

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**Degradación Termoxidativa, Térmica y Fotoxi-  
dativa en Polietileno Polipropileno, Poliestireno  
y Cloruro de Polivinilo. Sistemas de Estabiliza-  
ción para Evitarlas**

001-00521-51-1977

**T E S I S**

Que para obtener el título de :

**INGENIERO QUIMICO**

p r e s e n t a :

**JESUS LEONEL SALCIDO GOMEZ**

---

México, D. F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

191  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

LAB. Tesis 1977 356  
CDD \_\_\_\_\_  
ECHA \_\_\_\_\_  
\*RGC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE : Quím. Julio Terán Zavaleta  
VOCAL : I.Q. Fernando Iturbe Hermann  
SECRETARIO : I.Q. Ricardo Arturo Ricárdez Solís  
1er SUPLENTE : I.Q. Ramón Arnaud Huerta  
2do.SUPLENTE : I.Q. Alberto de la Fuente Zuno.

Sitio donde se desarrolló

el tema: CIBA GEIGY MEXICANA, S. A. de C. V.  
División Plásticos y Aditivos

Nombre del sustentante : Jesús Leonel Salcido Gómez

Nombre del asesor del tema: I.Q. Ricardo Arturo Ricárdez Solís

Nombre del supervisor  
técnico : I.Q. Salvador González Gutiérrez

Con todo cariño y respeto

a mis padres:

Sr. Jesús Salcido Holguín

Sra. Raquel Gómez de Salcido

A mis hermanos:

Consuelo

Luis Alonso

Elsa Raquel

Sergio Rene

Con amor y cariño  
a mi esposa, Julieta Domínguez de Salcido  
y  
a mis hijos Jesús Leonel y Edwin.

Deseo hacer patente mi agradecimiento a:

Ciba Geigy Mexicana, S.A. de C.V..

División Plásticos y Aditivos.

Por haberme permitido llevar a cabo este estudio.

Al Ing. Ricardo Arturo Ricárdez Solís.

Por su acertada dirección e insustituible colaboración durante la realización de este trabajo, así como la aportación del apéndice A.

Al Ing. Salvador González Gutiérrez

Por su valiosa supervisión técnica.

Al Ing. Ricardo Domínguez Kroepfly e Ing. Carlos Renau García

Por su apoyo y comprensión.

Al Ing. Fernando Iturbe Hermann

Por sus acertados comentarios y minuciosa revisión del manuscrito.

A las Señoras Socorro Herrera de Sánchez e Irma Baumeister de Fernández

Por haber efectuado la mecanografía del manuscrito.

A todas aquellas personas que directa ó indirectamente colaboraron en su realización

## C A P I T U L O S

- I. INTRODUCCION
- II. DEGRADACION TERMOXIDATIVA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO Y CLORURO DE POLIVINILO.
- III. DEGRADACION TERMICA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO Y PRINCIPALMENTE EN CLORURO DE POLIVINILO.
- IV. DEGRADACION FOTOXIDATIVA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO Y CLORURO DE POLIVINILO.
- V. RESULTADOS EXPERIMENTALES.  
- SISTEMAS DE ESTABILIZACION CONTRA LA DEGRADACION TERMOXIDATIVA, TERMICA Y FOTOXIDATIVA UTILIZADOS EN LOS TERMOPLASTICOS ANALIZADOS.
- VI. CONCLUSIONES
- VII. BIBLIOGRAFIA
- VIII. APENDICES.



# I N D I C E

1. Introducción	
2. Degradación termoxidativa en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.	1
2.1 Efectos de la degradación termoxidativa en polímeros termoplásticos.	2
2.1.1 Influencia de algunos factores en la susceptibilidad de los termoplásticos a la degradación.	2
2.1.2 Efecto de la estructura química	3
2.1.3 Efecto de la estructura física.	5
2.2 Degradación termoxidativa	6
2.2.1 Mecanismos de reacción en autooxidación en poliolefinas y poliestireno.	6
2.2.2 Procesos de autooxidación en cloruro de polivinilo.	9
2.3 Antioxidantes.	13
2.3.1 Mecanismos de reacción en la inhibición de la oxidación por antioxidantes inhibidores de radicales.	13
2.3.2 Antioxidantes inhibidores de peróxidos	15
2.3.3 Selección de antioxidantes	16
2.3.4 Sistemas de estabilización en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.	17
3. Degradación térmica en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.	22
3.1 Aspectos generales	23
3.2 Degradación térmica en cloruro de polivinilo.	24
3.2.1 Dehidrocloración.	24

3.3	Estabilizadores contra la degradación térmica en cloruro de polivinilo.	29
3.3.1	Estabilizadores de estaño	29
3.3.2	Estabilizadores metálicos de Bario, Plomo, Cadmio, Calcio y Zinc.	34
3.3.3	Estabilizadores libres de metales	34
3.3.4	Co-estabilizadores	38
3.4	Degradación térmica en polietileno, polipropileno, poliestireno.	41
4.	Degradación fotooxidativa en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.	45
4.1	Efectos de la fotodegradación oxidativa	45
4.1.1	Influencia de la fotooxidación.	47
4.1.2	Cambios químicos	47
4.1.3	Propiedades eléctricas	48
4.2	Efecto fotoquímico de la radiación ultravioleta	48
4.2.1	Procesos fotoquímicos	54
4.3	Promotores de la degradación fotooxidativa	54
4.3.1	Inicio por residuos catalíticos.	55
4.3.2	Inicio por grupos hidroperóxidos y carbonilos.	55
4.4	Mecanismos de fotodegradación en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.	57
4.4.1	Polietileno	57
4.4.2	Polipropileno	62
4.4.3	Poliestireno	66
4.4.4	Cloruro de polivinilo	70

4.5	Métodos generales de estabilización.	71
4.5.1	Protectores en contra de la acción de la luz ultravioleta	71
4.5.2	Absorbedores de luz ultravioleta.	72
4.5.3	Extintores de energía. ( quenchers ).	73
4.5.4	Combinación de fotoestabilizadores y antioxidantes.	74
4.6	Factores que influyen en la elección de un estabilizador contra la fotooxidación.	74
5.	Resultados experimentales.	
	Sistemas de estabilización contra la degradación termoxidativa, térmica y fotooxidativa en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.	78
5.1	Evaluación de la efectividad de los antioxidantes, absorbedores de luz ultravioleta y extintores de energía ( quenchers ), en sus diversas aplicaciones de uso práctico en cada uno de los termoplásticos tratados.	79
5.1.1	Descripción de los equipos involucrados en los estudios.	79
5.1.2	Falla polimérica.	94
5.1.3	Evaluación de la resistencia térmica y fotooxidativa del polietileno baja densidad comparado con polietileno alta densidad en aplicación de tubería.	97
5.1.4	Evaluación de la resistencia a la radiación ultravioleta del polietileno baja densidad, cuando se estabiliza con un protector contra la radiación ultravioleta.	104
5.1.5	Evaluación de la efectividad de sistemas de estabilización aplicados en polietileno alta densidad en su grado específico de moldeo por inyección.	108

5.1.6	Evaluación de la efectividad de sistemas de estabilización aplicados en polipropileno en su grado específico de extrusión.	113
5.1.7	Evaluación de sistemas de estabilización aplicados en polipropileno, para uso específico en la manufactura de rafia.	116
5.1.8	Evaluación de la efectividad de sistemas de protección contra la degradación termoxidativa en poliestireno medio impacto y fotooxidativa en poliestireno cristal.	120
5.1.9	Evaluación de sistemas de estabilización aplicados en cloruro de polivinilo.	124
6.	Conclusiones.	128
7.	Bibliografía.	133
8.	Apéndices.	136
	A. Resumen sobre polímeros.	137
	B. Resultados experimentales de diversos aditivos contra la degradación termoxidativa.	196
	C. Proceso de manufactura y propiedades del PVC.	208
	D. Resultados experimentales de la evaluación de diversos sistemas de estabilización, contra la degradación térmica, termoxidativa y fotooxidativa en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.	215

C A P I T U L O    1

I N T R O D U C C I O N

## 1. INTRODUCCION

Históricamente el hombre basó su desarrollo en materiales tales como la lana, la seda, la madera, la piel, las fibras y las gomas vegetales, todos ellos productos naturales orgánicos que satisfacían principalmente sus necesidades de vestido y vivienda.

En la época moderna estos materiales naturales se han visto superados e inclusive desplazados por productos sintéticos resultantes del desarrollo tecnológico.

A través de la primera mitad de este siglo, el hombre desarrolló técnicas para su identificación, para su producción masiva y para su mejor utilización, mismas que siguen funcionando y perfeccionándose a la par con las necesidades del hombre moderno.

En México los polímeros más importantes en el desarrollo económico del país, de acuerdo a sus consumos desde 1969 a 1976 ( figuras 1-1 y 1-2 ) son: Polietileno baja densidad, cloruro de polivinilo, poliestireno, polipropileno y polietileno alta densidad <sup>1</sup>).

Polietileno baja densidad. Este material por su volumen ocupa el primer lugar de las resinas que se fabrican en México. La producción en 1976 fué de 93,705 toneladas, complementándose con 14,648 toneladas de importación.

Petróleos Mexicanos fabricante de esta resina está instalando una planta en el complejo " La Cangrejera Ver. " con capacidad nominal de 240,000 toneladas y cuya fecha tentativa de iniciación de operaciones es en 1978.

Cloruro de polivinilo. Este polímero sigue al polietileno baja densidad en importancia.

En 1976 se fabricaron 67,203 toneladas complementándose con 5,562 toneladas de importación y se contó con un total de 101,000 toneladas de capacidad instalada. Entre los productores locales de cloruro de polivinilo se encuentran las siguientes industrias: Promociones Industriales Mexicanas, S.A., Industria Resistol, S.A., Policyd, S.A., Plásticos Omega, S.A. y Polímeros de México, S.A..

Petróleos Mexicanos tiene en operación una planta de monómero de cloruro de vinilo, de 70,000 toneladas de capacidad y tiene en proceso de construcción una nueva planta de 200,000 toneladas en Pajaritos, Ver. para 1978.

Poliestireno. La producción nacional de resinas de poliestireno en 1976, - fué de 41,375 toneladas. En México la producción de monómero de estireno por parte de Petróleos Mexicanos es ya insuficiente y se importan los faltantes ( 41,800 toneladas ). Actualmente se cuenta con una capacidad de 33,000 toneladas de monómero y se espera que en 1978 Petróleos Mexicanos arranque la ampliación de 150,000 toneladas en " La Cangrejera Ver. ".

Los fabricantes de poliestireno en Mexico son: Productos de Estireno, S.A., Industrias Resistol, S.A. y Nacional de Resinas, S.A., con una capacidad de polimerización de 50,000 toneladas. Próximamente entrará en operación la Empresa Poliestireno y Derivados, S.A. de C.V., con una capacidad de 40,000 toneladas.

Polipropileno. Las importaciones de esta poliolefina durante 1976 fueron de 34,900 toneladas. Petróleos Mexicanos tiene en proyecto la instalación de una planta de polipropileno de 100,000 toneladas de capacidad. Se espera arranque en 1980 en Poza Rica Ver..

Polietileno alta densidad. En 1976 se importaron 39,303 toneladas. Petróleos Mexicanos está instalando una planta en Poza Rica Ver., que se espera entre en operación en 1978 con una capacidad de 100,000 toneladas.

Estos cinco polímeros tienen una participación fundamental en la economía del país. Actualmente se está experimentando la utilización de estos polímeros en aplicaciones de uso agrícola, que en forma de invernaderos, mallas para recolección de frutas, acolchamiento plástico, embalses de plástico, acondicionamiento de frutas y legumbres, tubería para riego, laminados y

que agregadas a las aplicaciones ya existentes, ofrecen un atractivo panorama de consumo en los próximos años y asimismo fortalecerá la producción agrícola, tan necesaria para proveer de alimentos y vestido a la cada día creciente población mexicana <sup>2), 3)</sup>.

Uno de los principales defectos que tienen los polímeros que trataremos en el presente trabajo, polietileno alta y baja densidad, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo es la susceptibilidad de sufrir el fenómeno de envejecimiento ó degradación, al ser expuestos a elevadas temperaturas durante las diversas etapas del procesamiento y al intemperismo en la vida útil de los productos terminados.

Para mejorar la resistencia de estos polímeros a las temperaturas de proceso y al intemperismo se crea la necesidad de dar una mayor protección a través de una estabilización adecuada que permitirá al procesador minimizar la degradación térmica y oxidativa, a la vez que optimizar las condiciones de operación y consecuentemente la calidad del producto terminado.

La información técnica que normalmente circula en la industria plástica mexicana, proporciona datos sobre los resultados experimentales de los estabilizadores contra la degradación, más no indican los procesos básicos como ésta se lleva a cabo.

La finalidad del presente estudio teórico-experimental es dar una orientación respecto a la protección y estabilización de los polímeros contra la degradación, tomando como base los datos teóricos de mayor actualidad presentados por las escuelas Americana y Europea ( capítulo II, degradación térmica oxidativa; capítulo III, degradación térmica; capítulo IV, degradación fotooxidativa ), así como los resultados prácticos obtenidos mediante la experimentación con diversos polímeros ( capítulo V ). Se pretende de igual manera, proporcionar al productor y al transformador de los materiales plásticos la información necesaria para que pueda corregir en la medida de sus posibilidades, las deficiencias estructurales de sus productos,



elevando así la calidad del producto terminado, esperando que de alguna manera beneficie a la industria plástica del país ( apéndices A, B, C y D ).

Como complemento a este trabajo, en el apéndice A presentamos un resumen - acerca de los polímeros en general, cuyo contenido servirá para orientar a las personas que se interesen en los temas a tratar y que por cualquier circunstancia no dispongan de una base teórica para su mejor comprensión.

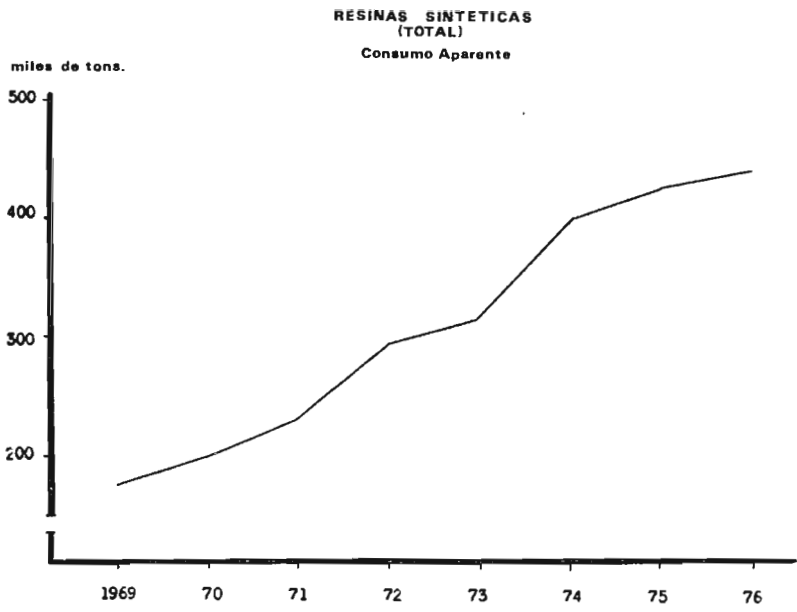


Figura 1-1

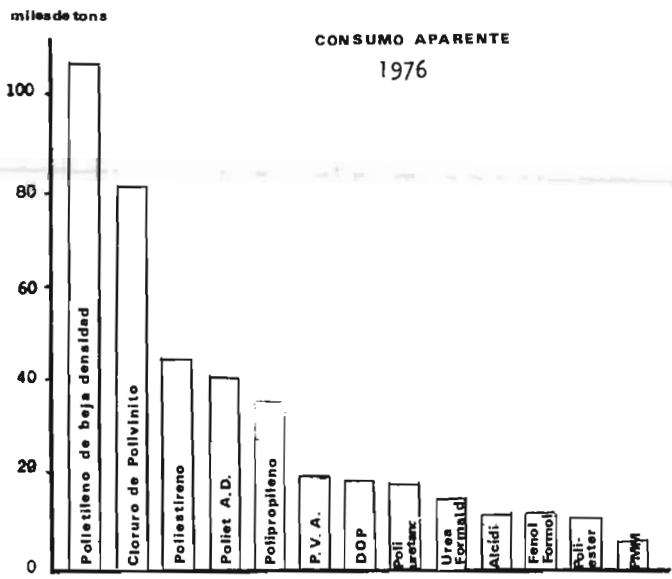


Figura 1-2

- (1).- Asociación nacional de la industria química A.C.. Anuario de la Industria Química Mexicana. México D.F. p. 155-186 ( 1977 ).
- (2).- González G. Salvador. La aplicación de los plásticos en la agricultura. Plastinoticias ( Anipac ) volúmenes, 8.9 y 10. México D.F.
- (3).- Gómez S. Nora Hilda. El uso de los plásticos en el campo, una posibilidad aún no explotada, El Sol de México. p. 1-4 ( 16 de Octubre de 1975 ).

C A P I T U L O    I I

DEGRADACION TERMOXIDATIVA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO

Y

CLORURO DE POLIVINILO

## 2. DEGRADACION TERMOXIDATIVA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO Y CLORURO DE POLIVINILO.

### 2.1 Efectos de la degradación termoxidativa en polímeros termoplásticos.

Los termoplásticos son muy susceptibles a degradarse por oxidación - térmica. El oxígeno se encuentra como componente del aire en el medio ambiente y la mayoría de los polímeros poseen grupos activos en su - cadena molecular. Estos grupos son capaces de absorber el oxígeno y formar radicales libres, particularmente cuando el polímero se encuentra sujeto a energía térmica, mecánica ó fotoquímica.

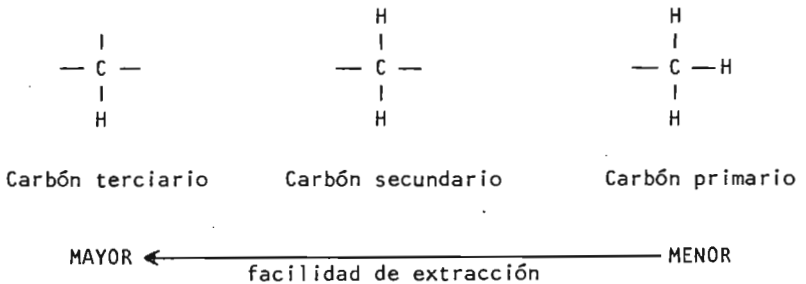
Los radicales libres promueven la reacción que generalmente es auto - catalítica, produciendo rupturas moleculares que al combinarse con el oxígeno forman radicales peróxido y otros grupos oxi-funcionales. Estas reacciones dan como resultado agrietamiento, cambios en la du - reza, color, brillo, disminución de la resistencia a la tensión, a la elongación, disminución en el peso molecular e incremento en el índice de fluidez ( cuando en las reacciones responsables de la degrada - ción hay ruptura molecular ), ó incremento en el peso molecular y dis - minución del índice de fluidez ( cuando en las reacciones de degra - dación se forman ramificaciones ó entrecruzamientos ), hasta que fi - nalmente se presenta la falla mecánica en el polímero.

#### 2.1.1 Influencia de algunos factores en la susceptibilidad de los - termoplásticos a la degradación.

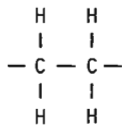
Los polímeros termoplásticos como es el caso de las poliolefi - nas, poliestireno y PVC varían en su vulnerabilidad a la de - gradación. Estas variaciones en estabilidad se deben a las di - ferencias en estructura química, física ó morfológica, ó a - impurezas que promueven la degradación como son residuos de catalizadores de polimerización que se encuentran como parte integral de las moléculas del polímero; a moléculas parcialmente degradadas que aún cuando solo están presentes como residuos o trazas, catalizan las reacciones responsables de la degrada - ción influyendo en forma pronunciada en la estabilidad del po - límero.

### 2.1.2 Efecto de la estructura química.

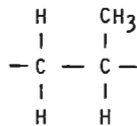
La velocidad con que un polímero termoplástico se degrada, depende de la fuerza de la unión química en la estructura. La energía requerida para disociar uniones individuales varía en función de la complejidad y homogenidad de las macromoléculas. Estas uniones son más susceptibles a la disociación en presencia de irregularidades moleculares como ramificaciones azarosas ó grupos activos. Estas uniones débiles favorecen el inicio de la degradación como es el caso de la estabilidad térmica en las poliolefinas que decrece a medida que se adicionan grupos a la cadena básica del polimetileno. La facilidad con que el hidrógeno se extrae de una molécula polimérica (ruptura de unión carbono-hidrógeno) es el paso que controla la velocidad de oxidación del polímero. De ahí que el hidrógeno que se encuentra en los puntos con ramificaciones en la cadena del polímero es más fácilmente extraíble cuando está en un carbón terciario, que en un secundario, ó que en uno primario, es decir, en este último caso los hidrógenos que se encuentran al final de la cadena ó de una ramificación serán menos lábiles. Esto explica la relativa inestabilidad a la oxidación del polipropileno en comparación con el polietileno lineal.



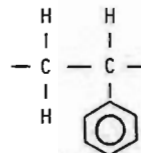
Otro factor que influye en la facilidad de extracción del hidrógeno es el volumen de la macromolécula como podemos observar en las macromoléculas del poliestireno y polipropileno. Ambas tienen un solo hidrógeno lábil en cada unidad repetitiva en su respectiva macromolécula; en el poliestireno el hidrógeno lábil es alílico y puede ser más reactivo que el hidrógeno lábil del polipropileno, por esta razón podríamos suponer que la velocidad de oxidación del poliestireno es mucho más rápida. Sin embargo, la estabilidad a la oxidación del poliestireno es mayor que la del polipropileno, ésta aparente inusitada estabilidad del poliestireno se debe a que el hidrógeno lábil se protege en el volumen del grupo fenílico (impedimento estérico). Hansen <sup>4)</sup> et al, demostraron que el efecto disminuye cuando se introducen grupos metílicos entre el grupo fenílico y la cadena, lo que dá un soporte a la teoría del impedimento estérico.



Polietileno



Polipropileno



Poliestireno

En el caso del cloruro de polivinilo además de las uniones carbono hidrógeno, hay uniones carbono cloro. Este tipo de uniones contribuyen determinantemente en su estabilidad térmica, ya que al tener un grupo cloro reduce la susceptibilidad del polímero a la degradación por oxidación. Comparado con las poliolefinas es más resistente a la oxidación, sin embargo es muy susceptible a dehidrohalogenarse formando insaturaciones, lo que provoca un problema mayor (según se verá en la sección 2.2.2 y en el capítulo III).

Por último la fuerza de unión carbono-hidrógeno es también influida por la presencia de grupos carbonilos, carboxílicos, insaturaciones ó cualquier otro grupo aceptor de electrones.

### 2.1.3 Efecto de la estructura física.

La degradación termoxidativa de los polímeros que nos ocupan no sólo depende de los efectos químicos ( sección 2.1.2 ) sino que una variable muy importante es la estructura física ó morfológica del plástico, la cual está relacionada con el arreglo molecular ordenado ( cristalino ) y desordenado ( amorfo ) de las diferentes regiones que forman la matriz del polímero. Las poliolefinas, poliestireno y PVC poseen regiones cristalinas y amorfas a la vez. El grado de cristalinidad en cada tipo de polímero influye en su densidad, la que a su vez influye en la permeabilidad del plástico y compactibilidad entre las estructuras cristalina y amorfa. El efecto de estos factores físicos sobre la degradación de los plásticos se observa en la oxidación de las poliolefinas<sup>5</sup>), comparando la velocidad de oxidación en polietileno lineal y polietileno ramificado ( figura 2-1 ). A la temperatura de 140°C ambos polietilenos son amorfos y se comportan de una manera muy similar por estar a una temperatura muy por encima de su punto de fusión. En tanto que a 100°C se encuentran en estado semicristalino y la cantidad de oxígeno que reacciona con cada uno de ellos es, a grosso modo, proporcional a su grado de cristalinidad, dando como resultado que el polietileno ramificado absorbe más oxígeno que la modificación lineal. Se ha encontrado que la oxidación en un polietileno semicristalino se restringe a la región amorfa<sup>5,6</sup>).

La relación superficie-volumen influye en la velocidad con que el polímero se degrada, ya que una mayor relación de superficie-volumen aumentaría la absorción de oxígeno y por consecuencia la oxidación.



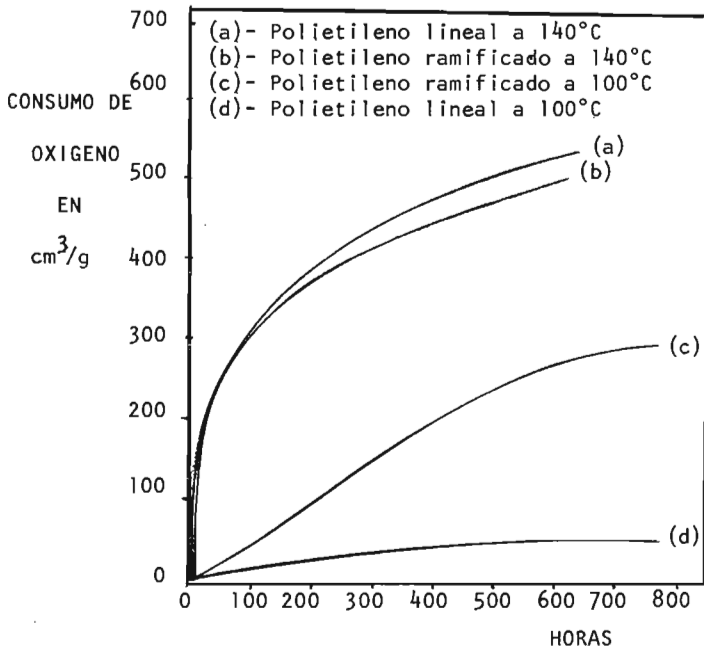


Figura 2-1 Efecto de la estructura morfológica sobre el consumo de oxígeno en poliolefinas.

## 2.2 Degradación termoxidativa.

Los efectos térmicos son factores predominantes en la degradación por oxidación en los plásticos. La exposición a temperaturas relativamente altas durante la fase de polimerización, transformación y a temperaturas más moderadas durante la vida útil del producto terminado son causantes de la falla en servicio de la mayoría de los polímeros.

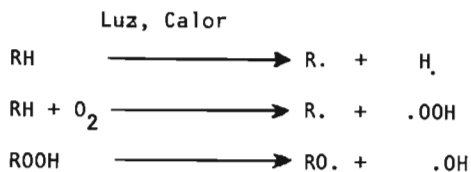
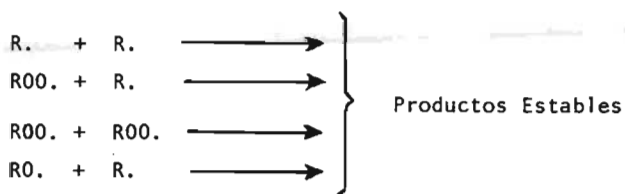
### 2.2.1 Mecanismos de reacción en autooxidación.

La autooxidación se define como la oxidación térmica que se efectúa entre la temperatura ambiente y alrededor de  $150^\circ\text{C}$  y procede por un típico mecanismo de reacción por radicales libres.

Las poliolefinas, poliestireno y cloruro de polivinilo experimentan autooxidación y poseen resistencias variables a este tipo de degradación ( según secciones 2.1.2 y 2.1.3 ). La reacción de oxidación es generalmente autocatalítica y forma radicales libres en el polímero bajo la influencia del calor, luz u otras fuente de energía que inician la reacción en cadena. La reacción de estos radicales con oxígeno para formar radicales peróxido y la reacción de los radicales peróxido con el polímero para formar hidroperóxidos y otros radicales primarios, propaga la reacción en cadena. El inicio puede resultar también del ataque directo del oxígeno en el polímero, como por ejemplo, en los puntos de insaturación u otros puntos débiles del polímero. Los metales que pueden estar presentes ( como por ejemplo, residuos de catalizadores de polimerización y trazas de impurezas metálicas ) pueden también iniciar ó acelerar la oxidación por la descomposición de los peróxidos en radicales que se van propagando en cadena.

El conocimiento de las reacciones y mecanismos de autooxidación está basado en extensos estudios de oxidación en simples hidrocarburos y sus derivados. Bateman <sup>7)</sup> creó modelos que describen la reacción del oxígeno molecular con olefinas. Este modelo puede ser aplicado a reacciones de oxidación en compuestos de más alto peso molecular y estructura similar ( poliolefinas ).

La autooxidación se inicia lentamente, se acelera a través de un estado autocatalítico y eventualmente declina. Se ha propuesto <sup>8)</sup> el siguiente mecanismo para explicar la autooxidación:

I N I C I A C I O NP R O P A G A C I O NT E R M I N A C I O N P O R R E C O M B I N A C I O N .

RH = Polímero

En el desarrollo de este mecanismo se estableció que la oxidación se inicia por la influencia del calor, luz u otra fuente -

de energía, que provoca que el polímero se descomponga en radicales libres capaces de extraer hidrógenos del sustrato olefínico y que inician la reacción en cadena.

El inicio puede resultar también del ataque directo del oxígeno en el polímero

### 2.2.2 Procesos de autoxidación en el cloruro de polivinilo.

El proceso de autoxidación visto en la sección precedente, se aplica a las poliolefinas, poliestireno y cloruro de polivinilo. En este último polímero ( como se mencionó en la sección 2.1.2 ) tenemos la influencia pronunciada del sustituyente -cloro en el proceso de autoxidación, por lo que es conveniente señalar las diferentes formas en que se lleva a cabo.

Desde el trabajo de Druesedow et al <sup>9</sup>) se sabe que la dehidrocloración y consecuentemente la degradación del cloruro de polivinilo se efectúa más rápidamente en presencia de aire ( oxígeno ), que cuando el polímero se degrada en atmósfera inerte. Esta notable diferencia en comportamiento la podemos observar en la figura 2-2.

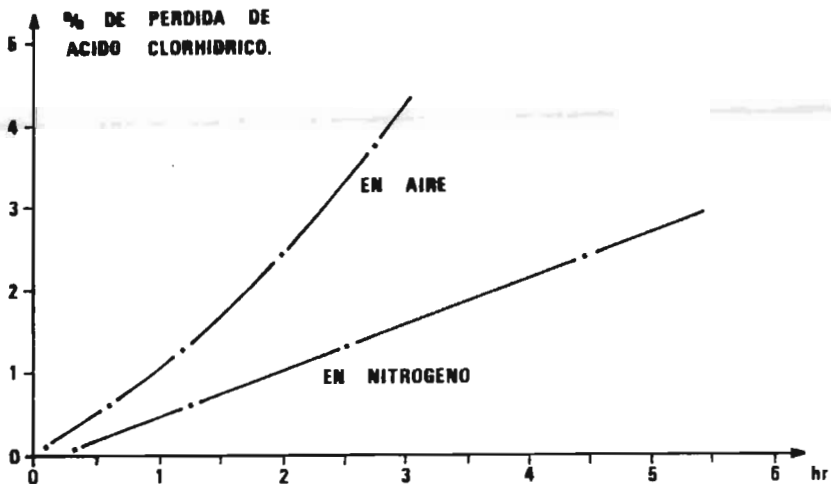


Figura 2-2 Velocidad de dehidrocloración del PVC en Nitrógeno y aire a 180°C.

Los procesos de autoxidación son muy importantes en la termólisis del cloruro de polivinilo y se llevan a cabo por tres tipos de reacciones:

Primero.- La autoxidación aporta un paso inicial para que se efectúe la dehidrocloración de una cadena completa (9,10,11). Probablemente la oxidación se inicie con hidroperóxidos primarios, los que al descomponerse por calor producen olefinas ó grupos cetónicos que promueven la reacción en cadena. Esta forma de autoxidación puede ocurrir antes ó durante el tratamiento térmico y también puede ser iniciada por radiación de luz ultravioleta. Es decir, cuando exponemos el cloruro de polivinilo en polvo a la acción de una fuente de radiación ultravioleta, se presenta la dehidrocloración (aún cuando el experimento se lleve a cabo en ambiente inerte con nitrógeno) más rápidamente que en cloruro de polivinilo que no está expuesto a radiación (ver figura 2-3).

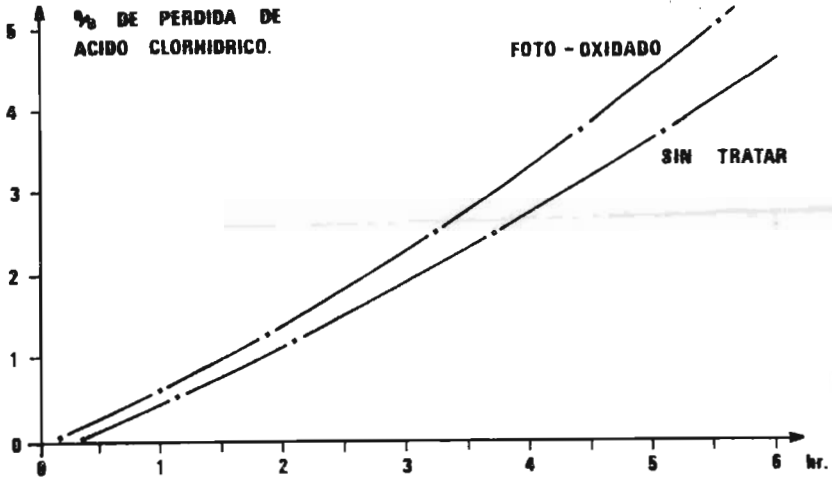


Figura 2-3 Comparación de la velocidad de dehidrocloración del PVC expuesto a la radiación ultravioleta y sin exponer respectivamente.

La segunda forma de autoxidación de acuerdo a Berlin et al <sup>12)</sup>, se lleva a cabo durante la dehidrocloración y justamente a lo largo de la cadena polimérica como una dieno síntesis ( ver figura 2-4 ).

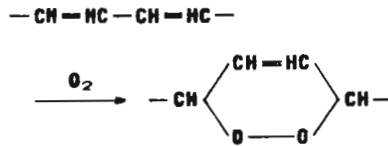


Figura 2-4 Dieno síntesis entre una secuencia poliénica y oxígeno.

Este fenómeno produce comunmente pérdida de color en PVC envejecido por calor y se explica como un efecto causado por el oxígeno. Los peróxidos cíclicos formados pueden descomponerse posteriormente bajo el efecto del calor y ácido clorhídrico ( según sección 2.2.1 ).

La tercer forma de autoxidación también se aplica al polímero en procesos de degradación por calor <sup>12)</sup>, en este caso los puntos vulnerables al ataque del oxígeno son los grupos  $\text{CH}_2$  ó  $\text{CHCl}$  adyacentes al carbono de doble ligadura en una secuencia poliénica corta ( según sección 2.1.2 ).

Se sabe que algunos grupos reaccionan con oxígeno molecular, especialmente a elevadas temperaturas; podemos suponer que en primer lugar se forman los hidroperóxidos que intervienen por varios mecanismos produciendo rupturas en la cadena ó formando grupos carboxílicos <sup>9)</sup> como se observa en la siguiente figura:

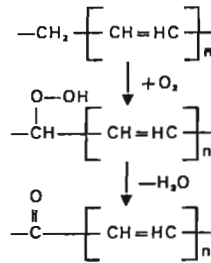


Figura 2-5 Formación de ceto polienos en PVC degradado por calor

Probablemente la acción del oxígeno sobre el PVC a temperaturas elevadas conduce a la formación de ceto polienos y estructuras relacionadas (Ejemplo: ácidos carboxílicos). Algunas estructuras ceto poliénicas son particularmente interesantes en relación a la coloración del PVC. La existencia de este tipo de estructuras fué probada por Fox et al <sup>13)</sup> y también por Boyer <sup>14)</sup>. Los ceto polienos pueden formar sales mucho más fuertes que las secuencias de uniones polienos. Cuando el PVC se oscurece en forma severa por haber llegado a un estado avanzado de degradación, podemos atribuir el cambio a las sales ceto poliénicas como se observa en la siguiente figura:

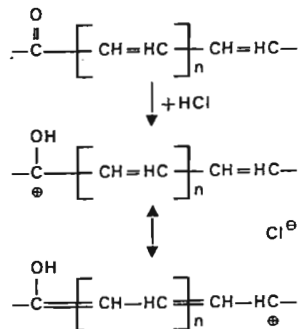


Figura 2-6 Fórmulas de sales de onio de cetopolienos en PVC degradado por calor.

La degradación térmica no oxidativa ( dehidrocloración ) y la degradación por fotooxidación para el caso del PVC se tratará más ampliamente en los capítulos III y IV respectivamente.

### 2.3 Antioxidantes.

[ La degradación por oxidación fué inicialmente estudiada en la primera mitad del siglo XIX cuando se demostró que el fenómeno coincidía con la absorción de oxígeno y que este efecto se retardaba adicionando sustancias fenólicas. Moureu y Dufraisse <sup>15)</sup> propusieron la teoría de la acción antioxidante, cuando descubrieron que la oxidación de la acroleína se inhibía con Pirogalol. Ellos se refirieron a los protectores como anti-oxígeno y reconocieron la acción protectora como una " catálisis negativa ". ]

Actualmente se desea que los polímeros posean propiedades que cumplan con las especificaciones del diseño para el que se destinan como uso final.

[ Generalmente es necesario adicionar al substrato polimérico algún tipo de antioxidante para minimizar la degradación oxidativa durante la fabricación, almacenaje, vida útil, etc. ]

[ La función primaria que desempeña un antioxidante al incorporarse en un substrato polimérico es inhibir ó retardar el proceso de oxidación en el sistema. Hay dos clases de estabilizadores contra la oxidación térmica, aquellos que inhiben la reacción de oxidación por medio de la reacción con los radicales libres ( por ejemplo radicales ó grupos terminarios de cadena ) y aquellos que descomponen los peróxidos en productos no radicales. ]

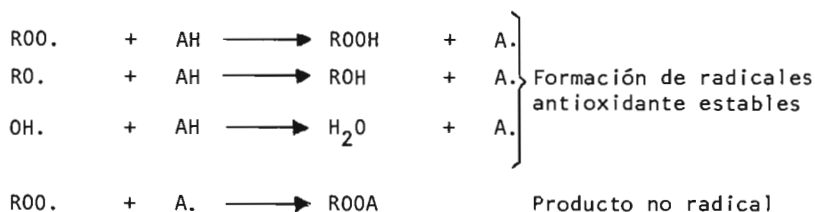
#### 2.3.1 Mecanismos de reacción en la inhibición de oxidación por antioxidantes inhibidores de radicales.

En la siguiente secuencia de reacciones se representan los mecanismos ( siguiendo el mismo modelo de la sección 2.2.1 )



en los que participan este tipo de antioxidantes que inhiben la oxidación compitiendo con el sustrato polimérico en la donación de hidrógenos lábiles, lo que evita la propagación de los radicales por ser el antioxidante más efectivo en la donación del hidrógeno lábil; esta reacción interrumpe la formación de radicales en la cadena polimérica y produce un radical antioxidante estable que no continúa la reacción en cadena; estos radicales antioxidantes son capaces de capturar radicales peróxidos formando un compuesto estable no radical lo que por consecuencia también interrumpe la propagación de la reacción de oxidación.

## INHIBICION POR ANTIOXIDANTE



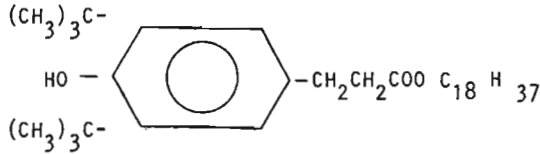
RH = Polímero

AH = Antioxidante Inhibidor de radicales

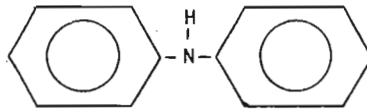
Los antioxidantes de esta clase comprenden principalmente fenoles bloqueados y aril aminas secundarias, que poseen átomos de hidrógeno inestables (OH y NH), que son más reactivos a los radicales peróxidos que los átomos de hidrógeno del polímero, por lo tanto, la abstracción del hidrógeno inestable del fenol ó de la amina por el radical peróxido está más favorecida que la abstracción del átomo de hidrógeno del polímero. La reacción del radical peróxido con el fenol ó amina, termina efectivamente la propagación del proceso de oxidación de la cadena. Los radicales libres formados cuando el fenol ó la amina entregan su átomo de hidrógeno, son radicales libres estables con poca tendencia a reaccionar con el oxígeno ó extraer el hidrógeno

del polímero, además son capaces de capturar radicales peróxido, por lo tanto no inicia o propaga más reacciones de oxidación de la cadena.

Como ejemplo de los antioxidantes mencionados anteriormente - presentamos dos de ellos a continuación.



Octadecil 3-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil)-propionato



Difenil amina

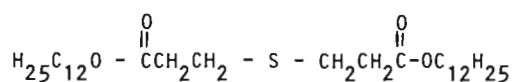
Además se utilizan las Quinonas ó hidrocarburos polinucleares, una gran cantidad de fenoles bloqueados, aril alquil aminas y aril aminas. ( ver apéndice B ).

### 2.3.2 Antioxidantes inhibidores de peróxidos.

Esta clase de antioxidantes descomponen los peróxidos en radicales estables. Los hidroperóxidos se pueden descomponer para formar radicales alcoholos ó hidroxilos. Estos son radicales reactivos que pueden propagar la reacción de la cadena. La ruptura de los radicales alcoholos representa el principal sendero en las rupturas de las cadenas del polímero. Si el peróxido es inhibido evita la formación de radicales que propagan la reacción de oxidación.

El mecanismo por el cual es inhibido el peróxido por el antioxidante no está muy bien establecido, sin embargo, se ha propuesto (16), (17), que el peróxido en el substrato oxida el disulfuro (por Ej. el aril disulfuro que inhibe la oxidación en poliolefinas) a tiosulfonato y la inhibición efectiva resulta de la descomposición del peróxido por el tiosulfonato ó productos no radicales.

Los principales antioxidantes de este grupo son fosfitos y varios compuestos de azufre (Ejemplo: Esteres del ácido tiodipropiónico), como el dilauril tiodipropionato que inhibe la oxidación en poliolefinas, los aril disulfuros, como el 2 naftil disulfuro y el negro de carbón activado con azufre produce buenos resultados en polietileno.



#### Dilauril Tiodipropionato

Cuando se utilizan los ésteres del ácido tiodipropiónico en combinación con los fenoles bloqueados de alto peso molecular se obtienen buenos resultados (ver apéndice B).

### 2.3.3 Selección de antioxidantes

Además de las propiedades fundamentales de inhibir el radical y/o descomposición del peróxido, hay otras propiedades adicionales que deben poseer los antioxidantes para ser adecuados para la estabilización de un polímero. La compatibilidad con el polímero a la concentración efectiva y la estabilidad térmica a la temperatura encontrada durante la manufactura, procesamiento y servicio son obviamente necesarios. El antioxidante no debe contribuir a dar coloración en la fase inicial ó durante el

envejecimiento y no debe reaccionar con otros aditivos del polímero ( ejemplo: colorantes, co-estabilizadores, etc. ). Cuando el antioxidante es adicionado en la fase de polimerización del monómero debe poseer baja volatilidad y no inhibir la reacción de polimerización. La fotoestabilidad es una de las características importantes en la formulación de polímeros con los que vayan a producirse artículos estables a la luz; por lo que los antioxidantes que vayan a utilizarse deben tener buena resistencia a la luz. El antioxidante ideal debe de inhibir efectivamente la oxidación durante el proceso de polimerización, transformación y uso práctico final, satisfaciendo los requerimientos Federales para usarse en materiales en contacto con alimentos ( si así lo requiere la aplicación ).

#### 2.3.4 Sistemas de estabilización en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.

##### Polietileno:

El polietileno requiere de estabilización contra la degradación por oxidación durante su polimerización, transformación y vida útil del producto terminado. Los requerimientos principales de estabilización son generalmente prevención del desarrollo de color y retención de su viscosidad en el estado de fusión.

En los grados de moldeo por soplado se utiliza frecuentemente di-terciaril -- butil para cresol en concentraciones de 0.01% a 0.05%. Di-lauril-tiodipropionato ( DLTDP ) en una concentración de 0.01 % a 0.05 % en combinación con fenol dá resultados benéficos en la resistencia al envejecimiento y desarrollo de color.

Una de las ventajas que ofrecen los fenoles bloqueados de alto peso molecular es que permite al (os) polímero (os) ser reprocesados hasta por 5 ocasiones, manteniendo buenas propiedades de procesabilidad sin alterar considerablemente las condiciones de operación de la máquina. Los fenoles bloqueados son muy adecuados para usarse en aplicaciones de películas de alta calidad ( uso agrícola ) y donde se involucran severas condiciones de

Tiempo  $\rightarrow$  Temp.

tiempo-temperatura ( ejemplo retomoldeo ).

Como ejemplo de este tipo de antioxidantes podemos mencionar el pentaeritritil-tetrakis 3-(3,5-di-terbutil-4-hidroxi-fenil) propionato., ver apéndice B.

#### Polipropileno:

Muchas de las aplicaciones importantes del polipropileno requieren que tenga una buena resistencia a elevadas temperaturas durante la fase de transformación y una larga vida bajo condiciones de uso práctico.

