



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**FOTODEGRADACION Y FOTOESTABILIZACION
DE POLIMEROS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A:
GUILLERMO CORTES PEREZ**

**ASESOR :
Q. JAIME MONDRAGON AGUILAR**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

INTRODUCCION.....	I
-------------------	---

CAPITULO 1

ASPECTOS GENERALES DE FOTODEGRADACION DE POLIMEROS.....	1
1.1 La radiación solar.....	1
1.2 Los estados excitados electrónicamente.....	2
1.3 Mecanismo general de fotodegradación de polímeros.....	6
1.3.1 Fotólisis de cetonas (fotodegradación no oxidativa).....	7
1.3.2 Foto-oxidación (fotodegradación oxidativa).....	9
1.4 Mecanismos de los procesos de fotodegradación.....	14
1.4.1 Degradación directa.....	15
1.4.2 Degradación indirecta.....	17
1.4.2.1 Reacciones por radicales.....	17
1.4.2.2 Reacciones de transferencia de energía.....	19
1.4.2.3 Reacciones a partir del estado excitado.....	20
1.5 Impurezas que absorben luz en polímeros.....	21

CAPITULO 2

FOTODEGRADACION (FOTO-OXIDACION) DE POLIMEROS COMERCIALMENTE IMPORTANTES.....	23
2.1 Polímeros de adición.....	23
2.1.1 Poliolefinas.....	23
2.1.2 Cloruro de polivinilo.....	28
2.1.3 Poliestireno.....	33
2.2 Polímeros de condensación.....	35
2.2.1 Poliamidas.....	35
2.2.2 Poliuretanos.....	37

CAPITULO 3

	FOTUESTABILIZACION DE POLIMEROS.....	40
3.1	Mecanismos de estabilización.....	41
3.1.1	Absorbentes/apantallantes de UV.....	42
3.1.2	Desactivadores de estados excitados.....	44
3.1.3	Secuestradores de radicales libres.....	46
3.1.4	Desactivadores de hidroperóxidos.....	48
3.2	Fotostabilizantes comerciales.....	48
3.2.1	Pigmentos.....	49
3.2.2	Absorbentes UV incoloros.....	52
3.2.3	Complejos metálicos.....	54
3.2.4	Aminas impedidas.....	57
3.3	Mezclas fotostabilizantes.....	59
3.4	Requisitos de la estabilización.....	66
	CONCLUSIONES.....	69
	BIBLIOGRAFIA.....	72

INTRODUCCION

La utilización de materiales poliméricos a gran escala en nuestra vida diaria ha aumentado considerablemente en los últimos 25 años. Es común, en la actualidad, encontrar embalajes de artículos y componentes industriales parcial o totalmente hechos en materiales poliméricos. Los ejemplos van desde bolsas corrientes de polietileno a los envases para bebidas en polietilentereftalato o los componentes de motores de automóvil fabricados en nylon.

Durante su utilización, los polímeros están expuestos a determinadas condiciones ambientales (fundamentalmente radiaciones ultravioleta y oxígeno), bajo las cuales sufren toda una serie de procesos degradativos, que en la mayor parte de los casos consisten en una reducción del peso molecular del polímero con la consiguiente disminución o pérdida de sus propiedades originales, de forma irreversible. Dado que estos procesos degradativos limitan el tiempo de vida útil de los polímeros, su presencia es considerada como un fenómeno indeseable.

El efecto nocivo de la luz solar sobre los materiales poliméricos ha sido atribuido a reacciones de etapas complejas en las cuales tanto la absorción de luz UV como la presencia de oxígeno son eventos participantes. Como resultado, el proceso ha sido denominado fotodegradación oxidativa o foto-oxidación. La resistencia experimentada por la matriz polimérica depende de su composición

química y de su estructura molecular.

Todos los polímeros orgánicos comerciales experimentan reacciones químicas por irradiación con luz UV, ya que poseen grupos cromóforos (como constituyentes regulares o como impurezas) capaces de absorber esta radiación. Las impurezas se originan en reacciones secundarias durante la polimerización, el procesado y el almacenamiento.

Es evidente que para todos los polímeros es esencial alguna forma de estabilización para la protección contra los efectos destructivos de la radiación solar. La fotoestabilización de polímeros implica el retardo o inhibición de los diversos procesos fotofísicos y fotoquímicos que ocurren durante la foto-oxidación y puede ser llevada a cabo en diversas formas, dependiendo del tipo de estabilizante y del tipo de mecanismo que es eficaz en el polímero. La completa y efectiva estabilización, por supuesto, nunca es alcanzada en la práctica comercial.

Este trabajo presenta un resumen de los trabajos desarrollados en relación a la fotodegradación y fotoestabilización de los materiales poliméricos más comunes.

Los principales objetivos son:

- (i) Obtener un panorama general, con ayuda de investigaciones recientes, de la acción de la irradiación solar sobre los materiales poliméricos.
- (ii) Recopilar las líneas del conocimiento actual del amplio campo de la fotoestabilización de polímeros poniendo énfasis en la eficiencia de los sistemas de estabilización comerciales que se utilizan en los polímeros sintéticos.

El conocer la acción de la luz solar sobre los materiales poliméricos, ayudará a crear materiales que tengan un tiempo de vida útil mayor, así como también a fotodegradar polímeros convencionales como un medio para evitar la contaminación causada por estos.

El estudio de los mecanismos y de algunos aspectos prácticos del amplio campo de la fotoestabilización de polímeros, ayudará a seleccionar los estabilizantes que deberán ser adicionados a las formulaciones de materiales poliméricos, con el fin de evitar su rápida deterioración por la acción de la irradiación solar.

CAPITULO 1

ASPECTOS GENERALES DE FOTODEGRADACION DE POLIMEROS

1.1 LA RADIACION SOLAR.

Aunque la distribución de energías del espectro solar en el espacio abarca, fundamentalmente, longitudes de onda comprendidas entre 200 y 2.500 nm, sin embargo, la mayor parte de las radiaciones de longitud de onda inferiores a 290 nm son absorbidas por la atmósfera terrestre, aproximadamente el 10% de la luz solar en la superficie de la tierra es luz ultravioleta (UV), 50% es visible y alrededor del 40% es luz infrarroja (IR). Esta absorción de las radiaciones de longitud de onda más corta del espectro electromagnético solar es debida a la capa de ozono existente a grandes alturas de la atmósfera. Esta pantalla de ozono condiciona pues, el que sólo una pequeña fracción de las radiaciones de longitud de onda más corta alcance la superficie de la tierra.

La parte ultravioleta de la luz solar que alcanza la superficie de la Tierra (de 400 a 290 nm) es llamada ultravioleta solar. Aunque esta representa relativamente una pequeña cantidad de la radiación solar, es la que más daño causa a los polímeros.

Aunque el espectro de radiación solar que llega a la superficie de la tierra no varía significativamente de un punto a otro de la misma, la región comprendida entre 290 y 313 nm, muestra una fuerte dependencia de una serie de factores tales como: latitud y altitud, estación del año, hora del día y muy particularmente, condiciones atmosféricas locales.^{1,2}

Dado que estas radiaciones de longitud de onda más corta son las más energéticas y, por tanto, las más efectivas en el desencadenamiento de procesos fotoquímicos, es de interés comentar, aunque sea de forma breve, las causas de su variación.

Básicamente son dos los factores que condicionan la variación en las radiaciones UV: la concentración de ozono y la dispersión de luz de las radiaciones solares antes de alcanzar la superficie de la tierra.⁴ Debido a que el ozono absorbe la mayor parte de las radiaciones solares entre 200 y 300 nm, la cantidad de radiaciones UV que nos llega dependerá del espesor de la capa de ozono que tenga que atravesar. Por otro lado hay que tener en cuenta que los rayos solares sufren en su recorrido una serie de dispersiones por interferencia con los distintos medios. De hecho, en un día despejado, la intensidad de luz UV dispersa es superior a la intensidad de la luz UV directa a primeras horas del día y a últimas de la tarde.

1.2 LOS ESTADOS EXCITADOS ELECTRONICAMENTE.

Quando un fotón interactúa con una molécula, la perturbación mutua de los campos electromagnéticos puede dar lugar a que se produzca una transferencia de energía del fotón a la molécula, dando lugar a un cambio en la estructura electrónica de la misma; en definitiva, el fotón es absorbido por la molécula y ésta se excita. La absorción tiene lugar en un periodo de tiempo extremadamente corto ($\approx 10^{-15}$ s); pudiéndose considerar que las posiciones de los núcleos en la molécula no cambian durante este periodo. El cambio importante tiene lugar en la estructura electrónica y, consecuentemente, en su reactividad. El estado excitado es, considerablemente, más energético que el estado fundamental, lo que quiere decir que termodinámicamente existen más posibilidades de reacción para dicho estado.

Así pues, cuando una molécula absorbe un fotón de luz es activada a un estado electrónicamente excitado a partir del cual pueden tener lugar una serie de procesos fotoquímicos y fotofísicos.

El diagrama de Jablonsky (Figura 1.1) representa la estructura de los estados electrónicamente excitados y los procesos más importantes a partir de dichos estados.

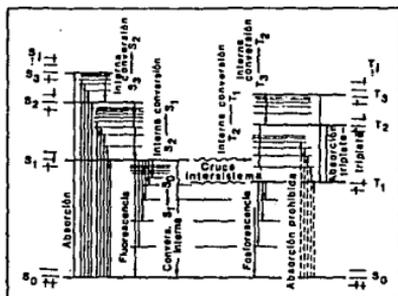


Figura 1.1 Diagrama de Jablonsky.¹

Todas las reacciones fotoquímicas involucran estados excitados electrónicamente (singulete y/o triplete). Cada estado excitado tiene:

- (i) Energía definida
- (ii) Tiempo de vida
- (iii) Estructura

En suma los estados excitados son entidades físicas diferentes a las del estado electrónico fundamental y por lo tanto se comportan de manera distinta.

La mayor parte de las moléculas existen en el estado electrónico fundamental (S_0), un estado en el cual los orbitales contienen dos electrones de *spⁿ* apareado (Figura 1.1).

Los estados singulete excitados (S_1 , S_2 , S_3 , ...) se forman después de la absorción de un fotón. Las reacciones fotoquímicas tienen lugar a partir del estado singulete excitado más bajo (S_1). La altísima

velocidad de conversión interna desde los estados singuletes más altos (S_2, S_3, \dots) al estado singulete excitado más bajo (S_1) hace que la reacción fotoquímica no tenga lugar a partir de los estados excitados superiores.

El estado triplete excitado más bajo (T_1) se forma, principalmente, por transición no radiativa de cruce intersistema desde el estado singulete excitado más bajo (S_1). La formación del estado triplete por absorción directa de un fotón es una transición prohibida. El spin de los electrones en el estado triplete es no apareado.

Los estados tripletes más altos (T_2, T_3) se pueden formar sólo cuando una molécula en su estado triplete más bajo (T_1) absorbe un nuevo fotón.

La energía de excitación de una molécula en su estado excitado puede disiparse a través de los siguientes procesos físicos: ¹⁻³

(i) PROCESOS RADIATIVOS. Una molécula excitada electrónicamente puede perder su energía de excitación por emisión de radiación, la cual es conocida como luminiscencia. Hay dos clases principales de luminiscencia: ¹⁻³

(a) Fluorescencia, la cual es un proceso de emisión que ocurre del estado singulete excitado más bajo (S_1) al estado fundamental (S_0) ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$), que puede tener lugar mediante un reagrupamiento de los electrones y la emisión rápida de radiación. La duración de este proceso es del orden de 10^{-8} a 10^{-11} segundos.

(b) Fosforescencia, la cual es un proceso de emisión muy lento del estado triplete excitado más bajo (T_1) al estado fundamental (S_0) ($T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$). La duración de este proceso es de alrededor de 10^{-3} seg. a muchos segundos (y hasta minutos).

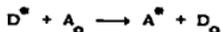
(ii) PROCESOS NO RADIATIVOS. Ocurren entre estados electrónicos diferentes y son inducidos por vibraciones moleculares o de cristales. Hay dos tipos de procesos no radiativos: ¹⁻³

(a) Conversión interna, es un proceso entre dos estados

electrónicos diferentes de la misma multiplicidad, por ejemplo, singuleto-singuleto ($S_2 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$) o triplete-triplete ($T_2 \rightarrow T_1$).

- (b) Cruce intersistema, es un proceso entre estados singuleto y triplete ($S_1 \rightarrow T_1$), o triplete y estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$), que ocurre con la inversión del *spín*.

(iii) PROCESOS DE DESACTIVACION BIMOLECULAR (PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA). Los procesos de desactivación bimolecular son de gran importancia en buen número de aplicaciones de la fotoquímica. La absorción de energía luminosa es muy selectiva, ya que una molécula solamente absorbe luz cuando la energía del fotón es exactamente igual a la diferencia entre la energía de la molécula en su estado fundamental y en el excitado. Las moléculas que no captan energía luminosa de forma directa, pueden excitarse electrónicamente, a partir del exceso de energía de otra molécula llamada *donador*, que sí es excitable, mediante un proceso no radiactivo llamado transferencia de energía intermolecular. Esta vía de excitación directa se conoce como fotosensibilización. Cuando una molécula de donador D, por acción de la luz pasa a un estado excitado D^* , tal que posea una energía mayor que la que necesita otra molécula A_0 en su estado fundamental (aceptor) para pasar a su estado excitado A^* , a cada encuentro de D^* con A_0 tiene lugar un intercambio integral de energía:



Esta transferencia de energía espontánea es irreversible, siendo el nuevo estado activado A^* susceptible de entrar en reacción.

Además de los procesos fotofísicos de activación y desactivación, existen, igualmente, otros procesos de desactivación vía fotoquímica. Cuando la molécula está en su estado excitado, puede dar lugar a una reacción química siempre y cuando esta reacción sea más rápida que el

tiempo de vida del estado excitado.

Los estados triplete, por su mayor duración de vida, darán más fácilmente reacciones químicas que los estados singuletes.

Las reacciones químicas más frecuentes que conducen a una disipación de energía del estado excitado o procesos fotoquímicos primarios, son:

- (i) Formación de radicales libres,
- (ii) Ionizaciones,
- (iii) Ciclizaciones,
- (iv) Adiciones,
- (v) Agrupamientos intra e intermoleculares y
- (vi) Fragmentaciones.

1.3 MECANISMO GENERAL DE FOTODEGRADACION DE POLIMEROS.

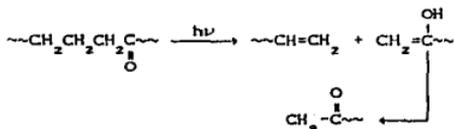
La fotodegradación natural es el proceso por el cual la luz solar reduce el peso molecular de los polímeros de tal manera que los artículos plásticos llegan a ser quebradizos y desintegrados.

La fotodegradación incluye procesos tales como escisión de cadena, entrecruzamiento y reacciones oxidativas secundarias.

La investigación experimental de la fotodegradación, implica el uso de instrumentación altamente sofisticada: fotometría de absorción UV/visible, de IR, resonancia magnética nuclear, resonancia de spin electrónico (ESR), electrónica para aplicación química (ESCA), espectrofotómetros de fluorescencia y fosforescencia, fotólisis flash, cromatografía en fase gas (GPC), y muchos otros instrumentos tales como microscopios electrónicos, instrumentos para la determinación del peso molecular, etc.

