

## **CARACTERIZACIÓN DE EFECTOS DEGRADATIVOS EN FILMS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD PARA INVERNADEROS, EXPUESTOS A ALTAS DOSIS DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA<sup>1</sup>**

Cadena<sup>2</sup>, C; Tilca, F.  
INENCO, Instituto UNSa-CONICET  
Acosta, D<sup>3</sup>; Vicente, M. S.  
INIQUI, Instituto UNSa-CONICET  
Av. Bolivia 5150, 4400, Salta. Argentina  
Fax: ++54-387-4255489, email: cadena@unsa.edu.ar

**Resumen.** En el presente trabajo se presentan algunos resultados experimentales obtenidos en LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), luego de ser irradiados con elevadas dosis de radiación ultravioleta. Esta estuvo compuesta principalmente por una línea con  $\lambda=253\text{nm}$ , más algo de uVB. El plástico, fue introducido en una cámara de ensayos[1], y expuesto durante períodos prefijados a la radiación, realizándose luego ensayos de Transmitancia (T), difracción de Rayos-X (DRX), y de Infrarrojos (FTIR) entre otros, a los efectos de estudiar su degradación o envejecimiento, provocados como se sabe por la formación de grupos carbonilos, por la escisión de cadenas y por un incremento de la cristalinidad. Se estudió la transmitancia para  $\lambda=630\text{nm}$ , por considerarse esa longitud de onda como muy importante desde el punto de vista de la fotomorfogénesis de las plantas que se desarrollan en cultivos protegidos (invernaderos).

**Palabras clave:** polietileno de baja densidad, radiación ultravioleta, difracción de Rayos-X, análisis IR, transmitancia.

### **INTRODUCCIÓN**

Se conoce que los plásticos empleados como cubierta de invernaderos envejecen como consecuencia de su exposición a la intemperie, hecho que se produce en condiciones normales de trabajo, en forma gradual. En un trabajo previo[1], se plantea la utilización de una cámara de ensayos para degradar materiales plásticos en general, en forma acelerada. En el presente, se muestran algunos resultados obtenidos como consecuencia de la degradación de films de polietileno de 150 micrones, empleados como cubierta de invernaderos. Este tipo de cultivos protegidos es muy común en la zona del Valle de Lerma y Valles Calchaquies, debido a que en algunos meses del año, son frecuentes las temperaturas por debajo de cero grados, con la consecuente pérdida de las plantas.

Pese a que el material empleado en la cubierta de los mismos posee algún recubrimiento protector, para minimizar los efectos de la degradación producida por las condiciones ambientales, los plásticos, luego de un par de temporadas de utilización, se degradan y deterioran, debido a que su morfología, y también su estructura química cambian, constituyéndose este aspecto como uno de los más importantes a tener en cuenta, cuando se analizan los costos de reposición. La utilización de una cámara de ensayos, que posibilita la degradación acelerada de los plásticos, permite evaluarlos en un tiempo menor, si se pueden correlacionar y ponderar los efectos del envejecimiento provocado, con el natural[2].

### **MATERIALES Y MÉTODO**

Se analizó la degradación de films de polietileno, del tipo Agrotileno, producido comercialmente por la firma IPESA. Es un plástico comercial utilizado habitualmente para la construcción de invernaderos en la zona. Este material llega a tener hasta un 5% de EVA (copolímero de etileno- acetato de vinilo) como aditivo, además de cargas de minerales y otros aditivos anti UV del tipo comercial. Se obtiene por coextrusión, y está conformado por tres capas, aunque las caras del film no difieren mayormente una de otra. El espesor del mismo es de 150  $\mu\text{m}$ .

Descripción de la cámara: se empleó una cámara de radiación UV, que irradia sobre un plano de 40x60 cm aproximadamente con una radiación casi uniforme de 40W/m<sup>2</sup>. En la misma se emplean lámparas del tipo TUV de 40 W.

Metodología: los films de polietileno se introducen en la cámara por el tiempo que fuese necesario (entre cero y cincuenta y un días), manteniéndose la radiación constante en el valor citado precedentemente. La temperatura se mantiene también constante e igual a 40°C.