El polipropileno se usa en la manufactura de productos que tienen una gran superficie en relación al volumen ( ejemplo: rafia ); esta relación con respecto al volumen incrementa la susceptibilidad al ataque oxidativo (según sección 2.1.3 ). Por estas razones y debido a que el polipropileno posee una estructura molecular más cristalina que el polietileno requiere de temperaturas mayores en su fase de transformación, además de que tiene un hidrógeno lábil en su carbón terciario ( según sección 2.1.2 ) que lo hace más sensible a la oxidación que el polietileno y por lo tanto requiere mayores porcentajes de antioxidante. Los fenoles alquilados de alto peso molecular y baja volatilidad y polifenoles se usan generalmente en concentraciones de 0.1% a 0.5%. Los ésteres del ácido tiodipropiónico se usan en forma conjunta con los fenólicos a niveles de 0.1 % a 0.5% para aumentar la resistencia al envejecimiento por calor ( ver apéndice B).

#### Poliestireno:

Los homopolímeros de estireno son relativamente estables a la oxidación térmica ( ver sección 2.1.2 del capítulo II). A pesar de ésto, es conveniente agregar antioxidantes al poliestireno cristal, porque se conserva la distribución del peso molecular y por lo tanto las características de fluidez, aún durante el proceso de las piezas fabricadas y del desperdicio. Al usar un

antioxidante se evita la degradación del poliestireno a oligómeros y monoestireno. Esta circunstancia puede tener importancia al usarse en embalaje de productos alimenticios en donde hay que evitar la presencia de olor del estireno que es fácilmente extraíble y de aroma desagradable.

Los polímeros de poliestireno son de fácil procesabilidad y las piezas fabricadas por inyección y extrusión tienen muy alta resistencia a la tracción y su forma es inalterable hasta aproximadamente 80°C. Los artículos fabricados son homopolímeros son cristalinos y translúcidos. Para artículos de embalaje y publicidad se usa el 50% del homopolímero; de 15% a 20% va la industria eléctrica ( cuerpos luminosos ), en uso general el 15% y por último el restante se usa en aplicaciones varias, por ejemplo: juguetes.

Los copolímeros de estireno-butadieno, se utilizan para artículos que requieren una resistencia más alta y se les denomina poliestireno tipo impacto. Estos materiales siempre tienen que estabilizarse porque requieren protección contra la termoxidación durante la elaboración y envejecimiento por uso. Cuanto más alto es el contenido de hule más se requiere de estabilización.

Los antioxidantes usados para la protección tanto del homopolímero como del copolímero, son los fenoles alquilados ( bloqueados ) siendo más efectivos cuanto menos volátiles sean. Como ejemplo de antioxidantes tenemos el octadecil 3.5 di-tertaril-butyl-4-hidroxi hidrocínamate, el octadecil 3-(3, 5-di-terbutyl-4- hidroxifenil ) propionato, el 2,6-di-terbutyl-4-metilfenol y otros más.

Frecuentemente se usan junto con los antioxidantes co-estabilizadores del tipo trionil fenil fosfito para obtener un mejor color inicial pero este tipo de aditivos y similares tienden a la hidrólisis y producen formación de manchas y nubes en la superficie del producto terminado, además por ser corrosivos rayan el molde.

#### Cloruro de polivinilo:

Además de los fosfitos orgánicos que se usan como co-estabilizadores en el cloruro de polivinilo ( como se verá en la sección 3.3.4 del capítulo III ), cuando el compuesto de PVC va destinado para uso en cable, los antioxidantes actúan como inhibidor de la oxidación del plastificante que lleva este tipo de compuesto, resultando una mejor retención de la elongación en el envejecimiento a altas temperaturas. Se utilizan bisfenoles alquidálicos y fenoles bloqueados para esta aplicación.

Por último indicaremos que tanto en el caso del poliestireno cristal, medio y alto impacto, como en el caso del cloruro de polivinilo se utilizan antioxidantes desde la fase de polimerización. Sin embargo, no se proporcionan datos al respecto por no disponer de información suficiente.

- (4).- R.H. Hansen, W.H.Martin, and T. DeBenedictis, Trans.inst. Rubber Ind. ( London ), 39 (6), T301, (1963).
- (5).- F.H.Winslow and W.L.Hawkins, " Stability and Structure Relation ships ", in R.A. V. Raff and K.W. Doak, Eds., Cristalline Olefin Polymers, Pt. I, Interscience, New York, 1965 p. 819.
- (6).- F. H. Winslow, M.Y. Hellman, W. Matreyek, and S.M. Stills, Polym. Eng. Sci. , 6 (3), 1 (1966 )
- (7).- L. Bateman, Quart. Rev. ( London ), 8,147(1954)
- (8).- J.L. Bolland, Quart. Rev. ( London ) 3, 1 (1949)
- (9).- D. Druesedow, C.F. Gibbs, Mod. Plastics 30 (10), 123 (1953); see also Nat. Bur.Stand., Circ. 525, 69 ( 1952 )
- (10).- D.E. Winkler, J. Polymer Sci. 35, 3 (1959 )
- (11).- E. J. Arlman, J. Polymer Sci. 12, 543 ( 1954 )
- (12).- R. M. Aseeva, J.G. Aseev, A. a.Berlin, A.A.Ksatoekin, Zurn. Strukturnoy Chim. (J.F.Strukturchemie ) 6 (1), 47 (1965 ).
- (13).- V.W. Fox, J.G.Hendricks, H.J. Ratti, Ind. Eng. Chem.41 1774 (1949).
- (14).- R. F. Boyer, J. Phys & Colloid Chem. 51, 80 (1947 )
- (15).- C. Moureu and C. Dufraisse, Bul.Soc. Chim.Fr.,31, 1152 (1922)
- (16).- W.L. Hawkins and Mrs. H. Sautter, Chem.Ind. (London),1962, 1825
- (17).- W. L. Hawkins and Mrs. H. Sautter, J.Polym. Sci; Part 1A, 3499 (1963 ).



C A P I T U L O     I I I

DEGRADACION TERMICA NO OXIDATIVA EN POLIOLEFINAS, POLIESTIRENO  
Y CLORURO DE POLIVINILO

### 3. Degradación térmica no oxidativa.

#### 3.1 Aspectos generales

La degradación térmica se efectúa en ausencia de oxígeno, a diferencia de la termoxidativa que es muy común en la mayoría de los polímeros, la degradación térmica se presenta solamente en algunos de ellos y es de gran importancia en el procesamiento de polímeros que son relativamente resistentes a la termoxidación, pero que poseen baja estabilidad térmica.

El oxígeno influye en la iniciación de la degradación térmica (según se vió en el capítulo II), donde las estructuras oxigenadas como son los peróxidos, inician el proceso de ruptura de las uniones químicas que promueven la degradación.

En el orden de importancia en que este tipo de degradación se presenta en los termoplásticos que nos ocupan, podemos ejemplificarla inicialmente con el cloruro de polivinilo. Este polímero aún cuando tiene características de bajo costo, baja inflamabilidad, resistencia a la oxidación posee asimismo una gran desventaja como lo es su baja estabilidad térmica. Durante el procesamiento este termoplástico está expuesto a temperaturas que oscilan entre 160°C y 200°C y requiere de estabilizadores para prevenir la degradación.

Los mecanismos de degradación térmica en el cloruro de polivinilo se llevan a cabo sin que haya ruptura en la cadena molecular principal, es decir, la eliminación del ácido clorhídrico ocurre y progresa a lo largo de la cadena polimérica, de acuerdo a la figura 3-2 de la sección 3.2.1. En tanto en el polietileno, polipropileno y poliestireno la degradación térmica produce rupturas moleculares. Cuando la reacción está muy avanzada, algunas de las moléculas formadas en la descomposición se volatizan, pero la principal característica es una rápida disminución del peso molecular con una pequeña pérdida en peso. En la figura 3-1 se presenta la reacción de ruptura.

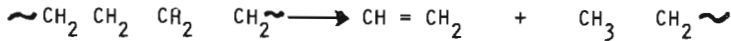


Fig. 3-1 Ruptura molecular representativa en polietileno, poliestireno por reacción de degradación térmica.

Este tema será tratado en la sección 3.4 de este capítulo

### 3.2 Degradación térmica en cloruro de polivinilo.

El proceso de degradación térmica en el cloruro de polivinilo (termólisis), es detectado por la evolución de color en el material. Este incremento de coloración corresponde por lo general a una disminución de sus propiedades mecánicas, presentándose un agrietamiento progresivo hasta que finalmente el material se desintegra.

Existe una enorme cantidad de literatura sobre la causa y efecto de la degradación en cloruro de polivinilo, hay concordancia en los fundamentos generales y discrepancias en algunos puntos de vista particulares, haremos mención de los principales factores involucrados en la termólisis del cloruro de polivinilo.

#### 3.2.1 Dehidrocloración.

La reacción más importante en el proceso de degradación térmica del cloruro de polivinilo es indudablemente la evolución del ácido clorhídrico como se puede ver en la siguiente figura:

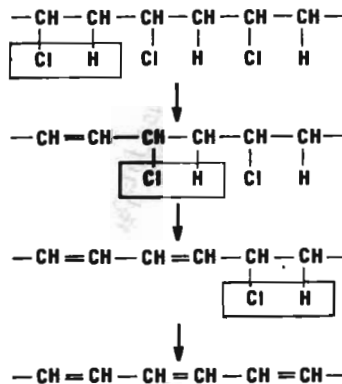


Fig. 3-2 Evolución del ácido clorhídrico en el cloruro de polivinilo.

Esta reacción se caracteriza por la forma como se inicia en un punto de la macromolécula y progresa a lo largo de ella <sup>18)</sup>, (reacción de zipper). Esta hipótesis ha sido confirmada con trabajos subsecuentes con medidas electroespectroscópicas hechas por Braun et al <sup>19,20,21)</sup>. La secuencia poliénica formada en este proceso, puede tener valores arriba de 30 y se sabe de antemano que una secuencia poliénica de 7 dobles ligaduras conjugadas posee ya cierto grado de coloración.

La fuerte coloración que adquiere el material por un desprendimiento ligero de ácido clorhídrico no es causada únicamente por las secuencias poliénicas, sino que existen otras causas. Las secuencias poliénicas superiores son de carácter básico y por lo tanto pueden formar sales de carbonio <sup>22,23)</sup>. Estas sales polimetino están fuertemente coloreadas (halocrómicas) y tienen la tendencia de absorber longitudes de onda correspondientes al color rojo, más intensamente que las polienos originales <sup>23)</sup>.

Schlimper <sup>24,25)</sup>, ha demostrado que las sales de carbonio de este tipo son formadas en la termólisis del cloruro de polivinilo y poseen estructuras mesoméricas mostradas en la fig. 3-3 y que pueden influir en su estabilidad. Es posible que al formarse una secuencia larga de sales de carbonio alcancen su estabilidad y se interrumpa el proceso de dehidrocloración, es decir, la formación del complejo explica porqué hay un

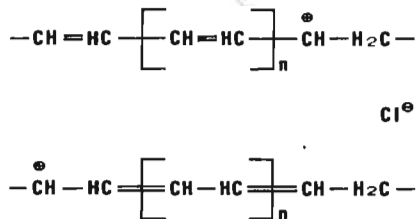


Fig. 3-3 Complejos onio de secuencias poliénicas formadas en el cloruro de polivinilo degradado por calor

límite máximo en la secuencia poliénica <sup>10,26</sup>).

En la actualidad se ha aceptado que la eliminación del ácido clorhídrico se lleva a cabo por un mecanismo iónico, es decir, el átomo de cloro se separa de la cadena principal del polímero como un anión y el hidrógeno como un protón ( ver figura 3-4 ). En cualquier caso el mecanismo iónico es la única explicación en la formación de las sales onio.

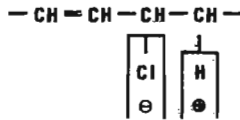


Fig. 3-4 Mecanismos de dehidrocloración.

La pérdida de ácido clorhídrico como se ha mencionado anteriormente evoluciona como una reacción de zipper donde no se lleva a cabo ruptura molecular en la cadena principal. Una vez que la reacción se inicia ( por cualquier causa de las ya mencionadas anteriormente ) en un punto de la cadena continúa como un resultado de la activación alílica de unidad a unidad, en la que cada doble ligadura activa al átomo de cloro adyacente.

Al aumentar la longitud de la cadena poliénica, aumentará también la estabilidad de la sal de carbonio, lo que quiere decir, que la tendencia a eliminar el ácido clorhídrico disminuye.

La fase final de la reacción podemos concebirla como el desprendimiento de un ión cloruro mientras que el protón correspondiente con su carga positiva, permanece sobre la cadena. Se han efectuado muchas pruebas para determinar, si el ácido clorhídrico que ha sido eliminado tiene un efecto catalítico sobre la reacción de dehidrocloración. Siempre se ha observado un efecto catalítico de este tipo en presencia de oxígeno ( según sección 2.2.2 del capítulo II ) y más recientemente se ha encontrado que también ocurre en un medio inerte <sup>27</sup>). En este

Último caso se puede suponer que el ácido clorhídrico cataliza la reacción y ésta hipótesis se corrobora con el hecho de que la dehidrocloración también se inicia por algunos otros ácidos fuertes ( como por ejemplo el ácido p-toluen sulfónico). Un punto interesante en la discusión de la degradación del cloruro de polivinilo es el sitio donde se inicia la reacción. Trabajos realizados sobre compuestos modelo <sup>26,28,29</sup>), han encontrado que si la cadena del polímero fuera químicamente pura no habría pérdida de ácido clorhídrico en condiciones normales de proceso. Esto ha conducido a la suposición de que la macromolécula posee sitios inestables ( conocidos como centros activos). Muchos autores <sup>30,31</sup>) han sugerido que estos centros activos son los grupos olefínicos terminales ( ver figura 3-5), los cuales son formados durante la polimerización del cloruro de polivinilo por una reacción de terminación del tipo de asimetría o bien por transferencia de un radical polimérico a un monómero ( ver apéndice C).

Como puede verse en la figura 3-5 los átomos de cloro unidos a un carbón terciario, originados por una reacción de terminación por transferencia del radical a una cadena polimérica ya formada <sup>32</sup>), presentan también un posible centro inestable en donde iniciar la reacción de dehidrocloración <sup>33</sup>).



Fig. 3-5 Grupos con átomos inestables, como posibles puntos donde se inicia la reacción de dehidrocloración.



Fig. 3-6 Correlación entre el valor de K y la estabilidad del PVC ( a 180°C ) medido del color en Color - Gardner.

La figura 3-6 nos ilustra por una parte la correlación que hay entre los pesos moleculares del polímero ( valor K ) y el número de grupos terminales y por otra parte con la estabilidad al calor de PVC. De donde se puede reducir que a mayores valores de K la estabilidad del PVC se ve mejorada.

Un tercer tipo de lugar de iniciación está formado por un proceso de autoxidación, el cual tiene lugar antes y durante la aplicación de calor al polímero ( según se vió en el capítulo II, sección 2.2.2 ).

### 3.3 Estabilizadores contra la degradación térmica en cloruro de polivinilo.

Como ya se había indicado anteriormente la mayor desventaja que posee el cloruro de polivinilo es su baja resistencia al calor, por lo que es virtualmente imposible procesarlo a altas temperaturas sin la utilización de estabilizadores. Este hecho vincula estrechamente la -- tecnología del cloruro de polivinilo con el desarrollo de estabilizadores adecuados. El resultado ha sido un basto número de estabilizadores que se aplican en forma selectiva de acuerdo a las características ópticas y mecánicas que requiera el producto final que se va a fabricar con el compuesto de cloruro de polivinilo. ]

En las siguientes secciones veremos los estabilizadores más comunes, clasificándolos de acuerdo a su estructura química, mecanismos de estabilización y propiedades que imparten.

#### 3.3.1 Estabilizadores orgánicos de estaño.

De los estabilizadores más efectivos contra la degradación térmica son los compuestos organo-estannosos, muchos de los cuales se derivan de la fórmula general mostrada en la figura 3-7.

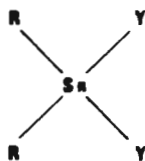


Fig. 3-7 Fórmula general de estabilizadores organo estannosos.

El sustituyente R puede ser un grupo alquilo tal como el n-butil ó el n-octil; grupos que están directamente unidos al estaño. Algunos estabilizadores que contienen el grupo n-octil están autorizados para uso en empaque alimenticio por su baja toxicidad y buena resistencia a la extracción. El sustituyente Y es mucho más importante para la acción estabilizadora y este grupo puede ser un mercapto unido al estaño a través de un -



átomo de azufre. Compuestos tipo sulfuro afines son los ésteres del ácido tioglicólico. El radical Y también puede ser un éster del ácido carboxílico, siendo el más efectivo de éstos el éster del ácido maléico.

Como todos los estabilizadores térmicos, los compuestos organo estannosos tienen la habilidad de reaccionar con el ácido clorhídrico formado en la reacción de dehidrocloración por degradación.



Fig. 3-8 Reacción de estabilizadores organo-estannosos con el ácido clorhídrico.

La formación de cloruros de alquil estaño durante el procesamiento del polímero ha sido confirmada experimentalmente. El cloruro de dibutil estaño está presente en los constituyentes volátiles que se desprenden en el proceso, lo cual explica la reducción en el contenido de estaño del cloruro de polivinilo laminado, durante procesamiento térmico ( ver figura 3-9 ).

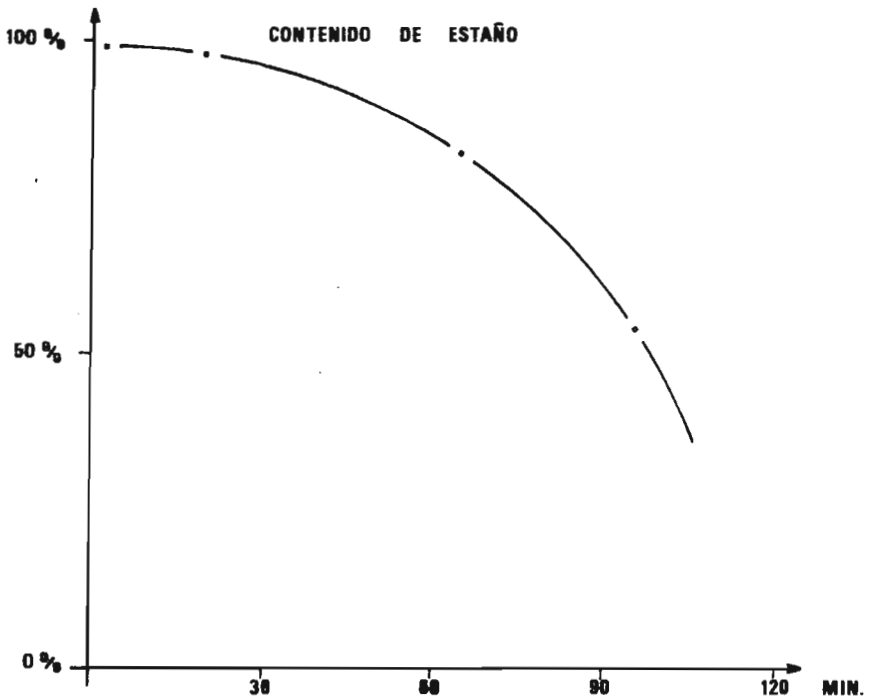


Fig. 3-9 Reducción del contenido de estaño en cloruro de polivinilo laminado (estabilizado con dibutil estaño-S,S' éster isooctílico del ácido tioglicólico en relación al tiempo de tratamiento térmico (180°C).

Los cloruros de dialquil estaño formados no tienen efecto posterior sobre la reacción de degradación ó sobre el sistema de estabilización. La neutralización del ácido clorhídrico inhibe su acción autocatalítica sobre el proceso de dehidrocloración y previene la formación de las sales que imparten coloración oscura. Estas sales se forman por la combinación del ácido clorhídrico y las secuencias poliénicas ó polienonas.

Otra función de los estabilizadores de estaño es la de transferir el grupo aniónico Y al polímero; esto se demostró claramente por radioquímica en el trabajo efectuado por Frye et al (34,35,36).

La transformación de estabilizadores de estaño usando compuestos modelo para cloruro de polivinilo demostraron que los átomos terciarios y particularmente los cloruros alílicos son sustituidos por el carboxilato ó componentes mercaptos unidos al estaño. Estos grupos tienen menor tendencia al desprendimiento que el cloro y la estabilidad al calor es mejorada notablemente (37).

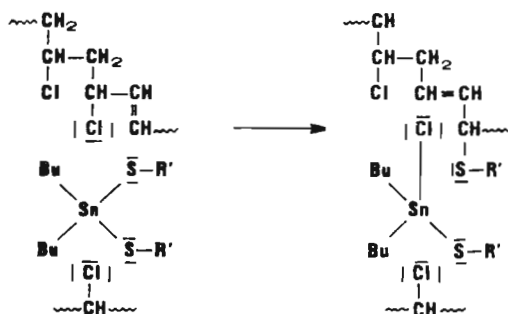


Fig. 3-10 Reacción de mercaptos organo-estannosos con cloro alílico.

Estas observaciones soportan el mecanismo de sustitución propuesto por Frye el cual se representa por el cloro alílico en la figura 3-10.

De acuerdo a esta teoría los átomos terciarios y cloros alílicos pertenecen a la categoría de "centros lábiles" y también pueden ser sustituidos en cloruro de polivinilo. La destacada eficiencia de los estabilizadores de estaño se explica

por su habilidad para formar complejos de transición con los centros inestables del polímero. Los mercaptos de silicón que están estructurados en forma similar a los estabilizadores de estaño no pueden producir complejos de este tipo y por lo tanto no tienen valor práctico como estabilizadores.

La coloración del cloruro de polivinilo producida por procesamiento calorífico puede mejorarse con la incorporación de estabilizadores. Esto sugiere que hay otras reacciones que contribuyen al efecto de estabilización. Lo cual se explica con el hecho de que cualquier sal onio que se forme, es destruída por reacción con el compuesto organo-estannoso, tal como propuso Schlimper<sup>25</sup>). El grupo mercapto formado por la reacción del estabilizador organo-estannoso y el ácido clorhídrico ( fig. 3-8) puede adicionarse a las secuencias poliénicas ó polienonas para acortarlas. Jasching<sup>38</sup>), consideró esta posibilidad y la comprobó mejorando la evolución de color en el cloruro de polivinilo después de un tratamiento con éster iso-octílico del ácido tioglicólico ( ver figura 3-11 ).

COLOR GARDNER	
18	13
(1)	(11)

Fig. 3-11 Determinación en cloruro de vinilo laminado: (1) - probeta coloreada por procesamiento térmico: (11) mejoramiento en la evolución de color por tratamiento con 1% de éster isooctílico del ácido tioglicólico ( 180°C ), calificados con escala de Color Gardner ( serie 1953 ).

Las secuencias polienos y polienonas, también se pueden acortar por una reacción Diels Alder con derivados del ácido maléico. Esto explica el mejor comportamiento de los estabilizadores a base de maleatos organo-estannosos sobre los carboxilatos de estaño ( ver fig. 3-12 ).

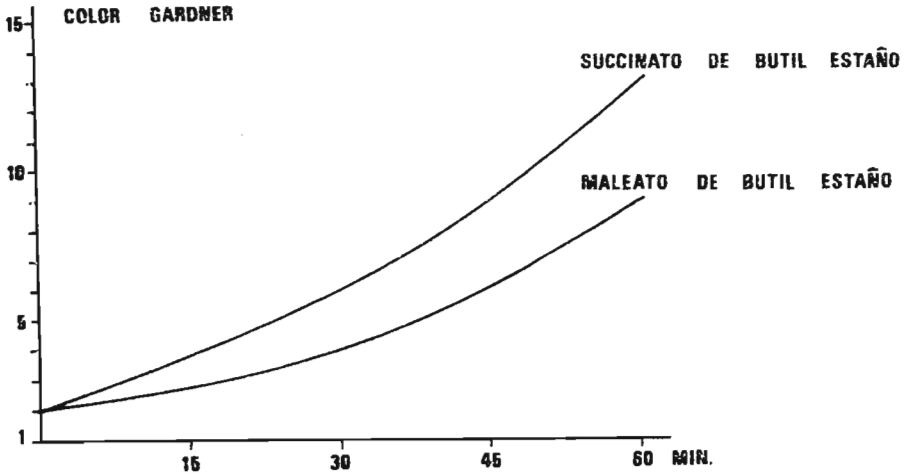


Fig. 3-12 Efectos de la estabilización a base de maleato dibutil estaño comparada con la del succinato dibutil estaño en cloruro de polivinilo laminado ( prueba térmica estática a 180°C ) Color Gardner ( serie 1953 ).

### 3.3.2 Estabilizadores metálicos de Bario, plomo, Cadmio, Calcio y Zinc.

Comúnmente se usan estabilizadores térmicos de compuestos metálicos como sales de plomo, bario, cadmio, calcio y zinc derivados de ácidos orgánicos e inorgánicos, así como de fenoles sustituidos.

Todos estos estabilizadores son afines a reaccionar con el ácido clorhídrico, pero este fenómeno no es suficiente para explicar sus propiedades estabilizantes. Por medidas del desprendimiento de ácido clorhídrico se ha encontrado que los carboxilatos metálicos no siempre inhiben la degradación<sup>39</sup>). En efecto, se ha demostrado que muchos de los cloruros metálicos formados, actúan acelerando el proceso de degradación térmica en el polímero debido a su carácter ácido de Lewis<sup>40</sup>).

Muchos investigadores de este campo han obtenido resultados a veces conflictivos, el trabajo realizado por Frye et al<sup>41,42</sup>), se reserva una especial atención. Usando radioquímica y espectroscopía infrarroja, mostraron que los iso-octatos de bario, cadmio y zinc transfieren su grupo ácido al polímero. Experimentos de Onozuka et al<sup>43</sup>), con compuestos modelo han mostrado que el cloro alílico (no terciario) es sustituido por el grupo ácido carboxílico. Por lo tanto la sustitución de átomos de cloro inestables desempeñan un papel muy importante en la estabilización con carboxilatos metálicos.

Algunos otros investigadores han propuesto mecanismos como la destrucción de los grupos cromóforos por oxidación catalítica<sup>44</sup>), o controlando los efectos de la degradación de dehidroclorinación<sup>45,46</sup>).

En la práctica los carboxilatos metálicos son utilizados en mezclas sinérgicas. Las combinaciones más comunmente usadas son componentes de bario y cadmio ó calcio y zinc. Los cloruros de calcio al igual que los de zinc catalizan la degradación del cloruro de polivinilo. Por tal razón no se utilizan solos ya que producirían rápidamente una fuerte coloración bajo la temperatura de proceso. La adición de carboxilatos de bario ó -

calcio inhiben la proliferación de estos cloruros convirtiéndolos nuevamente en el compuesto carboxilato correspondiente <sup>47</sup>). Al mismo tiempo la reacción preferente de los carboxilatos de bario ó calcio con el ácido clorhídrico previenen la formación de cloruros de cadmio ó zinc.

En experimentos con compuestos modelo Onozuka <sup>48</sup>), encontró que en presencia de carboxilatos de calcio era necesario habilitar carboxilatos de zinc para llevar a cabo la reacción de intercambio con el cloro atómico.

Otra forma de desactivar los cloruros metálicos que catalizan la reacción de degradación es formando complejos con ellos. Así es como actúan los co-estabilizadores de tipo fosfito y poliol en las mezclas metálicas.

### 3.3.3 Estabilizadores libres de metales.

Unos de los más importantes estabilizadores térmicos del tipo no metálico son los ésteres del ácido aminocrotónico según fórmula general mostrada en la figura 3-13.

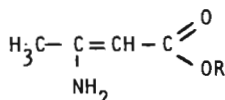


Fig. 3-13 Fórmula general para los ésteres del ácido beta aminocrotónico.

Estos compuestos son derivados del éster del ácido acético y pueden ser nombrados ésteres del ácido iminobutírico. El grupo alcohol R, es un alcohol graso de alto peso o molecular ó glicol en una unión bifuncional. Los estabilizadores de este tipo tienen autorización para uso en empaque alimenticio.

La forma como actúa el éster del ácido aminocrotónico no se conoce con certeza. Su relevante efectividad no puede ser explicada simplemente por su habilidad de combinarse con ácido clorhídrico, por ser altamente reactivo se supone que hay otras reacciones que contribuyen en su acción de estabilización.

Los ésteres del ácido aminocrotónico por lo general no tienen efecto antioxidante, por lo que se requiere la adición de un co-estabilizador.

Otros estabilizadores libres de metales son 2-fenilidona, fenil urea y la difenil tiourea (figura 3-14).

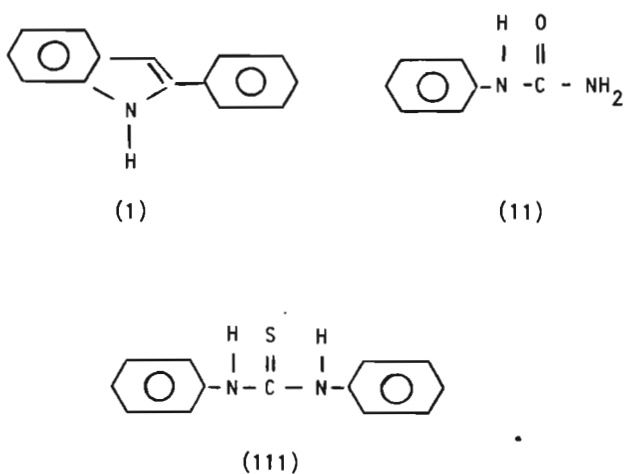


Fig. 3-14. Estabilizadores que contienen nitrógeno: (1) 2-fenilidona, (11) fenil urea, (111) difenil tiourea.



De estos estabilizadores tampoco se conoce con certeza su forma de acción <sup>49)</sup> y solo se supone que como bases débiles pueden neutralizar el ácido clorhídrico sin eliminarlo del polímero.

### 3.3.4 Co-estabilizadores.

Una de las clases más importantes de co-estabilizadores son los ésteres epoxidados de los ácidos grasos, especialmente compuestos epóxicos derivados de los ésteres de los ácidos grasos insaturados (naturales o sintéticos), como se presenta en la fórmula de la figura 3-15.

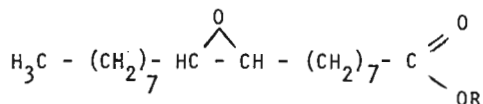


Fig. 3-15 Ester epoxidado del ácido oléico.

Los ésteres epoxidados apoyan la acción de casi todos los estabilizadores, ver figura 3-16.

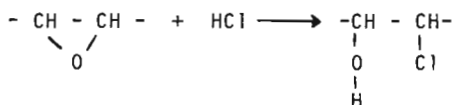


Fig. 3-16 Combinaciones del ácido clorhídrico con compuestos epóxicos.

Otro tipo de co-estabilizadores, especialmente para carboxilatos metálicos son los fosfitos orgánicos, los cuales tienen la estructura general mostrada en la figura 3-17. Los fosfitos desempeñan por lo menos tres funciones como estabilizadores.

Primero, los cloruros de zinc y cadmio que se obtienen de los metales carboxilados, forman complejos con los fosfitos inhi -

biendo su acción desestabilizadora. Esta formación de complejos imparte mayor transparencia al cloruro de polivinilo. Esto se explica por el hecho de que las uniones fosfito solubilizan los cloruros metálicos, haciéndolos más compatibles. Aplicando los fosfitos en combinación con octoato de cadmio en cloruro de polivinilo laminado y comparándolo con el mismo cloruro de polivinilo estabilizado pero sin el fosfito se observa, en el primer caso una mayor transparencia.

La segunda función de los fosfitos es la de ser antioxidantes aún cuando no sean tan efectivos como los antioxidantes fenólicos.

La tercera función es la habilidad de los fosfitos para reaccionar con el ácido clorhídrico.

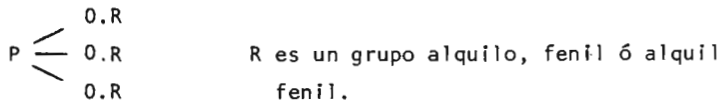


Fig. 3-17 Fórmula general de los fosfitos.

Los difosfitos resultantes son probablemente los responsables de impartir estabilidad a la luz. Su habilidad para reaccionar con las secuencias poliénicas y con los átomos inestables de cloro se considera como una explicación a su acción estabilizadora.

Los antioxidantes fenólicos no pueden utilizarse solo como estabilizadores en cloruro de polivinilo, pero son efectivos como coestabilizadores ya que inhiben la degradación descrita en la sección 2.2.2 del capítulo 11. La presencia de un antioxidante reduce por lo tanto la velocidad de desprendimiento del ácido clorhídrico ( ver figura 3-18 ). El diagrama muestra también la curva correspondiente a la evolución de eliminación del ácido clorhídrico en atmósfera de nitrógeno.

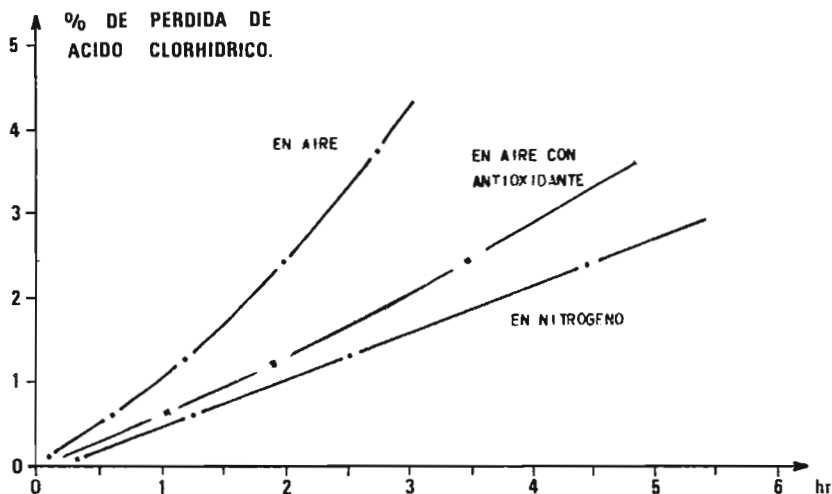


Figura 3-18 Velocidad de dehidroclorinación, comparando los resultados obtenidos con cloruro de polivinilo sin ningún antioxidante y con 0.3 % de antioxidante fenólico (temperatura 180 C).

Como ya se mencionó en las secciones precedentes, existe un amplio número de estabilizadores para proteger térmicamente los compuestos de cloruro de polivinilo. La versatilidad de este polímero es tal, que es posible disponer de varias formulaciones diferentes cumpliendo en cada una de ellas las especificaciones para un mismo uso. Es decir, la gran variedad de estabilizadores que existen, aunado a la versatilidad de uso del polímero, conduce a que la recomendación u orientación de una formulación sea bastante compleja. En la industria de los plásticos en México, generalmente se parte de una formulación base que es proporcionada por los fabricantes de estabilizadores, resinas o coestabilizadores, de allí en adelante se efectúa el trabajo de investigación experimental, evaluando las diversas alternativas hasta obtener la formulación óptima para una aplicación pre-establecida.

Para el caso del cloruro de polivinilo, no proporcionaremos formulaciones por considerar que por su complejidad se requiere de una evaluación experimental demasiado laboriosa, considerando de más importancia complementar la información externa con los mecanismos básicos de funcionamiento de los diversos aditivos que se emplean en la formulación para proteger la resina de la degradación térmica, lo que permitirá al investigador disponer de elementos suficientes para un mejor planteamiento, comprensión y análisis de los resultados experimentales obtenidos en la fase de desarrollo.

#### 3.4 Degradación térmica en polietileno, polipropileno y poliestireno

Muchos polímeros de adición y virtualmente todos los de condensación pirolizan por mecanismos de ruptura molecular al azar. En las poliolefinas se han reconocido dos etapas de descomposición. Una abrupta reducción inicial en el peso molecular promedio a bajas temperaturas, causada por las llamadas " uniones débiles " en la cadena principal y la volatilización a altas temperaturas atribuida a la depolimerización y a las reacciones de transferencia de hidrógeno. Oakes y Richards<sup>50)</sup>, notaron que el peso molecular promedio del polietileno ramificado disminuía a temperaturas superiores a 290 C, mientras que la volatilización era insignificante a temperaturas menores de 370 C. Ellos supieron que las " uniones débiles " responsables de la degradación inicial estaban asociadas con las ramificaciones ó con carbonilos, peróxidos ó grupos insaturados. Wall et al<sup>51)</sup>, pirolizaron polietileno al vacío y obtuvieron un producto ceroso, que contenía solo trazas de monómero de etileno. El análisis infrarrojo de los residuos poliméricos mostró que se habían formado grupos vinilenos, vinilidenos y vinílicos durante la degradación. Dado que la concentración de vinilos se aproxima a un máximo en el estado final de la descomposición del polímero lineal, propusieron las reacciones de transferencia mostradas en la figura 3-19, como la vía principal de la pirólisis del polietileno.

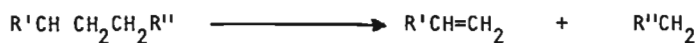


Figura 3-19 Reacciones de transferencia en poliolefinas.

Debido a que la velocidad de degradación térmica en el polietileno, polipropileno y poliestireno es relativamente baja a temperaturas menores de 250 C ( Que son las temperaturas normales de procesamiento), no se utilizan aditivos para protegerlos a temperaturas más altas, - que es cuando se presentaría este tipo de degradación considerándose que la estabilización contra la degradación térmica oxidativa es suficiente.

- (18).- C.S. Marvel, E.C. Hering "Organic Chemistry, an Advanced Treatise", Hrsg. H. Gilman et al., S. 754 und 53 (New York 1943).
- (19).- D. Braun, M. Thallmaier. Makromolekulare Chem. 99, 59 (1966 ).
- (20).- M. Thallmaier, D. Braun. Makromolekulare Chem. 108, 241 (1967 ).
- (21).- D. Braun, M. Thallmaier, D. Hepp Angew. Makromol. Chem. 2,71 (1968)
- (22).- R. Kuhn, A. Winterstein. J. Amer. Chem. Sec. 87, 5075 (1965).
- (23).- W. Kuhn. Helv. Chim. Acta 31, 1780 ( 1948).
- (24).- R. Schlimper. Plaste u. Kautschuk 13, (4), 196 (1966 ).
- (25).- R. Schlimper. Plaste u. Kautschuk 14, (657 ) 1067.
- (26).- V. Chytrý, B. Obereigner, D. Lim. Eur. Polymer J. - Suppl. (1969) 379.
- (27).- D. Braun, R.F. Bender. Eur. Polymer J. - Suppl. 1969, 269.
- (28).- M. Asahina, M. Onozuka, Polymer Sci. A 2, 3505, 3515 (1964).
- (29).- D. Dškocilova, J. Stokr, B.Schneider, H. Pivcova, M.Kolinsky, J. Petranek, D. Lim. In. Makromolokular Chemistry , Prague. 1965(J.Polymer Sci. C 16 ). O. Wichterle, B. Sedlacek, Chairmen ( interscience, New York 1967) p. 215.
- (30).- M. Imoto, T. Otsu. J. Lnst. Polytechn. Osaka City Univ. 4, C.134 (1953 ).
- (31).- G. Talamini, G. Pezzin. Makromolekulare Chem. 39,26 (1960 ); see also A. Guyet, J. P. Benevise, Y, Trambouze; J. Appl. Polymer Sci. 6, 103 (1962 ).
- (32).- J.D. Cotman, Jr. Ann. N.Y. Acad. Sci. 57, 417 ( 1953 ).

- (33).- B. Baum, L.H. Wartman. J. Polymer Sci. 28,537 (1958 ).
- (34).- A.H. Frye, R. W. Horst, M.A. Paliobagis. J. Polymer Sci. A 2, 1765 ( 1964 ).
- (35).- Ibid., 1785 ( 1964 ).
- (36).- Ibid., 1801 ( 1964 ).
- (37).- T. Suzuki, M. Nakamura. Japan Plastics 4 (2), 16 (1970 ).
- (38).- W. Jasching. Kunststoffe 52, 458 ( 1962 ).
- (39).- L. D. Loan. Polymer Rep. 11, (1970)
- (40).- L. S. Troitskaya, B.B. Troitskii. Soviet. Plast. 7,50 (1967)
- (41).- A. H. Frye, R.W. Horst. J. Polymer Sci. 40, 419 ( 1959 ).
- (42).- A. H. Frye, R. W. Horst. J. Polymer Sci 45, 1 (1960 )
- (43).- W. J. Bengough, M. Onozuka. Polymer 6, 625 ( 1965 ).
- (44).- R. Nagatomi, Y. Saeke. Kogyo Kagaku Zasshi 65, 393 ( 1962 ).
- (45).- G.H. Fuchsman. SPE J. 15, 787 (1959 ).
- (46).- C. H. Fuchsman.in R.F. Gould ( Hrsg.), "Stabilization of Polymers and Stabilizer Processes" , Advances in Chemistry Series 85, S. 18, ( ACS Washington D. C. 1968 ).
- (47).- D. F. Anderson, D. A. Mckenzie. 7th IUPAC Microsymposium on Makromolecules " The mechanism of the Thermal Stabilization of polivinylchloride with Metal Carboxylates and Epoxy Plasticizers " ( Prague, September 1970 ).
- (48).- M. Onozuka. J. Polymer Sci. A 5, 2229 ( 1967 ).
- (49).- A. Y. Kulekova, Y. N. Silberman, N. M. Teplyakov. Vysokomol. soedin A 9 (9), 1884 ( 1967 ).
- (50).- W. G. Oakes and R. B. Richards, J. Chem. Soc. 2929 (1949 ).
- (51).- L. A. Wall, S.L. Madorsky, D.W. Brown, S. Straus, and R. Simha, J. Amer Chem. Soc., 76, 3430 ( 1954 ).

C A P I T U L O      I V

DEGRADACION FOTOXIDATIVA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO  
Y CLORURO DE POLIVINILO



#### 4. DEGRADACION FOTOXIDATIVA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO y CLORURO DE POLIVINILO.

##### 4.1 Efectos de la fotodegradación oxidativa.

El efecto de degradación producida por la luz solar en los materiales poliméricos se ha descrito como un conjunto complejo de reacciones químicas en las cuales participan principalmente la absorción de luz ultravioleta y el oxígeno presente. A este proceso se le ha denominado fotodegradación oxidativa ó fotoxidación.

Recientemente y con el apoyo de la fotoquímica orgánica <sup>52,53</sup> ), se han realizado muchos estudios encausados a la interpretación de los procesos fotodegradativos con el objeto de prevenirlos. En base a los conocimientos ahí obtenidos se han desarrollado nuevos sistemas de estabilización.

Los efectos de la fotodegradación varían de polímero a polímero, dependiendo de los mecanismos degradativos en cada uno de ellos. El factor ambiental de mayor importancia, es la luz solar. Asimismo de las longitudes de onda de que se compone el espectro de la luz solar, la radiación ultravioleta es la más dañina en el efecto fotoxidativo, porque inicia el proceso de degradación.

La exposición de los polímeros a la luz ultravioleta produce una variedad de efectos físicos y químicos. Sin embargo es difícil detectar la fotoxidación en su estado inicial. El casi imperceptible cambio químico ocurre en el polímero lentamente, acumulándose hasta producir efectos físicos visibles, tales como son: decoloración, superficie agrietada, pérdidas de propiedades mecánicas y eléctricas. Estos resultados visibles de la degradación fotoxidativa causan inquietud en los consumidores de materiales plásticos, quienes descartan polímeros que podrían utilizar sin problemas previa incorporación de un buen sistema de estabilización ( ver apéndice D y capítulo V ).

#### 4.1.1 Influencia de la fotoxidación en las propiedades mecánicas y ópticas del polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.

La evidencia visual de la degradación fotooxidativa varía con el tipo de polímero, por ejemplo: En el caso del poliestireno produce amarillamiento en el cloruro de polivinilo, primero se presenta el amarillamiento y después adquiere un tono rojizo, hasta llegar a una coloración café rojiza, en el caso del polietileno y polipropileno los cambios ópticos son mínimos, se inician con una ligera decoloración que se mantiene hasta la aparición de agrietamiento en la superficie. Algunas veces los productos de oxidación de estabilizadores u otros aditivos se ~~extraen~~ produciendo distorsión ó encogimiento. La superficie agrietada de los polímeros parcialmente degradados va acompañada de la decoloración fotoquímica. Esto conduce a una drástica reducción de tenacidad y resistencia a la tensión y por último a la falla mecánica. Muchos de estos cambios en sus propiedades físicas son utilizados para medir el avance de la fotodegradación ó para evaluar la efectividad del sistema de estabilización ( según se verá en el capítulo V y en el apéndice D ).

#### 4.1.2 Cambios químicos.

La fotoxidación muy frecuentemente conduce a la ruptura de la cadena ó entrecruzamiento de las macromoléculas poliméricas con formación concomitante de grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como cetonas, ácidos carboxílicos, peróxidos y alcoholes. Estos cambios se efectúan en los termoplásticos que nos ocupan y pueden ser detectados usando espectroscopía infrarroja. Como podemos observar, en la figura 4.1, la cual muestra los cambios en el espectro infrarrojo del polietileno durante el proceso de fotoxidación <sup>54)</sup>, producido por la exposición al intemperismo.