El mejor conocimiento de los mecanismos de fotodegradación es de gran interés, no sólo académico sino también práctico, por cuanto dicho conocimiento puede ayudar a mejorar la estabilización, bien por medio del desarrollo de estructuras poliméricas más estables o bien por la incorporación de estabilizantes más efectivos.

(ii) Proceso Norrish tipo II. Este proceso ocurre cuando la cetona posee al menos un átomo de hidrógeno en el carbono en posición γ con respecto al grupo carbonilo.



La reacción produce finalmente un sistema olefínico y una metilcetona, la cual resulta de la transformación del grupo enólico intermediario.

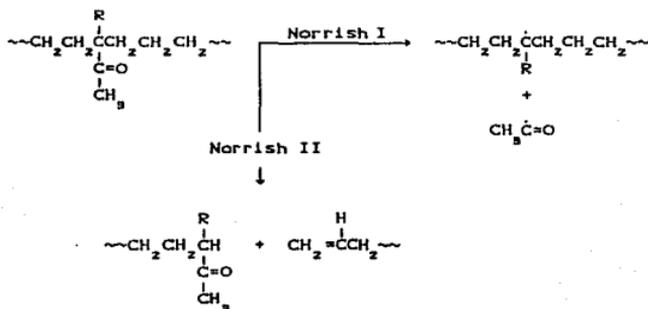
El proceso Norrish tipo II también puede romper la cadena del polímero. Este proceso no da radicales libres.

La mayor diferencia entre los dos procesos es que el tipo I produce radicales libres y emisión de monóxido de carbono, en tanto que el tipo II produce una cetona vía un mecanismo de no radical. La característica común es que ambos procesos producen una única ruptura de la cadena principal. Sin embargo, los productos del proceso Norrish tipo I pueden sufrir nuevas reacciones ya sea por transferencia intra o intermolecular o por adición de oxígeno. Ambas situaciones pueden resultar en numerosas escisiones secundarias de cadena. Por otro lado, el proceso Norrish tipo II produce una cetona final de cadena, la cual en nuevas reacciones tipo II no resultaría en cambios graves en la masa molar del polímero, ya que solamente una unidad final es removida por cada fotón absorbido.

Ambos procesos producen ruptura de la cadena principal cuando el grupo cetona está en la cadena principal, tal como en los copolímeros etileno-monóxido de carbono. El proceso Norrish tipo II es independiente de la temperatura y de la concentración de O_2 por arriba de la temperatura de transición vítrea del polímero. El proceso Norrish tipo I es dependiente de la temperatura. Para este tipo de copolímeros, a 120°C cada uno de los procesos explica el 50% de las escisiones de cadena observadas, sin embargo, a temperatura ambiente, el proceso Norrish tipo I explica sólo el 10%, siendo por lo tanto, el proceso Norrish tipo II el que explica la mayor parte de la reacción química.^d

Los copolímeros que contienen cetonas de cadena lateral, tales como poli(etileno-co-metilvinilcetona), y poli(estireno-co-fenilvinil cetona), también pueden sufrir reacciones de degradación Norrish tipo I y tipo II.⁴ Sin embargo, solamente el proceso Norrish tipo II produce división directa de la cadena principal, como se muestra a continuación.

poli(etileno-co-metilvinilcetona)



1.3.2 Foto-oxidación (fotodegradación oxidativa).

El efecto nocivo de la luz solar sobre los materiales poliméricos ha sido atribuido a reacciones de etapas complejas en las cuales son eventos participantes la absorción de luz ultravioleta así como también la presencia de oxígeno. Como resultado, el proceso ha sido llamado fotodegradación oxidativa, degradación foto-oxidativa o foto-oxidación.

Cuando los radicales libres son producidos en la presencia de oxígeno por un proceso fotoquímico primario, la reacción alternativa de foto-oxidación generalmente llega a ser el mecanismo predominante para la fotodegradación.⁹

La foto-oxidación es un proceso en cadena que involucra un gran número de reacciones químicas, las cuales son posteriores al efecto

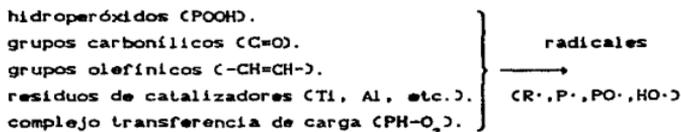
del evento primario de absorción de un fotón, el cual produce la desintegración en productos radicales libres.

La foto-oxidación es la reacción principal en la degradación de polímeros durante su exposición al aire libre. La adecuada resistencia o protección contra la foto-oxidación es un factor muy importante que limita la aplicación de polímeros en productos que deben ser expuestos al aire libre.

La degradación foto-oxidativa de polímeros, la cual incluye procesos tales como escisión de cadena, entrecruzamiento, y reacciones oxidativas secundarias, ocurre por el mecanismo de radical libre (similar a la oxidación térmica) en las siguientes etapas:^{4,5}

(i) Etapa de fotoiniciación:

- (a) Grupos cromóforos internos y/o externos que absorben luz y producen radicales de bajo peso molecular (R·) y/o radicales poliméricos (P·).



- (b) Grupos cromóforos que absorben energía y que pueden transferirla a otro grupo (proceso de transferencia de energía), que, posteriormente, se disocia dando radicales libres.
- (c) Energía absorbida por un grupo cromóforo, que puede acumularse en un enlace dado por un proceso de migración, disociándose posteriormente dando radicales libres.

(ii) Etapa de propagación:

- (a) Reacciones consecutivas de los radicales libres de bajo peso molecular (R·) y de los radicales poliméricos (P·) en un proceso en cadena en el cual hay abstracción de hidrógeno de la molécula del polímero (PH):



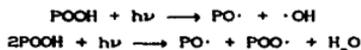
- (b) Reacciones de los radicales alquilo poliméricos con oxígeno, durante las cuales se originan los radicales alquilperoxi poliméricos (POO·):



- (c) Abstracción de hidrógeno de la misma o de otra molécula de polímero por el radical alquilperoxi polimérico, dando origen al grupo hidroperoxi:



- (d) La fotodescomposición de los grupos hidroperoxi produciéndose radicales alquiloxi poliméricos (PO·), alquilperoxi poliméricos (POO·), e hidroxilo (·OH):



- (e) Abstracción de hidrógeno de la misma o de otra molécula de polímero por el radical alquiloxi polimérico produciéndose grupos hidroxilo:



- (f) Los radicales hidroxilo (·OH) son capaces de abstraer hidrógeno de una molécula de polímero, produciendo agua y el radical alquil polimérico.



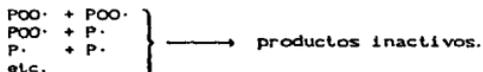
- (g) Reacción de desproporción (proceso de escisión-β) de los radicales alquiloxi poliméricos. Este proceso juega un importante papel en la escisión de las cadenas principales, conduciendo a una disminución del peso molecular y una deterioración de las propiedades mecánicas del polímero.



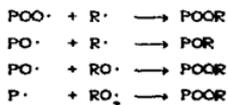
(h) Reacciones de reordenamiento, reacciones de adición, etc.

(iii) Etapa de terminación.

(Ca) Reacciones consecutivas de radicales libres (P·, POO·, y PO·) entre sí, produciendo entrecruzamiento.



(Cb) Reacciones de radicales libres poliméricos con radicales de bajo peso molecular, resultando en reacciones de terminación.



Los radicales alquilperoxi poliméricos (POO·), que suelen estar fuertemente estabilizados por resonancia, son especies electrofílicas relativamente selectivas que abstraen hidrógenos terciarios con preferencia a los secundarios o primarios.^{4,5,10}

Los hidroperóxidos poliméricos (POOH) son la fuente dominante de radicales.^{4,5,7} Estas especies son incorporadas al polímero durante la polimerización y/o procesado.^{4,5,7,10}

Los cuantos de luz producidos por irradiación solar son energéticamente suficientes para romper PO-OH y también P-OOH, pero difícilmente los enlaces POO-H, los cuales tienen energías de disociación de 42 Kcal/mol (PO-OH), 70 Kcal/mol (P-OOH) y 90 Kcal/mol (POO-H). La gran diferencia en la energía de disociación de enlace entre PO-OH y P-OOH significa que la reacción que produce radicales PO· y ·OH predomina durante la irradiación con luz.^{4,5,10} El mecanismo de fotodescomposición del grupo hidropéroxido tiene lugar bien por absorción directa o bien vía un proceso de transferencia de energía a partir de un carbonilo excitado o de un hidrocarburo aromático.

La degradación oxidativa de polímeros da lugar, principalmente, a los siguientes cambios estructurales: decrecimiento del peso

molecular, ensanchamiento de la distribución del peso molecular, formación de estructuras entrecruzadas y formación de una variedad de productos de oxidación, tales como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, peróxidos, perácidos, peroxiésteres y γ -lactonas.^{1,2}

La escisión de cadena observada durante la foto-oxidación degradativa puede tener lugar, principalmente, por una de las dos vías siguientes:

- (i) En la etapa de fotoiniciación, como una fotodisociación directa de un enlace dado, o a través de un grupo cetónico formado en la cadena principal (Reacciones tipo Norrish I y II).
- (ii) En la etapa de propagación, como una reacción de desproporción de los radicales alquiloxi poliméricos (PO·).

Las reacciones de entrecruzamiento se producen en la etapa de terminación.

La historia térmica de los artículos procesados, tales como películas y fibras tiene un efecto muy importante sobre la fotoestabilidad. Las condiciones a las que se somete el polímero durante el procesado son mucho más severas que las de almacenaje. Las altas temperaturas implicadas en la transformación, la inevitable presencia de pequeñas cantidades de oxígeno y los esfuerzos de cizallas a las que el polímero está sujeto en una extrusora, son responsables de la producción de radicales libres y consiguiente formación de hidroperóxidos.

El tiempo de vida útil de los polímeros depende del progreso de los procesos de degradación foto-oxidativa.³ Como resultado de estos procesos hay un cambio en las propiedades físicas y mecánicas, lo cual se manifiesta en:

- (i) Decoloramiento.
- (ii) Formación de grietas y burbujas sobre la superficie.
- (iii) Fragilidad.
- (iv) Pérdida de propiedades de tensión.
- (v) Incremento de la conductividad eléctrica.

El tiempo de vida útil de los polímeros también depende de otros factores tales como:

- (i) Estructura química del polímero y de su fotoreactividad.
- (ii) Presencia y concentración de grupos cromóforos internos y/o externos (impurezas y grupos anormales).
- (iii) Estructura física del polímero (morfología del polímero, inflexibilidad de la cadena, cristalinidad, etc.).
- (iv) Estructura química y fotoreactividad de aditivos tales como pigmentos, colorantes, fotoestabilizantes, antioxidantes, termoestabilizadores, plastificantes, etc.
- (v) Condición ambiental y condiciones de desgaste debido a los agentes atmosféricos.

1.4 MECANISMOS DE LOS PROCESOS DE FOTODEGRADACION.

Teniendo en cuenta las energías de enlace entre los diferentes átomos presentes en los polímeros conocidos y la longitud de onda de las radiaciones que corresponden a dicha energía (tabla 1.1), vemos que la energía contenida en un cuanto de luz de la región ultravioleta solar (71.6 a 98.8 Kcal/mol) es más que suficiente para romper algunos de los enlaces químicos presentes en los polímeros más comunes.

Sin embargo, la experiencia nos indica que la fotodegradación de los polímeros no tiene lugar de forma rápida por exposición a la luz solar. Ello es explicable teniendo en cuenta principalmente que los rendimientos cuánticos de dichas reacciones (Número de moléculas que reaccionan por cuanto de luz absorbido) son muy bajos, al mismo tiempo que las absorbancias de los polímeros frente a las longitudes de onda del espectro solar son muy débiles o nulas.

Lo que resulta evidente es que para que las reacciones de ruptura en la cadena tengan lugar, debe de estar presente algún grupo cromóforo en el sistema polimérico, bien en la cadena como enlace regular o irregular (degradación directa), o bien como aditivos o impurezas, que mediante procesos de transferencia de energía y reacciones por radicales con el polímero conducen igualmente a su degradación (degradación indirecta).²

TABLA 1.1
 ENERGIA DE DISOCIACION APROXIMADA DE ALGUNOS ENLACES
 QUIMICOS²

ENLACE	Energía de enlace (Kcal/mol)	Longitud de onda (nm)
C ≡ C	191	149
C ≡ N	181	149
C = O	186	153
C = N	153	187
C = C	145	197
O - H	110,6	258,5
C - F	105,4	271,3
C - H (primario)	98,8	289,4
N - H	93,4	306
C - H (terciario)	85	366
C - O	84	340
C - C	83,1	344
C - N	82	348
C - Cl	78,5	384
C - Si	78	366
C - H (alílico)	77	371
Si - H	76	376
- O - O -	66	433
N - O	37	772

1.4.1 Degradación directa.

El que en una cadena de polímero existan grupos capaces de absorber en la región ultravioleta, puede ser debido a que de forma voluntaria hayan sido introducidos como tales (porque lo lleve uno de los monómeros o porque aparezca en la unidad de repetición formada en la polimerización) o bien porque se haya formado no deseadamente durante su síntesis o transformación.

Algunos ejemplos de polímeros que absorben luz a través de unidades cromóforas que forman parte de la estructura de la cadena principal del polímero como enlace regular son los poliésteres aromáticos, poliéster-sulfonas, policarbonatos, poliamidas aromáticas y poliuretanos. Todos estos polímeros presentan fuerte absorción en la región del ultravioleta cercano (300-350 nm) y en foto-oxidación, ellos pueden sufrir diferentes posibles procesos de escisión de enlace.⁷

En la mayoría de los polímeros convencionales están presentes, de forma irregular, grupos hidropéroxido y carbonilo, formados durante su síntesis, transformación o almacenamiento. Dichos grupos presentan una gran actividad frente a la luz ultravioleta.²

Por mucho, la más común e importante impureza cromófora en prácticamente todos los polímeros que contienen carbono es el grupo hidropéroxido.⁷

El grupo hidropéroxido, aun cuando presenta el máximo de absorción a 210 nm, su banda de absorción se extiende por encima de 300 nm, por lo cual absorbe la radiación solar directa escindiéndose en radicales alquiloxi (PO·) e hidroxilo (·OH).



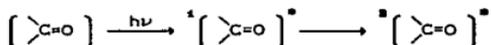
Los radicales PO· y ·OH pueden entonces iniciar el proceso en cadena de radicales libres vía la abstracción de un átomo de hidrógeno del polímero:⁷



Muchas de las recientes evidencias sugieren que los hidropéroxidos son los más importantes iniciadores de la foto-oxidación.^{7,11,14} La formación de hidropéroxidos y su posterior fotólisis puede explicar la formación de compuestos carbonilo a través de escisión-β de radicales alquiloxi poliméricos.^{7,11,15}

Por otro lado, los aldehídos y cetonas alifáticas muestran un máximo de absorción entre 270 y 290 nm, absorción que se extiende hasta regiones superiores a 300 nm.²

Los grupos carbonilo al absorber radiación ultravioleta son excitados a los estados singulete y triplete, los cuales pueden posteriormente iniciar reacciones fotoquímicas.¹⁰



La fotofísica de las cetonas está caracterizada por los grandes rendimientos cuánticos del cruce intersistema $S_1 \rightarrow T_1$, y la fotoquímica del estado triplete es la que predomina.¹³

En fotodegradación, dos reacciones de los grupos carbonilo son especialmente importantes, estas son los procesos Norrish tipo I y Norrish tipo II, los cuales ya fueron descritos anteriormente.

