COC dejan un mayor contenido de residuos al final de la degradación atribuido a la estructura y microestructura, es decir, a las ramificaciones y al efecto estérico, y debido a que la degradación se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, éste proceso es considerado un proceso pirolítico, dando como resultado residuos orgánicos del tipo carbón pirolítico, que tiene una temperatura de descomposición entre 1500 y 2500 °C (Glasstone, 2005). Gilman en su trabajo sobre la descomposición térmica de PVA (Gilman y colaboradores, 1994) y caracterizado por CP/MAS ^{13}C RMN, reportan residuos de hasta 82% con una

aparición de espuma amarilla-naranja con una relación C/H de 0.52, estos son resultados originados por el proceso de pirólisis a 250 °C por 30 min, y a 300 °C por 30 min, se observó un 47% de residuos con una apariencia rígida color canela con una relación C/H de 0.72.

Aunque las muestras estudiadas en éste trabajo arrojaron temperaturas de degradación mayores, el intervalo de degradación es muy parecido con el encontrado por Chenyang, y es en éste intervalo cuando se presenta la ruptura de cadenas.

Las poliolefinas por degradación térmica casi no dejan residuos dado que solo están formadas por carbón e hidrógeno, se esperaría que las COC tuvieran el mismo comportamiento, pero en algunos casos no fue así, esto se puede atribuir a la formación de carbón pirolítico durante el proceso de pirólisis.

Otra observación en el presente estudio, es que las COC 6013 en presencia de Fe, la 8007 con Mn y 8008 con la combinación de Mn y Fe son las que presentan una OIT más baja y dejan más residuos al final de la degradación, por lo que consideramos que el fenómeno de entrecruzamiento se está manifestando con mayor pronunciamiento en éstas resinas, dando como resultado un mayor contenido de geles responsables de los residuos y que creemos interesante revisar a futuro esta hipótesis.

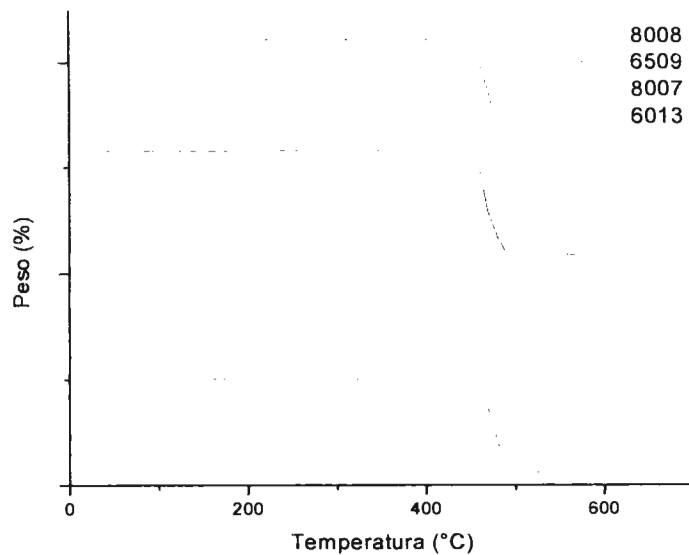


Figura V-73 TGA de las COC naturales.

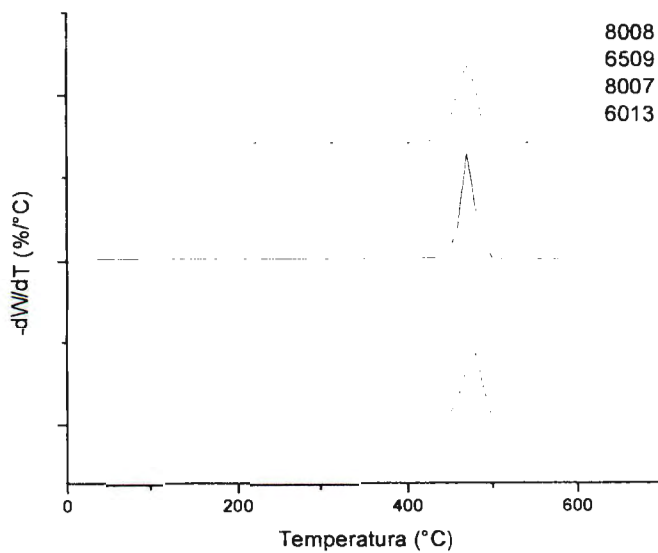


Figura V-74 DTG de las COC naturales.

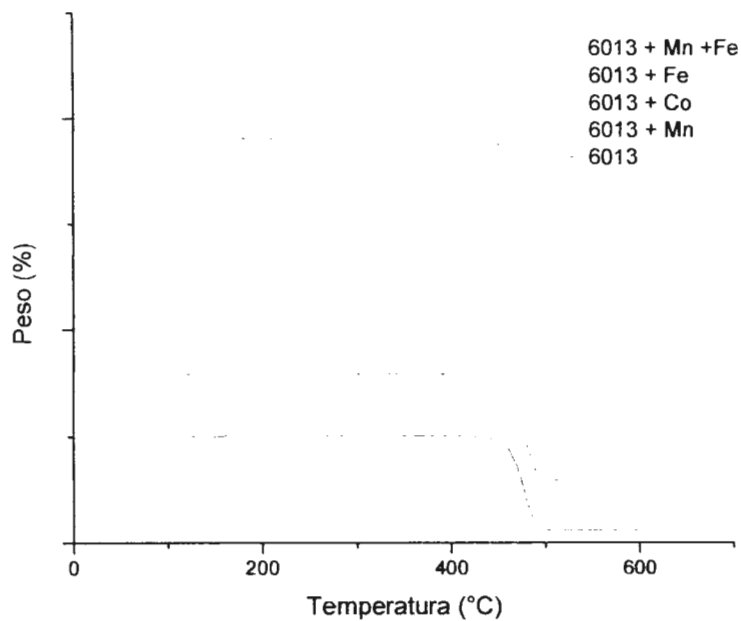


Figura V-75 TGA de la COC 6013 con y sin aditivos.

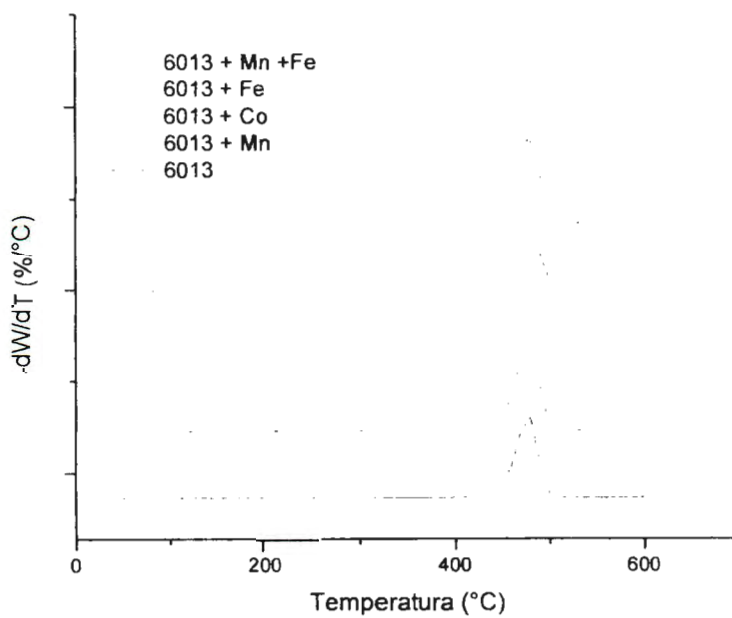


Figura V-76 DTG de la COC 6013 con y sin aditivos.