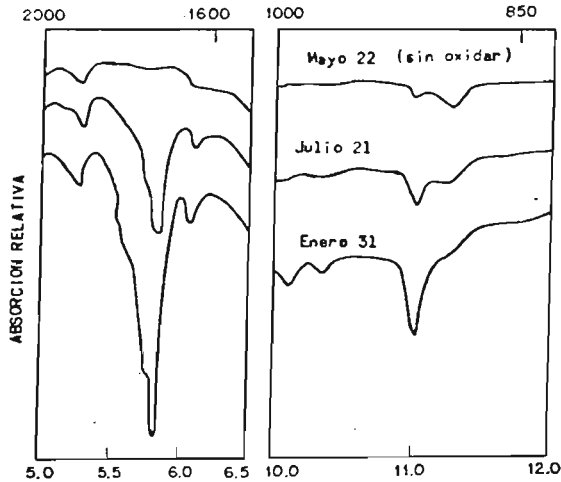


Fig. 4.1 Evolución de las bandas correspondientes a bandas carbonilo y vinilo en espectros de transmisión infrarroja del polietileno durante exposición al intemperismo <sup>54</sup>).

#### 4.1.3 Propiedades eléctricas

Las poliolefinas, así como el poliestireno y cloruro de polivinilo poseen buenas propiedades eléctricas <sup>54</sup>) y son ampliamente utilizados como aislantes. La fotooxidación provoca una acumulación de grupos polares los cuales pueden producir cambios drásticos en la constante dieléctrica y resistividad volumétrica hasta llegar a la falla en sus propiedades.

#### 4.2 Efecto fotoquímico de la radiación ultravioleta <sup>55</sup>).

Los rayos percibidos como luz por el ojo humano representan solamente una pequeña parte del espectro de longitudes de onda electromagnéticas emitidas por el sol ó por fuentes de luz artificial.

Los diversos tipos y su energía asociada están agrupados de acuerdo a su longitud de onda en la tabla 4.1.

Longitud de onda	(mW/cm <sup>2</sup> )	Longitud de onda	(mW/cm <sup>2</sup> )
290 - 315 mμ	0.013	1.0 - 1.1 μ	5.49
315 - 350 mμ	0.39	1.1 - 1.2 μ	2.28
350 - 400 mμ	1.57	1.2 - 1.3 μ	3.71
400 - 450 mμ	3.84	1.3 - 1.4 μ	0.70
450 - 500 mμ	5.72	1.4 - 1.5 μ	0.42
500 - 550 mμ	5.99	1.5 - 1.6 μ	2.08
550 - 600 mμ	5.87	1.6 - 1.7 μ	1.71
600 - 650 mμ	5.85	1.7 - 1.8 μ	0.71
650 - 700 mμ	5.59	1.8 - 1.9 μ	0.00
700 - 750 mμ	4.90	1.9 - 2.0 μ	0.12
750 - 800 mμ	4.23	2 - 3.0 μ	0.80
800 - 850 mμ	4.06	3 - 4.0 μ	0.00
850 - 900 mμ	3.40	4 - 5.0 μ	0.00
900 - 950 mμ	1.56	5 - 10.0 μ	0.00
950 - 1000 mμ	3.06	total	74.10

Tabla 4.1 Distribución de la energía de los rayos solares, clasificadas de acuerdo a la longitud de onda.

Solamente una pequeña parte de la energía electromagnética emitida por el sol alcanza la superficie de la tierra, rayos con una longitud de onda menor a los 290 nm, como los rayos X, son absorbidos en la parte más alta de la atmósfera y la mayor parte de la radiación ultravioleta con longitud de onda superior a 290 nm, se absorbe en la atmósfera de ozono, éste es el ozono constituye un filtro esencial para mantener la vida sobre la superficie de la tierra. Sin embargo la intensidad total está sujeta a un ámbito amplio de variaciones de acuerdo a las condiciones geográficas y atmosféricas. Se pueden detectar por ejemplo variaciones en la radiaciones ultravioletas con el cambio de dos factores, concentración de ozono y radiación solar. La composición total de la luz del sol es prácticamente constante.

Parece sorprendente que la radiación ultravioleta que alcanza la superficie terrestre represente solamente el 5 % del total de la energía solar irradiada y que su acción sea determinante en la fotodegradación, la actividad fotoquímica de la luz ultravioleta en los polímeros puede sin embargo ser explicada haciendo referencia a la teoría cuántica. La cantidad de energía procedente de una fuente de luz puede ser solamente un múltiplo de un cuanto mínimo ó fotón.

Un fotón es una partícula unitaria de luz, del mismo modo como un electrón es una partícula unitaria de una carga eléctrica.

La energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación.

$$E = h \cdot v = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

donde      E = energía del fotón  
               h = constante de Planck  
               c = velocidad de la luz  
                $\lambda$  = longitud de onda  
               v = frecuencia de la radiación

Es decir, a menor longitud de onda, mayor energía. La energía total de un rayo de luz es el producto del número de fotones y sus energías individuales.

En la tabla 4-2 columna 4, la energía del fotón está dada en electrón-volt ( eV ). La columna 3 representa la energía de 1 mol fotón ( 1 Einstein ).

1	2	3	4
Longitud de onda (m $\mu$ )	Ámbito espectral	Energía de 1 Einstein (kcal)	energía (eV)
100,000	Alto infrarrojo	0.286	0.01
10,000	Infrarrojo	2.86	0.12
1,000	Bajo infrarrojo	28.6	1.24
800	Límite del espectro	35.7	1.55
700	Rojo visible	40.9	1.77
600	Amarillo	47.6	2.07
500	Azul	56.9	2.48
400	Límite del espectro visible	71.5	3.10
300	Ultravioleta	95.3	4.14
200		143.00	6.20
100		286.00	12.4
1	Rayos X	$2.86 \times 10^4$	1,240
0.1		$2.86 \times 10^5$	12,400
0.01		$2.86 \times 10^6$	124,000
0.001	Rayos Gamma	$2.86 \times 10^7$	$1.24 \times 10^4$

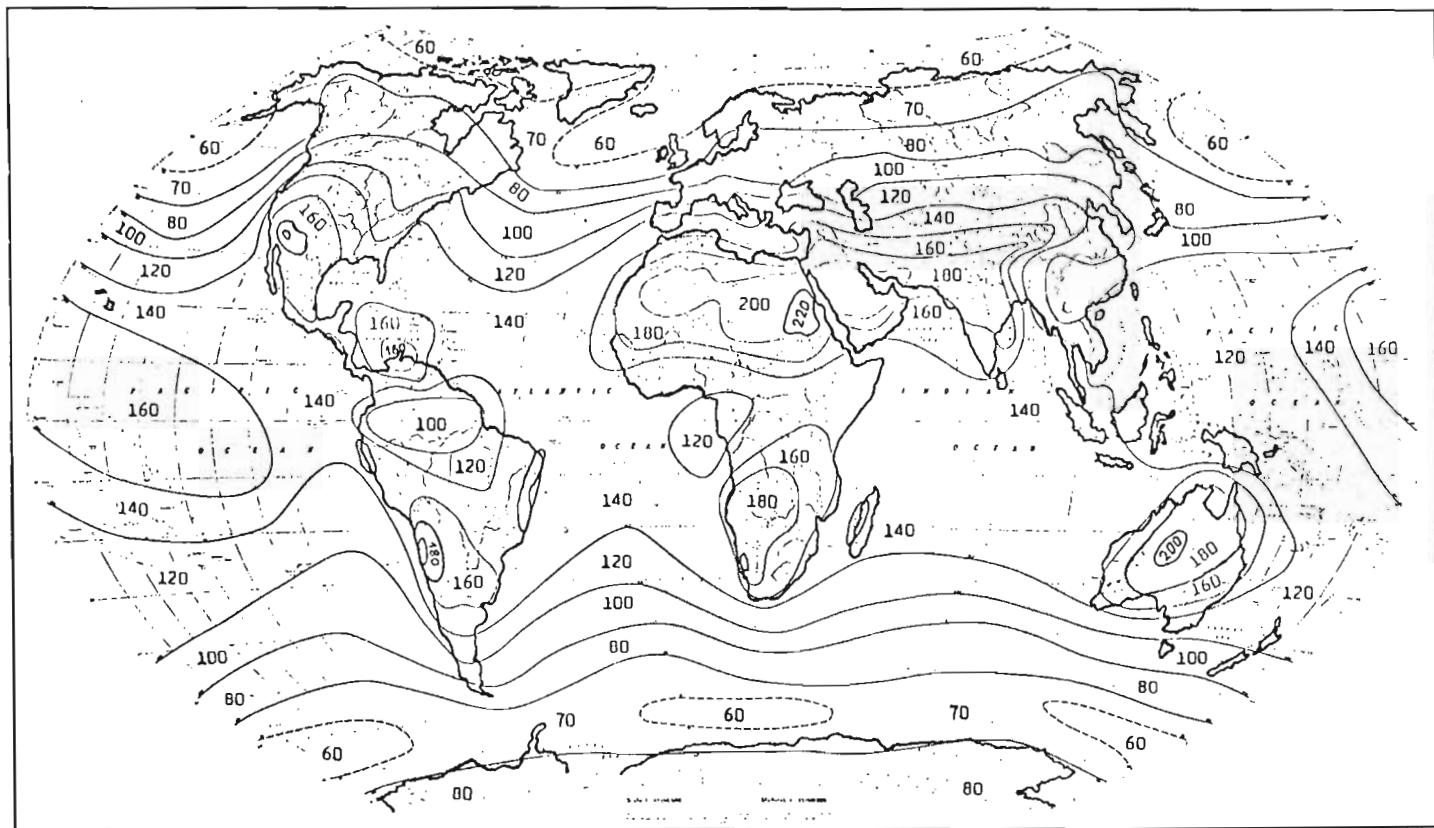
Tabla 4-2 Longitudes de onda y sus energías asociadas.

De cualquier forma, la energía total de un rayo de luz solamente puede presentar actividades fotoquímicas si la energía de los fotones individuales es lo suficientemente alta para cambiar los estados de unión de las moléculas irradiadas.

En la figura 4-2, se muestran algunas curvas de distribución de la radiación, expresadas en cal/cm<sup>2</sup>/día, en los diferentes meses del año en diversas localidades.

La tabla 4-3 proporciona ejemplos de las energías de unión de moléculas orgánicas y las longitudes de onda que podrían ser teóricamente suficientes para romper estas ligaduras. Se observa que los rayos ultravioleta tienen suficiente energía potencial para romper todas las moléculas orgánicas, sin embargo, la mayor parte que corresponde al visible de la luz del sol, causa solamente ligera disociación.

Figura 4-2 Curvas de distribución de la radiación, expresadas en  $\text{Kcal/cm}^2/\text{año}$ , en las diversas zonas del globo<sup>78)</sup>.



Molécula	Productos de disociación	Energía de unión (kcal/Mol)	Longitud de onda máxima para llevar a cabo la disociación (m $\mu$ )
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> .. ..	( $\rightarrow$ 2 CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> ) .. ..	84.2	340
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub> .. ..	( $\rightarrow$ CH <sub>2</sub> =CH <sup>*</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> ) .. ..	109	264
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> .. ..	( $\rightarrow$ CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> <sup>*</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> ) .. ..	61.5	465
Ph-CH <sub>3</sub> .. ..	( $\rightarrow$ Ph <sup>*</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> ) .. ..	88.6	323
PhCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> .. ..	( $\rightarrow$ PhCH <sub>2</sub> <sup>*</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> ) .. ..	63	454
CH <sub>2</sub> CO-CH <sub>3</sub> .. ..	( $\rightarrow$ CH <sub>2</sub> CO <sup>*</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> ) .. ..	72	397
Ph <sub>3</sub> C-CPh <sub>3</sub> .. ..	( $\rightarrow$ 2 Ph <sub>3</sub> C <sup>*</sup> ) .. ..	11.3	2530
H-H .. ..	( $\rightarrow$ 2 H <sup>*</sup> ) .. ..	104.2	274
H-Cl .. ..	( $\rightarrow$ H <sup>*</sup> +Cl <sup>*</sup> ) .. ..	103.2	277
H-I .. ..	( $\rightarrow$ H <sup>*</sup> +I <sup>*</sup> ) .. ..	71.4	400
CH <sub>3</sub> -H .. ..	( $\rightarrow$ CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> +H <sup>*</sup> ) .. ..	102	280
CH <sub>3</sub> O-H .. ..	( $\rightarrow$ CH <sub>3</sub> O <sup>*</sup> +H <sup>*</sup> ) .. ..	100	286
Me <sub>3</sub> C-H .. ..	( $\rightarrow$ Me <sub>3</sub> C <sup>*</sup> +H <sup>*</sup> ) .. ..	90	318
Ph-H .. ..	( $\rightarrow$ Ph <sup>*</sup> +H <sup>*</sup> ) .. ..	102	280
PhCH <sub>2</sub> -H .. ..	( $\rightarrow$ PhCH <sub>2</sub> <sup>*</sup> +H <sup>*</sup> ) .. ..	77.5	369
Cl-Cl .. ..	( $\rightarrow$ 2 Cl <sup>*</sup> ) .. ..	58.0	495
CH <sub>3</sub> -Cl .. ..	( $\rightarrow$ CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> +Cl <sup>*</sup> ) .. ..	80.6	355
Ph-Cl .. ..	( $\rightarrow$ Ph <sup>*</sup> +Cl <sup>*</sup> ) .. ..	85.6	334
PhCH <sub>2</sub> -Cl .. ..	( $\rightarrow$ PhCH <sub>2</sub> <sup>*</sup> +Cl <sup>*</sup> ) .. ..	68	420

Tabla 4-3 Energía de disociación de compuestos orgánicos.

Solamente la parte de la radiación que es absorbida por el material polimérico puede ser químicamente activa. En la mayoría de los casos cuando una molécula polimérica absorbe un cuanto de luz, es activada a un estado electrónico excitado después del cual pueden ocurrir una variedad de procesos. La reacción química puede ser de un modo de disipar la energía electrónica absorbida. Algunas reacciones químicas incluyen la formación de radicales libres, fotoionización, ciclización, rearrreglos intermoleculares y fragmentación.

Sin embargo agregados a los procesos fotoquímicos, hay un número de procesos fotofísicos que no conducen a una reacción química, sino que alternan formas de disipación de la energía absorbida como podrían ser, movimientos interatómicos de rotación y vibración de las moléculas y posiblemente una emisión secundaria como sería la fluorescencia y fosforescencia.



#### 4.2.1 Proceso fotoquímico.

Los datos presentados en la tabla 4-3 indican que la energía - contenida en un cuanto de luz ultravioleta de la luz solar es más que suficiente para romper las uniones químicas de la macro moléculas que constituyen los polímeros más comunes. La pregunta obligada sería : ¿ La degradación de los polímeros no ocurre a una velocidad catastrófica bajo la luz solar ?. Las principales razones son:

- a) La escasa velocidad de absorción de la radiación solar por el polímero.
- b) El campo del cuanto ó número de moléculas reaccionantes por fotón de luz absorbida es relativamente bajo, como se mencionó anteriormente, los procesos fotofísicos eliminan la mayoría de la energía de excitación. Pero sin embargo cuando ocurre una reacción conjuntando una serie de eventos - puede culminar con la falla del polímero.

#### 4.3 Promotores de la degradación fotooxidativa.

Una variedad de agentes accidentales ó espontáneas pueden ser incorporados al polímero durante su procesamiento, incluido en este grupo residuos de catalizadores ó trazas de hidroperóxidos y grupos carbonilos, la absorción de luz por estas sustancias pueden iniciar la fotooxidación. La fotoquímica de los aditivos que son introducidos intencionalmente también pueden ser consideradas como posible fuente de iniciación.

[ Una vez que la fotooxidación del polímero se ha iniciado, una serie de procesos fotoquímicos pueden reemplazar los procesos de inicio originales, donde los productos de oxidación como los hidroperóxidos cetonas, ácidos carboxílicos y aldehídos pueden absorber luz ultravioleta para continuar la degradación. ]

#### 4.3.1 Inicio por residuos catalíticos.

Es bien conocido que los iones de metales de transición actúan como activadores en la fotoxidación del poliolefinas <sup>56</sup>). También es reconocido que las poliolefinas son obtenidas por polimerización con catalizador Ziegler-Natta que contiene residuos de metales de transición. Kujirai, Hashiya, Shibuya y Nishio <sup>57</sup>) encontraron recientemente que la fotodegradación oxidativa del polipropileno por radiación ultravioleta depende de la concentración de oxígeno y del residuo del catalizador. Ellos concluyeron que la fotodegradación oxidativa es activada por residuos catalíticos.

La fotoquímica de los iones metálicos de transición <sup>58</sup>) no será discutida en este trabajo, pero es importante mencionar que los procesos de iniciación probablemente involucran la producción de iones vía estados excitados de oxido-reducción.

#### 4.3.2 Iniciación por grupos hidroperóxidos y carbonilos.

Es muy probable que grupos hidroperóxidos ó carbonilos se encuentren en polímeros no expuestos a radiación en adición a las impurezas metálicas que puedan estar presentes. Este grupos pueden ser formados por oxidación térmica ( según se vió en el capítulo II ) durante la polimerización ó procesamiento, también los grupos carbonilos pueden resultar de la copolimerización con monóxido de carbono <sup>59</sup>) ó por reacciones con ozono durante la exposición a intemperie. Por ejemplo en la figura 4-4 se presentan los datos de degradación de película de polietileno iniciada con ozono en la superficie del polímero, se observa que la degradación fué mayor en la película de menor espesor <sup>54</sup>).

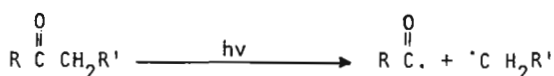
Los grupos hidroperóxidos y carbonilos también se forman durante los procesos de fotodegradación oxidativa ( según capítulo II sección 2 ) y por lo tanto puede iniciar reacciones posteriores.

La absorción máxima de los hidroperóxidos de alquilo son alrededor de los 210 nm y el tallo de esta banda se extiende cerca de los 300 nm; esto es puede ocurrir la absorción de radiación solar. La reacción fotoquímica involucra cercano a esta absorción rupturas de uniones <sup>60)</sup>, de O-O.

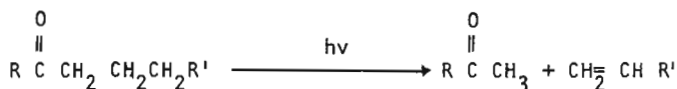


Medidas del campo cuántico <sup>60)</sup>, indican una eficiencia cercana a la unidad. La fragmentación producida en la reacción indicada arriba puede ir bajo los mismos tipos generales de reacciones - vistas en el capítulo II correspondiente a la degradación termoxidativa, siendo estos procesos considerados como una importante contribución a la fotodegradación del polipropileno.

La fotoquímica conocida de las cetonas alifáticas <sup>52,61)</sup>, sugiere que la ruta principal que avale la ruptura de la cadena es la reacción Norrish tipo I.



y la reacción Norrish tipo II



La producción de cuantos de estas reacciones se han medido para una variedad de cetonas alifáticas <sup>62,63)</sup> y ambos procesos son posibles, el tipo I parece menos probable en la ruptura, que el proceso tipo II.

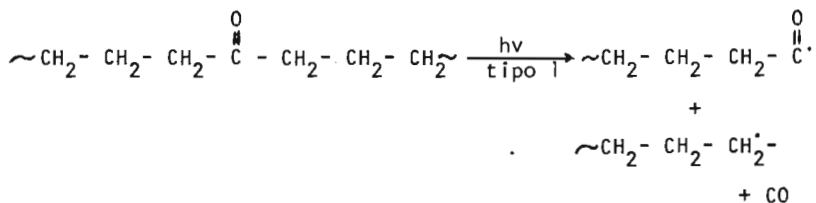
Rice y Teller <sup>64</sup>), Noyes y Davis <sup>65</sup>), consideraron alternativas de mecanismos en la ruptura de cetonas por el mecanismo Norrish tipo II, pero la evidencia favorece fuertemente la existencia de un birradical intermedio que rápidamente se fragmenta ó retorna a la cetona inicial <sup>66</sup>). La naturaleza de los estados excitados que participan en la ruptura tipo Norrish II, se han sujeto a considerables controversias que no analizaremos.

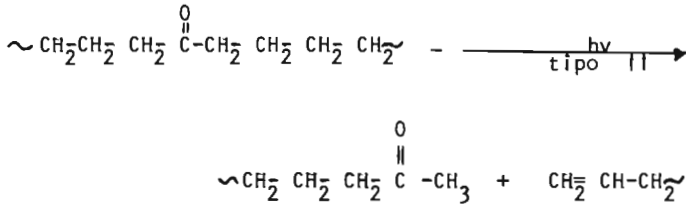
#### 4.4 Mecanismos de fotodegradación en polietileno, polipropileno, poliéstero y cloruro de polivinilo.

##### 4.4.1 Polietileno.

La rápida desintegración del polietileno producida por la luz solar fue una sorpresa para los primeros investigadores, tomando en consideración la muy baja absorción de las parafinas en el ámbito cercano al ultravioleta <sup>67</sup>), motivo por el cual podría esperarse buena resistencia del polietileno en el medio ambiente. Sin embargo las muestras de este material transformadas a piezas comerciales presentaban absorción del espectro ultravioleta, Pross y Black <sup>68</sup>) sugirieron que esta absorción era causada por trazas de grupos carbonilos formados por oxidación durante la preparación y procesamiento del polímero ( ver secciones 4.3, 4.3.1 y 4.3.2 ). Burgess <sup>59,69</sup>) elaboró esta hipótesis en la que propuso que las reacciones de fotofragmentación del tipo Norrish I y II se llevaba a cabo en estos compuestos carbonilos.

Así podemos observar los productos obtenidos en la fotodegradación oxidativa del polietileno.





Burgess midió la formación de grupos carbonilos, hidróxilos y vinilos, que se producen durante la fotodegradación oxidativa del polietileno en luz de longitud de onda de 313 nm. Los resultados mostrados en la fig. 4-3, sugieren que la degradación se convierte en autocatalítica en tiempos prolongados de exposición. Es interesante señalar que la formación de hidroxilos no se obtiene en cantidades apreciables hasta que comienza el estado autocatalítico.

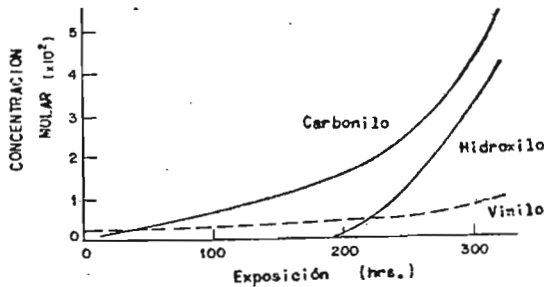


Figura 4-3 Productos obtenidos de la fotooxidación del polietileno<sup>59</sup>).

Como soporte a la conclusión de que los grupos carbonilos son la causa principal de la fotooxidación, Burgess determinó la eficiencia del cuanto de la formación carbonilo en 3 regiones de longitud de onda (ver tabla 4-4).

Longitud de onda ( nm )	Eficiencia del cuanto en la formación del carbonilo.
254	0.04
250-350	0.11
350-450	0

Tabla 4-4 Fotodegradación del polietileno.

Los resultados demuestran que la eficiencia más grande se encuentra cerca del ámbito correspondiente al ultravioleta ( 250-350 nm), la cual pertenece a la banda de absorción del carbonilo <sup>70</sup>). El espectro de activación obtenido por Hirt, Searle y Schmitt <sup>71</sup>). muestra un pico a 300 nm en la fotooxidación del polietileno. Winslow y Trozzolo <sup>54</sup>) encontraron que longitud de onda mayores a 340 nm no influían en la degradación y que la velocidad de degradación en películas de polietileno se incrementaba con aumentos de temperatura, concentración de ozono, relación superficie-volumen y arreglo molecular.

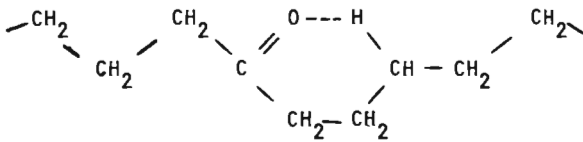
La fotooxidación del polietileno puede ser explicada basándose en los siguientes conceptos:

- a) El conocimiento de la fotoquímica del sistema ó sistema de arreglo del polietileno.
- b) Se conocen los productos de fotodegradación oxidativa del polietileno.
- c) La formación de las moléculas del oxígeno electrónicamente

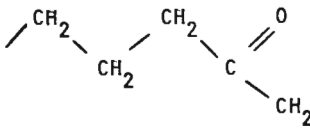
excitadas en los procesos fotodegradativos.

El mecanismo propuesto tiene cuatro pasos:

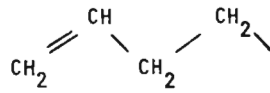
- I ) Absorción de luz por grupos carbonilos.
- II ) Rupturas moleculares tipo Norrish II que involucran estados excitados ( $n-\pi^*$ ) de grupos carbonilos.
- III ) Formación de moléculas de oxígeno primario por desactivación del estado triple ( $n-\pi^*$ ) de los grupos carbonilos.
- IV ) Reacción de moléculas de oxígeno primario con grupos vinílicos formados en la reacción de ruptura tipo Norrish II y mostrados a continuación:



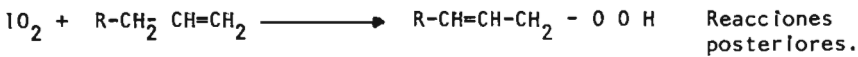
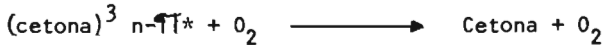
Ruptura tipo Norrish II  
de estados excitados  
 $n-\pi^*$



Cetona



Olefina



Sin embargo existen aún muchas incógnitas acerca del mecanismo de fotodegradación oxidativa en polietileno, por ejemplo: si el grupo carbonilo actúa como fotoactivador en la degradación, se podría esperar que la velocidad de reacción se incrementara con aumentos de concentración de grupos carbonilos en el polímero, sin embargo se ha encontrado que en sistemas modelo <sup>54</sup>) conteniendo concentraciones conocidas de cetonas alifáticas de cadena larga, la velocidad de degradación es independiente de la concentración de cetonas. Es posible que la degradación empiece en la superficie y gradualmente se propague hacia el otro extremo recorriendo el volumen del polímero, en cuyo caso, una gran proporción de grupos carbonilos internos no ejercen su acción de iniciadores (ver figura 4-4).

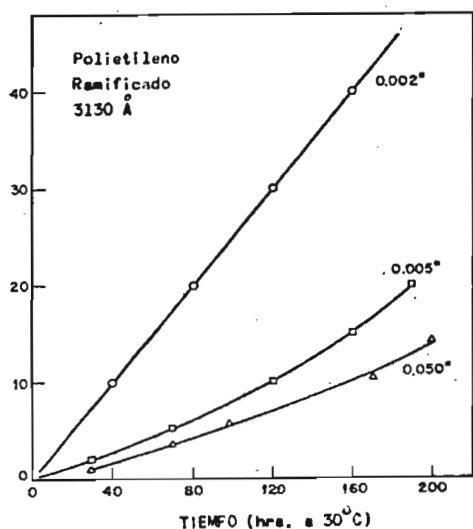


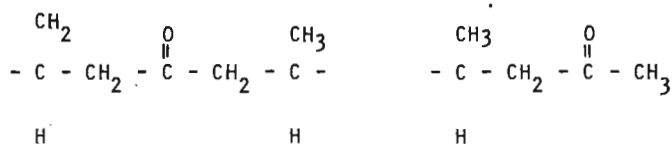
Figura 4-4 Efecto de la velocidad de fotooxidación del polietileno ramificado sobre el espesor de película de los especímenes de prueba expuestos bajo una lámpara RPR 3000-Å a 30°C.



## 4.4.2 Polipropileno.

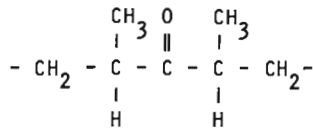
A pesar que el polipropileno es más susceptible a la degradación fotooxidativa que el polietileno, es sin embargo muy utilizado comercialmente en la fabricación de películas, fibras, láminas, etc. Su baja estabilidad fotooxidativa se atribuye generalmente a la presencia de un hidrógeno lábil sobre el carbono terciario en cada unidad repetitiva que forma su macromolécula (según se vió en la sección 2.1.2 del capítulo II).

Como en el caso del polietileno, el polipropileno debería ser inerte al paso de la luz solar por no absorber radiación ultravioleta de longitud de onda mayor a los 200 nm. Sin embargo el procesamiento del polipropileno involucra temperaturas a las cuales se presenta la oxidación térmica del polímero, produciendo hidroperóxidos como productos iniciales (ver sección 2.2.1 del capítulo II). Se forman asimismo una gran cantidad de grupos carbonilos por procesos secundarios y tanto los hidroperóxidos como los carbonilos actúan como iniciadores en la fotooxidación Carlssen y Wiles<sup>72)</sup> prepararon películas de polipropileno fundidas y oxidadas con el objeto de identificar las "impurezas" que podrían formarse durante la producción de fibras de polipropileno e identificaron tres tipos de cetonas:

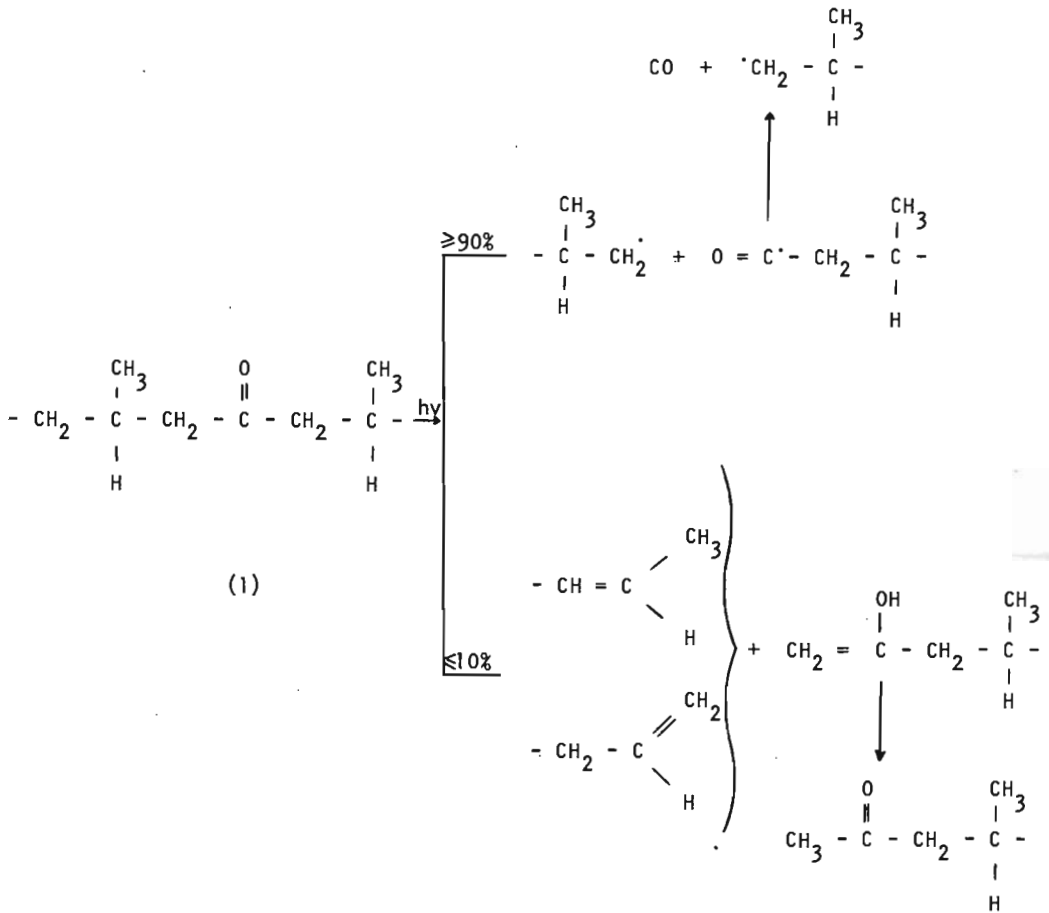


(1)

(2)



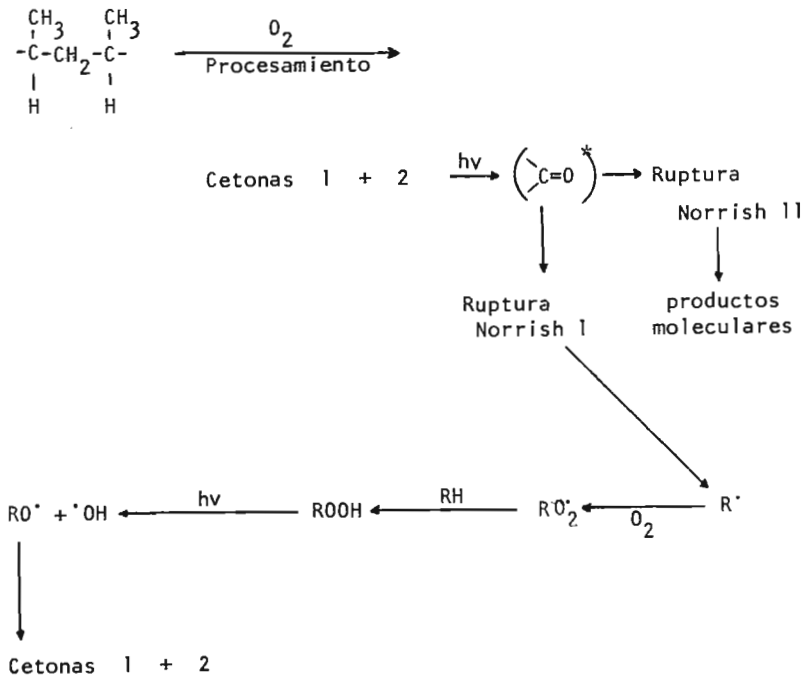
(3)





El tipo de ruptura Norrish II de la cetona (1), debería producir la ruptura de la cadena, insaturación y una cetona del tipo (2).

Carlsson y Wiles <sup>73)</sup> encontraron una eficiencia de cuanto (1) - en fotólisis de hidróxidos de polipropileno, lo que les permitió sugerir que la fotólisis de los hidróxidos terciarios es un camino clave en la aceleración de las reacciones de degradación y posiblemente en la iniciación de la fotooxidación del polipropileno, cuyo mecanismo se resume a continuación:



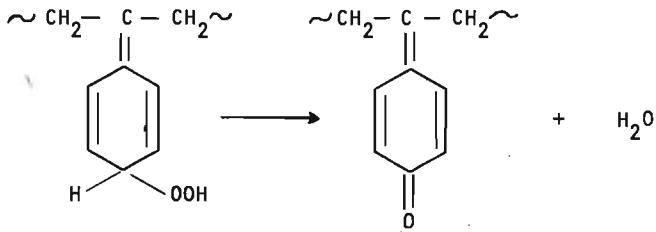
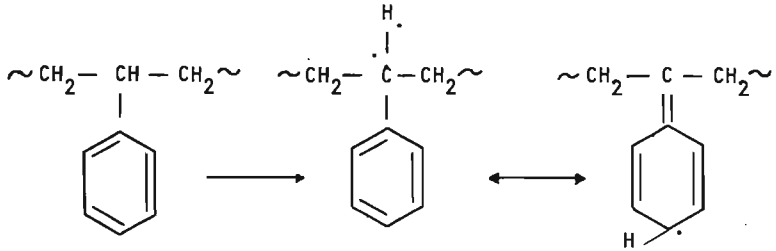
Winslow y Matreyek comparando la fotooxidación del polipropileno con el polietileno ramificado, encontraron evidencia de autocatalisis, ligeramente mayor en el caso del polipropileno esto implica que las reacciones degradativas en cadenas ramificadas en la reacción anteriormente vista sean relativamente cortas.

#### 4.4.3 Poliestireno.

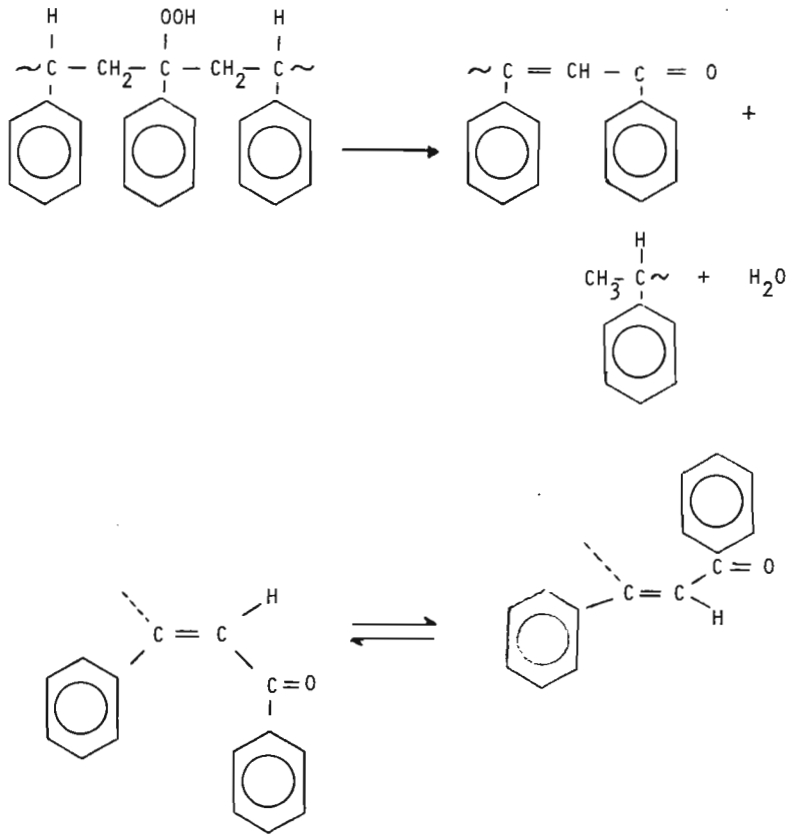
La fotooxidación del poliestireno produce amarillamiento y pérdida de propiedades mecánicas. La radiación más efectiva en producir degradación en este termoplástico es la correspondiente a 318 nm. La reacción se acelera en presencia de trazas de monómero y compuestos sulfurosos. Junto con la aparición de amarillamiento se observa una fluorescencia amarilla y verdosa y el espectro infrarrojo muestra bandas hidroxílicas y carbonílicas. Los productos volátiles de la fotooxidación son: agua y dióxido de carbono.

El amarillamiento que se presenta en el poliestireno esta confinado a la superficie iluminada. En la capa amarillenta se efectúa absorción de luz ultravioleta y esto puede proteger el resto del polímero.

Tyron y Wall <sup>74)</sup> con medidas de absorbancia a 340 nm detectaron la oxidación del poliestireno y encontraron que la velocidad de degradación se redujo a la mitad con deuterio en la posición  $\alpha$ , pero no se vió afectada con deuterio en la posición  $\beta$ . Por lo tanto concluyeron que el paso que controla la velocidad de degradación es la abstracción del hidrógeno de la posición  $\alpha$ . Se ha sugerido que el color del poliestireno oxidado es debido a los quinometanos producidos por la reacción del radical poliestirol a través de una forma resonante a otra, tal como se presenta a continuación:

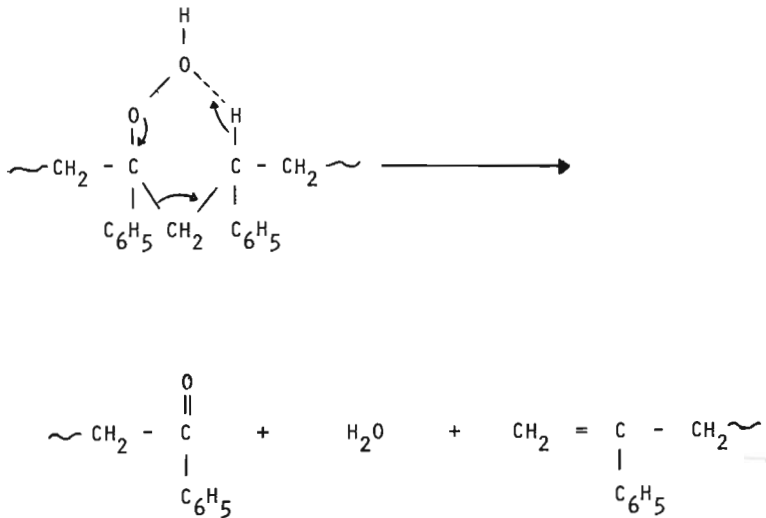


Tyron y Wall <sup>75</sup>), sugirieron un mecanismo alternativo como explicación a los cambios en espectro visible y ultravioleta del poliestireno fotooxidado, así como para ciertos efectos post-irradiación.



La reacción de post-irradiación parece incluir dos reacciones de primer orden que se llevan a cabo a diferentes velocidades. La reacción rápida es probablemente la descomposición de hidropéroxidos, que se conoce están presentes por su habilidad de iniciar polimerización de metilmetacrilato. Ellos sugirieron que la reacción lenta es la isomerización cis-trans de un bencen acetofenona formada por la descomposición de hidropéroxidos. Sin embargo Graisse y Weir<sup>76)</sup>, encontraron que la

coloración amarillenta desarrollada en el poliestireno bajo una irradiación de 254 nm se presentaba de igual manera en presencia o ausencia de oxígeno, es decir, que la coloración no es resultado de la oxidación. Ellos sugirieron que el color es producido por insaturaciones conjugadas carbono-carbono en la cadena del poliestireno, pero la movilidad de las moléculas dentro de la estructura polimérica previene la formación de secuencias coplanares de dobles ligaduras y concomitantes de banda de absorción más amplia. También propusieron que la descomposición de los hidroperóxidos ocurre a través de un estado de transferencia de seis miembros como sigue:



Si la reacción presentada arriba es válida, entonces la oxidación subsecuente se puede concebir a través del oxígeno excitado primario como intermediario. Se sabe que los estados triples de la cetona arilica son activados por el oxígeno, resultando de la formación de una molécula de oxígeno primario y la olefina producida podrá ser reactiva del ataque del oxígeno primario.



#### 4.4.4 Cloruro de polivinilo.

Desde hace unos años a la fecha se sabe que el cloruro de polivinilo se deteriora con relativa rapidez cuando es expuesto al intemperismo. La fotodegradación y envejecimiento del PVC, produce pérdidas en sus propiedades mecánicas, desprendimiento de ácido clorhídrico y va adquiriendo una coloración que va del amarillo al café.

Los efectos de degradación fotoquímica son similares a los tratados en el capítulo III correspondiente a la oxidación térmica pero los procesos oxidativos y de entrecruzamiento de moléculas juegan un papel importante.

Se reportan como la causa principal de la coloración, las radiaciones solares con una longitud de onda de 300 a 320 nm. El mecanismo de la fotodegradación involucra radicales en la cadena. La naturaleza del paso inicial no se conoce con certeza, sin embargo Kenyon<sup>77</sup>), encontró que los simples cloruros de alquilo son estables a longitudes de onda de 220 a 230 nm, pero se descomponen en presencia de grupos carbonilos, los cuales absorben en longitudes más altas ( 280-300 nm) y podrían actuar como centros activos. Las estructuras insaturadas formadas durante el tratamiento térmico actúan también como grupos activos. La fotodegradación en el cloruro de polivinilo esta generalmente asociada con el ataque oxidativo y es similar a la oxidación térmica ( según se vió en el capítulo II ).

El cloruro de polivinilo es más susceptible a la degradación térmica después de ser expuesto a la luz ( sección 2.2.2 del capítulo II ). Esto nos conduce a creer que la fotooxidación produce un aumento en grupos térmicamente lábiles en el polímero.

La oxidación de insaturaciones es un factor importante en la reacción detectada por la coloración blanquecina (bleaching), que adquieren los especímenes debido al oxígeno.

Los mecanismos de la fotodegradación oxidativa involucra dos procesos: Dehidrocloración, la cual se lleva a cabo por un proceso de radicales libres y la oxidación resultante en hidroperóxidos y grupos carbonilos. Ambos procesos pueden producir un efecto autocatalítico, este fenómeno es por consecuencia antagónico. Esto es, las dobles ligaduras que activan los átomos de cloro adyacentes, son eliminadas por oxidación, pero la fotólisis de los productos de oxidación pueden producir intermedios que son iniciadores de la dehidrocloración.

#### 4.5 Métodos generales de estabilización.

En la práctica los polímeros se protegen contra la oxidación adicionando estabilizadores. Estos aditivos son de tres tipos generales:

- 1) Protectores contra la acción de la luz ultravioleta
- 2) Absorbedores de luz ultravioleta.
- 3) Compuestos extintores de energía ( quenchers ).

##### 4.5.1 Protectores contra la acción de la luz ultravioleta.

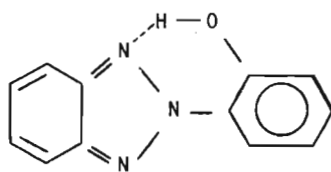
Por definición un protector de luz, es un material que se interpone como un escudo entre el polímero y la fuente de radiación. Un ejemplo típico es el polietileno recubierto con polvo de aluminio. Los pigmentos dispersos en una matriz polimérica se consideran también protectores de luz, aún cuando en algunos casos puedan funcionar como absorbedores de radiación UV. Otro ejemplo sería el caso de las pinturas que funcionan limitando la penetración de la radiación dentro del volumen del plástico. En teoría al menos, cualquier polímero que tenga buena capacidad de

absorción de radiación dañina, puede utilizarse como recubrimiento para proteger un polímero más vulnerable. Es obvio que el recubrimiento debe ser lo suficientemente grueso para que la radiación no alcance la base polimérica. Sin embargo su uso es limitado, ya que este tipo de polímeros son relativamente caros en comparación al polímero que protege que puede ser menos caro y estable.