**Tλ:** Resulta de particular interés la variación de la transmitancia en la banda de los “rojos” y “rojos lejanos”, dado que en esas zonas se producen efectos relacionados con la fotomorfogénesis [3]. En ese sentido se comprobó que las primeras, o

<sup>1</sup> Parcialmente financiado por CIUNSa

<sup>2</sup> P. Principal CONICET

<sup>3</sup> P. Principal CONICET

sea entre los 600-700nm tienen influencia en la inducción del crecimiento y germinación, mientras que las comprendidas entre los 700-800nm, o sea en el rojo lejano, lo tienen sobre la inhibición.

Se dispone de un láser de He-Neón, que emite en los 638nm. que se hace incidir sobre la muestra de plástico, teniéndose la precaución de mantenerlo tenso, por más que estuviere degradado (para muestras con más de veinte días de exposición). Se empleó como detector una celda de silicio de 100μA/W

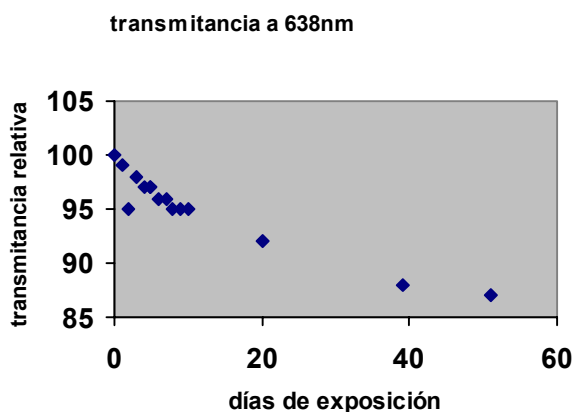
**DRX:** Las muestras se analizaron empleando un Difractómetro de Polvos marca Rigaku D-MaxIIc con radiación  $K_{\alpha}$  de Cu y filtro de Níquel. Los films de igual espesor se montaron en placas de idénticas áreas de irradiación con una velocidad de barrido de 2 °θ/min y una potencia de 40kA y 20mA.

**FTIR:** Los espectros de IR fueron realizados en un equipo FT IR BRÜCKER, siguiendo la técnica MIR (Múltiple Internal Reflection)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis de Transmitancia

Transmitancia visible: se realizó un conjunto de ensayos, encontrándose que existe una diferencia de menos del 15% entre el plástico nuevo ( $P_0$ ) y el totalmente degradado ( $P_{51}$ ), tal como se muestra en la figura 1. Por otra parte, se comprobó que las transmitancias, en las zonas roja y roja lejana no varían demasiado entre sí. Este hecho estaría indicando que pese a que en forma general entra “menos luz” a un invernadero, debido entre otras razones al incremento de cristalinidad, este



hecho por si solo, no implica que se deban observar inconvenientes con la fotomorfogénesis de los cultivos. Por otra parte, el deterioro de las cubiertas desde el punto de vista de su elasticidad después de los 20 días de exposición en la cámara es tan notorio, que las mismas no soportarían la intemperie y se romperían.

### Análisis por Difracción de Rayos-X

La técnica de difracción de rayos X es una herramienta muy útil cuando se quiere evaluar cambios en materiales cristalinos o semicristalinos (polímeros con proporción amorfo-cristalino mayor al 5% en volumen). Dado que el material de estudio, LLDPE, presenta estas últimas características es factible entonces evaluar qué cambios se producen cuando el material se irradia a diferentes tiempos.

En la figura 2 se observan los difractogramas obtenidos para las muestras inicial ( $P_0$ ) y final ( $P_{51}$ ), como representativas de todas las otras que se expusieron a diferentes tiempos. Podemos observar que los dos picos cristalinos centrados a 21.24 y 23.500° de  $2\theta$ , que corresponden a los planos de reflexión (110) y (200) respectivamente de las formas ortorrómbicas del polietileno, se incrementa el valor de los mismos cuando las muestras se exponen a radiación. Este corrimiento a ángulos mayores es indicativo de un proceso que permite el perfeccionamiento del tamaño del cristal, o más precisamente de los parámetros que determinan las dimensiones de la celdilla unidad. Con este propósito y a fin de evaluar si existen cambios en la celdilla. Se calculan las distancias interplanares para la reflexión (200) que denotan las dimensiones del eje  $a$ , directamente a partir de la ecuación de Bragg (1):

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

Los valores obtenidos para estas dos muestras se especifican en la Tabla 1:

Tabla 1: ángulos de difracción (2θ) y distancias interplanares (d)

Muestra	2 θ	d
P <sub>0</sub>	21.240	4.180
P <sub>51</sub>	21.500	4.130
P <sub>0</sub>	23.500	3.783
P <sub>51</sub>	23.960	3.711

Un valor menor de *d* significa que las dimensiones de *a* de la celda unidad son menores. Un análisis similar surge de estudiar el parámetro *b* para el plano 200, con lo que se puede concluir que las dimensiones de la celdilla, al ser de menor tamaño implican, un perfeccionamiento del cristal. Existen argumentos similares en la bibliografía que indican que el perfeccionamiento cristalino puede deberse a la expulsión de partes de la cadena que constituirían las ramificaciones de la cadena principal del polímero.

La figura 3 muestra la variación en el área del pico de mayor intensidad con el tiempo de exposición. Un aumento del mismo comparado con el “background” (que indica la porción amorfa del polímero) representa el grado de cristalinidad de la muestra. Como se observa existe una tendencia creciente a medida que aumenta el tiempo de exposición. Resulta interesante analizar lo que sucede en los primeros días. En la muestra expuesta durante dos días (P<sub>2</sub>) a radiación UV en forma continua, se observa un descenso pronunciado en el grado de cristalinidad, y a partir de P<sub>3</sub> se produce un aumento paulatino de crecimiento cristalino. Este proceso es coincidente con lo observado en el ensayo de FTIR. Analizando los otros parámetros del cristal, tales como corrimiento angular, dimensiones de la celdilla unidad (expresadas en ancho a la altura media y distancias interplanares) se obtiene la misma tendencia. Estos valores se corroboraron con el cambio global en la cristalinidad total de las muestras. Para ello se deconvolucionó el background y de los valores obtenidos se calcula el porcentaje de cristalinidad total del polímero (figura 4).

A partir de los datos de altura media de los picos cristalinos (figura 5) se obtiene información de la dimensión principal del cristal que es perpendicular al plano de reflexión D, y se relaciona con el ancho del ensanchamiento en la ecuación de Scherrer (2):

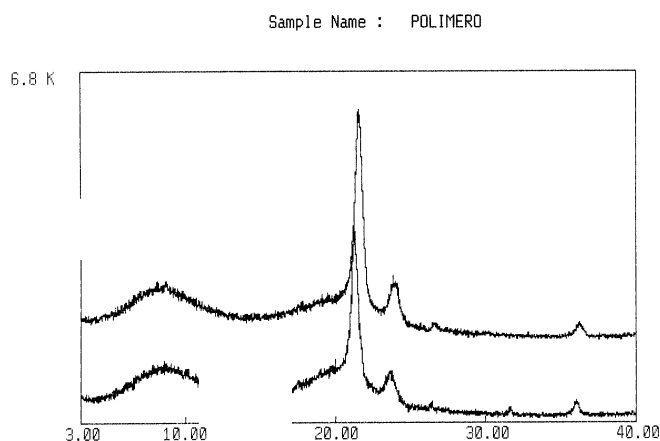
$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X empleada,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\beta$  corresponde a las dimensiones del ancho a la altura media del pico con una constante k considerada como 0.9. Los valores de D<sub>110</sub> y D<sub>200</sub> se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 2: ángulos de difracción (2θ) y planos de reflexión (D)

Muestra	2 θ	D
P <sub>0</sub>	21.240	2.772
P <sub>51</sub>	21.500	2.457
P <sub>0</sub>	23.500	2.709
P <sub>51</sub>	23.960	2.370

Se puede concluir entonces que el proceso de irradiación UV favorece la cristalización secundaria de las muestras. Inicialmente la exposición provoca que el polímero se torne amorfo como consecuencia de la ruptura de las cadenas laterales o ramificaciones debidas a un proceso fotooxidativo. A medida que el polímero continúa siendo expuesto a la misma intensidad de radiación debido al alto tiempo de relajación del mismo, hace que las cadenas amorfas se encuentren libres de moverse, y favorece así un ulterior proceso de cristalización. Este efecto, sumado al perfeccionamiento del cristal ya fue observado para otros sistemas[4].