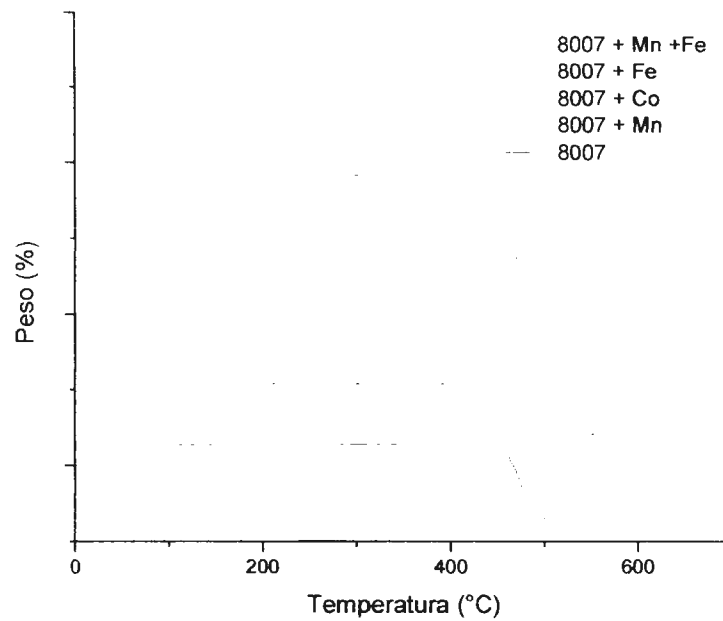


Figura V-77 TGA de la COC 8007 con y sin aditivos.

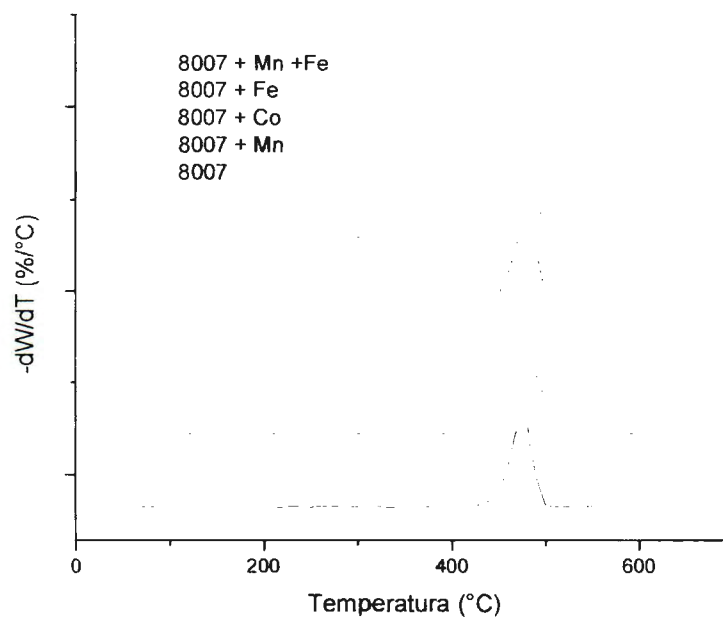


Figura V-78 DTG de la COC 8007 con y sin aditivos.

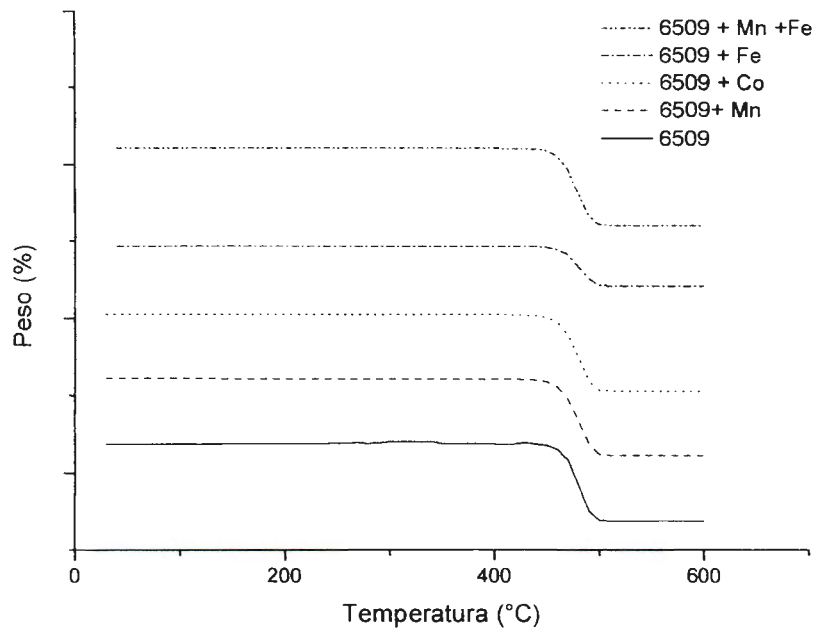


Figura V-79 TGA de la COC 6509 con y sin aditivos.

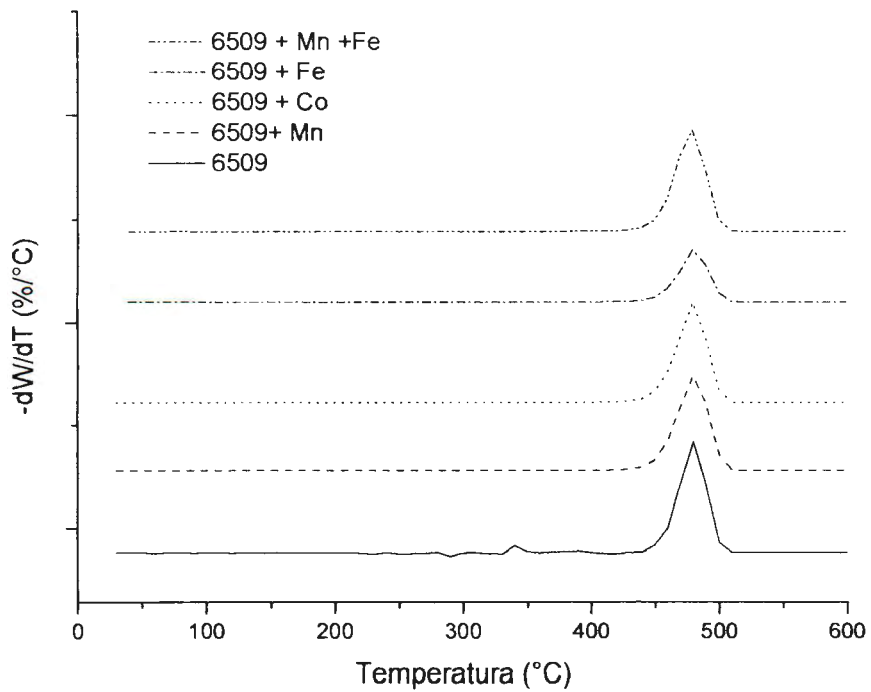


Figura V-80 DTG de la COC 6509 con y sin aditivos.