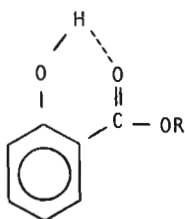
Hay otro tipo de recubrimientos protectores que consisten de un absorbedor de radiación UV altamente eficiente, disperso en un polímero capaz de retenerlo en un alta concentración. El polímero en estas condiciones no necesita tener estabilidad inherente a la radiación UV. Su papel principal es el de retener una concentración adecuada de absorbedor UV, evitándole pérdidas por evaporación, lixiviación o migración del estabilizador dentro de la base del polímero que protege. Comparando este sistema con una pintura, el polímero funciona como vehículo y el absorbedor UV funciona como el pigmento.

#### 4.5.2 Absorbedores de luz ultravioleta.

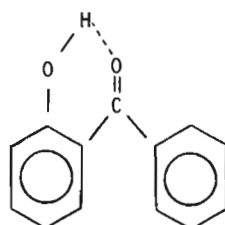
Los absorbedores de luz ultravioleta desactivan los estados excitados por conversión interna. Estos aditivos tienen altos niveles de absorción de las longitudes de onda críticas para cada uno de los polímeros que estamos tratando, ya que convierten la energía electrónica en energía vibracional. Este mecanismo se ha considerado como el mejor en la fotoestabilización de los polímeros analizados. De los absorbedores de luz ultravioleta más comunes y efectivos tenemos los benzotriazoles, benzofenonas y salicilatos. Donde su coeficiente de absorción es mucho más alto que el de los polímeros donde se aplican (normalmente en concentraciones bajas 0.1 - 0.5 %). A continuación presentamos las estructuras típicas de los tres tipos de aditivos antes mencionados:



o-hidroxibenzotriazol



salicilato



o-hidroxibenzofenona

Todos estos compuestos tienen un caracter estructural semejante, la unión intramolecular de hidrógeno es representativa en cada uno de ellos y se acepta generalmente que la presencia de esta agrupación estructural es responsable de la eficiente desactivación que los absorbedores ejercen en los estados electrónicamente excitados en los polímeros que estabilizan.

#### 4.5.3 Extintores de energía ( quenchers ).

Los extintores de energía en contraste con los absorbedores de la luz ultravioleta no necesitan tener altos niveles de absorción en las longitudes de onda críticas. En ausencia de un -

"quencher" la molécula polimérica excitada, eliminará este exceso de energía, llevando a cabo reacciones que conducirán necesariamente a la degradación del polímero y en combinación con el oxígeno a la serie de reacciones de oxidación, vistas en el capítulo II. Los extintores ( quenchers), sin embargo tienen la capacidad de tomar la energía de la molécula excitada, antes de que se lleve a cabo la reacción química, entre el grupo activado y el sustrato. Pero el solo hecho de que un compuesto elimine la energía del fotoactivador, no significa que este agente sea un compuesto protector contra la luz UV. Unicamente si el "quencher" puede disipar inofensivamente la energía que ha adquirido, sin causar ó catalizar la degradación puede considerarse como un estabilizador contra la luz.

#### 4.5.4 Combinación de fotoestabilizadores y antioxidantes.

Como ya hemos visto con anterioridad, la fotooxidación y la oxidación térmica se lleva a cabo en forma simultánea cuando los termoplásticos son expuestos al intemperismo. Se logra una protección más efectiva con combinaciones de fotoestabilizadores y antioxidantes. El efecto combinado de estos dos aditivos mejora notablemente la efectividad, que si se aplicaran individualmente, este fenómeno se denomina sinérgismo ( ver resultados experimentales en el capítulo V y apéndice D ).

#### 4.6 Factores que influyen en la elección de un estabilizador contra la fotooxidación.

Los requerimientos básicos para los estabilizadores contra radiación UV que operan como absorbedores son los siguientes:

- a) La habilidad de absorber la radiación UV y disipar la energía de tal manera que no produzca degradación.

- b) Estabilidad misma del compuesto químico estabilizador en contra de la radiación ultravioleta.
- c) Baja absorción en el visible, cuando no se desea que el sustrato posea coloración.

Además de los puntos indicados arriba también se toma en cuenta el tipo de polímero, el uso final práctico, compatibilidad con el polímero y sus co-estabilizadores.

Por último para seleccionar un sistema de estabilización se debe analizar el ámbito de longitud de onda de máxima sensibilidad del polímero ya que existen absorbedores que protegen en intervalos específicos (ver tabla 4-5 ).

POLIMERO	LONGITUD DE ONDA DE MAXIMA SENSIBILIDAD ( nm )
Poliétileno	300
Polipropileno	370
Poliestireno	318
Cloruro de polivinilo	320

Tabla 4-5 Longitudes de onda de máxima sensibilidad de los termoplásticos analizados.

En el capítulo V presentamos los resultados experimentales obtenidos con los diferentes sistemas de estabilización en los polímeros que estamos tratando. Asimismo en el apéndice D, se recopilan resultados experimentales que se encuentran en la información externa, relativos a los diversos absorbedores, "quenchers" y protectores en contra de la luz ultravioleta que en forma combinada con los antioxidantes se aplican en los termoplásticos.

- (52). - W.A. Noyes, Jr., G.S. Hammond, and J.N. Pitts, Jr., Eds., Advances in Photochemistry, Interscience, New York, Vols. 1-7 1963-1969.
- (53) R.B. Fox and R.F. Cozzrns, Macromolecules, 2,181 (1969), - and references thersin.
- (54) F.H. Winslow, W. Matreyek, and A.M. Trozzolo, Acs Polm. - Preprints, 10 (2) 1271 (1969 ).
- (55) H. Gysling and H. J. Heller J.R. Geigy, S. A., Basle, Switzer land. Kunststoffe, vol. 51, January 1961.
- (56) F.H. Winslow and W. L. Hawkins, in Appl. Polym. Symp., No. 4, Mr.R. Kamal, Ed., Interscience, New York, 1967, p.29.
- (57) C.Kujirai, S. Hashiya, K. Shibuya and K. Nishio, Chem. High Polymers ( Tokyo ) 25, 193 ( 1968 ).
- (58) N.Uri, Advan. Chem. Ser., 36, 102 (1962 )
- (59) A.R. Burgess, Natl. Bur. Std. (U.S.), Circ. 525, 149 (1953 ).
- (60) R.G.W. Norrish and M.H. Searby, Proc.Roy.Soc. ( London ), A237, 464 ( 1956).
- (61) A.A. Lam and N.J. Turro, Energy Transfer and Organic Photo - chemistry. Interscience, New York, 1969.
- (62) G.H. Hartley and J. E. Guillet, Macromolecules, 1,165, 413 (1968 ).
- (63) P.J. Wagner and G.S. Hammond, Advan. Photochem. 5,21 (1967 ).
- (64) F.O. Rice and E. Teller, J. Chem. Phys., 6,489 (1938 )
- (65) W.Davis, Jr., and W.A. Noyes, Jr. J. Amer, Chem.Sec. 69, 2153 (1947 )

- (66) N.C. Yang, S.P. Elliot, and B. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 7551 (1969).
- (67) F.A. Hessel, *Mater. Grasses* 16, 7010 (1924 ): *Chem. Abstr.*, 19, 888 (1925 ).
- (68) A.W. Pross and R.M. Blak, *J. Sec. Chem. Ind. (London )* , 69, 113 (1950)
- (69) A.R. Burgess, *Che. Ind. ( London )*, 78, (1952).
- (70) H.H. Jaffe and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1962.
- (71) R.C. Hirt, N. Z. Searle, and R.G. Schmitt, *SPE trans.*, 1, 21 (1961).
- (72) D. J. Carlsson and D. M. Wiles, *Macromolecules*, 2,587 (1969 ).
- (73) Ref. 72, p. 597 (1969 ).
- (74) M. Tryon and L.A Wall, in W. O. Lundberg, Ed., *Autoxidation and Antioxidantes*, Vol. II, Interscience, New York 1961, p. 919.
- (75) L.A. Wall, M.R. Harvey, and M. Tryon *J. Phys. Chem.*, 60, 1306 (1956 ).
- (76) N. Grassie and N.A. Weir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9,999 (1965)
- (77) A.L.Scarborough, W. L. Kellner and. P.W. Rizzo, *Natl. Bur. Std. (U.S. Circ., 525, 95 (1953 )*.
- (78) K. Berger, *Ciba Geigy S.A. Basle Swizerland*. 1974.
-



C A P I T U L O   V

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

SISTEMAS DE ESTABILIZACION CONTRA LA DEGRADACION TER -  
MOXIDATIVA, TERMICA Y FOTOXIDATIVA EN POLIETILENO, PO-  
LIPROPILENO, POLIESTIRENO Y CLORURO DE POLIVINILO.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

SISTEMAS DE ESTABILIZACION CONTRA LA DEGRADACION TERMOXIDATIVA, TERMICA Y FOTOXIDATIVA EN POLIETILENO, POLIPROPILENO, POLIESTIRENO Y CLORURO DE POLI-VINILO.

5.1 Evaluación de la efectividad de los antioxidantes, absorbedores de luz ultravioleta y extintores de energía ( quenchers ), en sus diversas aplicaciones de uso práctico en cada uno de los termoplásticos antes mencionados.

5.1.1 Descripción de los equipos involucrados en el estudio.

Molino de rodillos.

Marca: Troester.

Relación de velocidad entre los rodillos: 1:1.2 y 1:1.1.

Ambito de temperaturas en los pirómetros: 20°C a 300°C.

Este aparato nos sirve para incorporar los diversos aditivos en los polímeros termoplásticos por medio de calor y trabajo mecánico. También proporciona datos de la estabilidad térmica de las resinas y de la efectividad de los aditivos cuando el compuesto plástico se procesa continuamente a condiciones constantes.

Este aparato funciona por medio de un sistema electromecánico y consta de dos rodillos, los cuales poseen en su parte central una resistencia eléctrica, cuya capacidad de impartir calor se controla por pirómetros, uno para cada rodillo ( ver figura No. 5-1, A y B ). Ambos rodillos giran en sentido opuesto convergiendo en la parte superior. En los extremos del rodillo delantero se encuentran dos controles que al accionarlos modifican la abertura entre los rodillos. En la parte inferior central se encuentran los interruptores de encendido y de apagado ( ver figuras No. 5-1, A y B ).



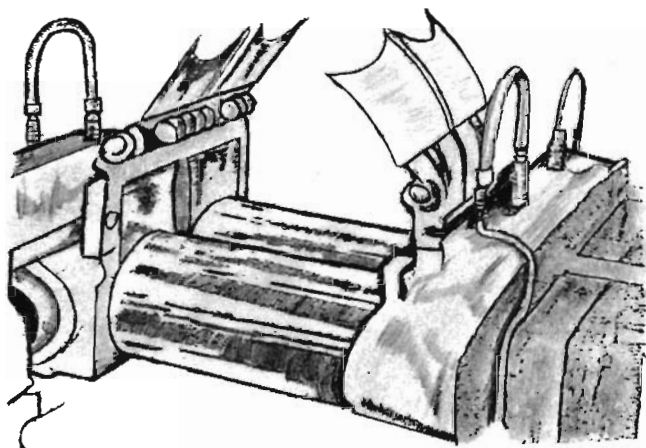


Figura No. 5-1, A) Detalle de los rodillos.

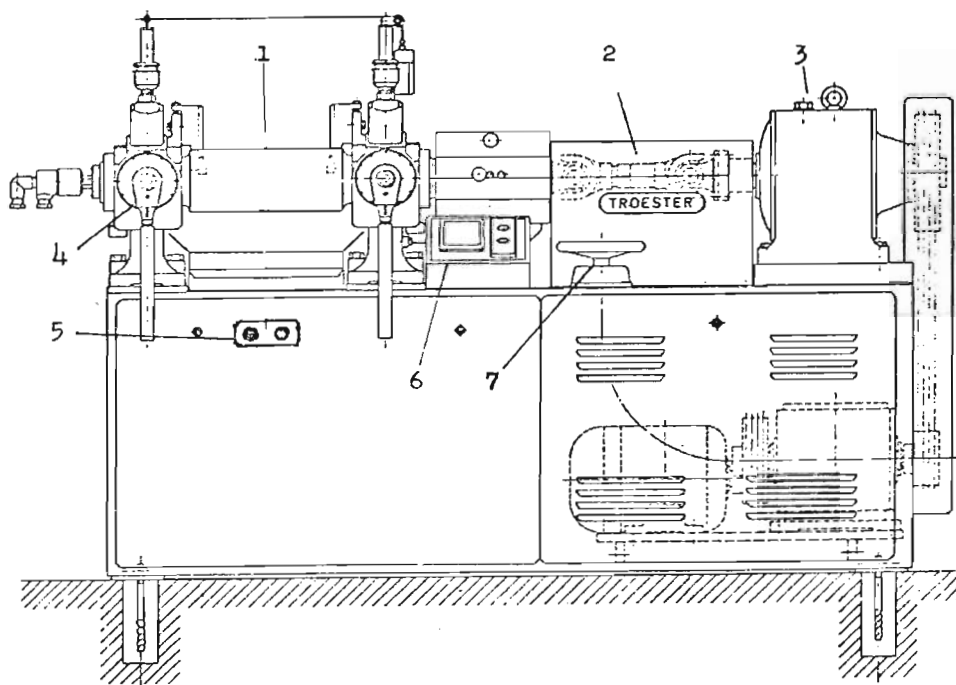


Figura No. 5-1, B) Molino de rodillos Troester. ( ver a continuación la enumeración de las partes de que consta ).

Partes del molino de rodillos Troester.

- 1.- Rodillos.
- 2.- Eje.
- 3.- Motor.
- 4.- Controles de abertura entre los rodillos.
- 5.- Interruptores ( apagado y encendido ).
- 6.- Pirómetros.
- 7.- Control para modificar la relación de velocidad.

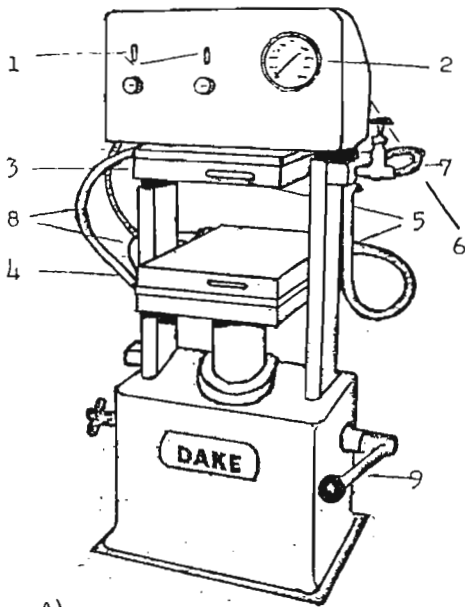
Prensa Hidráulica.

Marca: Dake.

Modelo: 44226.

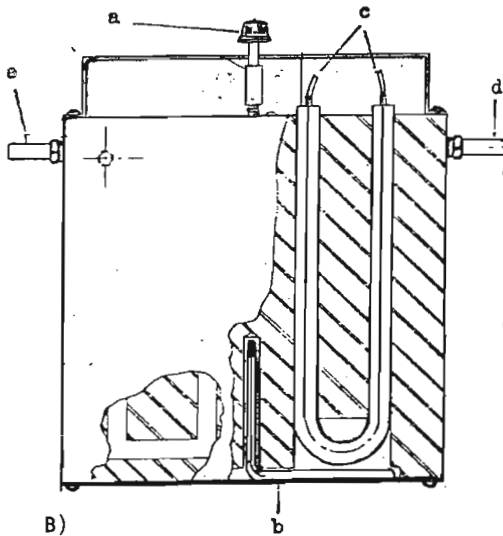
Este aparato sirve para moldear por compresión ( entre otras aplicaciones ) láminas y placas de las cuales se obtienen probetas para determinar alguna propiedad específica de un termoplástico.

Consta de dos placas de acero calentadas eléctricamente por resistencias, las cuales se controlan a través de un reóstato colocado en la parte posterior del aparato, las placas también están provistas de un sistema de enfriamiento con agua, que entra por un extremo de la placa superior, pasa por un serpentín donde se efectúa el intercambio de calor y sale por el extremo opuesto. Para conocer la temperatura que tienen las placas en un momento dado, se dispone de un termómetro en cada una de ellas. La placa superior se encuentra fija. En la parte superior del aparato se encuentran los interruptores de apagado y encendido de las resistencias que calientan las placas. En la parte inferior del aparato se localiza una palanca con la que se acciona el mecanismo hidráulico para elevar la placa inferior sobre la cual se coloca el material que se desea comprimir. La presión que se ejerce sobre el material se registra por un manómetro que está colocado al lado derecho de los interruptores ( ver figura No. 5-2 ).



A)

- 1.- Interruptores.
- 2.- Manómetro.
- 3.- Placa superior.
- 4.- Placa inferior.
- 5.- Termómetros.
- 6.- Reóstatos.
- 7.- Entrada del agua de enfriamiento.
- 8.- Salida del agua de enfriamiento.
- 9.- Palanca para elevar la placa inferior.



B)

- a).- Reóstato.
- b).- Termómetro.
- c).- Resistencia.
- d).- Entrada del agua de enfriamiento.
- e).- Salida del agua de enfriamiento.

Figura 5-2, A) Prensa Hidráulica Dake, B) Detalle de una de las placas.

Cámara de intemperismo acelerado ( Weather-Ometer )\*

Marca: Atlas Weather-Ometer.

Modelo: 65 WR.

Arco de Xenon: 6500 Watts.

Filtros internos y externos: De cuarzo.

Este aparato nos permite determinar comparativamente, la resistencia que los diversos materiales plásticos poseen cuando son expuestos a la acción de la luz ultravioleta. También proporciona datos de la efectividad de los aditivos en su función de incrementar la resistencia al intemperismo de los plásticos en que se aplican ( ver secciones 4.5 del capítulo IV, 5.1.3, 5.1.4, 5.1.5, 5.1.6, 5.1.7, 5.1.8 y 5.1.9 de este capítulo y el ápendice D ).

El aparato consta de una cámara de prueba ( ver figura 5-3 ). en cuya parte central se encuentra el arco de xenon que emite radiación ultravioleta hacia la periferia, la lampara esta enfriada por un sistema a base de agua que pasa a través de dos tubos de cuarzo de diferente diámetro, los cuales además de servir como ductos al paso del agua de enfriamiento, sirven como filtros a las radiaciones que emite el arco de xenon. La cámara de prueba tiene en su base un depósito de agua con un nivel de aproximadamente 3 centímetros de profundidad y recibe una corriente de aire húmedo a través de un tubo. Los especímenes que van a ser evaluados se colocan en un carrusel localizado alrededor de la lampara de xenon; La posición del carrusel esta diseñada con el objeto de homogenizar las condiciones de exposición. En la parte posterior del aparato se encuentra una compuerta que comunica la cámara de prueba con el exterior, funciona en forma intermitente ayudando a mantener una humedad relativa y temperatura constantes en el interior de la cámara. A la salida de la corriente de

\* Para encontrar la relación entre las diferentes cámaras de intemperismo acelerado, ver paginas 85 y 86.

aire por la compuerta se detecta la temperatura de bulbo seco por medio de un termómetro totalmente libre y un segundo termómetro, cuyo bulbo de mercurio siempre esta humedecido con una tela tejida de algodón que en un extremo se encuentra sumergida en agua y nos proporciona la temperatura de bulbo húmedo; con estas dos lecturas obtenemos por medio de una carta psicrométrica la humedad relativa en la cámara de prueba.

En el tablero de control se encuentra un reloj para medir las horas efectivas que funciona el arco de xenon. Para garantizar que el arco de xenon emita siempre la misma cantidad de radiación durante el lapso de exposición de las probetas, en el tablero se encuentra un Wattometro con el que se verifican los Watts que recibe el arco de xenon incrementándolos por medio de un reóstato a medida que se va usando la lampara. También para mantener una radiación constante, se establece un límite de 1500 horas de uso del arco de xenon. El aparato puede programarse para periodos de luz, de sombra y de rociado de agua sobre las probetas.

Partes de la cámara de intemperismo acelerado.

- 1.- Arco de xenon.
- 2.- Filtros de cuarzo.
- 3.- Carrusel.
- 4.- Nivel de agua.
- 5.- Rociadores.
- 6.- Entrada de aire húmedo.

( ver figura 5-3 a continuación ).

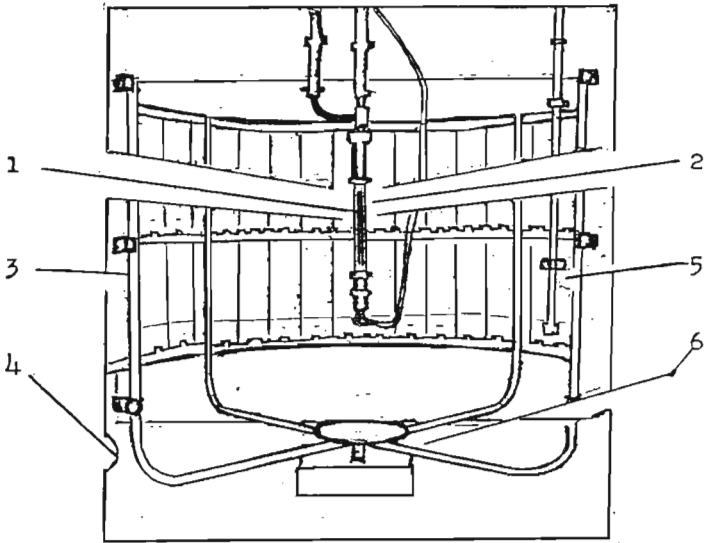


Figura No. 5-3 Cámara de intemperismo acelerado.

No existe hasta la fecha una ecuación que relacione directamente las horas de exposición en las cámaras de intemperismo acelerado con respecto a las horas de exposición en el medio ambiente, sin embargo puede utilizarse como un punto de referencia la siguiente relación:

1 Kly	25 - 30 horas*	Xenotest 150
"	35 - 45 "	Xenotest 450
"	15 - 20 "	Xenotest 1200
"	12 - 18	Weather-Ometer W0

\* Horas de exposición al intemperismo ( ver curvas de distribución de la radiación en los diferentes meses del año en diversas localidades capítulo IV sección 4.2 ).



La relación de exposición aproximada entre las cámaras de intemperismo acelerado comunmente utilizadas son:

Xenotest 1200	=	1
Xenotest 150	=	2
Xenotest 450	=	3 - 3.5
Weatherom. W0	=	0.8 - 1

Máquina Universal.

Marca: Zwick.

Modelo: 1281

Característica usada: Dinamómetro.

Carga: 1000 Kilogramos.

Velocidad: 50 mm/min.

Es un dinamómetro que nos permite conocer la fuerza en Kg. necesaria para elongar una probeta hasta llegar a la ruptura. También proporciona el dato de los milímetros que la probeta se elongó.

El aparato funciona por medio de un mecanismo hidráulico y consta de dos mordazas donde se fija la probeta. La mordaza inferior permanece fija, la mordaza superior es móvil cuando se acciona el mecanismo, sube a la velocidad especificada ejerciendo una fuerza sobre la probeta que la obliga a estirarse. En la parte superior izquierda se encuentra la carátula que indica la carga aplicada durante la prueba. En la parte inferior izquierda se encuentran los controles de encendido, apagado, velocidad y selección de carga ( ver figura 5-5 ). En la parte posterior del aparato se localiza el selector de escala y el control con el que se calibra a cero el aparato.

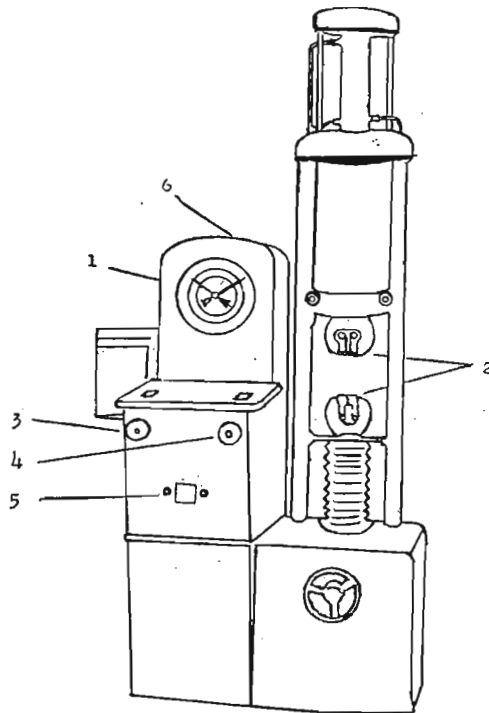


Figura 5-5. Máquina Universal Zwick (ver a continuación la enumeración de partes de que consta ).

Partes de la Máquina Universal.

- 1.- Carátula que indica los Kilogramos de carga.
- 2.- Mordaza para sujetar la probeta.
- 3.- Control para fijar la carga.
- 4.- Interruptores.
- 5.- Control para calibrar a cero.

Péndulo de Impacto Tipo Charpy.

Marca: Zwick.

Modelo: 5101.

Ambito de sensibilidad: De 0 a 40 Kpcm..

Este aparato nos permite determinar la resistencia al impacto, que poseen los materiales plásticos.

Consta de un péndulo que al accionar un disparador cae libremente y choca con la probeta. En la parte superior se encuentra la carátula que registra el impacto en Kpcm. ( ver figura No. 5-6 ), el calibrador para colocar en cero la aguja indicadora se encuentra en el centro de la carátula. En la base del aparato se localiza una burbuja, que con la ayuda de los cuatro tornillos que soportan la base, sirve para nivelar el aparato.

Partes del Péndulo de Impacto Tipo Charpy.

- 1.- Péndulo.
- 2.- Botón que acciona la caída del péndulo.
- 3.- Carátula con su calibrador para la aguja.
- 4.- Burbuja para ajuste del nivel.
- 5.- Base del aparato.
- 6.- Zona donde se coloca la probeta.

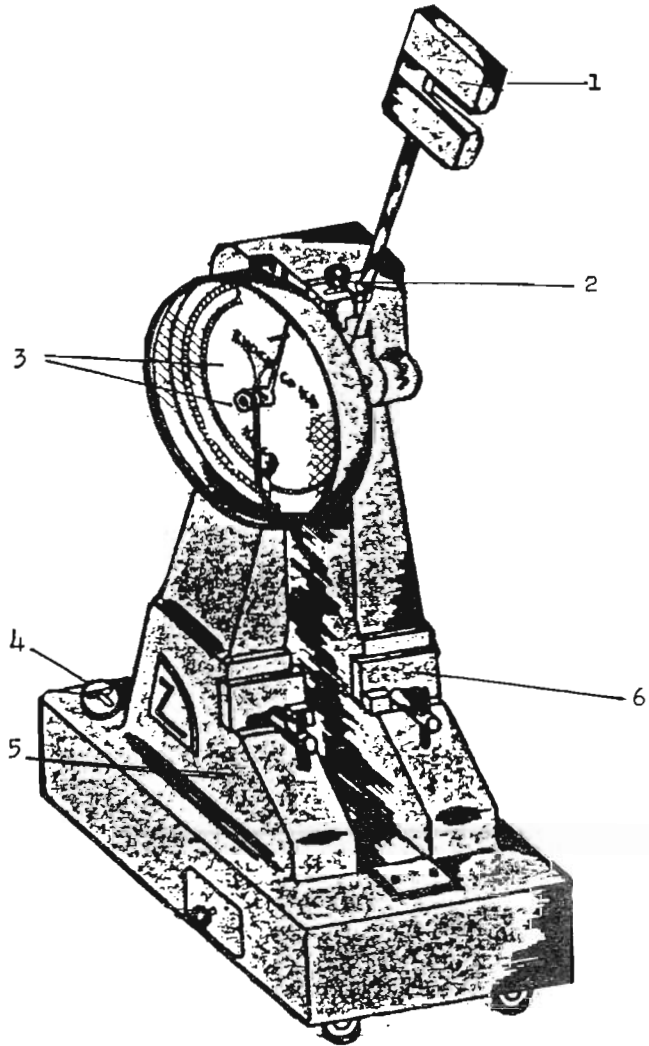


Figura 5-6 Péndulo de Impacto Tipo Charpy.

Reflectómetro.

Marca: Hunterlab.

Modelo: D 40 YZ.

Fuente luminosa: General Electric 1765.

Patrón de comparación: Hunterlab No. 040-291

$Y_c$  ( verde ) = 78 % ,  $Z_c$  ( azul ) = 71.4 %

Este aparato es un instrumento fotoeléctrico que nos permite medir la intensidad de la luz difusa reflejada de los materiales, cuantificando las siguientes variables:

- 1.- La reflectancia luminosa ó verde (  $Y_c$  ).
- 2.- La reflectancia azul (  $Z_c$  ) la cual, cuando se compara con las lecturas de la reflectancia luminosa verde (  $Y_c$  ) nos indica en porciento, que tan amarillos o azules son los materiales que se están evaluando.

El aparato consta de dos unidades, la primera de ellas es la unidad óptica donde se encuentra la fuente luminosa cuya luz es conducida por los lentes condensadores a través de un filtro absorbedor de calor. Este haz de luz incide sobre el espécimen a  $0^\circ$  ( perpendicular al plano del espécimen ) y la luz difusa reflejada por el material a  $45^\circ$  pasa a través de un filtro óptico al cátodo de una fotocelda. Una segunda fotocelda comparadora recibe la luz a través de un tubo comparador de plástico transparente directamente de la fuente de luz. El aparato tiene dos conjuntos de filtros-fotoceldas receptoras que nos permiten obtener medidas independientes de reflectancia luminosa. Las señales eléctricas de los dos conjuntos de fotoceldas se envían a la unidad donde se efectúa la medición. Esta parte del aparato consta de un interruptor donde se selecciona la escala azul o la verde. Las señales eléctricas se comparan en un circuito ( puente ) simple ( ver figura 5-7 ) y estas señales son cuantificadas en la carátula colocada en la parte central superior de la unidad. Al accionar el botón digital localizado en la parte derecha del apar-

to obtendremos la medida registrada con la aguja indicadora en la carátula.

En la parte inferior del aparato se encuentran los controles para calibrar a cero y el interruptor de encendido de la fuente luminosa.

La calibración del aparato se lleva a cabo con las placas patrón que tienen especificado un valor de verde ( $Y_c$ ) y un valor de azul ( $Z_c$ ), los cuales se toman como base de comparación.

Partes de consta el Reflectómetro Hunterlab.

- 1.- Unidad óptica.
- 2.- Fotocelda de comparación.
- 3.- Fotocelda del espécimen.
- 4.- Filtro azul ( $Z_c$ ).
- 5.- Filtro verde ( $Y_c$ ).
- 6.- Tubos de plástico.
- 7.- Fuente luminosa.
- 8.- Lentes condensadores.
- 9.- Filtros absorbedores de calor.
- 10.- Soporte del espécimen.
- 11.- Fijador del espécimen.
- 12.- Unidad de cuantificación.
- 13.- Carátula.
- 14.- Botón de selección de escala.
- 15.- Botón y zona de lectura.
- 16.- Control para calibrar la aguja indicadora en la carátula correspondiente al verde.
- 17.- Control para calibrar la aguja indicadora en la carátula correspondiente al azul.
- 18.- Interruptor de encendido de la fuente luminosa.

( ver figura 5-7 a continuación ).

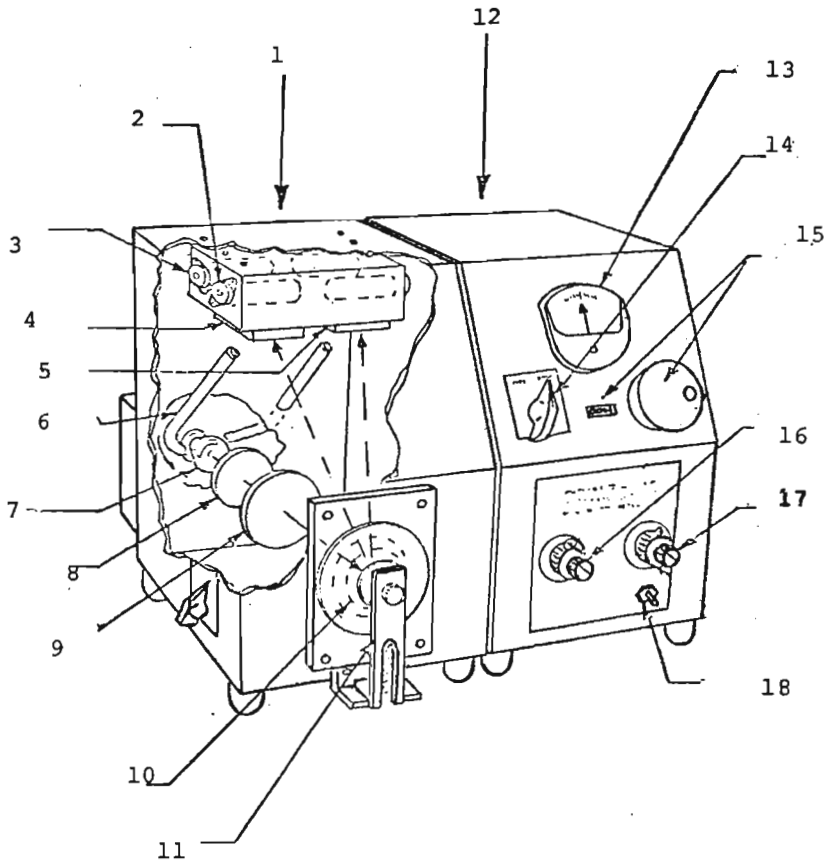


Figura. No. 5-7 Diagrama del Reflectómetro Hunterlab

Horno de envejecimiento.

Marca: Salvis.

Escala de temperatura: 20°C a 300°C.

Sensibilidad:  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Este aparato está provisto de un sistema de circulación de aire de tiro forzado que permite mantener una mejor homogeneidad de calor dentro de la cámara de prueba.

Escala de Color Gardner.

Tipo: Serie 1953

Interválo de valores: De 1 a 18

Este aparato nos permite determinar la coloración de un material por comparación con una serie de tipos, los cuales van en orden ascendente de coloración, desde un ligero amarillento hasta un color café oscuro.



### 5.1.2 Falla polimérica.

Antes de exponer los casos experimentales particulares de los sistemas de estabilización en los termoplásticos que estamos analizando, trataremos brevemente lo referente a la falla polimérica.

El grado en que los estabilizadores extienden la vida útil de un polímero es la medida de su efectividad, es por lo tanto importante que el concepto de falla polimérica quede claramente comprendido, particularmente en los procedimientos de prueba para evaluar la efectividad de los estabilizadores.

La falla en servicio esta relacionada con el uso final a que se destina el polímero, es decir, el material plástico en su forma de producto terminado se selecciona para un uso práctico de acuerdo a sus propiedades mecánicas, dieléctricas, pureza química, transparencia, etc.. Cuando alguna o algunas de las propiedades consideradas como importantes sale del limite especificado en el diseño, entonces el polímero falla.

Las propiedades del polímero son consideradas como volumétricas y/o superficiales. Los esfuerzos mecánicos y la transparencia se asocian con las propiedades volumétricas, la apariencia del producto plástico cuando es opaco, es una propiedad superficial y por último hay propiedades que se consideran tanto volumétricas como superficiales tal es el caso de las propiedades dieléctricas de los materiales.

Como ya se mencionó en los capítulos anteriores ( ver sección 2.1.3 del capítulo II y la sección 4.4.1 del capítulo IV ), la degradación polimérica generalmente se inicia en la superficie expuesta del polímero y gradualmente se propaga hasta el otro extremo recorriendo el volumen del polímero. Este fenómeno se hace evidente por cambios de apariencia como son: Decoloración, agrietamiento y cambios en textura; estas modificaciones pueden ocurrir aún en el caso que las pro -

propiedades consideradas como volumétricas no experimenten un cambio significativo. Por ejemplo, en los perfiles plásticos para fachadas en los que la apariencia óptica del material se considera como crítica, el material falla al cambiar su aspecto visual y aún cuando retenga el cien por ciento de su elongación, resistencia a la tensión, etc.. De aquí la importancia en la selección de las propiedades críticas para evaluación en cada caso.

NOTA:

Con el objeto de simplificar la presentación de los resultados a continuación, por medio de gráficas y tablas, clasificaremos los aditivos de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

Clave	Descripción
A	Antioxidante.
P	Protector contra radiación UV.
Q	Extintor de energía ( quencher ).
U	Absorbedor de luz UV.

Los aditivos se clasifican utilizando las letras distintivas, tal como se indicó anteriormente, junto con un número para indicar la composición química del estabilizador, de la siguiente forma:

A-1 : Beta ( 3,5 diterbutil- 4 Hidroxifenil ) propionato de octadecilo.

A-2 : Tetrakis 3-(3,5 diterbutil-4 hidroxifenil)propionil oximetilen metano.

- P-1 : Negro de humo, de tipo no especificado.
- Q-1 : Ester del ácido dibutil para-hidroxibenzóico, no especifican tipo.
- Q-2 : Fotoestabilizador recientemente desarrollado, tiene en su estructura química aminas estéricamente bloqueadas, no especifican tipo y se conoce con el nombre de "HALS".
- Q-3 : Complejo metálico de Ni de 3,5 ditertaril butil-4hidroxibencil monoetil fosfonato.
- U-1 : N-(2-hidroxi-3,5 ditertamil fenil)benzotriazol.
- U-2 : N-(2-hidroxi 3,5 diterbutil fenil)5 cloro benzotriazol.
- U-3 : N-(hidroxi-5 metil fenil)benzotriazol.
- U-4 : 2 hidroxi-4 n-octoxi benzofenona.

### 5.1.3 Evaluación de la resistencia térmica y fotooxidativa del polietileno baja densidad comparado con polietileno alta densidad en aplicación de tubería ( por ejemplo: riego por goteo ).

#### Antecedentes.

Tradicionalmente se ha recurrido al uso de polietileno alta densidad estabilizado de origen\*, para la fabricación de algunos tipos de tubería. El motivo de la selección del material de importación es básicamente su resistencia al intemperismo. Es decir, en este caso la limitación para usar el polietileno baja densidad de fabricación nacional, es su pobre resistencia en el medio ambiente. Otro punto favorable a la utilización del polietileno alta densidad estabilizado de origen es su facilidad de importación.

Partimos del hecho que el polietileno baja densidad cumple las especificaciones de tipo mecánico y que debemos estabilizarlo para darle mayor resistencia al intemperismo, de tal forma que por lo menos iguale en esa característica al material de importación.

#### Bases de la evaluación.

De acuerdo a los tipos de degradación a que va estar expuesto el polietileno baja densidad, utilizaremos una formulación sinérgica para evitar la degradación térmica ( durante la fase de transformación a producto terminado y posteriormente cuando se exponga a los rayos solares ), oxidativa y fotooxidativa durante la vida útil.

La comparación se efectúa evaluando la retención de la resistencia máxima a la tensión (nominal ) y el porcentaje de elongación respecto a las horas de exposición de los materiales en el horno y en la cámara de intemperismo acelerado ( Weather-Ometer ) respectivamente.

\* Material estabilizado de origen se refiere al material al cual se le han agregado los aditivos ( antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta principalmente ), durante las diferentes etapas del proceso de polimerización.

Los resultados se presentan graficando el porciento de propiedades residuales con respecto a horas de exposición en el calor o en la radiación ultravioleta según sea el caso.

Selección de materiales:

Polietileno alta densidad.

Marca: Hostalen 5010.

Características: Estabilizado de origen con un absorbedor de luz ultravioleta no especificado.

Índice de fluidez: 0.3 g/10 min. DIN 53735 E

Densidad: 0.955 g/cm<sup>3</sup>

Polietileno baja densidad.

Marca: Px 20020

Índice de fluidez: 2.0

Densidad: 0.922

Sistema de estabilización y concentración de aditivos.

Para estabilizar el polietileno baja densidad se utilizó una formulación sinérgica a base de los siguientes aditivos:

0.1 % A-1 (antioxidante)

0.5 % U-2 (absorbedor de luz ultravioleta).

La selección de las concentraciones esta basada en la información técnica externa ( apéndices B y D ), la cual nos permitió hacer una selección adecuada. Por tal motivo omitimos los pasos preliminares en la obtención de la formulación óptima ( ver diagrama que representa el comportamiento de los plásticos con diferentes concentraciones de absorbedor de luz ultravioleta y antioxidante en la sección 1.3.2 del apéndice D ).

Técnica Experimental.

Para la incorporación de los aditivos en el polietileno baja densidad se utilizó el molino de rodillos Troester a una temperatura de 140°C,

durante 5 minutos de proceso. El material se retiró del molino y se procedió al moldeo de la placa en la prensa hidráulica Dake según la norma ASTM D 1928-65 T.

Una vez obtenidas las placas con un espesor uniforme de 0.3 milímetros, se procedió al corte de las probetas de acuerdo a las dimensiones que aparecen en la norma ASTM D 412-66T-Shape C. Las probetas son expuestas en la cámara de intemperismo acelerado ( Weather-Ometer ), con las siguientes condiciones: 100 % luz, temperatura de espécimen 60 °C y una humedad relativa de 70 %. Las probetas se retiran de la cámara cada 500 horas de exposición para evaluar sus propiedades mecánicas ( resistencia a la tensión y porcentaje de elongación ), hasta un total de 4000 horas.

Por otro lado, en forma paralela, un segundo juego de probetas se exponen en el horno Salvis a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , retirándose cada 500 horas para evaluar sus propiedades mecánicas hasta un total de 4000 horas.

La evaluación de las propiedades mecánicas se llevó a cabo en la máquina Universal Zwick, a las condiciones descritas en la sección 5.1.1 , para lo cual se seleccionó la escala 1:10.

El polietileno alta densidad ya lleva incorporados los aditivos, pero se le sometió a las mismas condiciones de trabajo en el molino de rodillos Troester para obtener similar historia térmica, en los dos materiales.

A continuación se presenta la tabla de datos y grafica de los resultados obtenidos:

## Resultados.

La muestra de polietileno baja densidad la identificaremos con las letras PEBD y el polietileno alta densidad con las letras PEAD.

## EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO ( WEATHER-OMETER )

## RESISTENCIA MAXIMA A LA TENSION ( NOMINAL ).

EN Kg/cm<sup>2</sup>

## M A T E R I A L E S

Horas de exposición	PEBD		PEAD	
	Valor	% Residual	Valor	% Residual
0	110	100	270	100
1,000	126	115	275	102
1,500	123	112	265	98
2,000	110	100	262	97
2,500	110	100	254	94
3,000	98	89	238	88
3,500	88	80	221	83
4,000	75	68	189	70

## ELONGACION EN PORCIENTO

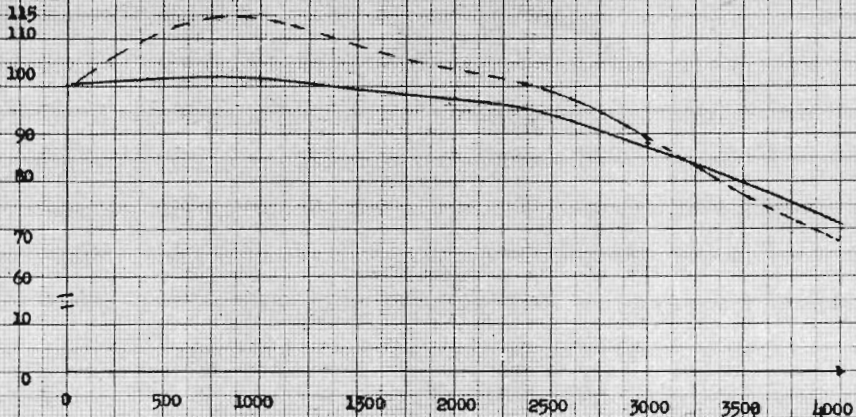
0	370	100	185	100
1,000	418	113	153	83
1,500	407	110	155	82
2,000	400	108	155	82
2,500	396	107	149	79
3,000	388	105	139	75
3,500	314	85	116	63
4,000	240	65	100	54

EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTemperismo ACCELERADO (WEATHER-OMETER)

Porcentaje residual

RESISTENCIA MAXIMA A LA TENSION

FEED  
FEAD



HORAS DE EXPOSICION

120

ELONGACION EN FORTIENTO

110

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

HORAS DE EXPOSICION

0



## EXPOSICION EN EL HORNO A 100°C, CON CIRCULACION DE AIRE

RESISTENCIA MAXIMA A AL TENSION ( NOMINAL ).  
EN Kg/cm<sup>2</sup>

## M A T E R I A L E S

Horas de exposición	PEBD*		PEAD**	
	Valor	% Residual	Valor	% Residual
0	108	100	265	100
1,000	108	100	270	101
2,000	128	118	264	99
2,500	121	112	278	105
3,000	116	107	282	106
3,500	104	96	284	106
4,000	111	102	254	95

## ELONGACION EN PORCIENTO

0	384	100	190	100
1,000	450	117	193	101
2,000	458	119	213	112
2,500	465	120	173	91
3,000	374	97	163	85
3,500	369	96	165	86
4,000	370	97	168	87

\* Polietileno baja densidad.

