



00586  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería  
Facultad de Química

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE NUEVOS  
ESTABILIZADORES ULTRAVIOLETA  
DEL TIPO AMINA IMPEDIDA  
PARA POLÍMEROS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
(INGENIERÍA QUÍMICA)

**P R E S E N T A**

**M.C. MARIA LYDIA BERLANGA DUARTE**

TUTOR: Dr. Alfredo Rosales Jasso



MÉXICO D.F.

2005

---

m341746



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)  
Primer Vocal: Dra. Judith Cardoso Martínez (UAM-1)  
Segundo Vocal: Dr. Eduardo Vivaldo Lima (FQ)  
Tercer Vocal: Dr. Humberto Vázquez Torres (UAM-1)  
Secretario: Dr. Francisco López Serrano Ramos (FQ)  
Primer suplente: Dr. Antonio Sánchez Solís (IIM)  
Segundo suplente: Dr. Enrique Saldivar Guerra (CID-GIRSA)

## **LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA EN SALTILLO  
COAHUILA  
Departamento de Química de Aditivos para Polímeros

## **CANDIDATO A DOCTOR:**



---

M.C. Maria Lydia Berlanga Duarte

## **ASESOR DEL TEMA:**



---

Dr. Alfredo Rosales Jasso

## AGRADECIMIENTOS

Mi sincero agradecimiento al Dr. Alfredo Rosales Jasso, por su asesoría en la dirección de este trabajo, consejos y apoyo durante el desarrollo del mismo y sobre todo por su paciencia, para que éste llegara a su fase final.

De la UNAM agradezco a los Doctores Rafael Herrera Nájera y al Doctor Leonardo Ríos, tutores de este trabajo, por el tiempo dedicado, consejos, observaciones y recomendaciones durante el desarrollo de esta investigación.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, por permitirme realizar mis estudios de doctorado y llevar a cabo esta investigación en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico a través del proyecto “Desarrollo de Nuevos Estabilizadores UV, del Tipo Amina Impedida para Polímeros”, con el registro 25408-A.

A mis compañeros del Departamento de Química de Aditivos para polímeros, quienes siempre me apoyaron para que realizara este trabajo. También a mi amiga y compañera Ma. Concepción González por su apoyo en la etapa de procesado y a todos mis compañeros que de una u otra forma contribuyeron para su realización.

A mi amigo José Alfredo Tenorio por su apoyo incondicional, en los tramites de la misma.

.....Pero sobre todo Gracias a Mi esposo Andrés, por toda su ayuda, soporte, apoyo y comprensión dedicados desde principio hasta el final, sin él no hubiera sido posible lograr esta meta.

De una manera especial a mis hijos Andrea, Rodrigo y Diego, por comprender y soportar toda la ausencia de mi parte mientras se realizaba este trabajo.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

	<b>página</b>
<b>RESUMEN</b>	
<b>CAPITULO 1</b>	
<b>ANTECEDENTES</b>	
1.1. Síntesis de las Poli(alquilenaminas).	1
1.2. Degradación de los polímeros.	9
1.3. Mecanismos de fotodegradación de los polímeros.	11
1.4. Reacciones que explican la fotodegradación de los polímeros.	12
1.5. Reacciones que explican la degradación térmica de los polímeros.	13
1.6. Mecanismos de estabilización de los polímeros.	18
1.7. Atrapadores de radicales libres.	19
1.8. Estabilizadores tipo HALS ( <i>Hindered Amines Light Stabilisers</i> ).	20
1.9. Mecanismos de acción de los estabilizadores tipo HALS.	22
1.10. Reacciones que explican la formación de radicales nitroxilo en HALS.	24
1.11. Regeneración de radicales nitroxilo por térmolisis.	25
<b>CAPITULO 2</b>	
JUSTIFICACIÓN	28
HIPÓTESIS	29
OBJETIVOS	30
METODOLOGÍA	31
<b>CAPITULO 3</b>	
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
3.1. Reactivos y materiales.	33
3.1.1. Reactivos.	33