La radiación UV afecta a los grupos aldehído en polímeros del mismo modo que a los grupos cetona, ya que también sufren procesos Norrish tipo I y II; sin embargo, estas reacciones en los grupos aldehído no son muy importantes en la degradación foto-oxidativa de polímeros, debido a que estos grupos se encuentran exclusivamente en el final de las cadenas.

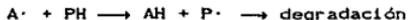
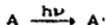
1.4.2 Degradación indirecta.

Cuando el polímero no contiene ningún grupo cromóforo, pero están presentes otras moléculas, como aditivos o impurezas, capaces de absorber luz, puede tener lugar la degradación del polímero por medio de procesos secundarios, que se detallan a continuación.

1.4.2.1 Reacciones por radicales.

Algunas moléculas de aditivos o impurezas, presentes en la mayoría de los polímeros comerciales, actúan como absorbentes de luz UV generando radicales libres.

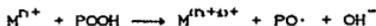
Estos radicales libres pueden reaccionar con las moléculas de polímero, ya sea por adición o abstracción de hidrógeno, produciendo a su vez radicales libres sobre la cadena, los cuales siguen los mecanismos clásicos de descomposición:



(A es la molécula de aditivo o impureza y PH el polímero).

Los metales son una clase importante de impureza. Trazas de metales de transición tales como Fe, Ni, Ti y Cr están casi invariablemente presentes en muchos sistemas poliméricos.⁷ Ellos pueden ser incorporados durante la manufactura del polímero o durante su fabricación. El fierro es un contaminante común en la mayor parte de los polímeros, el cual se origina por contacto con el equipo de proceso.

Los iones de metales de transición pueden influir en el proceso de foto-oxidación al catalizar la descomposición iónica de hidroperóxidos, de la siguiente forma:^{4,7,11}

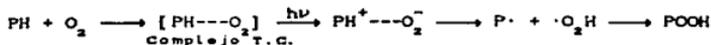


La reacción global es, por lo tanto,



Tal reacción aceleraría la descomposición térmica de polímeros durante el procesamiento y consecuentemente se reduce su fotoestabilidad.

Otro cromóforo, el cual ha sido sugerido como posible fotoiniciador, es el complejo transferencia de carga polímero-oxígeno.^{7,11,12,15} Tales complejos se cree que son importantes en inducir la foto-oxidación de muchos polímeros, particularmente poliolefinas y poliestireno. El mecanismo exacto no es claro, pero se cree que son formados como especies en transición, las cuales dan origen a grupos hidroperóxido.^{7,11,12}



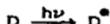
La eficiencia de este mecanismo se cree que es baja pero podría

ser argumentado que solamente necesita ser generado un grupo hidroperóxido para iniciar el proceso auto-oxidativo en cadena. este es un argumento que frecuentemente se sugiere en favor de la iniciación por el hidroperóxido.

1.4.2.2 Reacciones de transferencia de energía.

En el caso de polímeros, estos procesos se han estudiado, tanto en sistemas en los que el grupo fotosensible se encuentra incorporado a la cadena, como en otros en que se encuentra en forma de aditivo o impureza.

En el primer caso, la transferencia de energía transcurre intramolecularmente y en el segundo caso intermolecularmente. En ambos, las posibilidades prácticas de aplicación de estos productos se han enfocado tanto desde el punto de vista de estabilización como de fotodegradación. Si consideramos, por ejemplo, una molécula o macromolécula de sensibilizador D, susceptible de ser excitada a un estado D^* , en presencia de una molécula de polímero PH:



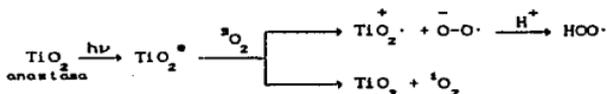
Es lógico pensar que para que la transferencia tenga lugar, la energía del donador en su estado excitado debe ser mayor que la del aceptor o polímero, pues en el caso contrario tiene lugar la estabilización del mismo. Sin embargo, en algunos casos tiene lugar la transferencia incluso cuando la energía de las moléculas del donador es inferior a la de las moléculas del aceptor, ya que teniendo en cuenta el período de vida relativamente largo de las moléculas de donador en su estado triplete excitado, existe la posibilidad de que absorba un segundo fotón que le lleve a un estado excitado de más alta energía a partir del cual puede tener lugar la transferencia de energía efectiva.

1.4.2.3 Reacciones a partir del estado excitado.

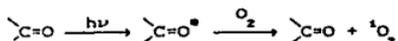
Aunque *a priori* una molécula excitada puede reaccionar con los polímeros y producirse de esta forma algún intermediario que conduzca a una ruptura de cadena, la experiencia sobre este tipo de reacciones se ha centrado preferentemente en el oxígeno. En su estado singlete, el oxígeno reacciona con los polímeros para producir peróxidos o radicales libres.

Las moléculas de oxígeno singlete, dada su baja energía (22.4 Kcal/mol), pueden producirse por una reacción de transferencia de energía a partir de diferentes tipos de moléculas presentes en los sistemas poliméricos.

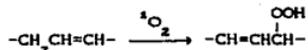
El oxígeno es un eficiente desactivador de los estados excitados singlete y triplete. La interacción del O_2 con colorantes y pigmentos fotoexcitados, incluyendo pigmentos inorgánicos tales como TiO_2 y ZnO , resulta en la formación tanto del oxígeno singlete como del anión superóxido.^{18,15}



Los grupos carbonilo triplete fotoexcitados pueden ser desactivados por el oxígeno molecular en su estado fundamental para dar origen al oxígeno singlete excitado (1O_2):^{7,8}



El oxígeno singlete puede reaccionar con cualquier insaturación en el polímero, debido a su habilidad para reaccionar con los enlaces dobles en una reacción *eno*, produciendo los correspondientes hidroperóxidos de probada inestabilidad térmica y fotoquímica:^{7,8,18,15}



La importancia del oxígeno singlete en la foto-oxidación de muchos sistemas poliméricos es todavía discutida. Los polidienos,

tales como polibutadieno, son los tipos de polímeros donde el oxígeno singulete podría de un modo plausible, jugar un papel importante.⁷

1.5 IMPUREZAS QUE ABSORBEN LUZ EN POLIMEROS.

Los polímeros producidos industrialmente contienen un número de impurezas que absorben luz que se originan en reacciones secundarias durante la polimerización, el procesado y el almacenamiento, las cuales son las causantes de todo el proceso de foto-oxidación que se desarrolla posteriormente. Estas impurezas se pueden dividir en dos grupos:^{1,2}

(i) Impurezas internas que contienen grupos cromóforos, introducidas durante la polimerización, el procesado o el almacenamiento. Entre otras se incluyen:

- (a) Hidroperóxidos (poliolefinas, poliestireno, PVC, polidienos), principalmente en el procesado.
- (b) Carbonilos (poliolefinas, poliestireno, PVC, polidienos, etc.), principalmente en el aislamiento, secado y transformación.
- (c) Enlaces no saturados (C=C) (poliolefinas, poliestireno, PVC), principalmente por procesos de desproporción, reacciones secundarias de iniciadores, etc.
- (d) Residuos de catalizadores (polipropileno, polietileno de alta densidad, PVC).
- (e) Complejos de transferencia de carga con oxígeno (poliolefinas, poliestireno).

(ii) Impurezas externas que pueden contener grupos cromóforos:

- (a) Trazas de disolventes, catalizador, etc.
- (b) Compuestos de la atmósfera urbana contaminada y smog, como por ejemplo, hidrocarburos polinucleares, tales como naftaleno y antraceno en polipropileno y polibutadieno.
- (c) Aditivos (pigmentos, colorantes, estabilizantes térmicos, antioxidantes, etc.).
- (d) Trazas de metales y óxidos metálicos procedentes del equipo de procesado y de los recipientes. Las etapas de extrusión,

mezclado, corte y de producción de compuestos implican que el polímero pueda contaminarse con partículas de metales tales como: Fe, Ni o Cr.

CAPITULO 2

FOTODEGRADACION (FOTO-OXIDACION) DE POLIMEROS COMERCIALMENTE IMPORTANTES

2.1 POLIMEROS DE ADICION.

2.1.1 Poliolefinas.

Las poliolefinas (polietileno, polipropileno, y sus derivados) deberían ser en teoría foto-oxidativamente estables en base a su estructura; sin embargo sus polímeros comerciales no lo son.

Las poliolefinas son comercialmente de los más importantes termoplásticos en el mundo. Ellas deben su importancia al extenso rango de aplicaciones que tienen. Estas incluyen aplicaciones al aire libre, en las cuales son sometidas a exposición prolongada a la luz solar. Su estabilidad a la luz solar es de considerable importancia en tales aplicaciones.

Las poliolefinas más notables como polietileno (PE) y polipropileno (PP), encuentran aplicación en muchas áreas donde la degradación es un problema serio.

Las poliolefinas saturadas, en su forma pura, tienen solamente

enlaces C-H y C-C, por lo cual se supone que no absorben luz de longitud de onda más larga que 190 nm.¹⁰ Consecuentemente, no deberían ser afectadas por la luz solar cuando son expuestas a la atmósfera. Pero se sabe que ocurren reacciones de fotodegradación en poliolefinas aún con luz de longitudes de onda mayores de 300 nm, lo cual indica la presencia de algunas clases de cromóforos. Pequeñas cantidades de impurezas pueden también ser responsables de la absorción de cuantos de luz.

La irradiación solar conduce a ruptura del polietileno. El tiempo de vida al aire libre del PE común (grado no estabilizado, nivel normal de impurezas, tiempo a 50% de pérdida de propiedades de tensión, elongación o impacto) es de medio a un año.¹⁶ Mediciones de elongación a ruptura (%) mostraron que el tiempo a ruptura del PE fotoirradiado con una lámpara de Hg de media presión se incrementó con la disminución de la densidad del polímero.¹⁷ La densidad o cristalinidad y la medida del cristal del PE juegan un papel importante en la determinación de la fotoestabilidad.

La fotodegradación de PE ha sido estudiada por más de medio siglo principalmente pretendiendo hacer PE más durable. A pesar de que la estabilización de PE ha sido alcanzada en un alto grado, el mecanismo de fotodegradación no ha sido completamente comprendido. Esto es debido especialmente a la fotodegradación oxidativa (foto-oxidación).

La resistencia del PP no estabilizado con respecto a la degradación foto-oxidativa es inferior que aquella del PE, PVC y poliestireno (PS). El tiempo de vida al aire libre del PP común (grado no estabilizado, nivel normal de impurezas, tiempo a 50% de pérdida de propiedades de tensión, elongación o impacto) es sólo de alrededor de 2-3 meses. En otras palabras, el PP es fácilmente fotodegradado.¹⁸

La foto-oxidación de muestras gruesas de PP ocurre preferentemente en la superficie de estas, aunque las interpretaciones difieren en cuanto a la causa.^{9,10,18-20} La difusión de oxígeno ha sido propuesta como el factor limitante en la oxidación interior de la muestra,^{9,10} también se ha propuesto que se debe a la presencia de cromóforos del procesado o del almacenaje que se encuentran en la superficie.^{9,10}

Las poliolefinas comerciales pueden contener un número de impurezas internas y/o externas, las cuales pueden ser formadas durante las siguientes etapas:³

- (i) Manufactura del polímero (insaturación, residuos de catalizador, hidroperóxidos, y grupos carbonilo por oxidación accidental).
- (ii) Procesado y fabricación (hidroperóxidos y grupos carbonilo formados bajo oxidación a alta temperatura, iones de metales de transición de la maquinaria o ingredientes de mezclado).
- (iii) Exposición ambiental (hidrocarburos policíclicos de la contaminación atmosférica, grupos carbonilo de la fotólisis de hidroperóxidos, insaturación por la fotólisis de cetonas, iones de metales de transición (particularmente hierro y cobre)).

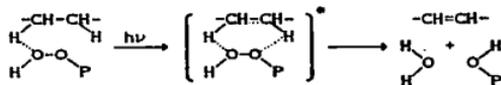
La etapa de fotoiniciación de la degradación foto-oxidativa de poliolefinas ha estado durante mucho tiempo sujeta a controversia. Esta etapa se ha discutido en relación con varias especies cromóforas tales como: hidroperóxidos, carbonilos, enlaces insaturados, residuos de catalizador metálico, trazas de hidrocarburos polinucleares aromáticos, y complejos de transferencia de carga polímero-oxígeno.

Los hidroperóxidos formados por la oxidación térmica de PE se han utilizado repetidamente para estudiar su fotólisis. Se han propuesto mecanismos para la fotólisis de hidroperóxidos basados en reacciones bimoleculares de los hidroperóxidos con la cadena del polímero, los cuales están de acuerdo con los productos encontrados experimentalmente (principalmente cetonas y grupos trans-vinileno).^{12,21,22}

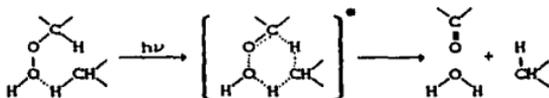
Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la fotólisis del hidroperóxido de PE:¹²



Para explicar la formación de grupos trans-vinileno se puede postular una reacción bimolecular del grupo hidroperóxido con un segmento de cadena vecino de la misma o de otra molécula de polímero. Esta implica un estado de transición de seis miembros como se muestra a continuación:



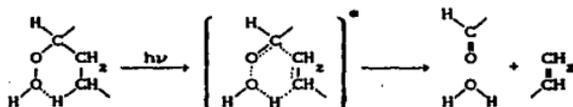
Para explicar la formación de cetonas por medio de la fotólisis de hidroperóxidos de PE, otra reacción bimolecular o pseudo-unimolecular es propuesta. Esta implica también un estado de transición de seis miembros.



Los mecanismos de descomposición del hidroperóxido de acuerdo a las dos reacciones anteriores, pueden explicar la formación de los productos encontrados experimentalmente.

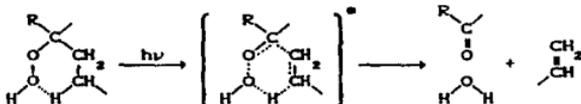
En analogía con estas reacciones, se pueden visualizar las reacciones de descomposición del hidroperóxido intramolecular. Ellas implican también estados de transición de seis miembros.

Una descomposición intramolecular que puede ser propuesta para hidroperóxidos secundarios en PE es:



Esta reacción produce grupos aldehído y vinilo. Hasta ahora, los grupos aldehído todavía no han sido identificados inequívocamente en la oxidación de PE.

El correspondiente proceso de descomposición para hidroperóxidos terciarios en PE es:



Esta reacción produce grupos cetona y vinilo. Los grupos cetona y vinilo son observados pero han sido atribuidos principalmente a otras reacciones. Los grupos vinilo por ejemplo, se cree que son el

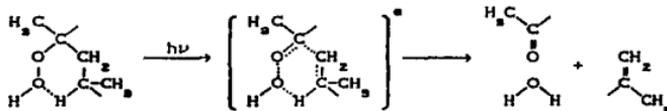
resultado de la fotólisis de cetonas con relación a la reacción de Norrish tipo II.