\*\* Polietileno alta densidad.

EXPOSICION EN EL HORNO A 100°C

RESISTENCIA MAXIMA A LA TENSION (NOMINAL)

Porcentaje residual

120

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0

500

1000

1500

2000

2500

3000

3500

4000

HORAS DE EXPOSICION

PEAD

PEAD

Porcentaje residual

120

110

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0

500

1000

1500

2000

2500

3000

3500

4000

HORAS DE EXPOSICION

PEAD

PEAD

#### 5.1.4 Evaluación de la resistencia a la radiación ultravioleta del polietileno baja densidad, cuando se estabiliza con un protector contra la acción de la luz ultravioleta.

##### Antecedentes.

Una aplicación muy amplia del polietileno baja densidad estabilizado con "negro de humo" es en la fabricación de tubería y película que van a estar expuestas al intemperismo.

Las limitaciones en la aplicación del negro de humo como estabilizador son las siguientes:

- 1.- Produce coloración en el producto terminado.
- 2.- La efectividad como estabilizador va en función del grado de dispersión que se logre, el que a su vez dependerá del tamaño de partícula.
- 3.- Debido a las altas concentraciones en que se usa ( de 2 % a 5 % ), produce fuerte contaminación en las áreas de trabajo donde se incorpora el aditivo en el plástico.

Como ventajas podemos mencionar, que si se usa un negro de humo con tamaño de partícula óptimo tal como lo establece Wallder et al )<sup>78</sup> entre 15 y 25 nm, además de un buen sistema de incorporación que permita obtener una buena dispersión, los resultados son excelentes.

##### Bases de la evaluación.

El estudio se efectúa evaluando la retención de la resistencia máxima a la tensión ( nominal ) y el porciento de elongación con respecto a las horas de exposición del material en la cámara de intemperismo acelerado ( Weather-Ometer ). Los resultados se presentan graficando el porciento de propiedades residuales con respecto a las horas de exposición en la radiación ultravioleta.

##### Selección de materiales.

Polietileno baja densidad.

Marca: Px 20020

Índice de fluidez: 2.0

Densidad: 0.922

Sistemas de estabilización y concentración de aditivos.

2.5 % P-1.

0.05 % A-2.

La selección de las concentraciones nuevamente esta basada en la información técnica externa ( ver apéndices B y D ).

Técnica experimental.

Se utiliza la misma técnica que en le caso descrito en la sección 5.1.3 correspondiente a la exposición en la cámara de Intemperismo acelerado.

Resultados:

La muestra de polietileno baja densidad, sin aditivos se identifica como " control ". La muestra de polietileno baja densidad con aditivos, se identifica como " estabilizada ".

A continuación se presentan las tablas y gráficas de los resultados obtenidos.

## EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO ( WEATHER-OMETER ).

## RESISTENCIA MAXIMA A LA TENSION ( NOMINAL ).

EN Kg/cm<sup>2</sup>

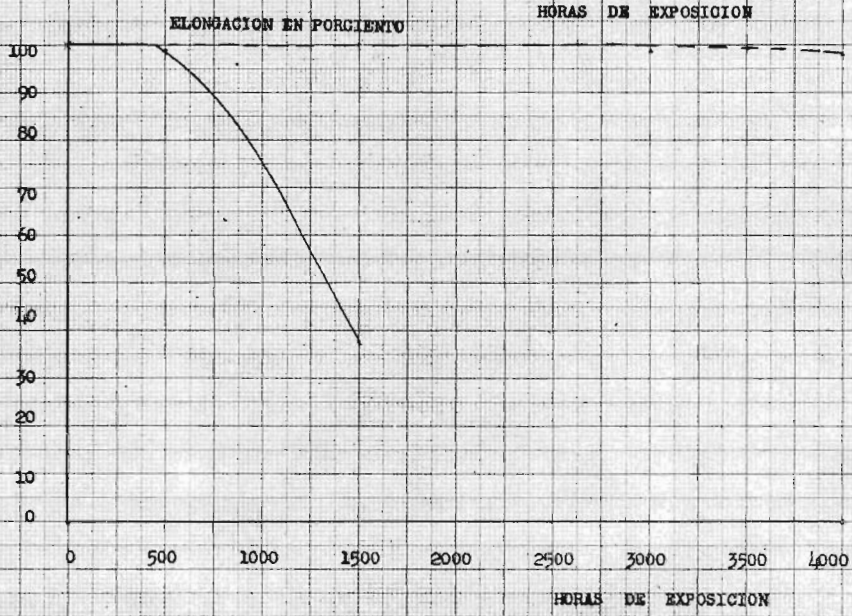
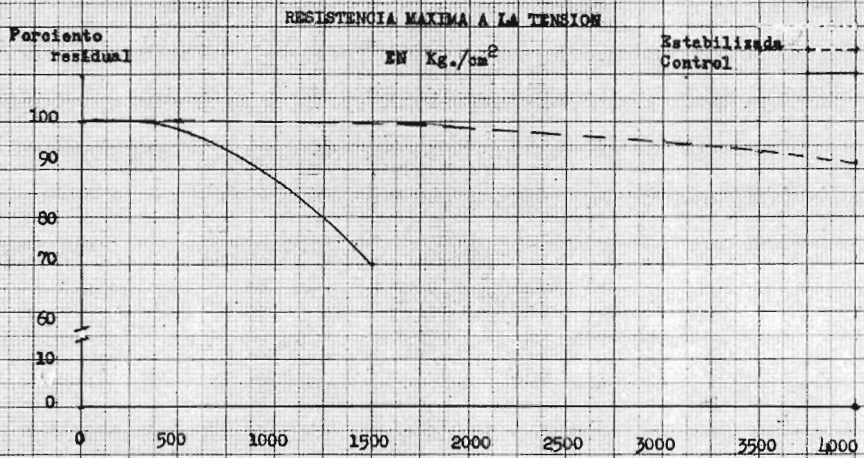
## M A T E R I A L E S

Horas de exposición.	CONTROL		ESTABILIZADA	
	Valor	% Residual	Valor	% Residual
0	75	100	93	100
500	75	100	92	100
1,500	53	70	92	100
3,000	-	-	89	96
3,500	-	-	87	94
4,000	-	-	86	92

## ELONGACION EN PORCIENTO

0	298	100	540	100
500	294	99	539	100
1,500	114	38	538	100
3,000	-	-	535	99
3,500	-	-	536	99
4,000	-	-	529	98

EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTemperismo ACELERADO



### 5.1.5 Evaluación de la efectividad de sistemas de estabilización aplicados en polietileno alta densidad en su grado específico de moldeo por inyección.

#### Antecedentes.

Una aplicación muy importante del polietileno alta densidad, tanto por su volumen de consumo, como por la necesidad de que el material este estabilizado, es en la fabricación de cajas recolectoras y de empaque de diversas frutas y legumbres, envases de insecticidas, herbicidas, etc., productos de plástico que generalmente se usan en el campo. Otra aplicación también de importancia es la de cajas de refrescos. Una característica común que debe poseer el material plástico con el que se manufacturen estos productos, es una buena resistencia en el medio ambiente.

#### Bases de la evaluación.

Para evitar la degradación térmica oxidativa en la fase de transformación y la degradación fotooxidativa durante la exposición de los productos terminados al intemperismo, utilizaremos formulaciones sinérgicas con diferentes aditivos para evaluar su efectividad.

La comparación se efectúa evaluando la resistencia máxima a la tensión ( nominal ) y el porcentaje de elongación con respecto a las horas de exposición de los materiales en la cámara de intemperismo acelerado. Los resultados se presentan graficando el porcentaje de propiedades residuales contra horas de exposición en la radiación ultravioleta.

#### Selección de materiales.

Como habíamos mencionado en el capítulo I, Petróleos Mexicanos tiene en proyecto la fabricación en México del polietileno alta densidad bajo la tecnología de Ashai Chemical Industry Company de Tokio, Japon, por tal motivo la evaluación se lleva a cabo con el material que ésta compañía fabrica en Japon, en su grado de moldeo por inyección y sin

estabilizar contra la acción de la luz ultravioleta, de tal forma que nos sea posible incorporarle los aditivos correspondientes.

Poliétileno alta densidad.

Marca: Suntec J-240.

Densidad: 0.97

Índice de fluidez: 5

Los sistemas de estabilización y concentración de aditivos se indican en la presentación de los resultados. La selección de concentraciones también está basada en la información técnica externa ( apéndice B y D ).

Técnica experimental.

Para la incorporación de los aditivos al polietileno se utilizó el molino de dos rodillos Troester y posteriormente el moldeo de las placas en la prensa hidráulica según la norma ASTM D 1928 - 65T. Las probetas se recortaron de acuerdo a la forma indicada en la norma ASTM D 412 - 66T - Shape C.

Las probetas son expuestas en la cámara de intemperismo acelerado a las siguientes condiciones de operación:

Arco de xenon: 100 % luz.

Temperatura del espécimen: 60°C.

Humedad relativa: 70 %.

Las probetas se retiraron cada 500 horas de exposición para evaluar sus propiedades mecánicas ( resistencia a la tensión y porcentaje de elongación ), hasta un total de 4000 horas.

A continuación se presentan las gráficas y tablas de los resultados obtenidos.



Resultados:

Los diferentes sistemas de estabilización se identificaron con los números 1,2,3 y 4.

EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO ( WEATHER-OMETER ).

RESISTENCIA MAXIMA A LA TENSION ( NOMINAL ).

EN Kg/cm<sup>2</sup>

S I S T E M A S

		1		2		3		4	
Aditivos en %									
	U-4	0.3		-		-		-	
	U-2	-		0.3		-		-	
	Q-2	-		-		0.3		0.15	
	A-2	0.05		0.05		0.05		0.05	
Horas de exposición.		Valor	% Res*	Valor	% Res*	Valor	% RES*	Valor	% Res*
	0	273	100	290	100	288	100	285	100
	500	280	102	292	101	288	100	296	104
	1,000	279	102	287	99	289	100	294	104
	1,500	271	99	288	99	283	98	297	104
	2,000	267	98	281	96	289	100	292	102
	2,500	271	99	270	93	276	96	288	101
	3,000	271	99	240	93	283	98	292	101
	3,500	267	98	267	92	290	101	292	101
	4,000	270	99	275	95	290	101	291	101

\* Res.: Residual.

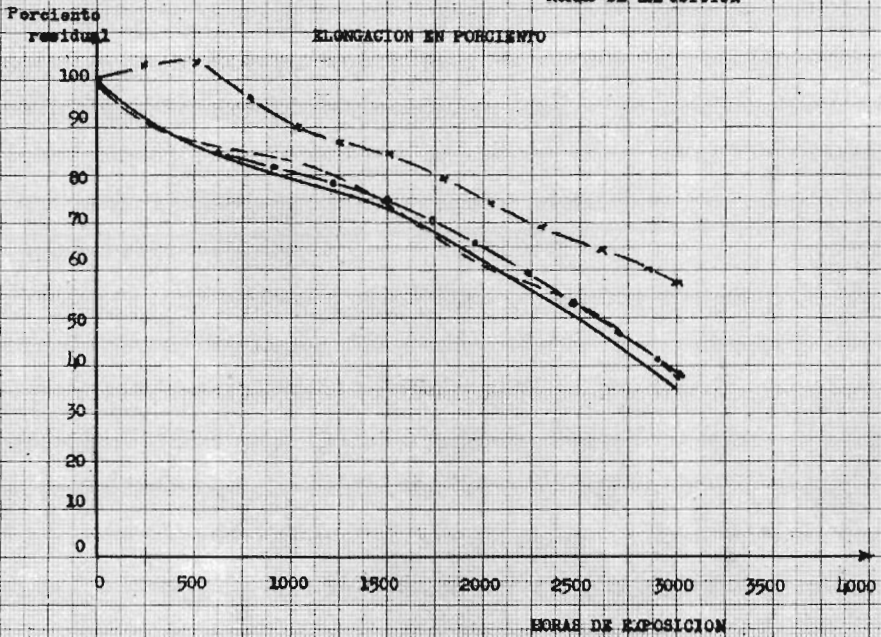
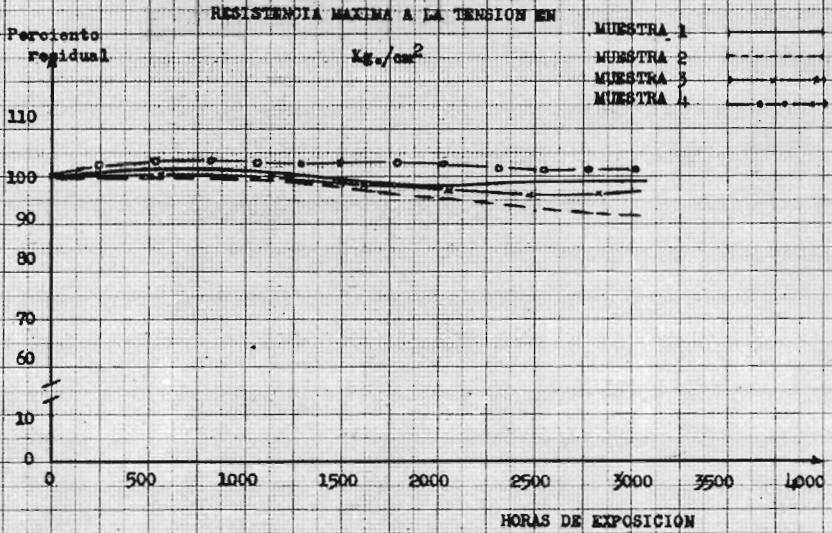
## E L O N G A C I O N   E N   P O R C I E N T O

## S I S T E M A S .

Aditivos en %	1		2		3		4	
U-4	0.3		-		-		-	
U-2	-		0.3		-		-	
Q-2	-		-		0.3		0.15	
A-2	0.05		0.05		0.05		0.05	
Horas de exposición	Valor	% Res.*	Valor	% Res.*	Valor	% Res.*	Valor	% Res.*
0	444	100	309	100	372	100	307	100
500	380	85	269	87	387	104	258	84
1,000	357	80	256	83	335	90	245	80
1,500	329	74	225	73	316	85	229	75
2,000	273	61	185	60	268	72	176	58
2,500	221	50	161	52	245	66	158	51
3,000	156	35	105	34	212	57	113	36
3,500	62	14	46	15	88	24	48	16
4,000	-	-	-	-	23	6	29	9

\* Res.: Residual.

EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTemperismo ACCELERADO



### 5.1.6 Evaluación de la efectividad de sistemas de estabilización aplicados en polipropileno en su grado específico de extrusión.

#### Antecedentes.

En la fabricación de lámina corrugada de polipropileno, la cual es ampliamente utilizada en cajas de empaque para diversos productos ( techos para invernaderos, ventanas para gallineros, etc. ), podemos hacer resaltar la excelente estabilización que los compuestos del tipo extintores de energía ( quencher ) imparten a estos productos plásticos, que como en este caso poseen un espesor de pared delgado.

#### Bases de la evaluación.

Utilizaremos formulaciones sinérgicas con el objeto de proteger el producto terminado contra la degradación por oxidación en la fase de transformación y contra la acción de la radiación ultravioleta durante la vida útil. Compararemos el comportamiento del material cuando se aplica un absorbedor de radiación ultravioleta y cuando aplicamos un extintor de energía.

La comparación se efectúa evaluando la retención de la resistencia al impacto con respecto a las horas de exposición de los materiales en la cámara de intemperismo acelerado.

#### Selección de materiales.

Polipropileno.

Marca: No especificada.

Índice de fluidez: 4

Densidad: 0.91

Sistema No. 1.

0.5 % U-2

Sistema No. 2

0.25 % U-2 + 0.25 % Q-3.

Los dos sistemas se comparan contra un sistema control sin aditivos.

400282



61060

Técnica experimental.

Los tres sistemas que se evalúan, están en forma de lámina corrugada. Para determinar la resistencia al impacto de las probetas se utiliza la norma VSM 77105, la cual especifica el método tipo Charpy, pero en este caso las probetas se recortan directamente de la lámina de polipropileno respetando las dimensiones de la norma. Antes de llevar a cabo el experimento se evaluaron 10 probetas usando la variación antes indicada, obteniéndose resultados repetitivos. Las láminas fabricadas con los tres sistemas, fueron extruidas por la misma máquina con similares condiciones de operación.

Resultados.

Los sistemas se identifican con los números 1, 2 y 3.

EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO ( WEATHER-OMETER ).

R E S I S T E N C I A A L I M P A C T O

E N  $\frac{\text{Kg cm}}{\text{cm}^2}$

S I S T E M A S

Aditivos en %	1		2		3	
	Valor	% Res.**	Valor	% Res.**	Valor	% Res.**
U-2	-		0.5		2.5*	
Q-3	-		-		2.5*	
Horas de exposición	Valor	% Res.**	Valor	% Res.**	Valor	% Res.**
0	5.5	100	5.2	100	5.0	100
500	0.5	9	5.2	100	5.0	100
1,000	-	-	5.2	100	5.0	100
1,500	-	-	5.0	96	5.0	100
2,000	-	-	3.8	73	4.9	98
2,500	-	-	2.1	40	4.2	85
3,000	-	-	1.0	20	4.0	80
3,500	-	-	-	-	2.6	53

\* Los aditivos se agregaron en forma de concentrado al 10 %

\*\* Res.: % Residual.

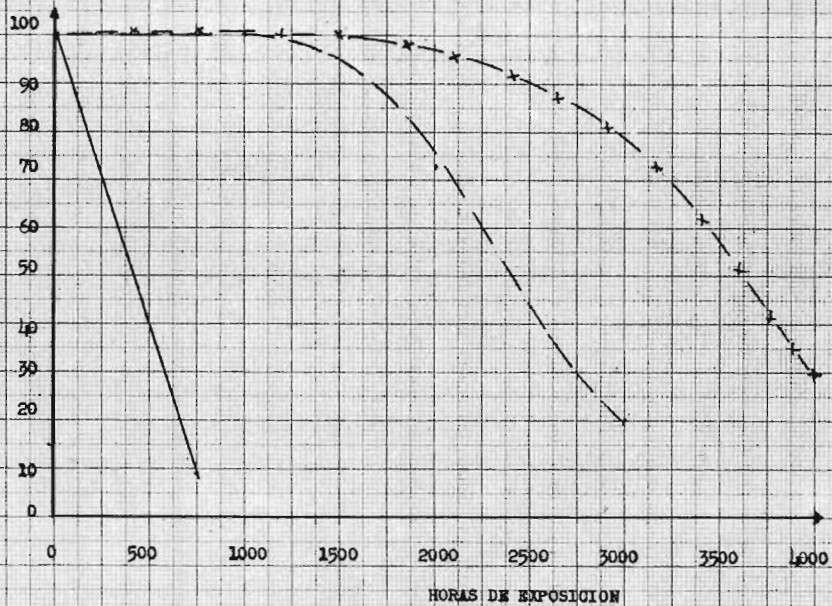
EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTemperismo ACCELERADO

RESISTENCIA AL IMPACTO EN

Porcentaje residual

$$\frac{Kg}{cm^2}$$

Muestra 1  
Muestra 2  
Muestra 3



### 5.1.7 Evaluación de sistemas de estabilización aplicados en polipropileno, para uso específico en la manufactura de rafia.

#### Antecedentes.

El polipropileno es utilizado ampliamente en la fabricación de rafia, una gran cantidad de la cual se destina al tejido de sacos para empaque, esta aplicación normalmente está expuesta en el medio ambiente; por tal motivo es conveniente proteger al polímero contra la degradación termoxidativa y fotooxidativa. En los sistemas de estabilización que se evaluaron resalta el excelente comportamiento que los extintores de energía ( quencher ) imparten a los productos poliméricos de pared delgada.

#### Bases de la evaluación.

Utilizaremos formulaciones sinérgicas a base de absorbedores de radiación ultravioleta en combinación con un extintor de energía y de un antioxidante respectivamente.

La comparación se efectúa evaluando la retención de la resistencia máxima la tensión y por ciento de elongación con respecto a las horas de exposición de los materiales en la cámara de intemperismo acelerado.

#### Selección de materiales.

Polipropileno.

Marca: No especificada.

Índice de fluidez: 7

Absorbedor de luz ultravioleta: U-2

Extintor de energía: Q-3.

Las formulaciones utilizadas se indican en la presentación de los resultados experimentales. Las concentraciones se seleccionaron de acuerdo a la información externa contenida en los apéndices B y D.



### Técnica experimental

Las muestras disponibles para la evaluación están en forma de rafia, a cada una de ellas se le incorporaron los aditivos durante el proceso de transformación en la máquina extrusora y se tomó la precaución de utilizar condiciones de operación similares para todos los casos. Las probetas se obtienen directamente de la rafia, se recortan secciones de 10 centímetros de largo, enmascarando los extremos con papel negro, de tal forma que únicamente 2.5 centímetros de la parte central de los especímenes se exponen a la radiación ultravioleta en la cámara de intemperismo acelerado (según condiciones especificadas en las secciones 5.1.5 y 5.1.6). Las probetas se retiran de la cámara en la forma siguiente:

La primera muestra a las 500 horas, la segunda a las 800 horas, la tercera a las 1000 horas y por último a las 1200 horas de exposición para evaluar la resistencia máxima a la tensión y porcentaje de elongación.

### Resultados.

Las muestras se identifican con los números 1,2,3 y 4, según se indica a continuación.

## EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO ( WEATHER-OMETER )

## RESISTENCIA MAXIMA A LA TENSION EN

Kg/cm<sup>2</sup>

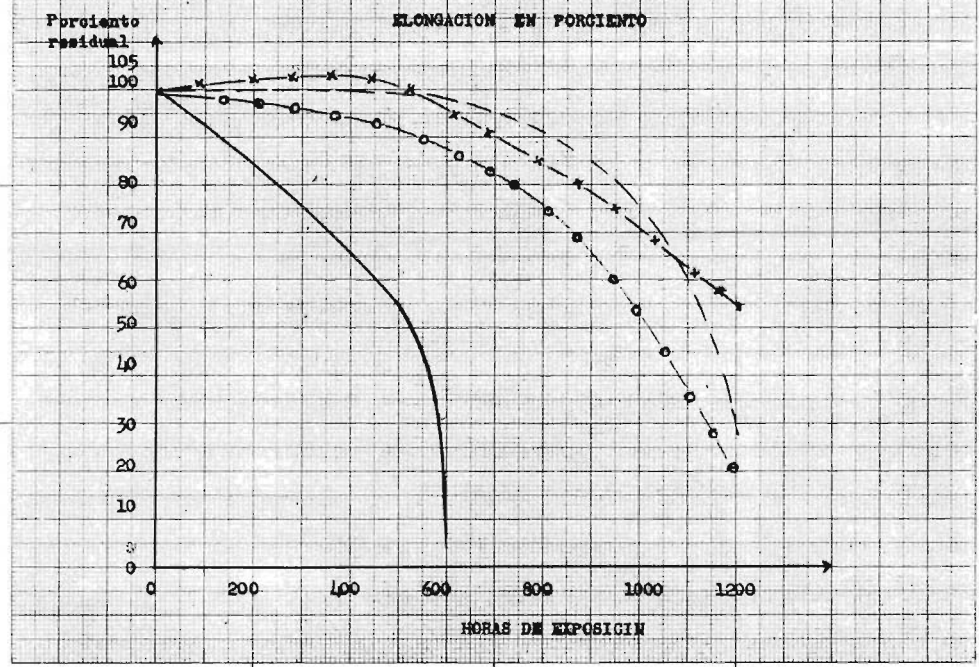
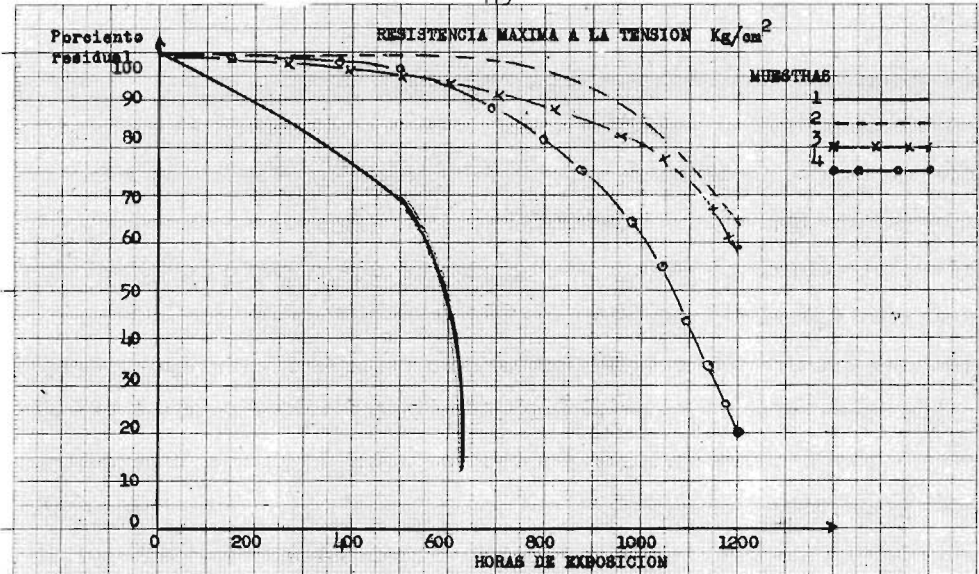
## MUESTRAS

Aditivos en %	1		2		3		4	
	Valor	% Res*	Valor	% Res*	Valor	% Res*	Valor	% Res*
U-2	-		0.5		0.25		0.4	
Q-3	-		-		0.25		-	
Horas de exposición	Valor	% Res*	Valor	% Res*	Valor	% Res*	Valor	% Res*
0	86	100	86	100	88	100	88	100
500	59	69	83	97	85	97	87	99
800	-	-	85	99	75	85	78	87
1,000	-	-	75	87	71	81	55	63
1,200	-	-	56	65	52	59	18	20

## ELONGACION EN PORCIENTO

0	71	100	71	100	75	100	85	100
500	39	55	63	89	77	103	76	92
800	-	-	65	92	57	76	67	79
1,000	-	-	58	82	57	76	43	51
1,200	-	-	20	28	42	56	17	20

\* % Res. = % Residual.



### 5.1.8 Evaluación de la efectividad de sistemas de protección contra la degradación termoxidativa en poliestireno medio impacto y fotooxidativa en poliestireno cristal.

#### Antecedentes.

Como ya se mencionó en la sección 2.3.4 del capítulo 11 en la parte correspondiente al poliestireno del tipo denominado medio impacto ( copolímero de estireno-butadieno ), siempre tiene que estabilizarse contra la degradación termoxidativa. Por este motivo elegimos el poliestireno medio impacto para determinar la efectividad de un antioxidante y del poliestireno cristal para evaluar la efectividad de una formulación sinérgica a base de un absorbedor de radiación ultravioleta y un antioxidante. En el primer caso el material es ampliamente usado en diversas aplicaciones y en el segundo caso se emplea en artículos usados en publicidad y alumbrado, por lo que requieren de una buena protección contra la acción de la luz ultravioleta.

#### Bases de la evaluación.

Para el caso del poliestireno medio impacto, emplearemos un antioxidante para evitar la degradación térmica.

Para el segundo caso utilizaremos una formulación sinérgica a base de un antioxidante y de un absorbedor de luz ultravioleta.

#### Selección de materiales.

Poliestireno medio impacto:3-4 % de Butadieno.

#### Aditivos:

A-1 : Antioxidante.

U-3 : Absorbedor de luz ultravioleta.

#### Concentraciones.

La selección de las concentraciones se basa también en la información técnica contenida en los apéndices B y D, indicándose los niveles en

el cuadro de resultados.

#### Técnica experimental.

Para la determinación termoxidativa del poliestireno medio impacto se utilizó el molino Troester a una temperatura de 180° C y una relación de velocidad entre los rodillos de 1:1.2. El material se procesó continuamente durante 60 minutos, retirando una muestra ( película ) cada 15 minutos. Los especímenes obtenidos con un espesor de aproximadamente 0.3 milímetros se les determina el índice de amarillamiento en el reflectómetro Hunter Lab de acuerdo al siguiente calculo:

$$YI = Yc - Zc$$

YI = Índice de amarillamiento.

#### Resultados:

Las muestras de poliestireno impacto se identifican con los números 1 y 2.

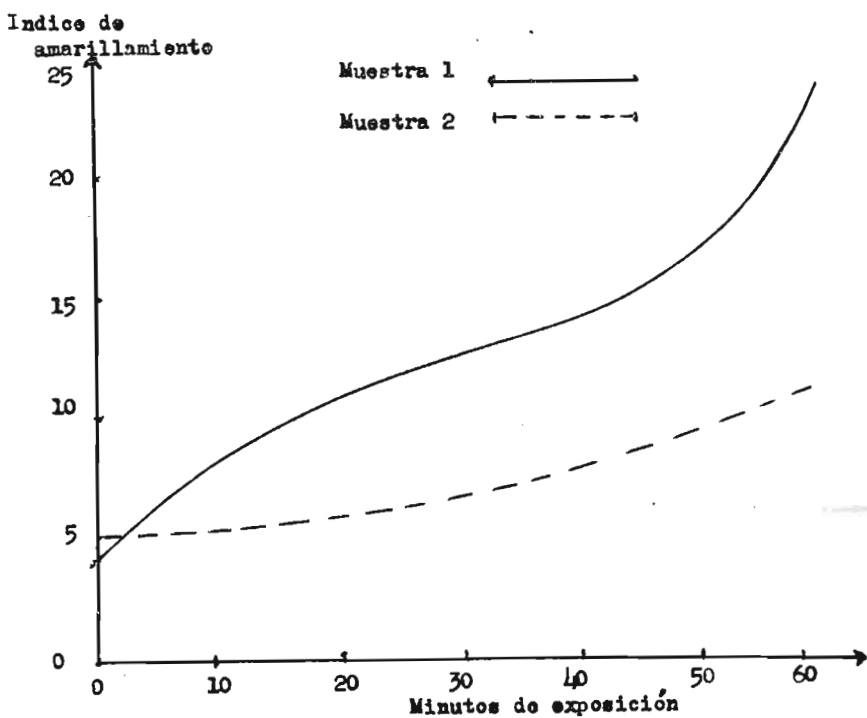
#### EXPOSICION DE MUESTRAS DE POLIESTIRENO IMPACTO EN EL MOLINO DE RODILLOS A 180°C., EVALUADAS CON VALORES DE INDICE DE AMARILLAMIENTO.

Aditivo en %	MUESTRAS	
	1	2
A-1	-	0.1

Minutos de exposición.	YI	
	1	2
0	4	5
15	11	5.5
30	13	6.3
45	16	8.0
60	24	10.0

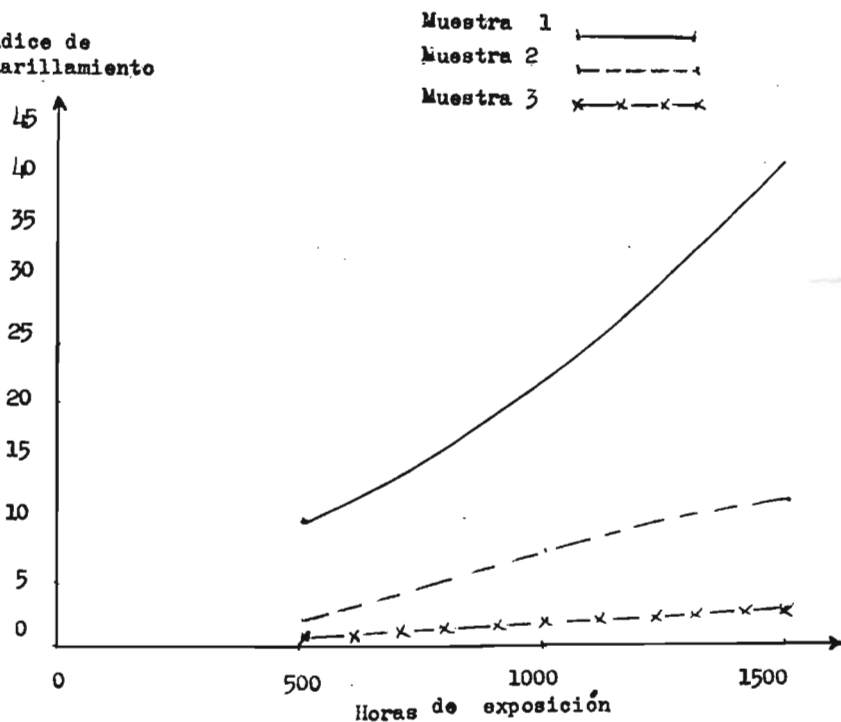
EXPOSICION DE MUESTRAS DE POLIESTIRENO MEDIO IMPACTO EN EL  
EL MOLINO DE DOS RODILLOS A 180°C., EVALUADAS CON INDICES  
DE AMARILLAMIENTO



EXPOSICION DE MUESTRAS DE POLIESTIRENO CRISTAL EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO ( WEATHER-OMETER ), EVALUADAS CON INDICES DE AMARILLAMIENTO.

MUESTRAS			
	1	2	3
Aditivos en %			
U-3	-	0.25	0.15
A-1	-	-	0.15
Horas de exposición	YI*	YI*	YI*
500	10	2	0.7
1,000	25	8	2.0
1,500	40	12	3.0

Indice de amarillamiento



\* YI = Indice de amarillamiento.

### 5.1.9 Evaluación de sistemas de estabilización aplicados en cloruro de polivinilo.

#### Antecedentes.

Como habíamos mencionado en la sección 3.3.4 del capítulo III, en el cloruro de polivinilo tenemos un conjunto de alternativas en la selección de formulaciones, de tal manera que todos los componentes influyen en forma directa en el comportamiento del material. En este caso, no vamos a presentar una aplicación especial, sino que brevemente ejemplificaremos con una evaluación térmica de una formulación básica y complementaremos el estudio con la evaluación fotooxidativa de la formulación adicionándole un absorbedor de radiación ultravioleta.

#### Bases de la evaluación.

Para evitar la degradación térmica usaremos un estabilizador derivado del estaño y un aceite epoxidado de soya como co-estabilizador; un sistema de lubricantes externo e interno y un absorbedor de luz ultravioleta.

La comparación se efectúa midiendo el amarillamiento que se obtiene cuando las diversas formulaciones se exponen al calor y a la radiación ultravioleta respectivamente.

#### Selección de materiales.

Cloruro de polivinilo ( suspensión ) con un valor de  $K=60$ .

Estabilizador térmico: Mercaptida de dibutil estaño.

Co-estabilizador: Aceite epoxidado de soya.

Lubricante interno: Cera parafina no especificada su composición

Lubricante externo: Alcohol graso saturado de cadena lineal.

Absorbedor de luz ultravioleta: U-3

Las formulaciones usadas se indican en la presentación de los resultados experimentales. Las concentraciones se seleccionaron de la información externa contenida en los apéndices B y D.



Técnica experimental.

Se mezclan los componentes de la formulación en la resina de cloruro de polivinilo y se incorporan por medio del molino de rodillos Troester a una temperatura de 180 °C. . El material se continúa procesando por 30 minutos, retirando una muestra cada 3 minutos.

En el caso de los especímenes que se expusieron a la cámara de intemperismo acelerado, se retira una sección de la película formada en el molino de rodillos cuando tiene 5 minutos de proceso. Esta porción de material es la que se expone en la cámara de intemperismo, determinando el índice de amarillamiento cada 500 horas de exposición.

Resultados:

EXPOSICION EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO ( WEATHER-OMETER ).  
EN VALORES DE INDICE DE AMARILLAMIENTO.

Formulación	1	2
PVC Suspensión K=60	100 p.p.r.*	100 p.p.r.*
Aceite epoxidado de soya	3 p.p.r.	3 p.p.r.
Estabilizador térmico	2.0 p.p.r.	2.0 p.p.r.
Lubricante interno	1.2 p.p.r.	1.2 p.p.r.
Lubricante externo	0.3 p.p.r.	0.3 p.p.r.
Absobedor de luz UV ( U-3 )	-	0.5 p.p.r.

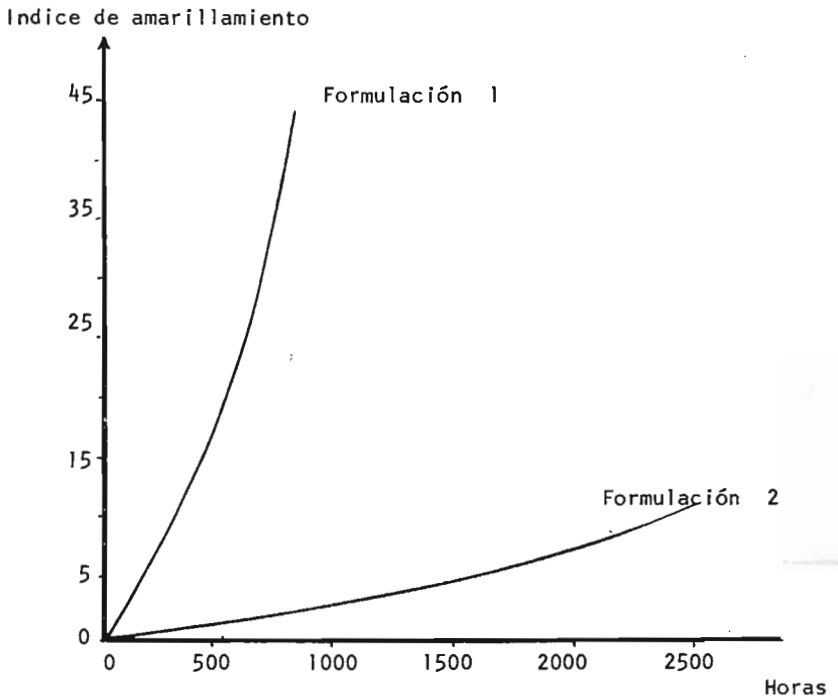
  

Horas de exposición	YI**	YI**
500	20	1
1,000	>45	3
1,500	-	5
2,000	-	7
2,500	-	11

\* p.p.r. = Partes por cien de resina.

\*\* YI = Índice de amarillamiento.

EXPOSICION DE PELICULA DE PVC RIGIDO EN LA CAMARA DE INTEMPERISMO ACCELERADO ( WEATHER-OMETER ), EVALUADA CON INDICES DE AMARILLAMIENTO.



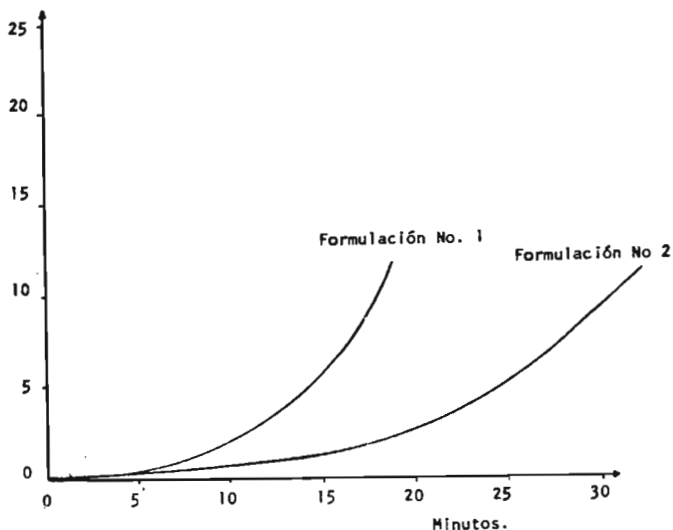
Cámara de intemperismo acelerado.

EXPOSICION DE PVC RIGIDO EN EL MOLINO DE DOS RODILLOS A UNA TEMPERATURA DE 180°C. EVALUADA CON INDICES DE AMARILLAMIENTO.

Formulación	1		2	
PVC Suspensión ( K= 60 ).	100	p.p.r.*	100	p.p.r.*
Aceite epoxidado de soya.	3	"	3	"
Estabilizador térmico.	0.5	"	1.0	"
Lubricante interno.	1.2	"	1.2	"
Lubricante externo.	0.3	"	0.3	"
Exposición en minutos.	YI*		YI*	
5	0.5		0.5	
10	2.5		1.0	
15	7.0		1.5	
20	10.0		3.0	
25	--		6.0	
30	-		10.0	

\* YI=Indice de amarillamiento.

Indice de amarillamiento



C A P I T U L O    V I

C O N C L U S I O N E S

## 6. Conclusiones.

Nota : Se hace referencia a la sección correspondiente a cada experimento.

- 5.1.3 Evaluación de la resistencia térmica y fotooxidativa del polietileno baja densidad, comparado con polietileno alta densidad en aplicación de tubería.

De las curvas de resistencia máxima a la tensión y elongación en por ciento, tanto para las pruebas en la cámara de intemperismo acelerado como en el horno, se demuestra que la concentración de 0.1 % de A-1 y 0.5 % de U-2 en el polietileno baja densidad, es suficiente para igualar y superar el comportamiento del polietileno alta densidad estabilizado de origen.

Esta concentración de aditivos permite al usuario optimizar la formulación en base a una relación costo-beneficio utilizando el diagrama reportado en la figura D-4 sección 1.3.2 del apéndice D.

- 5.1.4 Evaluación de la resistencia a la radiación ultravioleta del polietileno baja densidad, cuando se utiliza con un protector contra la radiación ultravioleta.

De las curvas de resistencia máxima a la tensión y elongación en por ciento en la prueba en la cámara de intemperismo acelerado queda demostrado que el negro de humo como protector contra la acción de la luz ultravioleta da excelentes resultados en tubería de polietileno baja densidad.

Se hace hincapie en que estos resultados sólo son posibles si se logra una buena dispersión del negro de humo en el polímero.

- 5.1.5 Evaluación de sistemas de estabilización aplicados en polietileno

alta densidad en su grado específico de moldeo por inyección.

De las curvas de resistencia máxima a la tensión y porcentaje de elongación en la prueba en la cámara de intemperismo acelerado se observan muy buenos resultados con los cuatro sistemas de estabilización usados, No.1, 0.05 % A-2 + 0.3 % U-4. No.2, 0.05% A-2 + 0.3 % U-2. No.3, 0.05 % A-2 + 0.3 % Q-2. No.4, 0.05 % A-2 + 0.15 % Q-2.

Queda demostrado que el estabilizador a la luz ultravioleta Q-2 (denominado "HALS") igualó el comportamiento de los estabilizadores tradicionales con la mitad de la concentración de éstos. No obstante al aplicarlo a la misma concentración que los otros estabilizadores el resultado fue tan sólo ligeramente superior.

El polietileno alta densidad utilizado en el experimento contiene en su estabilización básica dilauril tío dipropionato (DLT - DP). Pudo demostrarse que el estabilizador Q-2, a altas concentraciones reacciona con los tioesteres, lo cual explica el resultado anterior.

#### 5.1.6 Evaluación de la efectividad de sistemas de estabilización aplicados en polipropileno en su grado específico de extrusión.

De las curvas de resistencia al impacto para la prueba en la cámara de intemperismo acelerado, es evidente que con el sistema de estabilización a base de 0.25 % de U-2 (absorbedor de luz UV) + 0.25 % de Q-3 (extintor de energía) se puede habilitar al polipropileno para uso en intemperie, ya que supera ampliamente las fallas del material no estabilizado.

#### 5.1.7 Evaluación de sistemas de estabilización aplicados en polipropileno, para uso específico en la manufactura de rafia.

De las curvas de resistencia máxima a la tensión y elongación en porcentaje, para la prueba de la cámara de intemperismo acelerado,

queda demostrado nuevamente que la combinación de 0.25 % de U-2 ( absorbedor de luz UV ) con 0.25 % de Q-3 ( exintor de energía ) imparte excelente resistencia a la radiación ultravioleta al polipropileno, lo que permite sugerir su uso en el medio ambiente.

- 5.1.8 Evaluación de la efectividad de sistemas de protección contra la degradación termoxidativa en poliestireno medio impacto y foto oxidativa en poliestireno cristal.

De la gráfica de índice de amarillamiento del poliestireno medio impacto con respecto a minutos de exposición en el molino de rodillos a 180°C., se demuestra la estabilidad que le imparte al poliestireno medio impacto la adición de 0.1 % del antioxidante A-1.

En el caso del poliestireno cristal, queda demostrado que la estabilidad a la luz ultravioleta que le imparte la adición sinérgica de un absorbedor de luz ultravioleta ( 0.15 % de U-3 ) y un antioxidante ( 0.15 % de A-1 ), es notablemente superior que cuando se adiciona el absorbedor de luz ultravioleta solo ( 0.25% de U-3 ).

- 5.1.9 Evaluación de sistemas de estabilización aplicados en cloruro de polivinilo.

De la gráfica de índice de amarillamiento del PVC rígido con respecto a horas de exposición en la cámara de intemperismo acelerado, se comprueba la resistencia a la luz UV que los absorbedores le imparten a los compuestos de PVC rígido al compararlos con material no estabilizado.

En la gráfica de índice de amarillamiento del PVC rígido con respecto a minutos de exposición en el molino de dos rodillos a 180°C se verifica la protección térmica que los estabilizadores contra este tipo de degradación le imparten al PVC. Queda demostrado que al aumentar la concentración de estabilizador térmico ( dibutil -

estaño ), de 0.5 p.p.r. a 1 p.p.r., mejora la resistencia térmica de la formulación. Lo anterior permite al usuario seleccionar una concentración del estabilizador térmico en base a un análisis costo-beneficio.