	<b>página</b>
3.1.2. Equipo usado en la evaluación de los aditivos formulados en PE.	33
3.1.3. Equipo para la caracterización de aditivos sintetizados A1 y A2.	34
3.2. Síntesis de los aditivos A1 y A2.	34
3.2.1. Obtención del Poli(N-isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (Aditivo 1) por reacción entre el 2,2-dicloropropano y 1,2- diamino-2-metilpropano.	34
3.2.2. Obtención del Poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina) (Aditivo 2) por reacción entre el 2,2-dicloropropano y 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano.	35
3.3. Determinación de la temperatura de fusión y entalpía por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los aditivos sintetizados A1 y A2.	36
3.4. Determinación de peso molecular de los aditivos A1 y A2 por cromatografía de permeación en gel (GPC).	36
3.5. Formulaciones de aditivos evaluadas en PE.	37
3.6. Elaboración de películas de PE.	38
3.6.1. Preparación de las películas de PE por el proceso de moldeo por compresión.	39
3.6.2. Películas de PE obtenidas por el proceso de extrusión soplado.	40
3.6.2.1. Determinación de la resistencia a la tensión /elongación en películas de PE.	41
3.7. Fotooxidación del PE.	41
3.8. Termo-oxidación del PE.	42
3.9. Análisis de las películas de PE por espectroscopía infrarroja.	42
3.9.1. Determinación de Índice de Carbonilo en PE.	43
3.9.2. Determinación de la rapidez de oxidación del PE.	44
3.9.3. Determinación de formación de grupos funcionales del PE.	45

## CAPITULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	Caracterización de los aditivos A1 y A2 por: RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ; FTIR, DSC y GPC.	46
4.1.1.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ RMN y $^{13}\text{C}$ RMN) del Aditivo A1.	46
4.1.2.	Espectrofotometría infrarrojo por transformada de furier (FTIR) del aditivo A1.	48
4.1.3.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ RMN y $^{13}\text{C}$ RMN) del aditivo A2.	49
4.1.4.	Espectrofotometría FTIR del aditivo A2.	51
4.1.5.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los aditivos sintetizados A1 y A2.	52
4.1.6.	Determinación de pesos moleculares de los aditivos A1 y A1 por GPC en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC).	54
4.2.	Envejecimiento acelerado ultravioleta y térmico de PE.	55
4.2.1.	Envejecimiento acelerado UV en películas de PE.	55
4.2.1.1.	Determinación del índice de carbonilo por envejecimiento acelerado UV en películas de PE.	55
4.2.1.2.	Comportamiento del tiempo de degradación (IC=0.06) al variar la concentración de <i>chimassorb</i> en pruebas de envejecimiento por radiación UV.	56
4.2.1.3.	Comparación de las eficiencias de las diferentes evaluaciones por envejecimiento acelerado UV en películas de PE.	59
4.2.2.	Envejecimiento térmico acelerado en películas de PE.	63
4.2.2.1.	Determinación del índice de carbonilo por envejecimiento térmico acelerado en películas de PE.	63
4.2.2.2.	Comportamiento del tiempo de degradación (IC = 0.06) al variar la concentración de <i>irganox</i> en pruebas de envejecimiento térmico.	64

	<b>página</b>
4.2.2.3. Efecto de la concentración de <i>Irganox</i> y <i>Chimassorb</i> en la estabilidad de PE, en presencia de los aditivos A1 y A2.	65
4.3. Estudio para determinar el efecto sinérgico de los aditivos A1 y A2.	68
4.3.1. Degradación térmica en películas de PE.	68
4.3.2. Degradación por irradiación UV en películas de PE.	70
4.4. Rapidez de oxidación en PE.	72
4.4.1. Rapidez de oxidación de películas de PE expuestas a radiación UV.	72
4.4.1.1. Rapidez de oxidación en películas de PE por envejecimiento acelerado UV, utilizando una concentración total de 0.1ppc de aditivos.	77
4.4.2. Rapidez de oxidación de películas de PE expuestas a envejecimiento térmico.	79
4.4.2.1. Rapidez de oxidación en películas de PE por envejecimiento térmico acelerado, utilizando una concentración total de 0.1 ppc de aditivos.	83
4.5. Correlación de Pruebas de elongación e índice de carbonilo (IC), en películas de PE obtenidas por moldeo por soplado, durante el envejecimiento UV y térmico.	86
4.5.1. Comparación de los tiempos de degradación mediante índice de carbonilo y pérdida de elongación, de películas de PE expuestas a radiación UV.	86
4.5.2. Comparación de los tiempos de degradación mediante índice de carbonilo y pérdida de elongación, en películas de PE expuestas a envejecimiento térmico.	88
4.6. Mecanismos de acción de los aditivos A1 y A2.	90
4.6.1. Formación de productos de oxidación durante la radiación UV.	90
4.6.2. Formación de productos de oxidación durante el envejecimiento térmico.	95