Estudios modelo con *ter*-BuOOH (hidroperóxido de *ter*-butilo) y *ter*-Bu₂O₂ (peróxido de di-*ter*-butilo) en polietileno de baja densidad (LDPE) mostraron que la fotólisis de hidroperóxidos terciarios en LDPE formaron productos con grupos *trans*-vinileno.^{12,22} Esto conduce a la hipótesis de que en la ausencia de hidroperóxidos modelo, los grupos *trans*-vinileno resultan de la fotólisis de hidroperóxidos terciarios formados en el PE.

Se ha encontrado que los hidroperóxidos formados por oxidación térmica de PE no inician la foto-oxidación en un grado significativo, mientras que las cetonas tales como las formadas en la oxidación de PE son muy pobres iniciadores de la foto-oxidación de PE. La iniciación por complejos de transferencia de carga polietileno-oxígeno parece ser más posible.¹² La reacción de los complejos de transferencia de carga polietileno-oxígeno producen un grupo *trans*-vinileno y peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se podría descomponer en dos radicales hidroxilo, ya sea directamente si se transfiere un exceso de energía o en una fotólisis posterior. Los radicales hidroxilo iniciarían la oxidación en cadena.

La degradación foto-oxidativa de películas de PP isotáctico fue medida por cambios de viscosidad-peso molecular promedio y fue dependiente de la historia térmica del polímero pero no de la estructura morfológica del mismo. La preoxidación térmica durante procesado a fundición o cristalización a altas temperaturas en aire produjo hidroperóxidos, los cuales aceleraron el proceso de foto-oxidación.²³

Se ha propuesto un proceso de descomposición intramolecular para hidroperóxidos terciarios en PP el cual procede de la siguiente manera:¹²



La polimerización de olefinas con catalizador de Ziegler-Natta conduce siempre a algunos residuos de metal de transición, tales como

Al y Ti. La estabilidad al UV del PP disminuye con el incremento en el contenido de cenizas de Ti y Al. Los residuos de Ti pueden conducir también a la rápida destrucción de antioxidantes en el mezclado y actuar catalizando la descomposición de grupos hidropéroxido bajo irradiación con luz UV.³

2.1.2 Cloruro de polivinilo.

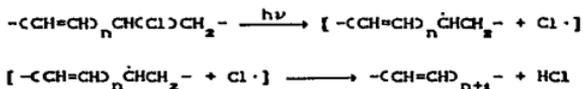
Se ha dicho que si el PVC hubiera sido descubierto hoy, su comercialización podría ser totalmente improbable, debido a que el PVC es muy inestable cuando es expuesto al calor o la luz. Su tiempo de vida al aire libre (grado no estabilizado, nivel normal de impurezas, tiempo a 50% de pérdida en propiedades de tensión, elongación o impacto) es sólo de medio a un año.¹⁰ Sin embargo, gracias a unas cuantas décadas de progreso en la tecnología de estabilización, el PVC ha llegado a ser uno de los más importantes materiales plásticos de la actualidad.

El PVC contiene sólo enlaces C-C, C-H, y C-Cl, y por lo tanto, no se espera que absorba luz de longitud de onda más larga que 190-220 nm. La realidad es que los radicales libres son formados después de irradiación con luz de longitud de onda más larga (220-370 nm) lo cual indica que algunas clases de cromóforos pueden estar presentes en las muestras de PVC.^{3,10,24-28} La inestabilidad del PVC al calor y a la luz se cree que puede ser causada por anomalías estructurales^{3,24-28} que están presentes en cantidades variables en diferentes tipos de muestras de PVC disponibles comercialmente, tales como grupos finales insaturados, unidades ramificadas (átomos de cloro terciarios enlazados), insaturaciones al azar (cloro alílico) y estructuras oxidadas tales como grupos hidropéroxido y grupos carbonilo.^{3,4,10,24,25,27,28}

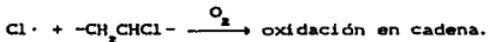
No obstante el gran número de artículos que tratan sobre la fotodegradación de PVC, queda cierto que los fotoproductos carbonilados observados por espectroscopía de IR de películas envejecidas no han sido totalmente identificados. Como una consecuencia, el mecanismo de foto-oxidación no se ha establecido.²⁰ En contraste, la etapa de iniciación que implica absorción de luz por

el PVC ha sido extensamente investigada. Aun cuando todavía existe algún desacuerdo con relación a la naturaleza de los cromóforos responsables para la etapa de iniciación, buenos candidatos potenciales han sido postulados, por ejemplo, los dienos y trienos conjugados α -clorados.^{2d}

La naturaleza de los fotoproductos responsables de la decoloración de PVC expuesto a la luz UV ha sido determinada, y es inequívocamente aceptado que el crecimiento de las secuencias de polieno que resultan de la bien conocida deshidrocloración del PVC causan esta decoloración.^{2d,25,26,28} La fotodeshidrocloración del PVC implica una excitación multietapa de las secuencias de polieno.^{2d} La formación de polienos es iniciada por defectos estructurales absorbentes tales como polienos cortos.^{2d} Cada excitación conduce a un incremento de la longitud de la conjugación:



Algunos de los átomos de cloro ($\text{Cl}\cdot$), pueden escapar e iniciar una oxidación en cadena:



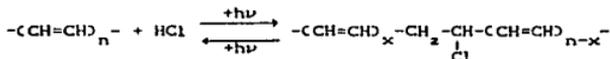
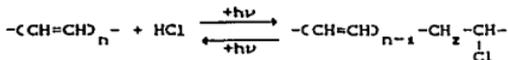
Los enlaces que son primeramente rotos en la fotólisis de PVC son los más lábiles (C-Cl alílicos), cuya energía de disociación (78 Kcal/mol) podría ser disminuida cada vez más conforme crece en longitud el polieno.²⁵

Tal vez la consecuencia más importante de la exposición de formulaciones de PVC a la luz solar es el fenómeno de amarillecimiento inducido por la luz. Las secuencias de polieno mayores son capaces de absorber a longitudes de onda más largas de luz y consecuentemente conducen a una mayor deshidrocloración del polímero.²⁹ Cuando la longitud de la secuencia excede de 5-8 unidades, los polienos absorben luz azul lo cual resulta en amarillecimiento del material.

El amarillecimiento es un estudio particularmente interesante debido a que la decoloración es complicada por la ocurrencia de una

reacción de blanqueamiento^{3,25,28-30} por las longitudes de onda más largas de luz que aquellas responsables del amarillecimiento del PVC. Bajo luz solar ambas reacciones tienen lugar simultáneamente.

El cloruro de hidrógeno (HCl) formado durante fotodeshidrocloración de PVC puede además reaccionar con las estructuras de polieno y causar su blanqueamiento parcial de acuerdo con las siguientes reacciones:^{3,28}



La susceptibilidad del PVC no protegido al fotoamarillecimiento ha sido examinada por exposición de muestras de PVC a luz monocromática, la amarillez que resultó fue medida con un colorímetro. A longitudes de onda de 280, 300, 320 y 340 nm todas condujeron a un incremento en el índice de amarillez de las muestras; a longitudes de onda de 400 y 500 nm, las muestras sufren fotoblanqueamiento resultando en una disminución en el índice de amarillez.³⁰

Se ha estudiado la sensibilidad a la longitud de onda de una formulación de PVC rígido extruido al amarillecimiento bajo exposición a radiación de xenón filtrada y se ha encontrado que el amarillecimiento fotoquímico es debido principalmente a longitudes de onda entre 300 y 320 nm, tanto en PVC no pigmentado como pigmentado conteniendo TiO_2 .²⁹

Los cromóforos responsables de la etapa de iniciación son principalmente estructuras insaturadas tales como dienos y trienos los cuales están presentes en la muestra original que se acumulan bajo irradiación. Alguna contribución de los cromóforos carbonilo o peróxido no puede ser, sin embargo, totalmente excluida en las primeras etapas de la degradación. No obstante, una vez acumulados los polienos, es menos probable que los fotones incidentes sean absorbidos por estas estructuras oxigenadas las cuales tienen mucho más bajos coeficientes de absorción que los polienos y también se encuentran en más baja concentración.^{25,28}

El valor del rendimiento cuántico del cloruro de hidrógeno emitido, $\phi_{\text{HCl}} = 0.011$, para películas de PVC irradiadas en N_2 , indica que solamente uno de cada 100 fotones absorbidos induce la deshidrocloración de PVC, con formación de polienos.²⁸ En presencia de O_2 el valor del rendimiento cuántico es de $\phi_{\text{HCl}} = 0.015$.²⁵

Los grupos hidroperóxido pueden ser fotodescompuestos por un mecanismo de transferencia de energía de los grupos polieno excitados:^{9,24}



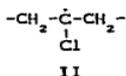
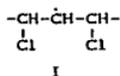
Se ha estudiado la distribución espacial de los productos de fotodegradación en películas de 200 μm de PVC bajo irradiación intensa con una lámpara de Xe.³¹ Las regiones de foto-oxidación fueron localizadas sobre la superficie de la película, y las regiones de deshidrocloración sobre la formación de polieno en casi toda la película.

El papel del oxígeno en la fotodescomposición de PVC es complejo. Se ha encontrado que el oxígeno:^{9,25,28}

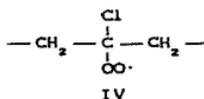
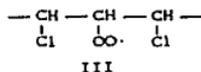
- (i) Disminuye la energía de activación.
- (ii) Acelera la proporción de la reacción de deshidrocloración.
- (iii) Causa blanqueamiento por ataque a las estructuras de polieno y acortamiento de la longitud de conjugación.
- (iv) Promueve la escisión de la cadena y el entrecruzamiento.

En la presencia de oxígeno se obtienen diversos fotoproductos que son fácilmente detectados por su absorción de IR. Las dificultades en la identificación de muchos fotoproductos potenciales que aparecen en una banda de carbonilo compuesta centrada alrededor de 1745 cm^{-1} son probablemente la razón para la falta de información concerniente a los fotoproductos de oxidación.²⁰ Se han postulado muchos posibles candidatos, entre ellos ácidos α y β -clorocarboxílicos, α y β -clorocetonas, aldehídos alifáticos, ácido clorhídrico, perácidos y lactonas. Solamente unos cuantos de ellos pueden ser considerados como definitivamente identificados.

La abstracción de hidrógeno de la cadena principal del PVC puede conducir a la formación de dos diferentes tipos de radicales alquilo:

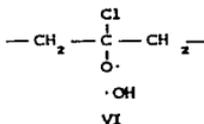
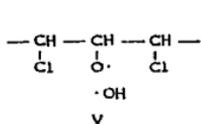


La reacción de estos radicales con oxígeno molecular conduce a los radicales peroxi (III y IV) y preferentemente al radical IV:^{25,26}



Los hidroperóxidos formados se acumulan en una concentración estacionaria baja (≈ 10 mmol/l) y pueden ser detectados por su absorción en la región de 3400-3300 cm^{-1} . Sin embargo, su estructura química exacta no puede ser determinada por análisis de IR (debido al alargamiento del O-H enlazado).

Se ha encontrado que la homólisis del enlace O-O de estos hidroperóxidos ocurre bajo condiciones fotolíticas o termolíticas formándose los macrorradicales V y VI:²⁶



La evolución de estos radicales constituye la clave para la comprensión del mecanismo foto-oxidativo del PVC.

Los fotoproductos obtenidos durante la foto-oxidación de PVC rígido en la forma de películas delgadas han sido estudiados por mediciones de espectroscopía de absorción de IR.²⁶ Mediante este estudio se muestra que solamente unos cuantos compuestos fueron formados, incluyendo hidroperóxidos, cetonas cloradas, cloruros de ácido y ácidos carboxílicos.

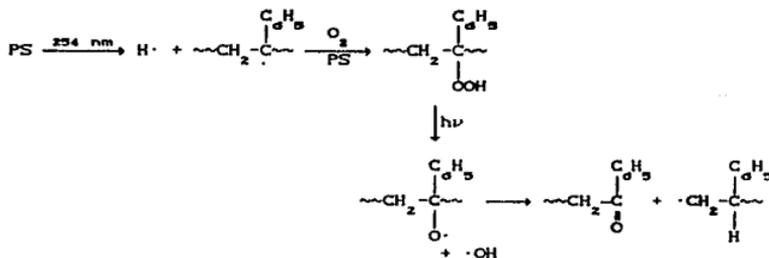
2.1.3 Poliestireno.

El camino básico de la fotodegradación del poliestireno (PS) ordinario es la foto-oxidación. El tiempo de vida del PS ordinario (grado no estabilizado, nivel normal de impurezas) estimado por amarillecimiento es de solamente un mes o un poco más de tiempo.^{1d}

Las reacciones que están implicadas en la foto-oxidación de PS han sido extensamente descritas en la literatura científica. No obstante es sorprendente que muchas etapas de los mecanismos permanecen desconocidas a pesar de la concordancia sobre las principales consecuencias de la foto-oxidación, cuyas manifestaciones son una evolución de la estructura química debido a la formación de grupos oxidados, decoloración y la pérdida de las propiedades físicas.¹²

La foto-oxidación de PS ha sido descrita esencialmente para irradiación a longitud de onda corta ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) que es absorbida por los grupos cromóforos estireno, los cuales absorben radiación hasta aproximadamente 290 nm.

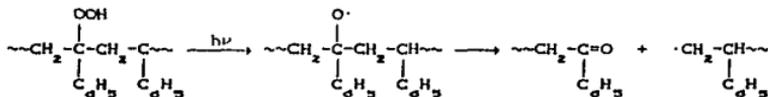
A longitudes de onda $\leq 290 \text{ nm}$, ocurre fotodescomposición del enlace C-H terciario. La interacción de oxígeno con radicales resulta en formación del hidroperoxido. Este producto absorbe luz por sí mismo y conduce a una nueva fotoreacción.^{1d}



La foto-oxidación a longitud de onda larga no ha recibido mucha atención. La radiación a longitud de onda larga ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) no es absorbida por el PS. La iniciación de la foto-oxidación está generalmente aceptado que resulta de la absorción de luz por

impurezas cromóforas^{3,4,16,24,32,33} tales como grupos carbonilo o peróxido o por complejos de transferencia de carga.^{3,24}

La reacción que se muestra abajo describe la mayoría de las escisiones de cadena en la foto-oxidación de PS:⁴



La oxidación térmica durante el procesado tiene un marcado efecto sobre la fotoestabilidad de PS debido a la formación de grupos carbonilo y -OOH.¹⁶

Tal como se señaló arriba, el mecanismo de foto-oxidación a longitudes de onda corta y larga no puede ser considerado como definitivamente establecido. Se forman un número de diferentes fotoproductos y se pueden proponer una extensa variedad de mecanismos. Por otra parte, se ha publicado el estudio no detallado sobre la relación entre la foto-oxidación a longitudes de onda corta ($\lambda = 254 \text{ nm}$) (longitudes de onda absorbidas por el grupo cromóforo del PS) y la foto-oxidación a longitudes de onda larga ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$) (longitudes de onda que conducen a la oxidación fotoinducida).