De una manera general se puede concluir que existe una gran necesidad por parte del procesador y del usuario de un conocimiento más amplio de los fenómenos que se suscitan en las diferentes formas de degradación que afectan a los materiales plásticos. Dicho conocimiento no debe de ser únicamente encausado a obtener materiales de muy alta calidad cuando se requiere una excelente durabilidad del producto en el medio ambiente, sino que aún en los materiales que se usan para elaborar artículos desechables, que en su gran mayoría utilizan material de reproceso para su manufactura, se puede aprovechar el beneficio de una estabilización adecuada para lograr una mayor eficiencia en la recuperación, lo que daría como resultado una racionalización en el uso de recursos no renovables, una optimización de las líneas de producción y una mejor imagen de la calidad de los plásticos en los diferentes mercados de aplicación.



C A P I T U L O V I I

B I B L I O G R A F I A

## B I B L I O G R A F I A

Referencias al final de cada capítulo.

Advances in Chemistry Series 129, Polymerization Reactions and New Polymers., American Chemical Society, Washington, D.C. 1973.

B. Ranby and J.F. Rabek., Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers, A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons. 1975.

Charles A. Harper, Handbook of Plastics and Elastomers, McGraw-Hill Book Company, 1975.

Ciba Geigy, Technical Information Bulletin, Antioxidant and Heat Stabilizer, Irganox 1010.

Ciba Geigy, Technical Information Bulletin, Antioxidant and Heat Stabilizers, Irganox 1076.

Ciba Geigy, Technical Information Bulletin, Light Stabilizers, Tinuvin P.

Ciba Geigy, Technical Information Bulletin, Light Stabilizers, Tinuvin 327.

Ciba Geigy, Technical Information Bulletin, Light Stabilizers, Tinuvin 770.

Ciba Geigy Marienberg GMBH, Manual of PVC additives, Edition 1971.

Ciba Geigy, Technical Information Bulletin, Ultraviolet Absorbers as Stabilizers for Plastics.

George Odian, Principles of Polymerization, McGraw-Hill Book Company 1975.

Jhon H. Fletcher, Otis C. Dermer, and Robert B. Fox, Nomenclature of Organic Compounds., Advances in Chemistry Series, American Society, Washington, D.C. 1974.

Lous A. Robb, Diccionario para Ingenieros, Compañía Editorial Continental, México D.F., 1965.

Norbert A. J. Platzer, Copolymers, Polyblends, and Composites, Advances in Chemistry Series 142, American Chemical Society, Washington D.C. 1975.

Paul Ander and Sonnessa, Principles of Chemistry and Introduction to Theoretical Concepts, The Mc Millan Company, New York, Collier McMillan Limited, London, 1965.

P.H. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, International Student, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958.

Robert V. Milby, Plastics Technology, McGraw-Hill Book Company, 1973.

Sergio Ajuria Garza, Preparación de Informes Técnicos sobre Trabajos experimentales, México D.F., 1975

Stephen Miall, Ll. D., B. Sc. y Li Mackenzie Miall, B.A., F.R.I.C. Traducción española y notas por el Dr. José Giral, Diccionario de Química, Editorial Atante, S.A., México D.F., 1953

W. Lincoln Hawkins, Polymer Stabilization, Wiley-Interscience, New York, 1975

C A P I T U L O   V I I I

A P E N D I C E S

A P E N D I C E     A

## 1. RESUMEN SOBRE POLIMEROS

### 1.1 Definición del Polímero.

✦ El diccionario de química dice: Término introducido por Berzelius en 1828 para distinguir dos compuestos de la misma composición, pero de diferente peso molecular, el compuesto de mayor peso molecular se dice que es el polímero del otro. Los polímeros se forman a partir de sustancias orgánicas no saturadas mediante el fenómeno de polimerización, conforme al cual dos ó más moléculas de la sustancia sencilla se unen para formar otra de la misma composición elemental. La reacción tiene lugar muchas veces de modo espontáneo, pero se puede acelerar con la presencia de otras sustancias.

Basados en la anterior definición reconoceremos a las sustancias de alto peso molecular como Polímeros. El vocablo se deriva del Griego  $\text{ΠΟΛΥΜΕΡΗΣ}$  poly=varios; meros=parte. El monómero (mono=unidad), es la sustancia a partir de la cual se origina el Polímero (ver 1.3.2).

El término POLIMERO es indefinido en el sentido de que no especifica el mínimo tamaño ó longitud de la molécula formada. Algunos autores prefieren llamar a las moléculas formadas por unas cuantas unidades repetitivas OLIGOMEROS (oligo=pocos), ó bien basarse en la nomenclatura numérica y llamar DIMERO al compuesto formado por unión de dos moléculas, TRIMERO al formado por tres, etc., refiriendo el término POLIMERO en forma genérica a aquellas sustancias de alto peso molecular.

Las propiedades químicas y físicas de las grandes moléculas no comienzan a aparecer a un determinado tamaño de la molécula, sin embargo, parecen hacerse notar con mayor intensidad en el intervalo de peso molecular de 1000 a 1,500, haciéndose más prominente a medida que la molécula crece. Los pesos moleculares de los polímeros van de valores de cientos, cientos de miles hasta millones. Desde el punto de vista técnico, las moléculas con propiedades físicas útiles tienen pesos moleculares desde varios miles hasta varios cientos de miles.



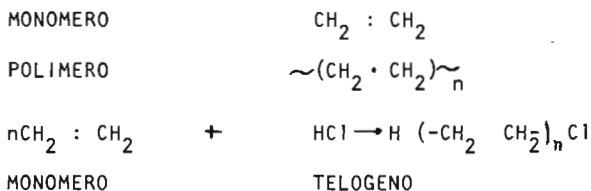




En los casos descritos anteriormente no se indicó la terminación de las moléculas. Aunque probabilísticamente en la estructura molecular de un polímero pueden quedar centros activos "no terminados", éstos que darían "enterrados" entre sus vecinos inertes, sin embargo, en la mayoría de los casos la polimerización es terminada por otros grupos diferentes al mesómero, como pueden ser radicales, iones, u otros fragmentos moleculares.

Un compuesto simple que deba ser separado para formar grupos terminales monovalentes se conoce como **TELOGENO** (telo=fin, gen=generador); cada radical ó ion terminal formado se llama **TELOMERO**, el polímero terminado se llama polímero **TELOMERIZADO**. Estrictamente hablando, el término **TELOMERIZACION**, ha sido aplicado a las reacciones en las cuales una molécula XY reacciona con más de una unidad de un compuesto olefínico polimerizable, dando series de productos con la fórmula general  $X (M_n) Y$ , en donde  $M_n$  es la cadena del polímero.

Por ejemplo:



## 1.2 TIPOS DE POLIMEROS

Las sustancias clasificadas bajo el término "POLIMERO" pueden ser agrupadas de acuerdo a varios sistemas, dependiendo de la característica particular que deba ser enfatizada. Usualmente se agrupan en función de su comportamiento mecánico, de su estructura química, de su método de preparación o de sus aplicaciones técnicas. Sin embargo, se ha encontrado que varios polímeros pueden pertenecer a varias clasificaciones.

La forma más simple de agruparlos ha sido de acuerdo a su comportamiento físico y químico. De aquí han surgido tres diferentes categorías que agrupan a los polímeros en función a su mejor utilidad: Elastómeros, Fibras y Plásticos.

Puede parecer que los elastómeros, las fibras y los plásticos estén constituidos por diseños estructurales diferentes en su fundamento. Este, sin embargo, no es el caso; todos ellos están formados de acuerdo a los principios generales de polimerización. Las diferencias en su comportamiento se deben, principalmente a la magnitud de las fuerzas de atracción entre sus moléculas constitutivas y por ende la facilidad con que su estructura forme latices cristalinos. Un material que posea una baja tendencia a cristalizar pertenecerá a los elastómeros, mientras que los materiales con un alto grado de cristalización presentarán características de fibras.

#### 1.2.1 ELASTOMEROS

Los materiales elastoméricos difieren de las demás sustancias por la combinación de dos propiedades;

1. Son capaces de soportar grandes deformaciones al aplicárseles una fuerza sin que se rompan.
2. Al cesar el esfuerzo se recuperan espontáneamente y casi en su totalidad.

Otra característica de los elastómeros es la siguiente:

Las unidades repetitivas se unen por covalencia a las adyacentes y mediante uniones de Vander Waals a las de otras cadenas ( ver 1.3). Al calentar un elastómero, solamente se ven afectadas las uniones de Vander Waals, originando un estado de la materia que se encuentra entre el sólido y el líquido. Este fenómeno fué observado originalmente en el HULE, por lo que a este estado de la materia se le llama : Estado Ahulado ( Rubbery State ).

En general los elastómeros poseen un módulo de elasticidad inicial, relativamente bajo ( 10 a  $10^2$  psi ). Tienen un amplio margen de extensibilidad reversible instantánea ( a menudo mayor del 1000%). Aunque suaves y fácilmente deformables, tienden a - cristalizar bajo esfuerzos muy severos. A bajas temperaturas se vuelven quebradizos. ←

### 1.2.2 FIBRAS

→ La mayoría de los polímeros apropiados para formar fibras son - altamente, pero nunca totalmente cristalinos.

Para la obtención de una fibra se requiere cumplir con dos etapas: Inicialmente la formación de un filamento amorfo ó con sus moléculas ligeramente orientadas y subsecuentemente la orientación total de todas las moléculas. Esta orientación es posible mediante el " CONFORMADO EN FRIO ". Muchos polímeros pueden ser estirados hasta sus puntos de rompimiento, sin que muestren alguna tendencia a recuperar su estado original. A este tipo de estiramiento se le conoce como " CONFORMADO EN FRIO " . Es interesante hacer notar que el conformado no puede realizarse con éxito por abajo de la temperatura de transición de segundo orden ( ver 1.4.2), si fuera el caso se presentaría la ruptura de la fibra durante el estiramiento. ←

En general las fibras se caracterizan por su elevado módulo de elasticidad inicial (  $10^5$  a  $10^6$  psi). Su extensibilidad después de la orientación es baja ( 10 a 20% ). Parte de esta extensibilidad es permanente , otra parte se recupera lentamente y otra solo es instantánea. Sus propiedades mecánicas varían muy poco en un amplio intervalo de temperatura ( de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$  ) , con algunas variantes dependiendo del polímero.

### 1.2.3 PLASTICOS

→ Cuando un mesómero bivalente ( ver 1.3.1 ) se une de una manera repetitiva formará una cadena molecular lineal.

Esta orientación de las moléculas permitirá a los materiales - poliméricos la posibilidad de poseer mejores características de cristalinidad y así poder orientar sus moléculas y obtener una fibra.

A medida que en la estructura molecular aumente el número de - ramificaciones, el grado de cristalinidad se verá disminuído y el polímero adquiere características elastoméricas. Aún más, un cierto grado de entrecruzamiento molecular imparte al polímero buenas propiedades elásticas.

Sin embargo, hay cierto tipo de polímeros cuyas estructuras moleculares no presentan el amplio rango de elasticidad de los elastómeros ni el alto grado de cristalinidad de las fibras. Poseen además un módulo de elasticidad intermedio, con un ámbito entre  $10^3$  y  $10^4$  psi; son susceptibles a la deformación y reblandecidos por el calor. En efecto, su extensibilidad, viscosidad y módulo de elasticidad son función directa de la temperatura.

A estos polímeros se les considera como sustancias plásticas y se les conoce bajo el nombre genérico de PLASTICOS. De hecho, la estructura molecular y el comportamiento de estos materiales ante la acción del calor han obligado a realizar su estudio bajo dos grandes grupos: Los TERMOFIJOS y los TERMOPLASTICOS. ←

TERMOFIJOS: Son aquellos plásticos que pueden ser reblandecidos y que al reblandecerse pueden ser moldeados bajo temperatura y presión. Sin embargo, durante el proceso de moldeado modifican químicamente las uniones de su estructura molecular y se convierten en sustancias duras y densas, insolubles e infusibles

en la mayoría de los casos. Este endurecimiento puede llevarse a cabo también en ausencia de presión. Simplemente puede presentarse como una reacción química irreversible por la acción del calor. En algunos termofijos este endurecimiento ó curado puede iniciarse ó complementarse a temperatura ambiente. Debe de hacerse notar que aún en estos casos, el curado es propiciado por el calor de reacción. Otra forma de que los materiales termofijos curen, es por la acción del calor pero mediante el uso de un catalizador.

Durante la reacción de curado ocurre un entrecruzamiento entre las moléculas de las cadenas poliméricas, formando una estructura rígida tri-dimensional, que hace que el material pierda su fusibilidad de una manera más ó menos completa. Por lo general los materiales termofijos solo pueden calentarse una vez para ser moldeados, después de lo cual endurecen en forma permanente. La mayoría de ellos al ser calentados nuevamente, se descomponen químicamente antes de volver al estado fluído.

**TERMOPLÁSTICOS:** Los materiales termoplásticos son aquellos que por la acción del calor pueden ser reblandecidos hasta el estado fluído durante el cual al aplicárseles una presión pueden ser moldeados. Posteriormente al enfriarlos por debajo de su temperatura de reblandecimiento se endurecen y retienen la forma del molde.

Si se sujeta a estos materiales nuevamente a la acción del calor se vuelven a reblandecer y son susceptibles de ser remodelados. Este ciclo de calentamiento-moldeo-enfriamiento-endurecimiento parece en teoría ser constante. Sin embargo, las repetidas exposiciones de los termoplásticos a las temperaturas de fusión, provocan la degradación del material lo cual limita el número de ciclos (ver Tabla A-1).

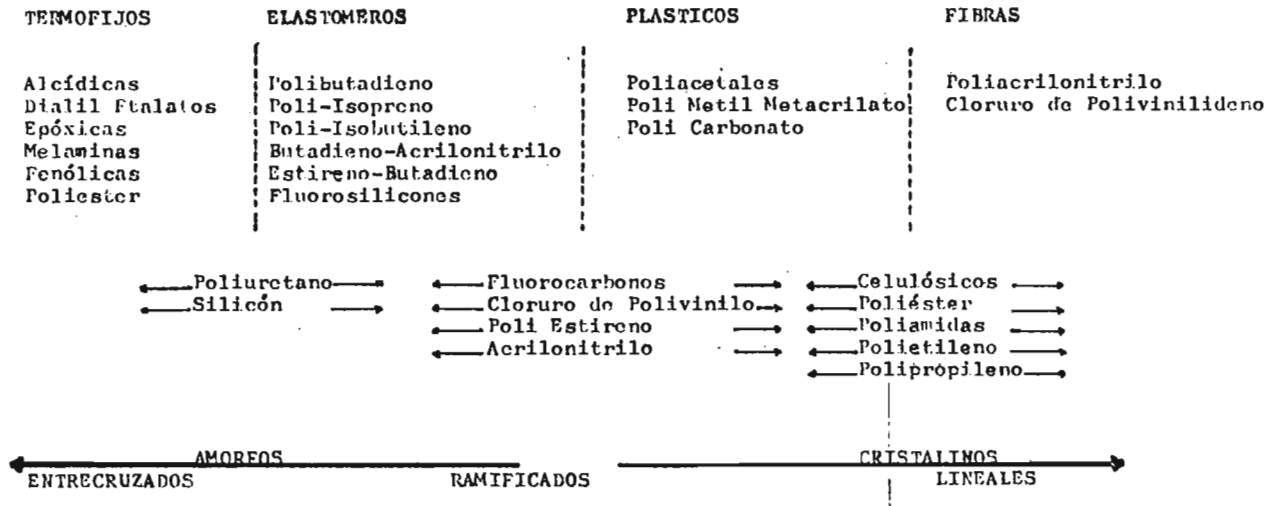


TABLA A-1

### 1.3 PROPIEDADES QUIMICAS.

La razón de la diferencia entre el comportamiento de los TERMOFIJOS y los TERMOPLASTICOS radica en su composición química y en las características divalentes y polivalentes de sus uniones químicas ( ver 1.3.1 y 1.3.2 ).

Los grandes complejos moleculares se forman mediante dos tipos de uniones: por reacciones químicas continuas entre moléculas pequeñas estableciendo uniones químicas primarias entre ellas y por interacciones de tipo eléctrico, ó uniones secundarias, entre las moléculas.

Las uniones primarias son uniones químicas de tipo covalente, mientras que en las uniones secundarias podemos diferenciar dos tipos : las uniones ó " Puentes " de hidrógeno y las fuerzas de Vander Waals.

**PUNTES DE HIDROGENO.-** Existen muchos compuestos en los cuales el hidrógeno se encuentra entre dos átomos actuando como puente entre ellos. En esta situación el hidrógeno está involucrado en dos uniones: una es covalente y la otra es únicamente de caracter electrostático. Esta unión electrostática es la que forma un " Puente " entre el hidrógeno y un átomo con una gran densidad electrónica ( altamente electronegativo ). La fuerza de esta unión aumenta, por lo general, al aumentar la electronegatividad de estos átomos, que pueden ser los mismos ó diferentes, pero la formación de puentes se restringe, casi exclusivamente con el fluor, oxígeno y nitrógeno.

**FUERZAS DE VANDER WAALS.-** Estas uniones de tipo secundario se refieren a la interacción entre moléculas neutras y moléculas dipolares, existiendo tres tipos de interacciones conocidas como:

Efecto de orientación que es la atracción entre dos moléculas dipolares.

Efecto de inducción que es la atracción entre una molécula dipolar y otra molécula neutra a la cual se le induce un dipolo.

Efecto de dispersión o de London que es la atracción entre dos moléculas no polares a las cuales se les induce un dipolo.

Cabe hacer notar que la fuerza de las uniones secundarias es de corto alcance y que difieren grandemente de la fuerza de la unión química covalente que es mucho mayor.

Para tener una idea obsérvese la energía de disociación para cada tipo de unión, dada en Kcal/mol.

<u>UNION QUIMICA</u>	<u>UNION SECUNDARIA</u>	
	Puente de hidrógeno	Fuerza de V.D. Waals
60 - 100 Kcal/mol.	5-6 Kcal/mol.	3-5 Kcal/mol.

La estructura fundamental de los polímeros esta basada principalmente en las uniones químicas covalentes, sin embargo la magnitud de las uniones intermoleculares de tipo secundario, influirá en mayor ó menor grado en el comportamiento cristalino de los plásticos ( ver 1.4.1).

### 1.3.1 FUNCIONALIDAD

En secciones precedentes se ha hecho mención a las características di ó polivalentes de los componentes de un polímero. Estas características se refieren, simplemente a la habilidad para formar uniones químicas de valencia ( uniones primarias ) ó bien el número de posiciones reactivas o grupos funcionales que existen en una molécula y que pueden reaccionar bajo condiciones específicas. A esta habilidad se le define como FUNCIONALIDAD.

Carothers fue el primero en enfatizar la importancia de la FUNCIONALIDAD DE LAS MOLECULAS en una reacción de polimerización. Un material monofuncional puede reaccionar en un punto, un material bifuncional en dos puntos y uno polifuncional en varios puntos.



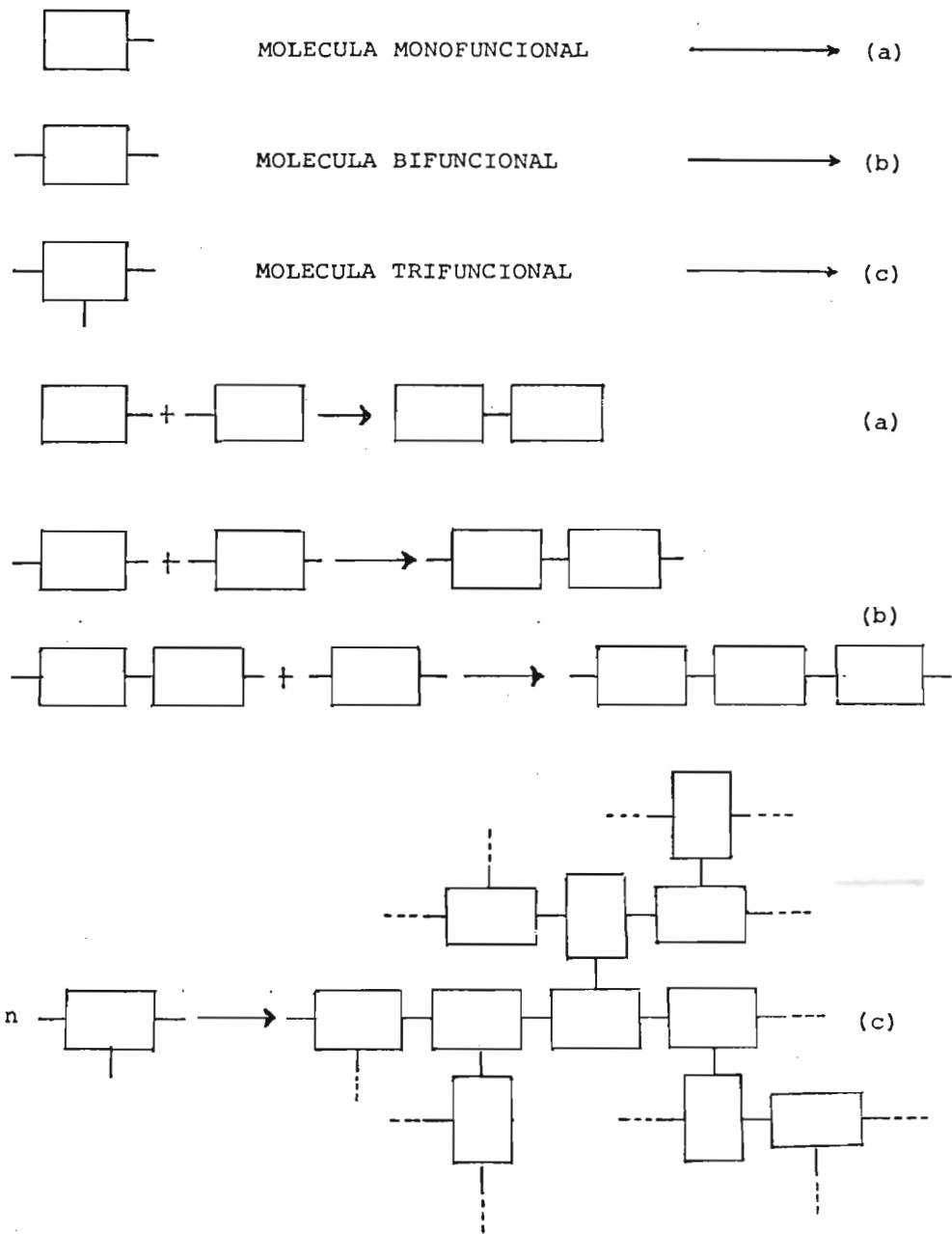
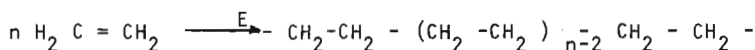


Fig. A-1

La reacción entre dos moléculas monofuncionales no produce macromoléculas, mientras que la reacción entre moléculas bifuncionales forma polímeros lineales. La reacción entre moléculas trifuncionales produce estructuras reticulares tridimensionales complejas ( ver figura A-1).

Otro tipo de bi ó polifuncional está dado por un gran número de moléculas con uniones no saturadas ( moléculas con dobles ó triples ligaduras). Bajo la influencia del calor, luz u otro tipo de radiación se abre la doble ligadura formándose un radical bivalente susceptible de reaccionar con otros para formar un polímero. La reacción general puede ser representada de la siguiente manera:



Otra forma de inducir una bifuncionalidad en una molécula con doble ligadura es agregándole un compuesto altamente polar. También se puede obtener moléculas bifuncionales a partir del rompimiento de estructuras cíclicas.

Debe de enfatizarse en el hecho de que la formación de un polímero solo se logrará en aquellas reacciones en las que todas las moléculas participantes sean bi ó polifuncionales y que la influencia de esta funcionalidad es determinante en la estructura del polímero.

Los polímeros lineales y tridimensionales difieren marcadamente en muchas de sus propiedades físicas y químicas, particularmente en su solubilidad y fusibilidad.

De aquí se desprende que en general los plásticos lineales son TERMOPLÁSTICOS y los que forman estructuras tridimensionales son TERMOFIJOS.

### 1.3.2 POLIMERIZACION.

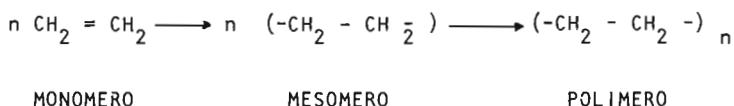
Polimerización es el proceso químico que ocurre cuando moléculas simples reaccionan entre sí para formar un polímero.

En la sección 1.1 se han establecido los conceptos que definen a un polímero.

Se definió un MONOMERO como la sustancia a partir de la cual se origina el polímero. A su vez se definió al MESOMERO como el radical repetitivo que forma la porción principal de la molécula del polímero.

Explícitamente un MONOMERO es aquel compuesto ( capaz de polimerizarse con compuestos de su especie ) del cual se deriva un MESOMERO. El MESOMERO al repetirse a lo largo de una cadena molecular forma un POLIMERO.

Por Ejemplo:



Los MONOMEROS a su vez pueden formarse de diferentes maneras :

Las sustancias capaces de polimerizarse con las de su especie son los monómeros naturales, ó sea auto-polimerizables.

Existen compuestos que no pueden polimerizarse con los de su misma especie, pero que con otros diferentes que tampoco pueden polimerizar con los de su especie, sí son capaces de formar un polímero. A estos compuestos se les llama COMEROS.

Los dos tipos de compuestos anteriores pueden formar varias combinaciones:

- Un monómero natural puede reaccionar con otro monómero natural que no sea de su especie.
- Un comero puede reaccionar con un monómero natural.

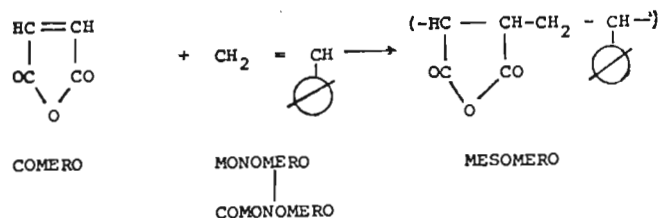
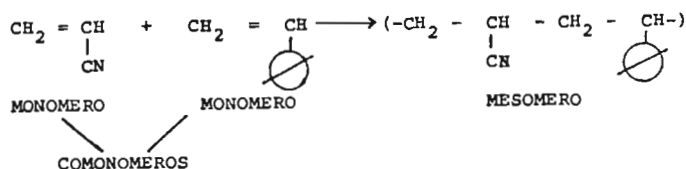
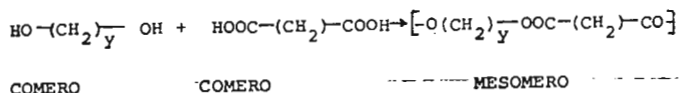
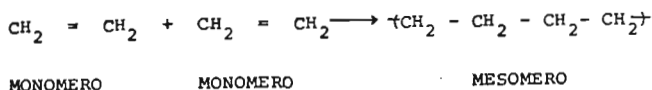
En estas combinaciones el monómero natural formará una parte del mesómero por lo que se le conoce como COMONOMERO (ver ejemplos).

Los polímeros formados por los diferentes tipos de reactivos enun-  
ciados anteriormente también son clasificados por una nomenclatura  
específica.

Un HOMOPOLIMERO (homo= igual) es un polímero formado por un solo  
tipo de MESOMERO, ó sea, el mesómero se derivará de un solo tipo  
de monómero natural de dos COMEROS, ó de los mismos COMONOMEROS.

Un COPOLIMERO se forma generalmente por la unión de varios monó-  
meros naturales.

#### E J E M P L O S



### 1.3.3 REACCIONES DE POLIMERIZACION

Se ha hecho énfasis en la importancia que tiene la estructura molecular en las propiedades de un polímero.

La estructura molecular depende de un ordenamiento específico y composición química de las moléculas. Esta composición determina las características químicas moleculares, las que a su vez rigen el mecanismo de reacción mediante el cual se formará el polímero.

Las reacciones de polimerización se clasifican como reacciones por CONDENSACION y reacciones por ADICION. Esta clasificación introducida por CAROTHERS en 1929 establece lo siguiente:

Los POLIMEROS por CONDENSACION son aquellos formados por monómeros polifuncionales mediante las condensaciones de la química orgánica. En la estructura molecular de estos polímeros se encuentran ausentes algunos átomos presentes en el monómero del que se formó ( ó al que podría degradarse ).

La polimerización por condensación involucra la eliminación de pequeñas moléculas durante la reacción. Además los polímeros por condensación contienen grupos funcionales formando parte de la cadena principal del polímero. En efecto, los mesómeros de los polímeros por condensación están unidos por grupos funcionales tales como: éter, éster, amida, etc. (ver tabla A-2 ).

Los POLIMEROS por ADICION son aquellos en los cuales el mesómero tiene la misma composición del monómero del que se derivó, ó sea, no hay pérdida de pequeñas moléculas durante la reacción. Por otra parte, estos polímeros no contienen grupos funcionales en su cadena principal, siendo las uniones entre los mesómeros, generalmente carbono-carbono. Desde luego esto no implica la ausencia de grupos funcionales. Algunos pueden estar unidos lateralmente a la cadena principal. La mayoría de los polímeros por adición son formados por monómeros de tipo vinílico ( Ver tabla A-3 ).

Tabla A-2  
Polímeros por condensación

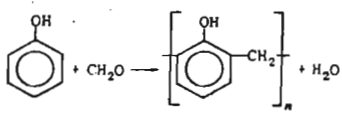
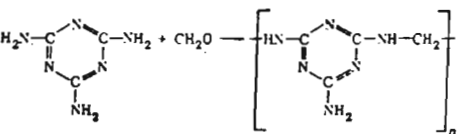
Tipo	Característica funcional	Reacción de polimerización.
Poliamida	-CO-NH-	$H_2N-R-NH_2 + HO_2C-R'-CO_2H \rightarrow H \{ NH-R-NHCO-R'-CO \}_n OH + H_2O$ $H_2N-R-NH_2 + ClCO-R'-COCl \rightarrow H \{ NH-R-NHCO-R'-CO \}_n Cl + HCl$ $H_2N-R-CO_2H \rightarrow H \{ NH-R-CO \}_n OH + H_2O$
Proteína, Algodón, Seda	-CO-NH-	<p>Naturalmente ocurren polímero polipeptidos; degradables a mezclas de diferentes amino ácidos</p> $H \{ NH-R-NHCO-R'-CO \}_n OH + H_2O \rightarrow H_2N-R-CO_2H + H_2N-R'-CO_2H$
Poliéster	-CO-O-	$HO-R-OH + HO_2C-R'-CO_2H \rightarrow HO-R-OCO-R'-COO \}_n H + H_2O$ $HO-R-OH + R''O_2C-R'-CO_2R'' \rightarrow HO-R-OCO-R'-COO \}_n R'' + R''OH$ $HO-R-CO_2H \rightarrow HO-R-COO \}_n H + H_2O$
Poliuretano	-O-CO-NH-	$HO-R-OH + OCN-R'-NCO \rightarrow \{ O-R-OCO-NH-R'-NH-CO \}_n$
Poliáliloxano	-Si-O-	$Cl-SiR_2-Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HO-SiR_2-OH \rightarrow HO \{ SiR_2-O \}_n H + H_2O$
fenol-formaldehído	-Ar-CH <sub>2</sub> -	
Urea-formaldehído	-NH-CH <sub>2</sub> -	$H_2N-CO-NH_2 + CH_2O \rightarrow \{ HN-CO-NH-CH_2 \}_n + H_2O$
Melamina formaldehído	-NH-CH <sub>2</sub> -	
Celulosa	-O-C-	<p>Naturalmente ocurren; degradables a glucosa</p> $+C_6H_{12}O_4 \}_n + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$
Polisulfuro	-S <sub>m</sub> -	$Cl-R-Cl + N_2S_m \rightarrow \{ R-S_m \}_n + NaCl$
Poliacetal	-O-CH-O-   R	$R-CHO + HO-R'-OH \rightarrow \{ O-R'-OCHR \}_n + H_2O$

Tabla A-3  
Polimeros por adición

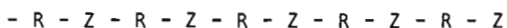
Polímero	Monómero	Unidad repetitiva
Acetato de polivinilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$
Cloruro de polivinilideno	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$
Politetrafluoretileno	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$-\underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{C}}}-\underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{C}}}-$
Poliformaldehído	$\text{CH}_2=\text{O}$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
Poliacetaldehído	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$
Polisopreno (de la naturaleza)	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_2-}{\text{C}}}=\text{CH}-$
Poliétileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Poliisobutileno	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Poliacilonitrilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$
Cloruro de polivinilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
Poliestireno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\phi$	$-\text{CH}_2-\underset{\phi}{\text{CH}}-$
Polimetilmetacrilato	$\text{CH}_2=\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$

Existe cierta confusión en cuanto a la asignación de los MECANISMOS de REACCION a las reacciones por CONDENSACION y por ADICION. Usualmente se utilizan como sinónimos CONDENSACION y REACCION por ETAPAS ( mecanismo ), así como ADICION Y REACCION en CADENA.

Aunque a menudo estos términos sí pueden ser utilizados como sinónimos, debe de hacerse con precaución ya que no siempre es el caso. La clasificación CONDENSACION-ADICION se refiere a la composición ó estructura de los polímeros en tanto que la de ETAPAS-CADENA se refiere al mecanismo de reacción.

En efecto, algunos polímeros cumplen con una definición pero al mismo tiempo satisfacen más los requerimientos de la otra.

Tal es el caso de los poliuretanos. La composición final del polímero es la misma que la del monómero que lo originó, lo que lo clasificaría como polímero por adición. Sin embargo el mecanismo de reacción es por etapas y estructuralmente son más parecidos a los polímeros por condensación, ya que sus unidades repetitivas están unidas por grupos funcionales. En forma general podría representarse como:



Donde R es un radical aromático ó alifático y Z representa a un grupo funcional.

Un caso similar correspondería al rompimiento de ciertas cadenas cíclicas como las de los óxidos de polietileno y polipropileno y la caprolactama. Los polímeros que forman, al igual que los poliuretanos, son clasificados como polímeros por condensación por contener grupos funcionales en la cadena principal, aún cumpliendo con la definición de polímeros por adición. Sin embargo el mecanismo de reacción bien podría ser por etapas ó en cadena dependiendo de las condiciones de reacción y del catalizador utilizado.



De aquí se desprende que CONDENSACION Y ETAPAS o ADICION Y CADENA no pueden ser siempre utilizados como sinónimos.

La diferencia básica entre las polimerizaciones por etapas y en cadena está en el tiempo requerido para formar cadenas de alto peso molecular. Esto no implica que un método sea más rápido que otro. La velocidad neta con la que se consume el monómero, ó sea la velocidad de polimerización, es prácticamente la misma en ambos casos. Haciendo hincapié, la diferencia estriba en el tiempo necesario para formar grandes moléculas.

En la polimerización por etapas únicamente cerca del final de la reacción, más de 90% de conversión, existen polímeros de alto peso molecular. En este caso tanto el tamaño de la molécula del polímero como la cantidad de polímero dependen del tiempo de reacción.

Por otra parte, en la polimerización en cadena casi inmediatamente después del inicio de la reacción ya se encuentran moléculas de gran tamaño, ó sea que en este tipo de polimerización a cualquier porcentaje de conversión ya existen polímeros de alto peso molecular. El único cambio que ocurre con el tiempo de reacción es la cantidad de polímero. Se puede entonces asumir que en la polimerización en cadena el tamaño de la molécula del polímero es independiente del tiempo de reacción mientras que la cantidad de polímero si es función del tiempo.

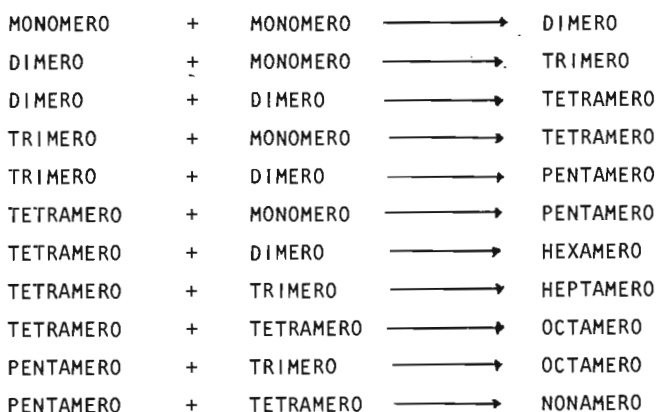
#### 1.3.3.1 POLIMERIZACION POR ETAPAS.

La condensación en química orgánica involucra varias reacciones químicas para sintetizar materiales poliméricos. Las más comunes son Esterificación, Amidación, Formación de Uretanos, Sustitución Aromática, etc. Todas ellas, sin embargo, están sujetas a la reacción entre dos diferentes grupos funcionales. Esta reacción se lleva a cabo por etapas.

La polimerización por etapas procede con un lento incremento en el peso molecular del polímero. Pasa lentamente el MONOMERO a DIMERO; de DIMERO a TRIMERO, TRIMERO a TETRAMERO, etc. Una vez formadas estas pequeñas moléculas pueden reaccionar indistintamente con cualquier molécula presente en la reacción. Así, la polimerización avanza por etapas incrementándose lentamente el peso molecular de las cadenas que se forman. ←

Esta polimerización se caracteriza por la rápida desaparición del monómero, aún antes de que cualquier molécula formada alcance un tamaño adecuado para ser útil en la práctica. De hecho experimentalmente se ha demostrado que el contenido de monómero en la reacción es menor al 1% en un punto donde el tamaño promedio de las moléculas formadas es de 10 unidades ( DECAMERO ).

La velocidad de la polimerización por etapas es función de la reacción entre moléculas de varios tamaños ó sea que podría representarse de la siguiente manera:

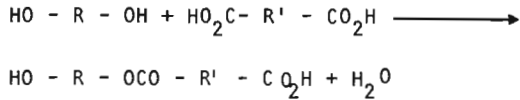


etc.

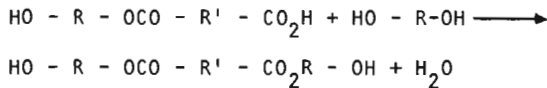
De lo anterior se desprende que cualquier especie formada en la mezcla de la reacción puede reaccionar con cualquier otra, lo que puede expresarse como la reacción general:



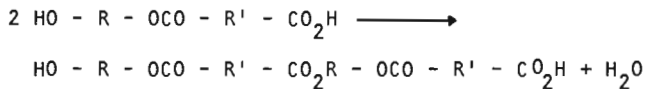
Consideremos por ejemplo, la síntesis de un poliéster a partir de un DIOL y un ácido DICARBOXILICO.



El dímero formado reacciona con monómero



ó bien el dímero reacciona con otro dímero.



Etc.

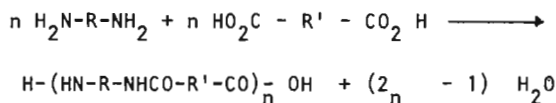
lo anterior podría ser representado de la siguiente manera:

La reacción entre dos monómeros bifuncionales diferentes:



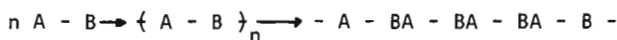
En donde A y B representan los grupos funcionales. Se considera obvia la existencia de un radical ( R, R', etc ) entre los grupos funcionales por ejemplo, A - R - A; B - R' - B. No se incluyen en la representación esquemática simplemente para facilitarla.

Esta representación correspondería por ejemplo a la polimerización entre diaminas y diácidos para obtener poliamidas.

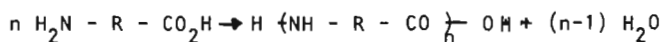


en donde  $\text{H}_2\text{N} = \text{A}$  y  $\text{CO}_2\text{H} = \text{B}$

Puede también darse el caso de la polimerización de un solo monómero bifuncional pero cuyos grupos funcionales sean diferentes.



De hecho, otro método de obtención de las poliamidas es el de la reacción por etapas de un aminoácido.

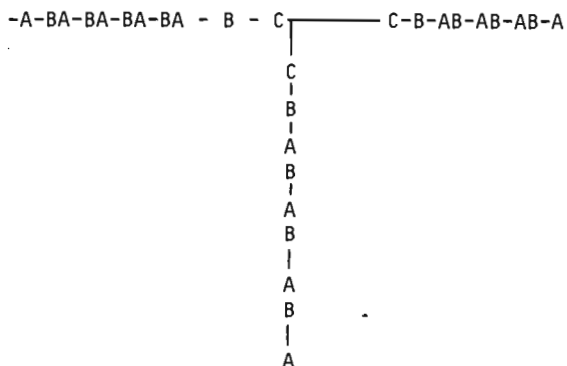


Estos análisis presentados conciernen directamente a la polimerización de monómeros bifuncionales para formar POLIMEROS LINEALES.

Cuando uno ó más monómeros presentes en la reacción contienen más de dos grupos funcionales el polímero resultante será ramificado y bajo ciertas condiciones se formarán ENTRECruzAMIENTOS.

Si consideramos el caso de monómeros A-B en presencia de pequeñas cantidades de un monómero  $\text{C}_f$  que contenga  $f$  grupos funcionales, el producto de la polimerización entre ellos tendrá ramificaciones.

Si  $f = 3$ , al reaccionar  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  con A-B tendremos la siguiente estructura.

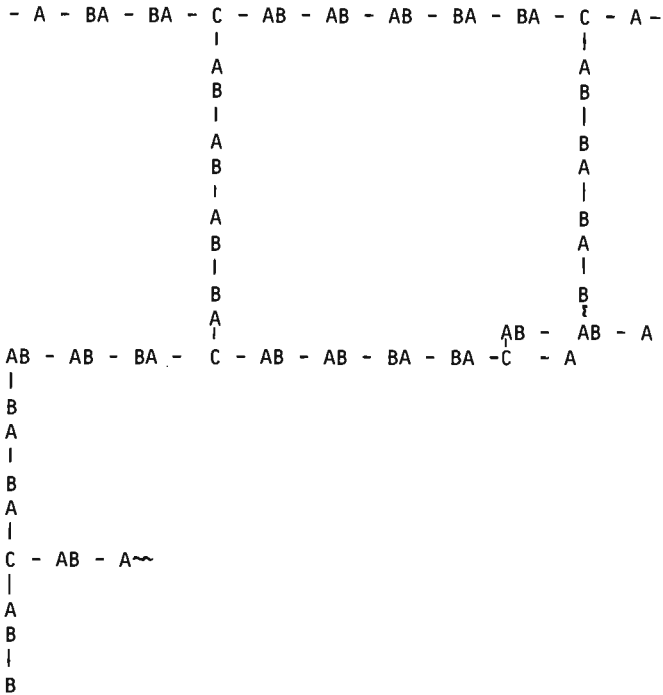


Nótese que no podría haber reacción entre dos moléculas como las del ejemplo, ya que los grupos funcionales al final de la cadena son todos A.

Obsérvese que  $\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{C}$  es una abreviación de  $\text{C-R}''\text{-C}$ ;

$\text{R}''$  no se incluye para facilitar el esquema. Puede darse el caso que  $\text{C} = \text{A}$  ó  $\text{C} = \text{B}$ , ó bien  $\text{B} \neq \text{C} \neq \text{A}$ ; en esta situación es obvio que C sea susceptible de reaccionar con A ó con B.

Si por otra parte en un sistema A - B más  $\text{C}_f$  ( con  $f > 2$ ) se incluye una molécula del tipo B - B, no tan solo resultarán ramificaciones durante la polimerización sino que se formará una estructura entrecruzada. Un entrecruzamiento podrá formarse cuando existan dos ramificaciones que contengan grupos funcionales diferentes al final de sus cadenas.



El entrecruzamiento se caracteriza por la formación de una gelación en un punto de la reacción llamado PUNTO DE GELACION. El GEL formado corresponde a una red infinita de moléculas entrecruzadas creando una molécula macroscópica. En efecto, se considera a un gel como una sola molécula.

### → 1.3.3.2 POLIMERIZACION EN CADENA.

La polimerización en cadena se desarrolla por un mecanismo diferente a la polimerización por etapas. La principal diferencia es que en esta polimerización la formación de cadenas de alto peso se realiza inmediatamente después del inicio de la reacción. La concentración de monómero disminuye a lo largo de la reacción a medida que aumentan las moléculas poliméricas de alto peso.

Una vez formadas las macromoléculas son prácticamente inalteradas en su tamaño, sin embargo el porcentaje de conversión de monómero a polímero aumenta con el tiempo de reacción, ó sea la cantidad de polímero es función del tiempo.

La polimerización en cadena puede llevarse a cabo mediante diferentes mecanismos. Uno sería vía RADICALES y el otro sería por formación de IONES-

Prácticamente la POLIMERIZACION vía RADICALES es la más común. La POLIMERIZACION IONICA es muy selectiva. No obstante, ambos mecanismos siguen el mismo patrón. Este tipo de reacciones se presentan, generalmente en moléculas no saturadas de tipo vinílico. ←

#### 1.3.3.2.1 POLIMERIZACION VIA RADICALES

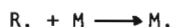
Esta polimerización es una reacción en cadena que consiste en la secuencia de tres pasos fundamentales: INICIACION, PROPAGACION, TERMINACION. Existe otro paso conocido como TRANSFERENCIA DE CADENA.