L

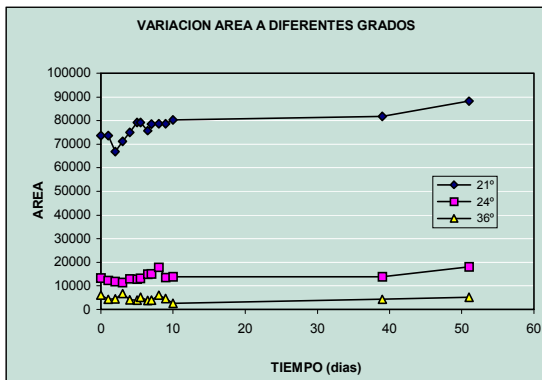


figura 3

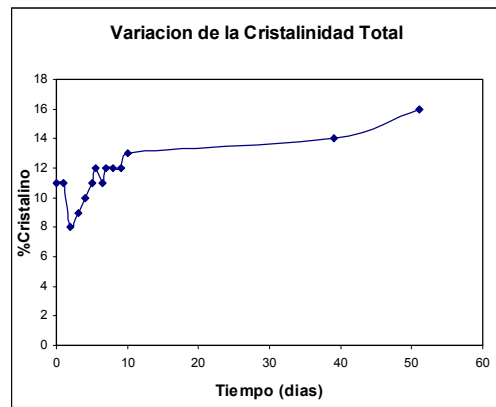


figura 4

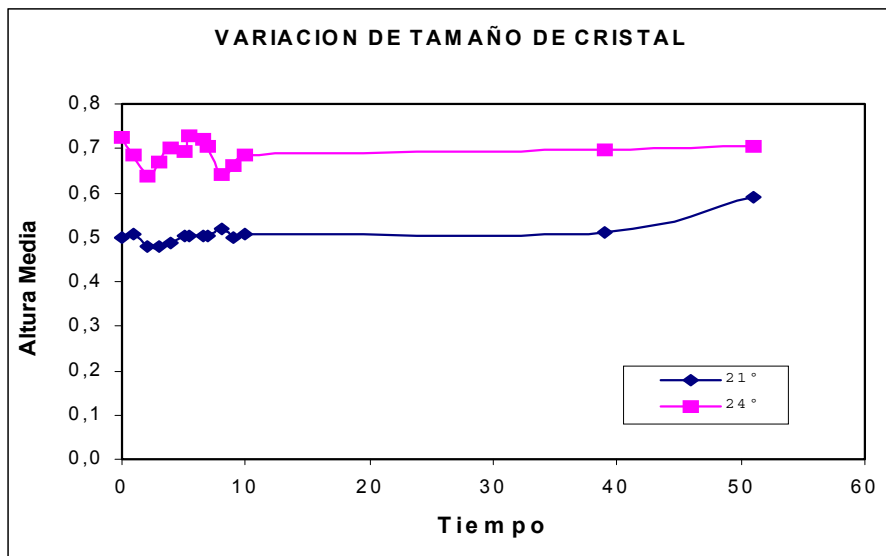


figura 5

### Análisis por Infrarrojo con Transformada de Fourier

Es usual usar las técnicas de FT IR para seguir los efectos de degradación por la exposición a la radiación UV producidos en diversos materiales[4]. Pero, a diferencia de la metodología que se sigue normalmente, esto es obtener los espectros de absorción (o transmisión) de las muestras, en este trabajo se optó por usar la técnica MIR, por dos razones fundamentales: -en primer lugar, el considerable espesor del film conduce a espectros muy concentrados, perdiéndose definición en los picos. Obviamente no es aconsejable la utilización de ninguna técnica para disminuir el espesor ya que los efectos que éstas pudieran provocar, podrían superponerse con los producidos por la degradación por radiación UV (por ej. cambios en la proporción amorfo – cristalino del polímero).

-por otra parte, los daños causados por la irradiación UV, tienen principalmente un efecto superficial, por lo que al utilizar la técnica de reflexión en la superficie, todas las alteraciones que haya sufrido el material se evidencian más, por que están en mayor concentración.

Los espectros se muestran tal como fueron obtenidos, sin ninguna manipulación como ser sustracción, descomposición de picos, etc. ya que esto podría dar lugar a la aparición de picos espurios y dado que los efectos que produce la degradación pueden llegar a ser múltiples y muy complejos, llevaría a falsas interpretaciones de los resultados.

