

25
201



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio por Espectroscopía IR de
PVC y Aditivos, Envejecidos
con Luz Ultravioleta

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
IRMA MARTINEZ FLORES

MEXICO, D. F.

TESIS CON 1990
FALLA DE ORIGEN



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

	PAGINA	
INTRODUCCION	1	
OBJETIVOS	3	
CAPITULO		
1	ANTECEDENTES SOBRE PVC	4
1.1	Generalidades Sobre la polimerizacion.	7
1.1.1	MONOMERO	9
1.1.2	PROCEDIMIENTOS DE LA POLIMERIZACION	10
1.2	Propiedades Fisicas y Quimicas	13
1.3	Aditivos	15
1.4	Metodos de Procesamiento	25
1.5	Usos	29
2	PROCESOS FOTOQUIMICOS	32
2.1	Aspectos Generales de la Fotodegradacion	34
2.1.1	RADIACION ELECTROMAGNETICA	35
2.1.2	ABSORCION DE LA RADIACION	36

	PAGINA
2.1.3 PROCESOS FUNDAMENTALES DE LA FOTODEGRADACION	39
2.1.4 PROMOTORES DE LA DEGRADACION	42
2.2 Principales Mecanismos de la Degradación.	42
2.2.1 PVC REACCIONES DE DEGRADACION	42
2.2.2 MECANISMOS DE REACCIONES FOTOQUIMICAS	47
2.2.3 REACCIONES DE GRUPOS FUNCIONALES INVOLUCRADOS EN UNA FORMULACION DE PVC. LLEVADAS A CABO CON PRODUCTOS DE REACCIONES FOTOQUIMICAS	50
2.3 Estabilizacion	52
2.3.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACCION DE UN ESTABILIZADOR CONTRA LA FOTOXIDACION	59
2.4 Espectroscopia Infrarroja como Técnica para la caracterización del material fotodegradado.	60

	PAGINA
3	PARTE EXPERIMENTAL 66
4	DISCUSION Y RESULTADOS 74
4.1	Formulación 76
4.2	Procesamiento 76
4.2.1	MEZCLADO 77
4.2.2	EXTRUSION 77
4.2.3	PROBETAS 77
4.3	Envejecimiento Acelerado 77
4.4	Caracterización 78
	CONCLUSIONES 114
	APENDICE 117
	BIBLIOGRAFIA 125

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

La investigación sobre materiales plásticos ha ido incrementándose con el desarrollo de la tecnología; se han hecho estudios extensos que abarcan desde los procesos de síntesis hasta la caracterización del producto terminado .

En este trabajo se hace una recopilación de los aspectos generales más importantes del cloruro de polivinilo, el cual es uno de los materiales plásticos más utilizados, para después enfocar nuestra atención sobre los aspectos de degradación del material.

El problema de degradación de los materiales plásticos es de gran importancia ya que afecta a las propiedades del material procesado. Este problema puede encontrar una solución óptima si se logra establecer los mecanismos de reacción de dichos procesos degradativos, para lo cual se debe conocer la formulación completa, y las posibles reacciones fotodegradativas, tanto de la resina como de los aditivos y sus posibles combinaciones.

Se eligió realizar la caracterización del material fotodegradado por la técnica de espectroscopia infrarroja (IR), para observar los cambios que presentan las bandas en los

espectros; determinando a qué grupos funcionales pertenecen y dando una explicación de las modificaciones de las bandas. Proponiendo mecanismos de reacción que puedan ser factibles.

El desarrollo de este trabajo es la continuación de un proyecto en el cual se ha estudiado tanto la formulación usada como la estabilización de ésta tanto a efectos térmicos como contra la luz ultravioleta, por lo que los estudios de caracterización que se realizaron se enfocan sólo a ver el comportamiento químico de cada uno de los aditivos de la formulación en un material terminado expuesto a condiciones de intemperismo.

Estos estudios llevan a conocer qué tanto afecta el comportamiento químico de los aditivos de la formulación de PVC plastificado usada y da pauta para proponer un estudio más profundo, utilizando otras técnicas que ayuden a sustentar y ampliar los mecanismos de degradación de un material plástico.

CAPITULO

1.

ANTECEDENTES SOBRE PVC

En la naturaleza abundan materias poliméricas tales como la celulosa, el almidón, el caucho, las resinas, etc. En un principio se trató de obtener polímeros sintéticos que imitaran las propiedades de las sustancias naturales. En la actualidad el hombre ya no trata de imitar a la naturaleza, busca cubrir necesidades con los materiales utilizados por él, consiguiendo productos con nuevas propiedades y aplicaciones, como "Los Plásticos".

Industrialmente los plásticos se consideran clave en la renovación industrial; los consumidores encuentran la posibilidad de satisfacer necesidades de forma económica y que les proporcione satisfacciones en su vida cotidiana, (comodidad, economía, etc.).

Entre los plásticos se encuentran miles de materiales que difieren entre sí, tanto como el metal difiere del vidrio; difícilmente se hallará una industria que no recurra a ellos para mejorar algún aspecto de su proceso o la presentación de sus productos.

Los plásticos deben ser cuidadosamente elegidos, preparados y fabricados para que cumplan ventajosamente su cometido. Sin duda hemos alcanzado "la Era del Plástico".

Las ventajas en el uso de los plásticos comparadas con las de otros materiales incluyen un intervalo amplio en colores, propiedades físicas y excelente resistencia química, son ligeros;

pero a pesar de esto son prodigiosamente fuertes. (Debemos recordar que todas las ventajas mencionadas dependen del proceso utilizado para la obtención del producto).

Como ya hemos visto, sus cualidades han acelerado la introducción de estos materiales en casi todas las actividades humanas pero sin duda ellos también presentan inconvenientes tales como : Su reducida resistencia mecánica y estática en comparación con los metales, la sensibilidad a la temperatura y también en algunos casos la escasa conductividad térmica; debido a esto los plásticos suelen contener también aditivos, (ver apéndice A), que modifican considerablemente las cualidades de la sustancia básica pura. como son plastificantes, lubricantes, estabilizadores, etc. (ver sección 1.4).

Una clasificación muy amplia de los plásticos es la siguiente:

PLASTICOS

TERMOFIJOS o TERMOESTABLES.

TERMOPLASTICOS.

Un material termoplástico es aquel que es moldeable térmicamente mientras que un material termofijo sufre un cambio permanente al fundir y se convierte inmediatamente en un sólido

que ya no se puede volver a fundir, porque se descompone antes de alcanzar su temperatura de fusión.

El Cloruro de Polivinilo (PVC), está incluido en el grupo de los termoplásticos; es un material termoplástico difícilmente transformable comparado con otros (PE, PP, PS), (ver apéndice A), debido fundamentalmente a la reducida estabilidad térmica y a la descomposición con formación de ácido clorhídrico (HCL). Con el desarrollo de estabilizadores apropiados el PVC tomó una gran importancia dentro de los materiales eficientes disponibles (ver pag. 26 y 27).[a]

1.1 Generalidades Sobre la Polimerización del PVC.

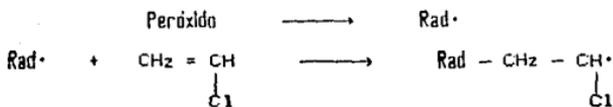
La polimerización del cloruro de vinilo empezó a ser estudiada a principios de siglo. Se lleva a cabo mediante una reacción vía radicales libres, la cual puede iniciarse ya sea por energía proveniente de una fuente natural (luz), de una artificial (bombardeo de electrones), o por un catalizador, promotor o iniciador de radicales libres (ver apéndice A).

Cuando el radical inicial se forma, ataca a monómeros similares, los cuales se adicionan en serie, al romperse la doble ligadura del cloruro de vinilo (monómero), (ver sección 1.1.1). La función radical subsiste mientras la cadena del polímero va creciendo hasta el momento en el cual aparece la reacción de

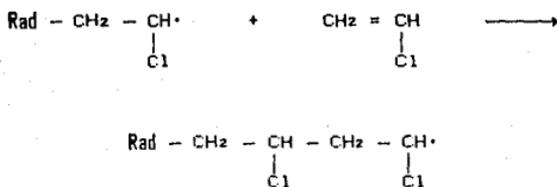
terminación que puede ser el resultado de la combinación entre dos macrorradicales en un arreglo simétrico o asimétrico. (17) y (18)

ETAPAS DEL PROCESO DE POLIMERIZACION

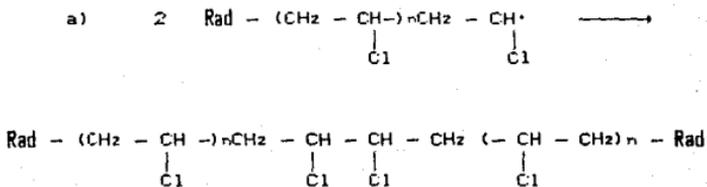
1)

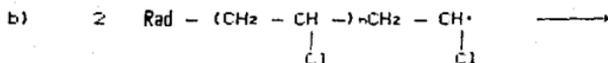


2)



3)





1.1.1 MONOMERO DEL PVC



El cloruro de vinilo es el monómero que da origen al PVC, fué descubierto por Renault en 1815. Es un gas incoloro a presión (P) y temperatura (T) normales.

Industrialmente el cloruro de vinilo es manejado como liquido (a baja P y T = -13,4°C). Es tóxico al estar en contacto con la piel. [15]

Sus principales propiedades físicas son :

Ligeramente soluble en agua 0.11g / 100g de agua a 25°C.

Soluble en hidrocarburos, aceite, alcohol, etc.

Peso Molecular 62.3 g / mol

Punto de fusión -153.8 °C

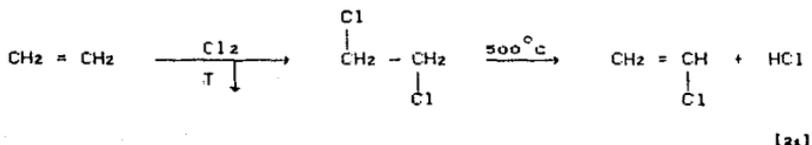
Punto de ebullición - 13.4 °C

densidad (a -14°C). 0.969 g / cm³ [21]

La reacción mas importante del cloruro de vinilo es la de polimerización y copolimerización.

El cloruro de vinilo esta formado por el radical cloruro (- Cl) y el radical vinilo (CH₂ = CH -), por lo que el polimero formados con monómeros de este tipo se clasifica dentro de los denominados "vinilos".

El proceso más importante en la obtencion del cloruro de vinilo es :



1.1.2 PROCEDIMIENTOS DE POLIMERIZACION DEL PVC.

Entre los procedimientos de polimerización conocidos predomina el procedimiento de suspensión, emulsión, solución, precipitación y en masas o en bloque.

Suspensión

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 cantidades de coloides protectores para estabilizar la dispersión y evitar que las pequeñas gotas formadas se aglomeren y rompan. La reacción se realiza a temperatura constante, una vez finalizada se recoge el monómero no transformado, se filtra el agua, se seca y criba el polímero, obteniendo gránulos muy puros. [27]

Emulsión

En este tipo de polimerización se forman micelas debido a los emulsificantes, generalmente iónicos contenidos en el agua. El cloruro de vinilo (monómero) se polimeriza en las micelas con un iniciador radical soluble en agua. Se obtienen partículas relativamente pequeñas de polímeros. Cuando las partículas se mezclan con plastificantes, se obtienen pastas o plastisoles estables. [25]

Solución

Se lleva a cabo disolviendo el monómero en un disolvente adecuado, en el cual sea también soluble el polímero. La eliminación del calor de reacción tiene lugar principalmente por evaporación del disolvente, por lo que éste actúa como retardador de la polimerización, controlando muy bien el grado de ésta.

Se obtiene una solución altamente viscosa del polímero, que la mayoría de las veces se emplea como tal, ya que la separación total del disolvente es difícil y antieconómica, así la aplicación de la resina es en disoluciones para recubrimientos cuya calidad y uniformidad puedan justificar su alto costo. [34]

Precipitación

El monómero es soluble en el disolvente utilizado, pero el polímero no, con lo cual va precipitando durante el proceso. Se pueden formar macromoléculas de muy elevado grado de polimerización separándose el polímero en forma de gel. [20]

En masa o en bloque

En la polimerización en masa se utiliza el cloruro de vinilo (monómero) como medio de dispersión y transmisión de calor; por lo tanto, la polimerización tiene lugar sin adición y de agua y de coloides de protección y emulgentes. La reacción tiene lugar, en general, a temperatura ambiente y puede durar de una a tres semanas; pasando el sistema, en el curso de la misma, del estado líquido del monómero al sólido del polímero a través de una serie de estados pegajosos intermedios de viscosidad creciente.

El empleo de la polimerización en bloque es bastante limitada en la industria a causa de la lentitud del proceso, así

como de la dificultad de extracción del polímero adherido al recipiente de reacción.

En el proceso industrial de polimerización del cloruro de vinilo, (cualquiera que sea el proceso de polimerización utilizado), se emplean catalizadores, los cuales se seleccionan dependiendo del tipo de procedimiento de fabricación empleado. Los más usados son los compuestos azoalifáticos, peróxidos orgánicos y compuestos de peróxidos inorgánicos, incluyendo los sistemas redox.

La longitud de las cadenas poliméricas obtenidas por cualquiera de los cinco métodos descritos son desiguales. El grado de polimerización está representado por el valor K de la resina, siendo este más alto, en cuanto más grande sea el peso molecular promedio en el PVC. Mientras más alto sea el valor K, más alto será el punto de reblandecimiento, la dureza mecánica y la estabilidad al calor, mientras que la elasticidad se verá disminuida.

1.2 Propiedades Físicas y Químicas

El PVC es un polvo blanco que tiene fácil pigmentación, de ahí su uso tan extendido en la industria, empieza a reblandecer a los 80°C y a descomponerse a los 140°C. El comportamiento de los termoplásticos a baja y alta temperatura determina el intervalo útil de los mismos.

Su estructura es esférica (bola de algodón), el tamaño depende del proceso de polimerización utilizado.

El peso molecular es medido directamente evaluando la viscosidad específica. La estabilidad térmica del polímero está relacionada directamente con el peso molecular, así, a mayor peso molecular mayor estabilidad térmica. La temperatura de procesamiento también está relacionada con el peso molecular, así, a medida que disminuye el peso molecular la temperatura de procesamiento también disminuye. Algunas de las propiedades características del PVC se deben a la estructura típica de sus partículas. Las partículas primarias que se forman durante la polimerización no se funden durante la extrusión, hasta alcanzar temperaturas del orden de 190°C.

El PVC copolimeriza con acetato de vinilo y cloruro de vinilideno entre otros, obteniéndose productos con características muy diferentes, con lo que se amplían las aplicaciones del PVC. Es soluble en THF y ciclohexanona; para hacerlo soluble en los disolventes orgánicos comunes y poder así emplearlo en barnices, adhesivos, etc., se le somete a un clorado en tetracloruro de carbono con lo que se produce una sustitución parcial con átomos de cloro, el producto que se obtiene es el cloruro de vinilo postclorado.

Es muy resistente a los agentes químicos y esfuerzos mecánicos, posee una buena resistencia al agua y a los ácidos inorgánicos, el benceno hincha fuertemente al PVC.

La resistencia del PVC ante algunos agentes químicos se podría representar dando una escala arbitraria de incremento de la resistencia de cero a diez (0 - 10)

	ácido	alcali	agente oxidante	aceite grasa petroléa	hidrocarburo
PVC	9	10	10	9	5

(La tabla anterior sólo nos da una idea del comportamiento general del PVC).

La estructura del PVC puede cambiar por descomposición térmica y por acción de la luz, particularmente de los rayos ultravioleta. También es posible la transformación molecular mediante el oxígeno (O₂), estas influencias desfavorables pueden evitarse añadiendo estabilizadores. (21)

1.3 Aditivos

El PVC obtenido según los diferentes procedimientos ya mencionados (ver sección 1.1.2) no puede ser transformado directamente a productos útiles finales. Para la transformación con las técnicas conocidas (ver sección 1.4) es preciso agregar al PVC diferentes productos de transformación (aditivos).

A continuación se enumeran algunos de los aditivos básicos para la resina de PVC. (1)

d) Plastificantes

La interacción que tienen los plastificantes con la resina se puede considerar como una lubricación molecular externa, la cual permite mayor libertad de la cadena polimérica.

La elección de los plastificantes depende de los requerimientos, como por ejemplo:

- a) propiedades a largo plazo
- b) comportamiento con altas temperaturas
- c) flexibilidad
- d) propiedades eléctricas
- e) efecto ignífugo
- f) propiedades fisiológicas

Para la plastificación se utilizan en la mayoría de los casos líquidos con punto de ebullición alto, que ejercen en el material un efecto de disolución o de hinchamiento, en especial con temperaturas altas.

Los plastificantes son materiales química y físicamente estables, empleados para facilitar el procesamiento de los plásticos y para impartir suavidad y flexibilidad a los productos finales.

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.

Los plastificantes deben ser compatibles con la resina y otros aditivos que se vayan a emplear, deben proporcionar el efecto de blandura requerido, no deben emigrar o exudar bajo condiciones de servicio, ni contribuir a la formación de flama, ni ser tóxicos, ni caros e impedir la disminución de la resistencia química y el incremento a la absorción del agua. Su volatilidad debe ser baja durante el procesamiento y en el uso del producto; deben ser resistentes a la degradación por luz y calor, no deben manchar ni decolorar, deben poseer un equilibrio adecuado entre propiedades y la relación precio/rendimiento.

Existen diferentes criterios para clasificar a los plastificantes. Los más aceptados son:

I) Por su composición química.

- a) Ftalatos
- b) Fosfatos
- c) Adipatos
- d) Trimetilatos
- e) Poliméricos
- f) Epoxidados
- g) Parafinas cloradas
- h) otros grupos

(ver apéndice A)

- II) De acuerdo con su miscibilidad y compatibilidad.
- a) Primarios
 - b) Secundarios

(ver apéndice A)

- III) Por sus usos específicos.

(ver apéndice A)

- IV) Por su clasificación monomérica y polimérica.

(ver apéndice A)

[8],[12],[13]

- (u) *Lubricantes*

Se utilizan para facilitar el procesamiento del material, influyen en las propiedades de plastificación y fluidez. Para que los lubricantes cumplan su función con eficiencia deben ser compatibles con la resina, deben combinarse con facilidad y no deben afectar adversamente las propiedades del producto final. Los lubricantes disminuyen la degradación del material evitan que el material se pegue a lo largo del procesamiento, facilitando su salida.

Se debe tener cuidado en la selección del lubricante así como en la cantidad utilizada ya que un lubricante deficiente causa degradación y frecuentemente alta viscosidad del material fundido, un exceso de lubricación puede reducir la fricción a punto de producir demasiado deslizamiento aumentando la viscosidad del material, la disminución en la resistencia a la tensión puede causar rotura o fragilidad.

Los lubricantes pueden ser:

a) EXTERNOS- Son altamente compatibles con el polímero por lo que tienden a migrar hacia el exterior durante la fase de proceso ejerciendo su función lubricante.

b) INTERNOS- Son compatibles con el polímero y ejercen su función ayudando a que las macromoléculas del polímero se deslicen en forma laminar una sobre otra durante el procesamiento.

c) EXTERNOS / INTERNOS-

La mayoría de los lubricantes combinan su acción como lubricantes externos e internos en diferentes grados.

Todos los lubricantes caen dentro de las cuatro categorías siguientes: Estearatos metálicos, amidas y ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos y ceras de hidrocarburos.

Usualmente los lubricantes son identificados químicamente como no polares y con cadenas largas de carbonos (C-12 a C- 60). En términos generales se dispone de un gran número de lubricantes de los cuales se puede hacer una clasificación genérica, según sean lubricantes externos o internos (ver apéndice A). (12), (13)

iii) *Estabilizadores Térmicos*

El PVC es particularmente vulnerable a la degradación durante el procesamiento (160°-200°C), es decir posee una baja estabilidad térmica.