INICIACION. Este paso involucra dos reacciones. La primera consiste en la formación de radicales libres utilizando un iniciador ó catalizador. Una variedad de peróxidos satisfacen esta condición y son seleccionados

en función al método de polimerización ( ver 1.5 ). El caso más común para la formación de estos radicales es a partir de la disociación homolítica de un iniciador ó catalizador C que forme un par de radicales R.

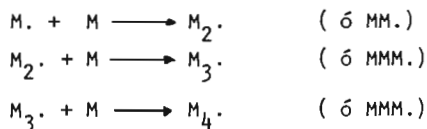


La segunda parte de la iniciación involucra la adición de estos radicales a los primeros monómeros para producir las especies iniciadoras de la cadena.

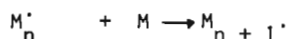


Donde M representa una molécula de monómero y M a la especie propagadora, ó centro activo.

PROPAGACION. Una vez formado el centro activo reacciona con un monómero inactivo para formar un nuevo radical. Esta reacción de adición se presenta en forma sucesiva creando en cada ocasión un nuevo radical con la misma identidad que el original pero con una molécula de monómero más. Dichas adiciones sucesivas pueden ser representadas por



ó de manera general

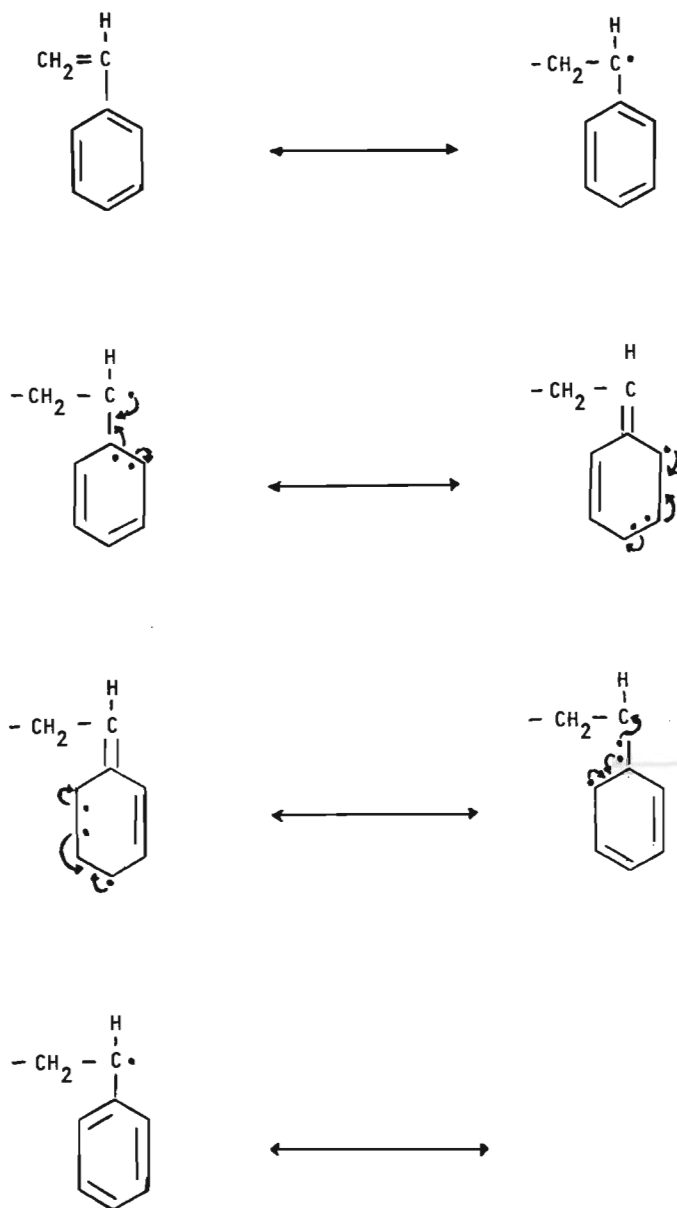




La reactividad de este sistema radical - monómero está gobernado por dos factores. Uno consiste en la relación entre colisiones exitosas y colisiones sin éxito. La energía de activación para esta reacción es baja ( 7 Kcal por MOL); consecuentemente la mayoría de las colisiones radical-monómero son exitosas. De aquí que la secuencia de adiciones sea tan rápida. Sin embargo la estructura geométrica de las moléculas influye en el éxito de las colisiones. La localización de sustituyentes vinílicos en la molécula es de gran importancia. El tamaño y volumen de estos sustituyentes, impedimento estérico, puede reducir considerablemente el número de colisiones exitosas.

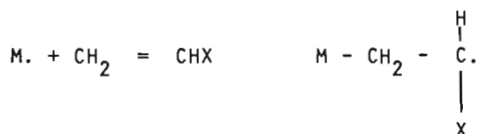
El otro factor consiste precisamente en las características eléctricas de los sustituyentes, ya que los efectos de estabilización por resonancia pueden ser considerables. Si el sustituyente contiene una doble ligadura, que se presente en forma conjugada a la de la molécula vinílica del monómero, se presentará el efecto de resonancia. Esta resonancia es causa de la estabilización, que consiste en deslocalizar el electrón del radical libre. Este es el caso, por ejemplo del poliestireno ( ver figura A-2 ).

Figura A-2 Estabilización por deslocalización del electrón libre.

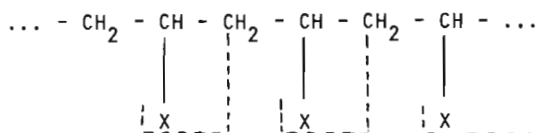


En este caso el monómero de estireno es más reactivo que el radical que forma, de aquí que en casos similares la propagación sea menor que en casos en que el radical sea más reactivo que el monómero que lo origina ( p. ejemplo acetato de vinilo ).

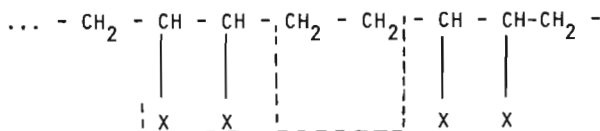
De una manera general, la adición de un nuevo monómero a un radical M, ya existente ocurrirá, casi en forma exclusiva, de manera que el electrón solitario del radical se sitúe en el átomo de carbono que soporta al sustituyente.



La continua adición de monómeros a radicales de esta naturaleza formará una cadena en la cual los sustituyentes X estarán colocados en forma alterna sobre los átomos de carbono. A esta estructura se le llama " CABEZA-A-COLA ".



En algunos casos, P. ej. acetato de vinilo, el arreglo se presenta "CABEZA-A-CABEZA, COLA COLA ".



CABEZA-A-CABEZA

COLA-A-COLA

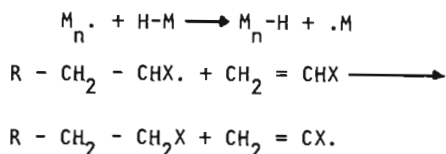


- 2) Por colisión entre un radical polimérico y un radical del iniciador. La probabilidad de esta reacción se incrementa proporcionalmente con la concentración del iniciador. Una elevada concentración del iniciador acelera la polimerización produciendo una gran número de centros activos pero, por otra parte, puede impedir el crecimiento del polímero. Por ello si en la práctica se desea un polímero de alto peso molecular deberá de optimizarse la velocidad de reacción en función a la cantidad de iniciador permisible.

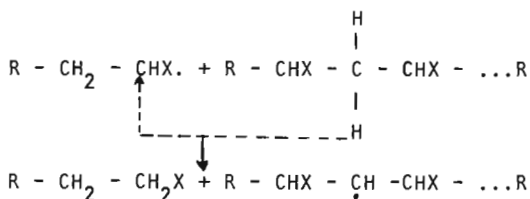
#### TRANSFERENCIA DE CADENA

En algunas reacciones de polimerización se observa que el peso molecular es diferente al predicho en base a una terminación por combinación ó por asimetría. Esto se debe a la transferencia de un hidrógeno ú otro átomo a un radical polimérico. Este hidrógeno lo obtiene el radical polimérico por la colisión con un monómero, con una cadena polimérica terminada ó hasta del solvente ( si es el caso).

Si el radical polimérico choca con un monómero, el radical polimérico termina su crecimiento en forma prematura además de originar otro radical más pequeño resultante del monómero, lo que afecta al peso molecular promedio.



Si el radical polimérico choca con una cadena terminada puede incrementarse el peso molecular de la cadena por la posibilidad de formar ramificaciones en el sitio donde se abstraigo el hidrógeno.



En algunas ocasiones con objeto de mantener pesos moleculares bajos, se utilizan agentes de transferencia de cadena.

#### 1.3.3.2.2 POLIMERIZACION IONICA.

La polimerización iónica no es tan fácilmente comprensible como lo es la polimerización vía radicales. La obtención de datos experimentales es dificultosa debido a las altas velocidades de reacción que se presentan. En efecto, la velocidad de reacción de este tipo de polimerización es mucho más rápida que la de radicales.

Existen dos maneras como se puede realizar la polimerización iónica; la catiónica y la aniónica. Ambas dependen de la formación y propagación de iones, positivos y negativos respectivamente. Los iones formados generalmente tienen baja estabilidad ó sea, alta energía,

lo que les dá un tiempo de vida muy bajo. Otro aspecto de importancia esta dado por las características de los grupos sustituyentes.

La polimerización catiónica se verá favorecida en aquellos monómeros que posean grupos sustituyentes donadores de electrones como: Alcoxi, Fenil, Vinil, etc. La polimerización aniónica se lleva a cabo en presencia de sustituyentes captoreos de electrones como: Nitrilo, Carboxilo, etc.

Estos requerimientos tan estrictos hacen que la polimerización iónica sea muy selectiva lo que limita grandemente su comercialización.

#### 1.3.3.3 COPOLIMERIZACION.

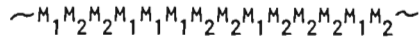
La síntesis de polímeros ofrece ciertas limitaciones cuando se obtienen cadenas homopoliméricas. Es decir, un polímero tendrá propiedades determinadas por su estructura molecular. El grado de resistencia al impacto, su resistencia a los solventes, su flexibilidad, etc., serán limitaciones que orienten su utilidad en la práctica.

La necesidad de obtener productos más versátiles abrió la puerta a nuevas técnicas que permiten obtener productos con un mayor ámbito de propiedades que pueden ser sintetizados para satisfacer necesidades específicas. Esta técnica que consiste en polimerizar simultáneamente una mezcla de diferentes monómeros se llama COPOLIMERIZACION. Este método permite, a -

diferencia de la homopolimerización, la síntesis casi ilimitada de diferentes productos variando la naturaleza y cantidades relativas de los monómeros involucrados.

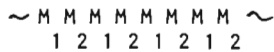
La obtención de diferentes copolímeros es posible dependiendo del método específico utilizado para su síntesis que determinará la posible distribución de los diversos monómeros a lo largo de la cadena que a saber, son las siguientes:

Distribución Al Azar. Los monómeros no siguen un patrón determinado para acomodarse a lo largo de la cadena, simplemente se agregan en forma caótica.



en donde  $M_1$  y  $M_2$  representan a dos diferentes monómeros.

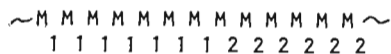
Distribución Alternada. Los monómeros se distribuyen alternándose de una manera regular a lo largo de la cadena.



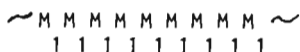
Distribución por Bloques. Se conocen dos formas de copolimerización con esta distribución. Una forma cadenas lineales y la otra incluye ramificaciones. En ambos casos grandes secuencias ( bloques ) de un monómero están unidas a grandes secuencias del otro.

La copolimerización lineal, conocida generalmente como Copolimerización por Bloques, se representa de la siguiente manera:





La copolimerización ramificada, conocida como Copolimerización Graft ( inserción ), contiene una cadena formada por un solo tipo de monómero a la cual se " insertan ", en forma de ramificaciones, cadenas de otro monómero.



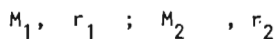
Estos arreglos moleculares se forman de acuerdo al mecanismo de reacción involucrado.

En la Polimerización por Etapas las estructuras al azar y por bloques son las más favorecidas. Para este tipo de mecanismo la estructura alterna ha recibido muy poca atención debido a las dificultades involucradas en la síntesis. De las dos favorecidas la que se utiliza con mayor frecuencia es la de bloques. Esto se debe a que con esta estructura se pueden predecir con mayor exactitud las propiedades esperadas, por ej. copolimerización por bloques de poliamidas y poliuretanos.

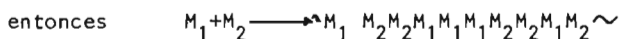
La utilidad práctica no es tan extensiva en la polimerización por Etapas como lo es en la polimerización en Cadena.

En el proceso de Polimerización en Cadena solamente se obtienen copolímeros con las estructuras al azar y alterna a partir de la polimerización simultánea de dos monómeros. Las estructuras por Bloques y ramificada se obtienen por otros mecanismos.

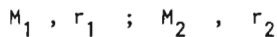
Aunque no se entre en detalle debe de hacerse notar la importancia que tiene la reactividad de los monómeros. Esta reactividad es función de la constante velocidad de las especies propagadoras. Si el producto de las reactividades de dos monómeros es igual a la unidad, la estructura del copolímero será azarosa. Por ejemplo:



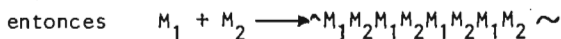
$$r_1 \times r_2 = 1$$



Si el producto de las reactividades de dos monómeros tiende a cero, la estructura tendrá un arreglo alternado. Por ejemplo:



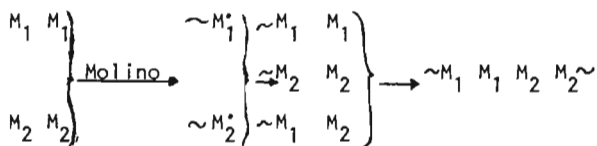
$$r_1 \times r_2 \rightarrow 0$$



En la estructura por bloques  $r_1 \times r_2 > 1$ , en donde tanto  $r_1$  como  $r_2$  son mayores que la unidad. Cabe resaltar la obtención de ciertos copolímeros como Etileno-Propileno, Etileno-1 Buteno y Propileno - 1 Buteno, a partir de catalizadores Ziegler-Natta. Una diferencia en el método de obtención de radicales para lograr una estructura por bloques es sujetando los monómeros a un esfuerzo mecánico.

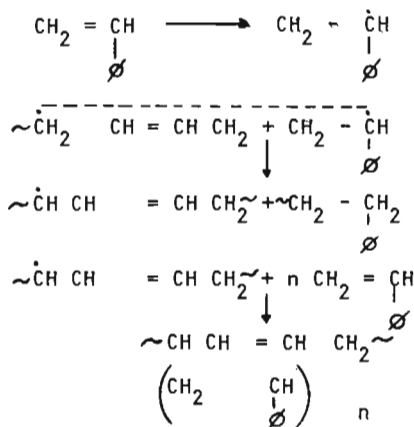
Este método se conoce como el de RUPTURA MECANICA.

P. ejemplo:



En este procedimiento la estructura  $M_1 \ M_2$  prácticamente no se presenta (en la tabla A-4), se presenta una relación de los catalizadores Ziegler-Natta.

La Copolimerización Graft involucra el procedimiento de transferencia en Cadena (sección 1.3.3.2), por ejemplo en el polibutadieno-estireno.



## Composición de los catalizadores

## Ziegler-Natta.

GRUPO I - II METALES	METALES DE TRANSICION
$(C_2H_5)_3Al$	$TiCl_4$
$(C_2H_5)_2AlCl$	$TiCl_3$
$(C_2H_5)_2AlBr$	$TiBr_3$
$(C_2H_5)AlCl_2$	$VCl_4$
$(i-C_4H_9)_3Al$	$VCl_3$
$(C_2H_5)_2Be$	$(C_5H_5)_2TiCl_2$
$(C_2H_5)_2Mg$	$(CH_3COCHCOCH_3)_3V$
$C_4H_9Li$	$Ti(OC_4H_9)_4$
$(C_2H_5)_2Zn$	$Ti(OH)_4$
$(C_2H_5)_4Pb$	$VOCl_3$
$(\phi_2N)_3Al$	$MoCl_5$
$\phi MgBr$	$MoCl_4$
$(C_2H_5)_4AlLi$	$CrCl_3$
	$ZrCl_4$
	$CuCl$
	$WCl_6$
	$MnCl_2$
	$NiO$

Tabla A-4

#### 1.3.3.4 POLIMERIZACION ESTEREOSELECTIVA O ESTEREO ESPECIFICA

La necesidad de mejorar las propiedades de los polímeros ha llevado a la obtención de polímeros con la misma composición y configuración química que aquellos producidos por los métodos convencionales vía radicales, pero que difieren en la CONFORMACION de su estructura molecular. Esta CONFORMACION se refiere a la simetría que guardan los átomos y sustituyentes de una molécula respecto a un plano imaginario.

Existen dos formas simétricas. Una es aquella en la que un sustituyente X contenido en cada monómero siempre esta ARRIBA (ó abajo ) del plano. Esta es la forma ISOTACTICA.

La otra es aquella en la que el sustituyente X queda ARRIBA y ABAJO del plano de manera alterna. Esta es la forma SINDIOTACTICA.

La secuencia azorosa del sustituyente X a lo largo de la cadena no presenta ninguna simetría y se le conoce como ATACTICA. (ver figura A-3 ).

El uso de catalizadores que propicien una u otra conformación es de vital importancia nuevamente en este caso se hace mención a la importancia de los catalizadores Ziegler-Natta.

A continuación se presenta una tabla que muestra algunas polimerizaciones estereo específicas.

Estas conformaciones simétricas proporcionan a los polímeros mejores propiedades mecánicas, mayor densidad, puntos de fusión más elevados y mayor grado de cristalinidad.

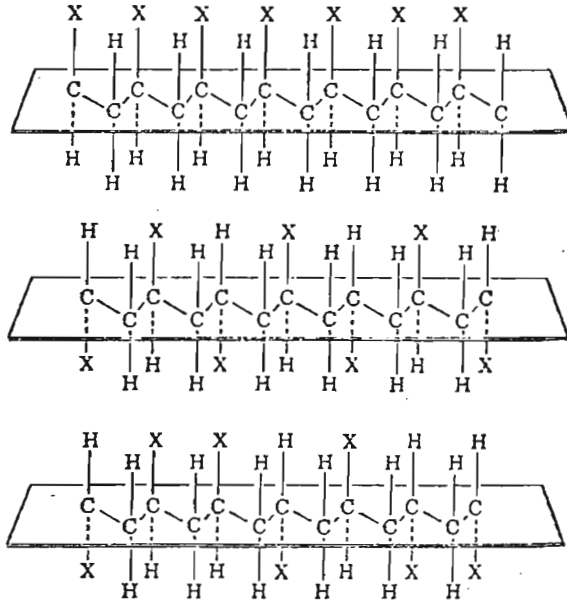


Figura A-3 Configuraciones de cadenas poliméricas, Isotácicas, Sindiotácticas y Atácticas.

Tabla A-5

## Polimerización estereo-específica.

Monómero	Condiciones de polimerización	Estructura polimérica
1 - Buteno	$TiCl_3$ , $(C_2H_5)_2Zn$ en heptano a 50 C	Isotácticas
Isobutil vinyl éter	$BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ en propano a -60 C -80°C	Isotácticas
Metil acrilato	$\phi MgBr$ or $n-C_4H_9Li$ in $\phi CH_3$ at -20°C	Isotácticas
Metil metacrilato	$n-C_4H_9Li$ en $\phi CH_3$ at -78°C	Isotácticas
Metil metacrilato	$(C_2H_5)AlN\phi_2$ en $\phi CH_3$ at -78°C	Sindiotácticas
Propileno	$TiCl_4$ , $(C_2H_5)_3Al$ en heptano a 50 C	Isotácticas
Propileno	$VCl_4$ , $Al(i-C_3H_7)_2Cl$ , anisol en $\phi CH_3$ a -78°C	Sindiotácticas

## 1.4 PROPIEDADES FISICAS

El estudio del comportamiento de los polímeros en estado sólido es importante pues de él dependen sus aplicaciones en la vida útil. Estas aplicaciones se derivan de las propiedades físicas del polímero, las que a su vez, son consecuencia de la estructura molecular.

### 1.4.1 CRISTALINIDAD

La mayoría de los materiales poliméricos tienden a cristalizar durante la solidificación. Sin embargo, la formación de cristales perfectos es relativa. La facilidad de cristalización varía con la estructura molecular de cada polímero en particular.

En efecto, el grado de cristalización dependerá de la capacidad que tengan las moléculas para ser compactadas y de la magnitud de las fuerzas secundarias entre dichas moléculas. La compactación se facilita con la regularidad de los componentes en la estructura y entre mayores sean las fuerzas secundarias (ver 1.3) mayor será la facilidad de orientar las moléculas hacia estructuras cristalinas.

En la mayoría de los polímeros coexisten regiones que van desde el máximo orden hasta el mayor desorden. Regiones completamente cristalinas y regiones totalmente amorfas representan los extremos de arreglos estructurales ordenados y desordenados, respectivamente.

A las regiones ordenadas de una manera geométrica regular se les conoce con el nombre de CRISTALITOS. El tamaño, la posición relativa y la orientación de estos cristalitas dentro de la fase amorfa, es lo que determina las propiedades mecánicas del polímero.



Los polímeros con regiones altamente cristalinas ó cuyas moléculas sean susceptibles de empaquetarse, ó ambos, tenderán a ser utilizados para elaborar fibras; los polímeros con grandes regiones amorfas poseerán propiedades elastoméricas; polímeros amorfos con estructuras tridimensionales pertenecerán a los plásticos termofijos ( ver 1.2, 1.2.1, 1.2.2 y 1.2.3 ). ( ver fig. A-4 ).

De manera general podríamos clasificar a los polímeros de la siguiente manera:

#### CRISTALINOS

Poseen fuerzas intermoleculares muy altas  
 Poseen mayor densidad  
 Presentan menor deformación bajo esfuerzos  
 Presentan un interválo de fusión estrecho.

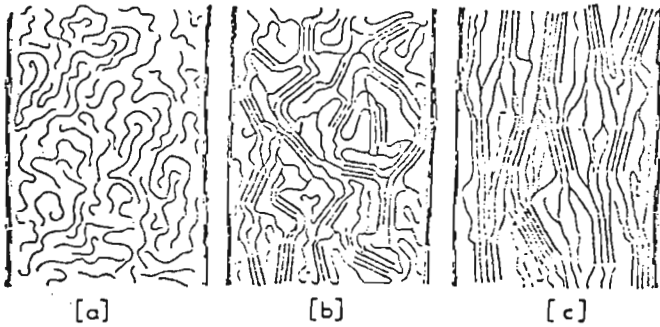
#### AMORFOS

Tienen bajas fuerzas intermoleculares  
 Tienen menor densidad  
 Presentan mayor deformación bajo esfuerzos  
 Presentan un intervalo de fusión más amplio.

### 1.4.2 TEMPERATURAS DE TRANSICION

El intervalo de fusión de un sólido cristalino es estrecho, ó sea fácilmente determinable. Algunos polímeros de alto peso molecular, debido a su regularidad geométrica, son lo suficientemente cristalinos como para exhibir un punto definido en el que pasan de sólido a fluído. }

En la mayoría de los casos sin embargo, las regiones cristalinas, ó cristalitos, coexisten con regiones amorfas. Esta coexistencia a lo largo de grandes cadenas poliméricas hace que el punto de



(a) POLIMERO AMORFO (b) POLIMERO CRISTALINO (c) POLIMERO CRISTALINO POR ORIENTACION

Figura A-4 Representación de polímeros de acuerdo a su estructura molecular

transición del estado sólido al líquido se convierte en un intervalo más ó menos dependiendo del contenido de cristalitos. Aún más, para estos polímeros con pocas, ó en ausencia, de regiones cristalinas, el punto de fusión es más bien conocido como punto de reblandecimiento.

Supongamos que un polímero, con mayor ó menor grado de cristalinidad se calienta hasta su punto de fusión ( ó reblandecimiento). En este punto repentinamente cambia de su condición rígida y cristalina mostrando la de un fluido viscoso que responde de manera elástica al esfuerzo cortante como un material amorfo. A la temperatura en que esto sucede se le conoce como TEMPERATURA DE FUSION, PUNTO DE FUSION O TEMPERATURA DE TRANSICION DE PRIMER ORDEN.

Supongamos ahora que este polímero en estado fluido se encuentra por arriba de su temperatura de fusión y se comienza a enfriar lentamente. Las energías translacional, rotacional y vibracional de las moléculas del polímero disminuyen al ser enfriadas.


Cuando las moléculas han alcanzado un grado de movilidad cercano a cero la cristalización se hace posible, ó sea es el sentido inverso del punto de fusión. A la transición fluido-sólido se le conoce como cristalización y a la temperatura a la que se logra, como temperatura de cristalización.

Las temperaturas de fusión y de cristalización son habitualmente las mismas, ó están dentro del mismo intervalo y se les conoce como temperaturas de cristalización-fusión,  $T_m$ .

La cristalización a esta temperatura será posible si se cumplen ciertos requisitos de simetría y ordenamiento molecular. Si los requisitos de simetría no son satisfechos la cristalización no ocurre. Sin embargo, la energía de las moléculas continuará creciendo en tanto la temperatura continúe descendiendo.

Finalmente al continuar el enfriamiento se llega a una temperatura tal que cesa el movimiento rotacional de las uniones. A esta temperatura, las regiones amorfas del polímero adquieren dureza y rigidez y se vuelven quebradizas. Estas propiedades corresponden al estado vítreo, ó sea las propiedades un líquido sobre-enfriado. A la temperatura a la que se presenta la transición del estado fluído viscoso al estado vítreo, se le conoce como TEMPERATURA DE ROMPIMIENTO, TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA O TEMPERATURA DE TRANSICION DE SEGUNDO ORDEN , ó Tg.

El hecho de que determinada especie de polímero exhiba ambas temperaturas de transición ó solamente una, depende de su morfología. La mayoría de los polímeros sobrellevan tan solo una cristalización parcial a Tm; estos compuestos semi-cristalinos también experimentan cambios de estado a Tg.



[ Las temperaturas límite de utilidad de un polímero están dadas por sus temperaturas de transición. Los polímeros varían ampliamente en sus propiedades mecánicas dependiendo de los valores de Tm y Tg, el grado de cristalinidad y el de entrecruzamiento. ]


La resistencia es severamente afectada por arriba de Tg en un polímero amorfo y por arriba de Tm para un polímero cristalino. En polímeros con alto grado de cristalinidad, ó alto entrecruzamiento y un valor alto de Tg se obtiene una elevada resistencia y baja extensibilidad. Un bajo grado de cristalinidad, ó de entrecruzamiento y valores bajos de Tg. darán polímeros con baja resistencia y alta extensibilidad. ( Ver tabla A-5 ).

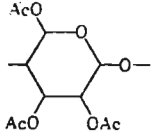
#### 1.4.3 MEDIDA DE LAS PROPIEDADES DEL POLIMERO.

[ La selección adecuada de un polímero para una aplicación en particular requiere de mucha experimentación y estudio. Encontrar una correlación adecuada entre las propiedades físicas y la estructura química reviste un particular interés. ]

Tabla A-5

## Transición térmica de polímeros

Polímero	unidad repetitiva	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
Polidimetilsiloxano	$-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$	-123	-85 to -65
Poliestileno	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-115	137
Polioximetileno	$-\text{CH}_2\text{O}-$	-85	181
Lula natural	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	-73	14
Polisobutileno	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	-73	44
Poli(óxido de etileno)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-67	66
Polipropileno	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	-20	176
Fluoruro de polivinilo	$-\text{CH}_2\text{CHF}-$	-20	200
Cloruro de polivinilideno	$-\text{CH}_2\text{CCl}_2-$	-19	190
Acetato de polivinilo	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCCH}_3)-$	28	
Policlorotrifluoretileno.	$-\text{CF}_2\text{CFCl}-$	45	220
Poli( Caprolactama)	$-(\text{CH}_2)_5\text{CONH}-$	50	223
Polihexametileno adipamida	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	53	265
Tereftalato de polietileno	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$  $-\text{CO}-$	69	265
Cloruro de polivinilo	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	81	212
Polistireno	$-\text{CH}_2\text{CH}\phi-$	100	240

Polimetilmetacrilato	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)-$	105	200
Triacetato de celulosa		105	306
Politetrafluoretileno	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	127	327

A raíz de estas observaciones se han establecido estándares que permiten comparar las propiedades de los polímeros con las de otros materiales. Entre los más importantes se encuentran:

1. Pruebas mecánicas. Se utilizan para determinar los siguientes parámetros:

Peso específico, resistencia a la tensión, resistencia a la compresión, elongación, módulo de elasticidad, resistencia al impacto, resistencia a la flexión y dureza.

2. Pruebas Térmicas.

Conductividad térmica, calor específico, temperatura de reblandecimiento, resistencia térmica, inflamabilidad, expansión térmica.

3. Pruebas Eléctricas.

Constante dieléctrica, resistencia dieléctrica, factor de potencial, resistencia volumétrica, resistividad superficial y resistencia al arco.

4. Pruebas Ópticas.

Índice de refracción, transmisión de la luz; colorabilidad.

5. Pruebas Químicas.

Solubilidad, resistencia química, número ácido, número de saponificación, análisis de fluorescencia, determinación de sólidos, etc.

6. Pruebas de Permanencia.

Resistencia a la corrosión, resistencia al aceite, envejecimiento térmico, degradación fotoquímica.

## 7. Pruebas Fisiológicas.

Incluye todas las pruebas que se hacen a los materiales poliméricos y a sus aditivos para que se les permita ser utilizados en artículos que estén en contacto con alimentos, medicamentos, equipo médico o directamente en contacto con la piel (ropa, etc.).

### 1.5 METODOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACION.

La fabricación de polímeros a escala industrial se basa en aspectos hasta aquí descritos. En efecto, los productos con determinadas propiedades físicas y químicas que requieran el mercado dependerán, como hemos visto, de la estructura molecular del polímero. Asimismo las características químicas tanto de las moléculas principales, como las de los grupos sustituyentes determinarán el mecanismo de reacción entre las moléculas.

Los mecanismos de reacción están directamente relacionados con los medios catalíticos y con la cinética de la reacción que, a su vez, establece la relación con la presión y temperatura del proceso.

Estos parámetros, principalmente, son los que orientan el diseño del proceso y del equipo necesario para su realización. No hay que olvidar, desde luego, la importancia que revisten los aspectos económicos del diseño.

#### 1.5.1 METODOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACION POR ETAPAS.

Existen varias consideraciones comunes para los procesos de polimerización por etapas. Se requiere de reactivos de elevada pureza que puedan ser mezclados en cantidades estequiométricas para obtener productos de alto peso molecular. El peso molecular puede controlarse agregando en exceso uno de los reactivos bifuncionales o bien, agregando cantidades específicas de un reactivo monofuncional. La mezcla de reactivos debe de ser introducida en

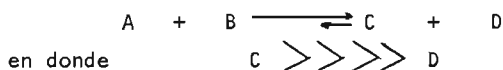
en un reactor adecuado; la reacción se inicia calentando la mezcla y se continúa bajo un estricto control de la temperatura hasta alcanzar el grado de polimerización deseado.

La mayoría de las polimerizaciones por etapas se llevan a cabo a velocidades de reacción y temperaturas relativamente bajas. Para lograr velocidades de reacción más altas, se eleva la temperatura a un intervalo de 150°C a 200°C ó mayores.

Las consideraciones respecto al equilibrio de la reacción son de primera importancia. Frecuentemente hay la formación de subproductos por lo que se debe contar con los medios adecuados para desplazar el equilibrio hacia el producto deseado y para poder eliminar eficazmente el subproducto formado. Considerando un esquema general de la reacción.



en donde A y B son reactivos, C es el polímero deseado y D el subproducto. La reacción debe optimizarse de la siguiente manera:



La eliminación del subproducto D puede hacerse por destilación, si la temperatura del proceso es suficiente para separar el subproducto de la mezcla por este medio, o bien aplicando vacío al sistema.

El método utilizado en la polimerización por etapas es el de POLIMERIZACION EN MASA. Únicamente involucra a los reactivos y algún catalizador, si es necesario. La contaminación prácticamente es nula y la separación del producto es simple. Otra ventaja que ofrece, es que siendo la viscosidad del producto relativamente baja du



rante la mayor parte de la polimerización, el mezclado de los reactivos se realiza con mayor facilidad. En efecto, en la polimerización por etapas solo se forman cadenas de alto peso molecular hasta el final de la reacción, lo que mantiene la viscosidad relativamente baja la mayor parte del tiempo de reacción. Además el control de la temperatura en este método es más o menos simple dado que la mayoría de las reacciones no son exotérmicas.

La polimerización en masa es ampliamente utilizada en la polimerización por etapas no obstante, algunos polímeros de este tipo son sintetizados en SOLUCION, utilizando un solvente en el que se disuelvan los reactivos y que permita utilizar mayores temperaturas.

La polimerización industrial por etapas que involucra monómeros polifuncionales requiere de un control extremadamente importante. De hecho, los procesos industriales de fabricación de las moléculas con estructuras tridimensionales de las resinas termofijas, son usualmente interrumpidos en una etapa en la que estos polímeros todavía son solubles y fusibles. Un polímero termofijo totalmente polimerizado no es capaz de volver a reblandecerse para ser transformado a un objeto útil. Es por ello que estos materiales son enviados a los fabricantes en un estado de polimerización incompleta, prepolimerizados, para que sean ellos quienes mediante un proceso de curado final, fabriquen los artículos requeridos.

#### 1.5.2. METODOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACION EN CADENA

Existen diferentes métodos que son utilizados en función a las características finales del polímero. A través de estos métodos se pueden obtener diferentes grados de pureza, de peso molecular o de tamaño de partícula. Las condiciones de reacción también varían par-

ra cada método, sin embargo, estas condiciones son, por lo general, más drásticas en la polimerización en cadena que en la polimerización por etapas. Es por ello, que estos métodos son llevados a cabo bajo un estricto control de la temperatura y el desarrollo de la reacción debe ser vigilado constantemente.

En la práctica hay dos formas de llevar a cabo estas reacciones: POLIMERIZACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA Y POLIMERIZACIÓN EN FASE HETEROGÉNEA. La mayoría de los polímeros se obtienen por cualquiera de ella, sin embargo, la polimerización comercial seleccione uno o dos de los procesos que se mencionan a continuación.

#### 1.5.2.1 POLIMERIZACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA

Este método involucra solamente la fase correspondiente al monómero. Este puede hacerse reaccionar alimentándolo a un reactor junto con la cantidad necesaria de catalizador, o bien puede ser disuelto en un solvente adecuado y alimentarlo al reactor para polimerizarlo. La primera posibilidad mencionada en la Polimerización en Masa y la segunda la Polimerización en Solución.

##### 1.5.2.1.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA

Este es el proceso más simple pues únicamente interviene el monómero y los iniciadores, obteniéndose polímeros con un alto grado de pureza. Sin embargo la reacción es muy difícil de controlar dadas las características de la polimerización en cadena; su naturaleza altamente exotérmica, las elevadas energías de activación involucradas hacen que la disipación del calor sea dificultosa. Por otra parte el rápido aumento de la viscosidad requiere de un elaborado mecanismo de agitación en el sistema.

Estos efectos exotérmicos y de viscosidad hacen que el control de la temperatura sea muy difícil y deba de ser constantemente observado. En caso extremo una aceleración exagerada en la velocidad de reacción puede llevar a una reacción en cadena incontrolable con resultados que podrían ser desastrosos.

Este método no se usa externamente en las reacciones de polimerización por radicales, no obstante es utilizado en la polimerización de polietileno, poliestireno y metilmetacrilato.

#### 1.5.2.1.2 POLIMERIZACION EN SOLUCION

La polimerización de un monómero en un solvente elimina muchas de las desventajas del proceso en masa. En efecto, el solvente actúa como diluyente y ayuda en la transferencia del calor de polimerización y facilita, además, la agitación de la mezcla dado que disminuye su viscosidad. Esto permite que el control de la temperatura se facilite, ya que el calor de reacción se disipa en el sistema solvente-monómero siendo el límite superior de temperatura el punto de ebullición del solvente.

Este intervalo limitado de temperatura afecta, sin embargo, a la velocidad de reacción. Consecuentemente la naturaleza del solvente y la concentración de monómero son los factores determinantes en el progreso de la reacción a una temperatura dada.

La selección del solvente también debe ir enfocada a evitar el máximo posible los problemas de transferencia de cadena del polímero al solvente. Además la pureza del polímero puede ser afectada si el solvente presenta problemas al ser separado. La separación puede efectuarse por destilación, aplicando vacío, o bien agregando un agente precipitador.

Las principales desventajas que ofrece este método son pues: baja velocidad de reacción, pesos moleculares relativamente bajo y polímero con impurezas ocasionadas por trazas de solvente.

Algunos polímeros obtenidos por este método son los de acetato de vinilo, acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico.

#### 1.5.2.2 POLIMERIZACION EN FASE HETEROGENEA

Este método involucra la formación de dos fases. Una representada por el monómero que es la fase dispersa y la otra el medio dispersante. Una manera de conseguirlo es obteniendo una emulsión del monómero en agua y otra simplemente agregando el monómero a un medio no solvente y manteniéndolo en suspensión.

##### 1.5.2.2.1 POLIMERIZACION EN EMULSION

Las desventajas encontradas en los dos métodos anteriores han sido resueltas con éxito mediante la polimerización de uno o varios monómeros en fase emulsificada.

El monómero líquido, o licuado, es agregado al agua y la emulsificación se mejora añadiendo emulsificantes comunes que permiten la formación de pequeñas partículas esféricas de 1-10  $\mu$

de tamaño. Durante la polimerización bajo la influencia del calor y con un catalizador apropiado, el tamaño promedio de partícula decrece hasta un décimo de su tamaño original formando una emulsión muy estable llamada Latex.

La temperatura del proceso es fácilmente controlada ya que el calor de reacción es disipado por el medio acuoso. La reacción se desarrolla muy rápido y el peso molecular promedio es considerablemente mayor que el de un producto obtenido bajo condiciones similares en cualquiera de los otros dos métodos mencionados.

Por estas razones la polimerización en emulsión ha cobrado gran importancia industrial y la mayoría de los polímeros son obtenidos por este método.

A diferencia de los otros dos métodos en los que solo intervienen el monómero, catalizador y solvente, en este método se requiere otro tipo de ingredientes para una operación adecuada. Emulsificantes como detergentes de ácidos grasos de cadena larga, alcoholes sulfatados de cadena larga. Catalizadores de tipo peróxido; agentes Buffer para estabilizar el PH como caseína, albúmina, almidón, metil celulosas y alcohol polivinílico. Modificadores para controlar el estrechamiento. Agentes Coagulantes.

La única desventaja de este método es que la presencia de estos ingredientes hace que los polímeros obtenidos no sean satisfactorios en aplicaciones que requieren alta claridad óptica y propiedades eléctricas excepcionales.

#### 1.5.2.2.2 POLIMERIZACION EN SUSPENSION

La única manera de obtener un producto puro a través de la polimerización en emulsión (método anterior) sería disolviendo y precipitando el polímero repetidamente hasta obtener el grado de pureza deseado.

Esto, desde luego, no presenta ninguna factibilidad económica a nivel industrial, lo que obligó a encontrar un método que mantuviera las ventajas del proceso por emulsión y que al mismo tiempo ofreciera la pureza de los productos de la polimerización en masa.

Este método parece ser el de la polimerización en suspensión que consiste en polimerizar el monómero en un medio no-solvente, usualmente agua, manteniendo las partículas suspendidas con la ayuda de estabilizadores para evitar la aglomeración.

El monómero se dispersa en forma de pequeñas gotas de 0.01-0.5 cm. de diámetro, y se mantiene la dispersión agitando y con la ayuda de los estabilizadores.

Los catalizadores utilizados son peróxidos solubles en las gotas de monómero. Cada gota se considera como un micro sistema de polimerización en masa, siendo la cinética de la reacción correspondiente a la de un macro sistema de polimerización en masa. Esto ocasiona que la velocidad de la reacción sea menor que la del método en emulsión pero mayor que la del método en masa, siendo el mismo caso para el peso molecular del polímero.

No obstante, el producto obtenido es de una pu

reza similar a la de los polímeros obtenidos en masa, sin embargo, el proceso involucra la vado, secado y separación de estabilizadores.

A P E N D I C E B



## A P E N D I C E B

## 1. Resultados experimentales de diversos aditivos contra la degradación termoxidativa.

## 1.1 Polietileno

1.1.1 Retención del color inicial del polietileno alta densidad (PE-HD), bajo condiciones de reproceso, utilizando cuatro diferentes anti-oxidantes.

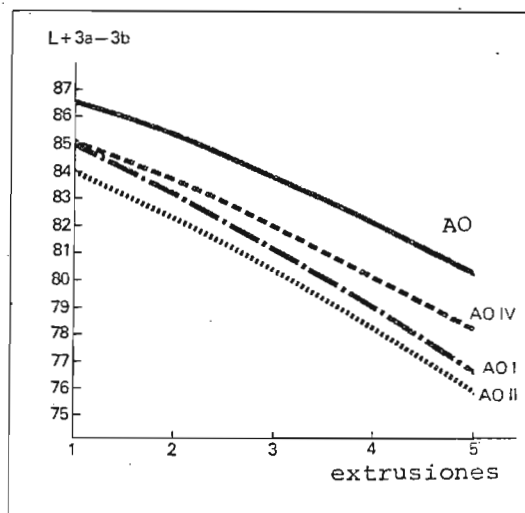


Fig. 1. Comportamiento del color inicial del PE-HD a través de múltiples extrusiones.

Aparatos y condiciones usadas:

Extrusor a una temperatura de prueba en el intervalo de 260° a 270°C.

Hunter L-3a-3b (el mayor valor corresponde al mejor color inicial).

AO: Octadecil 3-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil)-propanato.

AO I: 4,4'-butil bis-(6 terbutil-3-metilfenol)

AO II: 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terbutil-4-hidroxiben-  
cil)-benceno.

AO III: 1,1,3-tris-(5-terbutil-4-hidroxi-2-metil fenil)-butano.

AO IV: 2,6-di-terbutil-p-cresol.

AO V: 4,4'-tio bis-(6 terbutil-3-metilfenol).

Concentración de los antioxidantes: 0.02%

### 1.1.2 Envejecimiento del polietileno alta densidad en el horno

Temperatura de prueba 100°C., horno con circulación de aire.

Película de 0.5mm.

Aditivos	Días de prueba hasta pérdida de flexibilidad. (según método ASTM D-2176-57,	
	0.02% antioxidante	0.03% antioxidante
AO	134	>140
AOVlll	134	>140
AO II	119	140
AO III	77	98
AO I	14	49
AO V	14	49

Tabla No.1 Envejecimiento en el horno de película de PE-HD.

AO VIII: Pentaeritritil-tetraquis 3-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil)-propionato.

### 1.1.3 Evaluación del polietileno alta densidad (tipo Ziegler-Natta), de su resistencia a la tensión contra semanas de envejecimiento en el horno.

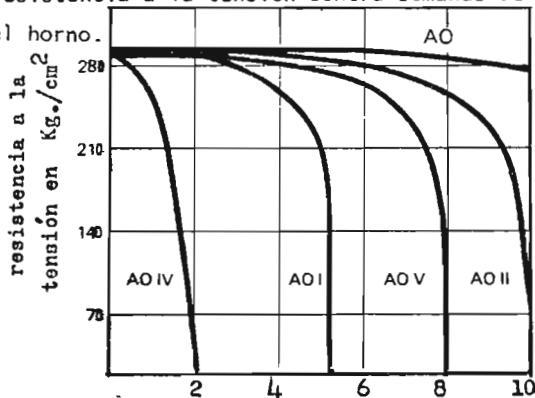


Fig.2 Resistencia a la tensión contra semanas de envejecimiento.

Horno con circulación de aire a 120°C.  
 Barras de tensión, de 1 X 10 X 115 mm.  
 Concentración de los antioxidantes 0.015%.

- 1.1.4 Presentación de resultados obtenidos en polietileno alta densidad (densidad de 0.957 g/cm<sup>3</sup>), envejecido al horno hasta aparición de agrietamiento en la superficie, tomando en consideración la influencia de la concentración de los antioxidantes.

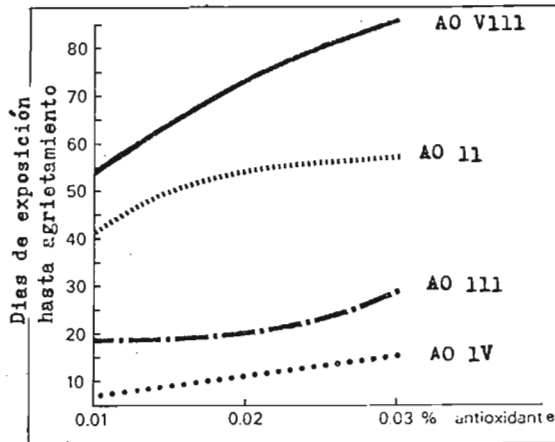


Fig.3 Envejecimiento térmico del PE-HD

Horno con circulación de aire.  
 Temperatura: 120°C  
 Especímenes de prueba de 0.9 mm.

## 1.2 Polietileno baja densidad (PE-LD)

- 1.2.1 Protección que imparten los antioxidantes al PE-LD, en combinación con el negro de humo (de canal).