En la figura 6 se muestran los espectros en el intervalo de frecuencias de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , registrados en absorción, de la muestra sin exponer ( $P_0$ ) y las expuestas a los tiempos indicados ( $P_i$ , en días). Analizaremos en primer lugar el espectro del polímero virgen para la asignación de las bandas más importantes:

- En la zona de  $2900$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos  $\text{CH}_2$  (metilenos) y  $\text{CH}_3$ , (metilos), característicos de un hidrocarburo lineal.
- En  $1740\text{ cm}^{-1}$  se ubica el pico característico del grupo  $\text{C=O}$  (carbonilos) del éster que se incorpora en el aditivo EVA.

- La presencia del acetato mencionado en el ítem anterior se confirma con las bandas de 1240 y 1020  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo éster ( $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}$ ).
- La banda de 1464  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación de los grupos metilos terminales y como veremos luego, es una banda importante de seguir pues da información sobre la rotura de cadenas.
- El doblete en 720 y 730  $\text{cm}^{-1}$  aparece siempre que existan más de cuatro grupos metilenos seguidos. En líquidos aparece un único pico en 720  $\text{cm}^{-1}$  y en sólidos en 730  $\text{cm}^{-1}$ . El doblete es un pico muy interesante de analizar: cuando aparece, como en este caso en un polímero semicristalino, se puede asociar uno de los picos (720  $\text{cm}^{-1}$ ) a la zona amorfa y el otro a la zona cristalina. Entonces, la variación en la altura relativa de los picos, brinda información sobre la variación de la relación amorfo – cristalino del polímero.
- Es importante mencionar que aproximadamente en 1660  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda pequeña y ancha tanto en el espectro de la muestra sin tratar como en las expuestas. Esto podría hacer pensar que es producto de la degradación, ya que uno de los caminos posibles, es que se produzca una reacción radicalaria conducente a grupos vinilos. Pero en este caso no hay evidencia de que esto ocurra, debido a que la banda también aparece en el polímero original y por lo tanto es atribuible a los aditivos anti UV que se le agregan puesto que los de uso comercial en su mayoría contienen dobles enlaces.

En las muestras degradadas aparecen en general los mismos grupos de picos que en la muestra virgen, pero se hacen evidentes algunos cambios que denotan la presencia de los productos de degradación:

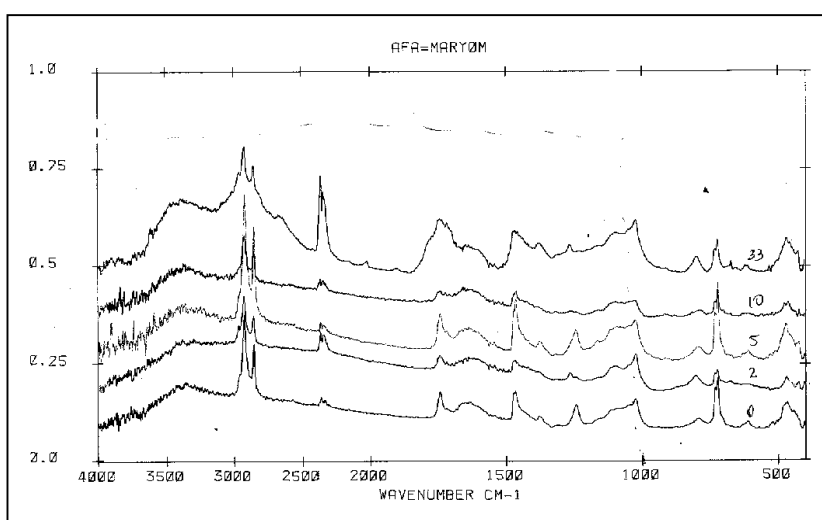


figura 6: espectro FTIR

- El pico correspondiente a la absorción de los grupos carbonilos se ensancha, indicando que aparecen otros productos típicos de una degradación, como ser la de los grupos ácidos, que se muestran como pequeños picos que aparecen a frecuencias más bajas (aproximadamente 1718  $\text{cm}^{-1}$ ). La aparición de los grupos ácidos se confirma con la banda ancha, característica de los grupos  $-\text{OH}$ , que se sitúa en la zona de 3300  $\text{cm}^{-1}$ .
- La banda de 1460  $\text{cm}^{-1}$  va cambiando su tamaño indicando la variación de la concentración de los metilos terminales, debido a la rotura de las cadenas. Como una manera de cuantificar este efecto, se hace la relación de la altura media del doblete de 720  $\text{cm}^{-1}$ , con la altura del pico de 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Los resultados se muestran en figura 7, donde claramente se observa la tendencia ascendente (aumento de la cantidad de metilenos) de la relación, confirmando que uno de los efectos de la degradación es la rotura de las cadenas.