La formación de hidroperóxidos como fotoproductos principales está bien establecido. Se reportan diversos tipos de reacciones secundarias que implican fotólisis directa, descomposición por transferencia de energía, y descomposición intramolecular y que conducen a la formación de compuestos carbonilo e hidroxilo. Numerosas estructuras han sido propuestas en base al análisis de IR y de UV/visible.^{3,32,34-37}

Así mismo se han observado cetonas aromáticas formadas por la descomposición de hidroperóxidos terciarios. También se han reportado cetonas alifáticas; ellas podrían ser formadas por oxidación de los átomos de carbono secundarios sobre la cadena principal polimérica. Los peroxiésteres que resultan de la formación de las cetonas alifáticas se han detectado en el espectro de IR del PS foto-oxidado. Se ha postulado también la oxidación del anillo aromático, conduciendo a la formación de estructuras tipo muconaldehído.³²

De la misma forma se han detectado e identificado productos

volátiles:³² agua y dióxido de carbono (el cual podría resultar de una pérdida cuantitativa de CO_2 por los peroxiésteres obtenidos por oxidación de los hidroperóxidos secundarios formados sobre la cadena principal). Benzaldehído y acetofenona han sido también identificados, ellos podrían resultar de la fotólisis Norrish tipo I y tipo II de la cetona aromática.

La irradiación de PS a longitud de onda corta ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) o larga ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) causa la formación de macrorradicales por abstracción de hidrógeno en la cadena principal polimérica. Está generalmente aceptado que las estructuras fotolábiles que contienen oxígeno están implicadas en las etapas iniciales de foto-oxidación a longitudes de onda larga y que los radicales obtenidos de la fotólisis de estas estructuras actúan como iniciadores de la fase oxidativa de la degradación. Este aspecto permite explicar la degradación de polímeros tales como el PS, los cuales no contienen cromóforos que tengan una absorción en la región de longitud de onda larga; por otro lado la literatura también reporta los efectos de la radiación de longitud de onda larga en las etapas iniciales de la foto-oxidación de PS.³³

2.2 POLIMEROS DE CONDENSACION.

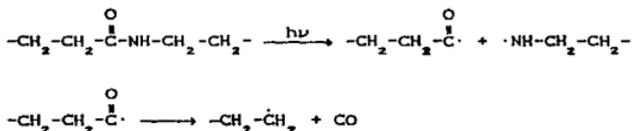
2.2.1 Poliamidas.

Varios autores^{34,35}, han investigado la fotodegradación (degradación foto-oxidativa) de poliamidas (principalmente nylon 6/6), la cual resulta en una escisión de cadena, entrecruzamiento y amarillecimiento.

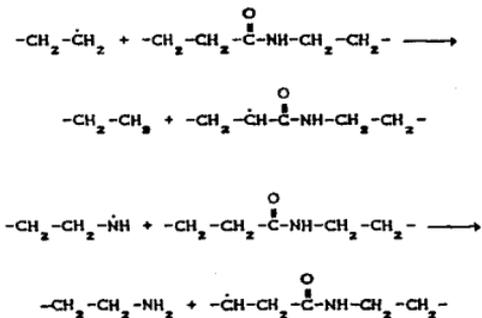
Durante la exposición al aire libre los nylones llegan a ser frágiles, amarillos, e infusibles debido a los efectos de la luz UV y del oxígeno. La irradiación de luz UV sobre los nylones cambia severamente sus propiedades químicas, físicas y mecánicas. El grado del cambio depende de la longitud de onda de la luz UV, de la atmósfera ambiental (oxígeno, gases inertes, humedad), y aditivos tales como colorantes, relleno y estabilizantes.

La historia térmica del nylon tiene una marcada influencia sobre su posterior fotoestabilidad. Las poliamidas contienen algunas impurezas las cuales son responsables de su emisión de fluorescencia y fosforescencia.^{30,31} Las impurezas fosforescentes en polímeros de nylon se han identificado como grupos carbonilo conjugados con insaturaciones etilénicas.^{30,31} Durante la irradiación estos grupos carbonilo α,β -insaturados son fotolizados inicialmente por un proceso de isomerización y los grupos carbonilo β,γ -insaturados formados son entonces fotolizados por reacciones Norrish tipo I y II.

El proceso dominante de escisión de cadena causado por irradiación UV ocurre en el enlace amida:³



El radical final alquilo polimérico y el radical amino polimérico pueden abstraer hidrógenos de la misma cadena del polímero o de la adyacente y formar un nuevo radical alquilo polimérico.



Todos estos radicales pueden ser oxidados y formar radicales alquilperoxi poliméricos (POO·), y consecuentemente grupos

hidroperoxi poliméricos (POOH), los cuales pueden ser térmicamente y/o fotoquímicamente descompuestos a radicales alquiloxi poliméricos (PO·) los cuales pueden ser desproporcionados por un proceso de escisión- β .

Se han investigado también otras poliamidas tales como polihexanamida,⁴⁰⁻⁴³ poliundecanamida y dodecanamida.^{40,41,44,45}

La degradación foto-oxidativa de nylon 6 causa escisiones de la cadena principal las cuales reducen su resistencia.⁴²

Se ha estudiado la foto-oxidación de nylon 6, nylon 11 y nylon 12 a longitudes de onda larga,⁴⁰ el mecanismo de foto-oxidación implica los mismos fotoproductos intermediarios, por ejemplo, grupos hidroperóxido, imida y N-1-hidroxilados, los cuales se comportan diferentemente en las diversas matrices. La foto-oxidación a través de excitación directa de los cromóforos NH-CO ocurre a $\lambda \leq 340$ nm. A $\lambda > 340$ nm, la proporción de foto-oxidación, basada por ejemplo en la proporción de formación de grupos imida, no depende de la naturaleza de la poliamida.

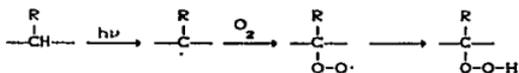
Se ha estudiado la foto-oxidación de películas de poliundecanamida a longitudes de onda larga ($\lambda > 300$ nm) y longitudes de onda corta (254 nm),⁴⁴ y se ha observado la descomposición fotoquímica de hidroperóxidos en grupos imida y N-1-hidroxi-poliundecanamida. Los grupos imida son hidrolizados o fotolizados a grupos ácidos y amida. A longitudes de onda larga, solamente se detectan amidas.

2.2.2 Poliuretanos.

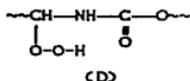
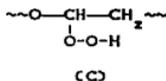
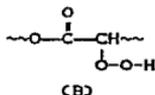
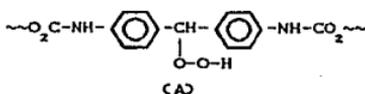
El mecanismo de fotodegradación (degradación foto-oxidativa) de poliuretanos depende de su estructura.^{3,10,46,47}

El amarillecimiento de poliuretanos aromáticos por irradiación puede ser considerado por dos mecanismos basados en la formación de diferentes productos.⁴⁸ El primero es observado a longitudes de onda corta y procede a través de una reacción tipo foto-Fries; el segundo mecanismo es observado a longitudes de onda más largas e implica estructuras quinónicas derivadas de hidroperóxidos primarios. Estos dos caminos pueden ser diferenciados por selección de varias longitudes de onda de irradiación.

También se ha investigado el comportamiento foto-oxidativo de poliuretanos termoplásticos basados en diisocianatos aromáticos y alifáticos y polioles de poliéter y poliéster. Bajo foto-oxidación, la formación del hidroperóxido tiene lugar en las porciones hidrocarbonadas de los poliuretanos como se muestra abajo:⁴⁹



Cuatro tipos de hidroperóxidos fueron formados, dependiendo de la estructura del elastómero de poliuretano:



Los hidroperóxidos respectivos fueron formados del grupo alfa CH_2 al grupo fenilo del diisocianato (A), del grupo CH_2 al grupo éster (B), del grupo CH_2 al grupo éter (C) y del grupo CH_2 al átomo de nitrógeno del carbamato (D).

Se ha encontrado que la fotodegradación de poliuretanos basados en diisocianatos aromáticos depende del estado físico del polímero.⁵⁰ Se han estudiado poliuretanos basados en diisocianatos aromáticos con el objeto de encontrar el efecto del estado físico del polímero sobre la fotoestabilidad.^{51,52}

La degradación fotolítica de poliuretanos basados en diisocianatos es directamente dependiente de la flexibilidad de la cadena principal del polímero.⁵¹

Se ha estudiado el efecto de la cristalinidad y de la flexibilidad de la cadena principal sobre el proceso de fotodegradación de poliuretanos aromáticos.⁵² En general el grado de degradación bajo fotólisis disminuye con el incremento de la inflexibilidad y de la

crystalinidad. Puesto que el estado físico de poliuretanos está determinado por factores tales como composición e historia térmica, no se puede asumir que los poliuretanos que contienen un componente común fotoquímicamente reactivo, se deban degradar fotoquímicamente en el mismo grado o por el mismo proceso.

CAPITULO 3

FOTOESTABILIZACION DE POLIMEROS

La *fotoestabilización* de polímeros implica el retardo o inhibición de los diversos procesos fotofísicos y fotoquímicos que ocurren durante la foto-oxidación y puede ser llevada a cabo en varias formas, dependiendo del tipo de estabilizante y del tipo de mecanismo que es eficaz en el polímero.

Los *estabilizantes al UV* son aditivos para plásticos y otros materiales poliméricos, los cuales impiden la fotodegradación causada por luz UV, la cual se encuentra presente en la luz solar y en varias clases de fuentes de luz artificial. El uso al aire libre de plásticos, fibras, y elastómeros es posible debido a la extensa aplicación de diferentes estabilizantes al UV.

Un buen número de revisiones^{7,11,98-99} discuten los mecanismos de fotoestabilización y las propiedades fotoestabilizadoras.

El problema práctico en el estudio de la fotoestabilización de polímeros es una voluminosa literatura de patentes sobre estos productos, mientras que una muy fragmentada y frecuentemente contradictoria literatura científica ha intentado responder a las cuestiones de mecanismos. Si bien muchas investigaciones han estudiado aspectos precisos de fotodegradación o de fotoestabilización, para una clara comprensión de estas reacciones se

Los estabilizantes a la luz UV que se estudian y aplican a las diferentes familias de polímeros pertenecen a uno de estos grupos mencionados, constituyendo, dentro del amplio marco de la industria de plásticos y afines, una rama de gran vigor y en continuo desarrollo.

Estos cuatro grupos de estabilizantes pueden agruparse a su vez en otros dos, en función del mecanismo, físico o químico, que prevalece. Así, los absorbentes/apantallantes de UV y los desactivadores de estados excitados (desactivadores físicos o quencher) actúan por medio de mecanismos físicos (reflexión, dispersión, absorción, desactivación de estados excitados, etc.), mientras que los secuestradores de radicales libres y los desactivadores de hidroperóxidos lo hacen a través de reacciones químicas.

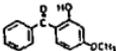
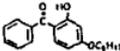
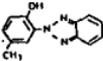
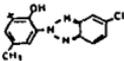
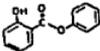
Veamos a continuación cada uno de estos grupos o familias, tratando de describir los mecanismos de estabilización y teniendo en cuenta que algunos de los compuestos que se emplean como estabilizantes pueden actuar por más de un mecanismo. Es importante también decir que no existe una terminología única para denominar y clasificar estas familias, existiendo, por otra parte, controversia sobre la forma de actuar y los mecanismos de reacción de muchos de estos compuestos estabilizantes o fotoprotectores.

3.1.1 Absorbentes/apantallantes de UV.

Las estructuras que pertenecen a este tipo de fotoestabilizantes operan interfiriendo en el primer paso del mecanismo de fotodegradación evitando la absorción de luz por el polímero.^{11,59,55,56} Esto puede conseguirse por incorporación de sustancias que reflejen o dispersen la luz incidente o que tengan elevados coeficientes de absorción molar en la región de 290-400 nm del espectro UV. Este último caso requiere que la energía absorbida por la molécula de fotoestabilizante sea disipada a través de procesos que no produzcan otras especies activas. Dentro de esta clase de fotoestabilizantes se incluyen algunos pigmentos orgánicos e inorgánicos como el dióxido de titanio o el negro de humo, así como los actualmente comerciales 2-hidroxi-benzofenonas (I), 2-hidroxifenil

benzotriazoles (II) y derivados del salicilato de fenilo (III), también derivados cianoacrilatos y oxaliniidas, algunos ejemplos se muestran en la tabla 3.1.

TABLA 3.1
 ABSORBENTES UV COMERCIALES^{14,58}

Nombre comercial	Estructura química	Suministrador
Chimisorb 90 (I)		Chimosa
Cysorb UV 531 (I)		American Cyanamid Co.
Tinovin P (II)		Ciba-Geigy Corporation
Tinovin 326 (II)		Ciba-Geigy Corporation
Salol (III)		Dow Chemical Co.

El mecanismo más probable implicado en la fotoestabilización de polímeros por hidroxibenzofenonas es el que considera que la energía absorbida se disipa a través de la transferencia intramolecular de un protón, con formación de una estructura quinónica. Dos de las reacciones más plausibles se indican en la figura 3.2.⁵⁵

Para explicar los diferentes resultados experimentales que se consiguen con las hidroxibenzofenonas se han hecho otras propuestas de actuación entre las que cabe destacar las siguientes:

Actúan como pantalla (reflexión, dispersión, etc.).

Desactivan grupos cromóforos (por ejemplo, grupos carbonilo) presentes en el polímero por un mecanismo de transferencia de energía.

Actúan como secuestradores de radicales libres.

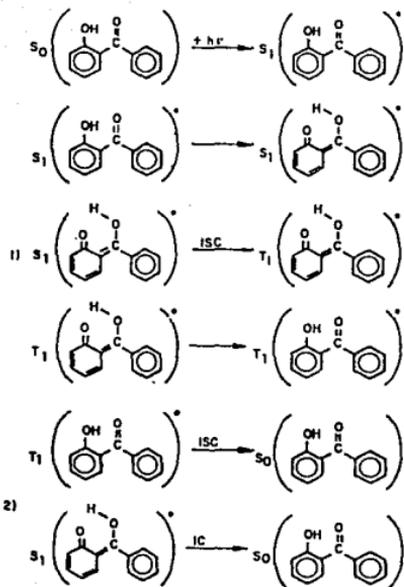


Figura 3.2

3.1.2 Desactivadores de estados excitados.

La desactivación de los estados excitados de los grupos cromóforos responsables de la fotoiniciación se conoce con el nombre de desactivación bimolecular o *quencheo*. Al ser este proceso de naturaleza física, también se ha denominado a este tipo *fotostabilizantes físicos*. No se requiere en este tipo de moléculas que tengan un alto coeficiente de absorción molar en la zona de 290-400 nm. Los estabilizantes de este tipo, más utilizados hasta el presente, son los complejos o quelatos de níquel. Se trata de

compuestos que no absorben o lo hacen en pequeña proporción, y que desactivan, por transferencia de energía electrónica principalmente, los estados excitados. Durante cierto tiempo se consideraron como quencher otros estabilizantes que tampoco absorbían luz UV significativamente, pero posteriormente a través de estudios más exhaustivos se vió que la acción de protección era consecuencia de otros mecanismos, tales como la descomposición de peróxidos y/o la captación de radicales. En la tabla 3.2 se dan las fórmulas de diversos quelatos de níquel.