	<b>página</b>
<b>CAPITULO 5</b>	
<b>CONCLUSIONES</b>	101
<b>CAPITULO 6</b>	
<b>REFERENCIAS</b>	104

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema</b>		<b>página</b>
1	Obtención de poliaminas lineales con una selectividad mayor al 90%.	2
2	Obtención de Poli(alquilenaminas) que contienen grupos hidróxilos.	3
3	Formación de compuestos acíclicos mediante presión controlada.	3
4	Obtención de poli(alquilaminas) a partir de dihaloalcanos vecinales.	4
5	Olefinas cloradas con resistencia al envejecimiento.	4
6	Obtención de poliaminas cíclicas tipo azo éteres "corona", empleando yodo y fósforo.	5
7	Preparación de poli(alquilenaminas) lineales extendidas empleando silicatos.	6
8	Compuestos poli(alquilenaminas) obtenidos por hidrólisis.	6
9	Obtención de poli(alquilenaminas) modificadas a partir de imidas.	7
10	Obtención de poli(alquilenaminas) a partir de diaminas y dihaluros en medio básico.	8
11	Derivados de poli(alquilenaminas) reportados antes de 1980.	9
12	Reacción del $O_2$ ( $a^1 \Delta_g$ ) con defectos del polímero y con las cadenas saturadas del polímero.	12
13	Reacción de degradación del polímero para formar grupos trans-vinilenos.	13

<b>Esquema</b>		<b>página</b>
14	Mecanismo de Russell, para producir carbonilo, alcohol y oxígeno por recombinación de dos radicales peroxilo.	14
15	Formación de hidroperóxidos vía termólisis de enlace C-H.	
16	Formación de alcoholes y cetonas por reacción de terminación bimolecular.	15
17	Formación de aldehídos por la termólisis de radicales alcoxilo.	15
18	Formación de hidroxiperoxicetonas por sustracción intramolecular de un hidrógeno.	16
19	Formación de productos de oxidación por radiación UV o calentamiento en presencia de oxígeno.	16
20	Formación de ácidos dicarboxílicos mediante un mecanismo a través de un intermediario cíclico.	17
21	Mecanismos de estabilización de los polímeros por medio de las aminas impedidas estéricamente (HALS).	21
22	Reacciones involucradas en el mecanismo de acción de los HALS.	22
23	Representación esquemática de la estabilización de aminas a través de los disipadores de energía CTCs oxígeno-polímero.	24
24	Proceso de regeneración de los radicales nitroxilo.	24
25	Regeneración del radical nitroxilo vía radical nitroxilamonio, proveniente del sustrato oxidado.	24
26	Regeneración de radicales nitroxilo por termólisis y oxidación de aminoéteres alquílicos.	25
27	Formación de olefinas y la hidroxilamina por termólisis de éter de la hidroxilamina, en un proceso de dos etapas.	25