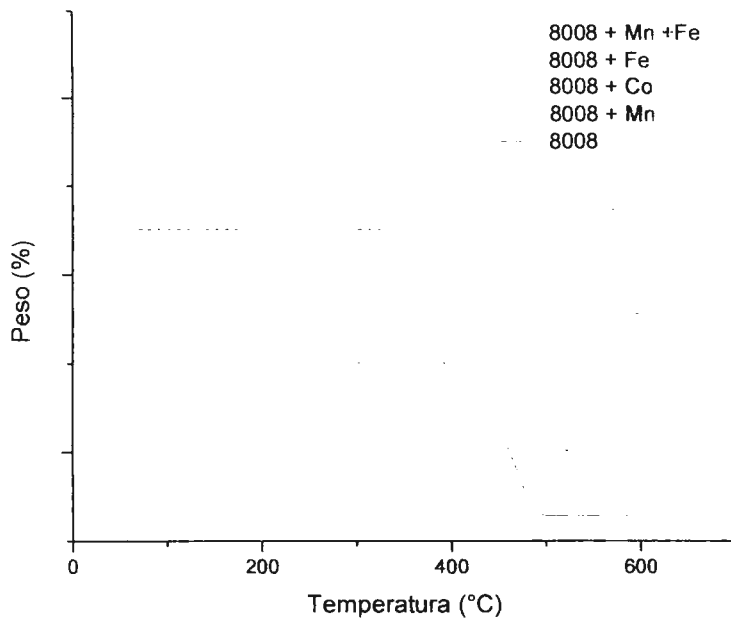


Figura V-81 TGA de la COC 8008 con y sin aditivos.

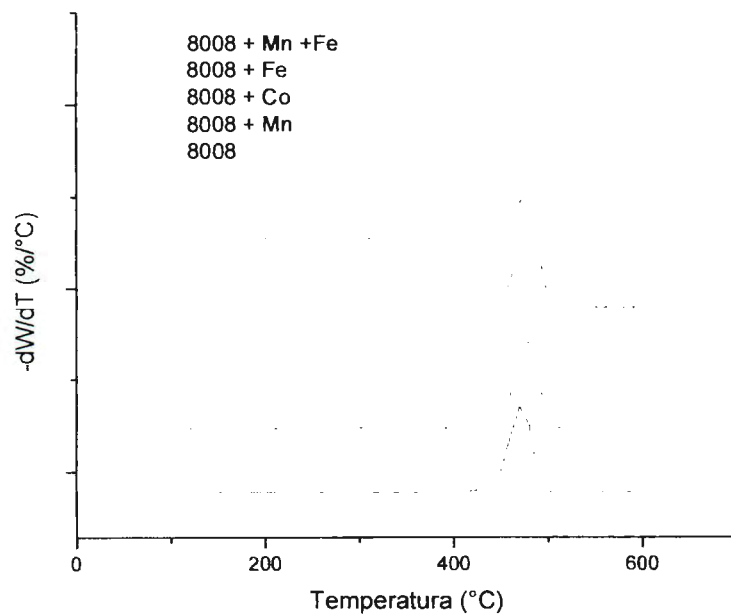


Figura V-82 DTG de la COC 8008 con y sin aditivos.

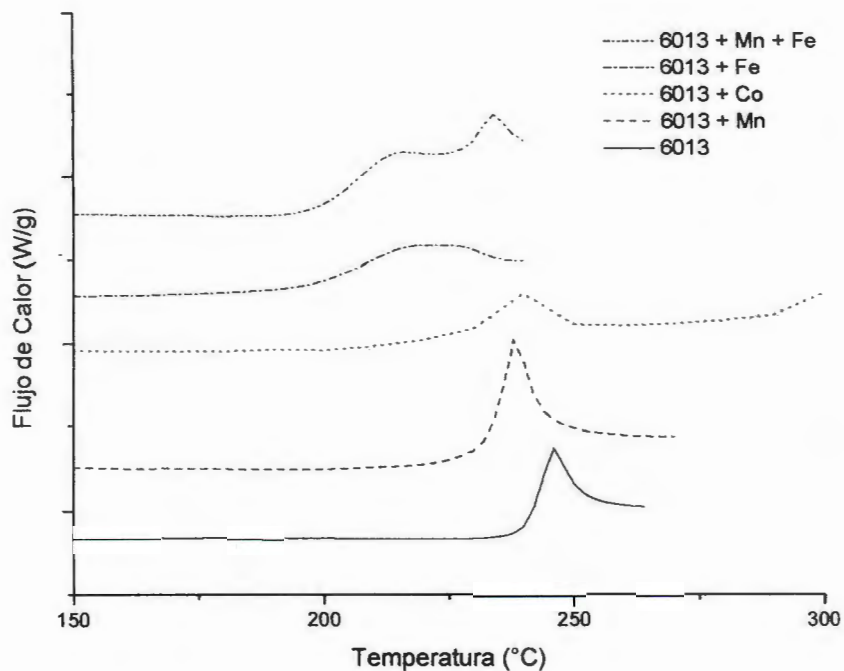


Figura V-83 OIT de la COC 6013 con y sin aditivos.

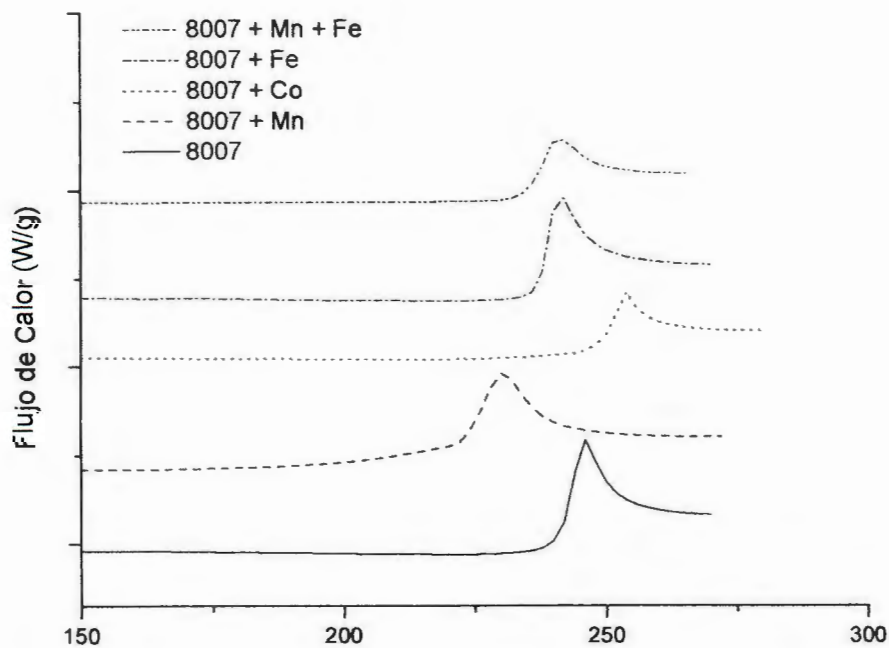


Figura V-84 OIT de la COC 8007 con y sin aditivos.

