



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



26
29

COMPUESTOS A BASE DE FILTROS DE
RADIACION ULTRAVIOLETA. PVC Y
POLIPROPILENO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ESPERANZA ELIZABETH MARTINEZ FLORES

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



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 está 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.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

I	COMPUESTOS CON CLORURO DE POLIVINILO Y POLIPROPILENO	1
1.1	Procesos de polimerización	2
	Policloruro de vinilo	2
	Polipropileno	5
1.2	Propiedades	7
1.3	Procesos para obtener el producto terminado	12
1.4	Aditivos	18
II	ESTABILIZACION CONTRA LA LUZ	34
2.1	Efecto de la radiación ultravioleta en la fotodegradación de polímeros	35
2.2	Procesos fundamentales de la fotodegra- dación de polímeros	41
	Mecanismos de fotodegradación en PVC y PP	49
2.3	Clasificación de los estabilizadores contra la luz	59
2.4	Selección de estabilizadores. Prueba y evaluación	70

III. PARTE EXPERIMENTAL	78
3.1 Metodología	78
3.2 Caracterización del material procesado y envejecido	85
3.3 Análisis de resultados experimentales	92
CONCLUSIONES	106
BIBLIOGRAFIA	

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

El procesamiento de polímeros requiere la óptima combinación de aditivos con funciones específicas y polímeros con propiedades normalizadas. El industrial procesador de compuestos de PVC, debe resolver dos problemas fundamentales: (a) estabilidad térmica y (b) estabilidad al envejecimiento por radiación ultravioleta (UV).

Hasta ahora, la selección de un estabilizador para un polímero y un uso particular se fundamenta en factores económicos y consideraciones técnicas poco o nada relacionadas con el conocimiento de los mecanismos de degradación que acompañan al compuesto durante su procesamiento y como producto terminado por exposición a la luz solar.

En el comercio especializado se encuentran dos grupos importantes de estabilizadores contra la radiación UV: uno conocido como absorbedores de luz UV y otro formado por los extinguidores de energía de excitación. En el caso del PVC hasta ahora sólo se recomienda el uso del primer grupo en los procesos industriales.

Este trabajo es un estudio preliminar del efecto en la resistencia al envejecimiento por radiación UV que sufren probetas de cloruro de polivinilo (PVC) plastificado, al incorporarseles absorbedores de luz UV, tipos 2-hidroxibenzofenona y 2-(2' hidroxifenil)benzotriazol sustituidos en concentraciones dentro del rango mínimo recomendado por los distribuidores, para determinar el intervalo de concentraciones mínimo que estabilice al compuesto; el tipo de absorbedor mas adecuado y las condiciones de mezclado, procesado por extrusión

y caracterización de películas.

La fórmula tipo de la cual se parte, ha sido estudiada previamente dentro del proyecto de "Películas atóxicas" del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, para optimizar su estabilidad térmica y se usa con el fin de minimizar variables de investigación. Experimentalmente no se trabaja con el polipropileno debido a que no se pudieron salvar los problemas de mezclado que involucra este polímero.

En este trabajo se hace también una recopilación de los antecedentes teóricos necesarios para entender el manejo de los diversos aditivos en los compuestos poliméricos y los procesos de obtención de productos, además de los principales mecanismos de degradación propuestos para PVC y polipropileno.

C A P I T U L O I

COMPUESTOS CON CLORURO DE POLIVINILO Y
POLIPROPILENO

1 COMPUESTOS CON CLORURO DE POLIVINILO Y POLIPROPILENO

Los materiales plásticos se utilizan en forma creciente en numerosos sectores de la ciencia y la técnica. El cloruro de polivinilo (PVC) es uno de los materiales plásticos más antiguos y debido a su gran variedad de propiedades se ha introducido en diversos campos de aplicación. Por otro lado, en los últimos años el polipropileno (PP), debido a razones económicas y técnicas, se convirtió en un material termoplástico con numerosas aplicaciones.

La utilidad de estos polímeros se debe a los diferentes procedimientos de fabricación y de transformación de los compuestos; por esta razón es necesario repasar brevemente algunos conceptos básicos en este sentido.

1.1 PROCESOS DE POLIMERIZACION

En función del proceso de polimerización que se utilice, vamos a obtener polímeros con características particulares como estructura química, peso molecular, presentación, costo, etcétera.

1.1.1 POLICLORURO DE VINILO

La polimerización de PVC se lleva a cabo mediante una reacción vía radicales libres que puede iniciarse con: energía proveniente de una fuente natural (luz), de una fuente artificial (bombardeo con electrones) o bien con un catalizador promotor de radicales libres.

En el proceso industrial se utilizan catalizadores seleccionados según el tipo de proceso que se siga, los más usados son los compuestos azo-alifáticos, peróxidos orgánicos y compuestos de peróxidos inorgánicos.

A. POLIMERIZACION EN EMULSION

En este proceso el cloruro de vinilo se emulsifica en agua mediante agentes surfactanes y emulsificantes tales como alquil sulfonatos, sulfonatos de alcoholes grasos y sales alcalinas o de amonio, se aplica presión y se polimeriza.

Se recirculan pequeñas cantidades del monómero para llevar la polimerización a un alto grado de conversión. Este proceso puede ser tanto continuo como discontinuo. El producto se obtiene como una emulsión que se puede espesar para producir un polvo fino; procesarse por coagulación con un electrolito y posteriormente lavar y secar; o bien usar la emulsión tal y como está para ciertos fines.

Este proceso tiene el inconveniente de retener los aditivos usados durante la polimerización, estos en consecuencia influirán en las propiedades del polímero obtenido.

B. POLIMERIZACION EN SUSPENSION O PERLADA

Este proceso se basa en hacer una dispersión del cloruro de vinilo en agua, para formar pequeñas gotas a través de una agitación energética. Ya hecha la suspensión se le adicionan pequeñas cantida-

des de coloides protectores para estabilizar la dispersión y evitar que las pequeñas gotas formadas se aglomeren y rompan. Para alcanzar un alto grado de conversión se recupera y recircula una pequeña cantidad de monómero.

El polimerizado en forma de pequeños gránulos ("perlas") muy puros, se obtiene por filtración o centrifugación y secado. El producto tiene un grano más grueso y se aplica preferentemente en artículos eléctricos y artículos transparentes o de colores claros.

C. POLIMERIZACION EN MASA O EN BLOQUE

En este tipo de polimerización el monómero líquido se polimeriza por adición del iniciador (por ejemplo 0.2-0.5% de peróxido de bencilo) pero sin emplear diluyentes o emulsionantes.

El polímero no es soluble en el monómero, por lo tanto, precipita durante la reacción. Esta reacción en general tiene lugar a la temperatura ambiente.

Cuando la reacción alcanza un cierto grado, el polímero se separa del monómero residual, el cual se recircula. El producto se obtiene en forma de polvo sin algún proceso adicional. Este método se utiliza mucho cuando la producción es en pequeña escala. Como no se usa ningún agente auxiliar a excepción del catalizador, se obtiene un polímero muy puro, adecuado para artículos transparentes.

D. POLIMERIZACION EN DISOLUCION

Se disuelve el monómero en el disolvente adecuado, en el cual sea también soluble el polímero. La eliminación del calor de reacción tiene lugar principalmente por evaporación del disolvente. Resulta una solución altamente viscosa del polímero en el disolvente, que se emplea como tal, ya que la separación total del disolvente es difícil y antieconómica.

E. POLIMERIZACION PRECIPITANTE

Aquí el monómero es soluble en el disolvente, pero el polímero no, por lo cual precipita durante el proceso. A veces el polímero se separa en forma de gel, en cuyo caso pueden formarse macromoléculas de muy elevado grado de polimerización ("efecto gel").

1.1.2 POLIPROPILENO

La selección del proceso para propileno está determinada principalmente por la función del catalizador. Comercialmente se usan diferentes técnicas de polimerización.

A. POLIMERIZACION EN SUSPENSION

En este proceso el monómero se disuelve en un hidrocarburo dentro de un reactor tipo vasija equipado con un agitador, entonces se polimeriza con presión y temperatura. Se obtienen, un polímero isotáctico insoluble y un polímero amorfo disuelto. El propileno sin reaccionar se recupera por descarga de la solución, seguida por la desactivación y solubilización de los residuos de catalizador

que se retiran por extracción. Después de centrifugar el solvente, el polímero se seca y peletiza. Este tipo de proceso con algunas variantes, se ha adoptado por los principales productores de polipropileno.

B. POLIMERIZACION EN FASE GASEOSA

Dentro de la polimerización en fase gaseosa se necesita un catalizador estereoespecífico altamente activo, para minimizar el problema de catalizador residual y polímero amorfo. Los pioneros en este campo han hecho uso de una "cama agitada" que no necesita solvente.

C. PROCESO DEL MONÓMERO LIQUIDO

Este proceso tiene la ventaja de la alta presión parcial del propileno. Sin embargo se tiene que remover el catalizador residual y el polímero amorfo. El monómero sin reaccionar se recupera y el polímero se lava con alcohol e hidrocarburos. Se emplean reactores tubulares con una gran superficie específica de intercambio y un alto coeficiente de intercambio de calor.

El proceso del monómero líquido es muy caro en lo que se refiere al capital de instalación y costos de operación. Sin embargo, se obtienen polímeros de alta pureza.

D. PROCESO MONTEDISON-HITSUI DE ALTO RENDIMIENTO

Con este proceso se obtiene un producto de alta calidad y comparativamente bajo costo. El proceso consta de cuatro pasos: polimeri-

zación precedida por la preparación de la mezcla catalizadora y la medición de catalizadores y monómero en el reactor; fase de separación y secado; formulación con aditivos, estabilizadores, y peletización; y finalmente la recuperación del polímero atáctico y el solvente. El rendimiento del polímero, se basa en el titanio contenido en el soporte del catalizador, y es aproximadamente cien veces mayor que el obtenido en los procesos convencionales. Además la operación intermedia de lavado se elimina. Los productos se caracterizan por las siguientes propiedades: bajo contenido de catalizador residual y calidad constantes, alta cristalinidad, y buenas propiedades ópticas, además de capacidad de flujo del fundido. La reducción de los costos de instalación resulta de la eliminación del paso de lavado y simplificación de la destilación y recuperación del solvente.

1.2 PROPIEDADES

Es importante conocer las características más importantes de los polímeros propuestos, por lo cual resumiremos sus propiedades más sobresalientes.

1.2.1 CLORURO DE POLIVINILO

El PVC es un polvo blanco que empieza a reblandecer hacia los 80°C y a descomponerse hacia los 140°. Para estabilizarlo al calor y la luz, se le añaden pequeñas cantidades de estabilizadores como algunos compuestos organometálicos, sales metálicas de ácidos orgánicos.

cos, etcétera. Ya estabilizado es resistente a los agentes mecánicos y químicos, y de fácil pigmentación, de ahí su uso tan extendido en la industria. Para hacerlo soluble en los disolventes orgánicos comunes y poder así emplearlo en barnices, adhesivos, etcétera, se le somete a un clorado en tetracloruro de carbono, con lo que se produce una sustitución parcial de los átomos de cloro, el producto que se obtiene es el llamado cloruro de vinilo postclorado.

PVC rígido. Es rígido a la temperatura ambiente, bastante duro y sin color. A bajas temperaturas puede ser más duro y ligeramente frágil, de aquí que su dureza disminuya gradualmente conforme se eleva la temperatura. En 80°C llega a ser blando y elástico, puede moldearse rápidamente en la región elástica, pero es cuando se encuentra entre 120 y 150°C que se moldea fácilmente por formación de vacío o simplemente doblándose. Arriba de 150°C la elasticidad decrece gradualmente y la plasticidad aparece. Alrededor de 170°C el PVC rígido llega a ser casi completamente plástico y arriba de esta temperatura puede modelarse por extrusión, inyección, calandreo, etcétera. Sin embargo alrededor de 180°C se inicia una descomposición rápida acompañada de la separación de cloruro de hidrógeno y la decoloración de la resina. La descomposición se puede disminuir añadiendo una pequeña cantidad de estabilizador, las aplicaciones que se le den al producto son las que nos indicarán qué estabilizador o estabilizadores vamos a usar. Como resultado de esta adición el PVC se puede trabajar a temperaturas elevadas y tener una vida de servicio más larga.

Comparado con otros termoplásticos la resistencia química del PVC es muy buena. En particular es resistente a ácidos débiles, bases fuertes, alcoholes e hidrocarburos alifáticos. El PVC se hincha o se disuelve en cetonas, ésteres, hidrocarburos clorados y aromáticos.

El PVC rígido es muy frágil en 0°C. Esto restringe su uso en aplicaciones donde las fuerzas de resistencia al impacto sean grandes. La máxima temperatura de operación bajo carga para el PVC rígido es de 60°C.

Debido a su alto contenido en cloro, el PVC es autoextinguible, al quemarse, desprende vapores de cloruro de hidrógeno.

PVC plastificado. Si se añaden plastificantes al PVC, la variedad de productos que se obtiene va de semirrígidos a muy flexibles, según la cantidad de plastificante añadido.

El PVC plastificado es una mezcla física, esto significa que el plastificante se puede remover por extracción o evaporación. Puede ser exudado durante el proceso de manufactura como resultado de una mala composición.

Los plastificantes tienen una gran influencia en las propiedades del PVC, entre otras el módulo de tensión decrece y la elongación (en %) aumenta. También la dureza y fragilidad va a ser determinada por el tipo de plastificante usado. La resistencia química también se ve afectada por el plastificante usado. La mayoría de las resinas vinílicas no se recomiendan para exposiciones continuas al calor por arriba de 72°C.

1.2.2 POLIPROPILENO

Los productos de polipropileno exhiben una capa externa de macromoléculas orientadas en la dirección del flujo, y una zona central esencialmente no orientada. Se presentan características indeseables, como fragilidad, contracción, distorsión, etcétera, debido a la presencia de formas morfológicamente diferentes: la primera zona consta de una superficie uniforme, fuertemente orientada y libre de esferulitas; la segunda consta de una capa intermedia (zona de corte) que se caracteriza por pequeñas esferulitas imperfectas; la tercera zona es una zona de transición constituida por una estructura de esferulitas finas y compactas; y la cuarta zona constituye el centro, caracterizado por la presencia de grandes esferulitas.

Propiedades físicas. El polipropileno es el más ligero de todos los plásticos comerciales (d. 0.90). Su alto punto de fusión (166-171°) le da excelente resistencia térmica.

En comparación con el polietileno de alta densidad, el polipropileno tiene valores más altos de resistencia a la tracción, dureza, rigidez, transparencia y en general, una permeabilidad equivalente para gases y vapores. Su alta fluidez en las temperaturas de extrusión normales permite, en muchas aplicaciones, usar presiones de moldeo relativamente bajas. Los productos de polipropileno son más lisos y de superficie más lustrosa que los fabricados con polietileno. El polipropileno no es higroscópico y tiene excelentes propiedades dieléctricas, inclusive en altas frecuencias.

Propiedades químicas. El polipropileno se oxida a altas temperaturas (arriba de 100°C) con formación de grupos hidroperóxido en la cadena del polímero. La posición más vulnerable para el ataque por radicales libres es la del átomo de hidrógeno terciario, que es el átomo de hidrógeno menos estable a la oxidación en un hidrocarburo saturado. La reacción es autocatalítica; los hidroperóxidos formados se descomponen formando nuevos radicales libres que continúan el ataque sobre la cadena del polímero. El aumento del contenido de oxígeno del polímero (grupos carbonilo e hidroxilos) conduce a la alteración del color, aparición de olor, reducción del peso molecular y fragilidad.

Se agregan pequeñas cantidades de antioxidantes adecuados (0.1-1%) como protectores en la elaboración y uso del polímero en plásticos.

Además de la oxidación térmica, ocurre fotooxidación relativamente rápida del polipropileno expuesto a la luz solar. Los antioxidantes son mucho menos eficaces a la luz ultravioleta y como absorbentes de luz, pueden inclusive acelerar la oxidación en algunos casos. Por ello es deseable, cuando el polímero deba estar expuesto a la intemperie, protegerlo de la penetración de la luz mediante absorbentes de radiación ultravioleta como el negro de carbón u otros pigmentos opacos.

El polipropileno, al igual que la mayoría de las poliolefinas cristalinas, tiene una excelente resistencia a los disolventes, grasas, aceites, ácidos, álcalis y otros productos químicos comunes.

El polipropileno isotáctico tiene importancia en cuanto a su utilidad industrial, en esta forma, todos los grupos metilo están del mismo lado del plano de la cadena de átomos de carbono. Es un material sólido, se reblandece alrededor de los 155°C, punto de fusión de aproximadamente 165°C. Es prácticamente insoluble en solventes orgánicos fríos. Es soluble en decalina caliente, tetralina caliente y tetracloroetano hirviendo. Se contrae en tricloroetileno hirviendo. Es resistente a los ácidos y las bases. Lo atacan agentes oxidantes fuertes (por ejemplo el hidrógeno molecular), tiene buena resistencia a la abrasión, tendencia a desarrollar cargas estáticas, el material no estabilizado tiene poca resistencia a la luz solar y es difícil de pigmentar.