<b>Esquema</b>		<b>página</b>
28	Formación de aminoéteres en polietileno a partir de radicales alquilo secundarios.	26
29	Formación de grupos cetona a partir de aminoéteres.	26
30	Formación de carbonilos a través de un estado de transición de 6 miembros, en reacciones de disociación exotérmicas de $300 \text{ KJmol}^{-1}$ .	26
31	Estructuras de los aditivos comerciales <i>Irganox 1330</i> (antioxidante térmico) y del <i>Chimassorb 944</i> (HALS).	54
32	Desactivación de los complejos polímero-oxígeno excitados por los aditivos A1 y A2, en presencia de <i>Chimassorb 944</i> .	58
33	Interacciones entre estabilizadores HALS y fenoles para producir aminoéteres.	60
34	Reacción de los aditivos A1 ó A2 y de radicales nitroxilo, provenientes del <i>Chimassorb</i> , con el anillo de un <i>Irganox</i> .	60
35	Formación de hidroxilaminas y aminoéteres cuando se incrementa la concentración de aditivos comerciales a 0.15 ppc, durante la radiación UV.	62
36	Formación de complejos de transferencia de carga con aminas durante el envejecimiento térmico de PE, originando radicales amino.	67
37	Reacción entre polímero y HALS para dar origen a la formación de especies radicáticas en el polímero.	73
38	Reacción de las aminas con radicales peroxilo para producir complejos de transferencia de carga, durante el envejecimiento térmico.	79
39	Sinergismo entre HALS y una amina oligomérica, durante la radiación UV.	90
40	Fases para formación de dobles enlaces durante el envejecimiento por UV, como rutas propuestas para el presente estudio.	93

<b>Esquema</b>		<b>página</b>
41	Ruta vía reacción Norrish II.	94
42	Rompimientos de los enlaces $\alpha$ , por grupos producidos por oxidación durante la radiación UV.	94
43	Reacción de radicales del medio (alquilo, alcoxilo, peroxilo) reaccionando con dobles ligaduras, durante el envejecimiento térmico.	97
44	Interacción de especies oxidadas, excitadas por efecto del calor, con el complejo amina – oxígeno.	98
45	Desactivación de complejos polímero-oxígeno excitados por complejos amina-oxígeno, por la acción del calor.	99
46	Reacción de la amina preferentemente con el O <sub>2</sub> , durante el envejecimiento térmico.	99
47	Reacción de radicales nitroxilo de los aditivos A1 y A2 con algunos sitios de iniciación.	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>página</b>
1	Derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Estructura general.	20
2	Poli(N- isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (aditivo A1).	47
3	Espectro <sup>1</sup> HRMN del aditivo A1.	47
4	Espectro <sup>13</sup> CRMN del aditivo A1.	48
5	Espectro FTIR del Aditivo A1.	49
6	Poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina) (aditivo A2).	50
7	Espectro <sup>1</sup> HRMN del aditivo A2.	50
8	Espectro <sup>13</sup> CRMN del aditivo A2.	52
9	Espectro FTIR del aditivo A2.	52
10	Termograma DSC del aditivo A1.	53
11	Termograma DSC del aditivo A2.	53
12	Comportamiento del tiempo de degradación (IC = 0.06) al variar la concentración de <i>chimassorb</i> en pruebas de envejecimiento por radiación UV [ A1 y A2 a 0.05 ppc].	57
13	Comparación de la eficiencia relativa (referida a la formulación PEM) de las diferentes formulaciones evaluadas en envejecimiento acelerado UV en presencia de los aditivos A1 y A2.	61

<b>Figura</b>		<b>página</b>
14	Comportamiento del tiempo de degradación (IC = 0.06) al variar la concentración de <i>irganox</i> en pruebas de envejecimiento térmico [A1 y A2 a 0.05 ppc].	65
15	Eficiencia relativa de las diferentes formulaciones evaluadas en envejecimiento térmico en presencia de los aditivos A1 y A2 a 0.05 ppc.	66
16	Tiempos de degradación observados por envejecimiento térmico correspondientes a un IC = 0.06 de las formulaciones con A1 a 0.05 ppc.	69
17	Tiempos de degradación, observados por envejecimiento térmico correspondientes a un IC = 0.06 de formulaciones con A2 a 0.05 ppc.	70
18	Tiempos de degradación observados por UV correspondientes a un IC = 0.06 de formulaciones con A1 a 0.05 ppc.	71
19	Tiempos de degradación, observados durante el envejecimiento por luz UV, correspondientes a un IC = 0.06 de formulaciones con A2 a 0.05 ppc.	71
20	Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa <i>Chimassorb 944</i> a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc con aditivo A1 a 0.05 ppc.	74
21	Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa <i>chimassorb 944</i> a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc con el aditivo A2 a 0.05 ppc.	74
22	Rapidez de formación de carbonilos de diferentes formulaciones por UV a 300 horas, con diferentes concentraciones de <i>chimassorb 944</i> .	76
23	Rapidez de oxidación de las formulaciones más eficientes por luz UV en concentración total de 0.1% de aditivos.	79
24	Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa <i>Irganox 1330</i> a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc, con el aditivo A1 a 0.05 ppc.	80
25	Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa <i>Irganox 1330</i> a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc con el aditivo A2 a 0.05 ppc.	80
26	Rapidez de formación de carbonilos de diferentes formulaciones por envejecimiento térmico a 4000 horas, con diferentes concentraciones de <i>Irganox 1330</i> .	83