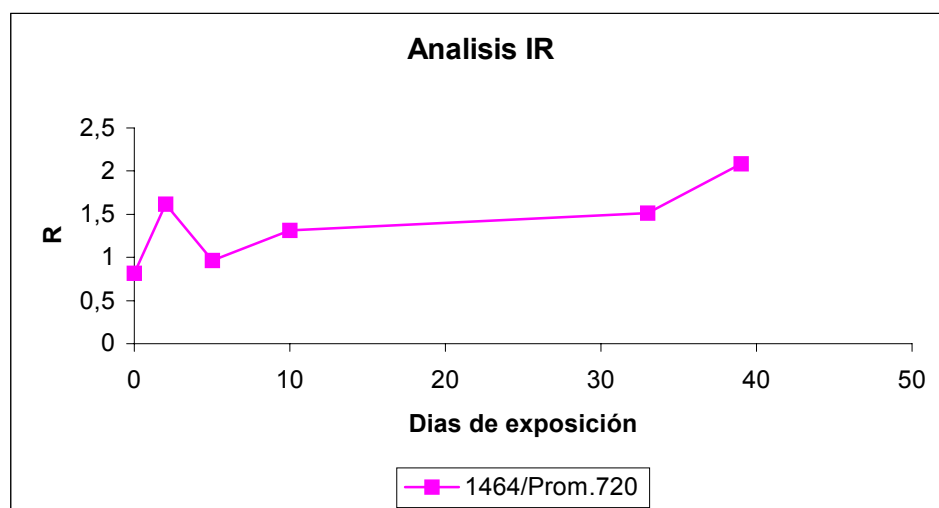


figura 7: relación metileno-metilo

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados, en los que se evalúan propiedades del material como transmitancia, grado de cristalinidad y tamaño del cristal, y la existencia de productos de degradación; se puede afirmar que los polímeros de estructura similar al Agrotileno® (tipo LLDPE) experimentan efectos degradativos y cambios estructurales cuando son sometidos a radiación UV. El proceso conduce principalmente a un aumento en la proporción cristalina del material (como se concluye de DRX). En principio, este aumento se asocia a un proceso de ruptura fotooxidativo que degrada las cadenas del polímero para posteriormente recombinarse (como se confirma por FTIR). La consecuencia más notable se manifiesta en el descenso en los valores de transmitancia que se vinculan a un cambio estructural que modifica sus propiedades físicas, mecánicas y ópticas.

Finalmente es importante destacar que si bien estos cambios producen la disminución de la capacidad de transmitancia del material (medida vital para el empleo que se menciona de este polímero), esta no es mayor del 12%, aún después de 51 días de exposición en la cámara. De modo tal que no se ven alterados los valores críticos para una adecuada fotomorfogénesis, y sin embargo, desde el punto de vista mecánico el material está completamente destruido.

## REFERENCIAS

- [1] Cadena, Tilca, Vicente. "Diseño de una cámara de ensayos de radiación ultravioleta para materiales poliméricos", AVERMA, 2000.
- [2] Tilca, Cadena, Vicente "Ensayos de films de polietileno de baja densidad para invernaderos expuestos a altas dosis de UV". AVERMA 2001
- [3] Barceló Coll, "Fisiología vegetal" Pirámide. 1992
- [4] Guadagno y otros, "Modificaciones químicas y morfológicas de polietileno lineal de baja densidad". Polymer Degradation and Stability, 72, (2001), 175-186).

## CHARACTERIZATION OF DEGRADATION EFFECTS OVER IRRADIATED LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE (LLDPE) USED IN GREENHOUSES

Films of LLDPE were exposed to accelerated weathering through UV radiation at  $\lambda = 253$  nm for increasing times. Different techniques like Transmittance, X-Ray diffraction and FT-IR were used in order to evaluate chemical and structural change. It was found chain scission that makes increasing crystallinity and lower transmittance.