1.3 PROCESOS PARA OBTENER EL PRODUCTO TERMINADO

Las propiedades de transformación y la necesidad de mantener características constantes en los productos exigen una distribución perfectamente homogénea de todos los componentes del compuesto. Esto requiere la preparación a través de un proceso de mezcla apropiado, cuyo resultado es una mezcla en forma de polvo (dryblend) o de aglomerado, según las condiciones de mezclado. Esta mezcla se puede transformar directamente en el semifabricado o una etapa intermedia de la materia prima, es decir, un granulado al que técnicamente se conoce como "pellets".

Aunque en algunas ocasiones la mezcla se lleva directamente a la máquina de transformación, en la mayoría de los casos, el

producto mezclado se enfría en "mezcladoras frías". El que el producto se lleve inmediatamente a la máquina de transformación o se almacene, con frecuencia solo es cuestión de organización (mayor seguridad de producción debida a una mayor reserva de material), pero en algunos casos también se debe a causas técnicas (soltura del grano, cargas electrostáticas, etcétera).

En el caso del polipropileno las propiedades básicas del polímero fundido, así como los parámetros de procesamiento, por ejemplo, temperatura de fundido o presión de orientación, determinan la morfología y estructura cristalina de los artículos manufacturados.

Es indispensable una preparación adecuada del compuesto para que éste pueda procesarse, para lo cual las condiciones de mezclado deben estar bien definidas de acuerdo con las características de la resina que vamos a usar y con el proceso de transformación al que será sometida la mezcla. El orden común de adición al mezclador es: resina, plastificante, estabilizador, lubricante y otros aditivos; pero éste puede variar de acuerdo con las necesidades y características de cada proceso.

Los procesos más comunes son los de extrusión, inyección, soplado, compresión o prensado, pero además hay otros más especializados como el de sinterización, lecho fluidizado y aspersión.

1.3.1 CALANDREO

Este proceso consiste en la fusión de una mezcla caliente de resina, estabilizadores, plastificantes y pigmentos en un mezclador.

dor continuo, o un banbury. Esta mezcla caliente se alimenta a través de dos rodillos fresadores para producir una lámina preliminar. Estas láminas se pasan a través de una serie de calentadores, rodillos giratorios, para adelgazarlas progresivamente hasta alcanzar el grosor deseado. Al final, las láminas calientes se enfrían sobre "rodillos helados" y se les da forma de lámina o película.

A partir de este proceso se producen principalmente películas y láminas (flexibles y rígidas, transparentes y opacas, espumadas, encogibles y orientadas, con y sin carga, con y sin pigmento, etcétera) en grandes volúmenes, empleando principalmente resinas de suspensión, homopolímeros o copolímeros. Actualmente se procesan por este método los vinilos y una gran variedad de poliuretanos, copolímeros de polietileno y polipropileno, polietileno y acetato de vinilo, polietileno y acrilato de etilo, poliestirenos modificados y otros hules sintéticos.

1.3.2 EXTRUSION

Con este proceso se forman tres tipos de productos principales: perfiles, películas y láminas, recubrimientos para alambres y cables.

En la mayoría de los procesos de extrusión los compuestos pasan a través de cinco pasos: (a) la extrusora: aquí el material se plastifica y pasa forzosamente a través del orificio del troquel; (b) el troquel (tornillo sin fin), en donde el plástico fundido y caliente, o maleable toma forma; (c) moldeado: el ma-

terial caliente es ampliamente extendido o moldeado; (d) post-moldeado: el material es pulido, cortado o nuevamente moldeado y (e) el procesado secundario: en donde el material se corta nuevamente o se fabrican con él otras formas o pasa a ser parte de otros ensamblajes.

En este proceso se emplean exclusivamente resinas de suspensión, homopolímeros y copolímeros.

1.3.3 INYECCION

Este proceso requiere casi exclusivamente de resinas de suspensión, aunque hay equipo diseñado para emplearse con plásticos. El equipo normalmente consta de un tornillo sin fin que empuja al compuesto del polímero fundido hacia un molde que debe llenarse completamente. En el caso del polipropileno se tiene la ventaja de sus buenas propiedades de flujo. Se pueden obtener cortos ciclos de producción retirando la pieza del molde a altas temperaturas.

Con este proceso se fabrica una gran cantidad de objetos de gran demanda como tapas para licuadoras, goggles, manubrios de bicicleta, conexiones para tubería rígida y principalmente calzado completo y zapato tenis.

1.3.4 SOPLADO

Hay dos métodos básicos de moldeo por soplado: soplado por inyección y soplado por extrusión. La mayor diferencia está en la manera en que el parison (tubo hueco del material) se produce.

El principio básico del moldeo por soplado es simple, el parison del termoplástico fundido se coloca dentro de un molde. Entonces el parison es forzado con aire a presión (soplado) contra las paredes del molde. Después de un ciclo de enfriamiento, el molde se abre y se saca el producto terminado. Este proceso se usa para producir envases, juguetes, unidades de embalaje, partes de automóviles y utensilios domésticos.

1.3.5 COMPRESION O PRENSADO

Este es un proceso poco común, empleado principalmente para la fabricación de discos fonográficos; el equipo consta de un molde de dos partes con calefacción propia que accionado por presión, forma el producto deseado. En este proceso se emplea resina de suspensión y copolímeros.

El termoformado se puede considerar dentro de este apartado. Es un proceso por el cual se producen formas, empaques, capsulas, etcétera, a partir de películas acabadas que se moldean por vacío, compresión y calor. El termoformado rápido para la fabricación de envases de paredes delgadas que se usan principalmente para empacar alimentos, es una tecnología disponible para polipropileno. Debido a su excelente resistencia al calor, el polipropileno de alto peso molecular se usa en la manufactura de envases que se esterilizan después de cargados.

1.3.6 RECUBRIMIENTOS

A través de un par de rodillos se hace pasar el soporte, que puede ser papel o tela de diferentes tipos. En él se vierte el

plastisol, cuyo espesor se regula con los rodillos o con cuchillas. El soporte recubierto se hace pasar a través de un horno horizontal eléctrico o de flama, donde se lleva a cabo el proceso de curación.

1.3.7 INMERSION

El molde caliente se sumerge en el plastisol, el cual se adhiere al molde y por efecto de la temperatura, toma la forma del objeto deseado. Posteriormente se aplica más temperatura para el curado final. Los productos típicos de este proceso son los guantes y las parrillas para secado de loza.

1.3.8 MOLDEO ROTACIONAL

Al molde frío se le pone una cierta cantidad de plastisol y se le cierra herméticamente. Se coloca dentro de un horno, donde el artículo se forma por medio de aplicación de calor y rotación del molde.

Es un proceso adecuado para organosoles y plastisoles, se utiliza principalmente en la producción de pelotas y figuras de vinilo flexibles.

1.3.9 VACIADO

El molde caliente se llena y vacía formando una película cuyo espesor depende de la temperatura del molde. Posteriormente se aplica más temperatura para que la película cure adecuadamente y se extrae manualmente el objeto moldeado.

Los productos típicos de este proceso son las cabezas de muñeca.

1.3.10 SINTERIZACION

Este es uno de los procesos más especializados. Se utiliza para la producción de separadores de baterías, en donde las partículas de resina se unen por fusión calórica en sus puntos de contacto, formando una lámina delgada de buena flexibilidad y de gran porosidad.

Este es un proceso único donde el PVC no se formula como compuesto y no requiere de estabilizador sino que sólo se emplean resinas de suspensión y pasta.

1.3.11 LECHO FLUIDIZADO

Este es otro proceso muy especializado que se utiliza para recubrir objetos metálicos empleando energía calorífica para lograr adherencia al metal y formar una película protectora. Se usa normalmente resina de masa estabilizada.

1.4 ADITIVOS

El término aditivo tal como se usa en la industria de los plásticos se puede aplicar a cualquier sustancia que se adicione en pequeñas o medianas concentraciones a las resinas con el objeto de alterar sus propiedades, ya sea para facilitar su procesamiento o modificar las propiedades físicas, químicas y eléctricas, buscando

cumplir las especificaciones de diseño para un producto de uso práctico.

En muchas ocasiones la explicación satisfactoria del mecanismo cómo operan muchos aditivos, demanda un conocimiento de la química del polímero, por lo que generalmente se divide a los aditivos en dos grupos: el primero que corresponde con un funcionamiento físico, y el segundo cuando el funcionamiento es fisicoquímico o químico como sería el caso de los antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta (de los cuales hablaremos ampliamente en el Cap. 2) y estabilizadores térmicos.

A continuación se enumeran los aditivos básicos, describiendo sus principales ventajas y desventajas de acuerdo con su uso normal en sistemas de resinas comunes.

1.4.1 PLASTIFICANTES

Un plastificante es una sustancia incorporada a un material, usualmente un plástico o un elastómero. A diferencia de los disolventes, cuyo efecto es temporal, los plastificantes son materiales (líquidos o sólidos de bajo punto de fusión) química y térmicamente estables empleados para facilitar el procesamiento de los plásticos y para impartir suavidad y flexibilidad a los productos finales.

En general los plastificantes son ésteres de alto punto de ebullición. Aproximadamente el 80% de todos los plastificantes se aplican en PVC; los ftalatos representan el 60%, y el dioctil ftalato (DOP) representa la mitad de éstos.

Lo que causa el efecto de plastificación es que las moléculas de plastificante se intercalan entre las moléculas poliméricas reduciendo las fuerzas de Van der Waals lo cual mejora el flujo.

Los beneficios que proporcionan son: disminuyen la temperatura de proceso de un polímero por debajo de su temperatura de degradación; facilitan el procesamiento y utilización de un producto y modifican las propiedades de uso.

Los plastificantes deben ser compatibles con las resinas con que se van a emplear y con los otros aditivos. Su volatilidad debe ser baja durante el procesamiento y en el uso del producto terminado. No deben migrar hacia otros materiales en contacto con el producto, esto es, deben ser resistentes a la extracción; también deben ser resistentes a la degradación por luz y/o calor. No deben manchar ni decolorar. No deben ser tóxicos y deben poseer un equilibrio adecuado entre las propiedades y la relación precio/rendimiento.

Los plastificantes primarios se usan efectivamente en concentraciones altas, mientras que los secundarios tienden a ser incompatibles, pasando un cierto rango de concentraciones, relativamente bajas.

En la mayoría de los casos se combinan plastificantes de diferentes precios, para conseguir las mejores propiedades al menor costo.

Existen diferentes criterios para clasificar a los plastificantes. Los más aceptados son: (a) por su composición química;

(b) de acuerdo a su miscibilidad y compatibilidad, como primarios y secundarios; (c) por usos específicos y (d) por clasificación monomérica o polimérica.

1.4.2 LUBRICANTES

El uso de lubricantes es un aspecto muy importante a considerar. El procesamiento de las resinas, así como el de los productos terminados, se mejoran con la adición de lubricantes. Para que los lubricantes cumplan su función con efectividad, deben ser compatibles con las resinas utilizadas, no deben afectar adversamente las propiedades del producto final y deben combinarse con facilidad.

Una lubricación deficiente causa degradación y frecuentemente altas viscosidades del material fundido. La degradación se evita porque el material no se pega en toda su trayectoria de procesamiento, facilitándose su salida. Un exceso puede causar ruptura o fragilidad, disminución en la resistencia a la tensión y exudación o migración hacia la superficie.

Los lubricantes pueden ser externos y tienen la característica de ser altamente incompatibles con el polímero, por lo que tienden a migrar hacia el exterior durante la fase de procesamiento ejerciendo su función lubricante, para evitar así que la resina se adhiera a las paredes metálicas del equipo lo cual reduce la fricción entre las superficies. Son suficientes, pequeñas concentraciones de estos lubricantes externos para dar buenos resultados. Los lubricantes internos si son compatibles con el polímero; usando

niveles adecuados de estos, se modifican las fuerzas de cohesión entre las cadenas del polímero lo cual permite que se deslicen en forma laminar una sobre otra traduciéndose esto en un decremento en la viscosidad del fundido sin reducir las propiedades de resistencia de la resina. Los lubricantes internos usualmente tienen bajo peso molecular y grupos funcionales polares. En compuestos flexibles los plastificantes actúan como lubricantes internos, por lo que generalmente se adiciona una pequeña cantidad de lubricante externo.

La mayoría de los lubricantes combinan su acción como lubricantes externos e internos en diferentes grados. La efectividad de un lubricante está determinada por sus propiedades tales como: composición química, polaridad, solubilidad, punto de fusión y los niveles usados dentro de la formulación.

La forma de actuar de un lubricante depende de dos factores, de composición química: la longitud de la cadena, y la polaridad de la molécula.

Todos los lubricantes caen en cuatro categorías: estearatos metálicos, ácidos y ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos y ceras de hidrocarburo.

1.4.3 CARGAS

Las cargas se usan con objeto de reducir costos, impartir opacidad y modificar ciertas propiedades finales, como por ejemplo, la resistencia a la abrasión, al rasgado, etcétera. El uso de estos materiales ofrece ventajas y desventajas. Las ventajas depen-

den del tipo de carga usado, pero en general mejoran la resistencia al aislamiento, al impacto, y a la luz ultravioleta; controlan el brillo; reducen los depósitos grasos en el equipo de proceso y la adherencia de la resina en éste mismo. Dentro de las desventajas encontramos que incrementan la densidad relativa y la viscosidad del fundido; afectan las propiedades físicas y químicas; disminuyen la resistencia a la abrasión, y por lo tanto contribuyen al desgaste del equipo.

La efectividad de la carga depende de la interacción de la carga y la resina. Las cargas activas generalmente imparten dureza al compuesto, mientras que las cargas inertes esencialmente se extienden, por lo que tienen poco efecto favorable en la resistencia del polímero. Las cargas inertes se pueden convertir en cargas de refuerzo introduciendo un grupo activo o recubriéndolas con una resina apropiada. La composición, disponibilidad, utilidad, así como las propiedades físicas y químicas de las cargas varían considerablemente. La relación de carga a resina también varía, sin embargo, se consideran normales las composiciones que contengan 60% de resina, esta cantidad mínima de resina, garantiza que el compuesto tenga buenas propiedades de flujo.

Las cargas se pueden clasificar de acuerdo a sus características físicas y químicas en: inorgánicas y orgánicas.

1.4.4 FIBRAS DE REFUERZO

Las propiedades mecánicas de los plásticos se mejoran por la adición de fibras resistentes e inertes. Los materiales reforzantes

efectivos forman uniones de fuerte adherencia con el sustrato, generalmente con ayuda de agentes copulantes. En algunos aspectos estos refuerzos pueden ser considerados como cargas y se adicionan principalmente para mejorar la resistencia a la tensión y flexión de la resina. Para la definición y la delimitación de los materiales de refuerzo y de los materiales de carga no existen convenios normalizados, se incluyen en el grupo de los materiales de refuerzo tanto las fibras como los silicatos estratificados con estructura laminar dada su acción reforzante. Los aditivos esféricos se consideran como materiales de carga. Los materiales de refuerzo y de carga aparecen en el material compuesto en forma de partículas discretas, prácticamente insolubles y forman una fase propia. Es preciso distinguir entre aditivos en forma de fibras y aditivos en forma de partículas. Los materiales de refuerzo fibrosos, como fibras de vidrio y fibras de amianto, se caracterizan por una elevada rigidez y resistencia, pero también por una gran fragilidad. Cuando se produce un esfuerzo mecánico del material compuesto, es preciso, que la matriz transmita la carga a las fibras. Si el esfuerzo se produce en el sentido de la orientación predominante de las fibras, se llega al grado de aprovechamiento máximo del material de refuerzo.

La resistencia a la tensión de un termoplástico puede duplicarse al adicionar un refuerzo de fibra de vidrio y su resistencia a la deformación bajo carga puede aumentar ampliamente. Algunos refuerzos como el carbón negro también sirven como pigmentos.

1.4.5 AGENTES ANTIESTÁTICOS

Se les da el nombre de agentes antiestáticos a los materiales que se agregan a los plásticos para reducir las cargas electrostáticas. La acumulación de carga puede ocurrir en el procesado y en varios puntos durante el manejo entre el fabricante y el consumidor. Si el material no es estabilizado contra este fenómeno, las superficies atraen polvo y crean peligro de atmósferas explosivas.

Las cargas estáticas se disipan incrementando la conductividad superficial del producto para lo cual se utilizan agentes antiestáticos internos y externos, los cuales forman capas iónicas conductivas. Los de tipo externo dan una protección a corto plazo ya que están sujetos a ser extraídos por desgaste o exposición. Los internos o hidrofílicos tienden a ser permanentes y migran a la superficie si la capa iónica se elimina debido a la humedad que tienen los materiales. Los agentes externos se utilizan en concentraciones de 0.5-2.0% y los internos de 0.1-1%.

Los agentes antiestáticos para plásticos son aminas o compuestos cuaternarios, también se usan fosfato-ésteres y polietilén glicol. Estos aditivos se seleccionan con base en su aplicación, durabilidad, aprobación para usarse en empaques alimenticios, etcétera.