<b>Figura</b>		<b>página</b>
27	Rapidez de oxidación de las formulaciones más eficientes por envejecimiento térmico en la evaluación 6.	84
28	Formación de grupos funcionales durante el envejecimiento UV de películas de PE entre el intervalo del tiempo de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo de degradación ( $t_{ox}$ ; IC = 0.06). Arriba con <i>Chimassorb</i> = 0.05 ppc, en medio con <i>Chimassorb</i> = 0.1 ppc; abajo con <i>Chimassorb</i> = 0.15 ppc.	92
29	Formación de grupos funcionales durante el envejecimiento térmico de películas de PE entre el intervalo del tiempo de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo de degradación (IC= 0.06) ( $t_{ox}$ ). Arriba con <i>Irganox</i> = 0.05 ppc; en medio con <i>Irganox</i> = 0.1 ppc; abajo con <i>Irganox</i> = 0.15 ppc.	96
30	Oxígeno parcialmente inmovilizado entre los átomos de nitrógeno de los aditivos.	100

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>página</b>
I	Formulaciones de aditivos evaluadas en PE.	38
II	Espesor de las películas de PE, formuladas a diferentes concentraciones.	39
III	Condiciones de procesado de las películas de PE, por extrusión soplado.	40
IV	Resultados de las temperaturas de fusión de los aditivos A1 y A2.	52
V	Determinación del peso molecular aparente por GPC de los aditivos evaluados.	54
VI	Comparación de los tiempos de degradación de las diferentes evaluaciones, en películas de PE, cuando alcanzaron un IC de 0.06, por envejecimiento UV acelerado.	56
VII	Eficiencia (% respecto al tiempo de degradación de PEM) de las formulaciones evaluadas en películas de PE, por envejecimiento acelerado UV a 60°C.	59
VIII	Comparación de los tiempos de degradación de las diferentes evaluaciones, en películas de PE, cuando alcanzaron un IC de 0.06, por envejecimiento térmico acelerado.	63
IX	Resumen de % de eficiencia de las diferentes formulaciones evaluadas en películas de PE, por envejecimiento térmico a 110 °C, cuando las películas alcanzaron un IC = 0.06.	66
X	Orden de estabilidad observada en las diferentes concentraciones de <i>Irganox</i> y <i>chimassorb</i> .	68
XI	Comparación de rapidez de oxidación de las diferentes formulaciones expuestas a 300 horas de radiación UV a concentraciones de <i>chimassorb</i> (CH), de 0.05, 0.1 y 0.15 ppc.	75

<b>Tabla</b>		<b>página</b>
XII	Comparación de la rapidez de oxidación de películas de PE en concentración total de 0.1 ppc de aditivos, envejecidas por exposición UV a 60 °C a las 150 horas.	78
XIII	Comparación de rapidez de oxidación de las diferentes formulaciones expuestas a envejecimiento térmico acelerado a concentraciones de <i>Irganox</i> 1330 de: 0.05, 0.1 y 0.15 ppc a 4000 horas de exposición a 110 °C .	82
XIV	Comparación de la rapidez de oxidación de la evaluación de películas de PE en concentración total de 0.1 ppc de aditivos, envejecidas por exposición térmica a 110°C a las 1500 horas.	85
XV	Tiempos de oxidación por índice de carbonilo y elongación, durante la exposición a luz UV a 60 °C, en películas de PE (0.0325 ppc de aditivos comerciales).	87
XVI	Tiempos de oxidación por índice de carbonilo y elongación, durante el envejecimiento a 100 °C, en películas de PE (0.0325 ppc de aditivos comerciales).	89