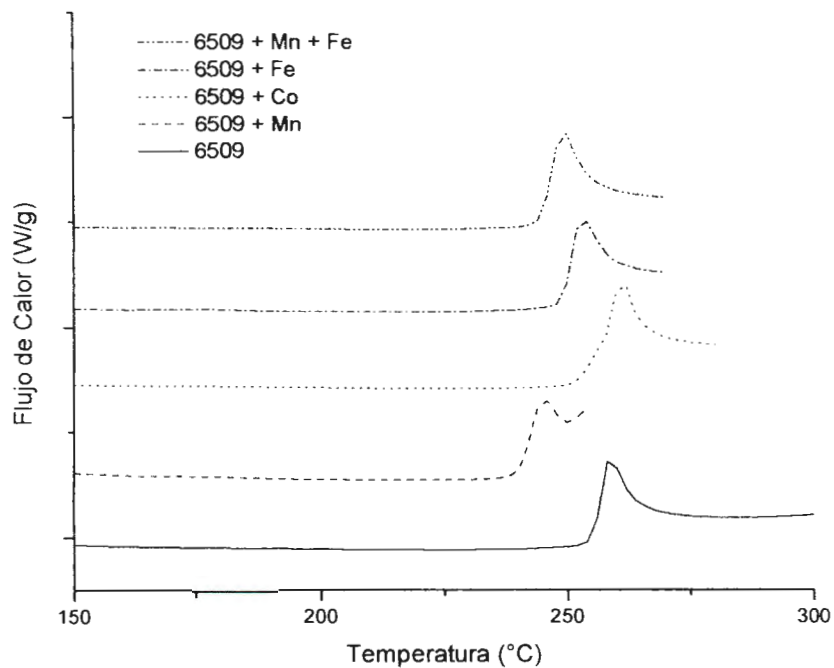


Figura V-85 OIT de la COC 6509 con y sin aditivos.

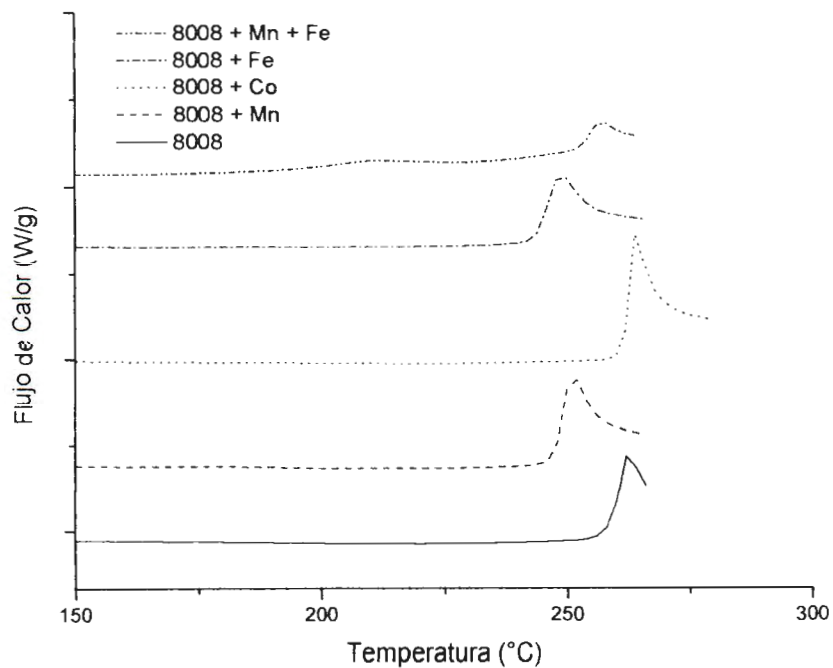


Figura V-86 OIT de la COC 8008 con y sin aditivos.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

- Los copolímeros cicloolefinicos sin aditivos manifiestan foto y termo degradación aún en ausencia de aditivos prodegradantes.
- Bajo el proceso de degradación foto-oxidativa las COC en presencia de agentes pro-degradantes presentan el siguiente orden de degradabilidad: T6013 > T8007 > A6509 > A8008
- En el proceso de degradación termo-oxidativa no es posible determinar un orden de degradación, ya que bajo las condiciones y el tiempo empleados en el estudio no se llego a un punto de fragilización, lo que demuestra una gran estabilidad térmica de estas resinas.
- Basados en los resultados, el Fe manifiesta mayor capacidad oxidativa que los otros metales evaluados, sin embargo, esta capacidad oxidativa es demasiado baja en el proceso termo-oxidativo, comparada con el proceso foto-oxidativo.
- Las COC con tetraciclododeceno (Apel) son menos degradables que las que contienen norborneno (Topas), debido a que cuentan con un menor contenido de carbonos terciarios por su bajo porcentaje de comonomero cíclico.

- El contenido de comonomero cíclico y como resultado la temperatura de transición vítrea influyen en el grado de estabilidad de cada serie, esto en base a la observación de los resultados generados en los estudios de degradación. En la serie Topas el orden de degradación es: 6013>8007 y en la serie Apel: 6509>8008.
- El proceso fotodegradativo es más agresivo que el proceso termodegradativo, basados en el seguimiento recomendado por los métodos ASTM asociados a cada proceso, ya que así lo demuestran los resultados obtenidos en cada uno de los diferentes métodos de caracterización, utilizados para cada resina en presencia y ausencia de aditivos.

TRABAJO FUTURO

- Determinación del peso molecular de los copolímeros cicloolefínicos con y sin agentes pro-degradantes.
- Estudio del mecanismo de degradación de los copolímeros cicloolefínicos.
- Determinar el mecanismo por el cual se forma gran cantidad de residuos, al degradar los copolímeros cicloolefínicos en presencia de agentes pro-degradantes.

APÉNDICE

FOTO-OXIDACIÓN

Tabla 1 Índice de Carbonilos de las COC bajo degradación foto-oxidativa.