Los plásticos particularmente sensibles a la atmósfera estática son las poliolefinas, nylon, poliéster, uretanos, celulósicos, acrílicos y acrilonitrilos.

1.4.6 COLORANTES

Los colorantes se clasifican en tres categorías básicas: tintes, pigmentos orgánicos e inorgánicos y especialidades.

Los tintes son productos químicos orgánicos caracterizados por su solubilidad en solventes, agua y alcohol. Exhiben excelente brillo y transparencia pero tienen una estabilidad a la luz muy limitada, baja resistencia térmica durante el procesamiento y pobre resistencia a productos químicos. También tienen la tendencia a migrar con facilidad y unirse rápidamente con los plastificantes. Se emplean para impartir un color brillante a plásticos transparentes y se combinan con los pigmentos para variar su tonalidad. Algunas veces se emplean aplicados en plásticos procesados por extrusión, debido a que su fino tamaño de partícula evita que se tapen las mallas.

Los pigmentos orgánicos son tintes que han sido insolubilizados. Su opacidad varía de aceptable a buena y pueden poseer excelente brillo y estabilidad a la luz. Los pigmentos orgánicos son más estables que los tintes, pero no tan estables como algunos pigmentos inorgánicos. En algunos casos puede haber migración y algo de solubilidad en ciertos solventes.

Los pigmentos orgánicos son colorantes insolubles consistentes en sales y óxidos de metales. Su poder cubriente y tintoreo es aceptable pero sus colores no son tan brillantes como los de los orgánicos o los tintes. Poseen buena resistencia térmica durante el procesamiento y resisten los efectos de productos químicos. Son fácilmente dispersables. El pigmento inorgánico más utilizado es el dióxido de titanio que es muy estable, con una excelente blancura y buena opacidad.

Las especialidades consisten en hojuelas metálicas mezcladas

con otros pigmentos, pigmentos perlados basados en compuestos de bismuto o plomo y pigmentos fluorescentes. El poder tintóreo y cubriente de las hojuelas metálicas mezcladas con pigmentos es excelente; el brillo se logra controlando el tamaño de las hojuelas, su orientación en la superficie y añadiendo colorantes transparentes. Contrastes fuertes entre el colorante y las partículas metálicas producen iridiscencia. Los pigmentos perlados son predispersados en el polímero, mientras que los fluorescentes generalmente se dispersan en recubrimientos y se aplican sobre una base blanca.

Los colorantes se seleccionan de acuerdo a las temperaturas de proceso y tiempo de exposición, que se espera encontrar cuando se aplica a un plástico que se transforma por cualquier tipo de proceso a un producto final. Casi todos los pigmentos comerciales pueden resistir breves exposiciones a 375°F sin que cambie su color y se degraden; algunos de ellos podrán resistir hasta 450°F, pero a temperaturas por encima de los 500°F se requiere de pigmentos inorgánicos de mayor resistencia térmica. Las temperaturas de procesamiento varían para una misma resina, en función más que del proceso, del tiempo de residencia.

Otros factores a considerar son: reactividad química entre el pigmento y la resina, la humedad en el pigmento o en el concentrado, la migración, las cargas basadas en la apariencia natural de la resina y el comportamiento general de ésta.

1.4.7 RETARDANTES DE FLAMA

En general los retardantes de flama se clasifican en cuatro categorías de acuerdo con su mecanismo de operación. Hay los que proporcionan un efecto aislante y sofocantes, los que imparten un efecto de enfriamiento por absorción de la energía calorífica en una reacción endotérmica; otros más que suministran un recubrimiento que elimina el oxígeno y finalmente los que interrumpen la reacción de combustión, éstos producen la formación de radicales libres, los cuales a su vez reaccionan con el material para formar productos menos combustibles.

Los retardantes de flama pueden ser orgánicos o inorgánicos. El caso particular donde se utilizan más frecuentemente los retardantes de flama, es el del cloruro de polivinilo, aplicándose fosfato-ésteres, que también funcionan como plástificantes. La tendencia hacia el uso de retardantes de flama reactivos va en aumento y ha coincidido con el rápido crecimiento de poliéster reforzado y espumas de poliuretano que es donde más se usan.

1.4.8 ANTIOXIDANTES

Son sustancias que inhiben o retardan la degradación oxidativa de los polímeros a temperaturas por lo general elevadas que pueden presentarse durante el procesamiento, el almacenaje o la vida útil del producto. Estos aditivos se añaden a la resina en concentraciones del orden de 0.1 a 0.5%.

El tipo de antioxidante y la concentración que se usa en formulaciones con resinas, varía considerablemente según el tipo

de resina, sus propiedades y requerimientos de los productos terminados.

La mayoría de los polímeros sufren degradación oxidativa, sin embargo algunas poliolefinas son especialmente susceptibles; así tenemos que el polietileno de baja densidad y el poliestireno cristal son relativamente resistentes a la oxidación mientras que el polietileno de alta densidad, el poliestireno medio y alto impacto y el polipropileno, son polímeros mucho más sensibles. En general los polímeros varían en su vulnerabilidad a la degradación debido a las diferencias en estructura química, física o morfológica, o a impurezas que promueven la degradación como son: residuos de catalizadores de polimerización que se encuentran como parte integral de las moléculas del polímero; moléculas parcialmente degradadas que aún cuando solo están presentes como residuos o trazas, catalizan las reacciones responsables de la degradación influyendo en forma pronunciada en la estabilidad del polímero.

La degradación de los polímeros se explica por el hecho de que el oxígeno se encuentra como componente del aire en el medio ambiente; además la mayoría de los polímeros poseen grupos sensibilizadores 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 o fotoquímica.

Los antioxidantes están diseñados para inhibir pasos específicos en los procesos de autooxidación por radicales libres. Estos procesos se pueden inhibir en los pasos de iniciación y de propaga-

ción, de hecho los antioxidantes se clasifican a menudo con base en su habilidad para inhibir cualquiera de los dos, o ambos.

Las combinaciones de ciertos antioxidantes proveen algunas veces de protección sinérgica. Las combinaciones sinérgicas más comunes son mezclas de antioxidantes que operan por diferentes mecanismos. Por ejemplo, combinaciones de destructores de peróxidos con inhibidores de propagación, se usan en ciertos elastómeros. Los antioxidantes se complementan con estas combinaciones. Sin embargo, también se conocen combinaciones sinérgicas de antioxidantes estructuralmente similares, particularmente combinaciones de fenoles.

1.4.9 AYUDAS DE PROCESO

Estos materiales se usan principalmente en la formulación de compuestos rígidos. Como su nombre lo indica, ayudan al proceso en forma similar a un lubricante interno. En general son acrílicos que hacen el procesamiento más suave, lo cual proporciona un mejor acabado y una fusión más rápida y temprana, pero que aumentan la viscosidad del fundido. Estos modificadores ayudan a eliminar las imperfecciones en la superficie, mejorando las características de flujo de los compuestos vinílicos.

1.4.10 ESTABILIZADORES TERMICOS

Estos se usan para prevenir la degradación de los materiales cuando son procesados y sujetos a altas temperaturas, o también para extender la vida útil de los productos terminados de los cuales forma parte.

El PVC es particularmente vulnerable a la degradación durante el procesamiento (160-200°C). Este polímero aún cuando tiene características de bajo costo y baja flammabilidad, posee una gran desventaja como lo es su baja estabilidad térmica.

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, hay eliminación de cloruro de hidrógeno (principal efecto de este tipo de degradación). La reacción ocurre y progresa a lo largo de la cadena polimérica originando una coloración oscura (café-rojiza).

Los agentes estabilizadores se pueden clasificar de varias maneras, a saber: de acuerdo a la composición química del estabilizador; sus requerimientos funcionales; los tipos de polímeros, clasificantes y cargas con los que se emplea el estabilizador, ya que diferentes tipos de relaciones de estos materiales afectan la respuesta de estabilización de los compuestos y por consiguiente la selección del estabilizador; la demanda de compuestos y operaciones de proceso, que afectan también la selección del estabilizador; los requerimientos necesarios en la aplicación para su uso final.

Particularmente, todos estos métodos de clasificación son insuficientes y comúnmente resultan datos incompletos o mezclados, por lo que la mayoría de las clasificaciones se basan en una combinación de todos los métodos anteriores.

Todos estos métodos de clasificación son arbitrarios y se emplean estrictamente para hacerlos más explícitos; no hay bases adicionales para afirmar que un método es mejor que otro.

La selección de componentes los cuales van dentro de una mezcla compleja es una operación clave, que requiere mucho estudio y entendimiento. Problemas como la interacción química entre componentes individuales y el polímero, que incluyen la resistencia de la mezcla estabilizadora a la hidrólisis y a la oxidación con aire, la separación de fase en componentes difícilmente fundidos debido a la diferencia en gravedad específica y/o tamaño de partícula, requieren de mucha información para poder producir estabilizadores adecuados; por lo cual se debe ejercitar en el desarrollo y mercado de estos productos.

CAPITULO II

ESTABILIZACION CONTRA LA LUZ

2 ESTABILIZACION CONTRA LA LUZ

El rápido crecimiento en las aplicaciones de los materiales plásticos, está ampliamente relacionado con sus posibilidades de uso en la intemperie. Sin embargo, hay numerosos materiales plásticos sensibles a la luz solar y los agentes atmosféricos, por lo que es necesario preparar compuestos formulados con diversos aditivos para conferirles suficiente resistencia (v. supra Cap. I).

En estos materiales expuestos a la intemperie, es de especial interés el proceso fotodegradativo ocasionado por la acción de la radiación ultravioleta proveniente del sol, la cual tiene suficiente energía para disociar enlaces químicos.

No se puede establecer a partir de la composición química de los diferentes polímeros, en que medida se excitan con la radiación ultravioleta, ya que, precisamente los polímeros específicamente sensibles a la luz como el PVC o el polipropileno, en estado puro, no absorben luz ultravioleta en el rango de 290 a 400 nm, por lo cual deberían ser totalmente resistentes a estas radiaciones (v. infra sección 2.2).

En este capítulo se exponen las posibles causas que propician la sensibilización del cloruro de vinilo y el polipropileno, así como los diferentes mecanismos que se han sugerido para explicar los procesos fotodegradativos.

2.1 EFECTO DE LA RADIACION ULTRAVIOLETA EN LA FOTODEGRADACION DE POLIMEROS

Para poder discutir adecuadamente la función de los estabilizadores contra la radiación ultravioleta en la estabilización de polimeros, es necesario revisar la naturaleza de la luz solar y los procesos fotoquímicos fundamentales.

Los efectos de la fotodegradación varían según el polímero a que se trate; esta variación depende de los mecanismos de degradación de cada uno de estos polímeros. El factor ambiental de mayor importancia en la fotodegradación es la luz solar.

El sol emite radiación de todas las longitudes de onda, desde los rayos X hasta el infrarrojo lejano y mucha de su energía se concentra en la región ultravioleta, donde la mayoría de las moléculas orgánicas absorben luz (150 a 400 nm). Es por esto que la radiación ultravioleta es la más dañina en el proceso fotodegradativo.

Afortunadamente la atmósfera terrestre es casi completamente opaca a las longitudes de onda abajo de 285 nm. La luz ultravioleta que penetra a la Tierra se encuentra entre los 290 nm y el extremo inferior del espectro visible, 400 nm; a este rango se le llama ultravioleta solar.

En la fig. 1, la curva A muestra la distribución de energía de la radiación solar como función de la longitud de onda (λ). Esta es la energía que debería llegar a un objeto sobre la superficie de la Tierra si no hubiera atmósfera que absorbiera parte de la radiación. Las curvas B y C representan la distribución de energía que llega a la Tierra después de pasar a través de la at-

mósfera a las primeras horas de la mañana y cuando el Angulo del sol con la horizontal es de 30° respectivamente. Podemos observar que no hay radiación con una longitud de onda menor de 290 nm que sea transmitida por la atmósfera. Este hecho, tiene importantes implicaciones prácticas, en el número y tipo de reacciones fotoquímicas, que analizaremos posteriormente. La figura 1(a) muestra una ampliación de la zona correspondiente a la distribución de energía en la región ultravioleta solar.

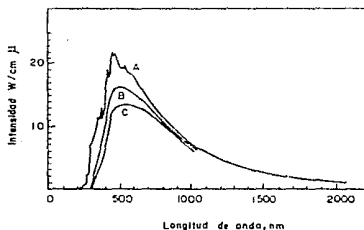


Fig. 1 Distribución de energía de la radiación solar.

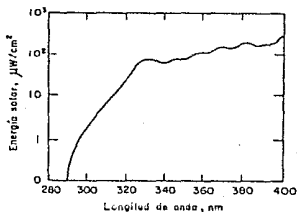


Fig. 1(a) Distribución de energía para la radiación UV solar.

Los procesos fotoquímicos que ocurren en la atmósfera superior, son muy importantes para la absorción de la luz. La luz con bajas longitudes de onda, aproximadamente 150 nm, se absorbe por la ionización fotoquímica de los átomos de nitrógeno y oxígeno en una altitud superior a los 50 Km; la luz entre 150 y 290 nm, se absorbe por procesos involucrados en la formación y disociación de ozono en una altitud de 20 a 30 Km.

Varios constituyentes de la atmósfera inferior absorben luz ultravioleta, por lo cual la intensidad del ultravioleta solar aumenta con la altitud y es aproximadamente dos y media veces más grande a 3 Km que al nivel del mar.

El polvo, el humo, el dióxido de azufre y otros contaminantes atmosféricos causan grandes variaciones locales en la intensidad del ultravioleta solar. Es por esto que el grado de degradación por exposición al medio ambiente depende ampliamente de la localización de la exposición.

Analicemos ahora el efecto de la luz UV sobre la estructura de las moléculas. Cuando una molécula absorbe luz, la energía del fotón absorbido se transfiere a la molécula que lo absorbe. Si la cantidad de energía absorbida es mayor que la energía de enlace de la unidad estructural de la molécula, los enlaces pueden romperse.

La energía de un fotón es inversamente proporcional a su longitud de onda.

$$E = h c / \lambda$$

donde E= energía del fotón; h= constante de Planck; c=velocidad de la luz y λ =longitud de onda. Es decir, a menor longitud de onda,

mayor energía. Para la región ultravioleta solar, la energía involucrada cae en el intervalo de 70 a 100 Kcal/mol.

Al analizar todo lo expuesto anteriormente llegamos a la conclusión de que solamente llega a la superficie de la Tierra, luz con energía relativamente baja. Si consideramos también el principio fotoquímico de que un rayo de luz puede presentar actividad fotoquímica, solamente si la luz es absorbida por el polímero y la energía de los fotones individuales es lo suficientemente alta para cambiar los estados de unión de las moléculas irradiadas; podemos entonces concluir que la radiación que llega a la Tierra es suficiente para romper solamente los enlaces más débiles.

En la figura 2 vemos la gráfica de la porción de energía total del sol mayor que hc/λ como función de E_λ . Aunque cerca de la mitad de la radiación del sol tiene energía suficiente para romper los enlaces más débiles como O-O ó N-N, solo aproximadamente el 5% del total es lo suficientemente energética como para romper un enlace C-Cl y no se espera que ninguna pueda romper enlaces fuertes como C-H, O-H, C=C y C=O.

La tabla I muestra la energía de unión de moléculas orgánicas [40,41] y las longitudes de onda que teóricamente podrían ser suficientes para romper estas ligaduras.

Podemos observar que la luz ultravioleta tiene suficiente energía potencial para romper la mayor parte de estas moléculas orgánicas. Sin embargo, una gran parte de esta radiación que corresponde al visible de la luz del sol, causa solamente ligera disociación.

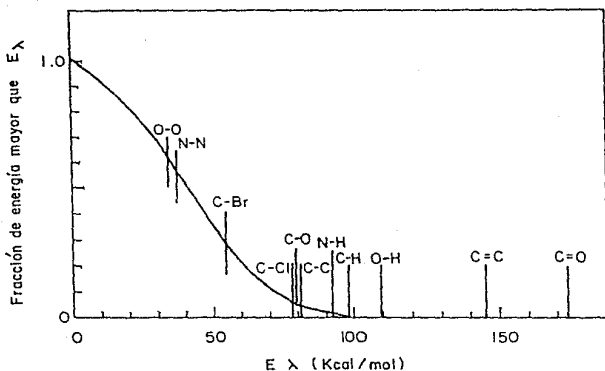


Fig. 2 Distribución de energía solar con energías de unión de enlaces sencillos

Como ya dijimos, solamente 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 gran variedad de procesos.