## ABREVIATURAS

HALS	Estabilizadores a la luz de aminas impedidas ( por sus siglas en inglés Hindered Amines Light Stabilisers)
CGM	Cromatografía de Gases y Masas
FTIR	Espectrofotometría de infrarrojo
RMN	Resonancia magnética nuclear
<sup>1</sup> HRMN	Resonancia magnética nuclear de protones
<sup>13</sup> CRMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
TMS	Tetrametilsilano
CD <sub>3</sub> OD	Cloroformo
ppm	partes por millón
ppc	partes por cien
Aditivo A1	Poli(N-isopropil-1,1-dimetil etilendiamina)
Aditivo A2	Poli(N-isopropil-2,2- dimetil propilendiamina)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
Mw	Peso molecular ponderal
Mn	Peso molecular promedio numeral
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
PE	Polietileno
MDPE	Polietileno de media densidad
PP	polipropileno
PEM	Mezcla de aditivos comerciales con PE
Ir	<i>Irganox 1330</i> , estabilizador térmico comercial
CH	<i>Chimassorb 944</i> , aditivo comercial HALS
<i>Chimassorb 944</i>	HALS comercial
<i>Irganox 1330</i>	Antioxidante fenólico comercial
UV	Ultravioleta
CTCs	Complejos de transferencia de carga

$^1M_1$	Estado singlete de una molécula orgánica
$O_2 (a^1 \Delta_g)$	Singlete del estado basal de oxígeno
$O_2 (X^3\Sigma_g^-)$	Triplete del estado basal del oxígeno
$^3M_1$	Estado triplete de una molécula orgánica
AIBN	Azobisisobutironitrilo
$P^\cdot$	Radical polimérico
>NOR	alquilaminoéteres
>NO $^\cdot$	radicales nitroxilo
ROO $^\cdot$	radicales peroxilo
R $^\cdot$	radicales alquilo
IC	índice de carbonilo
p.f.	Punto de fusión
ti	Tiempo de inducción de la formación de grupos carbonilo
tox	Tiempo que se requiere para alcanzar un índice de carbonilo de 0.06 (IC = 0.06)

## RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar nuevas aminas alifáticas de cadena abierta y evaluar su eficiencia como foto y termo-estabilizadores de polietileno. La estructura de las nuevas aminas sintetizadas (A1, A2), posee cierto impedimento estérico alrededor del grupo amino, tratando de simular el impedimento que se presenta en los HALS derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, lo cual propicia la formación de N-oxi-derivados de suficiente estabilidad para interferir el proceso de degradación oxidativa en los polímeros.

La síntesis de dos nuevas aminas oligoméricas, se hizo a partir de la reacción entre el 2,2-dicloropropano y 2-metil-1,2-diaminopropano para obtener la poli(N-isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (aditivo A1); mientras que la poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina) (aditivo A2), se obtuvo de la reacción del 2,2-dicloropropano y 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano. Una vez caracterizadas por FTIR, DSC, RMN y GPC, las aminas fueron evaluadas como estabilizadores en polietileno de media densidad, en forma individual y combinados con aditivos comerciales como *Chimassorb 944* (HALS) e *Irganox 1330* (antioxidante fenólico), para determinar su actividad en la interrupción del proceso de oxidación del polietileno.

Se observó que los aditivos sintetizados (Aditivo 1 y 2), al ser evaluados individualmente no propician la estabilización del polietileno, mientras que como coestabilizadores, con los aditivos comerciales, mostraron efectos sinérgicos, al ser sometidos a envejecimiento por irradiación UV y por tratamiento térmico acelerado.

En este trabajo se enfatiza el comportamiento de los aditivos sintetizados durante las evaluaciones a diferentes concentraciones y se discute su efecto sobre el antagonismo observado entre el *Irganox 1330* y el *Chimassorb 944*, así como el sinergismo que se obtiene durante el envejecimiento por irradiación con luz UV al combinar A1 ó A2 con *Chimassorb 944*, además del efecto sinérgico observado durante el envejecimiento térmico, cuando se combina A1 ó A2 con el *Irganox 1330*.