Los estabilizadores térmicos son usados para retardar la degradación del material (ver apéndice A), cuando es procesado y sujeto a altas temperaturas, o también para extender la vida útil de los productos terminados, de los cuales forman parte.

Los estabilizadores térmicos son un aditivo indispensable en las formulaciones de PVC cosa que no ocurre con todos los aditivos.

Sistemas a base de Ba / Cd y otros son seleccionados como estabilizadores del PVC por sus efectos específicos.

Fosfitos orgánicos del tipo alquilo y arilo, se utilizan como estabilizadores secundarios, se considera que estos funcionan sinérgicamente con las mezclas metálicas eliminando los átomos de cloro lábiles que provienen de la reacción del ácido clorhídrico (HCl) y la descomposición de peróxidos.

La elección de estabilizadores térmicos para PVC rígido, es mucho más crítica debido a que se procesa a muy altas temperaturas. [15],[17]

w) *Absorbentes de luz Ultravioleta*

Son productos químicos utilizados para proteger a los polímeros de los efectos de la degradación por radiación ultravioleta del sol, cuando se exponen a largos periodos al medio ambiente.

El PVC es particularmente vulnerable al ataque de la radiación solar.

Los absorbentes de luz ultravioleta no reaccionan con los radicales formados sino que elimina la radiación, que tiene un alto contenido energético en energía vibracional, por conversión. De los absorbentes de luz ultravioleta más comunes y efectivos tenemos los benzotriazoles, benzofenonas y acrilonitrilos, donde el coeficiente de absorción de estos es mucho más alto que el del polímero. Normalmente la cantidad del absorbente usado es muy baja, de 0.1 a 0.5 % aproximadamente.

El efecto más completo de un absorbente de luz UV se obtendría sin duda utilizando productos o mezclas de productos que absorban a 400nm. Si embargo, los compuestos con un máximo de absorción por encima de 350 nm poseen, a consecuencia de su absorción residual en el espectro visible (400 nm) un color amarillento propio más o menos intenso, no deseable en los productos terminales, así que para elegir el absorbente se debe hallar un compuesto que nos relacione un efecto de protección óptimo y la ausencia de color deseada. [2], [18]

u) *Cargas*

Las cargas se adicionan con diversos propósitos, las dos razones principales son, mejorar las propiedades físicas y bajar el costo.

Se incluyen en el grupo de los materiales de refuerzo tanto las fibras como los silicatos, dada su acción reforzadora. Los materiales de refuerzo y de carga aparecen en la formulación en forma de partículas discretas, practicamente insolubles y que forman una fase propia.

Dependiendo del tipo de cargas se puede tener una mejora en la resistencia al aislamiento, al impacto, y a la luz UV, controlan el brillo, reducen la adherencia de la resina al equipo, etc.

Sin embargo se debe considerar que las cargas incrementan la densidad relativa y la viscosidad de fundido, afectan las propiedades físicas y químicas, disminuyen la resistencia a la abrasión y contribuyen al desgaste del equipo por abrasión.

Los carbonatos cálcicos molidos, obtenidos a partir de tiza, caliza o marmol, pertenecen a los materiales de carga minerales más importantes en la industria transformadora de materiales plásticos y en especial en la industria del PVC.

Contrariamente al carbonato calcico, los demas materiales de carga minerales, como el caolin, talco, silicatos, etc., poseen generalmente un color más oscuros.

Las cargas deseables deben tener las siguientes características, alto grado de uniformidad, deben estar libres de impurezas que puedan afectar a las propiedades del compuesto, no deben ser abrasivos, deben ser de facil dispersion, gran disponibilidad y bajo costo.

Las cargas se pueden clasificar de acuerdo a sus características físicas en inorgánicas y orgánicas (ver apéndice A).[7],[26]

iii) Pigmentos

La mayoría de las formulaciones no presentan por si mismas colores atractivos, por lo que es necesario agregar agentes colorantes.

Los colorantes se seleccionan de acuerdo a las temperaturas de proceso, casi todos los pigmentos pueden resistir breves exposiciones a 190.6°C sin que cambie su color y se degraden, algunos de ellos podrian resistir hasta 232.2°C , pero a temperaturas arriba de los 260°C se requiere de los pigmentos inorganicos de la mas alta resistencia térmica.

Contrariamente al carbonato calcico, los demas materiales de carga minerales, como el caolin, talco, silicatos, etc., poseen generalmente un color más oscuros.

Las cargas deseables deben tener las siguientes características, alto grado de uniformidad, deben estar libres de impurezas que puedan afectar a las propiedades del compuesto, no deben ser abrasivos, deben ser de facil dispersion, gran disponibilidad y bajo costo.

Las cargas se pueden clasificar de acuerdo a sus características físicas en inorgánicas y orgánicas (ver apéndice A). [7]. [26]

ii) Pigmentos:

La mayoría de las formulaciones no presentan por si mismas colores atractivos, por lo que es necesario agregar agentes colorantes.

Los colorantes se seleccionan de acuerdo a las temperaturas de proceso, casi todos los pigmentos pueden resistir breves exposiciones a 190.6°C sin que cambie su color y se degraden, algunos de ellos podrian resistir hasta 232.2°C , pero a temperaturas arriba de los 260°C se requiere de los pigmentos inorganicos de la mas alta resistencia termica.

Otros factores que se consideran son: La reactividad química entre el pigmento y la resina, la humedad en el pigmento, la migración, etc.

Los requisitos más importantes que deben cumplir los pigmentos para ser utilizados son, una buena estabilidad al calor, al medio ambiente, no debe haber migración, deben tener estabilidad térmica.

Los pigmentos pueden clasificarse en :

- a) inorgánicos
- b) orgánicos

(ver apéndice A)

[7],[28]

vii) *Retardantes de la Flama*

El PVC por su alto contenido de cloro (Cl) posee la propiedad inherente de no propagar la flama, sin embargo, en compuestos plastificados, dicha propiedad se ve afectada. Para subsanar tal problema se puede adicionar parafinas cloradas, plastificantes de tipo fosfato y trióxido de antimonio.[28]

viii) *Antioxiantes*

Inhiben o retardan la degradación oxidativa de los polímeros a temperaturas por lo general elevadas, que se presentan durante el procesamiento, almacenaje o vida útil del producto. Estos aditivos se añaden en concentraciones del orden de 0.1 - 0.5 %

El uso y prueba de los productos determina los tipos y cantidades de antioxidantes necesarios. [2a]

1.4 Métodos de Procesamiento

La conversión del PVC (rígido o plastificado) se lleva a cabo por técnicas de proceso usuales. Los compuestos plastificados pueden ser procesados más fácilmente que los rígidos, debido a que el reducido punto de reblandecimiento, por la adición de plastificante, hace posible el uso de más bajas temperaturas en su transformación. [1d]. [2i]

La transformación del producto exige una distribución perfectamente homogénea mediante un MEZCLADO de todos los aditivos. Con el mezclado empezamos el trabajo experimental de este trabajo.

El procesamiento de los componentes de una formulación es complicado y no ha sido analizado completamente; sin embargo sabemos que el mezclado debe ser muy cuidadoso, considerando que en este proceso tiene lugar, además de un simple mezclado de todos los ingredientes (aditivos y resina) la absorción de los ingredientes líquidos en la superficie de las partículas individuales, interacción química de algunos aditivos (como por ejemplo los estabilizadores), así como la degradación por acción del calor y las fuerzas de cizallamiento.

El resultado obtenido del proceso de mezclado es una mezcla pulverulenta en forma de aglomerado o mezcla seca; ésta puede ser procesada directamente para obtener los productos finales, o puede obtenerse materia prima intermedia en forma de granulado.

Los procedimientos de preparación de formulaciones de PVC usuales exigen un enfriamiento después de la mezcla.

Existen varios métodos para la conversión del PVC en productos terminados.

Las técnicas de procesamiento más usuales son :

- a) Extrusión
- b) Inyección
- c) Soplado
- d) Calandreo
- e) Inmersión

a) Extrusión -

Además de proveer de un método rápido y barato de moldeado, el proceso de extrusión hace posible extruir tuberías y perfiles.

El material se calienta en la tolva y es comprimido a lo largo de la cámara por el tornillo pasando luego por una tolva a temperatura ambiente hasta la cinta transportadora. A medida que entra en la cinta, se enfría con aire o agua, de modo que se endurezca lo suficiente para conservar la forma impartida.

Las condiciones más importantes que debe satisfacer una extrusora para la transformación de PVC, se puede resumir como sigue:

- Buena homogeneidad de la masa fundida.
- Un tratamiento uniforme del material.
- Elevada capacidad de expulsión por renovación.
- Buena distribución y disgregación de aditivos.
- Cizallamiento pequeño.

[17],[22]

b) *Inyección*

Casi todas las piezas hechas de termoplásticos se producen por el proceso de inyección.

Se calienta el material en un cilindro a presión, del que sale por un orificio opara llenar un molde frío, que una vez solidificado, lo e pulsa automáticamente.[17]

c) *Compresión*

La materia en forma de polvo en pelets, se introduce en un molde que es colocado en una prensa hidráulica y sometido a presión y temperatura elevadas hasta que el material llene por completo los contornos del molde y se solidifique.[17]

d) *Soplado*

Se aplica exclusivamente a materiales termoplásticos. En él se proyecta aire comprimido sobre plástico fundido colocado en un molde cerrado para que adopten la forma hueca correspondiente, forzando con el aire a presión contra las paredes del molde.[17]

e) *Calandreo*

Es muy usado tanto para PVC rígido como plastificado, es un proceso capaz de producir material de alta calidad debido a su gran velocidad de salida.

Consiste en la fusión de una mezcla caliente de resina y aditivos en un mezclador continuo; esta mezcla caliente se alimenta a través de dos rodillos fresadores para producir una lámina preliminar. Estas laminas se pasan a través de una serie

de calentadores, rodillos giratorios, para adelgazarlos hasta alcanzar el grosor deseado. Al final del proceso, las laminas se enfrían sobre rodillos fríos, dando la forma de lámina o película.

[17]

f) *Sumersion*

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. Los productos típicos de éste proceso son los guantes.

Existen *procesos mecanizados*, los cuales suponen una extensa variedad de métodos de manipulación en un sólo proceso.

Recientemente se han ideado otras técnicas y las ya existentes han sido perfeccionadas. [17]

1.5 USOS

Existen diversos factores de los cuales depende en parte el acelerado desarrollo que están teniendo los materiales plásticos, como por ejemplo :

La inflación da lugar a un poder adquisitivo menor, requiriéndose envases económicos y envases familiares.

- Cada vez hay mas personas que trabajan lejos de sus casas y se ven en la necesidad de llevar alimentos preparados para comer, lo cual provoca la tendencia a manejar envases pequeños y prácticos.

- El consumidor espera un precio lo mas bajo posible, pero esta dispuesto a pagar una calidad, variedad y comodidad determinadas.

Muy diversos articulos familiares se hacen con cloruro de polivinilo plastificado, como mangueras, tubos, peliculas, etc.

La tuberia y las placas rigidas son los usos más comunes para los vinilos rigidos.

La gran variedad de aplicaciones del PVC se deben a las propiedades basicas de el, su resistencia a la acción de la intemperie, su inactividad quimica, resistividad electrica, facilidad de adaptación para requerimientos especificos, su resistencia a la oxidación, inflamabilidad y facilidad de fabricación.

Sus aplicaciones son tan amplias, que abarcan desde mangueras, botellas, zapatos, juguetes, gomas, hasta ventiladores, bombas, elementos para engranaje y otras piezas que sirven para construir aparatos complicados.

Gran parte de las películas de material plástico que se fabrican hallan aplicaciones en el sector de embalajes. La actual distribución de mercancía sería inconcebible sin las películas de material plástico como material de embalaje.

El PVC plástificado se utiliza también para la fabricación de películas retráctiles y estirables y tienen la ventaja de su transparencia y su contracción suave.

Las láminas de PVC rígido se utilizan debido a su excelente capacidad de embutición, para la fabricación de vasos, etc. Las láminas de PVC rígido son transparentes, impermeables, inoloras e insaboras, tienen una excelente resistencia química y son difícilmente inflamables. Las láminas de PVC rígido se utilizan para recipientes indeformables; como película flexible (para envolver caramelos, café, cosméticos); en forma de lámina, para envolver o faja, y como película retráctil para artículos alimenticios. También se fabrican tapas las cuales dan lugar a un cierre seguro y al mismo tiempo hacen posible un uso repetido.

Los envases de material plástico protegen, muestran con frecuencia lo que contienen, informan y no pesan. [7], [11], [15], [23].

CAPITULO

2.

PROCESOS FOTOQUIMICOS

Uno de los procesos fotoquímicos que se llevan a cabo en los polímeros es la fotodegradación, que es uno de los problemas contra los que se enfrentan los fabricantes de materiales poliméricos.

El deterioro del polímero al aire libre es causado por diversas reacciones complejas iniciadas por la absorción de luz ultravioleta (U.V.).

Las reacciones fotoquímicas conducen finalmente a la degradación de los polímeros, causada por la absorción de luz U.V. y el oxígeno presente, a este proceso se le ha denominado "FOTODEGRADACION OXIDATIVA" o "FOTOXIDACION".

Los efectos de la fotodegradación varían según el tipo de polímero de que se trate ya que si la estructura del polímero cambia, encontrándose diferentes grupos químicos en una cadena, los mecanismos de fotodegradación van a ser diferentes, debido a que dependen de las especies químicas existentes.

El estudio de la degradación de los polímeros, debida a radiaciones, debe concentrarse en los efectos que ocurran en la atmósfera terrestre, es decir, con la "acción de agentes atmosféricos" por lo que debemos restringir nuestra atención a una muy estrecha banda del espectro electromagnético.

En realidad el interés se enfoca en la energía emitida por el Sol y transmitida por la atmósfera terrestre.

El Sol emite radiaciones de longitudes de onda que abarcan 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), por lo que con la radiación U.V. se daña más el polímero favoreciéndose el proceso fotodegradativo. La radiación U.V. que penetra en la atmósfera terrestre se encuentra entre los 290 y 400 nm "Rango Ultravioleta Solar" .

El grado de degradación por exposición al medio ambiente va a depender mucho de la localización de dicha exposición, por ejemplo: a mayor altura mayor intensidad del espectro solar, otro factor puede ser la contaminación, etc.

La exposición de los polímeros a la luz U.V. produce una variedad de efectos químicos y físicos.

El cambio químico casi imperceptible que ocurre en el polímero en un principio, se va acumulando hasta producir cambios físicos visibles.

El término degradación del PVC ha sido aplicado abarcando todas las modificaciones que sufre el material, formación de ácido clorhídrico, desarrollo de color y cambio en las propiedades físicas. [18], [19], [27], [33], [34]

2.1 Aspectos Generales de la Fotodegradación.

La fotoquímica es el estudio de los cambios químicos que ocurren en las moléculas por absorción de la luz ultravioleta

ó visible. El Sol como ya hemos mencionado, es una fuente potente de radiación y consecuentemente de procesos fotoquímicos, incluyendo la degradación.

2.1.1 RADIACION ELECTROMAGNETICA.

La Radiación electromagnética se describe en términos de la longitud de onda (λ), la frecuencia (ν), el número de onda ($\bar{\nu}$), o la energía (E), de un quantum de radiación.

La relación entre estos términos es :

	unidades
$E = h \nu$	KJmol^{-1}
$\lambda = \frac{c}{\nu}$	$\text{nm} \quad (10^{-9} \text{ m})$
$\bar{\nu} = \frac{10^7}{\lambda}$	cm^{-1}

$h = \text{constante de Planck}$	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
----------------------------------	--

$c = \text{velocidad de la luz}$	$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$
----------------------------------	---------------------------------

En el espectro electromagnético (fig.1), se observa el intervalo de la región de luz ultravioleta-visible, la cual como va se dijo es la de principal interés para la fotoquímica. La longitud de onda varía de 200nm a 700nm, siendo un intervalo pequeño dentro del espectro electromagnético (figura 1).

REGION ESPECTRAL

Frecuencia, ν (seg^{-1})



figura 1

[30]

2.1.2 ABSORCION DE LA RADIACION

Las reacciones fotoquímicas ocurren cuando las moléculas absorben radiación; 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.

Para la región del U.V. solar la energía involucrada (ver sección 2.1.1) cae en el intervalo de 70 a 100 Kcal/mol. Aproximadamente la mitad de la radiación del Sol tiene energía suficiente para romper los enlaces más débiles como O-O o N-N y sólo una pequeña parte (aproximadamente el 5% del total) es lo suficientemente energética, como para romper un enlace C-C pero según el intervalo de energía que mencionamos para el ultravioleta

solar no se espera que se puedan romper enlaces fuertes como C-H, O-H, C = C y C = O. (ver tabla I)

TABLA I
ENERGIAS DE ENLACE

enlace	energía (Kcal/mol)	λ (nm)
N - N	32	894
O - O	33	867
Cl - Cl	58.2	492
C - Cl	79	362
C - C	82	349
C - O	83	345
H - C	100	286
H - Cl	103.2	277
H - H	104.2	275
H - O	111	258
C = C	146	196
C = O	177	162
C \equiv C	200	143

En la tabla II se muestra que la energía de unión de moléculas orgánicas y las longitudes de onda que toricamente

podrían ser suficientes para romper estas ligaduras. Sin embargo una gran parte de esta radiación del Sol que corresponde al visible, causa solamente ligeras disociaciones.

TABLA II
ENERGIA DE ENLACE DE ALGUNOS COMPUESTOS QUIMICOS

especies que forman el enlace	enlace	E(Kcal/mol)	λ (nm)
$\text{CH}_3\cdot + \cdot\text{H}$	$\text{CH}_3 - \text{H}$	103	277
$\text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$	$\text{H} - \text{OH}$	119	241
$\text{CH}_3\cdot + \cdot\text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	87	330
$\text{HO}\cdot + \cdot\text{OH}$	$\text{HO} - \text{OH}$	51	559
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \cdot\text{H}$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}$	98	292
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \cdot\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$	85	337
$\text{CH}_3\cdot + \cdot\text{Cl}$	$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	84	341
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \cdot\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{Cl}$	81	353
$\text{C}_4\text{H}_9\cdot + \cdot\text{Cl}$	$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{Cl}$	79	362
$\text{CH}_2 = \text{CH}\cdot + \cdot\text{CH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	92	311
$\text{CH}_2 = \text{CH}\cdot + \cdot\text{Cl}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$	84	341
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\cdot + \cdot\text{Cl}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$	60	477
$\text{CH}_3 - \text{CO}\cdot + \cdot\text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CO}$	72	397
$\text{CH}_3 - \text{O}\cdot + \cdot\text{H}$	$\text{CH}_3 - \text{OH}$	100	286
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot + \cdot\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{H}$	90	318
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\cdot + \cdot\text{CH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	72	397

Lo que ocasiona que la degradación de los polímeros no ocurra a una velocidad catastrófica por la exposición a la luz del Sol es la baja velocidad de absorción de la radiación solar por el polímero; el número de moléculas reaccionantes por fotón de luz absorbido " Φ ", (ver apéndice A), es relativamente bajo.

Así, cuando una molécula polimérica absorbe energía es activada a un estado electrónico excitado, después del cual pueden ocurrir gran variedad de reacciones, según sea el radical o radicales obtenidos, ya que estos son los promotores de las reacciones que puedan haber. Algunas de estas reacciones químicas incluyen, ciclización, rearrreglos intermoleculares y fragmentación. [18], [27]

2.1.3 PROCESOS FUNDAMENTALES DE LA FOTODEGRADACION.

La degradación del polímero por energía radiante se puede subdividir en dos tipos según su modo de acción el cual está determinado por la cantidad de energía involucrada.

a) *Fotólisis o Fotodegradación*. Corresponde a la región del ultravioleta solar con energía de 70 a 100 Kcal/mol.

b) *Radiólisis (Radiación constante)*. Para alta energía, por ejemplo, rayos X, rayos γ , o "haces de electrones" con energía de 10^5 a 10^{10} Kcal/mol según el tipo.

Fundamentalmente la diferencia entre dos tipos de energía radiante es en la forma de ataque sobre la cadena.