MOLECULA	PRODUCTOS DE DISOCIACION	ENERGIA DE UNION (Kcal/mol)	λ max. PARA DISOCIACION (nm)
CH ₃ -CH ₃	→ 2CH ₃ ·	84.2	340
CH ₂ =CH-CH ₃	→ CH ₂ =CH· + CH ₃ ·	109	264
CH ₂ =CH-CH ₂ CH ₃	→ CH ₂ =CH-CH ₂ · + CH ₃ ·	61.5	465
Ph-CH ₃	→ Ph· + CH ₃ ·	88.6	323
Ph-CH ₂ -CH ₃	→ Ph-CH ₂ · + CH ₃ ·	63	454
CH ₃ -CO-CH ₃	→ CH ₃ -CO· + CH ₃ ·	72	397
Ph ₃ C-CPh ₃	→ 2Ph ₃ C·	11.3	2530
H-H	→ 2H·	104.2	274
H-Cl	→ H· + Cl·	103.2	277
H-I	→ H· + I·	71.4	400
CH ₃ -H	→ CH ₃ · + H·	102	280
CH ₃ O-H	→ CH ₃ O· + H·	100	286
Me ₃ C-H	→ Me ₃ C· + H·	90	318
Ph-H	→ Ph· + H·	102	280
Ph-CH ₂ -H	→ Ph-CH ₂ · + H·	77.5	369
Cl-Cl	→ 2 Cl·	58	495
CH ₃ -Cl	→ CH ₃ · + Cl·	80.6	355
Ph-Cl	→ Ph· + Cl·	85.6	334
Ph-CH ₂ -Cl	→ Ph-CH ₂ · + Cl·	68	420

Tabla 1. Energia de disociación de algunos compuestos orgánicos.

2.2 PROCESOS FUNDAMENTALES DE LA FOTODEGRADACION DE POLIMEROS

El efecto fotodegradativo producido por la luz solar en los materiales poliméricos, se ha descrito como un conjunto complejo de procesos químicos y físicos en los cuales participan principalmente la absorción de luz ultravioleta y el oxígeno presente.

La degradación de polímeros por energía radiante, está subdividida en dos tipos, según su modo de acción, el cual a su vez está determinado por la cantidad de energía radiante involucrada. De acuerdo con esto, la degradación radiativa se divide en :

- 1 Fotólisis o fotodegradación. Para energía que corresponde a la región del ultravioleta solar, de 70 a 100 kcal/mol.
- 2 Radiólisis (radiación ionizante) para una forma de alta energía radiante, por ejemplo, los rayos X, los rayos γ o los "electron beams" que imparten energía en el intervalo de 10^5 a 10^{10} Kcal/mol según el tipo.

Estos dos tipos de energía radiante, difieren fundamentalmente en el modo de ataque sobre la cadena.

La degradación de una cadena de polímero por luz ultravioleta, se debe a la absorción de energía en unidades discretas, fotones, por grupos funcionales específicos (cromóforos), que pueden estar presentes en la cadena. Por otro lado, estos grupos específicos no son necesarios para la absorción de alta energía radiante, debido a que la energía se transfiere directamente a los electrones situados en el camino de los fotones de alta energía. Además, la radiación ultravioleta tiende a excitar sólo a un electrón dentro de un

grupo funcional específico, de un estado de menor energía a otro de mayor energía, mientras que la alta energía radiante tiende con mayor frecuencia a sacar un electrón de la molécula.

En este trabajo, nos enfocaremos únicamente al estudio del proceso de fotólisis o fotodegradación del polipropileno y el cloruro de polivinilo.

Cuando algunos grupos cromóforos dentro de una cadena polimérica absorben un fotón, el grupo pasa a un nivel de mayor energía (estado excitado) el cual comúnmente es un singulete (espín electrónico apareado). El singulete puede entonces sufrir un proceso llamado intersistema cruzado para dar un triplete (espín electrónico desapareado). A partir de estos estados excitados pueden suceder varias alternativas como se muestra en la figura 3.

La cantidad de radiación ultravioleta absorbida por un polímero, el rendimiento cuántico (1) y las reacciones químicas que ocurren durante la degradación, dependen de la estructura molecular del polímero, y a menudo, de las sustancias presentes en la composición del plástico.

1 El rendimiento cuántico se representa con la letra griega ϕ y nos indica la razón entre la cantidad de moléculas que se degradan y la cantidad de cuantos absorbidos.

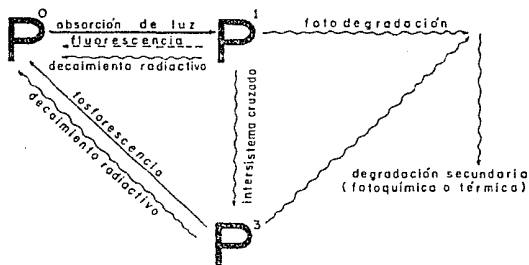


Fig.3 Absorción de un fotón por un polímero. Los símbolos P^0 , P^1 y P^3 representan las moléculas de polímero no excitadas, su singulete y su triple excitadas, respectivamente

Los valores de ϕ reportados para la mayoría de los polímeros comerciales [14], se muestran en la Tabla 2, éstas son las eficiencias por fotón para reacciones fotoquímicas específicas, y están basados en una degradación significativa observada en las propiedades físicas.

POLIMERO	λ max (nm)	ϕ a 254nm	λ mayor daño (nm)
Poli(etileno)	<200	4×10^{-2}	254
Polipropileno	<200	$\sim 1 \times 10^{-1}$	
PVC (no plastificado)	200	$\sim 1 \times 10^{-4}$	
Acetato de celulosa	<250	$\sim 1 \times 10^{-3}$	254
Celulosa	<250	$\sim 1 \times 10^{-5}$	254
Poli(metil metacrilato)	214	2×10^{-4}	254
Policaprolactama		6×10^{-4}	254
Poli(estireno)	260, 210	$\sim 1 \times 10^{-3}$	254
Poli(carbonato)	260	2×10^{-4}	
Poli(etilentereftalato)	290, 240	$> 1 \times 10^{-4}$	280, 360
Poli(aril sulfonato)	320		

Tabla 2. Parámetros de fotodegradación de algunos polímeros comerciales.

Estas eficiencias por fotón aproximadas, demuestran la amplia variación de la estabilidad fotoquímica de los diversos polímeros, pero no revela la naturaleza de los procesos de degradación.

La fotodegradación de polímeros frecuentemente da como resultado dos tipos de reacciones fundamentales, que son escisión de cadena y entrecruzamiento.

El primer tipo da origen a la formación de cadenas de bajo peso molecular, mientras el segundo da por resultado estructuras insolubles e infundibles. Generalmente, se tiene competencia entre estos dos mecanismos de reacción. En el primer caso pueden ocurrir reacciones de oxidación debido al oxígeno presente; estas reacciones introducen grupos carbonilo, carboxilo o peróxido, al polímero y puede entonces haber ruptura de la cadena. Pueden presentarse también, reacciones de eliminación que introducen insaturaciones; hidrólisis de grupos éster o amida y muchas otras.

Es muy difícil hacer determinaciones rigurosas de los mecanismos degradativos de polímeros, debido a los problemas de análisis de productos en sistemas complejos. Discutiremos más adelante algunos mecanismos parciales para fotodegradación de polipropileno y cloruro de polivinilo.

Hay reacciones de degradación secundarias, no fotoquímicas, que a menudo siguen a la reacción fotoquímica primaria. La autooxidación es la reacción secundaria más común y afecta a casi todos los polímeros que contienen enlaces carbono-hidrógeno alifático.

Al analizar los efectos de la radiación ultravioleta, llegamos a la conclusión de que el PVC y el PP, en estado puro, no absorben luz de longitudes de onda mayores de 290 nm y por tanto, no deben afectarse con la luz ultravioleta solar. Sin embargo el que estos polímeros se degraden cuando se someten a la radiación ultravioleta solar, se ha atribuido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas que pueden absorber luz e iniciar las reacciones fotooxidativas en cadena, dentro del polímero.

Estas impurezas pueden incorporarse al polímero durante su procesamiento. También podemos incluir en este grupo, residuos de catalizadores o trazas de hidroperóxidos y grupos carbonilo. La fotoquímica de los aditivos que se introducen intencionalmente al compuesto, también pueden considerarse como posibles fuentes de iniciación.

En el proceso de oxidación se forman compuestos que contienen grupos peróxido y grupos ceto; estos absorben en la región de grandes longitudes de onda y aceleran el rompimiento de las cadenas de polímero. Es muy difícil un estudio detallado de estas reacciones dentro de los compuestos poliméricos debido a la naturaleza frecuentemente desconocida de las trazas de impurezas que inician las reacciones y de la multiplicidad de productos formados en la fotooxidación.

En el caso del polipropileno que se obtiene mediante una polimerización con catalizador Ziegler-Natta (v. supra Cap. I), este catalizador contiene metales de transición que actúan como activadores de la fotooxidación.

Sin embargo, el procesamiento del polipropileno involucra temperaturas a las cuales se presenta la oxidación térmica del polímero, lo cual produce hidroperóxidos como productos iniciales (v. infra p.53 y ss.).

Se forman también una gran cantidad de grupos carbonilos por procesos secundarios y de este modo, tanto los hidroperóxidos como los carbonilos actúan como iniciadores de la fotooxidación [27].

Pueden considerarse dos tipos de procesos de iniciación de la fotooxidación, esto es iniciación primaria y secundaria.

Iniciación primaria. Esta puede ocurrir por absorción de luz ultravioleta por sustancias oxidantes, por ejemplo el oxígeno, o por posibles complejos oxígeno-sustrato.

Una posible iniciación involucra la excitación de oxígeno por la luz a partir de su estado fundamental hasta un estado excitado, a través de una transición prohibida de Herzberg, o bien una transición "perturbada" desde el estado singulete (s_1) hasta el estado triplete, la que se aplica generalmente para hidrocarburos olefinicos y aromáticos. También se pueden obtener radicales libres por fotólisis de los complejos transferidores de carga entre oxígeno y varios sitios a lo largo de la cadena del polímero, principalmente donde hay grupos funcionales o dobles enlaces, que como ya hemos explicado pueden formarse en poliolefinas sintetizadas con catalizadores Ziegler-Natta. De este modo, los complejos transferidores de carga formados inicialmente, pueden conducir a intermediarios activos que pueden

originar productos de oxidación. Además, el estado triplete del oxígeno puede extinguirse por la presencia de grupos carbonilo excitados los cuales pueden conducir a la formación de oxígeno singulete. Estas moléculas de oxígeno singulete son capaces de reaccionar con dobles enlaces, conduciendo a la formación de productos de oxidación, por ejemplo, hidroperóxidos. Estos productos pueden reaccionar más adelante mediante una fotólisis y continuar así el proceso de oxidación.

Iniciación secundaria. Puede ocurrir cuando la luz ultravioleta es absorbida por productos de oxidación del sustrato, por ejemplo, peróxidos, carbonilos y otras formas de impurezas que puedan estar presentes. Este factor parece ser el más importante en relación con la fotosensibilidad de poliolefinas.

Se ha encontrado que la degradación de polipropileno inducida por luz ultravioleta depende de la concentración de oxígeno y de los residuos de catalizadores de polimerización.

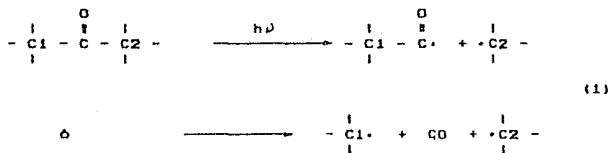
En general los residuos de metales de transición absorben luz produciendo radicales libres a través de una transferencia de electrones fotoexcitados desde el anión hasta el catión. Estos radicales comienzan entonces la oxidación del sustrato. Debe mencionarse que la naturaleza del anión es importante en la resistencia de un polímero a la fotooxidación. En consecuencia, si se incrementa la afinidad electrónica del anión, la absorción del compuesto metálico tiende a cambiar hacia longitudes de onda más cortas que las prevalientes normalmente en la luz del sol que llega a la superficie de la Tierra. De acuerdo con esto, la acción

fotosensibilizante de los residuos de metal debe disminuir.

Los productos de oxidación (hidroperóxidos y carbonilo) que surgen del procesado pueden incluso iniciar la fotooxidación de poliolefinas debido a que los hidroperóxidos pueden absorber luz y conducir a la ruptura de los enlaces O-O (ver supra sección 2.1) y producir los dos radicales libres RO· y ·OH. Este par de radicales libres puede entonces iniciar la cadena radical libre que inicia la fotooxidación.

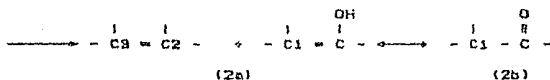
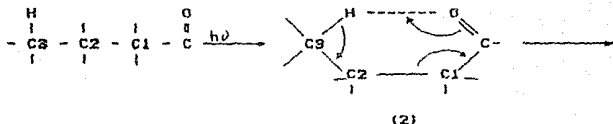
En relación con la presencia del grupo carbonilo, se han propuesto dos procesos importantes para explicar su degradación fotoquímica [14,15,27]. Estos son:

Proceso Norrish Tipo I



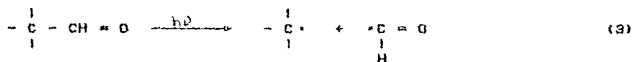
La reacción del Tipo I conduce a la formación de radicales libres los cuales deberían alcanzar el equilibrio térmico rápidamente. Se ha mostrado que los precursores de esta reacción son el estado singulete y el estado triplete excitados de cetonas [27].

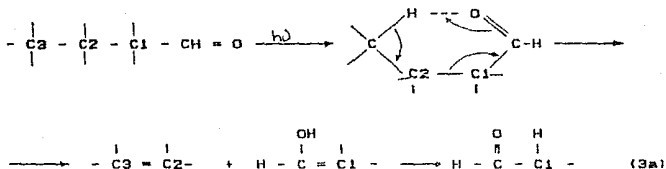
Proceso Norrish Tipo II



La reacción Tipo II puede ocurrir, asumiendo que la cetona tiene un átomo de hidrógeno en el átomo de carbono que está en la posición gamma respecto del carbonilo. La reacción Tipo II procede por transferencia intramolecular de hidrógeno, para producir una olefina y un enol que por rearreglo pase a una cetona de menor tamaño.

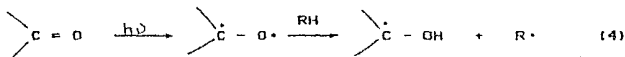
En contraste con la reacción Tipo I se nota que la reacción tipo II no produce radicales libres directamente. Las reacciones de Norrish Tipo I y II se aplican, incluso a compuestos que contienen aldehídos análogos a los compuestos cetónicos mencionados.





El proceso Norrish Tipo II no es tan importante para la degradación como el Tipo I, ya que involucra desdoblamiento para formar fragmentos no radicales, mientras que el Tipo I da por resultado la formación de radicales libres, los cuales pueden inducir degradación oxidativa posterior.

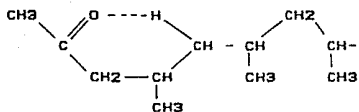
Puede mencionarse otro proceso junto con los Norrish I y II, éste es el de transferencia intermolecular de hidrógeno



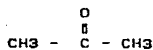
Esta reacción no ocurre con el mismo alcance que el Norrish Tipo II (transferencia intramolecular de hidrógeno) para cetonas semejantes.

Ahora daremos un mecanismo propuesto para explicar la fotooxidación del polipropileno, aplicando las reacciones descritas anteriormente.

PRIMERA FASE (INICIACION)

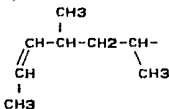


Desdoblamiento tipo II de singulete $^1(n, \pi^*)$



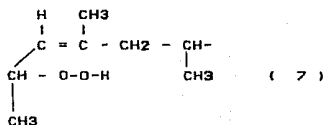
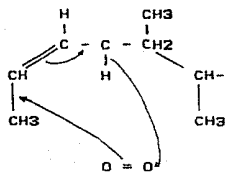
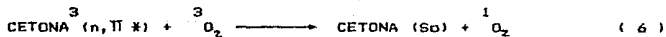
ACETONA

+



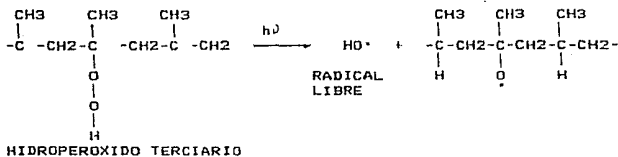
OLEFINA

(5)

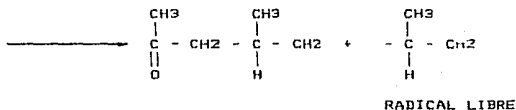


(7)

SEGUNDA FASE (DEGRADACION)



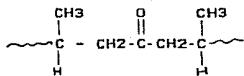
(8)



(9)

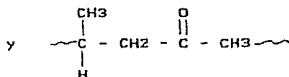


Se han hecho trabajos [15,27] que proporcionan información respecto al paso (5), en donde se propone que los principales productos de degradación son dos cetonas identificadas por espectroscopia infrarroja, los cuales presentan las siguientes estructuras:



(A)

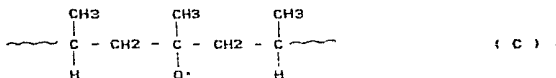
Máximo de absorción: 1718 cm



(B)

Máximo de absorción: 1726 cm

Ambas estructuras (A) y (B) pueden formarse al unir radicales oxiterciarios tales como

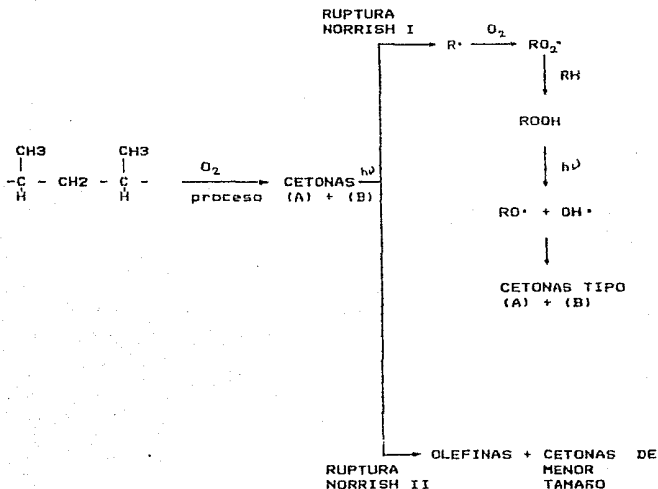


La fotólisis de la estructura (B) produce acetona y una estructura insaturada, lo cual indica que se sigue un proceso Norrish Tipo II.