Aditivos 2.65% de negro de humo 0.10% de antioxidante.	Tiempo hasta iniciar la reacción exotérmica en minutos.
Sin aditivos	1.4
AO VI	13.0
AO II	32.0
AO VIII	34.0
AO IX	47.0

Tabla 2. Presentación de datos de análisis diferencial térmico en atmósfera de oxígeno a 200°C.

AO VI: 1,1-tio-bis-(2 naftol).

AO IX: 2,2'-tio-diethyl-bis- -(3,5-di-terbutil-4-hidroxi-fenil)-propanato.

1.2.2 Comportamiento del polietileno baja densidad cuando va en contacto con alambre de cobre y se expone a temperatura.

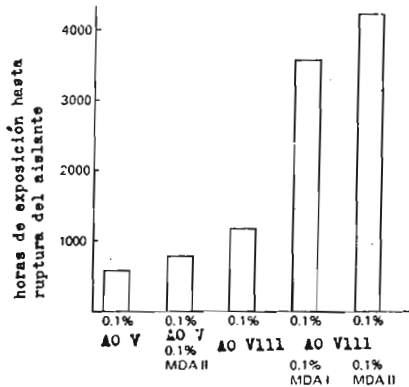
Aditivo	Hora hasta obtener coloración por degradación
Sin aditivo	40
0.1% AO V	110
0.1% AO II	160
0.1% AO VIII	230

Tabla 3. Envejecimiento del polietileno baja densidad cuando va en contacto con alambre de cobre y se expone a temperatura.

Horno con circulación de aire

Temperatura: 120°C

1.2.3 Comportamiento de aislante de polietileno baja densidad aplicado sobre hilo metálico de cobre, el polietileno está pigmentado con bioxido de titanio (1%), y se expone al calor.



MDA I : N,N'-diacetil ácido adipico dihidrazina  
MDA II: N,N'-dibenzal ácido oxálico dihidrazina.

Fig. 4 Envejecimiento del aislante de PE-LD pigmentado, aplicado en hilo de cobre.

Horno con circulación de aire.

Temperatura: 80°C

Espesor de espécimen: 0.2 mm.

### 1.3 Polipropileno

#### 1.3.1 Efecto estabilizador de cuatro antioxidantes aplicados en polipropileno, sujetos a envejecimiento por calor

Aditivos.	Días de envejecimiento hasta agrietamiento					
	0.06% antioxidante		0.09% antioxidante		0.15% antioxidante	
	135°C	140°C	135°C	149°C	135°C	149°C
AO VIII	133	29	157	42	180	68
AO II	111	25	131	29	152	33
AO III	30	5	35	6	50	16
AO X	67	4	67	15	95	21

Tabla 4. Envejecimiento por calor de placas de polipropileno, estabilizadas con diferentes antioxidantes y concentraciones.

Horno con circulación de aire

Temperatura: 135°C y 149°C.

Especímenes de prueba: placas de polipropileno de 1mm.

AO X: 1,3,5-tris-(3,5-di-terbutil-4-hidroxi-bencil)-isocianurato.

#### 1.3.2 Influencia que los diversos tipos de polipropileno ejercen en la efectividad de los antioxidantes.

Aditivo	Días de prueba hasta agrietamiento		
	Polímero A	Polímero B	Polímero C
0.2% AO VIII	65	56	72
0.2% AO II	35	26	35
0.2% AO III	15	6	18
0.2% AO X	14	4	21

Tabla 5. Envejecimiento por calor de tres tipos de polipropileno, estabilizados con cuatro antioxidantes respectivamente.

Horno con circulación de aire

Temperatura: 149°C

Especímenes de prueba: placas de polipropileno de 1mm.

### 1.3.3 Envejecimiento por calor de fibras de polipropileno.

Aditivos	Horas de exposición hasta agrietamiento (10 especímenes)
Sin antioxidante	15
0.5% AO VIII	280
0.1% AO VIII	530
0.1% AO II	350
0.1% AO III	240
0.1% AO X	190

Tabla 6: Envejecimiento al horno de fibra de polipropileno con diversos antioxidantes.

Horno con circulación de aire.

Temperatura: 100°C

Especímenes de prueba: multifilamento, Td 120/12.

### 1.3.4 Combinación de antioxidantes con ésteres del ácido tioldipropiónico utilizados sinérgicamente para estabilizar polipropileno.

Evaluando la efectividad de la formulación en días de exposición de muestras del material al calor.

AO XI: Dilauril tioldipropionato

Aditivos	días de exposicion hasta agrietamiento	
	135°C	149°C
Sin aditivo	1	1
0.06% AO VIII	133	29
0.12% AO VIII	175	62
0.15% AO VIII	180	68
0.06% AO II	111	25
0.12% AO II	142	31
0.15% AO III	152	33
0.06% AO III	29	5
0.12% AO III	53	9
0.15% AO III	56	16
0.06% AO VIII	182	52
0.18% AO XI		
0.12% AO VIII	212	78
0.36% AO XI		
0.15% AO VIII	217	82
0.45% AO XI		
0.06% AO II	147	32
0.18% AO XI		
0.12% AO II	182	59
0.36% AO XI		
0.15% AO II	209	66
0.45% AO XI		
0.06% AO III	125	34
0.18% AO XI		
0.12% AO III	162	60
0.35% AO XI		
0.15% AO III	169	65
0.45% AO XI		
0.2% AO	65	12
0.1% AO	80	19
0.3% AO XI		

Tabla 7. Envejecimiento de placas de polipropileno por calor en días de exposición hasta agrietamiento

Horno con circulación de aire

Temperaturas: 139°C y 149°C.

Expecímenes de prueba: placas de 1mm. de espesor.

1.3.5 Apariencia óptica del polipropileno después de envejecimiento en el horno, empleando diferentes concentraciones de antioxidantes.

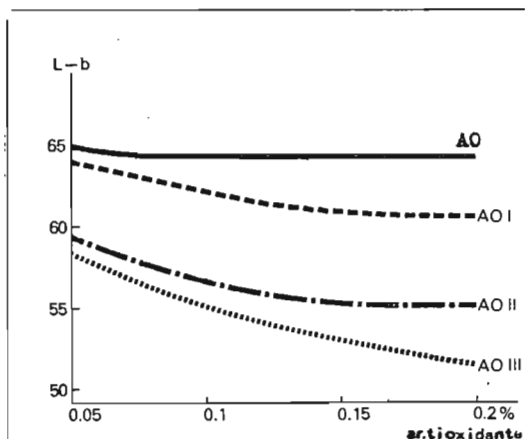


Figura 5. Retención de color del polipropileno, medido en valores Hunter L-b, después de exponer las probetas a 300 horas de envejecimiento por calor.

Horno: con circulación de aire

Temperatura: 140°C.

Medidas de color: Valores Hunter L-b (el valor mayor representa mejor color).

1.3.6 Estabilidad del índice de fundido (melt index) del polipropileno evaluado en cada reproceso por extrusión.

Aditivos	Índice de fundido (g/10 min.) Promedio de 10 medidas		
	1 extrusión	2 extrusiones	3 extrusiones
Sin aditivo	11	23	40
0.1% AO II	3.9	6.8	10.4
0.1% AO III	4.3	8.1	12.8
0.1% AO X	6.9	8.1	10.5
0.1% AO VIII	4.1	7.4	10.7
0.05% AO VIII	3.5	4.9	7.0
0.05% AO IV			
0.05% AO VIII	3.6	4.9	6.9
0.05% AO XII			

Tabla 8. Estabilidad al procesamiento del polipropileno, en reprocesamientos por extrusión.



Temperaturas de las tres zonas de calentamiento del Extrusor: 220°/240°/260°C.

Indice de fundido (melt index) 230°C, 2160 g; g/10 min.

1.3.7 Cuando el polipropileno se utiliza con cargas como pueden ser talco, fibra de vidrio o asbesto, con el objeto de modificar sus propiedades mecánicas, es conveniente tomar en consideración que tanto el talco como el asbesto lo afectarán también en las propiedades térmicas, dependiendo del tipo, calidad y concentración de la carga, que puede ser de 20 a 40%.

En este caso se utiliza un sistema de estabilización en el que se combina un antioxidante y un desactivador de metales. La adición de ésteres de ácido tiodipropiónico es también de utilidad.

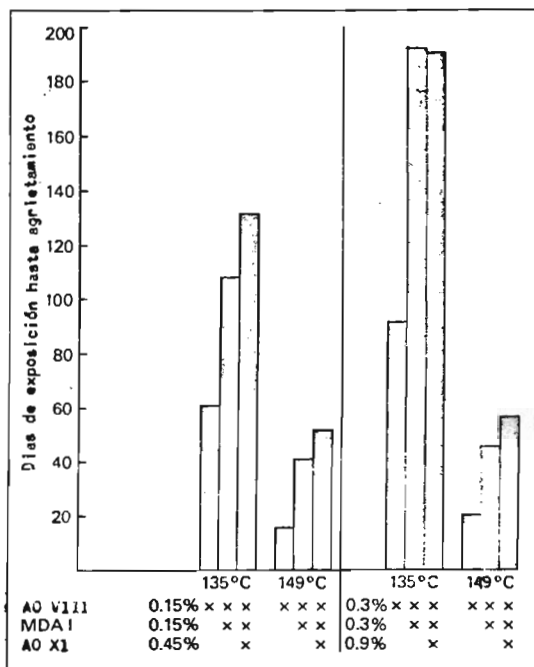


Figura 9. Envejecimiento térmico del polipropileno (con 40% de talco) hasta que presenta falla mecánica (agrietamiento en la superficie).

Horno: con circulación de aire

Temperatura: 135°C y 149°C

Concentración de aditivos calculada sobre la mezcla de polipropileno y carga.

#### 1.4 Poliestireno

1.4.1 Efecto sinérgico de los antioxidantes en el poliestireno cristal, cuando se expone a la luz ultravioleta.

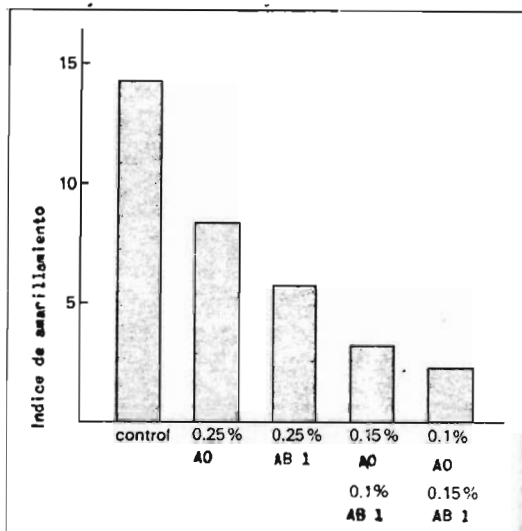


Figura 7. Exposición a la luz del poliestireno cristal con determinaciones de índice de marillamiento cada 1500 horas de exposición en la cámara de intemperismo acelerado (tipo "Xenotest").

"Xenotest" 150

Calculo del índice de amarillamiento.

$$\frac{AT(420) - AT(680)}{T(560)} = 100$$

AT(420) y AT(680) Pérdida de transmisión después de Exponer en el "X notest", determinada en un intervalo de longitud de onda de 420 nm y 680nm. T(560) Transmisión del espécimen no expuesto. a 560 nm.

### 1.5 Cloruro de polivinilo

En el caso específico del PVC. los resultados que en la evaluación de un co-estabilizador como sería el caso de los antioxidantes, dependerán en buena parte de la formulación del compuesto, por lo que en la mayoría de los casos es necesario experimentar con la formulación específica que se vaya a utilizar para un uso determinado.

A P E N D I C E

C

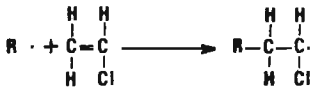
## APENDICE C

### 1. PROCESO DE MANUFACTURA Y PROPIEDADES DEL PVC

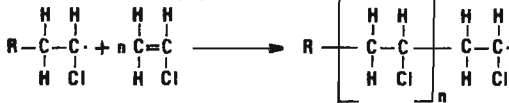
La polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo mediante una reacción vía radicales libres, la cual puede iniciarse por medio de la energía proveniente de una fuente natural (v.gr.luz), de una artificial (v.gr. bombardeo de electrones) o por un catalizador promotor de radicales.

Cuando el radical inicial ha sido formado ya atacando a monómeros similares los cuales se adicionan en serie al romperse la doble ligadura del cloruro de vinilo. La función radical subsiste mientras la cadena del polímero va creciendo hasta el momento en el cual aparece la reacción de terminación, que puede ser el resultado de la combinación entre dos macrorradicales un arreglo simétrico, o bien la unión asimétrica de dos macrorradicales quedando un grupo olefínico al final de la cadena.

#### Reacción de Iniciación



#### Reacción de Propagación



#### Reacción de Terminación

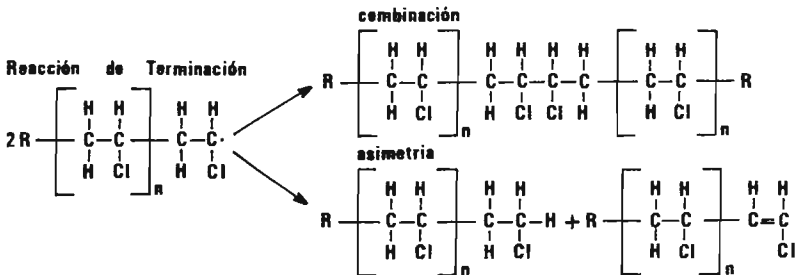


Fig. 1 POLIMERIZACIÓN DEL CLORURO DE VINILO.

Se pueden encontrar otras reacciones de terminación diferentes a las citadas, siendo éstas el resultado de un proceso de transferencia del radical en donde el electrón libre es donado a una cadena polimérica ya existente, formándose, de esta manera, polímero con cadenas ramificadas. Este tipo de reacción está ilustrada en la Fig. 2.

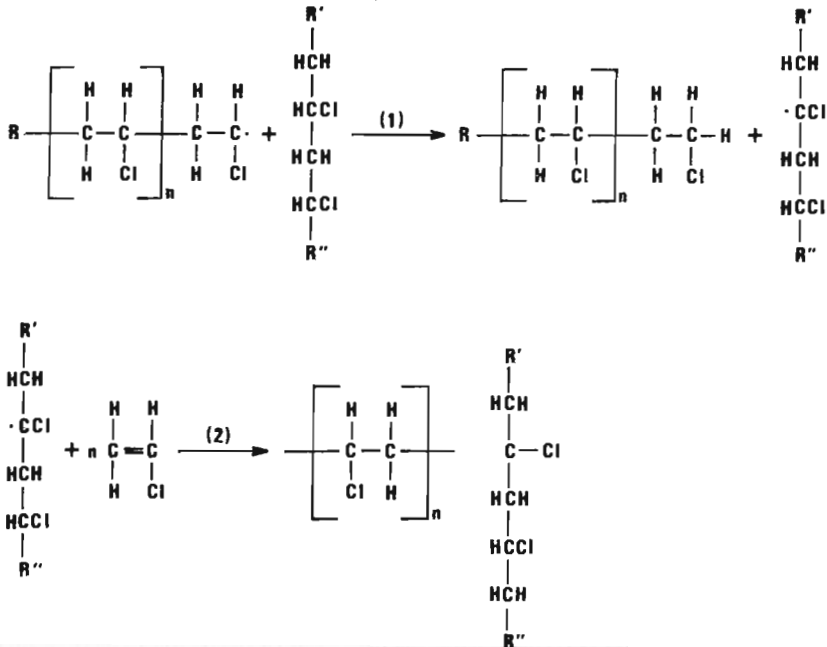


Figura 2. REACCIÓN DE TRANSFERENCIA EN LA POLIMERIZACIÓN DEL PVC.

El mecanismo de polimerización tipo cabeza-cola ha sido estudiado ampliamente por Bier y Kramer (1). En el proceso industrial de polimerización de cloruro de vinilo se utilizan catalizadores, los cuales están seleccionados dependiendo del tipo de procedimiento de fabricación empleado, siendo los más usados, los compuestos azo-alifáticos, peróxidos orgánicos y compuestos de peróxidos inorgánicos, incluyendo los sistemas redox.

Los procesos industriales más importantes para producir el PVC son: Polimerización por emulsión, por suspensión y en masa.

### 1.1 POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN

Entre los procesos de polimerización del PVC éste es el más antiguo, habiendo sido desarrollado originalmente para la obtención de Buta-

dieno (6). Este procedimiento consiste en emulsificar en agua el monómero por medio de agentes surfactantes y emulsificantes, tales como alquil sulfonatos, sulfatos de alcoholes grasos y sales alcalinas o de amonio de ácidos grasos.

La polimerización se inicia por medio de un grupo donador de electrones tales como el peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio o cualquier otro compuesto "PER" soluble en agua. Cuando la reacción ha terminado, el PVC obtenido como una dispersión fina donde los tamaños de partícula oscilan entre 0.1 a 0.5 micras, es separado del agua y secado, ya sea por aspersión o en tambor. El polímero seco aumenta su tamaño promedio de partícula durante la operación de secado.

La fabricación de PVC por emulsión tiene el inconveniente de retener los aditivos usados durante la polimerización, y que consecuentemente influirán en las propiedades de éste. El polímero así obtenido presenta mejores propiedades de procesabilidad, pero sin embargo, se ve afectado en su color inicial y en la absorción de humedad que se incrementa, mientras que la resistencia eléctrica disminuye, el grado de hacer que el PVC producido por este método, no es apto en la fabricación de aislantes eléctricos.

Con el objeto de minimizar dichos inconvenientes, se puede mejorar la calidad de PVC producido por emulsión si se le hacen lavados progresivos, incrementándose así su transparencia y estabilidad.

## 1.2 POLIMERIZACION POR SUSPENSION

Este proceso de polimerización se basa en hacer una dispersión del monómero de cloruro de vinilo en agua, formando pequeñísimas gotas por medio de una agitación enérgica. Ya hecha la suspensión se le adicionan aditivos del tipo de gelatinas, derivados de la celulosa, alcohol polivinílico, sales del ácido poliacrílico y copolímeros hidrofílicos del ácido maléico con estireno, acetato de vinilo o metil viniléter, con el objeto de estabilizar la dispersión y evitar que las pequeñas gotas formadas se aglomeren y rompan.

En este proceso, la polimerización se lleva a cabo dentro de las gotas de monómero de cloruro de vinilo en suspensión, utilizando como iniciador de reacción un catalizador organofílico promotor de radicales ,

siendo los más empleados el Peróxido de Benzóico, Peróxido de laurilo y azo-isobutironi-trilo.

El PVC es obtenido en forma de gránulos con tamaños que van de 10 a 100  $\mu$ , lo que facilita su separación por centrifugación, Durante este proceso la resina se sujeta a varios lavados obteniéndose un producto mucho más puño que los grados de emulsión. Contiene únicamente trazas de los aditivos de polimerización, dando un producto final de alta transparencia el cual no tiende a absorber humedad. Este producto por lo tanto, puede ser usado casi en cualquier aplicación (excepto en la tecnología de pastas). Siendo especialmente adecuado para artículos que requieran buena resistencia a la luz e intemperismo con baja conductividad eléctrica.

La resina de PVC por suspensión tiene buenas propiedades de flujo y la partícula puede presentar varios grados de porosidad, misma que es requerida para la fabricación de la mezcla seca (dry blend) por su mayor área de superficie interior, la que hace posible fabricar mezclas secas con buenas propiedades de flujo, aún cuando sean absorbidas grandes cantidades de plastificante.

### 1.3 POLIMERIZACION EN MASA

El cloruro de vinilo también es posible polimerizarlo en masa. El polímero no es soluble en el monómero y por lo tanto precipita en el curso de la reacción. Cuando la reacción ha alcanzado un cierto grado, el polímero se separa del monómero obteniéndose en forma de polvo sin ningún proceso adicional. Únicamente se encuentran trazas de catalizador (generalmente un peróxido) y por lo tanto el PVC polimerizado por este proceso es particularmente adecuado para artículos transparentes. Su comportamiento térmico es similar al del PVC por suspensión.

La longitud de las cadenas poliméricas obtenidas por cualquiera de los tres métodos antes descritos son desiguales, lo que significa un grado moderado de polimerización. El grado de polimerización está indicado por el valor K de la resina, siendo éste más alto, en cuanto más grande sea el peso molecular promedio en el PVC.



INDICE DE VISCOSIDAD	VALOR K		PESO MOLECULAR PROMEDIO
	ISO R/174	DIN 53426	(M)
60	50	47	40,000
73	55	51	48,000
89	60	55	62,000
105	65	60	74,000
122	70	64	89,000
138	75	69	107,000
156	80	73	129,000

Fig. 3 RELACION ESTRE VISCOSIDAD Y PESO MOLECULAR PROMEDIO

Entre más alto sea el valor K más alto será el punto de reblandecimiento, la dureza mecánica y la estabilidad al calor mientras que la elasticidad se verá disminuida.

El PVC comercial tiene comunmente los siguientes valores K;

50 - 60 Para láminas calandreadoras rígidas, moldeo por inyección y soplado.

60 - 68 Para extrusión sin plastificante

70 - 80 Para PVC flexible.

#### 1.4 CLORURO DE POLIVINILO MODIFICADO

El cloruro de vinilo también puede ser copolimerizado con otros componentes insaturados, obteniéndose así una variedad muy grande de productos dependiendo del tipo y cantidad del monómero usado. Los copolímeros producidos con Cloruro de vinilideno, ésteres vinílicos y fumáricos, ésteres de los ácidos acrílicos o maléicos, son conocidos como PVC "plastificado internamente".

Los copolímeros tienen una mejor procesabilidad que el PVC, aunque en algunos casos se presenta el inconveniente de que el punto de reblandecimiento es menor.

El desarrollo más reciente es la polimerización por inserción (polimerización Graft) en donde a la cadena del polímero previamente formado se le insertan monómeros o polímeros, obteniéndose así productos heterogéneos con una infinidad de propiedades dependiendo del polímero ori

ginal y de los monómeros o polímeros insertados. Se obtienen polímeros con alta resistencia al impacto cuando se inserta el cloruro de vinilo en polímeros como hule natural, poliacrilonitrilo o polibutadieno.

"Poliblend" es un término utilizado indistintamente para las mezclas de polímeros combinados por medio de uniones secundarias, como por ejemplo, Poliblend de PVC-polietileno clorado, PVC-copolímeros de etileno. Estos tipos de PVC modificados de alto impacto, pueden ser producidos en una amplia gama de propiedades mecánicas.

Los modificadores de impacto que se le adicionan al PVC en pequeñas cantidades son polímeros de alto peso molecular basados principalmente en:

Acrilonitrilo - Butadieno - estireno

Metacrilato - Butadieno - estireno

Resinas acrílicas.

Polímeros insertados con cloruro de vinilo y copolímeros de etileno - acetato de vinilo (EVA).

Estos aditivos no solamente actúan aumentando la resistencia al impacto, sino también mejoran las propiedades de flujo del compuesto, por lo que muy a menudo son utilizados para lograr este propósito.

El cloruro de polivinilo también puede ser modificado por medio de tratamientos químicos después de la polimerización, siendo el más importante la cloración. El PVC pos-clorado incrementa su punto de reblandecimiento en relación al aumento del contenido de cloro, pero sin embargo la procesabilidad se ve afectada. El número de solventes en los cuales el PVC es soluble se incrementa.

A P E N D I C E    D

## Nota:

Con el objeto de simplificar la presentación de los resultados por medio de gráficas y tablas, clasificaremos los aditivos de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

Clave	Descripción
A	Antioxidante.
Q	Exíntor de energía ( quencher ).
U	Absorbedor de luz UV.

Los aditivos se clasifican utilizando la letra distintiva, tal como se indicó anteriormente, acompañado de un número para indicar la composición química del estabilizador. ( ver composición química en la sección 5.1.2 del capítulo V ).

1. Resultados experimentales de la evaluación de diversos sistemas de estabilización, en contra de la degradación termoxidativa y fotooxidativa en polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo.

### 1.1 Polietileno baja densidad.

1.1.1 Evaluación de la efectividad de un sistema de estabilización, a base de un absorbedor de radiación ultravioleta en combinación con un antioxidante, incorporado en polietileno baja densidad y comparado con el mismo material sin aditivos.

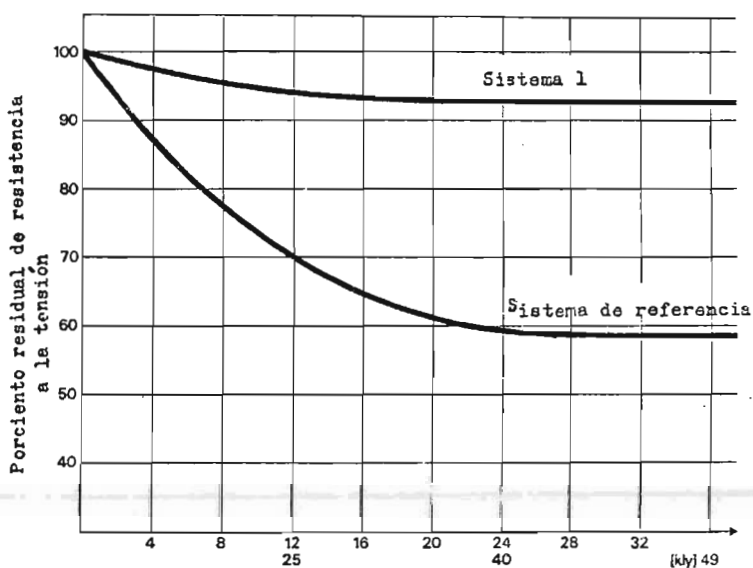


Figura 1-D.- Porcentaje residual de resistencia a la tensión de película de polietileno baja densidad, con respecto a 34 semanas de exposición en el medio ambiente.

Concentración de aditivos:

Sistema I : 0.5 % U-1 + 0.05 % A-1.

Sistema de referencia : Sin aditivos.

Especímen de prueba : Película de 0.1 milímetro de espesor.

Criterio de prueba : Porcentaje residual de resistencia a la tensión ( considerando 100 por ciento el valor inicial obtenido con las probetas no expuestas ), con respecto a 34 semanas de exposición en el medio ambiente.

Zona de exposición : Basilea Suiza ( 47.5 Latitud norte, 500 metros de altitud ).

Aditivos:

U-1 = Absorbedor de luz ultravioleta.

A-1 = Antioxidante.

## 1.2 Polietileno alta densidad.

1.2.1 Evaluación de la efectividad de tres sistemas de estabilización aplicados en polietileno alta densidad y expuestos en la cámara de intemperismo acelerado ( Weather-Ometer ).

Concentración de aditivos:

Sistema II ; 0.15 % Q-1 + 0.15 % U-2

Sistema III : 0.15 % U-2 + 0.15 % Q-2

Sistema IV : 0.3 % Q-2

Sistema de referencia : Sin absorbedor ( U ) y extintor ( Q )

Especímenes de prueba : Láminas de 20 milésimas de pulgada.

Estabilización básica : 0.05 % A-1.

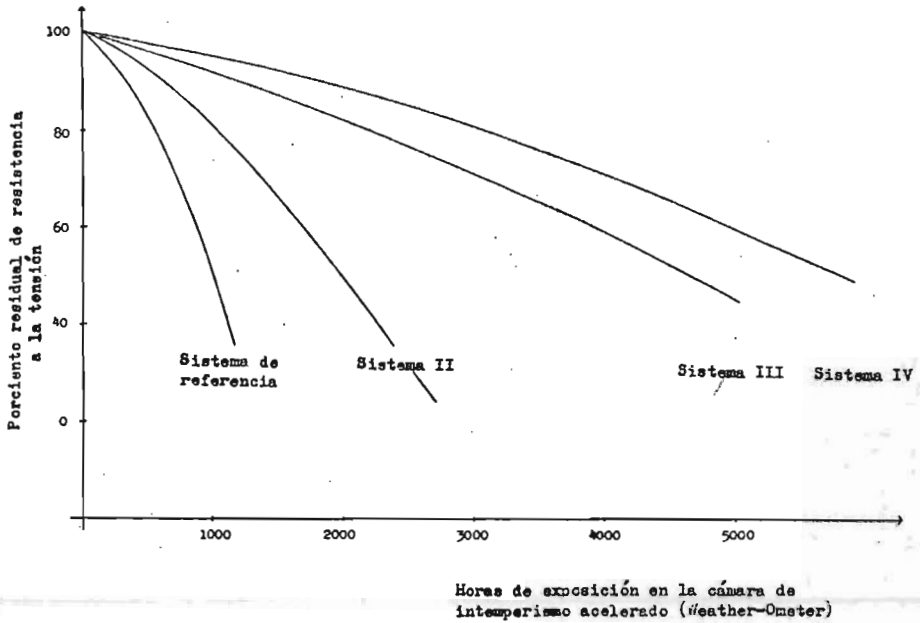


Figura 2-D.- Estabilidad a la luz del polietileno alta densidad.

Equipo de prueba: Cámara de intemperismo acelerado.

Marca: Atlas Weather-Ometer

Modelo: WRC 60.

Criterio de prueba: Porcentaje de resistencia a la tensión residual  
(considerando 100 por ciento el valor inicial obtenido con las probetas no expuestas) con

respecto al tiempo de exposición en la radiación ultravioleta.

Aditivos:

Q-1 = Extintor de energía ( quencher ).

Q-2 = Extintor de energía e inhibidor de peroxidos.

U-2 = Absorbedor de luz ultravioleta.

### 1.3 Polipropileno.

1.3.1 Evaluación de la efectividad de cinco sistemas de estabilización aplicados en polipropileno, a través de la exposición en la cámara de intemperismo acelerado ( Weather-Ometer ).

Concentración de aditivos:

Sistema V : 0.25 % Q-1 = 0.25 % U-2

Sistema VI : 0.15 % Q-2

Sistema VII : 0.3 % Q-2

Sistema VIII : 0.25 % U-2 = 0.25 % Q-2

Sistema IX : 0.5 % Q-2

Sistema de referencia : Sin absorbedor y sin extintor.

Especímen de prueba: Cintas extendidas, de 25 milésimas de pulgada de espesor.

Estabilización básica: 0.05 % A-2.



Equipo de prueba: Cámara de intemperismo acelerado.

Marca: Weather-Ometer.

Modelo: WRC con arco de xenon.

Criterio de prueba: Resistencia a la tensión residual en por ciento (considerando 100 por ciento el valor inicial obtenido con las probetas no expuestas), con respecto al tiempo de exposición en la radiación ultravioleta.

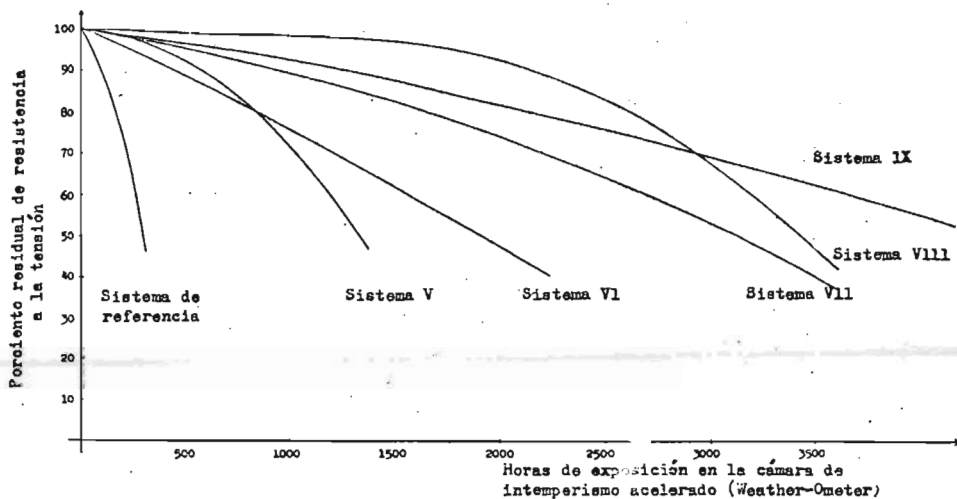


Figura D-3.- Resultados de cinco sistemas de estabilización aplicados en polipropileno, evaluados a través del porcentaje residual de resistencia a la tensión con respecto a las horas de exposición en la radiación ultravioleta.

1.3.2 Ilustración del efecto sinérgico que produce un antioxidante cuando se combina con un absorbedor de luz ultravioleta, relacionando la efectividad del sistema con respecto de la concentración óptima.

La evaluación se lleva a cabo en polipropileno. El experimento se realiza con dos sistemas estabilizados con un absorbedor de luz ultravioleta y un tercer sistema sin el. A cada uno de los tres sistemas se le va adicionando una concentración cada vez mayor de antioxidante de tal forma, que se pueda observar el mejor comportamiento de la formulación que contenga una concentración mínima de antioxidante

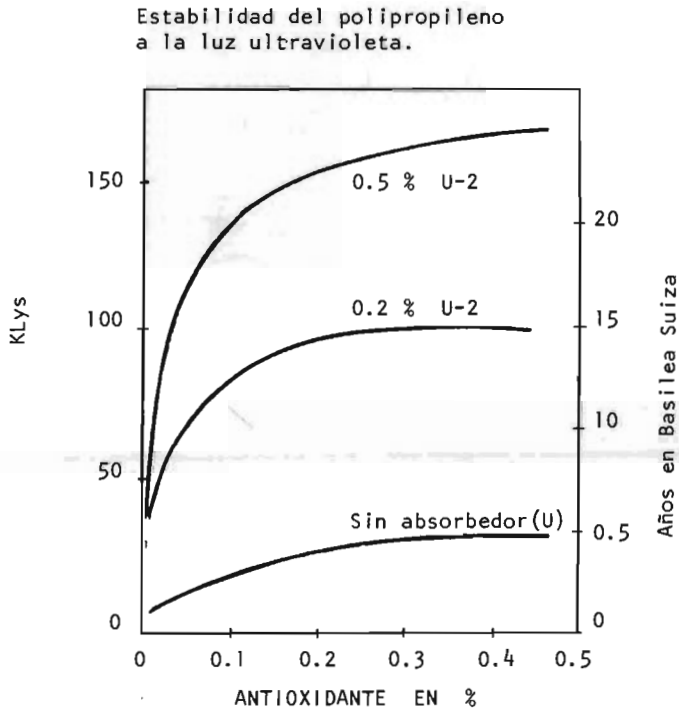


Figura D-4.- Degradación por la luz ultravioleta del polipropileno ( 1 Langley =  $\text{cal}/\text{cm}^2$  ; 1 año de exposición en el medio ambiente en Basilea Suiza, corresponde aproximadamente a 70,000 langley ).

Aditivos:

U-2 = Absorbedor de luz ultravioleta.

A-1 = Antioxidante.

Concentraciones: Las indicadas en la figura D-4.

En la figura D-4, se observa que el antioxidante mejora la resistencia a la autoxidación al aumentar sistemáticamente su concentración. Sin embargo, imparte solamente una limitada protección contra la radiación ultravioleta. La irradiación de la luz ultravioleta produce tal cantidad de cadenas poliméricas autoxidadas que no pueden ser controladas por el antioxidante. Los antioxidantes que poseen similar habilidad de inhibir la autoxidación, evaluados por un método específico, varían en su efectividad cuando interviene la luz ultravioleta. Los factores que influyen principalmente son:

- (1).- El coeficiente de difusión del antioxidante en el polímero, por ejemplo; la velocidad con la cual el antioxidante se dirige por difusión hacia el sitio crítico.
- (2).- El comportamiento fotoquímico del antioxidante, su reacción al cumplir su función y los productos de degradación que se formen.

En el estudio presentado en la figura D-4, se eligió un antioxidante muy efectivo en polipropileno y que sin embargo es fotoquímicamente neutral. Debido a la lenta difusión de su voluminosa molécula, imparte solamente ligera protección contra la luz ultravioleta. Sin embargo, debido a su estructura, no forma productos de degradación activos al reaccionar con las cadenas autoxidadas.

Las dos curvas superiores de la figura D-4, representan la forma como aumenta la efectividad del absorbedor de luz ultravioleta con la adición de una antioxidante.

## 1.4 Poliestireno.

### 1.4.1 Evaluación de la efectividad de dos sistemas de estabilización.

El primero de ellos a base de un absorbedor de luz ultravioleta, el segundo a base de una combinación sinérgica de un absorbedor de luz ultravioleta y un antioxidante, ambos sistemas aplicados en poliestireno cristal, comparados contra el mismo material sin aditivos.

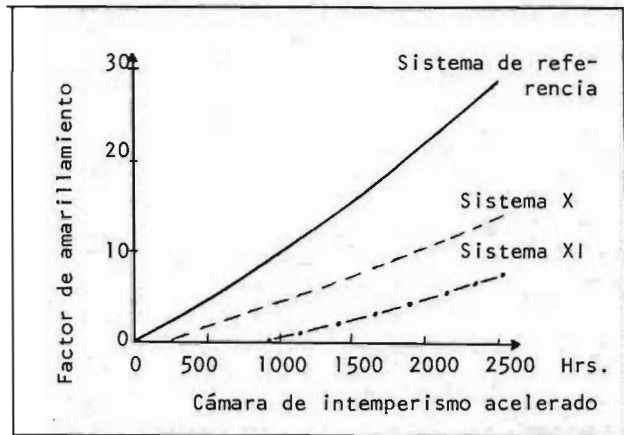


Figura D-5.- Amarillamiento del poliestireno cristal en relación a las horas de exposición en la cámara de intemperismo acelerado.

Concentración de aditivos:

Sistema X : 0.25 % U-3

Sistema XI ; 0.15 % U-3 + 0.1 % A-1

Sistema de referencia : Sin aditivos.

Especímen de prueba : No especificado.

Equipo de prueba: Cámara de intemperismo acelerado.

Marca: Xenotest.

Modelo: 150

Criterio de prueba: Factor de amarillamiento ( YF ) con respecto a horas de exposición en la cámara de intemperismo acelerado.

Cálculo del factor de amarillamiento YF :

$$YF = \frac{T ( 420 ) - T ( 680 )}{T ( 560 )} \cdot 100$$

T ( 420 ) y T ( 680 ) = Pérdida de transmisión medida a 420 nm y 680 nm después de exponer en la cámara de intemperismo acelerado.

T ( 560 ) = Trasmisión de un espécimen no expuesto a 560 nm.

El mejor color corresponde al número menor de factor YF.

## 1.4.2 Poliestireno alto impacto.

Evaluación de dos sistemas de estabilización, el primero de ellos a base de un absorbedor de luz ultravioleta, el segundo a base de una combinación de un absorbedor de luz ultravioleta y un antioxidante, aplicados ambos sistemas en poliestireno alto impacto y comparados con el mismo material sin aditivos.

Exposición de poliestireno alto impacto, en el desierto de Arizona U.S.A. ( probetas expuestas bajo vidrio ).

Estabilizador	Color inicial en valores de Hunter L-b	Cambio de color ( NBS* unidades ) después de :		
		25 Kly <sup>1</sup>	50 Kly <sup>1</sup>	75 Kly <sup>1</sup>
Sin aditivos	63.5	12.0	16.1	16.9
0.5 % U-3	69.3	6.0	11.0	13.9
0.5 % U-3 0.1 % A-1	70.3	0.5	2.3	2.7

Tabla D-1.- Evaluación de la resistencia a la radiación ultravioleta del poliestireno alto impacto expuesto en el desierto de Arizona.

\* National Bureau of Standards.

<sup>1</sup>) 1 Kly = 1 Kcal · cm<sup>2</sup>      1 año de exposición en el desierto de Arizona corresponde aproximadamente a 180 - 190 Kly.

## 1.5 Cloruro de polivinilo.

1.5.1 Demostración del efecto de protección a la luz ultravioleta, por la adición de un absorbedor de luz ultravioleta en tres formulaciones diferentes de cloruro de polivinilo rígido, comparados en cada uno de los casos en contra del material sin absorbedor de luz ultravioleta.

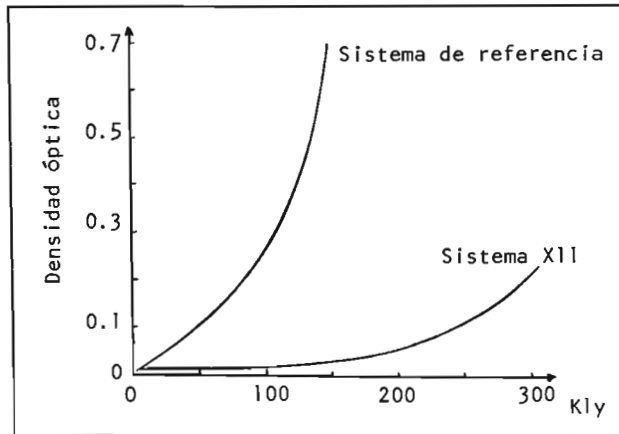


Figura D-6, a).- Evaluación de la resistencia a la luz ultravioleta de un compuesto de cloruro de polivinilo, estabilizado con la siguiente formulación básica:

PVC ( tipo suspensión con un valor de $K = 60$ ) <sup>(1)</sup>	100 ppr*
Estabilizador térmico, complejo de Ba-Cd sólido <sup>(2)</sup>	2.5 ppr*
Fosfito de dialquil arilo	0.8 ppr*
Aceite epoxidado de soya	2.0 ppr*
Lubricante externo ( tipo cera parafina ) <sup>(3)</sup>	1.0 ppr*

\* ppr = Partes por cien de resina.

(1) Ver significado del valor K en la sección 1.3 del apéndice C.

(2) Composición química no especificada.

(3) Idem.

Sistema XII : Formulación básica + 0.2 % U-3

Sistema de referencia : Formulación básica.

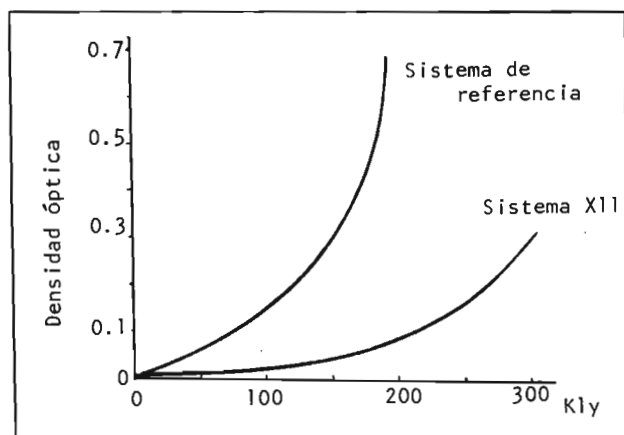


Figura D-6, b).- Evaluación de la resistencia a la luz de un compuesto de cloruro de polivinilo, estabilizado con la siguiente formulación básica:

PVC ( tipo suspensión con un valor de $K=60$ ) <sup>(1)</sup>	100	ppr*
Estabilizador térmico del tipo carboxilato de Sn. <sup>(2)</sup>	2.5	ppr
Lubricante externo ( cera parafina ) <sup>(3)</sup>	0.5	ppr
Lubricante interno <sup>(4)</sup>	1.5	ppr

\* ppr = Partes por cien de resina.

- (1) Idem caso a)
- (2) Estabilizador de estaño líquido libre de azufre, a base de maleato de dibutil estaño.
- (3) Cera parafina no especificada su composición química.



(4) Alcohol graso saturado de cadena lineal ( no especifican tipo ).

Sistema XII : Formulación básica + 0.2 % U-3.

Sistema de referencia : Formulación básica.

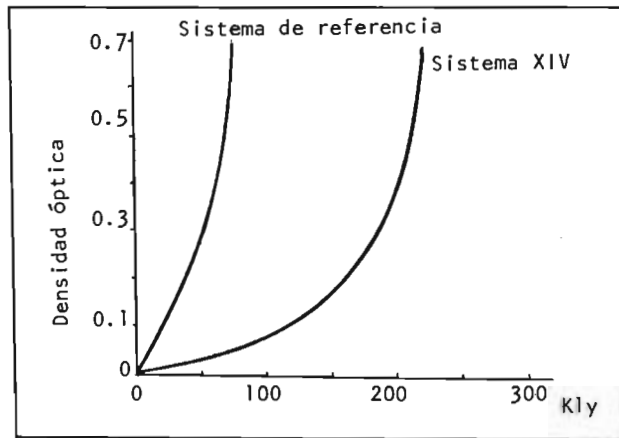


Figura D-6, c).- Evaluación de la resistencia a la luz ultravioleta de un compuesto de cloruro de polivinilo, estabilizado con la siguiente formulación:

PVC ( suspensión con un valor de $K=60$ ) <sup>(1)</sup>	100 ppr*
Est. Térmico, mercaptida de dibutil Sn.	2.5 ppr
Aceite epoxidado de soya	2.0 ppr
Lubricante externo ( cera parafina ) <sup>(2)</sup>	1.0 ppr

\* ppr = Partes por cien de resina.

(1) Idem caso a)

(2) Composición química no especificada.

Sistema XIV : Formulación básica + 0.2 % U-3

Sistema de referencia : Formulación básica.

La evaluación de las formulaciones de PVC presentadas en las figuras D-6, a), b), y c), se llevaron a cabo con el siguiente criterio:

Exposición en el medio ambiente: En Arizona U.S.A.

Especímenes de prueba: Película de 0.3 milímetros.

Criterio de prueba: Aumento de densidad óptica como medida de coloración.