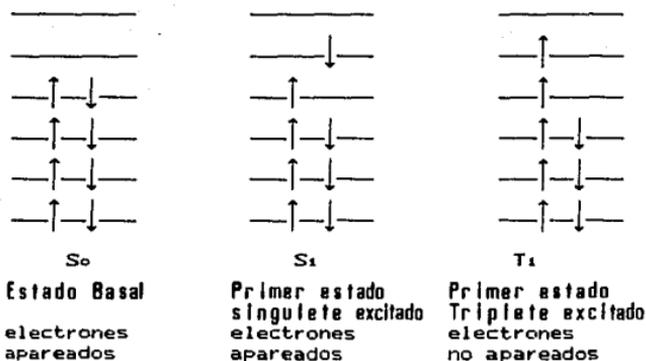
Con luz Ultravioleta la degradación de una cadena del polímero se debe a la absorción de energía en unidades discretas "fotones" por grupos funcionales específicos "cromóforos", presentes en la cadena. La radiación ultravioleta tiende a excitar sólo a un electrón dentro de un grupo funcional específico, de un estado de menor energía a uno de mayor energía.

Con alta energía radiante no son necesarios grupos cromóforos específicos para la absorción de la energía, debido a que la energía se transfiere directamente a los electrones situados en el camino de los de alta energía, que además tiende a sacar un electrón de la molécula.

Como hemos mencionado a lo largo de este capítulo la radiación que nos interesa está en el U.V. solar, zona que pertenece a la región de baja energía.

Cuando una molécula absorbe un fotón el electrón pasa a un nivel de mayor energía "estado excitado", el cual comúnmente es un singulete (espín-electrónico apareado), el cual puede sufrir a su vez un proceso llamado intersistema cruzado para dar un triplete (espín -electrónico desapareado).

La diferencia entre estados de singulete y triplete se observa en la distribución de los electrones en las orbitas de las moléculas.



Después de la formación de un estado excitado de singlete este puede producir fluorescencia, regresando al estado basal; puede experimentar conversión interna de energía para regresar al estado basal, puede descomponerse (degradarse), puede transferir su energía por colisión a otra molécula de forma que regresa al estado basal, o como ya se mencionó haber entrecruzamiento en el sistema para dar lugar al triplete, el cual puede regresar al estado basal produciéndose la fosforescencia.

La cantidad de radiación U.V. absorbida por un polímero, el rendimiento cuántico (ver apéndice A) y las reacciones químicas que ocurren durante la degradación, dependen de la estructura molecular del polímero y de las sustancias

presentes en la composición del plástico. Para el cloruro de polivinilo (PVC) a longitud de onda máxima (nm) 254, ϵ es aproximadamente 1×10^{-4} y su longitud de máxima sensibilidad es $\lambda = 320\text{nm}$. [18], [19], [27], [30], [33], [34]

2.1.4 PROMOTORES DE LA DEGRADACION.

Una gran variedad de agentes, incluso presentes en los mismos aditivos (ver apéndice A) pueden ser incorporados al polímero durante el procesamiento, dentro de los cuales tenemos residuos de peróxidos y grupos carbonilos.

Cuando estas sustancias absorben luz pueden iniciar la fotooxidación, una vez iniciado este proceso se forman nuevos compuestos como peróxidos, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos que pueden continuar la degradación al absorber luz ultravioleta.

2.2 Principales Mecanismos de La Degradación.

2.2.1 PVC. REACCIONES DE DEGRADACION.

Con la revisión que hemos realizado sobre el PVC partiendo desde el estudio de métodos de polimerización, observamos que los factores primarios responsables de la

degradación, están siempre presentes y están actuando directamente en el polímero.

La degradación del policloruro de vinilo por calor y luz en presencia de oxígeno (O₂) es muy compleja, ya que involucra procesos de degradación térmica y procesos de oxidación.

El principal efecto del oxígeno en la degradación del policloruro de vinilo es :

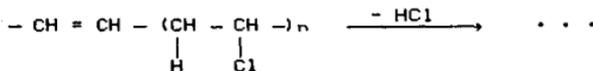
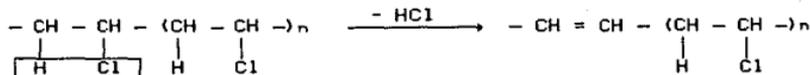
- La dehidrocloración del PVC es acelerada.
- Puede ocurrir el cizallamiento de la cadena principal.
- Formación de coloración en el material.

Las reacciones químicas para la degradación fotooxidativa del policloruro de vinilo aún no son completamente conocidas.

Los mecanismos de fotodegradación oxidativa del PVC, involucran dos procesos fundamentales, uno de dehidrocloración, el cual se efectúa por un mecanismo de radicales libres; el otro es un proceso de oxidación que da por resultado hidroperóxidos y grupos carbonilo, que se pueden degradar formando una sal cetopoliénica.

Dehidrocloración

(reacción de Ziper)



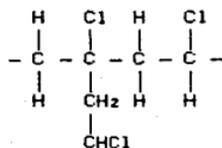
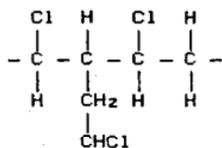
Este proceso lo podemos describir de la siguiente manera:

Tiene una iniciación relativamente lenta, rápida propagación de la dehidrocloración vía eliminación de ácido clorhídrico (HCl), ya que la primera molécula de HCl y la subsecuente formación de un doble enlace activan a los átomos de cloro (Cl) vecinos, conduciendonos a la formación de un poliéno (reacción de Ziper) y por último la terminación, con la eliminación de todas las moléculas de HCl posibles.

Como vimos al estudiar la síntesis de PVC (ver sección 1.1), los grupos finales de las cadenas no son siempre iguales, varían mucho y no los podemos predecir certeramente, así podemos tener en estos grupos terminales dobles ligaduras (ver pag.15) lo que proporciona un punto lábil para la absorción de la energía solar.

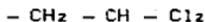
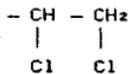
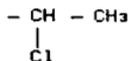
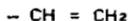
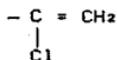
Al llevarse a cabo la degradación puede también romperse la cadena principal, esto en combinación con la dehidrocloración da como resultado una gran variedad de terminaciones e inclusive propician estructuras ramificadas, por ejemplo:

Ramificaciones .



etc.

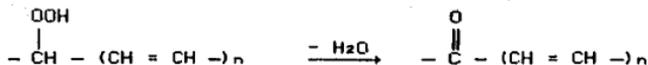
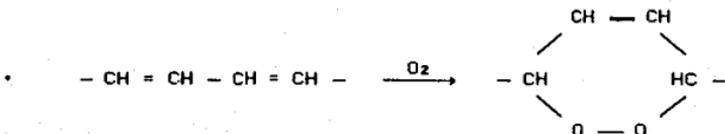
Algunos grupos terminales posibles:



etc.

Debemos mencionar que los cloruros de alquilo son estables a longitudes de onda de 220 a 230 nm, pero se descomponen en presencia de grupos carbonilo (que absorben a longitud de onda de 280 - 300 nm) y podrían actuar como centros activos.

Autoxidación.



El proceso de oxidación ocurre con el poliéno formado, esta secuencia es rápida debido a la presencia de las condiciones óptimas para que se efectúe este tipo de reacción;

en este caso se forman grupos carbonilo y grupos hidroperóxido. La oxidación de la cadena poliénica nos permite pensar en un mayor cizallamiento de la cadena.

Los efectos de la degradación fotoquímica son similares a los de la oxidación térmica.

Ambos procesos pueden producir un efecto autocatalítico, este fenómeno es por consecuencia competitivo. Es decir, las dobles ligaduras que activan los átomos de cloro adyacentes, son eliminados por oxidación, pero la fotólisis de los productos de oxidación pueden producir intermediarios que son iniciadores de la hidrocloración. [18], [19], [27], [33], [34]

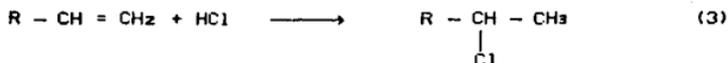
2.2.2 MECANISMOS DE REACCIONES FOTOQUIMICAS.

Como ya hemos mencionado algunas impurezas son incorporadas al polímero a lo largo de su procesamiento, podría haber presencia de peróxidos que son compuestos susceptibles de absorber la energía del Sol, produciendo radicales como en la ecuación (1) promotores de reacciones de degradación.



Una vez iniciada la degradación, en los productos de oxidación, también podemos tener peróxidos (ver pag. 52), que son susceptibles de seguir la reacción tipo (1) y por tanto se cataliza la degradación.

También se pueden encontrar dobles ligaduras en las terminaciones de la cadena polimérica (ver sección 1.1 y 2.1.4) o dobles ligaduras provenientes de los productos de degradación, las cuales en presencia de ácido clorhídrico (HCl), (que se desprende de la reacción de degradación) siguen la reacción (3), en la cual el HCl es promotor de dicha reacción y el paso de iniciación puede ser del tipo de reacción (2).

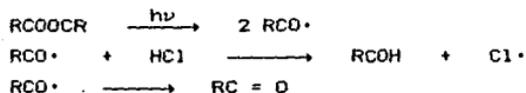


Los grupos alcohol se pueden encontrar tanto en algunos aditivos como en productos de degradación por lo que es importante tomar en cuenta como actúan estos grupos frente a la radiación solar.

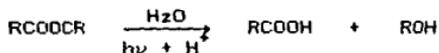


(4)

El grupo funcional ester, se encuentra en algunos aditivos, como son los plastificantes (ver sección 1.3.0).



(5)



(6)



(7)

Esto deja ver lo complejo del proceso de fotoxidación, ya que involucra una gran variedad de reacciones y además, un mismo grupo funcional puede comportarse de forma diferente en una reacción fotoquímica, por lo que es importante considerar las reacciones de los grupos principales existentes en una formulación, propiciadas por la luz del Sol (reacciones fotoquímicas). [10], [11], [14], [24], [32]

2.2.3

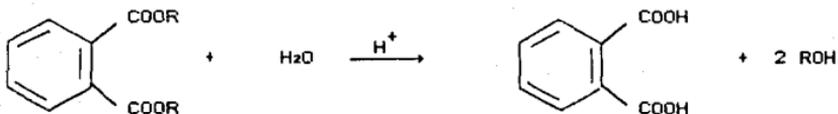
REACCIONES DE GRUPOS FUNCIONALES INVOLUCRADOS EN UNA FORMULACION DE PVC, LLEVADAS A CABO CON PRODUCTOS DE REACCIONES FOTOQUIMICAS.



(8)

Los ésteres pueden reaccionar en presencia de agua (H_2O)¹ y ácido (H^+)², obteniéndose como resultado de esta reacción química, ácido y grupos con radicales alcohol, estos últimos podrían reaccionar según las reacciones vistas en el punto anterior (ver sección 2.2.2)

En la reacción (8) R puede ser un grupo benceno.



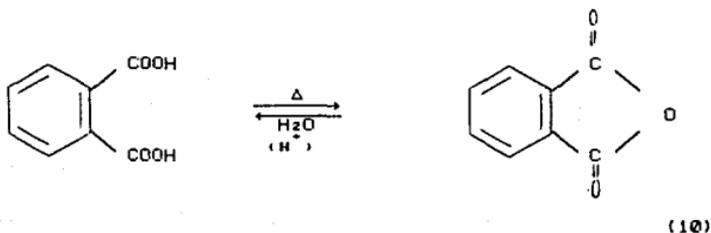
(9)

Esta reacción es muy similar a la (8), pero es más específica; los ftalatos son comunmente usados como plastificantes.

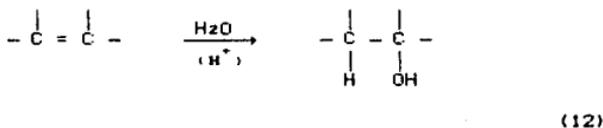
¹ El agua (H_2O) esta presente en el medio ambiente.

² El medio ácido se obtiene como producto de degradación del PVC (ver sección 2.2.2)

Si en un momento determinado llegamos a obtener el ácido ftálico este puede transformarse en un anhídrido por medio de la temperatura, la cual es causada por la misma energía solar, estas especies están en equilibrio debido a las condiciones de reacción.



Como hemos visto las dobles ligaduras provienen de la degradación del PVC o de las terminaciones en las cadenas poliméricas, las cuales pueden reaccionar en un sistema acuoso ácido para dar un alcohol, el cual podría seguir las reacciones vistas en la sección 2.2.2.



Como hemos visto las dobles ligaduras provienen de la degradación del PVC o de las terminaciones en las cadenas poliméricas, las cuales pueden reaccionar en un sistema acuoso

ácido para dar un alcohol, el cual podría seguir las reacciones vistas en la sección 2.2.2.

De la misma forma que con las reacciones fotoquímicas es necesario establecer las reacciones posibles con las especies químicas presentes tomando en cuenta las condiciones.

Estas reacciones se tratan en este capítulo de fotoquímica, ya que para que se lleven a cabo necesitan productos de reacciones fotoquímicas, ya sea para reaccionar directamente o como condiciones de reacción. [7], [9], [11], [14], [21], [24], [32]

2.3 Estabilización.

Con el apoyo de la fotoquímica, se han realizado muchos estudios encausados a la interpretación de los procesos fotodegradativos, con el objeto de prevenirlos. Con base en los conocimientos así obtenidos, se han desarrollado sistemas de estabilización.

Dentro de los procesamientos de los polímeros se debe considerar seriamente la protección contra la fotooxidación adicionando estabilizadores.

Industrialmente los proveedores mayores ofrecen una amplia gama de productos. Los productos en si mismos casi siempre se venden bajo nombres comerciales, así que en general los consumidores saben poco de lo que están comprando, esto es; una referencia muy general de la forma del producto y el contenido principal. Estos aditivos son de tres tipos generales:

- i) Protectores contra la acción de la luz U.V.
- ii) Absorbedor de luz ultravioleta.
- iii) Compuestos extintores de energía "quencher".

i) *Protectores contra la acción de la luz U.V.*

Son materiales que se interponen entre el polímero y la fuente de radiación, en forma de cubierta o superficie laminada, se usa para proteger la sustancia sensible. Este procedimiento de estabilización en ocasiones puede salir más costoso que la estabilización directa del material.

ii) *Absorbedores de luz ultravioleta*

Son materiales que se adicionan a la composición polimérica para proteger el material de los daños causados por la radiación ultravioleta.

Los absorbedores de luz U.V. tienen altos niveles de absorción de longitud de onda crítica para el PVC

actúan convirtiendo la energía electrónica en energía vibracional. Este mecanismo se ha considerado como el mejor en la fotoestabilización de los polímeros analizados.

Para que los absorbedores de luz ultravioleta alcancen un máximo de efectividad y un mínimo de color dentro de un polímero deben llenar los siguientes requerimientos:

- a) alta absorción en la región de ultravioleta de 290nm a 400nm y no absorban arriba de 400nm.
- b) habilidad de transformar la energía absorbida en energía inactiva sin formación de color.

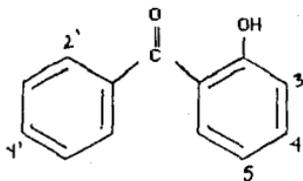
- c) estabilidad contra una destrucción de el mismo debida a la absorción de energía.
- d) compatibilidad con el sustrato.
- e) ser no volátil y presentar ausencia de migración.

Dentro de los estabilizadores de luz ultravioleta más comunes, efectivos e importantes comercialmente para el PVC, se tienen los benzotriazoles, las benzofenonas y los salicilatos.

Los absorbedores de luz UV más usados son los de tipo benzofenona y benzotriazoles.

Los absorbedores de luz U.V. son de gran valor en composiciones de PVC transparentes y translucidos.

Absorbedor de Radiación Ultravioleta tipo Benzofenona.



(I)

Los absorbedores derivados de la benzofenona comprenden varias clases dependiendo de los substituyentes presentes en la estructura principal de "2-hidroxibenzofenona".

Este tipo de compuestos poseen las propiedades fundamentales de un buen absorbedor de luz U.V., es decir: bajo

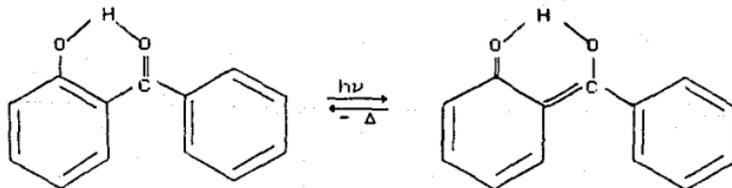
color, excelente estabilidad frente a la luz, buena compatibilidad con el polímero, fuerte absorción U.V., estabilidad térmica y alto grado de inactividad química.

Su espectro de absorción U.V. presenta una absorción excepcionalmente fuerte entre 300 y 400 nm.

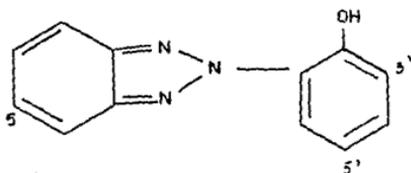
En sistemas de PVC rígido, retarda la decoloración y las fallas físicas; actúa extendiendo la vida útil de productos vinílicos rígidos.

Algunas propiedades físicas del absorbedor como volatilidad, compatibilidad con el polímero, etc., son modificadas por la posición y naturaleza de los sustituyentes en las posiciones señaladas en la estructura (I).

Por la estructura molecular principal de este tipo de compuestos se puede presentar un enlace de hidrógeno intermolecular que da lugar a un fototautomerismo rápido y eficiente.



Absorbedores de Radiación Ultravioleta tipo Benzotriazol.



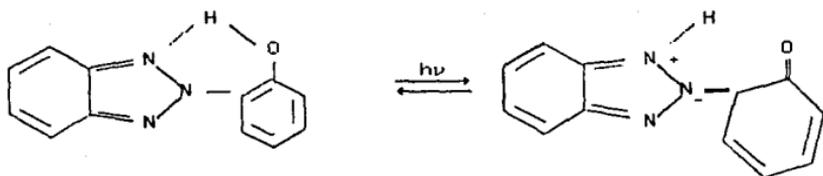
(II)

Los absorbedores de este tipo están representados por una estructura general de 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazol y las diferentes especies pertenecientes a este grupo están determinadas por los grupos sustituyentes en las posiciones señaladas.

Los absorbedores tipo benzotriazol tienen una absorción U.V. a un poco mayor que los absorbedores tipo benzofenona, además de cubrir un mayor número de longitud de onda. Estos dos factores hacen que sean mejores agentes filtrantes, además de que presentan menor color.

Este tipo de absorbedores cumple con todos los requerimientos principales para ser un excelente estabilizador de luz U.V.

En la fotoquímica de estos compuestos se encuentra también la presencia de un enlace hidrógeno intramolecular.



El intercambio del hidrógeno entre las estructuras anteriores es lo que permite la transformación de energía de excitación en energía de vibración.

Los compuestos del tipo benzotriazol y del tipo benzofenona tienen un carácter estructural semejante, cada uno de ellos representa la unión intramolecular de hidrógeno y se acepta que la presencia de esta agrupación estructural sea la causa de la desactivación de los estados electrónicamente excitados en los polímeros que estabilizan. [2], [10], [18], [22], [28]

iii) *Compuestos Extinguidores de Energía. "quencher"*

La molécula polimérica elimina el exceso de energía, que capta a través de la radiación U.V. del sol llevando a cabo reacciones que conducirán necesariamente a la degradación del polímero y en combinación con el oxígeno a reacciones de oxidación (Ver sección 2.2.1).

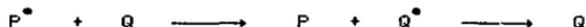
Los extintores (quenchers), tienen la capacidad de tomar la energía de la molécula excitada, antes de que se lleve a cabo la reacción química, entre el grupo activado y el sustrato y a diferencia de los absorbedores de luz U.V. no necesitan tener altos niveles de absorción en longitudes de onda críticas.

El hecho de que un compuesto elimine la energía del fotoactivador, no significa que este agente sea un compuesto protector contra la luz U.V.; se necesita que esta energía se disipe sin causar o catalizar la degradación.