Si la estructura (A) sufriera un desdoblamiento de Norrish Tipo II, entonces deberían formarse cetonas similares en estructura a la (B). Sin embargo, la caída inmediata del máximo de absorción después de la irradiación indica que este paso prácticamente no se efectúa. De acuerdo con esto, puede asumirse que la estructura (A) se fotoliza predominantemente por un proceso Norrish Tipo I para dar dos macrorradicales y CO.

La presencia de acetaldehído y metanol indica que ocurre algo de fotólisis de Norrish Tipo I sobre la estructura (B). A pesar de lo que se ha expuesto, estos estudios aún deben ser precisados.

El mecanismo degradativo del polipropileno se puede esquematizar como sigue:



CLORURO DE POLIVINILO

La fotodegradación y envejecimiento del cloruro de polivinilo produce pérdidas en sus propiedades mecánicas, desprendimiento de ácido clorhídrico y cambios de coloración que van del amarillo al café-rojizo.

Los efectos de la degradación fotoquímica son similares a los correspondientes de la oxidación térmica, pero los procesos

oxidativos y de entrecruzamiento de moléculas previos a la fotodegradación, juegan un papel muy importante.

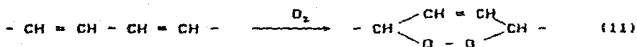
El mecanismo de la fotodegradación involucra radicales en la cadena. La naturaleza del paso inicial no se conoce con certeza, sin embargo, se ha encontrado que los cloruros de alquilo simples, son estables en longitudes de onda entre 220 y 230 nm, pero se descomponen en presencia de grupos carbonilos, los cuales absorben en longitudes de onda entre 280 y 300 nm y que pueden actuar como centros activos.

Las estructuras insaturadas formadas durante el tratamiento térmico actúan también como grupos activos. La fotodegradación en el cloruro de polivinilo está asociada generalmente con el ataque oxidativo y es similar a la oxidación térmica.

Los procesos de autooxidación (2) son muy importantes en la degradación tanto térmica como fotoquímica del cloruro de polivinilo y se efectúan por tres tipos de reacciones.

En la primera, la autooxidación aporta un paso inicial para que se efectúe la dehidrocloración de una cadena completa. Es probable que la oxidación se inicie con hidroperóxidos primarios, los cuales al descomponerse por calor producen olefinas o grupos cetónicos que promueven la reacción en cadena. Esta forma de autooxidación se efectúa durante la dehidrocloración, a lo largo de la cadena polimérica como una dieno-síntesis.

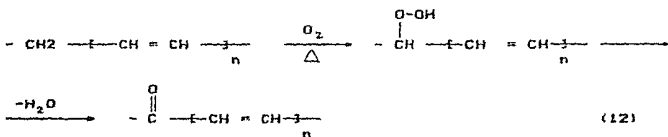
2 La autooxidación se define como la oxidación térmica que se efectúa entre la temperatura ambiente y los 150°C aproximadamente y procede por un mecanismo de radicales libres.



Los peróxidos cíclicos formados pueden descomponerse posteriormente bajo el efecto del calor y del ácido clorhídrico.

La tercer forma de autooxidación, también se aplica al polímero en procesos de degradación por calor, en este caso los grupos vulnerables al ataque por oxígeno son los grupos $-CH_2-$ o $-CHCl-$ adyacentes al carbono de doble ligadura en una secuencia poliénica corta.

Se sabe que algunos grupos reaccionan con oxígeno molecular, especialmente en altas temperaturas; podemos entonces, suponer que en primer lugar se forman los hidroperóxidos que intervienen en varios mecanismos, los cuales producen rupturas en la cadena o forman grupos carbonilo como se observa en la siguiente reacción:



Es probable que el oxígeno actúe sobre el cloruro de polivinilo a elevadas temperaturas y lo conduzca a la formación de cetopolíenos y estructuras relacionadas por ejemplo, ácidos carboxílicos). Algunas estructuras cetopoliénicas son particularmente importantes en relación con la coloración del PVC. Los cetopolíenos pueden formar sales mucho más fuertes que las secuencias de uniones poliénicas. Cuando el cloruro de polivinilo

tener valores arriba de 30 dobles ligaduras. Sabemos de antemano que una secuencia poliénica de siete dobles ligaduras conjugadas posee ya cierto grado de coloración.

El cloruro de polivinilo es más susceptible a la degradación térmica después de ser expuesto a la luz. 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 debido a la presencia de oxígeno.

Podemos concluir entonces que los mecanismos de la fotodegradación oxidativa involucran dos procesos: uno de dehidrocloración, la cual se efectúa por un mecanismo de radicales libres y otro de oxidación que da por resultado hidroperóxidos y grupos carbonilo los cuales se degradan según los procesos descritos anteriormente. Ambos procesos pueden producir un efecto autocatalítico. Las dobles ligaduras que activan los átomos de cloro adyacentes son eliminadas por oxidación, pero la fotólisis de los productos de oxidación pueden producir un efecto autocatalítico. Las dobles ligaduras que activan los átomos de cloro adyacentes son eliminadas por oxidación, pero la fotólisis de los productos de oxidación pueden producir intermediarios los cuales son iniciadores de la dehidrocloración.

2.3 CLASIFICACION DE LOS ESTABILIZADORES CONTRA LA LUZ

Los aditivos que retardan la fotodegradación de polímeros

cuando el aditivo por si mismo puede absorber la mayor parte de la radiación ultravioleta y de este modo dejar poco que pueda absorber el polimero. Estos aditivos reciben el nombre de absorbedores de radiación ultravioleta o agentes filtrantes. Otra forma es cuando un aditivo que por si mismo absorbe poco o nada de luz ultravioleta, puede interactuar con un polimero fotoexcitado de manera que le transfiera la energía de excitación. Si esta transferencia de energía se efectúa antes de que tenga lugar alguna otra reacción de la molécula del polimero excitado, se podrá prevenir la degradación de este. Los estabilizadores que actúan de esta manera reciben el nombre de extinguidores del estado excitado o "quenchers".

En cada caso, el estabilizador debe poder disponer de su energía de excitación de alguna manera poco dañina, antes que sufrir algún cambio fotoquímico que pueda destruir su efectividad. La mayoría de los estabilizadores ultravioleta comerciales actúan como agentes absorbedores, pero la extinción de energía también puede ser una parte de su función.

Ahora discutiremos por separado estas dos clases de estabilización.

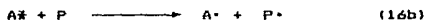
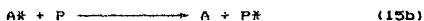
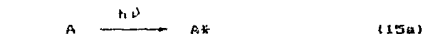
2.3.1 ABSORBEDORES DE ULTRAVIOLETA

Los absorbedores de ultravioleta son materiales que dentro del compuesto polimérico hacen una absorción preferencial y sin disipación de daños, ya que de otra manera la radiación UV solar actúa sobre la superficie expuesta del polimero.

Estos compuestos bloquean la luz ultravioleta antes que ésta pueda alcanzar al polímero y extienden de este modo la vida útil de éste.

Algunos pigmentos como los carbones negros (negro de horno, negro de canal, etcétera), el dióxido de titanio o el óxido de zinc se usan como absorbedores, sin embargo, en la mayoría de los usos en el exterior son poco aceptados los productos negros u opacos; por esta razón se han estudiado compuestos orgánicos solubles y relativamente incoloros que absorben luz en la región de 290 a 400 nm. Aunque muchos compuestos orgánicos absorben luz en esta región, pocos actúan como estabilizadores. Algunos tienen poco o ningún efecto cuando se adicionan a los polímeros; muchos incrementan el grado de degradación.

Este efecto de sensibilización ocurre comúnmente a través de alguna de las siguientes reacciones donde A = aditivo, A* = aditivo en estado fotoexcitado, A[•] = radical derivado de A, P = polímero, P* = estado fotoexcitado del polímero y P[•] = radical derivado del polímero.



Como ya hemos mencionado, para que un estabilizador sea efectivo, debe poder disponer de su energía de excitación sin interactuar con el polímero en forma dañina y sin seguir una reacción fotoquímica que pueda destruir su efectividad.

La manera más inofensiva de disipar su energía es como calor por lo cual, los estabilizadores ultravioleta efectivos deben de tener estructuras que permitan un rápido regreso en cascada al estado fundamental a través de niveles excitados térmicamente de este estado. Para algunos compuestos esto puede involucrar una fotoisomerización de algunas estructuras de mayor energía que regresan rápida y eficientemente con pérdida de energía en forma de calor.

El rendimiento cuántico (ϕ) para regresar al estado fundamental, no excitado, para el estabilizador debe ser mayor de 0.99999; lo cual significa que menos de una molécula de estabilizador se puede destruir por cada 100,000 que son excitadas o el estabilizador se autodestruirá antes de poder ampliar significativamente la vida del polímero.

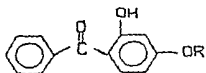
Para alcanzar la máxima efectividad y un mínimo de color dentro de un polímero, un absorbedor de ultravioleta debe de tener absorbancia entre 290 y 400 nm, pero no absorbancias arriba de 400 nm.

Los absorbedores comerciales más importantes son:

DERIVADOS DE LA 2-HIDROXIBENZOFENONA

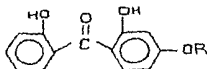
Esta clase comprende derivados de la 2,4 hidroxibenzofenona (Ia), de la 2,2',4-trihidroxibenzofenona (IIa) y de la 2,2',4,4'

tetrahidroxibenzofenona (IIIa). Los miembros más importantes en este grupo son las 4-alcóxi-2-hidroxibenzofenonas (Ib).



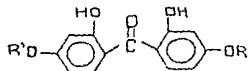
(Ia) R=H

(Ib) R=CH₃ a C₁₂H₂₅



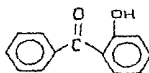
(IIa) R=H

(IIb) R=CH₃ a C₁₂H₂₅



(IIIa) R, R'=H

(IIIb) R, R'=CH₃ A C₁₂H₂₅



(IV)

En la figura 4 se muestran las curvas de absorción para 2-hidroxibenzofenonas comunes.

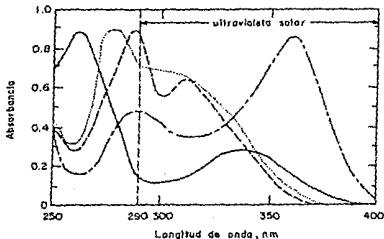


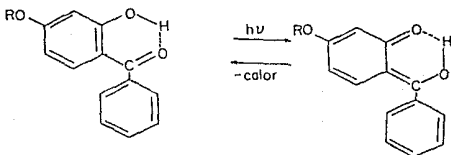
Fig. 4 Espectros de absorción ultravioleta de 2-hidroxibenzofenonas (6×10^{-3} M en CH_2Cl_2 , celda de 0.1 cm). Clave: línea continua, 2-hidroxibenzofenonas; ---, 2,2' dihidroxi-4,4' dimetil benzofenona; 2,4 dihidroxibenzofenona; -.-.-.-, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona.

La importancia del sustituyente en la posición 4 se puede ver al comparar el espectro del estabilizador ultravioleta sustituido con el de la 2-hidroxibenzofenona no sustituida (IV), el cual tiene muy baja absorción en la región ultravioleta solar. La presencia del sustituyente en la posición 4 cambia el pico a absorciones mayores, desde aproximadamente 258 nm que está cercano al borde inferior del ultravioleta solar hasta aproximadamente 280 nm, y amplía mucho la absorción total del ultravioleta en toda la región crítica.

Al introducir grupos donadores de electrones adicionales en el segundo anillo de la benzofenona; como en (IIb) y (IIIb), se provoca un gran incremento en la absorción a longitudes de onda bajas en la región ultravioleta y una absorción total mayor a lo largo de la región crítica. Sin embargo, esta ventaja se acompaña por un desventajoso incremento en el color amarillo del visible. Algunas propiedades físicas del absorbedor tales como su volatilidad o su compatibilidad con un polímero particular, son afectadas también por la naturaleza del sustituyente en la posición 4. Se pueden usar también otros sustituyentes como grupos sulfónicos o grupos funcionales polimerizables para modificar las propiedades físicas del compuesto sin provocar cambios importantes en su efecto absorbedor.

La fotoquímica de las 2-hidroxibenzofenonas se ha estudiado más ampliamente que otras clases de absorbedores UV. Se sabe que (Ia) se transforma rápidamente en un "fotoenol" (V) por absorción de luz, y que (V) se revierte a (I), perdiendo energía en forma

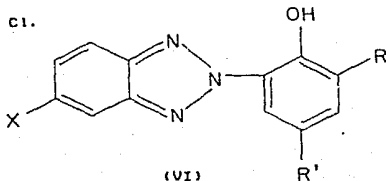
de calor, con una eficiencia de casi el 100%



La existencia del enlace hidrógeno intramolecular tanto en (I) como en (V) ayuda al rápido y eficiente fototautomerismo. La única diferencia estructural importante entre (I) y (V) es la distribución de electrones; por lo tanto el intercambio de hidrógeno es muy rápido. La importancia del enlace hidrógeno intramolecular disminuye cuando se forman uniones hidrógeno entre (I) y el solvente.

2-(2H-BENZOTRIAZOL-2IL)FENOLES ó 2-(2'HIDROXIFENIL)BENZO TRIAZOLES

Esta clasificación abarca las series de compuestos Tinuvin, los cuales tienen la estructura (VI) donde R=H ó alquili; R'=alquili y X=H ó Cl.



Las curvas de absorción ultravioleta para dos miembros de este grupo se muestran en la figura 5.

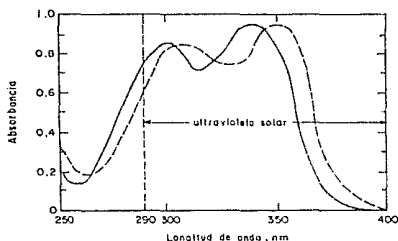
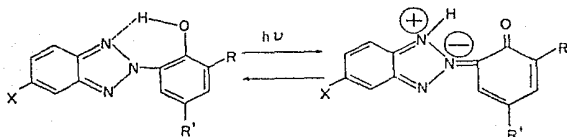


Fig 5 Espectro de absorción ultravioleta de 2-(2H-benzotriazol-2-il)fenoles (6×10^{-4} M en CH_2Cl_2 , caldo de 0.1 cm). Clave: línea continua, 2-(2H-benzotriazol-2-il) p-crestol; línea discontinua, 2,4-di-tert-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)fenol.

Cuando $X=\text{Cl}$ se amplia la absorción a longitudes de onda ligeramente mayores. La principal importancia de R y R' se encuentra en la modificación de solubilidad y volatilidad. Los 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles tienen una absorción de ultravioleta un poco mayor que las 2-hidroxibenzofenonas y cubren un mayor número de longitudes de onda. Estos dos factores hacen que sean agentes absorbedores ligeramente mejores, además de que proporcionan menos color.

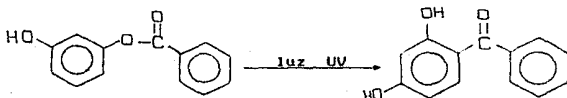
No se han publicado reportes sobre la fotoquímica de estos compuestos, pero debido a que poseen un enlace hidrógeno intramolecular y una estructura relacionada con las 2-hidroxibenzofenonas, puede ocurrir también un fototautomerismo con (VI). La existencia de un "fotoenol" zwitteriónico como (VII) únicamente una especulación.



FENIL ESTERES

Los miembros más importantes de este grupo son el resorcinol monobenzoato y el fenil salicilato, pero los salicilatos aril sustituidos y diariltereftalatos o isosftalatos son o han sido usados ampliamente como absorbedores de ultravioleta.