		Índice de Carbonilos						
		0 Días	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días	25 Días	30 Días
6013	sin aditivo	0.002	0.018	0.066	0.260	0.713	1.321	1.535
	1% de Mn	0.004	0.124	0.557	1.046	1.676	1.786	1.124
	1% de Co	0.003	0.111	0.420	1.060	1.472	2.191	1.929
	1% de Mn+Fe	0.002	0.106	0.324	0.790	1.243	2.283	1.478
	1% de Fe	0.005	0.109	0.304	0.666	1.106	2.085	1.375
8007	sin aditivo	0.000	0.004	0.006	0.017	0.054	0.072	0.080
	1% de Mn	0.003	0.037	0.058	0.091	0.083	0.178	0.378
	1% de Co	0.000	0.012	0.027	0.076	0.185	0.516	1.259
	1% de Mn+Fe	0.003	0.029	0.062	0.222	0.267	0.988	0.991
	1% de Fe	0.001	0.020	0.092	0.410	0.781	1.282	1.336
6509	sin aditivo	0.000	0.003	0.006	0.013	0.016	0.030	0.031
	1% de Mn	0.000	0.006	0.009	0.016	0.020	0.030	0.059
	1% de Co	0.000	0.001	0.009	0.022	0.028	0.050	0.118
	1% de Mn+Fe	0.002	0.004	0.006	0.010	0.016	0.024	0.043
	1% de Fe	0.006	0.013	0.027	0.042	0.118	0.217	0.411
8008	sin aditivo	0.000	0.002	0.004	0.006	0.011	0.014	0.021
	1% de Mn	0.007	0.002	0.009	0.009	0.016	0.024	0.037
	1% de Co	0.000	0.003	0.006	0.010	0.008	0.019	0.031
	1% de Mn+Fe	0.000	0.002	0.003	0.020	0.014	0.012	0.023
	1% de Fe	0.000	0.010	0.020	0.028	0.033	0.053	0.080

Tabla 2 Elongación de las COC bajo degradación foto-oxidativa.

		Elongación (%)						
		0 Días	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días	25 Días	30 Días
6013	sin aditivo	4.675	3.070	3.120	2.650	0.000	0.000	0.000
	1% de Mn	5.467	9.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1% de Co	4.200	15.260	6.410	0.000	0.000	0.000	0.000
	1% de Mn+Fe	4.833	14.890	3.830	0.000	0.000	0.000	0.000
	1% de Fe	7.250	4.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	sin aditivo	6.020	2.703	5.700	6.030	4.800	5.020	4.400
	1% de Mn	3.483	5.440	7.850	8.460	6.820	9.190	3.670
	1% de Co	6.700	6.220	4.150	8.060	4.240	0.950	0.000
	1% de Mn+Fe	5.083	12.640	8.680	3.225	3.275	2.550	2.183
	1% de Fe	4.838	14.610	8.400	3.500	0.000	0.000	0.000
6509	sin aditivo	2.033	2.890	7.200	8.370	6.660	5.430	4.060
	1% de Mn	4.250	6.780	6.790	6.060	10.050	6.710	8.040
	1% de Co	4.450	6.150	12.750	6.120	4.810	3.930	2.670
	1% de Mn+Fe	8.433	6.370	9.950	6.280	7.730	6.470	5.430
	1% de Fe	6.275	6.420	5.340	5.030	5.430	3.163	1.225
8008	sin aditivo	5.683	5.810	12.540	10.320	6.690	9.850	6.540
	1% de Mn	6.733	10.280	7.600	8.710	5.640	6.620	6.560
	1% de Co	6.817	16.330	9.800	13.230	9.530	6.070	9.830
	1% de Mn+Fe	6.263	12.780	11.620	12.910	10.920	6.340	6.810
	1% de Fe	9.283	8.800	11.300	8.800	7.370	4.180	6.170

Tabla 3 Esfuerzo tensil a la ruptura de las COC bajo degradación foto-oxidativa.

		Esfuerzo a la ruptura (MPa)						
		0 Días	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días	25 Días	30 Días
6013	sin aditivo	38.132	26.598	27.166	17.904	0.000	0.000	0.000
	1% de Mn	37.126	31.416	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1% de Co	35.102	24.523	19.569	0.000	0.000	0.000	0.000
	1% de Mn+Fe	34.877	37.400	18.919	0.000	0.000	0.000	0.000
	1% de Fe	45.060	19.184	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	sin aditivo	47.342	16.168	44.665	45.371	41.399	40.789	28.478
	1% de Mn	36.139	40.895	43.051	48.573	36.181	43.909	21.988
	1% de Co	43.563	32.960	31.315	35.254	29.964	15.400	0.000
	1% de Mn+Fe	41.435	37.759	45.777	16.542	14.161	19.498	9.917
	1% de Fe	41.037	41.905	39.314	21.640	0.000	0.000	0.000
6509	sin aditivo	18.633	22.727	45.642	47.019	36.347	37.139	18.970
	1% de Mn	33.449	38.427	45.608	34.728	36.888	33.275	26.027
	1% de Co	33.957	39.392	43.807	33.318	36.913	24.928	20.598
	1% de Mn+Fe	41.888	39.977	48.121	46.905	38.615	41.520	31.982
	1% de Fe	41.694	41.448	38.154	26.767	28.459	21.176	9.187
8008	sin aditivo	39.783	35.705	47.629	49.020	40.411	41.396	31.965
	1% de Mn	42.282	40.123	43.794	44.820	36.421	41.911	41.176
	1% de Co	35.535	41.093	51.788	44.421	36.073	45.757	44.665
	1% de Mn+Fe	35.810	43.160	45.887	38.488	47.912	43.388	39.897
	1% de Fe	34.200	37.418	37.646	45.862	45.576	30.848	37.059

Tabla 4 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en ausencia de aditivos durante 30 días de exposición al proceso de degradación foto-oxidativa.

SIN ADITIVOS							
Índice de Carbonilos	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	0.002	0.018	0.066	0.260	0.713	1.321	1.535
8007	0.000	0.004	0.006	0.017	0.054	0.072	0.080
6509	0.000	0.003	0.006	0.013	0.016	0.030	0.031
8008	0.000	0.002	0.004	0.006	0.011	0.014	0.021

Elongación (%)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	4.675	3.070	3.120	2.650	0.000	0.000	0.000
8007	6.020	2.703	5.700	6.030	4.800	5.020	4.400
6509	2.033	2.890	7.200	8.370	6.660	5.430	4.060
8008	5.683	5.810	12.540	10.320	6.690	9.850	6.540

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	38.132	26.598	27.166	17.904	0.000	0.000	0.000
8007	47.342	16.168	44.665	45.371	41.399	40.789	28.478
6509	18.633	22.727	45.642	47.019	36.347	37.139	18.970
8008	39.783	35.705	47.629	49.020	40.411	41.396	31.965

Tabla 5 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Mn durante 30 días de exposición foto-oxidativa

Con Mn							
Índice de Carbonilos	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	0.004	0.124	0.557	1.046	1.676	1.786	1.124
8007	0.003	0.037	0.058	0.091	0.083	0.178	0.378
6509	0.000	0.006	0.009	0.016	0.020	0.030	0.059
8008	0.007	0.002	0.009	0.009	0.016	0.024	0.037

Elongación (%)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	5.467	9.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	3.483	5.440	7.850	8.460	6.820	9.190	3.670
6509	4.250	6.780	6.790	6.060	10.050	6.710	8.040
8008	6.733	10.280	7.600	8.710	5.640	6.620	6.560

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	37.126	31.416	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	36.139	40.895	43.051	48.573	36.181	43.909	21.988
6509	33.449	38.427	45.608	34.728	36.888	33.275	26.027
8008	42.282	40.123	43.794	44.820	36.421	41.911	41.176

Tabla 6 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Co durante 30 días de exposición foto-oxidativa.