TABLA 3.2⁹⁵

Nombre	Estructura	Nombre comercial
sim-metil-2-hidroxi-4-metilfenil-N-alkilcetimina de níquel	<p>R = OH, n - C₄H₉, C₆H₅</p>	
Bis (2,2-dioxa-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolato de níquel		Ferro AM101
(2,2-dioxa-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolato-n-butilamina) níquel		Cysorb UV 1084
Dibutilditiocarbamato de níquel		NBC
Bis(o-alkil-3,5-di-t-butil-4-hidrobenzoi) fosfonato de níquel		Inqstab 2001

3.1.3 Secuestradores de radicales libres.

Se trata de sustancias, como ya se ha indicado, que rompen la cadena cinética de degradación por reacción con los radicales poliméricos (alquilo y alquilperóxido) producidos en las rupturas del polímero dando lugar a especies inactivas. Son realmente antioxidantes que poseen estados reducidos y oxidados estables.

La auto-oxidación implica dos procesos cíclicos interrelacionados. En la secuencia de cadena radical primaria, el oxígeno reacciona con las cadenas de polímero para dar hidroperóxidos, que por homólisis, dan lugar a nuevos radicales que alimentan el ciclo principal, éste puede romperse en dos puntos: por medio del donador que rompe o interrumpe la cadena (CB-D) lo cual implica la reducción de radicales alquilperoxi a hidroperóxidos, normalmente consumiendo dos radicales alquilperóxido, tal como se muestra para un antioxidante fenólico clásico en la figura 3.3, y también la interrupción de la cadena cinética a través del aceptor (CB-A) que consiste en la terminación de macrorradicales alquilo. Este último mecanismo tiene lugar cuando la concentración de oxígeno es baja.

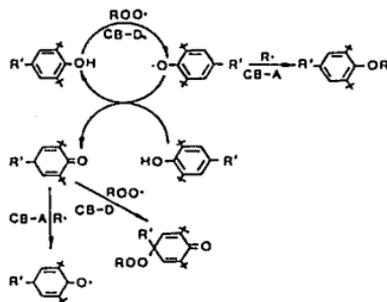


Figura 3.3 Mecanismo antioxidante de un fenol impedido.⁵⁹

Dentro de esta clase de fotoestabilizantes antioxidantes, se encuentran los fenoles impedidos (IV), aminas aromáticas (V), quinonas (VI), aminas impedidas (VII), algunos quelatos de níquel

(VIII y IX), así como algunos radicales orgánicos estables, tales como fenóxidos (X) y nitrosilos (XI) que se muestran en la tabla 3.3.

TABLA 3.3
ANTIOXIDANTES Y FOTOANTIOXIDANTES⁵⁸

Nombre comercial	Estructura química	Suministrador
2,6-Diterbutil p-cresol (IV)		Varios
Derivado p-fenico diamino (V)		Varios
Benzoquinona (VI)		Varios
Tinuvin 770 (VII)		Ciba-Geigy
Cysorb UV 1084 (VIII)		American Cyanamid
Irgastab 2002 (IX)		Ciba-Geigy
Irganox 142B		Ciba-Geigy
Radical Fenoxilo (X)		A partir de (IV)
Radical Nitrosilo (XI)		Aldrich
Weston 618 (XII)		Borg-Warner
Weston 398 (XIII)		Borg-Warner
Dialquil ditiocarbamatos metálicos (XIV)		Robinson Bros
Dialquil ditiolofosfos metálicos (XV)		Robinson Bros
Cysorb UV 2908		American Cyanamid

correspondientes disulfuros con eliminación del catión metálico central y formación de productos de oxidación que se comportan como catalizadores para la descomposición iónica de los hidroperóxidos.

Está generalmente admitido que las estructuras que pertenecen a los dos últimos tipos comentados (CB y PDD), y en especial su combinación en los materiales poliméricos es lo que en la actualidad está dando las mejores prestaciones de estabilización.

3.2 FOTOESTABILIZANTES COMERCIALES.

3.2.1 Pigmentos.

Este tipo de estabilizantes son, en principio, los que funcionan por el mecanismo más simple, ya que lo que hacen es intervenir en el primer paso del proceso fotoquímico, el apantallamiento de la luz, bien absorbiendo o reflejando la radiación incidente.^{58,57}

No todos los pigmentos son protegidos en el mismo grado por un determinado pigmento, debido a las diferencias en el espectro de absorción de pigmentos y polímeros. Otros factores importantes son la dispersión de pigmentos y su efecto sobre las propiedades físicas tales como propiedades eléctricas, las cuales son afectadas por la adición de los pigmentos. La naturaleza química del pigmento es también muy importante; por ejemplo el óxido de fierro protege a las poliolefinas, pero cataliza rápidamente la descomposición del cloruro de polivinilo (PVC) en exposición a la radiación UV.⁸

Los pigmentos deben ser:³

- (i) Estables a la luz para un rendimiento a largo plazo sin decoloramiento.
- (ii) Estables al calor para resistir las condiciones de procesado del polímero.
- (iii) Resistentes a la migración.
- (iv) Baratos y no tóxicos.

Las propiedades absorbentes a la luz, comportamiento fotoquímico, y la naturaleza del decoloramiento del pigmento, determinan la aplicación práctica de los pigmentos en polímeros. Los pigmentos pueden además influir en la morfología del polímero a causa de su incompatibilidad con la matriz del polímero.

Estudios sobre la actividad fotoquímica de pigmentos en polímeros comerciales han sido principalmente relacionados con el dióxido de titanio (TiO_2).

El dióxido de titanio (TiO_2) existe en dos formas morfológicamente cristalinas, anastasa y rutilo, las cuales exhiben diferentes efectos fotocatalíticos sobre los polímeros.³⁷⁻⁴² Las formas anastasa y rutilo tienen diferentes espectros de absorción.³

Algunos pigmentos tienen influencia negativa sobre la estabilidad del polímero a la luz, tales como:³

- (i) Efecto fotocatalítico sobre la degradación del polímero (por ejemplo TiO_2).
- (ii) Sensibilización de la formación de oxígeno singulete, el cual puede reaccionar con polímeros insaturados y formar grupos hidroperóxido.
- (iii) Interacción química con estabilizantes (por ejemplo negro de humo).
- (iv) Formación de productos nocivos al polímero.

Los pigmentos pueden dar lugar a efectos aceleradores o retardadores del fotocomportamiento de los polímeros. El pigmento más utilizado es el dióxido de titanio (TiO_2). En la tabla 3.4, se muestra la estabilidad de películas de polipropileno que contienen varios pigmentos.

A partir de estos datos puede observarse el efecto acelerador de la forma anastasa en la foto-oxidación de las películas de polipropileno, mientras que la forma cristalina rutilo tiene efecto estabilizante. Otros pigmentos tales como el amarillo de cadmio (sulfuro de Cadmio) y el azul de Vynamon B (ftalocianina de cobre) también tienen una acción estabilizante en la resina, hay que destacar que el pigmento Amarillo monolito G, aumenta el tiempo de resistencia a la radiación UV en más de diez veces.

TABLA 3.4
ESTABILIDAD FRENTE A LA LUZ DE PELICULAS DE POLIPROPILENO
PIGMENTADAS⁵⁵

Pigmento (2.0 % peso)	Fragilidad (Choras)
Sin Pigmento	100
TiO ₂ (Anastasa)	80
TiO ₂ (Rutilo)	200
Amarillo de Cadmio	200
Azul de Vynamon B	480
Amarillo monolito G	1.100

Irradiación con Lámpara Xenotest

Una tendencia similar ha sido observada en el polietileno de baja densidad (LDPE) sin estabilizar, tal y como se muestra en la figura 3.5. También puede verse en esta figura el efecto estabilizador del óxido de hierro y el del negro de humo que es probablemente el mejor de los estabilizantes del mercado para las poliolefinas. Esto es debido a la naturaleza combinada de su mecanismo de actuación: absorbente UV, apantallante UV y secuestrador de radicales libres.^{41,59} Su efectividad depende de diversos factores tales como concentración, tamaño de partícula y dispersión.^{11,58,57,68,66} Otros pigmentos usados en la industria del plástico son el óxido de cromo (Cr₂O₃), óxido de plomo rojo (Pb₃O₄) y el óxido de zinc (ZnO).

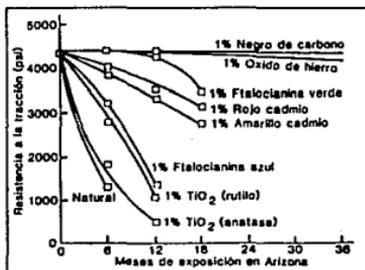


Figura 3.5 Efecto de los pigmentos en la fotoestabilización
a la luz UV de PE (sin ningún otro fotoestabilizante).⁵⁵

La reflexión de la luz UV también puede conseguirse por metalización, para ello se utilizan metales tales como aluminio que es un excelente reflector de la luz UV y además presenta un gran atractivo desde el punto de vista decorativo para los materiales plásticos. El polvo metálico dentro de una matriz de polímero actúa como un conjunto de pequeños espejos dispuestos aleatoriamente que producen la reflexión repetida de la luz que incide en el material, por lo que en estos sistemas la concentración y el tamaño de partícula son variables críticas.

3.2.2 Absorbentes UV incoloros.

Este es el nombre que reciben los compuestos que poseen un alto coeficiente de absorción molar en la región de 290-400 nm y que no prolongan su absorción dentro del visible. Su finalidad es la de absorber la luz incidente por encima de 290 nm, evitando así que la luz o parte de ella alcance los cromóforos susceptibles de iniciar la foto-oxidación. La energía absorbida debe ser disipada de manera que no dé lugar a la sensibilización de especies activas. Esta denominación se aplica a compuestos derivados de o-hidroxibenzofenona, o-hidroxibenzotriazoles, salicilatos de fenilo (Tabla 3.1) y dihidroxifenilpirazoles.

En la tabla 3.5 se muestran algunos datos ilustrativos del efecto estabilizador frente a la radiación UV de las o-hidroxibenzofenonas en películas de PP y LDPE.

Puede verse de los valores de la tabla 3.5 que el efecto estabilizante depende de la concentración de estabilizante y de la longitud de la cadena sustituyente. Este último factor es de gran importancia, ya que cuanto más larga sea ésta, mayor compatibilidad habrá con la resina, además de disminuir la migración. La concentración vendrá limitada por la solubilidad y por el precio de la formulación. En la tabla 3.6 se muestran los datos correspondientes con PE y HDPE utilizando el Tinuvin 326, estabilizante tipo benzotriazol.

TABLA 3.5

TIEMPOS DE IRRADIACION PARA CONSEGUIR LA FRAGILIDAD EN PELICULAS DE PP Y LDPE QUE CONTIENEN CONCENTRACIONES VARIABLES DE ESTABILIZANTES TIPO O-HIDROXIBENZOFENONA²⁵

Aditivos Conc. (% peso)	Fragilidad (tiempo/horas)	
	PP	LDPE
Sin aditivo	70	130
0,01 HMBP	60	105
0,05 HMBP	80	115
0,10 HMBP	108	120
0,50 HMBP	275	110
1,00 HMBP	294	168
0,01 HOBP	70	130
0,05 HOBP	1.020	190
0,10 HOBP	1.140	210
0,50 HOBP	4.000	745
1,00 HOBP	>5.000	890

HMBP: 2-hidrox-4-metoxibenzofenona.

HOBP: 2-hidrox-4-n-octoxibenzofenona.

Irradiación: lámpara Xenotest.

TABLA 3.6

TIEMPOS DE FRAGILIDAD POR IRRADIACION UV EN PELICULAS DE PE Y HDPE CONTIENIENDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TINUVIN 326²⁵

Conc. Aditivo (% peso)	Fragilidad (tiempo en horas)	
	PE	HDPE
Sin Aditivo	39	85
0,01	77	118
0,05	88	145
0,10	135	168
0,50	180	455
1,00	279	475

Irradiación: sistema Xenotest.

Muchos absorbentes UV presentan mayor protección que la que cabría esperar sobre las bases del puro efecto filtro.

Las formas de acción de estos estabilizantes son clasificadas en tres distintos tipos:⁷

- (i) Absorbentes de UV.
- (ii) Desactivadores de estados excitados.
- (iii) Secuestradores de radicales libres (CB-D).

3.2.3 Complejos metálicos.

Desde hace mucho tiempo los complejos metálicos más estudiados han sido los basados en níquel. Desde el principio se creía que algunos de estos compuestos actuaban por un mecanismo de desactivación del estado excitado, sin embargo recientemente se ha demostrado que la mayoría actúan a través de un mecanismo antioxidante.^{7,55} Algunos ejemplos típicos de complejos de níquel se muestran en la tabla 3.3.

En la figura 3.6 se muestra la actividad estabilizadora del complejo metálico comercial Cyasorb UV 1084 que, para películas de PP, ha demostrado ser el mejor estabilizante, especialmente a elevados contenidos en la película. Esto es debido a que su modo de actuación consiste en destruir hidropéroxidos en el fundido y durante la foto-oxidación.

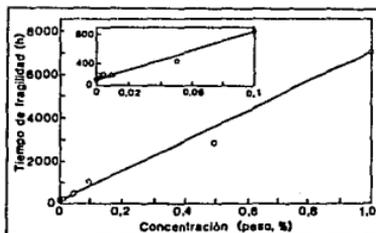


Figura 3.6 Tiempo de irradiación para la fragilidad en función de la concentración de Cyasorb UV 1084 en películas de PP irradiado con luz policromática.⁵⁵

En la tabla 3.7, se muestran las eficiencias de los estabilizantes en películas de PP preoxidadas.

TABLA 3.7
EFECTO DE LA OXIDACION TERMICA (A 140°C) EN LA FOTOESTABILIDAD DE PELICULAS DE PP (0,1 % COMPLEJO METALICO)

Aditivo	Fragilidad (tiempo/horas lamp. Kenotest)			
	0 h.	1 h.	3 h.	6 h. (C*)
Sin Aditivo	135	75	—	—
Cyasorb UV 1084	580	870	550	470
Irganox 1425	270	260	250	235
Irgastab 2002	780	690	730	530

(C*) Tiempo de calentamiento.

De los resultados mostrados en la tabla 3.7 se hace evidente que los complejos metálicos son unos efectivos inhibidores de la foto-oxidación en películas que han sido previamente sometidas a un proceso de oxidación térmica. Esto demuestra su comportamiento como antioxidantes. También se ha observado que los complejos metálicos son eficientes inhibidores de la formación de hidroperóxidos durante la oxidación térmica, esto se muestra en los datos de la tabla 3.8.

TABLA 3.8
EFECTO DE LA OXIDACION TERMICA (A 140°C) SOBRE LA CONCENTRACION DE HIDROPEROXIDOS EN PELICULAS DE PP QUE CONTIENEN 0,1 % EN PESO DE COMPLEJO METALICO

Aditivo	[ROOH] µg/g			
	0 h.	1 h.	3 h.	6 h. (C*)
Sin Aditivo	75	119	5.160	13.050
Cyasorb UV 1084	12	15	24	24
Irganox 1425	26	26	50	357
Irgastab 2002	38	26	34	53

(C*) Tiempo de calentamiento.