Estos compuestos tienen la característica común de tener muy baja absorción en la región ultravioleta solar. Sin embargo, después de exponerlos a la luz del sol por un tiempo, estos compuestos muestran un incremento de la absorción en la región de 290 a 400 nm y después de suficiente exposición, su espectro se parece a los de las 2-hidroxibenzofenonas. La efectividad de estos compuestos se debe a un rearrreglo catalizado por la luz mediante el cual se transforman en 2-hidroxibenzofenonas.



Los productos de este fotorrearreglo de Fries son los que actúan mejor como estabilizadores; por ejemplo el resorcinol monobenzoato se transforma en 2,4-dihidroxibenzofenona (Ia) que es un absorbedor de ultravioleta muy efectivo. Desafortunadamente, se forman también otros productos y esta conversión tiene solo una eficiencia del 50 al 70%. En algunos polímeros estos subproductos pueden provocar una decoloración indeseable después de una larga exposición a la luz.

2.3.2 EXTINGUIDORES DEL ESTADO EXCITADO ("QUENCHERS")

Las reacciones fotoquímicas se pueden retardar con extinguidores ("quenchers") si la energía de excitación de la molécula potencialmente reactiva (donador), puede transferirse al extinguidor antes de que pueda ocurrir algún otro evento fotoquímico. La energía se puede transferir al extinguidor ya sea del estado singulete excitado, o del estado triplete excitado.

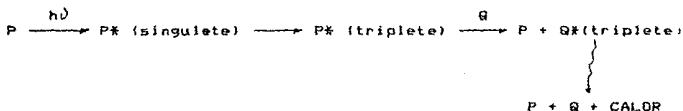
La transferencia a partir del estado singulete puede ocurrir en moléculas de 50 a 100 Å con suficiente traslape entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del extinguidor (resonancia de energía transferida). Las transferencias a partir del estado singulete o del triplete pueden ocurrir a través de colisión o colisiones cercanas del donador y moléculas del extinguidor (intercambio de energía transferida).

Los extinguidores no necesitan tener una absorbancia muy alta en las longitudes de onda en las cuales se degrada el

polímero, lo que los hace diferentes de los absorbedores.

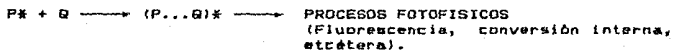
Debido a las colisiones moleculares involucradas en la transferencia de energía; solamente los estados excitados con tiempos de vida relativamente largos, como el triplete ($n-\pi^*$) del grupo carbonilo, podrán ser extinguidos efectivamente mediante este mecanismo.

El proceso puede escribirse como sigue:



donde P es una molécula de polímero que contiene un grupo cromóforo y Q es una molécula aceptora, extinguidor, con un nivel de energía del triplete accesible, ligeramente menor que el cromóforo en el polímero.

Se ha propuesto también otro mecanismo mediante el cual la energía se disipa a través de la formación de un complejo excitado que experimenta otros procesos fotofísicos.



Los materiales mencionados más ampliamente en la literatura como extinguidores de energía son: algunas sales y quelatos de Ni(II) y Cr(III).

2.4 SELECCION DE ESTABILIZADORES. PRUEBA Y EVALUACION

La medida en que los estabilizadores extienden la vida útil de un polímero, es la medida de su efectividad, por tanto es importante que se comprenda claramente el concepto de falla polimérica, particularmente en los procedimientos de prueba destinados a evaluar la efectividad de estos estabilizadores. La falla en servicio está relacionada con el uso final al cual se destinará el material plástico en su forma de producto terminado. El material plástico se selecciona para un uso práctico según sus propiedades mecánicas, dieléctricas, su pureza química, transparencia, etcétera. Cuando alguna o algunas de las propiedades consideradas como importantes sale del límite especificado en el diseño, entonces el polímero falla.

La selección de propiedades críticas es, por tanto, de gran importancia para la evaluación del material según el caso particular.

Un estabilizador contra la radiación para un polímero particular y su uso específico, se seleccionan según factores económicos y consideraciones técnicas poco relacionadas con la absorción ultravioleta. Algunas de las consideraciones técnicas más importantes son:

- 1 Alta solubilidad del estabilizador en el polímero.
- 2 Un rango de pérdida muy bajo del estabilizador, por exudación, lixiviación u otros procesos.
- 3 Ausencia de reactividad química del estabilizador con el polímero y con otros aditivos que puedan estar presentes, o

con residuos de catalizador y otros contaminantes en el polímero.

- 4 No debe impartir color inicial y el polímero estabilizado debe tener poco o ningún cambio de color por exposición a la luz o el calor.
- 5 Baja toxicidad del estabilizador.
- 6 Fácil incorporación del estabilizador con el polímero.
- 7 El menor costo posible pero buena estabilización del polímero.

Estos factores son ponderados de acuerdo con su importancia relativa para un uso particular. Tanto el uso de un tipo de estabilizador como su concentración podrán variar considerablemente de acuerdo con el uso al que se va a destinar un polímero particular.

2.4.1 PROCEDIMIENTOS DE PRUEBA

La manera en que los estabilizadores afectan la resistencia a la luz es aún un tema muy confuso; parte de la dificultad puede atribuirse al hecho de que la estabilidad a la luz frecuentemente se confunde con la resistencia al clima. Estos dos fenómenos no son sinónimos, ni son intercambiables pero sí están íntimamente relacionados.

Un factor adicional que contribuye en esta confusión es el uso del término "estabilidad a la luz" el cual al igual que la "estabilidad térmica", representan una imagen conceptual excesivamente amplia, porque encierra diferentes significados para diferentes personas, y la medida de esta estabilidad contra

la luz es función de muchas propiedades específicas como las ópticas (cambios de color y estados de transparencia u opacidad); propiedades dimensionales, propiedades químicas y propiedades mecánicas (fragilidad, tenacidad, pérdida de elongación, etcétera).

Se genera también cierta confusión dentro de algunas apreciaciones sobre los estabilizadores contra la luz, surgidas del hecho de que la resistencia al calor y la resistencia a la luz son fenómenos interrelacionados y muy interdependientes (v. supra sección 2.2). Sin embargo en la secuencia normal de eventos, la estabilidad a la luz se subordina a la estabilidad térmica, ya que ésta última debe conciliarse antes que la estabilidad a la luz pueda ser evaluada.

Sabemos entonces que la resistencia térmica y a la luz están interrelacionadas, pero la función de estabilización térmica y la función de estabilización a la luz de los agentes estabilizantes no necesariamente tienen relación directa. Un aditivo puede contribuir aumentando la resistencia térmica con la correspondiente disminución de las características de resistencia a la luz, mientras que otro puede funcionar precisamente en sentido contrario. Entonces, si tales aditivos se usan combinados, no necesariamente darán una medida óptima de funcionamiento para estabilidad térmica o estabilidad a la luz.

Todo esto nos lleva a concluir que los parámetros por considerar en la evaluación de un material, forman un conjunto muy amplio y variado. Además, para la aplicación y evaluación del producto desarrollado se necesita también determinar específica-

mente cual criterio de falla es el más significativo desde un punto de vista comercial, y si las relaciones entre los diferentes parámetros de falla y los modos de exposición tanto naturales como acelerados son adecuadas.

PRUEBAS DE EXPOSICION NATURAL

En este tipo de pruebas no se usan medios artificiales de intensificación (espejos, lentes y otros objetos) aunque en ocasiones puede escogerse un ángulo particular o la dirección de exposición.

Cuando se planea una prueba de exposición natural, se debe considerar y decidir sobre cada uno de los siguientes puntos.

- 1 Prueba de ubicación geográfica. Involucra la selección adecuada del lugar de prueba para intentar igualar la distribución geográfica de la zona donde se utilizará el producto terminado.
- 2 Preparación de la muestra. La muestra debe procesarse de la misma forma como se hará en el proceso industrial y con la misma historia térmica.
- 3 Representatividad de la muestra. Se deben incluir suficientes réplicas de cada compuesto formulado en el programa de pruebas, para asegurar un control estadístico de los resultados.
- 4 Montaje de la muestra. Este debe hacerse conforme a la condición de uso-servicio que se le dará al producto.
- 5 Ángulo de exposición y dirección. Debe ser igual al que tendrá el objeto al dar servicio, o alguno aproximado.
- 6 Inicio de la prueba. Se debe seleccionar la mejor época del

año para iniciar una prueba, en particular si el ciclo total de la prueba es menor de uno o dos años.

- 7 Frecuencia de los periodos de recolección de muestras. Es importante determinar cuales van a ser los periodos de revisión y evaluación de las muestras.
- 8 Criterio de falla. Se debe determinar cuales son las mejores propiedades para ser evaluadas, si éstas son las más significativas de las propiedades que van a cambiar y si pueden medirse objetivamente, con exactitud y precisión.
- 9 Análisis de los resultados obtenidos. Se debe seleccionar la mejor manera de manejar y reportar los datos para que puedan interpretarse con facilidad y veracidad.

PRUEBAS ACELERADAS

Los tipos de aceleración más usuales son:

- A) Pruebas donde se aplica energía intensificada sobre la muestra para producir grandes cambios en un periodo de tiempo corto y
- B) Pruebas en las que la intensidad de la exposición no se exagera artificialmente, pero en las cuales se acorta el periodo de exposición, seguido del uso de métodos analíticos extremadamente sensibles para detectar cambios en la microestructura de las muestras que por extrapolación pueden indicar el destino final de ésta.

En el primero de los casos los métodos analíticos empleados son: espectroscopia de reflectancia de superficie (UV, visible,

ATR, etcétera), espectroscopia de fluorescencia y otros métodos experimentales no destructivos.

La técnica general delineada para la segunda situación tiene una ventaja, debido a que se basa en una exposición al desgaste natural más que una exposición artificial o acelerada. El ciclo de exposición relativamente corto, sin embargo, desecha la consideración de los efectos de las variaciones climáticas (cambios de estación) en los resultados de las pruebas.

Una vez efectuado este análisis de las posibilidades que hay para la prueba y evaluación de un estabilizador llegamos a la conclusión de que se debe determinar el estabilizador adecuado y su concentración óptima para cada aplicación específica mediante pruebas con varios candidatos en un rango de concentraciones. Las consideraciones teóricas, todavía no son de gran ayuda en esta selección, sin embargo, el entendimiento de los mecanismos con los cuales se efectúa la estabilización serán cada vez de mayor importancia en la selección de estos aditivos.

Hacer pruebas en condiciones que se aproximen al medio en que se dará servicio requiere de meses o años para obtener resultados, por lo cual se deben usar condiciones de prueba que aceleren la degradación. No obstante esto, los resultados de estas pruebas aceleradas, deben usarse con cuidado en la predicción de la vida útil de un producto.

Normalmente puede diseñarse una prueba con resultados que se correlacionen razonablemente bien con la vida útil de un polímero

particular expuesto al medio ambiente y puede variar completamente cuando se usa para predecir la resistencia a la intemperie de otro polímero. Además, si se utilizan otros aditivos como pigmentos, plastificantes, colorantes, lubricantes, antioxidantes, etcétera, en el producto, estos aditivos deberán incluirse en el compuesto de prueba debido a que estos pueden ejercer un marcado efecto sobre la estabilidad del compuesto.

C A P I T U L O I I I

PARTE EXPERIMENTAL.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se plantean los siguientes objetivos :

- 1 Aplicar dos tipos diferentes de absorbedores de luz ultravioleta en una fórmula de PVC plastificado, utilizando concentraciones dentro del rango mínimo recomendado por los distribuidores, para observar su efecto dentro del compuesto de PVC.
- 2 Para cada uno de los absorbedores, encontrar el rango mínimo de concentraciones que establezca al compuesto.
- 3 Determinar las condiciones de mezclado, procesado por extrusión y caracterización de películas.
- 4 Seleccionar el estabilizador más adecuado.

3.1 METODOLOGIA

La fórmula de PVC plastificado que se usa en este trabajo, es el resultado de estudios previos de estabilidad térmica realizados en el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, dentro del programa "Películas atóxicas de PVC".

El propósito de aplicar en este trabajo una fórmula óptimamente estabilizada para resistir térmicamente, es con el fin de disminuir variables de estudio.

Se utilizan dos absorbedores de luz ultravioleta accesibles en el comercio especializado, uno tipo 2-hidroxibenzofenona

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

substituida, proporcionado por Argus de México, S.A., denominado técnicamente Mark 446 y el otro, tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazol substituido proporcionado por Ciba-Geigy cuyo nombre comercial es Tinuvin P.

Se determina el punto de fusión de los estabilizadores para considerarlo dentro de los parámetros de mezcla

NOMBRE	P.f. (C°)
Mark 446	58-62
Tinuvin P	131-134
Acido esteárico	50-55

3.1.1 DESARROLLO DE LA FORMULA TIPO

Para cada uno de los absorbedores se usarán tres concentraciones diferentes que son 0.125, 0.250 y 0.375 partes por cien de resina (pcr), también se mezclara una fórmula que no contenga absorbedor UV para usarla como referencia (muestra blanco).

Para designar las diferentes fórmulas utilizaremos las siguientes claves:

B = muestra blanco sin absorbedor

A0 = 0.125 pcr de Mark 446

A1 = 0.250 pcr de Mark 446

A2 = 0.375 pcr de Mark 446

C1 = 0.125 pcr de Tinuvin P

C2 = 0.250 pcr de Tinuvin P

C3 = 0.375 pcr de Tinuvin P

La tabla 3 muestra los aditivos usados y la relación de concentraciones para cada una de las fórmulas.

COMPONENTE	CANTIDAD (pgr)						
	B	AO	A1	A2	C1	C2	C3
Resina de PVC	400	400	400	400	400	400	400
DOP	160	160	160	160	160	160	160
DRAPEX	24	24	24	24	24	24	24
Acido esteárico	8	8	8	8	8	8	8
Mark 495	6	6	6	6	6	6	6
Mark 446	---	0.5	1.0	1.5	---	---	---
Tinuvin P	---	---	---	---	0.5	1.0	1.5

- 1 Resina de PVC en suspensión Primex 225-2, viscosidad relativa 2.18, K de Fikentscher = 65.5.
- 2 Dioctil ftalato (DOP), se usa como plastificante.
- 3 Drapex, aceite epoxidado de soya, se utiliza como plastificante secundario y como estabilizador térmico.
- 4 Acido esteárico como lubricante.
- 5 Mark 495, estabilizador térmico atóxico de Ca/Zn.
- 6 Absorbedores de luz ultravioleta.

3.1.2 MEZCLADO Y EXTRUSION

Para obtener propiedades de transformación y de producto constantes, se debe tener una distribución y un mezclado, de todos los componentes de la fórmula, perfectamente homogéneos [33].

El mezclado y la transformación son procesos que requieren un tratamiento uniforme (historia térmica) que permita controlar variables. Las partículas de material se someten durante la mezcla y por debajo del límite de plastificación ($T < 130^{\circ}\text{C}$) a un cizallamiento, que las disgrega y distribuye; en la extrusión se disgregan y plastifican por cizallamiento y calentamiento externo, al mismo tiempo que los componentes de la mezcla se homogeneizan nuevamente.

PROCEDIMIENTO DE PESADO.

- 1 Los recipientes deben estar perfectamente limpios y secos.
- 2 Pesar los recipientes vacíos.
- 3 Adicionar la substancia y pesar.
- 4 Vertir el contenido del recipiente y pesar para obtener el peso aproximado del material que se queda adherido a las paredes.
- 5 Pesar nuevamente cada uno de los aditivos considerando este exceso.

PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO.

El orden que se sigue para realizar las mezclas es B, AO, A1, A2, B, C1, C2 y C3 de acuerdo con el siguiente procedimiento, el cual se ha seleccionado después de hacer pruebas bajo diferentes condiciones, usando una mezcladora RHEOMIX , modelo 40C, tipo ELEC.

- 1 Hacer un calentamiento previo de la mezcladora hasta 50 °C a 32 rpm.
- 2 Adicionar la resina de PVC y permitir que la temperatura se eleve a 50 °C nuevamente.
- 3 Se agregan los componentes sólidos (lubricante, estabilizador térmico y absorbedor UV).
- 4 Dejar que la temperatura ascienda a 90 °C y adicionar los plastificantes, aumentar la velocidad a 36 rpm.
- 5 Permitir que la temperatura llegue a 100 °C y continuar mezclando 30 minutos más a esta temperatura.
- 6 Suspender el calentamiento y continuar mezclando hasta enfriar a 40 °C.

7 Descargar el material.

Es importante evitar que la resina se quede adherida a las paredes de la mezcladora para impedir que se degrade.

Se deja que las mezclas reposen dos días y se procede a extruir en un equipo HAAKE RHEOCORD TORQUE REOMETER, modelo EU-3V. Las condiciones de extrusión se seleccionan del estudio previo de estabilidad térmica de la fórmula tipo sin absorbedor UV y son las siguientes :

Velocidad= 64 rpm

T1 = 170°C entrada

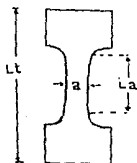
T2 = 175°C mezclado

T3 = 180°C fusión

T4 = 190°C boquilla

3.1.2 PREPARACION DE MUESTRAS

Se utiliza un suage con la siguiente forma y dimensiones



Lt = 42.65 mm

La = 18.74 mm

a = 4.65 mm

Las muestras tiene un espesor promedio de 0.2857 mm.