Se discute la formación de grupos funcionales durante el proceso de envejecimiento por irradiación con luz UV donde se observa una correlación entre la rapidez de formación de los grupos carbonilo y los grupos vinilo, evidenciando el predominio del proceso Norrish tipo II, y además se proponen otras rutas para la formación de estos grupos.

En el caso del envejecimiento térmico acelerado se observa un consumo de dobles ligaduras, no mostrado en el envejecimiento por luz UV, en donde se propone como explicación, la reacción entre los radicales peroxilo y las dobles ligaduras, combinándose con la desactivación de especies oxidadas al interaccionar con un complejo amina-oxígeno.

El comportamiento de la actividad de A1 y A2 se ajusta al modelo propuesto por Gijnsman para explicar el efecto que algunas aminas ejercen en la estabilización de poliolefinas, en el que un complejo amina-oxígeno desactiva los complejos activados polímero-oxígeno a partir de los cuales se inicia la formación de macro radicales que propagan la oxidación del polímero.

## ANTECEDENTES

Se analizó la información disponible sobre los métodos de síntesis de poli(alquilenaminas), para seleccionar las condiciones de reacción y tomarlas como punto de partida de nuestro estudio y además, para confirmar la existencia de estudios reportados sobre la síntesis de compuestos iguales o similares a las aminas alifáticas de cadena abierta con cierto impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno que son el tema de este trabajo de investigación. Al respecto no se encontraron reportes sobre la síntesis de compuestos con características estructurales similares a las de los aditivos que se estudiaron en este trabajo.

Se incluye la discusión de los diferentes mecanismos de degradación de los polímeros para conocer las causas, reacciones o agentes externos que propician la degradación en los mismos, ya sea por exposición a la radiación UV o temperatura. Se menciona también los mecanismos de estabilización de los polímeros, principalmente del polietileno, mediante el uso de HALS, conocidos por su aplicación como antioxidantes primarios e interruptores de la degradación foto y termo-oxidativa. Los antecedentes que se presentan son considerados para discutir la actividad observada en las aminas sintetizadas que fueron evaluadas en este trabajo.

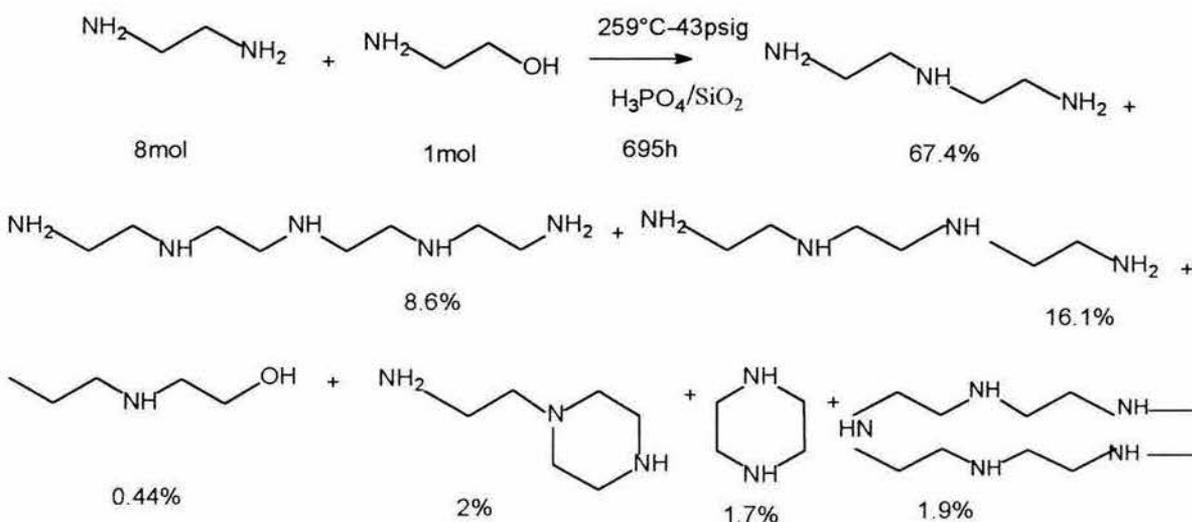
### 1.1. Síntesis de poli(alquilenaminas).