La energía se puede transferir al "extinguidor" ya sea del estado singulete excitado o del estado triplete excitado. Tanto la tranferencia a partir del estado singulete o triplete pueden ocurrir a través de colisión o colisiones cercanas del donador y moléculas del extinguidor (intercambio de energía tranferida).

La transferencia de energía puede ser de dos formas:

- a) La energía transferida da como resultado una molécula extinguidora excitada no reactiva.



donde

P = polimero en estado basal

P[•] = polimero excitado

Q = quencher o extinguidor

Q[•] = quencher excitado
o extinguidor excitado.

b) Formación de un complejo en estado excitado, que experimenta un proceso fotofísico.



2.3.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACCION DE UN ESTABILIZADOR CONTRA LA FOTOXIDACION.

Los requerimientos básicos para los estabilizadores contra la radiación U.V., están sujetos a factores económicos y consideraciones relacionadas con la absorción de luz U.V., como son :

- a) habilidad de absorción de la radiación U.V. y capacidad para disipar la energía de tal manera que no produzca degradación.
- b) alta solubilidad del estabilizador en el polímero.
- c) bajo índice de pérdida de estabilizador por exudación, volatilización, lixiviación u otros procesos.
- d) ausencia de reactividad química del estabilizador con el polímero, con los aditivos presentes, o con residuos de catalizador y otros contaminantes en el polímero.
- e) bajo color inicial y poco o ningún cambio de color del polímero estabilizado, por exposición a la luz o al calor.
- f) baja toxicidad.

- g) fácil incorporación del estabilizador al polímero.
- h) menor costo posible, pero buena estabilidad del polímero.

Además de los puntos indicados arriba también se toma en cuenta el uso práctico final. Tanto el tipo de estabilizador como su concentración podrán variar considerablemente de acuerdo con el uso a que se va a destinar el polímero. [2], [6], [11], [13], [18]

2.4 Espectroscopia Infrarroja como Técnica Para La Caracterización del Material Fotodegradado.

Para el estudio del PVC fotodegradado se usan principalmente métodos electroópticos, como la Espectroscopia Infrarroja (IR), Microscopia Electrónica, Resonancia Magnética Nuclear, etc. De estos métodos uno de los más desarrollados y más utilizados es la Espectroscopia Infrarroja.

La zona espectral de IR corresponde a las frecuencias de vibración de los átomos en las moléculas y de la interacción de esta radiación con la molécula. Se puede obtener mucha información la constitución molecular.

La Espectroscopia IR es una de las técnicas más utilizadas, debido a su sencillo manejo y fácil interpretación. El espectro IR de absorción de un polímero da una serie de bandas cuya posición en el espectro (frecuencia) e intensidad, dependen de su constitución.

Frecuencia de Absorción

En el espectro IR de absorción de una sustancia se reflejan las interacciones de las radiaciones electromagnéticas de esta zona del espectro con las posibilidades de vibración de la molécula.

Los átomos de una molécula pueden considerarse como puntos materiales en posiciones de equilibrio por fuerzas elásticas y que al ser separadas de esta posición, por acciones perturbadoras, tienden a volver a él en forma de movimiento vibratorio más o menos complicado.

Las frecuencias de vibración dentro de una molécula están determinadas por la naturaleza de los átomos enlazados y por el tipo de enlaces que los une, así cada grupo de átomos enlazados (grupo funcional) produce siempre absorción en determinadas zonas estrechas. Por ejemplo, un grupo C-H alifático produce absorción entre 2860 y 2970 cm^{-1} , dependiendo del valor de la influencia de otros grupos, ya que vibra la molécula en conjunto y no el grupo sólo.

En Espectroscopía Infrarroja, la posición de las bandas se da en longitud de onda, $\lambda(\text{nm})$, o en número de onda, $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$; (ver sección 2.1.1).

El ordenamiento de las frecuencias es debido a que se ha comprobado que la presencia de ciertos grupos atómicos produce siempre absorción en determinadas zonas estrechas. Así un grupo C-H alifático produce absorción entre 2860 y 2970 cm^{-1} ,

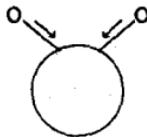
dependiendo del valor de la influencia de otros grupos, ya que vibra la molécula en conjunto y no el grupo sólo.

No todas las vibraciones posibles son activas, sólo absorben aquellas en las que el momento dipolo de la molécula es modificado, en dirección o en intensidad.

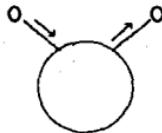
En general cada grupo atómico presenta varias zonas de absorción, pues puede vibrar de varias formas; se distinguen los siguientes tipos principales de vibraciones.

1) *Vibraciones de Estiramiento o Longitudinales.*

En este tipo de vibración los enlaces se alargan y se acortan según se modifiquen los ángulos de enlace. Estas vibraciones pueden ser:



SIMETRICA

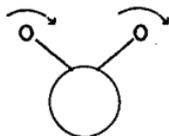
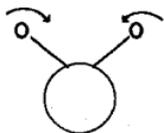


ASIMETRICA

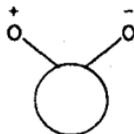
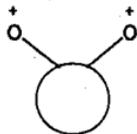
2) Vibraciones de Deformación.

Los átomos vibran perpendicularmente al enlace. En este tipo de vibraciones se modifican los ángulos de enlace y pueden ser de dos tipos:

a) En el Plano



b) Fuera del Plano.



("+" y "-" significan movimiento hacia arriba o abajo del plano del papel respectivamente).

Intensidad de Absorción

Además de las frecuencias características de absorción, un espectro de IR informa sobre la intensidad de las absorciones.

La intensidad de la absorbancia de una banda depende de la variación del momento dipolar del grupo responsable de la absorción y del número de grupos del mismo tipo presentes en la molécula.

Los intervalos encontrados para las frecuencias de diferentes grupos¹ han sido asignados después del análisis de muchos compuestos que contienen dichos grupos. Sin embargo el rango no está bien definido, la frecuencia o longitud de onda precisa en la cual absorbe un grupo específico depende de su colocación en la molécula y de su estado físico.

Las técnicas por Espectrofotometría Infrarroja nos permiten la identificación de ciertas resinas, plastificantes, estabilizadores y fibras en compuestos de PVC. En muchos casos algunos componentes medirse individualmente de manera cuantitativa. Procesos complementarios tales como la cromatografía y otros son necesarios para separar específicamente los componentes y así ampliar la aplicación de este método.

Otros métodos instrumentales, tales como Emisión, Óptica o Rayos X puedan darnos información complementaria o en

Las frecuencias se encuentran reportadas en tablas de frecuencias para grupos funcionales químicos.

algunos casos mediciones más fáciles de los componentes. Así mismo por técnicas espectroscópicas se pueden identificar muchos componentes.

Debemos tomar en cuenta que una sólo técnica no es suficiente para realizar un estudio de caracterización de PVC pero para poder obtener datos más confiables y generales que nos sirvan para proponer mecanismos de reacciones de degradación y poder verificar, esto con otras técnicas, debemos conocer exhaustivamente un método, saber que información nos proporciona y que otra información nos puede dar.

En este trabajo se utiliza el método espectroscópico que además de ser uno de los más simples y sencillos de manejar proporciona información de gran utilidad.

CAPITULO

3.

PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo consta de los siguientes pasos:

- I. Determinar la formulación a utilizar.
- II. Procesamiento.
 - a) mezclado
 - b) extrusión
 - c) obtención de probetas
- III. Envejecimiento Acelerado.
- IV. Caracterización.

El equipo utilizado en cada caso es:

Para el mezclado	:	Mezcladora RHEOMIX, modelo 400, tipo ELEC.
Para la extrusión	:	Un equipo HAAKE RHEOCORD TORQUE REOMETER, modelo EU-3v.
Para el corte de probetas:		Un suage que cumple con la norma ASTM D 638 M-81.
Envejecimiento Acelerado	:	Equipo ACCELERATED WEATHERING TESTER modelo QUV con lámpara fluorescente tipo UV-13, No. QPS-40 con picos de emisión en 313/280 nm.

Para la caracterización:

- i) Para la obtención de muestras a someter a espectroscopia IR:

Dado para pastillas de KBr
(ver fig.)

- ii) Espectroscopia IR :

Espectrofotómetro FTIR
Perkin Elmer 1620.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

I. Determinación de la Formulación a utilizar.

Para este trabajo se escogieron dos formulaciones una con absorbedor de luz U.V. y otra sin absorbedor. La siguiente tabla (figura 5) muestra las concentraciones usadas en partes por cien de resina (pcr).

TABLA III

Componentes	A (pcr) con absorbedor	B (pcr) sin absorbedor
Resina de PVC	100.0	100.0
Plastificante DOP	40.0	40.0
Plastificante Secundario DRAPEX	6.0	6.0
Lubricante ACIDO ESTEARICO	2.0	2.0
Estabilizador térmico Ca/Zn	1.5	1.5
Absorbedor de Luz BENZOTRIAZOL	0.3	-----

II. Procesamiento.

a) MEZCLADO.

- i) Hacer un calentamiento previo de la mezcladora hasta 50°C nuevamente.
- ii) Adicionar la resina de PVC y permitir que la temperatura se eleve a 50°C nuevamente.
- iii) Agregar los componentes sólidos (lubricante, estabilizador térmico y absorbedor U.V.).
- iv) Dejar que la temperatura ascienda a 90°C y adicionar los plastificantes, aumentar la velocidad a 36rpm.
- v) Permitir que la temperatura llegue a 100°C y continuar mezclando 30 minutos mas a esta temperatura.
- vi) Suspender el calentamiento y continuar mezclando hasta enfriar a 40°C .

Se debe evitar que la resina se quede adherida a las paredes de la mezcladora para evitar en lo posible la degradación. La mezcla se deja reposar dos días antes de utilizarla.

b) EXTRUSION.

Después de que ha pasado el tiempo de reposo de la mezcla se procede a extruir en el equipo (ver inicio del capítulo).

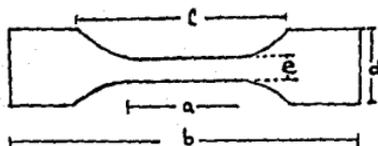
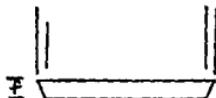
velocidad	=	64 rpm
T entrada	=	170°C
T mezclado	=	175°C
T fusión	=	180°C
T boquilla	=	190°C

La película extruida mide 8cm de ancho y tiene un espesor de 0.2 mm.

c) OBTENCION DE PROBETAS.

Se cortan seis probetas para cada formulación y para cada uno de los periodos de exposición a la luz U.V. que se utilizarán.

Para el corte de probetas se utiliza un suage con las siguientes características.



- a. 10 ± 0.5 mm b. no máxima de 60 mm c. 25 ± 5 mm
d. 10 ± 0.5 m e. 2.5 ± 0.5 mm f. 0.13 mm máximo.

III. Envejecimiento Acelerado.

Se etiqueta cada probeta para identificar a que formulación corresponde y a que período de exposición de radiación U.V. se someterá a esa probeta.

Las probetas se someten a irradiación desde cero horas, hasta 1000 horas y se toman muestras en períodos de 100 horas.

IV. Caracterización.

El procedimiento seguido para la caracterización es:

i) Preparación de muestras para espectros IR con las probetas a diferentes períodos de tiempo y con los aditivos. Se realizaron muestras diferentes según las características del material:

- a) *Líquido*; se utilizó la muestra sin ningún cambio pasando directamente el rayo de luz IR a través del líquido colocado en vidrios de KBr.
- b) *Probetas*; se hace una película más delgada utilizando un disolvente que escogimos después de realizar varias pruebas de solubilidad, elegimos la ciclohexanona por que el material presenta solubilidad adecuada y a la evaporación una precipitación más homogénea.

Se disuelve perfectamente la probeta y se deja reposar esta solución en un recipiente extendido, a temperatura ambiente (para evitar una

degradación extra), evaporándose el disolvente y obteniéndose una película así una película adecuada para la técnica de espectroscopia IR (delgada y transparente).

c) *Pelvo (ii)*; la técnica es muy similar a la descrita en el punto b solo que se observó un mejor resultado utilizando THF en lugar de la ciclohexanona.

d) *Pelvo (iii)*; se utilizó la técnica de pastillas de Bromuro de Potasio (KBr).

La alta calidad de las pastillas de KBr permite que éstas puedan formarse con 50 a 100 mg de polvo. La mínima cantidad requerida para formar una buena pastilla es 25 mg.

La muestra sólida se muele perfectamente (de 0.5 a 1.0 mg), en un mortero de ágata con pistilo, adicionar el KBr en polvo y se mezcla perfectamente para obtener una mezcla homogénea y uniforme. La pastilla puede ser removida del dado presionando hacia afuera con un instrumento puntiagudo o por disolución en agua.

ii) Obtención de espectros de IR con las muestras preparadas en el punto anterior (i).

iii) Interpretación de los espectros de IR.

La interpretación se divide en varias etapas:

I. Realización e interpretación de espectros de IR de la resina virgen y de cada uno de los aditivos que intervienen en la formulación estudiada; para conocer sus bandas características.

II. Realización e interpretación de espectros de las formulaciones escogidas para este trabajo, A y B (cuya composición se menciona anteriormente), para conocer sus bandas características.

III. Se envejece la resina virgen hasta 500 horas. Se realiza e interpreta el espectro (figura 16) (Nota: se registraron sólo las variaciones con respecto a la del espectro sin irradiar).

IV. Los aditivos se someten a irradiación utilizando el período más largo (1000 hrs.) de exposición a la radiación ultravioleta.

V. Envejecimiento de la formulación B (sin absorbedor de luz UV) hasta 1000 horas en periodos de tiempo de 100 en 100 horas. Se mostrarán sólo los espectros donde se ven cambios evidentes.

VI. Envejecimiento de la formulación A (con absorbedor de luz UV) hasta 1000 horas en periodos de tiempo de 100 en 100 horas.

iv) Resultados de cada espectro.

v) Conclusiones de los resultados de cada análisis.

CAPITULO

4.

DISCUSION Y RESULTADOS

En la bibliografía no se encuentran estudios que contemplen la degradación de los aditivos como participantes en la degradación total del material, por los principales objetivos de este trabajo es la determinación de los posibles cambios en la estructura química que sufre la resina de PVC y sus aditivos, al ser expuestos a radiación U.V. .

Las diferentes formulaciones de cloruro de polivinilo sufren al paso del tiempo fotodegradaciones que modifican sus características físicas (ver sección 2.1 y 2.1.3), para controlar éstas, se usan dentro de las formulaciones filtros de luz ultravioleta que absorben la radiación e impiden que ésta afecte al polímero. (ver sección 2.3 ii).

Los cambios físicos que sufre la probeta de PVC se denotan en la pérdida de elasticidad, falta de resistencia a la tensión, fragilidad y cambio de color.

Debemos enfatizar que estos cambios se presentan en las resinas con y sin estabilizador al U.V., sólo que la presencia de estabilizador retarda en gran medida los cambios.

En las formulaciones, además de la resina se tienen compuestos que sirven como plastificantes, lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la radiación, etc. y éstos también pueden sufrir alteraciones por su exposición al medio ambiente, por lo cual pueden intervenir en la degradación del material polimérico.

4.1 Formulación.

La fórmula de PVC plastificado que se eligió para este trabajo, es el resultado de estudios previos de estabilidad, térmica y contra la luz U.V. realizados en el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM dentro de los programas "películas atóxicas de PVC" y "Degradación de termoplásticos".

Se utilizan dichas formulaciones ya que como se ha mencionado se quieren determinar la influencia de cada aditivo en una fórmula, por lo cual se inicia el estudio con una formulación óptima, es decir con los aditivos necesarios para un buen funcionamiento y una buena estabilización, térmica y contra las radiaciones U.V. del Sol.

4.2 Procesamiento.

El procesamiento del material depende de varios factores: uso del producto terminado, aditivos, equipo con el que se cuenta, etc.

En realidad no se puede decir que siempre se sigue una técnica establecida; las condiciones se determinan para cada caso específico, en función del compuesto disponible y del producto que se desea obtener.

4.2.1 MEZCLADO.

Se ha mencionado la importancia del mezclado para la obtención de un buen producto terminado (ver sección 1.4), así que se deben tomar precauciones para que este sea uniforme. El procedimiento de mezclado es el resultado de estudios previos en los cuales se realizaron pruebas bajo diferentes condiciones. Se usó una mezcladora RHEOMIX, modelo 400, tipo ELEC.

4.2.2 EXTRUSION.

Las condiciones se seleccionaron del estudio previo de estabilización de la fórmula tipo.

3.2.3 PROBETAS.

A las muestras que se cortan (utilizando un suage) de la película se les denomina probetas.

3.3 Envejecimiento Acelerado.

Este proceso se utiliza para simular el daño causado por la radiación U.V. del Sol y por la humedad del medio ambiente. El equipo de intemperismo acelerado tiene la siguiente correlación: 400 horas de exposición a 50°C equivale a un año de exposición al sol en una región ecuatorial.

Las pruebas en el interior bajo iluminación artificial se pueden acelerar, pero los medios usados para la aceleración pueden cambiar las rutas y la intensidad de la degradación. Si la aceleración involucra un aumento de temperatura, la oxidación térmica puede adquirir mayor importancia que a temperatura normal.

bajo iluminación del Sol, ya que en este caso el proceso no es continuo, se ve interrumpido por la obscuridad (noche), por lo que la secuencia de reacciones se puede ver afectada por el cambio en las condiciones, éstas en los procesos de intemperismo acelerado deben ser cuidadosamente elegidos y los resultados de estas pruebas deben, por tanto, usarse con cuidado en la predicción de la vida útil de un producto expuesto a la intemperie. Normalmente es posible diseñar una prueba que dé resultados que se correlacionen razonablemente bien con la vida útil de un polímero particular usado en el exterior para una aplicación determinada, sin embargo, la misma prueba puede variar completamente cuando se predice la resistencia a la intemperie de otro polímero u otro uso.

Si otros aditivos como pigmentos, plastificantes colorantes, lubricantes, etc., se van a utilizar en el producto terminado estos aditivos se deben incluir en la formulación de prueba, debido a que algunos pueden ejercer un marcado efecto sobre la estabilidad del compuesto.

3.4 Caracterización.

Mencionamos al principio de este capítulo que nuestro objetivo es detectar qué ocurre cuando se presentan cambios en la película, para determinar como y porque se lleva a cabo la degradación.

Para formar la pastilla se utiliza un dado como el que se muestra en la figura 2 y figura 3.

DADO PARA PREPARAR PASTILLAS DE KBr

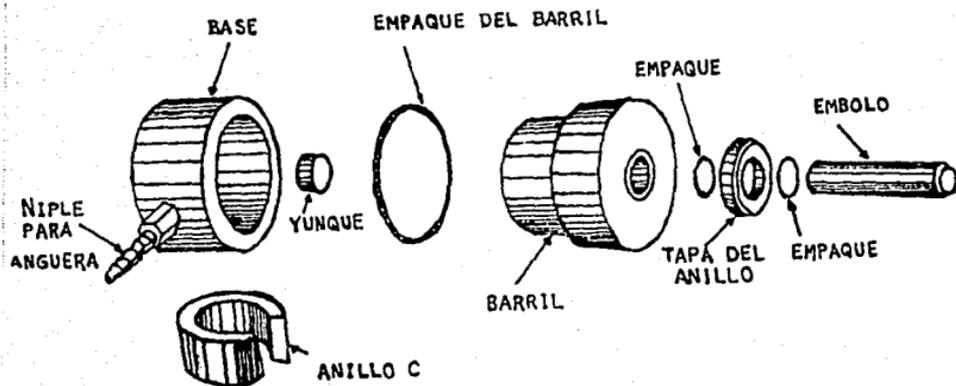


figura 2.

CORTE LONGITUDINAL PARA EL DADO.