Se cortan seis probetas (3) longitudinales (en el sentido de la extrusión) y seis transversales (perpendiculares al sentido de la extrusión) para cada fórmula tipo y para cada uno de los periodos de exposición a la luz UV que se aplicarán.

Las probetas se numeran y se registran de acuerdo con la clave del tipo de absorbedor y concentración e indicando si son longitudinales (L) o transversales (T).

3.1.4 ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Las probetas perfectamente identificadas se someten a los siguientes periodos de exposición a la luz ultravioleta: 0, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750 y 2000 horas para cada uno de los lados.

Esta prueba se efectúa en un ACCELERATED WEATHERING TESTER, modelo 8UV con lámparas fluorescentes tipo UV-B, No. QPS-40f con un pico de emisión en 313/280 nm (8). En la figura 6 se muestra un esquema del equipo.

3 El término probeta, se utiliza en el área de polímeros para designar a las muestras preparadas para una prueba específica.

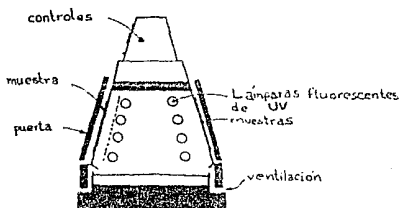


Fig. 6 Esquema de la sección transversal del equipo de envejecimiento acelerado

Esta prueba se aplica para simular el daño causado por la radiación ultravioleta del sol y el daño causado por la humedad del medio ambiente. Pero no contempla el deterioro del material originado por la ubicación geográfica del lugar en que se efectúa la prueba ya que se simulan condiciones extremas, es decir, localización al nivel del mar en una región cercana al Ecuador donde la radiación solar es más intensa y constante; tampoco contempla problemas de contaminación atmosférica, ataque biológico y exposición al agua salada.

Bajo estas condiciones se utiliza la siguiente correlación con la exposición natural.

400 horas de exposición a la luz UV a una temperatura de 50°C $\xrightarrow{\text{equivale a}}$ 1 año de exposición al sol en una región ecuatorial.

3.2 CARACTERIZACION DEL MATERIAL PROCESADO Y ENVAJECIDO

En la sección 2.4 del capítulo anterior hicimos un análisis de la importancia que tiene la selección de propiedades críticas (falla mecánica) en la evaluación de una fórmula de PVC para un uso particular y con características particulares.

Estos criterios de falla no se definen de manera general, es decir, son función de la fórmula, la geometría el uso y el lugar específicos para un producto dado.

En este caso tendremos que hacer uso de diversas pruebas para averiguar cuales son las que nos proporcionan mejor información correlacionada con el daño de los compuestos que usamos.

Como ya hemos visto en la sección anterior, en este trabajo utilizaremos películas de PVC plastificado. Los criterios de falla que aplicaremos no son con el fin de obtener información de la aplicación de este compuesto para un uso específico, sino más bien, buscamos que nos muestren el efecto que sobre la fórmula y sus propiedades físicas tiene la presencia de pequeñas cantidades del absorbedor UV.

3.2.1 COLOR

Se sigue una falla en el color únicamente por inspección visual del cambio de color, comparando muestras sometidas a diferentes periodos de exposición a la luz UV con muestras no irradiadas.

3.3.2 PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA TENSION

Estas pruebas pueden variar de acuerdo al modo de preparación de muestras, la velocidad y el medio ambiente de la prueba [6]. Por lo cual para que estas condiciones de prueba sean comparativas, todos estos factores deben ser cuidadosamente controlados.

Resistencia a la tensión (σ) es la carga máxima (esfuerzo máximo) por unidad de área de la sección transversal de la muestra original que resiste ésta durante la prueba. Cuando la carga máxima se tiene en el punto de deformación elástica, ésta debe denominarse resistencia a la tensión en el punto de deformación, pero cuando la carga máxima se obtiene al rompimiento, ésta debe designarse como resistencia a la tensión al rompimiento. Se expresa como la carga por unidad de área, comunmente kg/cm^2 o lb/in^2 .

$$\sigma = \frac{W}{A_0}$$

σ = resistencia a la tensión nominal

W = carga en kg o lb

A_0 = sección transversal original de la muestra en cm^2 o in^2

Módulo de elasticidad (E) es la razón del esfuerzo (nominal) que le corresponde a cada valor de tensión por abajo del límite proporcional de un material. Se expresa como fuerza por unidad de área (kg/cm^2 o lb/in^2). Se conoce también como Módulo elástico o Módulo de Young.

Se calcula prolongando la porción lineal inicial de la curva

carga-extensión y haciendo el cociente de la diferencia en esfuerzo de una cierta sección de esta línea recta entre la diferencia de tensión que le corresponde. Todos los valores de módulo elástico se deben calcular usando el área de sección transversal promedio, inicial de las muestras.

Porcentaje de elongación (%E1) es la elongación de una muestra expresada como un porcentaje de la longitud original.

$$\% E1 = \frac{L - L_0}{L_0} \times (100)$$

L = longitud final = elongación

L₀ = longitud inicial

%E1 = porcentaje de elongación

Para esta prueba se utilizó una Máquina INSTRON, modelo 1125 con la que se obtuvieron los valores de resistencia a la tensión al rompimiento y el módulo de elasticidad de las probetas envejecidas correspondientes a cada fórmula tipo y a todos los periodos de exposición a la luz UV.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E INFRARROJA

La absorción de radiación de una sustancia es distinta en las diferentes zonas de frecuencias.

Una molécula puede absorber energía radiante por aumento de la energía electrónica (espectros electrónicos), de la energía vibracional de los átomos (espectros de vibración) o de la energía de rotación de la molécula (espectros de rotación). Los espectros electrónicos se encuentran en la zona visible ($\lambda = 400$

a 800 nm) y ultravioleta ($\lambda = 10$ a 400 nm) del espectro electromagnético y los espectros de vibración y rotación, en la región infrarroja. ($\lambda = 0.8$ a 340 μm).

Los espectros de vibración abarcan aproximadamente la zona de longitudes de onda de 2 a 25 μm , mientras que los de rotación se extienden en el infrarrojo lejano por encima de 50 μm .

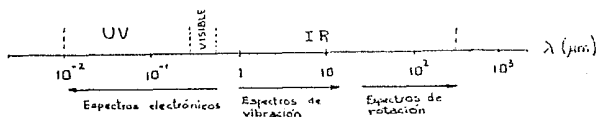


Fig. 7 Zonas ultravioleta, visible e infrarroja del espectro electromagnético.

La absorción de polímeros en la zona visible y UV del espectro está determinada por las posibilidades de saltos electrónicos desde el estado fundamental, a estados excitados. La producción simultánea de saltos vibracionales hace aparecer bandas finas en determinadas frecuencias de absorción del espectro electrónico que complican su interpretación. La absorción en el esqueleto carbonado de los altos polímeros tiene lugar en la región UV, en función de la posición e intensidad de las bandas correspondientes al tipo de enlace de los carbonos. Los electrones de los dobles enlaces, hacen desplazar las bandas a longitudes de onda mayores, ya que el enlace está relajado respecto al . Si en la cadena existen enlaces conjugados, se produce un relajamiento adicional de los electrones que origina un nuevo

desplazamiento a longitudes de onda mayores. Es por esto que con medidas de absorción ultravioleta, puede determinarse la presencia o desaparición de dobles enlaces. Esta absorción no es tan específica como la infrarroja, pero es más sensible. En macromoléculas orientadas se produce también "dicroísmo ultravioleta" que puede servir para determinar la disposición estérica de grupos funcionales.

La espectroscopia IR como ya mencionamos, corresponde a las frecuencias de vibración de los átomos en las moléculas y por lo tanto proporciona información sobre la constitución molecular. El espectro infrarrojo de absorción de un polímero, proporciona bandas cuya posición dentro del espectro (frecuencia), intensidad y polarización (dicroísmo) dependen de su constitución. En estos espectros de absorción de IR de un compuesto, se reflejan las interacciones de las radiaciones electromagnéticas de esta zona espectral con las posibilidades de vibración de los átomos en las moléculas.

Los átomos de una molécula pueden considerarse como puntos materiales que se mantienen en posiciones fijas por fuerzas elásticas, y que al ser separados de su posición de equilibrio tienden a volver a él a través de movimientos vibratorios más o menos complicados. La frecuencia de estas vibraciones depende de la masa de los átomos participantes y de las fuerzas de enlace.

No todas las vibraciones son excitadas por la radiación incidente de la frecuencia correspondiente, es decir, no todas son infrarrojo activas. Solo absorben las vibraciones en que se

modifica el momento dipolar eléctrico de la molécula, en dirección o intensidad. Aunque en esta modificación interviene toda la molécula se puede suponer que está localizada en una determinada agrupación atómica (grupo funcional) del cual es característica.

En espectroscopia IR, la posición de las bandas se da según el número de onda $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (en cm^{-1}). La distribución de frecuencias se ha hecho de manera empírica, ya que se ha comprobado que la presencia de ciertos grupos atómicos produce bandas de absorción en determinadas zonas. En general, cada grupo funcional presenta varias zonas de absorción, debido a que puede vibrar de varias maneras. Los tipos principales de vibración son:

- a. Vibración de valencia: los átomos vibran en dirección del enlace y puede ser simétrica o asimétrica.
- b. Vibraciones de deformación: los átomos vibran perpendicularmente al enlace.
- c. Vibraciones de grupo: el grupo atómico se mueve en conjunto frente al resto de la molécula.

Es posible localizar los grupos funcionales correspondientes a las zonas de absorción por comparación del espectro del polímero con espectros catalogados de polímeros conocidos, sin embargo en muchas ocasiones la interpretación se dificulta por otros problemas como efectos originados por interacciones entre las cadenas poliméricas y por formación de ondas estacionarias a lo largo de éstas.

Para este estudio se preparan espectros de UV e IR para las muestras de 0, 500, 1000, 1500 y 2000 horas de exposición a la

luz UV para cada fórmula. Se hacen espectros sobre las probetas y en la resina extraída de éstas.

PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DE LA RESINA DE PVC

1. Se cortan las probetas del material en fragmentos muy pequeños, para aumentar la superficie de contacto.
2. La muestra se coloca en un dedal de extracción.
3. En un matraz de fondo redondo de 500 ml se agregan 300 ml de ciclohexanona y se le adicionan algunas piedras de ebullición.
4. El dedal con la muestra se coloca en un soxhlet y se monta un equipo de reflujo como se muestra en la figura 8.

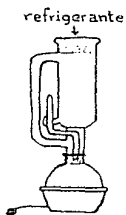


Fig. 8 Esquema del equipo de extracción de la resina de PVC

5. Se inicia el calentamiento y se deja reflujar la muestra por lo menos cuatro horas a partir del momento en que se inicia la ebullición.
6. Se deja enfriar la disolución y se coloca en un embudo de separación.
7. En un vaso de precipitado de 1 litro se vierten 600 ml de

metanol.

8. Se gotea lentamente la disolución que se encuentra en el embudo de separación, sobre el metanol, manteniendo agitación constante (usar agitador magnético).
9. Se deja reposar el precipitado durante aproximadamente dos días para que coagule.
10. Se filtra el precipitado, y se lava con un poco de metanol.

Observaciones. Para las muestras de periodos de exposición largos se observó que ya no había una formación apreciable de precipitado por lo que se les dejó evaporar el solvente sobre una caja de Petri para lograr así formar una película de polímero que se enjuaga con metanol para eliminar los residuos de disolvente.

3.3 ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

COLOR

Las probetas 250 horas tanto del blanco como todas las concentraciones de Mark 446 muestran un ligero tono amarillento pero es hasta 500 horas donde se puede apreciar un tono rojizo que se intensifica como función del tiempo de irradiación hasta alcanzar una tonalidad café-rojizo muy oscuro en las probetas de 2000 horas; mientras que las muestras con diferentes concentraciones de Tinuvin P presentan degradación después de 750 horas. Se pudo observar también pérdida de plastificante en las probetas expuestas a largos periodos de irradiación lo que contribuyó para que el material sufriera degradación térmica y fragilización.

RESISTENCIA A LA TENSION

Los resultados de las pruebas de resitencia a la tensión muestran que la variación de esta propiedad, no presenta patrones definidos y por lo tanto no es posible ajustar los resultados a un modelo particular: sin embargo el comportamiento general permite observar que la fórmula tipo se ve afectada por la presencia de: absorbedor de luz UV y que este efecto es función de la concentración.

En la figura 9 se muestra la gráfica de la resistencia a la tensión (kg/cm²) en función de la dosis de irradiación UV (hrs) para las muestras longitudinales con diferentes concentraciones de Mark 446. En esta gráfica se puede observar que hay una tendencia a disminuir la resistencia a la tensión para todas las concentraciones en las primeras 500 horas, que entre 500 y aproximadamente 1250 horas hay variaciones que no siguen ningún patron definido y que después de 1250 horas se aprecia un aumento en los valores de resistencia a la tensión, sobre todo para las muestras con mayor concentración de absorbedor.

En la figura 10 tenemos la gráfica de resistencia a la tensión en función de la dosis de exposición al UV para las muestras longitudinales con Tinuvin P, como absorbedor ultravioleta; en esta gráfica se puede observar un comportamiento muy similar al que presentan las muestras con Mark 446, es decir, una disminución de los valores de resistencia a la tensión en las primeras 500 horas, y una recuperación después de 1250 horas.

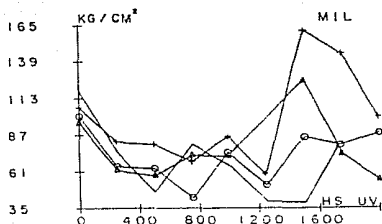


Fig. 9 Gráfica de los valores de resistencia a la tensión en función de la dosis de irradiación para las muestras longitudinales del absorbedor Mark 446. Clave: —△—, muestra blanco; —○—, A1; —+—, A2.

Al analizar las gráficas de las figuras 9 y 10 se puede apreciar que de las tres concentraciones probadas para cada uno de los absorbedores la más adecuada en ambos casos es la de 0.375 pcr, es por esta razón que interpretaremos los resultados de resistencia a la tensión tanto para muestras longitudinales y transversales únicamente para esta concentración de cada absorbedor comparada con la muestra blanco.

Las figuras 11 y 12 muestran los resultados correspondientes a las pruebas de tensión en función de la dosis de irradiación UV para las muestras B y A2 longitudinales y transversales. Si en estas gráficas comparamos los valores de resistencia a la tensión para las probetas no expuestas (0 horas), encontramos que estos valores son menores para las muestras transversales que para las

longitudinales. Esto lo podemos atribuir a que hay una orientación de las cadenas poliméricas en el sentido de la extrusión (longitudinal).

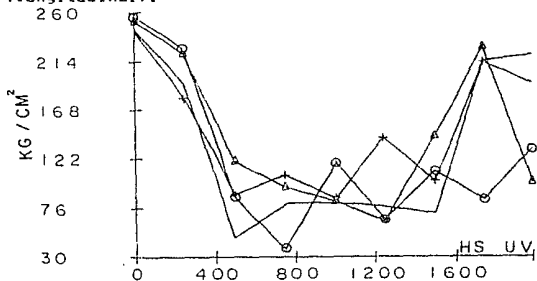


Fig. 10 Gráfica de los valores de resistencia a la tensión en función de la dosis de irradiación para las muestras longitudinales del absorbador Tinuvin P. Clave: —, muestra blanco; —△—, C1; —○—, C2; —+—, C3.

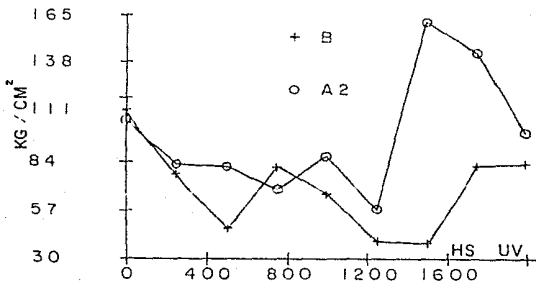


Fig. 11 Gráfica de los valores de resistencia a la tensión en función de la dosis de irradiación para la muestra Blanco y A2 longitudinales.

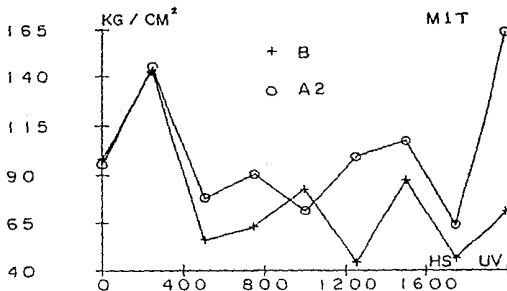


Fig. 12 Gráfica de los valores de resistencia a la tensión en función de la dosis de irradiación, para las muestras Blanco y A2 transversales.