La tabla 3.8 muestra que de nuevo el mejor inhibidor es el Cyasorb UV 1084. Los otros dos complejos poseen un grupo fenólico en su molécula (tabla 3.3) y esto confiere propiedades antioxidantes a su mecanismo de actuación. También es interesante hacer notar que existe una relación lineal entre la estabilidad a la luz y la concentración del complejo Cyasorb UV 1084, no ocurriendo así con los otros dos complejos metálicos. Obviamente el mecanismo de acción juega un papel predominante, así como también es importante la solubilidad a elevadas concentraciones.

Durante el transcurso de la irradiación se ha visto que los complejos metálicos son muy estables a la luz, es esta cualidad la que les distingue de los antioxidantes tradicionales. La figura 3.7 muestra el comportamiento foto-oxidativo de películas de LDPE que contienen los complejos metálicos así como sus respectivos decaimientos bajo las mismas condiciones. Es evidente que hay una correlación entre la estabilidad a la luz de las películas de LDPE y el consumo de complejo metálico como se indica mediante el crecimiento de los productos carbonílicos de oxidación.

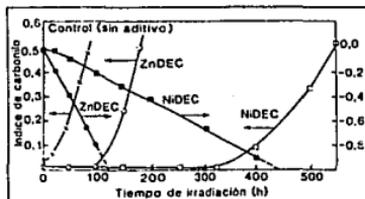


Figura 3.7 Correlación entre el decaimiento de la absorción UV de ditio-carbamato de zinc, ZnDEC (285 nm), y el de níquel, NiDEC (330 nm) en películas de polietileno de baja densidad LDPE con el periodo de inducción de la foto-oxidación; conc. inicial de aditivo en ambos casos 3×10^{-4} mol/100g.

El dietilditio-carbamato de zinc (ZnDEC), que tradicionalmente ha venido siendo utilizado como antioxidante y no como estabilizante UV se ha demostrado también que es menos estable bajo la luz que su análogo de níquel (NiDEC), que ha sido siempre considerado como un fotoestabilizante.

Su mecanismo de acción ha sido explicado como de secuestradores de radicales libres^{7,44,71} y como desactivadores de hidroperóxidos.^{7,44} Existe todavía cierta discusión sobre la importancia relativa que tienen los posibles reactivos intermediarios; la mayoría de los autores están de acuerdo en que el modo de actuación de las aminas impedidas transcurre a través de un mecanismo cíclico, tal y como se muestra en la figura 3.8.

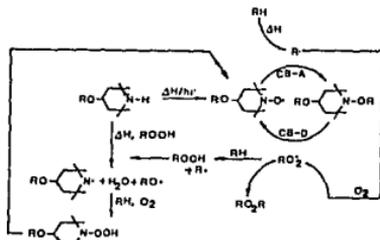


Figura 3.8 Mecanismo de fotoestabilización de una amina impedida (CHALS).⁵⁸

El proceso químico global de este mecanismo se centra en el radical intermediario nitrosilo generado durante el proceso y que alcanza una concentración de equilibrio que decrece lentamente. También cuando el nitrosilo se añade como aditivo individual su cinética de formación y/o descomposición es diferente, quiere esto decir que todas las especies que se forman a partir de la amina precursora (figura 3.8) juegan un papel importante en el mecanismo de fotoestabilización.

Los estabilizantes a la luz UV a base de aminas impedidas (CHALS), son probablemente los ejemplos más representativos de un fotoantioxidante. Su espectro UV-visible no se extiende a longitudes de onda más grandes de 300 nm.⁴⁴

En la tabla 3.10 se muestra que los estabilizantes (CHALS) son muy eficientes inhibidores de la oxidación de PP y PE. En esta tabla se muestra que los estabilizantes (CHALS) no son sólo buenos fotoestabilizantes UV sino que también son eficientes antioxidantes térmicos lo cual está de acuerdo con el mecanismo de la figura 3.8.

TABLA 3.10

ESTABILIDADES DE PELICULAS DE PP Y LDPE QUE CONTIENEN 0.1 % DE ESTABILIZANTE (CHALS) FRENTE A LA TERMO- Y LA FOTO-OXIDACION⁵⁵

Aditivo	TIEMPO DE FRAGILIDAD (h)			
	PE (100°C)		PP (130°C)	
	termo-	foto-	termo-	foto-
Sin Aditivo	200	150	10	100
Cyasorb UV 3348	850	900	170	1.300
Chimassorb 944	600	750	140	920

Quizá el principal inconveniente de los estabilizantes (CHALS) es su comportamiento adverso cuando son utilizados en conjunción con otros aditivos tales como los antioxidantes fenólicos.

3.3 MEZCLAS FOTOESTABILIZANTES.

En la práctica, las condiciones del entorno ambiental requieren que la formulación del producto final contenga antioxidantes tradicionales y estabilizantes a la luz y no un único estabilizante. El comportamiento de la formulación depende de la naturaleza de los componentes y de la matriz polimérica. Así, el efecto global observado puede ser aditivo, sinérgico o antagónico (figura 3.9). Si el efecto estabilizante observado, cuando una mezcla de compuestos es usada en una formulación, es mayor que la suma de los efectos de los componentes individuales, el fenómeno es denominado sinergismo. El efecto contrario es denominado antagonismo. Es obviamente deseable que el efecto global sea sinérgico, pero en la práctica uno de los inconvenientes de algunos aditivos es su comportamiento antagónico cuando se usan conjuntamente con antioxidantes tradicionales. Otro factor que ha de tenerse en cuenta es que uno de los componentes de la mezcla estabilizante puede ser más barato que otro y así puede ser utilizado en una mayor proporción.

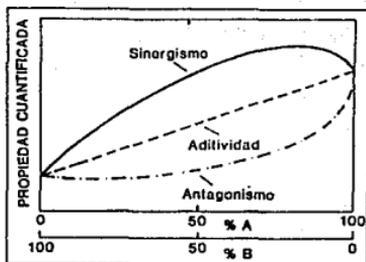


Figura 3.9 Representación de los efectos sinérgico, aditivo y antagónico.⁵⁴

Un ejemplo típico de sinergismo es el que muestran compuestos que operan por mecanismos diferentes o complementarios tales como interruptores de la cadena foto-oxidativa y antioxidantes preventivos. Esto puede verse en la figura 3.10 donde se muestra un comportamiento sinérgico entre un complejo metálico férrico (Irganox 1428) y un desactivador de peróxidos (Weston 618) en PP. La curva es casi simétrica y éste no es un comportamiento muy común ya que generalmente uno de los componentes estabiliza mucho más que otro.

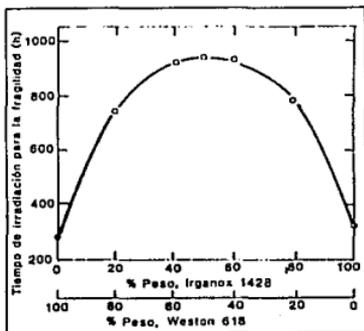


Figura 3.10 Interacción entre los fotoestabilizantes Irganox 1428 y Weston 618 durante la irradiación de películas de PP.⁵⁴

Otro tipo de sinergismo es el que se observa entre un absorbente UV y los antioxidantes CB y PD. En este caso hay dos escuelas de pensamiento: un grupo propone que los desactivadores de peróxidos protegen a los absorbentes UV del ataque de los hidroperóxidos. El otro grupo sugiere que la adición de un absorbente UV produce la absorción de casi toda la luz en una capa delgada de la superficie irradiada. Las capas más profundas del material estarán protegidas por el absorbente UV y por el antioxidante. La disminución del antioxidante en la superficie será compensada por migración a partir de capas interiores, más inertes. Hay así, obviamente, dificultades para relacionar ambas teorías.

La figura 3.11 muestra un ejemplo de sinergismo relacionado con la mezcla de un desactivador de hidroperóxidos (Cysorb UV 1084) y un absorbente UV (Cysorb UV 531). Puede observarse que se requiere de un exceso de absorbente UV para conseguir el efecto óptimo. Esto es debido, probablemente, a que el absorbente UV protege al antioxidante. Por otro lado, la protección del absorbente UV por el antioxidante también ha sido observada. La presencia de un aditivo adicional, estearato de calcio, que generalmente se utiliza para facilitar el procesado de PP, tiene una influencia interesante en la interacción como se desprende de la figura 3.11, además, el efecto se atribuye al intercambio del metal entre el estearato de calcio y el complejo metálico.

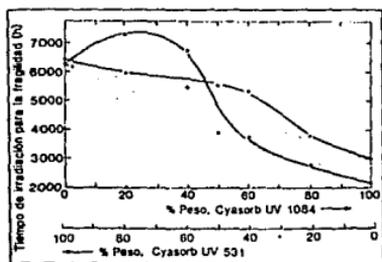


Figura 3.11 Interacción entre el Cysorb UV 1084 y el Cysorb UV 531 en ausencia (○) y en presencia (△) de 0,1% de estearato de calcio en películas de PP después de irradiar para producir fragilidad.⁵⁴

La interacción entre un estabilizante a la luz tipo *p*-hidroxibenzoato con otro aditivo en la estabilización de HDPE se muestra en la tabla 3.11.

TABLA 3.11
TIEMPOS DE IRRADIACION PARA LA FRAGILIDAD EN PELICULAS DE HDPE,
(200-300 μm /CONTENIENDO ADITIVO 0,05% EN PESO/LAMPARA XENOTEST)⁶⁴

Mezcla de aditivos	Tiempo de Fragilidad (h)
Cyasorb UV 2908	350
Cyasorb UV 531	540
Tinuvin 622	2.150
Weston 618	100
DLTDP (Ditiopropionato de dilauroilo)	250
Tinuvin 770	1.840
Cyasorb UV 2908 + Cyasorb UV 531	2.110
Cyasorb UV 2908 + Tinuvin 622	2.715
Cyasorb UV 2908 + Weston 618	815
Cyasorb UV 2908 + DLTDP	805
Cyasorb UV 2908 + 2,0% TiO_2	1.310
Cyasorb UV 2908 + DLTDP + Weston 618 + 2,0% TiO_2	1.630

Puede verse que el Cyasorb UV 2908 tiene efectos sinérgicos eficientes con todos los demás aditivos, siendo las combinaciones más efectivas las que se obtienen con dos estabilizantes (HALS). Este no es un comportamiento muy común en los mismos, ya que generalmente son antagónicos a los compuestos fenólicos.

La interacción entre el Cyasorb UV 2908 con el TiO_2 es también sinérgica demostrando el efecto del pigmento. Otros efectos debidos a la presencia de pigmentos se muestran en la tabla 3.12.

Es evidente que los pigmentos tienen un efecto sobre la eficiencia del estabilizante. En el presente caso los tres pigmentos aumentan drásticamente la estabilidad a la luz de las películas de HDPE, especialmente el verde cromo y el ftalocianato de cobre que se comportan sinérgicamente. Efectos similares han sido observados en PP.

TABLA 3.12

TIEMPOS DE IRRADIACION PARA LA FRAGILIDAD EN PELICULAS DE HDPE
(200-300 $\mu\text{m}^2/\%$ EN PESO/LAMPARA XENOTEST)^{54,57}

Fotoestabilizante	Tiempo de Fragilidad (h)
SIN PIGMENTO	
Irganox 1076 (0,05%)	425
Irganox 1076 + Weston 618	475
Weston 618 (0,1%)	140
Cyasorb UV 2908 (0,2%)	2.000
Cyasorb UV 2908 + Weston 618	1.630
Cyasorb UV 2908 + Irganox 1076 + Weston 618	900
AMARILLO CADMIO (1% peso)	
Sin Fotoestabilizante	320
Cyasorb UV 2908	2.240
Irganox 1076 + Weston 618	1.520
Cyasorb UV 2908 + Irganox 1076 + Weston 618	4.500
VERDE CROMO (1% peso)	
Sin Fotoestabilizante	250
Cyasorb UV 2908	6.000
Irganox 1076 + Weston 618	2.400
Cyasorb UV 2908 + Irganox 1076 + Weston 618	5.750
FTALOCIANATO DE COBRE (1% peso)	
Sin Fotoestabilizante	400
Cyasorb UV 2908	7.900
Irganox 1076 + Weston 618	2.900
Cyasorb UV 2908 + Irganox 1076 + Weston 618	6.250

Irganox 1076 = Fenol impedido (CB-D)

Los estabilizantes (HALS) presentan un fuerte sinergismo con estabilizantes tipo benzotriazoles. El efecto en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) cuando se usan en combinacion con otros aditivos se muestra en la tabla 3.13.

TABLA 3.13
 TIEMPOS DE IRRADIACION EN LAMPARA XENOTEST PARA LA FRAGILIDAD
 (h) EN PELICULAS DE LLDPE PROCESADAS (179°C)²⁴

Aditivo (0.1% en peso cada uno)	fragilidad (h)
Sin Aditivo	90
Cyasorb UV 2908	125
Irganox 1076	180
Cyasorb UV 531	130
Tinuvin 622	990
Cyasorb UV 2908 + Tinuvin 622	1.380
Cyasorb UV 2908 + Irganox 1076 + Tinuvin 622	1.070
Cyasorb UV 2908 + Irganox 1076 + Tinuvin 622 + Cyasorb UV 561	2.300

A pesar de que la eficiencia del Tinuvin 622 es menor en este polímero, el efecto fotoestabilizador que presenta es el mejor de todos. Por otro lado, presenta un comportamiento sinérgico con el Cyasorb UV 2908 (como en el HDPE) que es antagónico por la presencia de un fenol impedido (Irganox 1076). El efecto estabilizador se mejora utilizando un absorbente UV.

Otros estudios también han puesto de manifiesto la interacción de los estabilizantes (HALS) y los antioxidantes comerciales, algunos datos se muestran en las tablas 3.14 y 3.15.

Los resultados son interesantes, ya que se observan efectos variables. Uno de los más destacables es el fuerte sinergismo entre el Goodrite 3114 y el Tinuvin 622 en el HDPE, así como su antagonismo en PP. Esto muestra que el comportamiento de una formulación depende no sólo de la naturaleza de los componentes sino también de la naturaleza de la matriz polimérica (por ejemplo, cristalinidad). En las tablas también pueden observarse otros ejemplos, éste es el caso del Goodrite 3114 y el Chimassorb 944, el Topanol CA y el Chimassorb 944, etc. Los resultados también ponen de manifiesto que de forma general la interacción entre los estabilizantes (HALS) y los rompedores de cadena (CB) y los antioxidantes preventivos (por ejemplo, antagonismo) no es siempre válida y depende de los factores anteriormente mencionados.