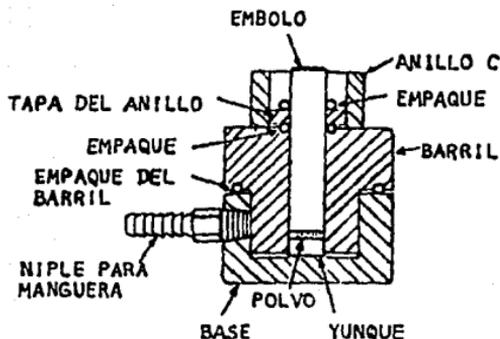


FIGURA 3.

En este trabajo nos basamos en un método de espectroscopia infrarroja (ver sección 2.4) para determinar los cambios en el material mediante la comparación de bandas de diferentes espectros y así poder justificar éstas con reacciones químicas.

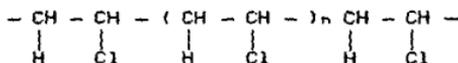
CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA IR.

La caracterización se divide en varias etapas:

- I. Realización e interpretación de espectros de IR de la resina virgen y de cada uno de los aditivos que intervienen en la formulación estudiada; para conocer sus bandas características.

a) *Resina virgen*

(figura 4)



Interpretación

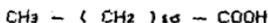
$\bar{\nu}$ (cm⁻¹)

3000 - 2950	→	C - H saturado
1450	→	CH ₃ - y - CH ₂ -
620	→	C - Cl

b) *Acido Escárico*

(figura 5)

lubricante



Interpretación.

$\bar{\nu}$ (cm⁻¹)

3500 - 2500	→	banda ancha de alargamiento O - H
2950, 2920, 2850	→	alargamiento C - H superpuestas a alargamiento O - H.
1724	→	banda normal de alargamiento C = O grupo carboxilo.
1460	→	metilos y metilenos (CH ₃ - , - CH ₂ -).
1420	→	C - O - H alargamiento en el plano.

ESPECTRO IR DE LA RESINA DE PVC VIRGEN (0 hrs.)

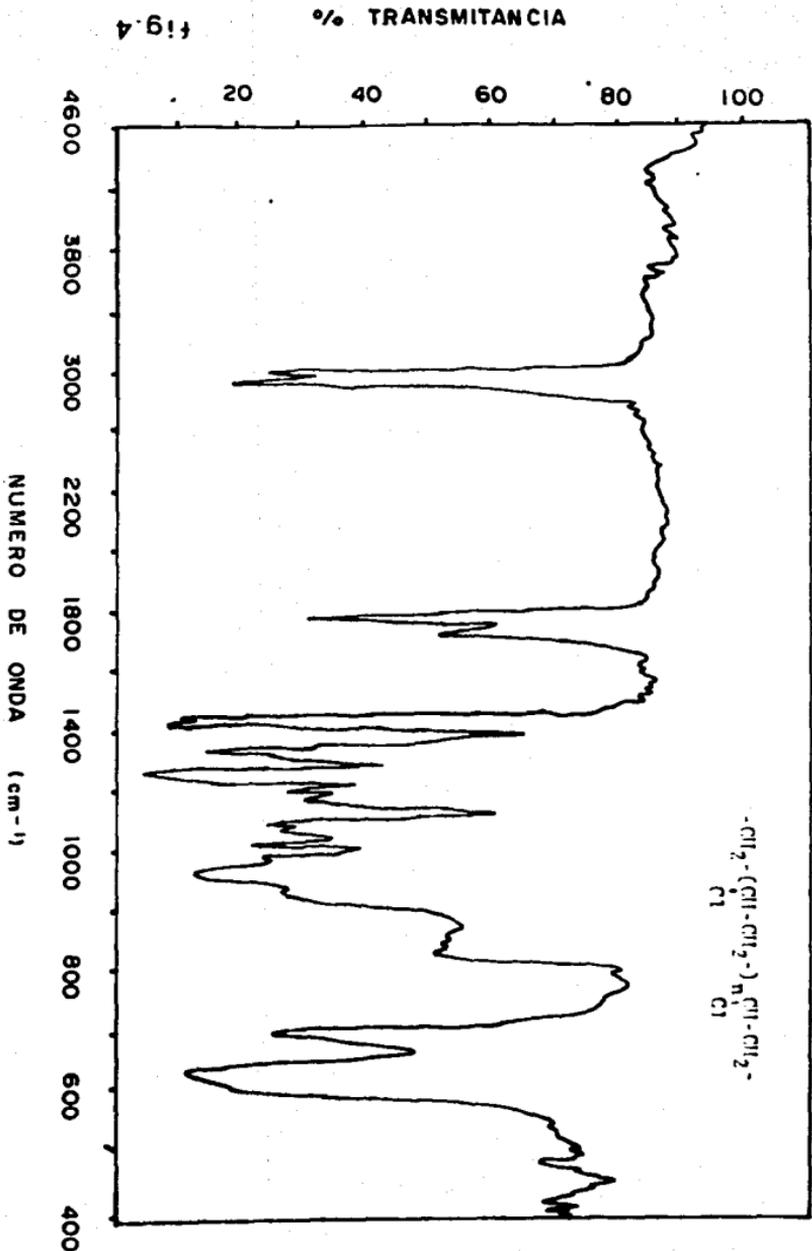
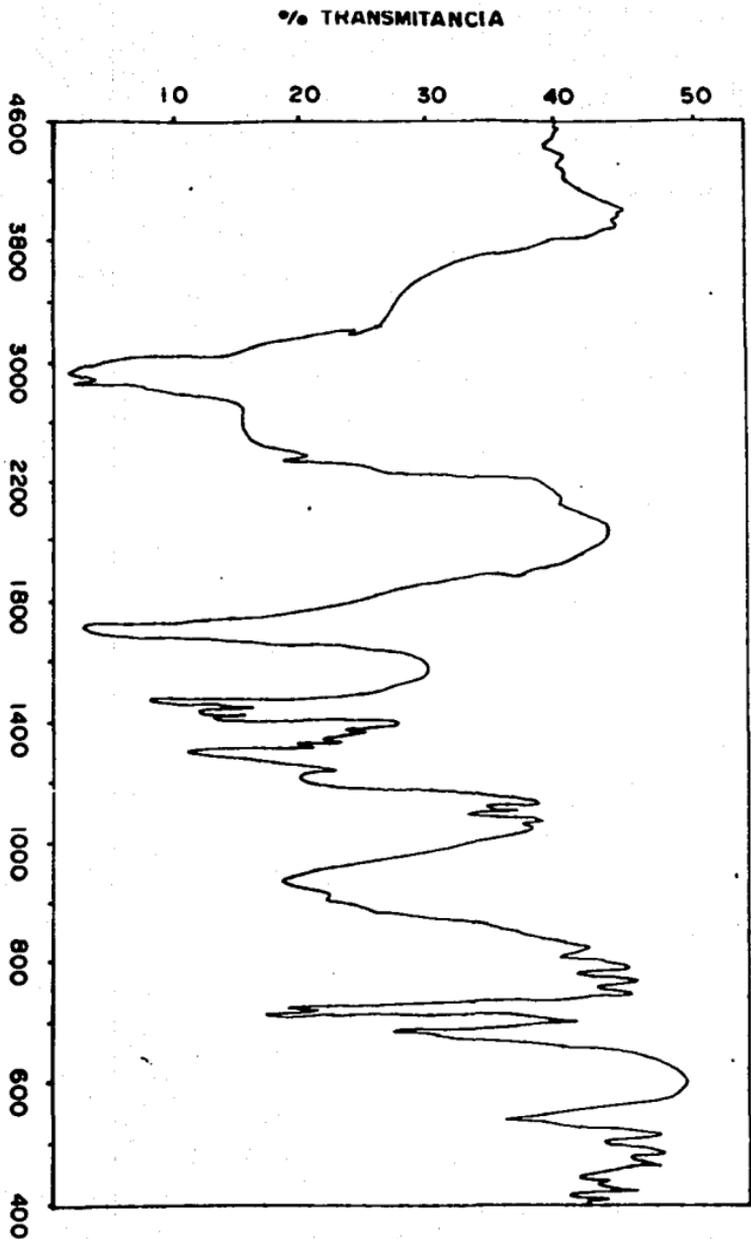


fig. 4

ESPECTRO IR DEL ACIDO ESTERICO (0 hrs.)



NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

fig. 5

1299	→	alargamiento C - O del C - O - H.
937	→	flexión O - H fuera del plano, de intensidad media, ancha.
723	→	cadena larga, más de cuatro (- CH ₂ -).

c) *Absorbedor de Luz Ultravioleta* . (figura 6)

[2-(2'-dihidroxifenil)benzotriazol]

Interpretación

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
3098 - 3062	→	alargamiento C - H de aromático.
3000 - 2966	→	alargamiento C - H.
2000 - 1600	→	sobretonos del anillo aromático.
1600 - 1449	→	alargamiento C = C, C = N del anillo
1210	→	vibración de alargamiento C - O (del Ar - OH).
748 - 700	→	flexión fuera del plano C - H.

d) *Estabilizador Térmico Ca/Zn* (figura 7)

No presenta un espectro de IR fácil de interpretar ya que por ser un producto comercial se desconoce su composición exacta, por lo que sólo se interpretaron las bandas más confiables.

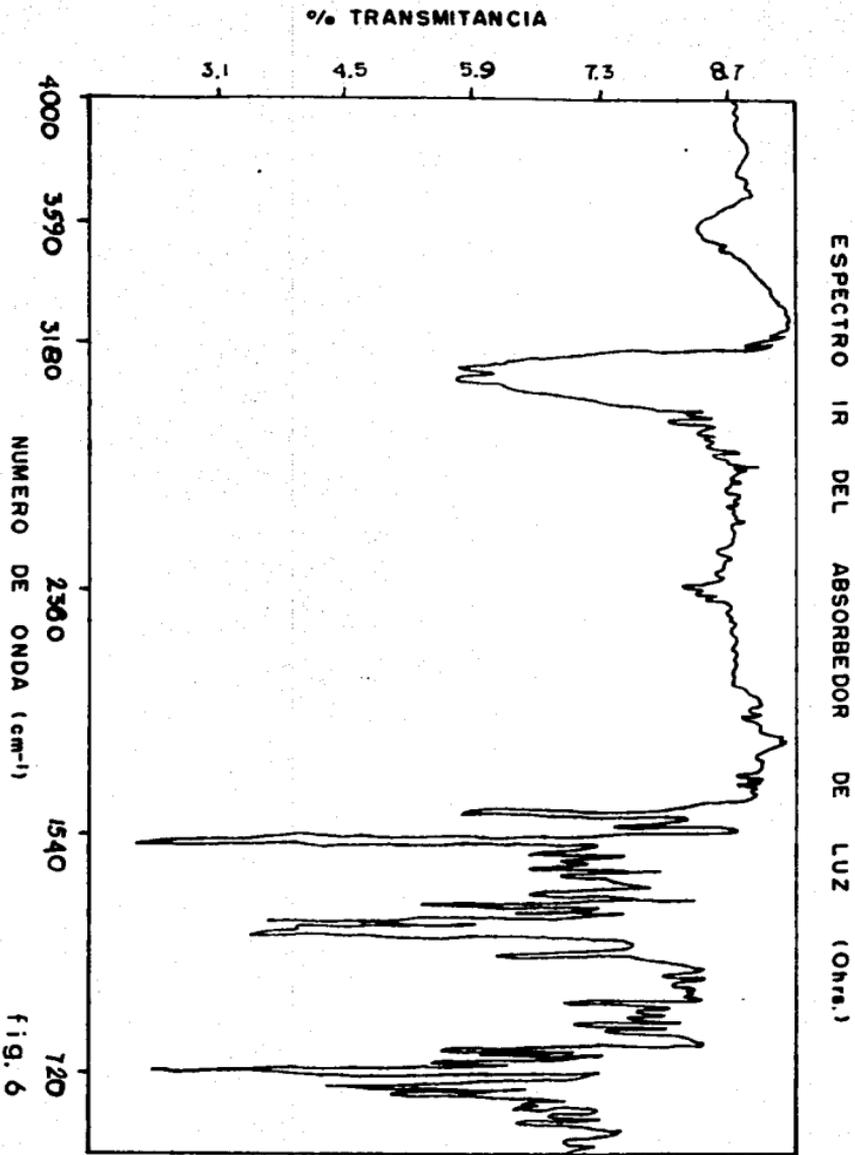


fig. 6

Interpretación

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
3000 - 2800	→	C - H saturado.
1600 y 1550	→	posible COO ⁻ .
1480	→	C - H saturado.
720	→	posiblemente más de cuatro - CH ₂ - .

e) *Plastificante Secundario* .

(figura 8)

Aceite epoxidado de soya

D R A P E X

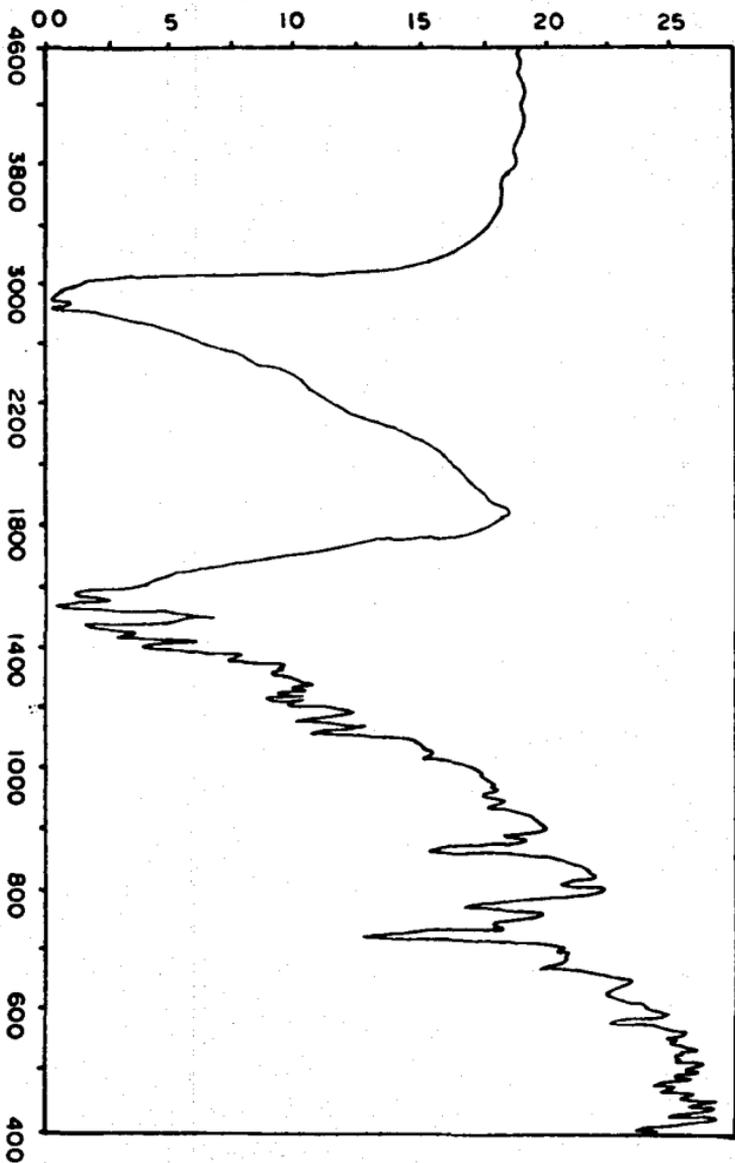
plastificante secundario y estabilizador térmico

Interpretación

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
3400	→	O - H
2950 - 2850	→	C - H saturado.
1730	→	grupo carbonilo de - COOR.
1450	→	metilos y metilenos de las cadenas largas.
1380	→	metilos.
1300 - 1100	→	bandas de C - O intensas del grupo - COOR.
700	→	posiblemente más de cuatro - CH ₂ - .

% TRANSMITANCIA

ESPECTRO IR DEL ESTABILIZADOR TERMICO (0 hrs.)



NUMERO DE ONDA (cm⁻¹) fig. 7

ESPECTRO IR DEL DRAPEX (Ohrs.)

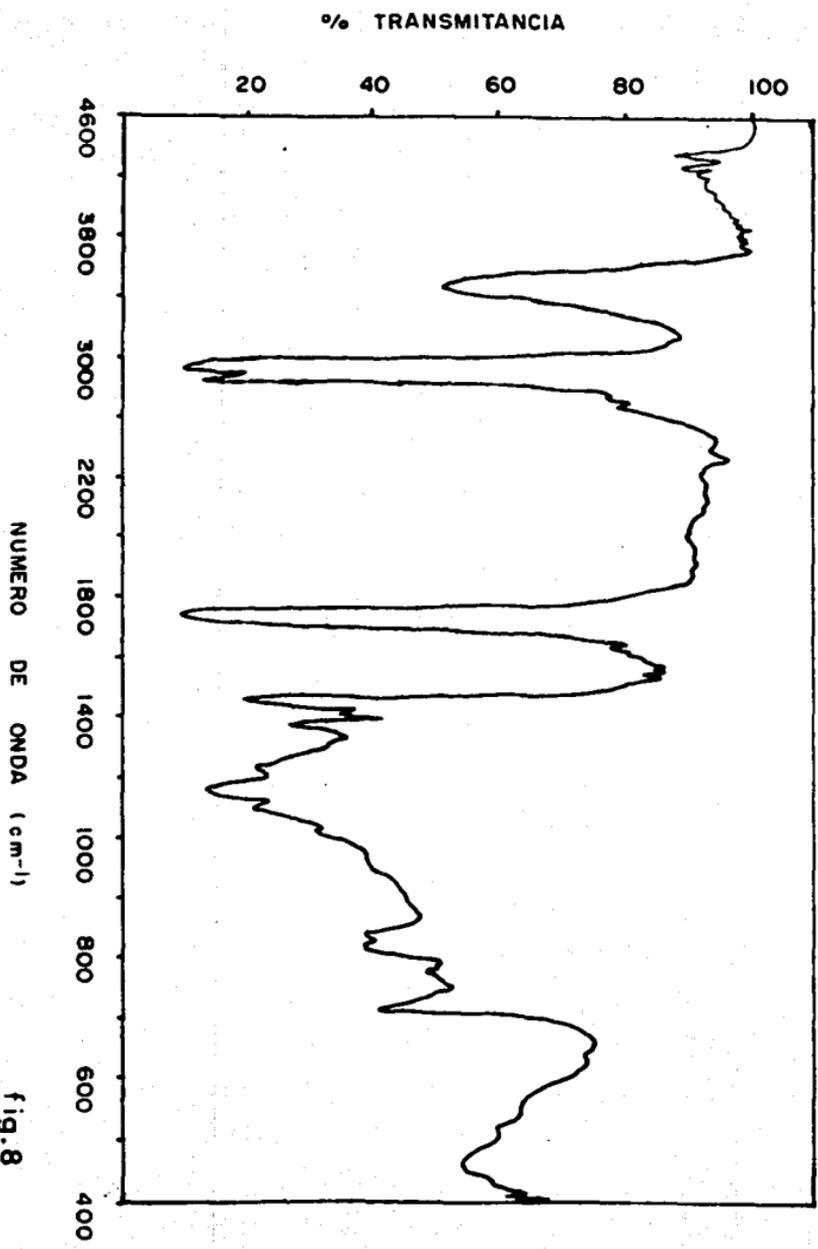


fig. 8

f) *Plastificante*

(figura 9)

D O P

Ftalato de Dioctilo

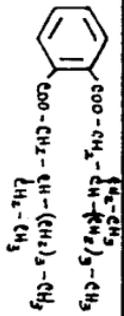
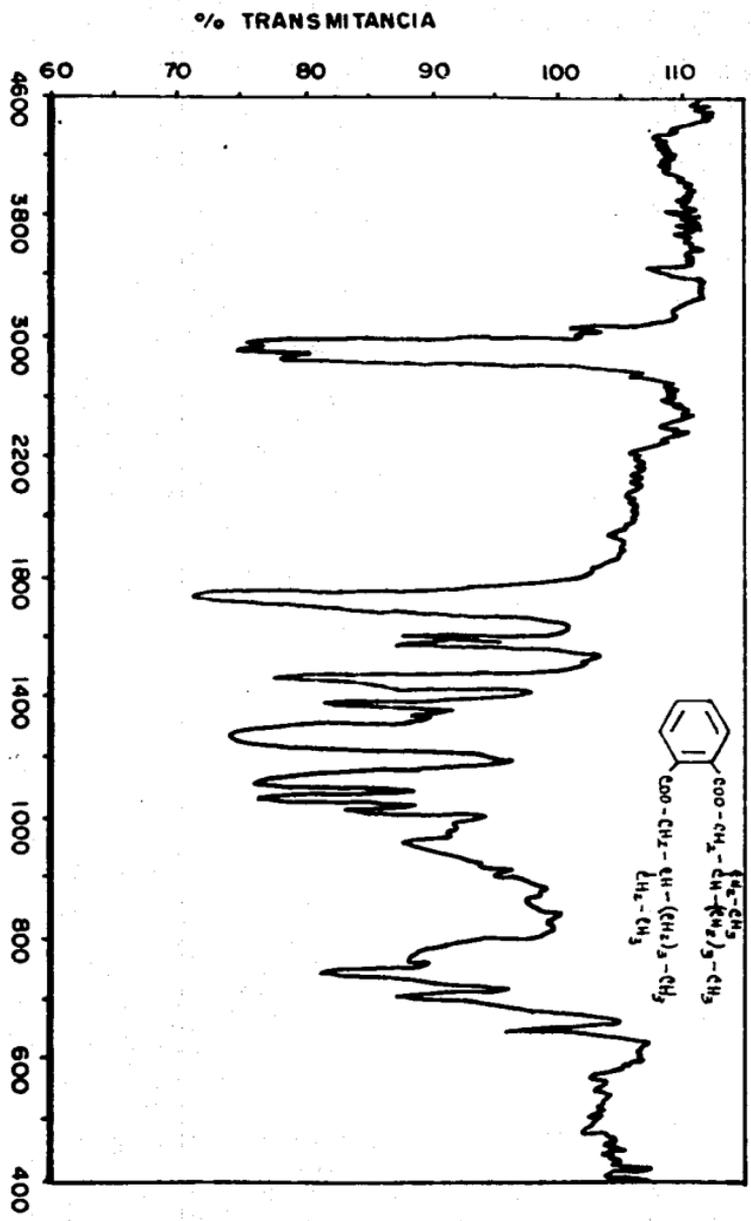
Interpretación

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
3030	→	C - H insaturado, alargamiento C - H del anillo aromático.
3000 - 2900	→	C - H saturado correspondiente a las cadenas sustituyentes del anillo.
1735	→	grupo carbonilo del éster (-COO - R), alargamiento C = O .
1600 - 1580	→	dosbandas bien definidas correspondientes a C = C en el anillo aromático.
1452	→	metilos y metilenos de las cadenas sustituyentes del anillo.
1380	→	metilos.
1275, 1050	→	- CO del grupo - COO - R
735	→	banda correspondiente a la sustitución orto del anillo aromático.