Con Co							
Carbonilos	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	0.003	0.111	0.420	1.060	1.472	2.191	1.929
8007	0.000	0.012	0.027	0.076	0.185	0.516	1.259
6509	0.000	0.001	0.009	0.022	0.028	0.050	0.118
8008	0.000	0.003	0.006	0.010	0.008	0.019	0.031

Elongación (%)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	4.200	15.260	6.410	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	6.700	6.220	4.150	8.060	4.240	0.950	0.000
6509	4.450	6.150	12.750	6.120	4.810	3.930	2.670
8008	6.817	16.330	9.800	13.230	9.530	6.070	9.830

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	35.102	24.523	19.569	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	43.563	32.960	31.315	35.254	29.964	15.400	0.000
6509	33.957	39.392	43.807	33.318	36.913	24.928	20.598
8008	35.535	41.093	51.788	44.421	36.073	45.757	44.665

Tabla 7 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Mn y Fe durante 30 días de exposición foto-oxidativa.

Con Mn y Fe							
Carbonilos	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	0.002	0.106	0.324	0.790	1.243	2.283	1.478
8007	0.003	0.029	0.062	0.222	0.267	0.988	0.991
6509	0.002	0.004	0.006	0.010	0.016	0.024	0.043
8008	0.000	0.002	0.003	0.020	0.014	0.012	0.023

Elongación (%)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	4.833	14.890	3.830	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	5.083	12.640	8.680	3.225	3.275	2.550	2.183
6509	8.433	6.370	9.950	6.280	7.730	6.470	5.430
8008	6.263	12.780	11.620	12.910	10.920	6.340	6.810

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	34.877	37.400	18.919	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	41.435	37.759	45.777	16.542	14.161	19.498	9.917
6509	41.888	39.977	48.121	46.905	38.615	41.520	31.982
8008	35.810	43.160	45.887	38.488	47.912	43.388	39.897

Tabla 8 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Fe durante 30 días de exposición foto-oxidativa.

Carbonilos	Con Fe						
	0 Días	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días	25 Días	30 Días
6013	0.005	0.109	0.304	0.666	1.106	2.085	1.375
8007	0.001	0.020	0.092	0.410	0.781	1.282	1.336
6509	0.006	0.013	0.027	0.042	0.118	0.217	0.411
8008	0.000	0.010	0.020	0.028	0.033	0.053	0.080

Elongación (%)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	7.250	4.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	4.838	14.610	8.400	3.500	0.000	0.000	0.000
6509	6.275	6.420	5.340	5.030	5.430	3.163	1.225
8008	9.283	8.800	11.300	8.800	7.370	4.180	6.170

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0	5	10	15	20	25	30
	Días	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	45.060	19.184	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	41.037	41.905	39.314	21.640	0.000	0.000	0.000
6509	41.694	41.448	38.154	26.767	28.459	21.176	9.187
8008	34.200	37.418	37.646	45.862	45.576	30.848	37.059

Tabla 8 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo a base de Fe durante 30 días de exposición foto-oxidativa.

Con Fe							
Carbonilos	0 Días	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días	25 Días	30 Días
6013	0.005	0.109	0.304	0.666	1.106	2.085	1.375
8007	0.001	0.020	0.092	0.410	0.781	1.282	1.336
6509	0.006	0.013	0.027	0.042	0.118	0.217	0.411
8008	0.000	0.010	0.020	0.028	0.033	0.053	0.080

Elongación (%)	0 Días	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días	25 Días	30 Días
6013	7.250	4.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	4.838	14.610	8.400	3.500	0.000	0.000	0.000
6509	6.275	6.420	5.340	5.030	5.430	3.163	1.225
8008	9.283	8.800	11.300	8.800	7.370	4.180	6.170

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0 Días	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días	25 Días	30 Días
6013	45.060	19.184	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8007	41.037	41.905	39.314	21.640	0.000	0.000	0.000
6509	41.694	41.448	38.154	26.767	28.459	21.176	9.187
8008	34.200	37.418	37.646	45.862	45.576	30.848	37.059

TERMO-OXIDACIÓN

Tabla 9 Índice de carbonilos de las COC bajo degradación termo-oxidativa.

		Índice de Carbonilos X 10 ⁻³					
		0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	sin aditivo	2.425	2.797	8.804	12.908	19.915	21.800
	1% de Mn	3.663	7.896	24.715	33.755	40.252	44.683
	1% de Co	2.899	5.767	31.029	38.764	47.593	56.250
	1% de Mn+Fe	2.445	5.914	11.249	16.900	25.593	27.913
	1% de Fe	4.940	6.583	25.606	35.030	47.003	49.340
8007	sin aditivo	0.000	2.859	5.895	8.649	15.152	17.400
	1% de Mn	3.019	11.075	21.567	31.069	37.469	48.105
	1% de Co	0.000	1.307	1.996	7.339	10.773	17.105
	1% de Mn+Fe	3.123	6.842	3.655	10.129	10.315	15.487
	1% de Fe	0.696	2.323	6.031	6.595	10.983	16.119
6509	sin aditivo	0.000	0.000	0.000	0.526	2.704	2.485
	1% de Mn	0.000	0.000	0.975	0.980	0.509	1.016
	1% de Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.086
	1% de Mn+Fe	2.109	0.000	3.146	2.798	10.777	16.988
	1% de Fe	5.637	0.579	0.000	0.000	2.287	3.699
8008	sin aditivo	0.000	0.000	0.000	0.000	1.194	0.600
	1% de Mn	6.548	3.540	3.390	2.795	17.847	5.708
	1% de Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.033
	1% de Mn+Fe	0.000	0.000	2.475	0.000	8.361	5.501
	1% de Fe	0.000	0.957	2.872	3.889	4.627	4.958

Tabla 10 Elongación de las COC bajo degradación termo-oxidativa.

		Elongación (%)					
		0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	sin aditivo	4.675	4.250	4.817	4.292	4.125	4.083
	1% de Mn	5.467	5.883	3.800	5.008	6.590	3.208
	1% de Co	4.200	4.975	4.600	4.650	5.767	3.250
	1% de Mn+Fe	4.833	4.625	5.575	5.675	4.670	3.425
	1% de Fe	7.250	4.817	4.608	5.633	4.730	4.292
8007	sin aditivo	6.020	5.910	6.990	4.875	7.808	7.025
	1% de Mn	3.483	5.692	7.180	7.240	5.340	6.125
	1% de Co	6.700	6.950	6.467	6.900	9.908	5.625
	1% de Mn+Fe	5.083	8.850	7.300	5.933	8.140	7.220
	1% de Fe	4.838	7.758	7.292	6.450	7.142	6.275
6509	sin aditivo	2.033	5.658	4.667	3.288	3.500	5.967
	1% de Mn	4.250	7.092	6.875	5.758	6.950	5.225
	1% de Co	4.450	6.433	6.500	5.192	5.533	6.292
	1% de Mn+Fe	8.433	7.233	5.450	6.100	6.633	6.058
	1% de Fe	6.275	5.567	6.967	5.942	6.300	6.217
8008	sin aditivo	5.683	7.088	7.310	4.534	4.967	8.563
	1% de Mn	6.733	7.450	6.967	8.258	6.933	4.060
	1% de Co	6.817	10.375	5.417	6.933	6.460	5.330
	1% de Mn+Fe	6.263	10.117	6.380	6.083	5.983	4.967
	1% de Fe	9.283	13.617	6.017	8.817	5.100	4.208