TABLA 3.14

TIEMPOS DE IRRADIACION PARA LA FRAGILIDAD DE PELICULAS DE HDPE PROCESADOS DURANTE 10 MIN. A 170°C/LAMPARA XENOTEST⁵⁴

Aditivo (0,1% en peso cada uno)	Fragilidad (h)
Tinuvin 770	2.510
Chimassorb 944	7.700
Cyasorb UV 3346	5.500
Tinuvin 622	6.940
Topanol CA	255
Topanol CA + Tinuvin 770	4.400 (2.785)
Topanol CA + Chimassorb 944	8.075 (7.925)
Topanol CA + Cyasorb UV 3346	7.150 (5.755)
Topanol CA + Tinuvin 622	6.125 (7.195)
Goodrite 3114	690
Goodrite 3114 + Tinuvin 770	3.600 (3.200)
Goodrite 3114 + Chimassorb 944	6.550 (8.390)
Goodrite 3114 + Cyasorb UV 3346	3.985 (6.190)
Goodrite 3114 + Tinuvin 622	13.330 (7.630)
Weston 618	100
Weston 618 + Tinuvin 770	3.660 (2.610)
Weston 618 + Chimassorb 944	2.800 (7.800)
Weston 618 + Cyasorb UV 3346	3.920 (5.600)
Weston 618 + Tinuvin 622	3.700 (7.040)
Plastanox STDP	460
Plastanox STDP + Tinuvin 770	2.300 (2.970)
Plastanox STDP + Chimassorb 944	1.820 (8.160)
Plastanox STDP + Cyasorb UV 3346	7.600 (5.960)
Plastanox STDP + Tinuvin 622	1.610 (7.400)

El efecto aditivo se muestra entre paréntesis.

TABLA 3.15

TIEMPOS DE IRRADIACION PARA LA FRAGILIDAD DE PELICULAS DE PP
PROCESADAS DURANTE 10 MIN. A 200°C/LAMPARA XENOTEST⁵⁴

Aditivo (0,1% en peso cada uno)	Fragilidad (h)
Tinuvin 770	2.090
Chimassorb 944	1.090
Cyasorb UV 3346	610
Tinuvin 622	2.130
Topanol CA	265
Topanol CA + Tinuvin 770	2.750 (2.745)
Topanol CA + Chimassorb 944	950 (1.475)
Topanol CA + Cyasorb UV 3346	1.400 (1.195)
Topanol CA + Tinuvin 622	1.250 (2.515)
Goodrite 3114	1.135
Goodrite 3114 + Tinuvin 770	>4.000 (2.225)
Goodrite 3114 + Chimassorb 944	1.550 (1.225)
Goodrite 3114 + Tinuvin 622	2.100 (3.265)
Weston 618	100
Weston 618 + Tinuvin 770	2.640 (2.190)
Weston 618 + Chimassorb 944	560 (1.190)
Weston 618 + Cyasorb 3346	610 (910)
Weston 618 + Tinuvin 622	1.610 (2.230)
Plastanox STDP	55
Plastanox STDP + Tinuvin 770	1.500 (2.145)
Plastanox STDP + Chimassorb 944	590 (1.145)
Plastanox STDP + Cyasorb UV 3346	320 (895)
Plastanox STDP + Tinuvin 622	1.320 (2.185)

El efecto aditivo se muestra entre paréntesis.

3.4 REQUISITOS DE LA ESTABILIZACION.

El mero hecho de que un estabilizante a la luz haga que un polímero sea estable, no implica que pueda utilizarse en la práctica. Existen otros factores que han de tenerse en cuenta antes de que el

compuesto sea incorporado al uso práctico, entre estos requisitos cabe citar: ^{54,72}

- (i) La solubilidad del estabilizante en la matriz polimérica.
- (ii) La pérdida de velocidad de estabilización del polímero por exudación, volatilización, etc.
- (iii) El color del compuesto, antes y después de la exposición de la matriz polimérica a la luz UV.
- (iv) La estabilidad del estabilizante a la luz y al calor.
- (v) La posible reactividad del estabilizante con otros aditivos o impurezas y/o con la matriz polimérica.
- (vi) La toxicidad del estabilizante.
- (vii) El costo del estabilizante.

La solubilidad, movilidad y volatilidad del estabilizante son de gran importancia en la estabilización. Si una molécula de pequeño tamaño es incompatible con la matriz polimérica, ésta se difundirá y probablemente se volatizará fuera del polímero. Este es uno de los problemas asociados con las moléculas de pequeño tamaño como el 2,6-di-*ter*-butil-*p*-cresol, que cuando se usa solo en las poliolefinas y otros polímeros muestra muy pobre efecto estabilizador. Hay dos formas de resolver este problema: una consiste en unir cadenas largas a la molécula de estabilizante aumentando así el peso molecular (disminuye la volatilidad) y su compatibilidad en el polímero. Por otro lado, un aumento del peso molecular puede tener efectos secundarios, ya que esto aumenta la polaridad de las moléculas polares de estabilizante.

La segunda forma de solución consiste en el anclaje de la molécula de estabilizante directamente a la cadena de polímero. A pesar de que esto ha sido intentado con éxito en varios sistemas poliméricos, se ha observado que el injerto de la molécula de estabilizante en la cadena de polímero no necesariamente mejora la eficiencia de la estabilización. La razón de esto parece residir en las restricciones a la movilidad impuesta por el injerto molecular, que afecta a la capacidad del estabilizante para difundirse a través de la matriz y reaccionar con los macrorradicales.

Los otros requisitos, anteriormente mencionados, son más fáciles de comprender que los anteriormente discutidos. El color es

indeseable tanto en artículos incoloros transparentes como en los productos pigmentados o coloreados. En el primer caso por las razones obvias de que el color no es deseado, y en el segundo porque puede afectar al tono que se desea para el producto. En cuanto a la estabilidad del estabilizante, se puede decir que existen algunos estabilizantes cuyos productos de descomposición son más importantes que los productos de partida y así, su *inestabilidad* es parte de su mecanismo global (por ejemplo, HALSO). También es deseable que la molécula de estabilizante sea relativamente inerte frente a los componentes de la formulación y del polímero en sí, ya que de otra forma su consumo aumentaría. La no toxicidad es un requerimiento importante especialmente en las aplicaciones para embalaje de alimentos. Finalmente, el costo tiene que ser considerado en función de cada aplicación y la decisión vendrá condicionada por los requerimientos de uso final que se exijan.

CONCLUSIONES

- (i) El efecto nocivo de la luz solar sobre los materiales poliméricos es atribuido a reacciones de etapas complejas en las cuales son eventos participantes tanto la absorción de luz UV como la presencia de oxígeno. Como resultado, el proceso es denominado fotodegradación oxidativa o foto-oxidación.
- (ii) El tiempo de vida útil de los materiales poliméricos depende del progreso de los procesos de foto-oxidación. Como resultado de estos procesos hay un cambio en las propiedades físicas y mecánicas, lo cual se manifiesta en:
- (a) Decoloramiento.
 - (b) Formación de grietas sobre la superficie.
 - (c) Fragilidad.
 - (d) Pérdida de propiedades de tensión.
- (iii) Estudios recientes sobre la foto-oxidación de polímeros dan atención a los cromóforos presentes en los polímeros como constituyentes regulares o como impurezas. Estos, son responsables de la reacción de fotoiniciación que conduce posteriormente a la degradación de los polímeros.

- (iv) El mejor conocimiento de los mecanismos de fotodegradación es de gran interés, no sólo académico sino también práctico, por cuanto dicho conocimiento puede ayudar a mejorar la estabilización bien por medio del desarrollo de estructuras poliméricas más estables o bien por la incorporación de estabilizantes más efectivos.
- (v) No obstante la acumulación de una cantidad considerable de información, muchos elementos de los mecanismos de fotodegradación (foto-oxidación) son sometidos a controversia. Como consecuencia, la comprensión de los mecanismos de estabilización de los fotoestabilizantes es también limitada.
- (vi) El problema práctico en el estudio de la fotoestabilización de polímeros es una voluminosa literatura de patentes sobre estos productos, mientras que una muy fragmentada y frecuentemente contradictoria literatura científica ha intentado responder a las cuestiones de mecanismos.
- (vii) En este momento, las evidencias demuestran que los estabilizantes a la luz UV a base de aminas impedidas (HALS) están siendo los fotoestabilizantes más eficientes del mercado. Ha habido un cambio progresivo en este campo durante los últimos 20 años desde los iniciales absorbentes UV hasta los estabilizantes (HALS) pasando por los complejos metálicos, como más importantes estabilizantes UV. Un cambio que corresponde desde la absorción UV al mecanismo antioxidante pasando por la desactivación de estados excitados. Estos cambios han sucedido debido a la extensa investigación que ha permitido aclarar, especialmente, algunos aspectos mecanísticos de la estabilización de polímeros. Quedan todavía muchos desafíos pendientes, tales como la importancia relativa de los intermediarios, las reacciones involucradas en las interacciones químicas entre estabilizantes y antioxidantes que dan lugar a efectos sinérgicos y antagónicos. A pesar de los avances en este campo y de la posibilidad de que pueda predecirse la eficiencia de estabilización a grandes rasgos a partir de consideraciones teóricas referentes a la estructura

molecular, el uso de un único estabilizante en especial o en una formulación queda todavía como un problema empírico por resolver.

(viii) Existe la posibilidad de convertir los polímeros convencionales en fotodegradables bajo condiciones naturales de irradiación y de forma controlada, hasta unos niveles de peso molecular tales que el ataque de bacterias sea factible como un medio de eliminar las basuras de plásticos. Las técnicas que en principio se pueden seguir para la producción de polímeros fotodegradables son tres:

- (a) Obtención de polímeros básicamente más inestables.
- (b) Introducción de pequeñas modificaciones en la estructura de los polímeros más comunes.
- (c) Incorporación de aditivos fotosensibles a los polímeros convencionales.

BIBLIOGRAFIA

1. Mateo, J.L., Catalina, F. y Sastre, R., *Rev. Plast. Mod.*, No. 391, 73 (1989).
2. Sastre, R. y Mateo, J.L., *Rev. Plast. Mod.*, No. 357, 325 (1986).
3. Rabek, J.F., *Mechanisms of Photophysical and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications*, John Wiley and Sons, Great Britain, (1987).
4. Seppala, J., Linko, Y.Y. and Su, T., *Acta Polyt. Scand., Chem. Technol. Metall. Ser.*, No. 106, 1-33 (1981).
5. Klemchuk, P.P., *Mod. Plast. Int.*, 19, 82 (1989).
6. Potts, J.E., in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G. and Seaborg, G.T., eds), Supplement Volume, John Wiley and Sons, U.S.A., (1984), 626.
7. Allen, N.S., *Chem. Soc. Rev.*, 15, 373 (1986).
8. Schnabel, W., *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*, Hanser Int., Munchen, (1981).
9. MacCallum, J.R., in *Comprehensive Polymer Science*, (Allen, G. and Bevington, J.C., eds), Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, (1989), 520.
10. Naqvi, M.K. and Sharma, Y.N., *J. Sci. Ind. Res.*, 43, 535 (1984).
11. Chirinos Padron, A.J., *J. Photochem. Photobiol., A*, 49, 1 (1989).
12. Gugumus, F., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 27, 25 (1989).

13. Holden, D.A., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (Kroschwitz, J.I., ed.), Vol. 11, Wiley-Interscience, New York, (1988), 126.
14. *Chem. Abst.* 102: 185948f
15. Scott, G., *J. Photochem.*, 25, 83 (1984).
16. Carlsson, D.J. and Wiles, D.M., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (Kroschwitz, J.I., ed.), Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, (1988), 630.
17. *Chem. Abst.* 113: 60044d
18. *Chem. Abst.* 117: 28643v
19. Schoolenberg, G.E., *Polymer*, 32, 432 (1991).
20. Schoolenberg, G.E. and Meijer, H.D., *Polymer*, 32, 438 (1991).
21. *Chem. Abst.* 109: 23715w
22. *Chem. Abst.* 109: 111026b
23. *Chem. Abst.* 110: 115470k
24. Ozawa, Z., in *Degradation and Stabilization of Polymers*, (Jellinek, H.H.G., ed.), Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, (1983), 162.
25. Rabek, J.F., Ranby, B. and Skowronski, T.A., *Macromolecules*, 18, 1810 (1985).
26. Gardette, J.L., Gaumet, S. and Lemaire, J., *Macromolecules*, 22, 2576 (1989).
27. Abu-Zeid, M.E., Nofal, E.E., Marafi, M.A. and Tahseen, L.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2431 (1984).
28. Decker, C. and Balandier, M., *Eur. Polym. J.*, 18, 1085 (1982).
29. Andrady, A.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2789 (1989).
30. Andrady, A.L., Fueki, K. and Torikai, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 763 (1990).
31. *Chem. Abst.* 103: 38054d
32. Mailhot, B. and Gardette, J.L., *Macromolecules*, 25, 4119 (1992).
33. Weir, N.A. and Whiting, K., *Eur. Polym. J.*, 25, 291 (1989).
34. *Chem. Abst.* 99: 39133q
35. Mailhot, B. and Gardette, J.L., *Macromolecules*, 25, 4127 (1992).
36. Kowal, J. and Nowakowska, M., *Polymer*, 23, 281 (1982).
37. Lucki, J., Rabek, J.F., Ranby, B. and Jiang, Y.C., *Polymer*, 27, 1193 (1986).
38. *Chem. Abst.* 97: 163630x
39. *Chem. Abst.* 107: 192061b

40. *Chem. Abst.* 104: 110304a
41. *Chem. Abst.* 103: 196508j
42. *Chem. Abst.* 98: 17413h
43. *Chem. Abst.* 96: 52837e
44. Tang, L., Sallet, D. and Lemaire, J., *Macromolecules*, **15**, 1432 (1982).
45. Tang, L., Sallet, D. and Lemaire, J., *Macromolecules*, **15**, 1437 (1982).
46. *Chem. Abst.* 109: 38374g
47. *Chem. Abst.* 109: 191900v
48. *Chem. Abst.* 97: 217176z
49. Thapliyal, B.P. and Chandra, R., *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 735 (1990).
50. *Chem. Abst.* 106: 103065m
51. Hoyle, C.E., Chawla, C.P. and Kim, K.Y., *J. Polym. Sci., Part A*, **26**, 1295 (1988).
52. Hoyle, C.E. and Kim, K.J., *J. Polym. Sci., Part A*, **25**, 2631 (1987).
53. Catalina, F., Allen, N.S. y Chirinos-Padron, A., *Rev. Plast. Mod.*, No. 415, 99 (1991).
54. Catalina, F., Allen, N.S. y Chirinos-Padron, A., *Rev. Plast. Mod.*, No. 416, 197 (1991).
55. Mateo, J.L., Catalina, F. y Sastre, R., *Rev. Plast. Mod.*, No. 392, 221 (1989).
56. Naqvi, M.K., *J. Sci. Ind. Res.*, **44**, 244, (1985).
57. Allen, N.S., in *Comprehensive Polymer Science*, (Allen, G., and Bevington, J.C., eds), Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, (1989), 579.
58. *Chem. Abst.* 101: 91996x
59. *Chem. Abst.* 105: 44781w
60. *Chem. Abst.* 102: 62977g
61. *Chem. Abst.* 107: 218931d
62. *Chem. Abst.* 115: 51045u
63. *Chem. Abst.* 108: 132769r
64. *Chem. Abst.* 111: 175294m
65. *Chem. Abst.* 113: 25051g
66. *Chem. Abst.* 112: 180546v
67. *Chem. Abst.* 111: 234278j

68. *Chem. Abst.* 110: 115465n
69. *Chem. Abst.* 112: 236916k
70. *Chem. Abst.* 108: 39690y
71. *Chem. Abst.* 104: 188207r
72. Al-Malaika, S., in *Comprehensive Polymer Science*, (Allen, G. and Bevington, J.C., eds), Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, (1989), 539.