CONCLUSIONES DE LA PARTE EXPERIMENTAL I

Hay algunos grupos funcionales iguales para varios
componentes de las formulaciones:

ESPECTRO IR DEL DOP (Ohrs)



NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

Fig. 9

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
3500 - 2500	→	banda ancha del grupo -OH (Ac. esteárico, DRAPEX, absorbedor).
3098 - 3050	→	banda pequeña correspondiente al grupo C - H del anillo aromático (absorbedor, DOP).
3000 - 2850	→	alargamiento de C - H saturado. (Resina ac. esteárico, absorbedor, estabilizador térmico, DRAPEX, DOP).
1735 - 1720	→	señal intensa correspondiente del grupo carbonilo (ac. esteárico, DRAPEX, DOP).
1480 - 1450	→	metilos y metilenos. (Resina, ac. esteárico, estabilizador térmico, DRAPEX, DOP).
1380	→	metilos (DRAPEX, DOP).
1300 - 1100	→	alargamiento C - O del - COR (ac. esteárico, absorbedor, DRAPEX, DOP).
725 - 720	→	más de cuatro - CH ₂ - (ac. esteárico, absorbedor de luz térmico, DRAPEX, DOP).

II. Realización e interpretación de espectros de las formulaciones escogidas para este trabajo, A y B (cuya composición se menciona anteriormente), para conocer sus bandas características.

- a) *Formulación B* (figura 10)
sin absorbedor de luz Ultravioleta.

Interpretación

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
3520	→	banda de - OH por humedad y del -COOH.
2942, 2920, 2860	→	C - H saturado de la resina, cadenas de sustitución del DOP cadenas del Ac. estearico, cadenas del DRAPEX.
1729	→	grupo carbonilo, del acido estearico, DRAPEX, DOP.
1583, 1540	→	C = C aromático del DOP.
1453	→	metilo y metilenos de la resina y de los demás aditivos que presentan cadenas de carbono.
1382	→	metilos correspondientes a los pertenecientes a las cadenas de C de los aditivos.
1278, 1076	→	C - O de grupo carbonilo.
957	→	- OH vibración fuera del plano de humedad. grupos - COOH, - COH.
624	→	banda correspondiente a C - Cl de la resina de PVC.

b) *Formulación A*

(figura 11)

con absorbedor de luz Ultravioleta

En este espectro no se ve ningún cambio aparente con respecto al anterior, por lo que la interpretación es la misma.

ESPECTRO IR DE LA FORMULACION B (Oms.)

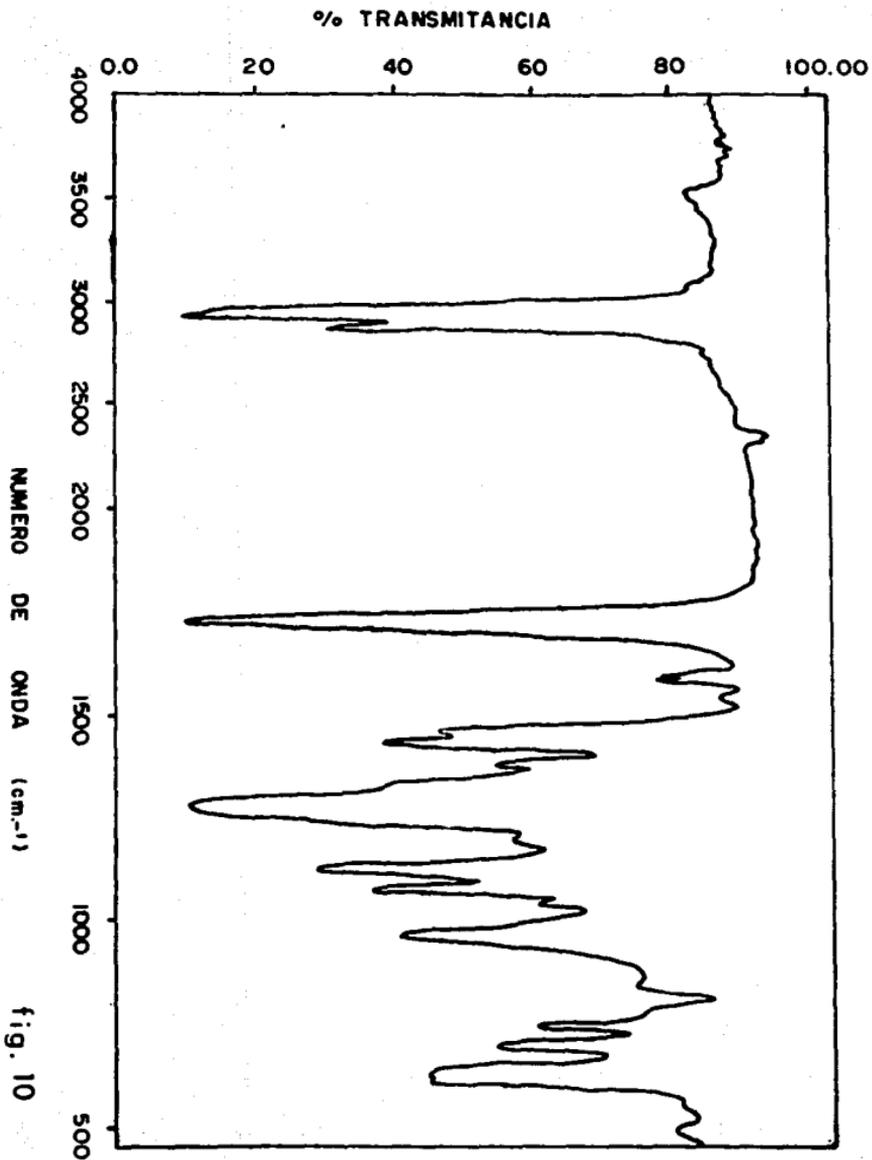


fig. 10

ESPECTRO IR DE LA FORMULACION A (Ohrs.)

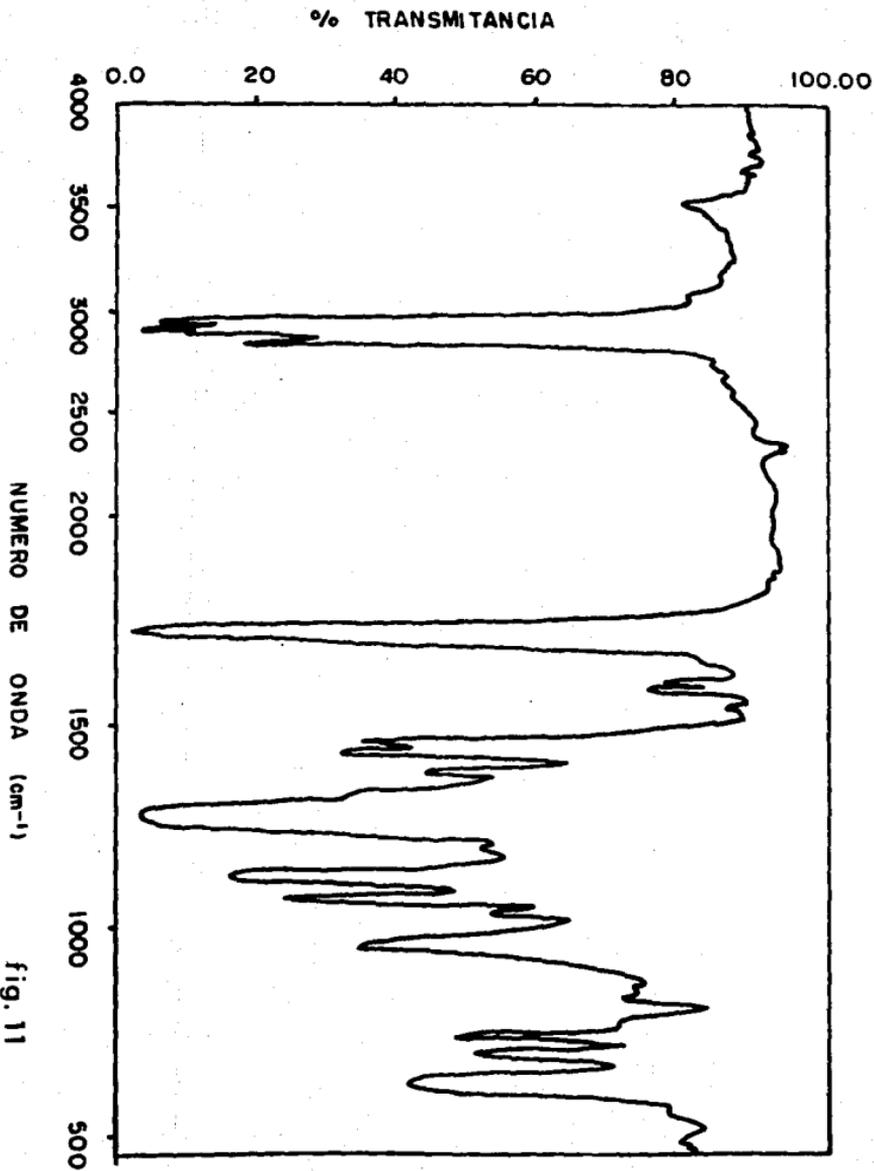


fig. 11

CONCLUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL II.

No existe variación en las señales dadas por la formulación A (con absorbedor de luz UV) y la formulación B (sin absorbedor de luz). Esto se debe a que éste estabilizador contra la luz se encuentra en una concentración mínima (0.3 pcr), así que su presencia no altera las señales en los espectros.

III. Se envejece la resina virgen hasta 500 horas. Se realiza e interpreta el espectro (figura 12) (Nota: se registraron sólo las variaciones con respecto a la del espectro sin irradiar).

Interpretación

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	
3284	→ se puede deber a humedad y podría haber grupos $\begin{array}{c} \\ -CH - CH_2 - OH \end{array}$
1720	→ banda correspondiente a grupo carbonilo, banda poco intensa podría deberse al grupo $-CO - (CH = CH)_n-$
689, 620	→ dos bandas bien definidas de $-C \quad Cl$.

CONCLUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL III.

Con este espectro obtenemos los cambios debidos al envejecimiento de la resina y podremos así localizarlos en los espectros de las formulaciones.

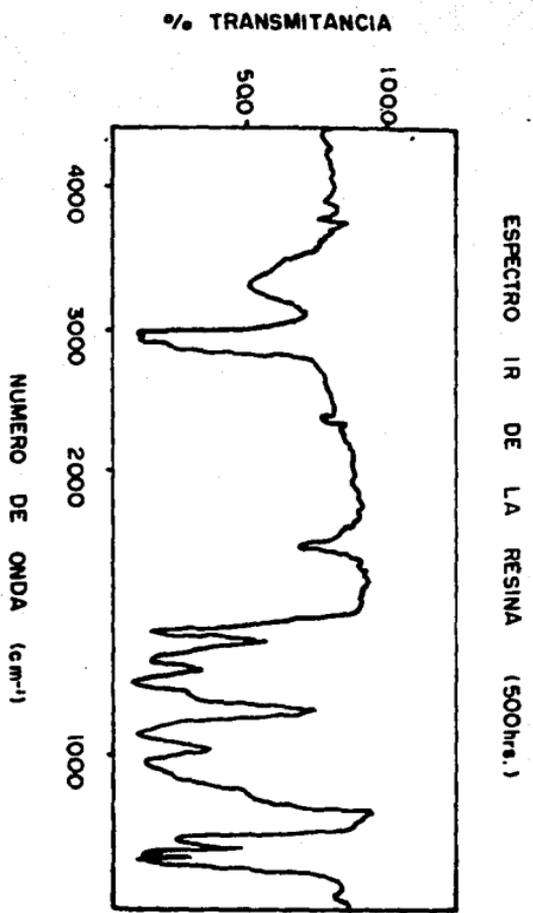
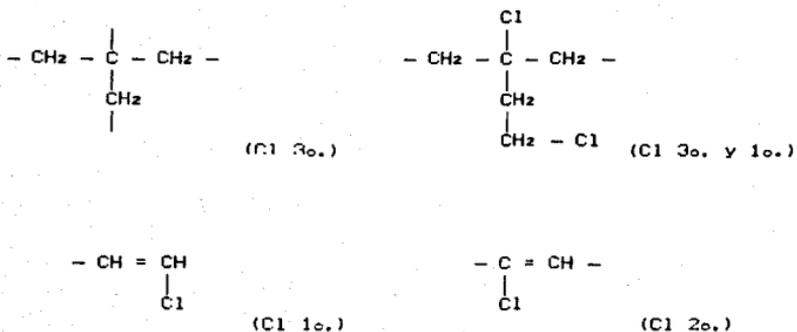


fig. 12

La aparición de grupos - OH y C = O en la resina se explican con las reacciones de degradación vistas en la introducción. Las dos bandas de - C - Cl formadas donde sólo se encontraba en 624 cm^{-1} en el espectro de cero horas de exposición podría explicarse con la reacción (11) de la sección 2.2.3, además como vimos pueden haber ramificaciones en la cadena por ejemplo.



etc.

(ver sección 2.2.1)

Se presentan cloros primarios, secundarios, terciarios, combinados con dobles ligaduras, etc. No se encontraron tablas en las que se especifique un $\bar{\nu}$ exacto para cada caso, pero se encontraron espectros de sustancias con estructuras similares (Espectros IR, Aldrich pag. 40 espectro D; 50-E; 54-B; 43-E; 44-D, etc.) en los cuales se observa lo siguiente:

cuando hay Cl 2o. la señal es ancha en 620 cm^{-1} .
cuando hay Cl 1o. la señal se desplaza a mayor $\bar{\nu}$.
cuando hay Cl 3o. la señal se desplaza a menor $\bar{\nu}$.
cuando hay Cl 1o., 2o. y 3o. mezclados aparecen
dos o tres señales en diferentes posiciones
de 690 cm^{-1} a menos de 615 cm^{-1} .

Lo cual está de acuerdo con el comportamiento obtenido experimentalmente.

IV. Los aditivos se someten a irradiación utilizando el período más largo (1000hrs.) de exposición a la radiación ultravioleta.

a) *Acido Steárico (1000 hrs. de exposición).* (figura 13)

Interpretación

Ver bandas del espectro de ácido esteárico cero horas de exposición a la luz U.V. Todas las bandas permanecen iguales a las obtenidas por el compuesto sin irradiar.

b) *Absorbedor de Luz Ultravioleta (1000 hrs de exposición).*

(figura 14)

Interpretación

Se observan cambios en comparación con el análisis realizado para éste compuesto sin irradiar, la interpretación por tanto será la misma.

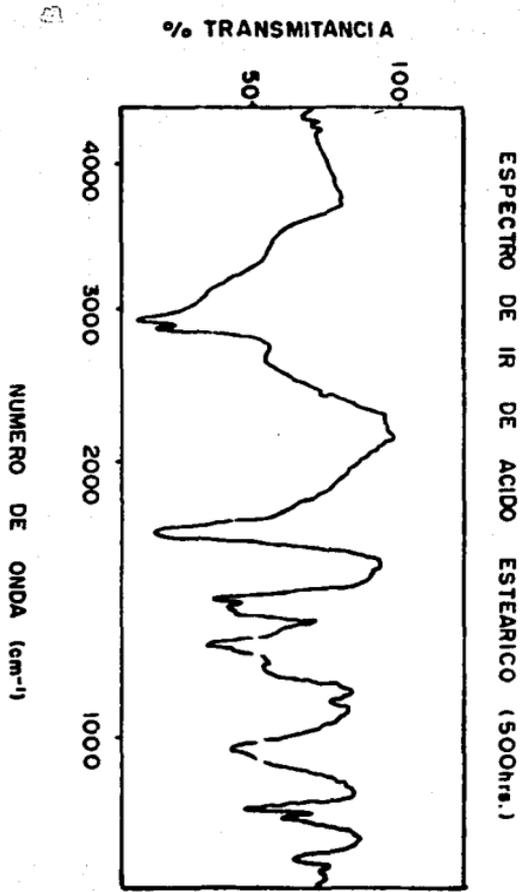


fig. 13

ESPECTRO IR DEL ABSORBEDOR DE LUZ (500hrs.)