Los resultados para las probetas B y C3 se presentan en las figuras 13 y 14, en ellas se puede observar la misma tendencia que se presenta en las figuras 11 y 12.

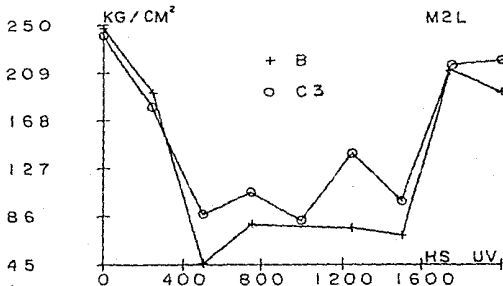


Fig. 13 Gráfica de los valores de resistencia a la tensión en función de la dosis de irradiación UV para las muestras Blanco y C3 longitudinales.

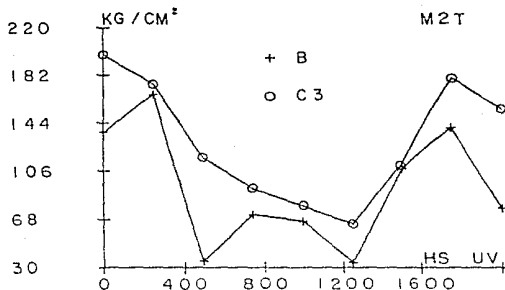


Fig. 14 Gráfica de los valores de resistencia a la tensión en función de la dosis de irradiación, para las muestras Blanco y C3 transversales.

Al comparar en las figuras 11 y 13 los valores de resistencia a la tensión de las muestras B, A2 y C3 longitudinales no irradiadas (0 horas), podemos observar que las probetas de la figura 11, B y A2, muestran valores menores que los de la figura 13, B y C3. Esto, no lo podemos atribuir a la presencia de los diferentes tipos de absorbedores, ya que la muestra blanco, que es la misma para ambos casos, también sufre este efecto.

Debemos recordar que se mezcló una muestra blanco para cada uno de los tipos de absorbedor y que se extruyó también por separado un blanco para cada serie de absorbedores (ver supra sección 3.1.2), con el fin de que el blanco tuviera la misma historia térmica que las muestras con absorbedor contra las que se va a comparar.

De esto podemos concluir que cualquier variación en el

procesado de las muestras (historia térmica) puede influir notablemente en las propiedades de la muestra.

Los resultados de módulo de elasticidad dan variaciones muy grandes, esto hace difícil su interpretación adecuada y provoca que esta determinación no sea un buen criterio de prueba.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y ULTRAVIOLETA

En las figuras 15(a), 15(b) y 15(c) se presentan los espectros de infrarrojo efectuados en un equipo 5MX-NICOLET FAST FOURIER TRANSFORM sobre las probetas de PVC plastificado sometidos a diferentes dosis de exposición (0, 500, 1000 y 2000 horas).

En los tres casos las bandas que se pueden observar son:

Numero de onda en cm	Grupo funcional
3080	C-H aromático
2925-2858	-CH ₂ -
1735	C=O
1600 y 1500	anillo aromático
1470	-CH ₂ -
725	doblete que indica cadena mayor de 4 carbonos.

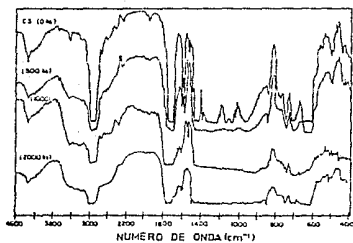
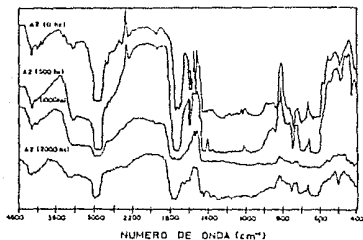
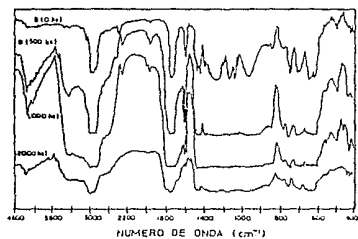
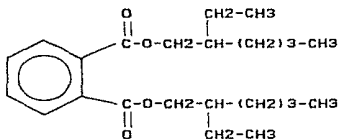


Fig. 15 Espectros de IR de películas de PVC plastificado (a) Muestras B, sin absorbedor, (b) A2, muestras con 0.375 pcr de Mark 446, (c) C3, muestras con 0.375 pcr de Tinuvin P.

Las principales bandas que se han observado en los espectros de IR de la figura 15 se pueden atribuir a algunos aditivos presentes en la fórmula, por ejemplo

Dioctil ftalato (DOP)



Ácido esteárico

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$

y los absorbedores de ultravioleta que se usan en cada caso.

Los espectros de UV obtenidos de las probetas presentan gran saturación, debido al espesor y la intensidad de color sobre todo de las muestras sometidas a largos períodos de irradiación; por esta razón su interpretación no proporciona ninguna información útil.

Después de analizar los resultados de las pruebas de espectroscopia IR y UV efectuadas sobre las probetas, observamos que hay una gran interferencia de los aditivos presentes en la fórmula, lo cual nos indica que es conveniente extraer la resina de las muestras y hacer nuevas pruebas de espectroscopía.

En la figura 16 podemos observar el espectro de IR de la resina de PVC virgen en el cual encontramos las siguientes bandas características

Numero de onda en cm	Grupo funcional
3000	vinilo terminal =CH ₂
2925	extensión asimétrica -CH ₂ -
2850	extensión simétrica -CH ₂
1800	flexión fuera del plano C-H (vinilo terminal)
1655	extensión C=C confirman 1420, 990 y 910.
720	cadena mayores de 4C

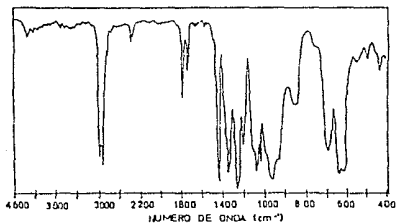


Fig. 16 Espectro de IR de la resina virgen de PVC en suspensión.

Las figuras 17(a), 17(b) y 17(c) muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a 0, 500, 1000 y 2000 horas de exposición a la luz UV de las muestras B, sin absorbedor; A2, muestra con 0.375 pcr de Mark 446 y C3, muestra con 0.375 pcr de Tinuvin P despues de haber extraido la resina.

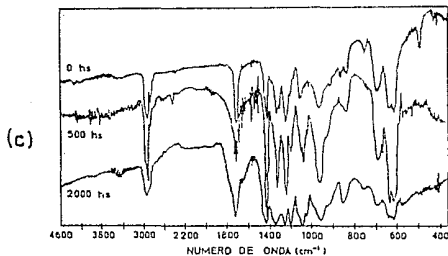
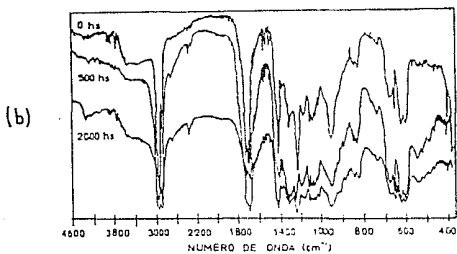
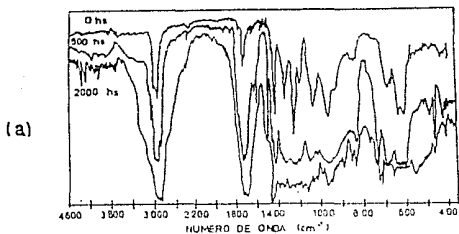


Fig. 17 Espectros de IR de la resina de PVC extraída de las probetas (a) B, blancas (b) A2 y (c) C3.

En la figura 17(a) se puede observar que para las muestras no irradiadas se tienen las siguientes bandas características :

Numero de onda en cm	Grupo funcional
2975	extensión simétrica, CH ₂ vinílico
2925	extensión asimétrica -CH ₂ -
2850	extensión simétrica -CH ₂ -
1750	flexión CH fuera del plano
1415	flexión CH en el plano
720	cadena de mas de 4C

mientras que las muestras de 500, 1000 y 2000 horas presentan formación de nuevas bandas en

3000-3100	dobles ligaduras intermedias y terminales, principalmente alifáticas.
1740	-C-C- O Cl
1650	dobles ligaduras conjugadas
1600 y 1500	anillo aromático

muy saturadas lo cual impide su interpretación adecuada.

La figura 17(b) presenta los espectros de IR de las probetas A2 con diferentes períodos de exposición en ella podemos observar las mismas bandas que encontramos para las muestras blanco, con excepción de las de anillo aromático. En cambio en la figura 17(c) observamos que para las muestras de 0 y 500 horas con Tinuvin P las bandas que encontramos son iguales y que es a partir de 1000

horas cuando podemos apreciar la presencia de dobles ligaduras alifáticas y grupos carbonilos.

Los espectros de ultravioleta nos proporcionan los siguientes valores de absorción máxima para las diferentes concentraciones de absorbedor UV y los distintos periodos de exposición. Estas pruebas se efectuaron en un equipo SHIMADZU UV-VIS ESPECTROFOTOMETRO UV 260 MACMA sobre la resina extraída en una solución 0.1% W/V con THF.

MUESTRA	max. absorción (nm)
B 0h	229.5
A2 0h	230.3
C3 0h	229
B 500h	236
A2 500h	236.6
C3 500h	235.3
B 1000h	235.6
A2 1000h	235.2
C3 1000h	234.6
B 1500h	242.5
A2 1500h	241.5
C3 1500h	236
B 2000h	251.5
A2 2000h	252.4
C3 2000h	244.5

Estos resultados confirman que conforme aumenta el período de exposición a la luz UV se favorece la formación de grupos cromóforos que en este caso son principalmente secuencias de dobles ligaduras conjugadas y grupos carbonilo, como pudimos observar en los espectros de IR.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se aplicaron dos tipos de absorbedores de radiación UV, Mark 446 y Tinuvin P, en una fórmula tipo de PVC plastificado utilizado en películas. Se observa que el material en los dos casos puede mezclarse homogeneamente, dentro de las limitaciones del equipo disponible (v. supra p. 81), considerando que a nivel industrial la distribución homogénea de los aditivos se logra en mezcladoras de alta velocidad y en condiciones definidas. Para ambos absorbedores pudimos encontrar el intervalo mínimo de concentración permisible, que es de 0.375 pcr (v. supra pp. 93 y ss.).

La tabla 4 muestra los valores promedio de resistencia a la tensión (kg/cm^2) en función de la dosis de exposición a la luz UV (hs) para una concentración de 0.375 pcr de cada uno de los absorbedores, comparada con los de la muestra blanco (sin absorbedor) en las probetas longitudinales.

Podemos observar que en el caso de la 2-hidroxibenzofenona (Mark 446) se debe ahondar en la investigación para precisar el umbral de estabilización. También es importante notar que la variación en estructura química del absorbedor afecta directamente las propiedades fisicoquímicas del material, por esta razón se sugiere profundizar en el estudio espectroscópico de estos sistemas para esclarecer la causa de este efecto.

DOSIS DE UV (hs)	RESISTENCIA A LA TENSION (kg/cm ²)		
	BLANCO	Mark 445 (0.375pcr)	Tinuvín P (0.375 pcr)
0	182.23	106.43	241.2
250	134.51	82.43	179.61
500	44.31	81.26	86.91
750	80.58	68.45	105.79
1000	66.43	87.17	82.57
1250	57.54	58.19	139.83
1500	54.38	161.24	99.66
1750	146.64	144.12	214.64
2000	137.50	100.22	219.31

Tabla 4. Resistencia a la tensión vs. dosis de exposición para las muestras Blanco, A2L (0.375 pcr de Mark 446) y C3L (0.375 pcr de Tinuvín P).

En el caso del procesamiento de estas mezclas se determinaron las condiciones de extrusión para lograr una película 'aceptable' que pueda ser caracterizada.

De acuerdo con los resultados de la caracterización fisicoquímica (espectroscopía UV e IR) y la evaluación de propiedades mecánicas, podemos concluir que el estabilizador más adecuado para la fórmula tipo seleccionada y en las condiciones de procesamiento establecidas es el 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, conocido comercialmente como Tinuvín P. Sin embargo para la aplicación industrial de este material es importante tomar en cuenta los factores de costo para determinar la mejor fórmula al menor precio.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- [1] Argus Química Mexicana. Información técnica. Absorbedor de luz ultravioleta, Mark 446.
- [2] Argus Química Mexicana. Información técnica. Estabilizador no tóxico, Mark 495.
- [3] Argus Química Mexicana. Información técnica. Plastificante epoxidado, Drapex-6.8
- [4] Argus Química. Technical Information. Light stabilizers, Mark 202.
- [5] Asmus, K. D. Plásticos Universales. 24, 5, 189-196 (1980).
- [6] ASTM D 638-82a, pp. 324-247 (1982).
- [7] ASTM D 2240-84, pp. 324-327 (1984).
- [8] ASTM G 53-84, pp. 1068-1074 (1984)
- [9] Bilogan, W y Schlumpf, H. P. Plásticos Universales. 24, 5, 182-188 (1980).
- [10] Binder, G. Kunststoffe-Plásticos, 6, 217-221 (1973).
- [11] Ciba-Geigy, Technical Information Bulletin. Light Stabilizers, Tinuvin P.
- [12] Crompton, TR. The analysis of plastics. Pergamon Press, s.l., 1984.
- [13] Gleissner, A. Kunststoffe-Plásticos. 6, 211-214 (1973).
- [14] Gould, F. R. (ed.). Advances in Chemistry and Stabilizer Processes. Am. Chem. Soc. Washington, D. C., 1968.
- [15] Guillet, J. E. and Norrish, R. G. W., Nature, 173, 625 (1954).

- [161] Gysling, H. and Heller, H. J., Jr. Kunststoffe, 51, Enero, (1961).
- [171] Gysling, H. Kunststoffe-Plásticos, 6, (1973).
- [181] Hartley, G. H. and Guillet, J. E. Macromolecules, 1, 413 (1968).
- [191] Jellinek, H. H. G. (ed.). Degradation and stabilization of polymers. V. 1, Elsevier. Amsterdam, 1983.
- [201] Leimgruber, R. A. Plásticos Universales, 24, 3, 115-118 (1980).
- [211] Martínez de las Marías, P. Química y física de los altos polímeros y materias plásticas. Ed. Alhambra, Madrid, 1972.
- [221] Menges, G. Berndtsen, N. y Opferman, J. Plásticos Universales, 24, 2, 70-75 (1980).
- [231] Michl, K. H. Plásticos Universales, 25, 4, 151-155 (1981).
- [241] Nass, L. I. (ed.). Encyclopedia of PVC, 3 ts. Marcel Dekker, Inc. (SPE). New York, 1976.
- [251] Policyd, S. A. Informe técnico. Aditivos para termoplásticos.
- [261] Raab, K. and Kolarik, P. Journal of Applied Polymer Science. 22, 2457- (1982).
- [271] Reich, L. and Stivala, S.S. Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins. Marcel Dekker, Inc. New York, 1969.
- [281] Reich, L. and Stivala, S.S. Elements of polymer degradation. Mc Graw-Hill Book, Co. New York, 1976.
- [291] Richardson, T.A. Industrial plastics. Theory and application, SPE, Cincinnati, Ohio, 1983.

- [30] Sánchez Saldaña, M. A. Tesis. Fac. de Química. UNAM México, D. F., 1985.
- [31] Seymour, R. B. Introduction to Polymer Chemistry, McGraw Hill Book Company. New York, 1975.
- [32] Triana Toral, J. A. Tesis. Fac. de Química. UNAM México, D. F., 1984.
- [33] Waldron, W. Plásticos Universales, 24, 3, 115-118 (1980).
- [34] Wissbrun, K. F. J. Am. Chem. Soc., 81, 58 (1959).
- [35] Wypych, J. and Pokorski, Z. J. of Applied Polymer Science, 26, 1735-1737 (1981).
- [36] Yang, N.C., Yang, D-D.H. J. Am. Chem. Soc., 80, 2913 (1958).
- [37] Yang, N.C. and Rivas, C.J. Am. Chem. Soc., 83, 2213 (1961).
- [38] Basulto, H. Curso de redacción dinámica, Trillas, México, D. F., 1986.
- [39] Casares, L., et al. Técnicas actuales de investigación documental, Trillas, México, D. F., 1986.
- [40] Dillard, C. R. y Golberd, D. E. Química. Reacciones, estructuras, propiedades. F.E.I., S. A., New York, 1971.
- [41] Summers, D. B. Chemistry Handbook, 2nd. edition, Willard Grant Press, Boston, Massachusetts, 1980.
- [42] Gamow, G. Materia, Tierra y Cielo. C.E.C.S.A., México, 1981.
- [43] Windholz, M. (ed.). The Merk Index, 10th. edition, Merk & CO., Inc., Rahway, N. J., 1983.
- [44] Silverstein, R. M., et al. Spectrometric identification of organic compounds. 4th. edition, John Wiley & Sons, New York, 1981.