Tabla 11 Esfuerzo tensil a la ruptura de las COC bajo degradación termo-oxidativa

		Esfuerzo tensil a la ruptura (MPa)					
		0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	sin aditivo	38.132	32.768	41.854	34.025	30.075	44.578
	1% de Mn	37.126	38.750	30.847	18.768	26.931	24.293
	1% de Co	35.102	42.546	34.820	28.899	36.123	31.146
	1% de Mn+Fe	34.877	32.323	36.776	37.677	29.583	31.075
	1% de Fe	45.060	36.043	34.209	41.925	25.777	33.171
8007	sin aditivo	47.342	39.742	46.428	30.399	42.510	46.956
	1% de Mn	36.139	33.199	50.046	50.649	40.290	48.362
	1% de Co	43.563	44.337	44.322	47.490	32.174	38.778
	1% de Mn+Fe	41.435	42.751	54.336	38.605	47.433	51.894
	1% de Fe	41.037	35.059	48.275	47.659	47.759	42.768
6509	sin aditivo	18.633	34.711	32.661	23.031	26.198	45.545
	1% de Mn	33.449	40.746	44.131	35.677	41.404	38.025
	1% de Co	33.957	35.807	37.190	34.376	37.233	43.407
	1% de Mn+Fe	41.888	40.052	41.346	35.901	42.336	39.266
	1% de Fe	41.694	33.772	46.010	35.696	42.503	46.423
8008	sin aditivo	39.783	33.415	32.547	25.597	26.795	30.918
	1% de Mn	42.282	39.127	39.700	36.102	39.365	29.042
	1% de Co	35.535	25.257	28.419	37.470	34.365	40.301
	1% de Mn+Fe	35.810	30.145	38.796	36.141	35.089	35.120
	1% de Fe	34.200	25.490	37.089	32.875	37.650	30.850

Tabla 12 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC sin aditivos en el transcurso de cinco meses de degradación termo-oxidativa.

Sin aditivos						
Índice de Carbonilos $\times 10^{-3}$	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	2.425	2.797	8.804	12.908	19.915	21.800
8007	0.000	2.859	5.895	8.649	15.152	17.400
6509	0.000	0.000	0.000	0.526	2.704	2.485
8008	0.000	0.000	0.000	0.000	1.194	0.600

Elongación (%)	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	4.675	4.250	4.817	4.292	4.125	4.083
8007	6.020	5.910	6.990	4.875	7.808	7.025
6509	2.033	5.658	4.667	3.288	3.500	5.967
8008	5.683	7.088	7.310	4.534	4.967	8.563

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	38.132	32.768	41.854	34.025	30.075	44.578
8007	47.342	39.742	46.428	30.399	42.510	46.956
6509	18.633	34.711	32.661	23.031	26.198	45.545
8008	39.783	33.415	32.547	25.597	26.795	30.918

Tabla 13 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Mn durante cinco meses de degradación termo-oxidativa.

Con Mn						
Índice de Carbonilos $\times 10^{-3}$	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	3.663	7.896	24.715	33.755	40.252	44.683
8007	3.019	11.075	21.567	31.069	37.469	48.105
6509	0.000	0.000	0.975	0.980	0.509	1.016
8008	6.548	3.540	3.390	2.795	17.847	5.708

Elongación (%)	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	5.467	5.883	3.800	5.008	6.590	3.208
8007	3.483	5.692	7.180	7.240	5.340	6.125
6509	4.250	7.092	6.875	5.758	6.950	5.225
8008	6.733	7.450	6.967	8.258	6.933	4.060

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	37.126	38.750	30.847	18.768	26.931	24.293
8007	36.139	33.199	50.046	50.649	40.290	48.362
6509	33.449	40.746	44.131	35.677	41.404	38.025
8008	42.282	39.127	39.700	36.102	39.365	29.042

Tabla 14 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Co durante cinco meses de degradación termo-oxidativa.

Con Co						
Índice de Carbonilos	0	30	60	90	120	150
x10⁻³	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	2.899	5.767	31.029	38.764	47.593	56.250
8007	0.000	1.307	1.996	7.339	10.773	17.105
6509	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.086
8008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.033

Elongación (%)	0	30	60	90	120	150
	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	4.200	4.975	4.600	4.650	5.767	3.250
8007	6.700	6.950	6.467	6.900	9.908	5.625
6509	4.450	6.433	6.500	5.192	5.533	6.292
8008	6.817	10.375	5.417	6.933	6.460	5.330

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0	30	60	90	120	150
	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	35.102	42.546	34.820	28.899	36.123	31.146
8007	43.563	44.337	44.322	47.490	32.174	38.778
6509	33.957	35.807	37.190	34.376	37.233	43.407
8008	35.535	25.257	28.419	37.470	34.365	40.301

Tabla 15 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Mn + Fe en el transcurso de cinco meses de degradación termo-oxidativa.

Con Mn + Fe						
Índice de Carbonilos	0	30	60	90	120	150
X10⁻³	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	2.445	5.914	11.249	16.900	25.593	27.913
8007	3.123	6.842	3.655	10.129	10.315	15.487
6509	2.109	0.000	3.146	2.798	10.777	16.988
8008	0.000	0.000	2.475	0.000	8.361	5.501

Elongación (%)	0	30	60	90	120	150
	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	4.833	4.625	5.575	5.675	4.670	3.425
8007	5.083	8.850	7.300	5.933	8.140	7.220
6509	8.433	7.233	5.450	6.100	6.633	6.058
8008	6.263	10.117	6.380	6.083	5.983	4.967

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	0	30	60	90	120	150
	Días	Días	Días	Días	Días	Días
6013	34.877	32.323	36.776	37.677	29.583	31.075
8007	41.435	42.751	54.336	38.605	47.433	51.894
6509	41.888	40.052	41.346	35.901	42.336	39.266
8008	35.810	30.145	38.796	36.141	35.089	35.120

Tabla 16 Cambio en el índice de carbonilos y propiedades mecánicas de las diferentes COC en presencia del aditivo con Fe en el transcurso de cinco meses de degradación termo-oxidativa.