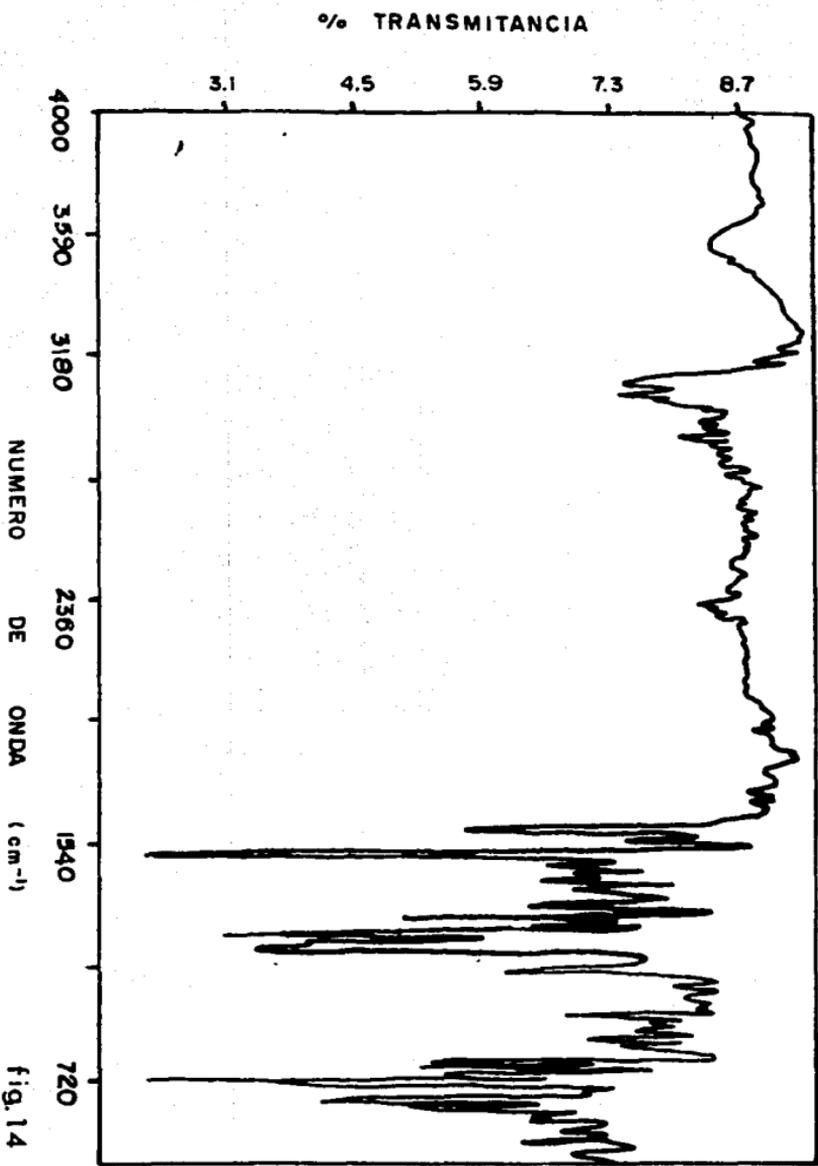


fig. 14

c) *Estabilizador Térmico* (1000 horas de exposición).

(figura 15)

Interpretación

Ver bandas del espectro del estabilizador térmico cero horas de exposición a la luz ultravioleta. Todas las bandas permanecen iguales a las obtenidas por el compuesto sin irradiar.

d) *Plastificante Secundario* (1000 horas de exposición)

DADPX

(figura 16)

Interpretación

No se observan cambios en comparación con el análisis realizado para este compuesto sin irradiar, la interpretación por tanto será la misma en ambos casos.

e) *Plata de dioctilo DOP* (500 horas de exposición).

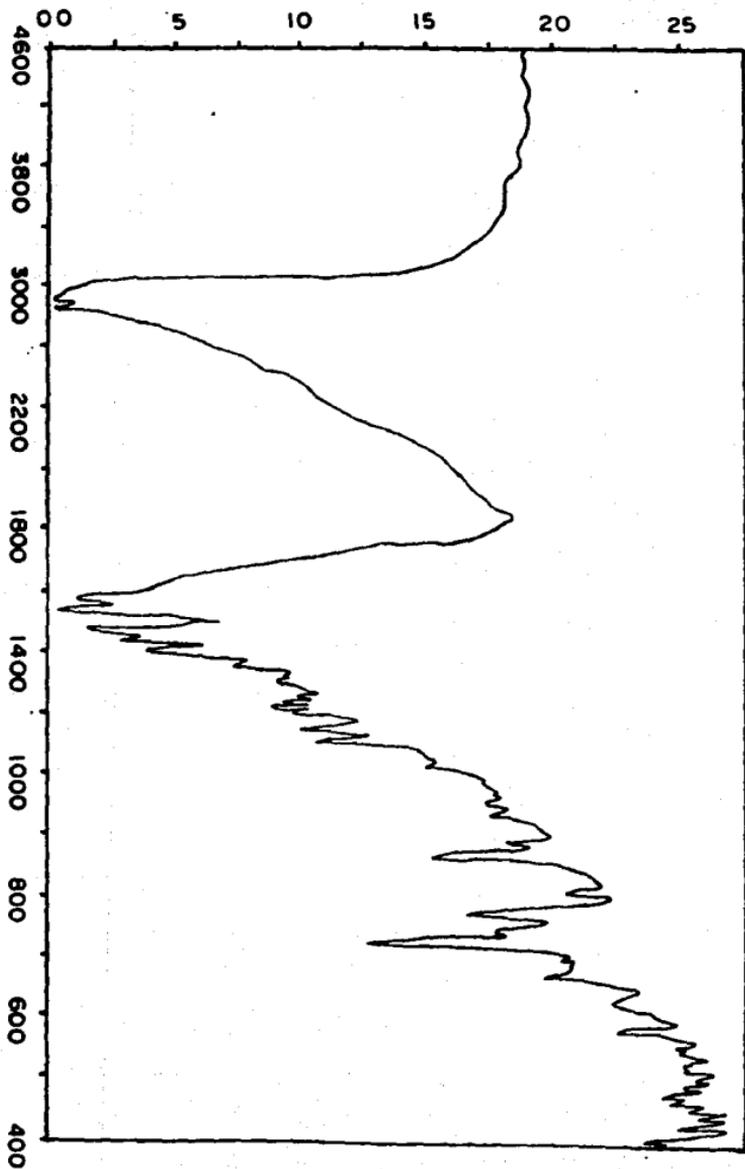
(figura 17)

Interpretación

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	
1738 - 1726	→ La banda del carbonilo se ve dobleteada, podría deberse a la existencia de dos grupos carbonilo diferentes (- COOH ; - COOR).
1599 - 1579	→ bandas pequeñas poco definidas del C = C del anillo aromático.

% TRANSMITANCIA

ESPECTRO IR DEL ESTABILIZADOR TERMICO (1000 hrs.)

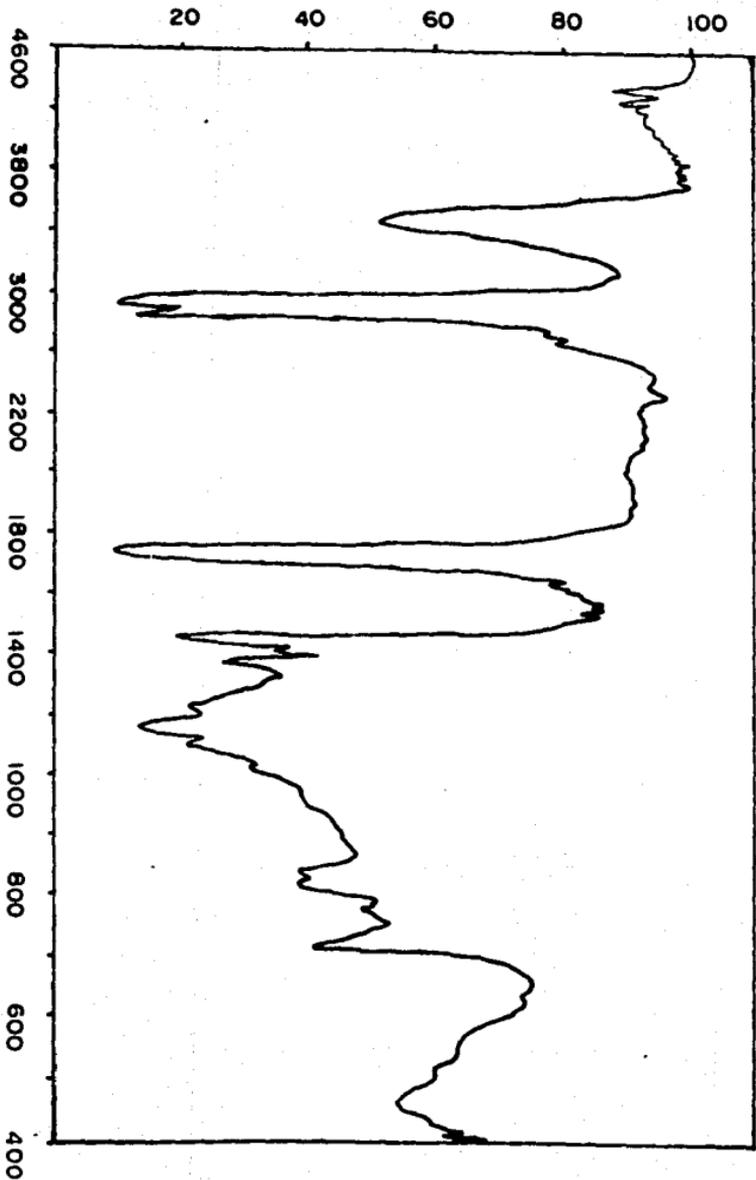


NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

fig. 15

% TRANSMITANCIA

ESPECTRO IR DEL DRAPEX (1000hrs.)



NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

fig. 16

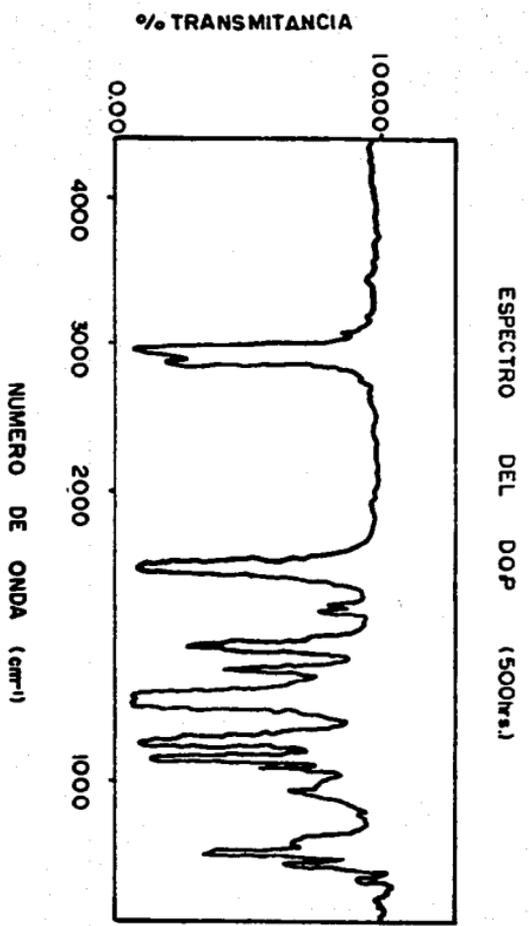


fig. 17

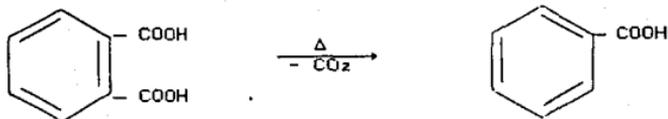
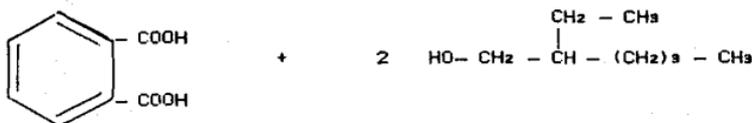
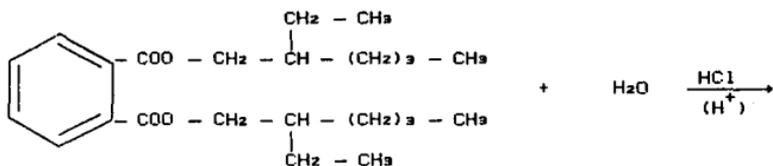
CONCLUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL IV.

El ácido esteárico no se degrada en 500 horas de exposición, sin embargo si interviene en las bandas de los espectros de las formulaciones. La aportación más importante es la del grupo carbonilo en 1724 cm^{-1} que se sobrepone a una banda de la resina. El absorbedor de luz U.V. y el estabilizador térmico no sufren cambios químicos apreciables a través de su espectro de IR por lo que se concluye que no interviene en la degradación. Además la pequeña concentración de los estabilizadores en la formulación, como ya se explicó, origina que no haya cambios apreciables en los espectros de éstos.

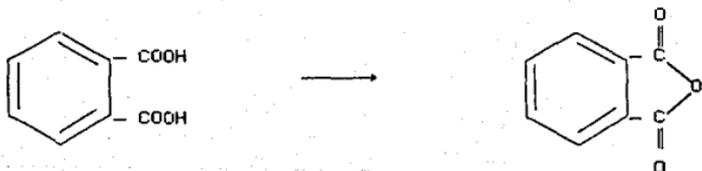
El DRAPEX contribuye de manera importante en las bandas de la formulación completa en la región del grupo carbonilo, debido en gran parte a la concentración de éste en la formulación, pero no se observa ningún cambio apreciable en el espectro de IR de éste aditivo irradiado con respecto al no irradiado, al menos en el periodo máximo de irradiación utilizados en este trabajo.

El DOP es un aditivo que contribuye en el proceso de degradación, por lo que podremos observar los cambios progresivos de ésta por métodos espectroscópicos. Por la estructura química del compuesto se podría predecir la posibilidad de interacción química con la radiación ultravioleta que sería apreciable debido a la concentración de este compuesto en la formulación.

Los cambios debidos a la degradación del DOP se explican según las siguientes reacciones químicas.



una reacción intermedia podría ser:



Con las reacciones anteriores se explican los cambios en las señales:

Las bandas entre $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ pueden desaparecer con la irradiación debido a pérdida en la sustitución del anillo aromático.

El dobleteo de la banda del grupo carbonilo puede deberse a un intermediario anhídrido del ácido ftálico.

El desplazamiento de la banda del $\text{C}=\text{O}$ se justifica ya que existen varios grupos funcionales diferentes que lo incluyen y que dan su señal en determinada posición.

V. Envejecimiento de la formulación B (sin absorbedor de luz UV) hasta 1000 horas en períodos de tiempo de 100 en 100 horas. Se mostrarán sólo los espectros donde se ven cambios evidentes.

a) *Formulación B (200 horas de exposición)* (figura 18)

Interpretación:

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})

1722

→

Se observa un corrimiento en la banda del grupo carbonilo, que en el espectro correspondiente a cero horas se encontraba en 1719 cm^{-1} . Esto

puede deberse a la aparición de más grupos carbonilo.

1589 → La banda en 1540 cm^{-1} prácticamente ha desaparecido y esta banda tiende a desaparecer; bandas de sustitución del anillo aromático del DOP.

639, 617 → Se observa claramente la división en dos bandas, pero aún están juntas.

b) *Formulación B (500 horas de exposición)* (figura 19)

Interpretación

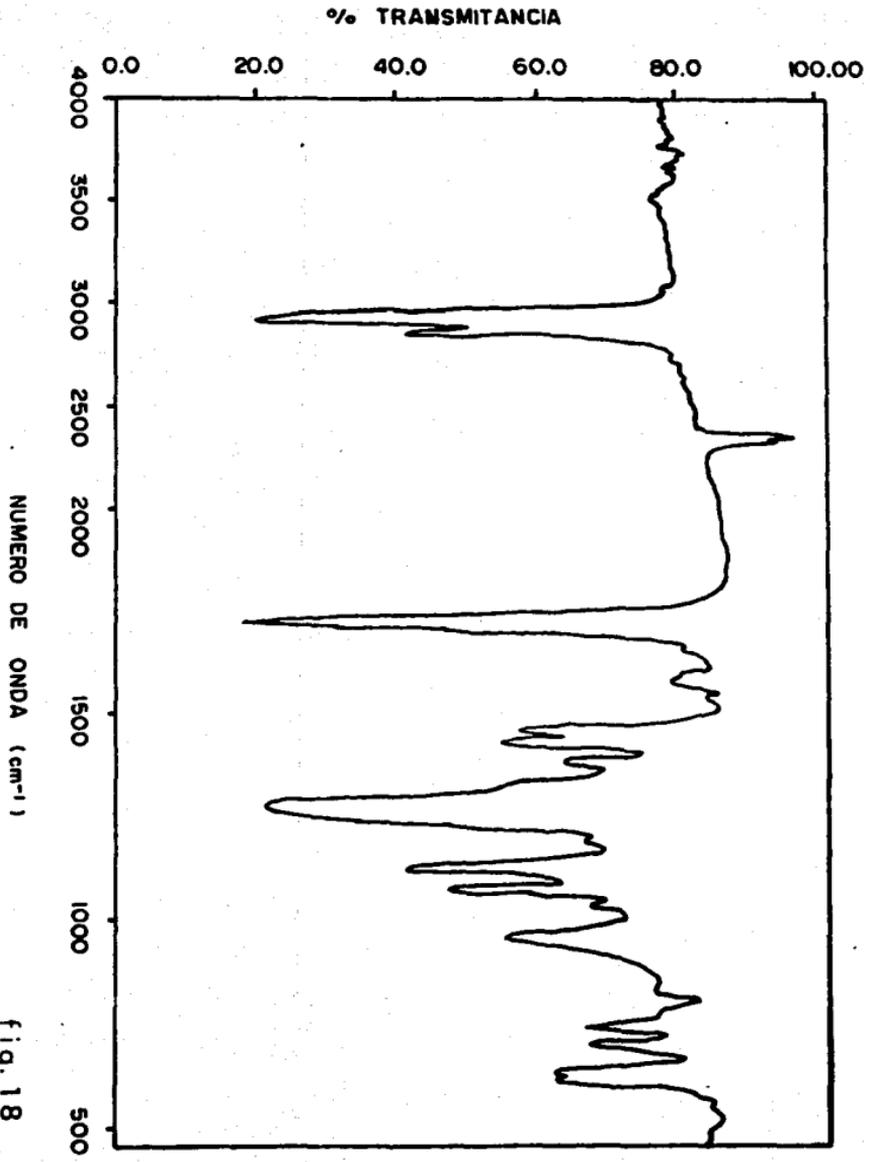
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})

1722 → Se observa un corrimiento en la banda del grupo carbonilo, que en el espectro correspondiente a 0 horas se encontraba en 1719 cm^{-1} . Esto puede deberse a la aparición de más grupos carbonilo.

1589 → La banda en 1540 cm^{-1} prácticamente ha desaparecido y esta banda tiende a desaparecer; bandas de sustitución del anillo aromático del DOP.

639, 617 → Se observa claramente la división en 2 bandas, pero aún están juntas.

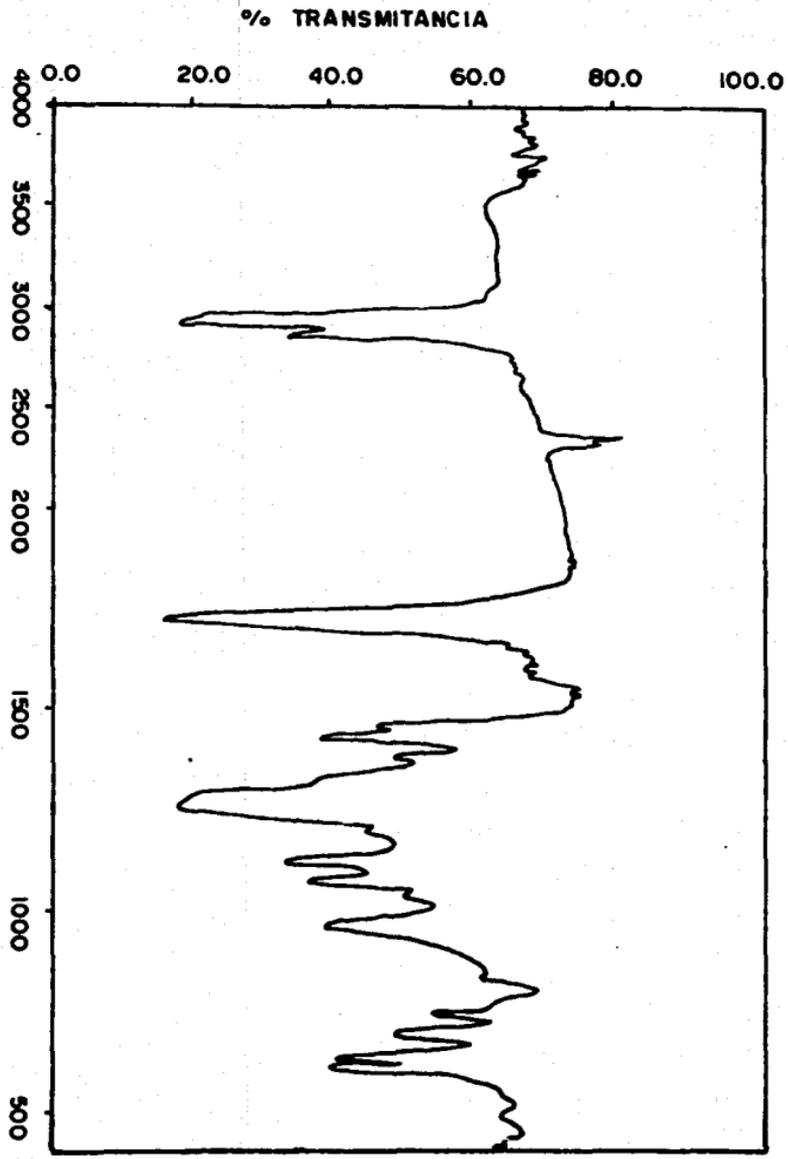
ESPECTRO IR DE LA FORMULACION B (200hrs.)



NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

fig. 18

ESPECTRO IR DE LA FÓRMULACION B (500 hrs.)



NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

fig. 19

Interpretación

 $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)

1712.1	→	Hay un nuevo desplazamiento en la banda que corresponde al grupo carbonilo (grupos - COOH, C = O).
1600-1500	→	No aparece ninguna banda, las bandas que se encontraban aquí desaparecen por completo.
631, 615	→	En este espectro ya se ve una mayor definición en las bandas que son las que vamos siguiendo de la banda en 624.4 cm ⁻¹ del espectro en cero horas que corresponde a C - Cl del PVC .

CONCLUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL V.

Las variaciones sufridas por irradiación del DOP se observan también en la formulación completa, los cambios se llevan a cabo paulatinamente en cada período de tiempo, pero si se observa el espectro de cero horas de exposición y 1000 horas de exposición se ve un cambio brusco en las señales estudiadas.

ESPECTRO IR DE LA FORMULACION B (1000hrs.)

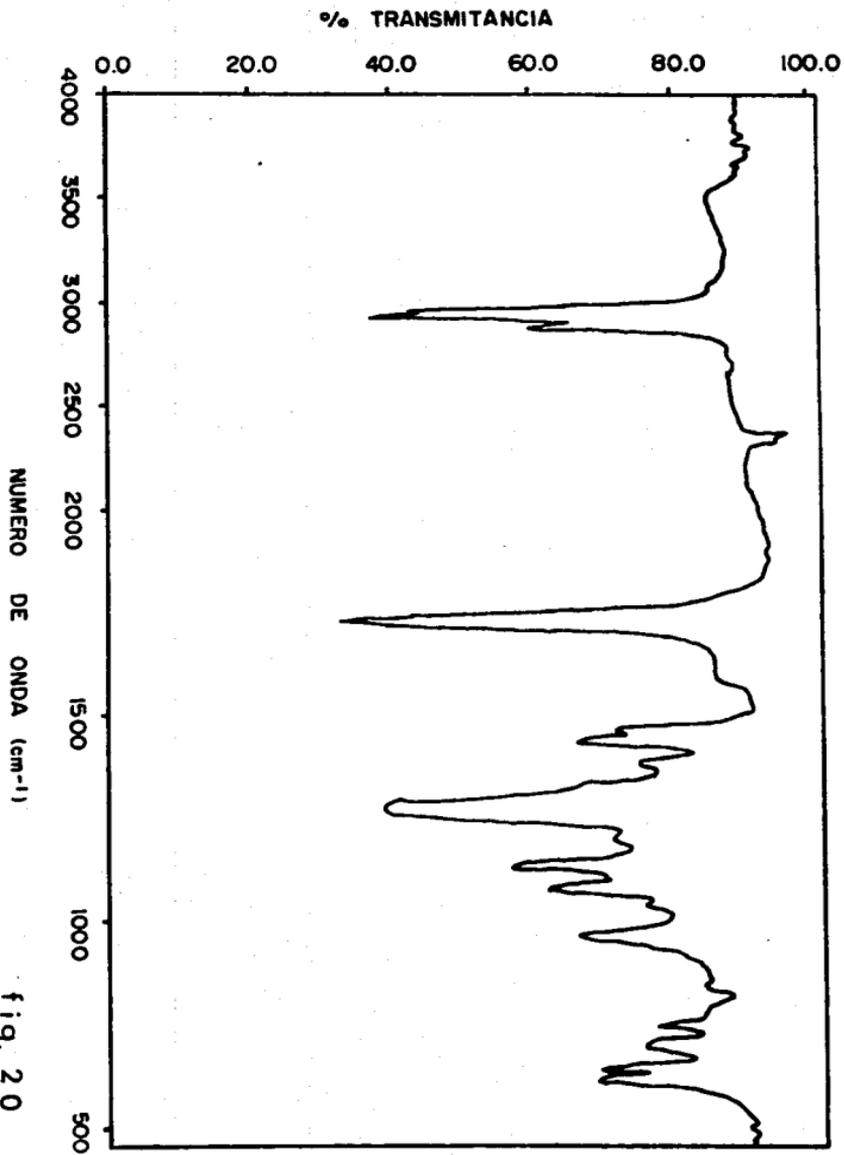


fig. 20

VI. Envejecimiento de la formulación A (con absorbedor de luz UV) hasta 1000 horas en periodos de tiempo de 100 en 100 horas. Se mostrarán el espectro realizado a condiciones extremas (1000 horas) debido a que en las horas intermedias no se observan cambios evidentes.

a) *Formulación A* (1000 horas de exposición) (figura 21)

Interpretación

Es prácticamente igual que el espectro de la formulación A sin irradiar (cero horas de exposición), sólo cabe destacar que las bandas entre 1600 y 1500 cm^{-1} empiezan a desaparecer, pero siguen ahí y se pueden ver ambas bandas, sólo han empezado a perder intensidad; en el caso de la banda 624.4 cm^{-1} ya se ve dobleteada pero aun no podemos establecer dos bandas bien definidas.

CONCLUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL VI.

La diferencia entre espectros cero horas y mil horas de irradiación no es muy evidente, ya que estamos hablando de una formulación estabilizada contra la luz ultravioleta, por lo que la degradación se retarda en gran medida.

ESPECTRO IR DE LA FORMULACION A (1000hrs)

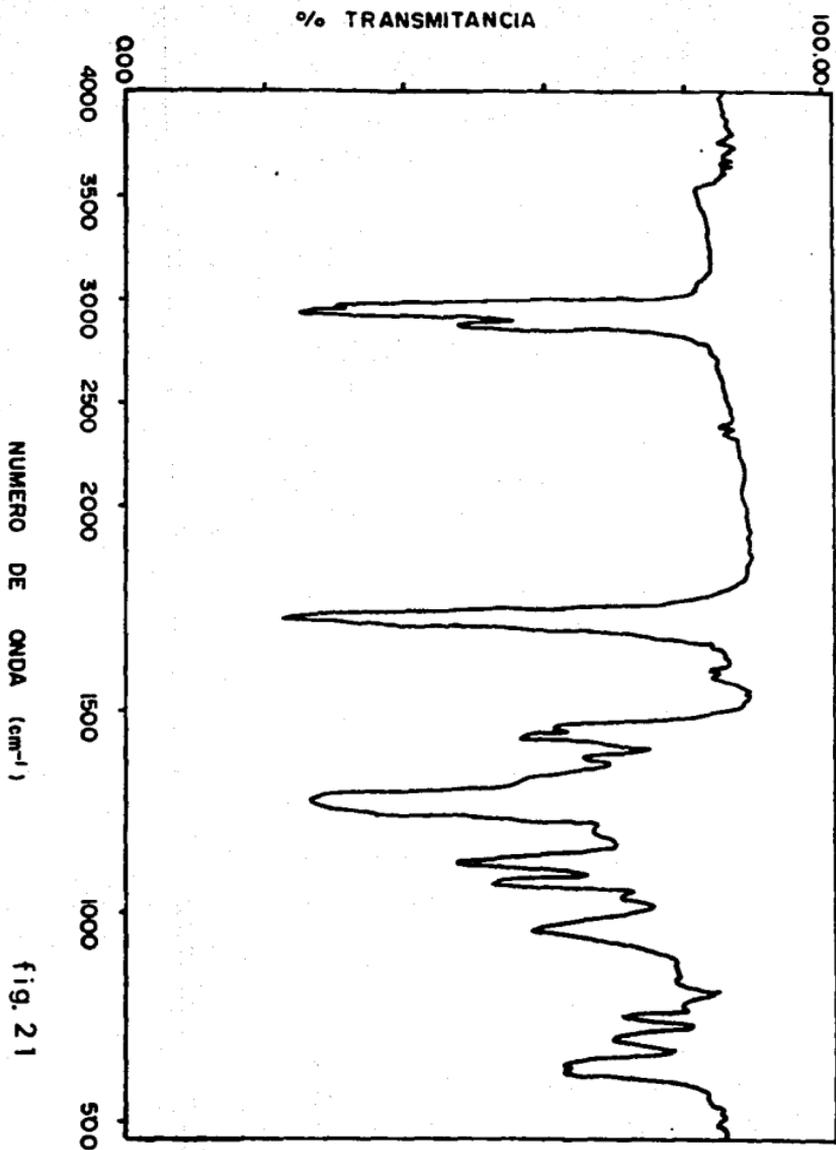


fig. 21

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

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

Se identificarón en el espectro de una formulación completa las bandas de los aditivos que forman parte de ésta, lo cual nos permite conocer el comportamiento que tiene cada aditivo en dicha formulación al ser expuesta a radiaciones U.V., por medio de sus espectros.

En el caso particular de la formulación estudiada, el plastificante es el aditivo que interviene en forma más importante en la degradación. Esto adquiere gran importancia debido a que el plastificante es un aditivo fundamental, ya que le confiere al producto terminado muchas de sus propiedades además de que los plastificantes más utilizados comercialmente son del tipo de los ftalatos.

El estudio detallado de los espectros de la resina irradiada y sin irradiar permite justificar las reacciones ya propuestas de fotodegradación.

El uso de un absorbedor de luz U.V. en una formulación no elimina la degradación pero si la retarda en gran medida.

Es importante estudiar la reacción de los aditivos utilizados para cada caso particular, según sea el producto que queremos, para poder predecir su comportamiento ante la degradación.

A P P E N D I C E

A P E N D I C E

A

Aditivo- Este término 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 procesabilidad o modificar las propiedades físicas, químicas y eléctricas, buscando cumplir las especificaciones de diseño para un producto de uso práctico determinado.

PS - Sigla usada para el poliestireno (tomada de su nombre en inglés).

PP - Sigla usada para el polipropileno.

PE - Sigla usada para el polietileno.

Iniciador o promotor de radicales libres - Son compuestos químicos que poseen uniones débiles que se rompen fácilmente cuando son activados por calor, por ejemplo un peróxido).

Plastificantes - (clasificación por su composición química)

a) ftalatos son los de mayor consumo dentro de la industria del PVC.

Sus propiedades son:

Los de cadena de longitud corta : alta volatilidad; excelente poder de solvatación, deficientes propiedades de baja temperatura, por ejemplo: DMP, DEP, DBP.

Los de cadena de longitud media: Optima eficiencia de plastificación, aceptables propiedades de flexibilidad a bajas temperaturas, aceptable nivel de volatilidad, por ejemplo: DOP, DIOP, DHP.

Los de cadena de longitud larga : Disminuye la eficiencia de plastificación y el poder de solvatación, la volatilidad es baja, por ejemplo, DIDP, DTDP.

- b) fosfatos imparten resistencia a la flama y tienen buen poder de solvatación y compatibilidad. Tienen deficientes propiedades a baja temperatura y estabilidad al calor y a la luz.
- c) adipatos proporcionan muy buena flexibilidad a baja temperatura.

- d) trimetilatos baja volatilidad, buena flexibilidad o baja temperatura, resistencia a la extracción.
- e) poliméricos generalmente poseen alta viscosidad, muy baja volatilidad, alta resistencia a la extracción y migración. Su comportamiento en condiciones de baja temperatura es deficiente.
- f) epoxidados son productos que actúan como plastificantes y como estabilizadores en base al sinergismo. Los más conocidos son: aceite de soya y linaza. Poseen baja volatilidad, buena resistencia a la intemperie en compuestos flexibles.
- g) parafinas cloradas son plastificantes secundarios utilizados para reducir costos y conferir resistencia a la flama.
- h) otros grupos existen plastificantes especiales cuya utilización es limitada por razones de disponibilidad, precio y propiedades. Dichos grupos son: butiratos, benzoatos, citratos, glicolatos y tereftalatos.

Plastificantes - (clasificación de acuerdo con su miscibilidad y compatibilidad)

- a) primarios las cadenas de los plastificantes, móviles, no solo anulan la acción elevadora de la temperatura de reblandecimiento de las asociaciones dipolo - dipolo, sino que, en calidad de "cadenas laterales móviles" rebajan adicionalmente la temperatura de reblandecimiento, la acción de estos plastificantes se debe a su momento dipolo a su estructura.
- b) secundarios solo sirven para diluir las masas plastificadas primariamente.

Plastificantes - (clasificaciones de acuerdo a sus usos específicos).

Debido a la gran cantidad de productos finales que se pueden obtener con el PVC tenemos una escala muy amplia de propiedades que cumplir lo cual nos lleva a tener plastificantes especiales para determinados usos.

Plastificantes - (clasificación)

- a) monoméricos son predominantemente ésteres del ácido ftálico, así como del ácido adípico, sebácico y fosforico, poseen propiedades a

largo plazo limitadas, a causa de su volatilidad y de su tendencia a migración.

b) polímeros su efecto es inferior al de los monómeros.

Lubricantes - (clasificación genérica)

E = externos

I = internos

- | | | | |
|----------------------------|------|-----------------------------|-----|
| a) ácido esteárico | I,E | f) ceras polietilénicas | E |
| b) ácidos grasos | E | g) estearatos metílicos de: | |
| c) amidas de ácidos grasos | I | Ca, Zn, Al, Pb, Mg | E |
| d) ceras amidicas | I, E | h) ésteres alcohólicos | I,E |
| e) ceras parafínicas | E | i) ésteres de ceras | I,E |
| | | j) ésteres de glicoles | I |

Degradación 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, la eliminación de ácido clorhídrico (principal efecto de la degradación térmica). La reacción ocurre y progresa a lo largo de la cadena polimérica; reacción mediante coloración oscura. Las sales metálicas como el cloruro de cadmio promueven la degradación.

Cargas - (Clasificación)

- a) orgánicas se dividen en:
- no fibrosas* - negro de humo, grafito, polvo de corcho.
 - fibrosas* - harina de madera, cáscara de semilla de algodón.
- b) inorgánicas se dividen en:
- no fibrosas* - sílice, carbonato de calcio, talco, silicato de calcio, arcillas, sulfato de bario, trióxido de amonio.
 - fibrosas* - asbestos, fibra de vidrio.

Pigmentos (clasificación)

- a) orgánicos Estos pigmentos incluyen ftalocianinas, quinonas y bencidinas. Aún cuando los pigmentos orgánicos tienen un precio mayor que los inorgánicos, son pigmentos de tonalidad más intensa y de menor densidad lo cual reduce la diferencia en precio. Proporcionan excelente brillo y su transparencia es superior a los inorgánicos, sus propiedades dieléctricas también son superiores aunque su resistencia al calor es inferior. Tienen mejor absorción de plastificante, presentan tendencia a migrar

al estar en contacto con superficies con efecto solvente y mediante la exudación de plastificantes y lubricantes. También presentan mayor tendencia a dejar depósitos grasos en las partes metálicas del equipo.

- b) inorgánicos En este grupo se incluye el bióxido de cromo, el óxido de cromo, azul ultramarino, molibdato naranja, etc. Estos pigmentos se caracterizan por su excelente resistencia al calor, alta opacidad, buena estabilidad a la luz y a la intemperie; baja absorción plastificante y se dispersa con facilidad. Debido a su insolubilidad generalmente resiste a la migración y la extracción.

Rendimiento Cuántico

φ

Es el número de moléculas por fotón absorbido; para la mayoría de los polímeros φ va de 10^{-3} a 10^{-5} , es decir una molécula degradada por cada 1000 o 100,000 que absorben luz respectivamente.

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

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

- [1] Anders, D., *Plásticos Universales*, 24, 2, 51-56, (1980).
- [2] Argus Química Mexicana. Información Técnica. Absorbedor de luz ultravioleta, Mark 495.
- [3] ASTM E 168 - 67, (1977).
- [4] ASTM E 334 - 81, (1975).
- [5] ASTM E 573 - 81, (1981).
- [6] ASTM D 2124 - 70, (1984).
- [7] Billmeyer, W. F., *Textbook of polymer science*, second edition, John Wiley and Sons, Inc., USA., 1971.
- [8] Binder, K.G. *Kunststoffe - plásticos*, 6, 217 - 221, (1971).
- [9] Borrell, P., *Fotoquímica*, Editorial el Manual moderno, S. A., México, 1980.
- [10] Ciba-Geigy, *Technical Information Bulletin Light Stabilizer, Tinuvin P*.
- [11] Cox, A. and Kemp, T. J., *Introductory Photochemistry*, Mc. Graw Hill, London, 1971.
- [12] Crompton, T. R., *The analysis of plastics* Pergamon Press, s.l., 1984.

- [13] Charles, C., Winding and Gordon, D. Hiatt, Polimeric Materials, Mc. Graw-Hill book company, Inc., New York, 1979.
- [14] Ferdinand Rodríguez, Principios de Sistemas de Polimeros, Edit. Moderno, S. A. de C. V., México, 1982.
- [15] Fred, W. Billmeyer, Jr., Text Book of polymer science, John Wiley and Sons, Inc., second edition, New York, 1971.
- [16] Herbert, R. S. and James, M. Ch., A. Concise Guide to plastics, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963.
- [17] Jacqueline, I. Kroschwitz, Polymers an Encyclopedic source book of Engineering Properties Encyclopedia Reprint Series, John Wiley and Skons, New York 1987.
- [18] Jellinek, H.H.G., Degradation and Stabilization of polymers, Elsevier Amsterdam, 1983.
- [19] Jellinek, H.H.G., Degradation of vinyl Polymers, Academic. Press, Inc., Publishers, New York, 1955.
- [20] Leimgruber, R. A., *Plásticos Universales*, 24, 3, 115-118, (1980).

- [21] Marvel, S. Carl, Química Organica de las Macromoléculas de síntesis, edit. Reverté, S.A., España, 1962.
- [22] Menges, G., Berndtsen, N., Opfermann, J., *Plásticos Universales*, 24, 70-74 (1980).
- [23] Michl, K.H., *Plásticos Universales*, 25, 4, 151-160, (1981).
- [24] Padwa, A. Organic, Photochemistry, Marcel Dekker, Inc. New York, 1980.
- [25] Raab, K. and Kolarik, P. *Journal of Applied Polymer Science* 27, 2457 (1982).
- [26] Raymond, E. Kirk, Encyclopedia of Chemical, Technology, Kirk ohtmer, The interscience, encyclopedia, Inc., New York, 1979.
- [27] Reich, L. and Stivala, S. S., Elementos of Polymer Degradation, Mc. Graw- Hill, Book company, New York, 1976.
- [28] Salcido Gómez, J. L., Tesis, Facultad de Química, UNAM., 1977.
- [29] Sánchez Saldaña, M. A. Tesis. Facultad de Química, UNAM, México, D. F., 1985.
- [30] Silverstein, R. M., et al Spectrometric identification of organic compounds 4th. edition, John Wiley and SKons, New York, 1981.

- [31] Weber, M. *Plásticos Universales*, 24, 6, 201-206, (1980).
- [32] Wells, C.H. J., *Introduction to Molecular Photochemistry*, Chapman and Hall, London 1984.
- [33] Wiesbaden - Biebrichj, H. R., *Plásticos Universales*, 25, 172-178, (1981).
- [34] Zehev Tadmor and costas G. GKogos, *Principles of polymer processing*, John Wiley and Sons, New York, 1961.