Índice de Carbonilos $\times 10^{-3}$	Con Fe					
	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	4.940	6.583	25.606	35.030	470.003	49.340
8007	0.696	2.323	6.031	6.595	10.983	16.119
6509	5.637	0.579	0.000	0.000	2.287	3.699
8008	0.000	0.957	2.872	3.889	4.627	4.958

Elongación (%)	Con Fe					
	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	7.250	4.817	4.608	5.633	4.730	4.292
8007	4.838	7.758	7.292	6.450	7.142	6.275
6509	6.275	5.567	6.967	5.942	6.300	6.217
8008	9.283	13.617	6.017	8.817	5.100	4.208

Esfuerzo Tensil a la Ruptura (MPa)	Con Fe					
	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días
6013	45.060	36.043	34.209	41.925	25.777	33.171
8007	41.037	35.059	48.275	47.659	47.759	42.768
6509	41.694	33.772	46.010	35.696	42.503	46.423
8008	34.200	25.490	37.089	32.875	37.650	30.850

REFERENCIAS

Acosta, R., Romero, A., Ávila, S. E., Esquivel, A., & Allen, N. S. (1998). Evaluación de nuevos estabilizadores UV con funcionales naftaleno y otros grupos fotoestabilizantes en películas de PP y HDPE. *Sociedad Química de México* , 203-213.

Allen, N. S., & Edge, M. (1992). *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*. Manchester: Elseviere.

Arnaud, R., Dabin, P., Lemaire, J., Al-Malaika, S., Chohan, S., Coker, M., y otros. (1994). Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability* , 211-224.

Askeland, D. R. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson.

Baljit, S., & Nisha, S. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* , 561-584.

Benedikt, G. M., Goodall, B. L., Marchant, N. S., & Rhodes, L. F. (1994). Polymerization of multicyclic monomers using zirconocene catalysts. Effect of polymer microstructure on thermal properties. *New journal of chemistry* , 105-114.

Berlanga, L. (2005). *Síntesis y evaluación de nuevos estabilizadores UV del tipo amina impedida para polímeros (Tesis doctoral)*. Universidad Nacional Autónoma de México.

Bilurbina, L., & Liesa, F. (1990). *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. Barcelona: Productica.

Callister, W. D. (1995). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona: Reverté.

Chen Fang, O., & Ming Chieh, H. (2008). Preparation and Properties of Cyclo-Olefin Copolymer/Titania Hybrids . *Journal of Applied Polymer Science* , 732-737.

Chenyang, L., Jian, Y., Xinghua, S., Jun, Z., & Jiansong, H. (2003). Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers. *Polymer Degradation and Stability* , 197-205.

Conley, R. T. (1979). *Espectroscopia infrarroja*. España: Alhambra, S. A.

Crompton, R. (2010). *Thermo-oxidative Degradation of Polymers*. Beaumaris, UK: iSmithers.

Fisher, C. H. (2000). Estimation of Properties of Olefin Monomers and Polymers. En C. Vasile, *Handbook of Polyolefins* (págs. 249-266). New York: Marcel Dekker, Inc.

Forsyth, J., Pereña, J., Benavente, R., Pérez, E., Tritto, I., Boggioni, L., y otros. (2001). Influence of the Polymer Microstructure on the Thermal Properties of Cycloolefin Copolymers with High Norbornene Contents. *Macromolecular Chemistry and Physics* , 614-620.

Gilman, J., VanderHart, D., & Kashiwagi, T. (1994). Thermal Descomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol). *ACS Symposium Serie 599* , 161-185.

Glasstone, S., & Sesonske, A. (2005). *Ingeniería de Reactores Nucleares*. España: Reverté.

Klages, F. (2005). *Tratado de Química Orgánica*. Barcelona: Reverté.

Liberati, D. (2005). *Los Tapones Sintéticos en Enología*. Madrid: Mundi-Prensa.

Mingguang, L., Horrocks, A. R., & Hall, M. E. (1995). Correlation of physicochemical changes in UV-exposed low density polyethylene films containing various UV stabilisers. *Polymer Degradation and Stability* , 151-161.

Mlejnek, P. (2007). *Cycloolefin copolymers: Processing, Properties Application (Tesis de licenciatura)*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Mohamed, N., Othman, N., Ahmad, A., & Ismail, H. (2011). Effect of Pro-degradant Additive on Photo-Oxidative Aging of Polypropylene Film. *Sains Malaysiana* , 803-808.

Mohamed, N., Othman, N., Ahmad, A., & Ismail, H. (2010). Effect of Pro-degradant additives concentration on Aging Properties of Polypropylene Films. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* , 272-278.

Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. New York: Wiley and Sons.

Reich, L., & Stivala, S. (1971). *Elements of polymer degradation*. McGraw-Hill.

Rische, T., Waddon, A., Dickison, L., & MacKnight, W. (1998). Microstructure and Morphology of Cycloolefin Copolymers. *Macromolecules* , 1871-1874.

Roy, P. K., Singh, P., Kumar, D., & Rajagopal, C. (2010). Manganese Stearate Initiated Photo-Oxidative and Thermo-Oxidative Degradation of LDPE, LLPE and Their Blends. *Journal of Applied Polymer Science* , 524-533.

Roy, P. K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S., & Choudhary, V. (2005). Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability* , 577-585.

Roy, P. K., Surekha, P., Raman, R., & Rajagopal, C. (2009). Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polymer Degradation and Stability* , 1033-1039.

Roy, P., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S., & Choudhary, V. (2006). Study on the degradation of low-density polyethylene in the presence of cobalt stearate and benzil. *Appication Polymer Science* , 236-243.

Scott, G. (1990). *Mechanisms of polymer degradation and stabilisation*. Birmingham, UK: Elsevier.

Seydewitz, V., Krumova, M., Michler, G., Park, J., & Kim, S. (2005). Morphology and micromechanical behavior of ethylene cycloolefin copolymers (COC). *Polymer* , 5608-5614.

- Tolinski, M. (2009). Additives for Polyolefins. En *PDL Handbook Series* (págs. 3-8, 45-60). Burlington: Elsevier.
- Uribe Velasco, M. (2007). *Los polímeros: Síntesis, caracterización, degradación y reología*. México: Instituto Politecnico Nacional.
- Vasile, C. (2000). Controlled-Lifetime PO Materials. En *Handbook of Polyolefins* (págs. 493-516). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Vasile, C. (2000). Degradation and Descomposition. En C. Vasile, *Handbook of Polyolefins* (págs. 413-476). New York: Marcel Dekker, Inc.
- White, J., & Choi, D. (2005). *Polyolefins: Processing, Structure Development and Properties*. Ohio: Hanser.
- Wu Jang, H., Feng Chih, C., & Po Jen, C. (2000). Solid-State NMR Study of Cyclo-Olefin Copolymer (COC). *Journal of Polymer Science* , 2554-2563.
- Wu, S., Lucki, J., Rabek, J., & Ránby, B. (1982). Photo-oxidative degradation of polynorbornene. *Polymer Photochemistry* , 73-85.
- Young Shin, J., Yong Park, J., Chenyang, L., Jiansong, H., & Sung Chul, K. (2005). Chemical Structure and Physical Properties Of Cyclic Olefin Copolymers. *Pure and Applied Chemistry* , 801-814.
- Zamfirova, G., Micheva, M. P., Benavente, R., Cerrada, M., Sjourellov, N., Kreteva, M., y otros. (2002). Norbornene-Ethylene Copolymers Studied by Non-Destructive Methods. *Polymer Journal* , 779-785.