En la revisión de los métodos de obtención de poli(alquilenaminas) se menciona el empleo de alcoholes alifáticos difuncionales, aminas primarias o secundarias y catalizadores metálicos, sin embargo con los métodos existentes sólo se obtienen poli(alquilenaminas) oligoméricas.

Estas reacciones, son altamente selectivas debido al uso de ciertos catalizadores de los grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIIB<sup>2</sup>. Los catalizadores son óxidos metálicos del grupo VB, silicatos de los grupos IIB, IIIB, IVB y VIB, metales actínidos, lantánidos y óxidos de tungsteno<sup>3</sup>. Estos catalizadores son utilizados para obtener principalmente poli(alquilenaminas) lineales. En algunos métodos se emplean catalizadores como SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, con los cuales se obtiene hasta un 67 % de alquilendiaminas lineales<sup>1,2,4</sup>. Cabe

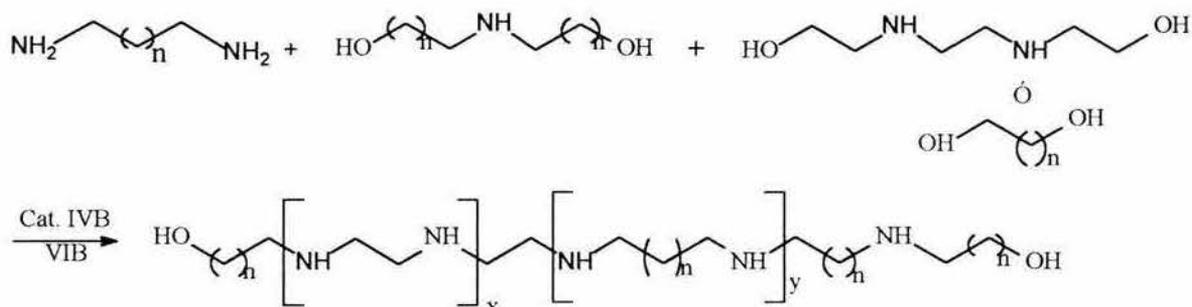
mencionar que en algunos casos el catalizador es recuperado y que la selectividad para que se formen poliaminas lineales es de 92.1 %, Esquema 1<sup>1</sup>. Existen otros procedimientos que utilizan fosfatos metálicos del grupo VB, como el  $\text{NbOPO}_4$ , en donde se logran rendimientos de un 58% de estas poliaminas<sup>3</sup>. Con catalizadores metálicos del grupo VI B tal como el  $\text{WB-WB}_2$ , en presencia de hidrógeno, se llegan a obtener en mayor rendimiento poliaminas de mayor tamaño que en los casos anteriores<sup>5</sup>. Otros catalizadores utilizados con los que se obtienen poli(alquilenaminas) no cíclicas en rendimientos menores al 30% son: la mordenita<sup>6</sup>, el  $\text{ThSiO}_4$ <sup>7</sup> y el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>8</sup>. Es importante señalar que en la mayoría de estos procedimientos se utilizan temperaturas desde 250 °C hasta los 350 °C y se llevan a cabo en reactores bajo presión que va desde los 43 psig hasta los 1405 psig. Algunos de los compuestos cíclicos detectados son la aminoetil piperazina y la piperazina<sup>8</sup>.

En los procesos con los catalizadores del grupo IIIB se presentan inconvenientes como el olor amoniacal y la coloración en algunos productos que va desde el amarillo hasta el café-oscuro con un índice de 9 en la escala de Gardner<sup>9</sup>. Existen procesos para mejorar la calidad de las poli(alquilenaminas) en este aspecto adicionando hidrógeno al reactor, lo cual permite el uso de altas temperaturas en la reacción. Empleando fosfatos ácidos se evitan problemas asociados a la coproducción de sales inorgánicas. Estos catalizadores son insolubles en la reacción y el aislamiento del producto es un proceso continuo y rápido<sup>10</sup>.



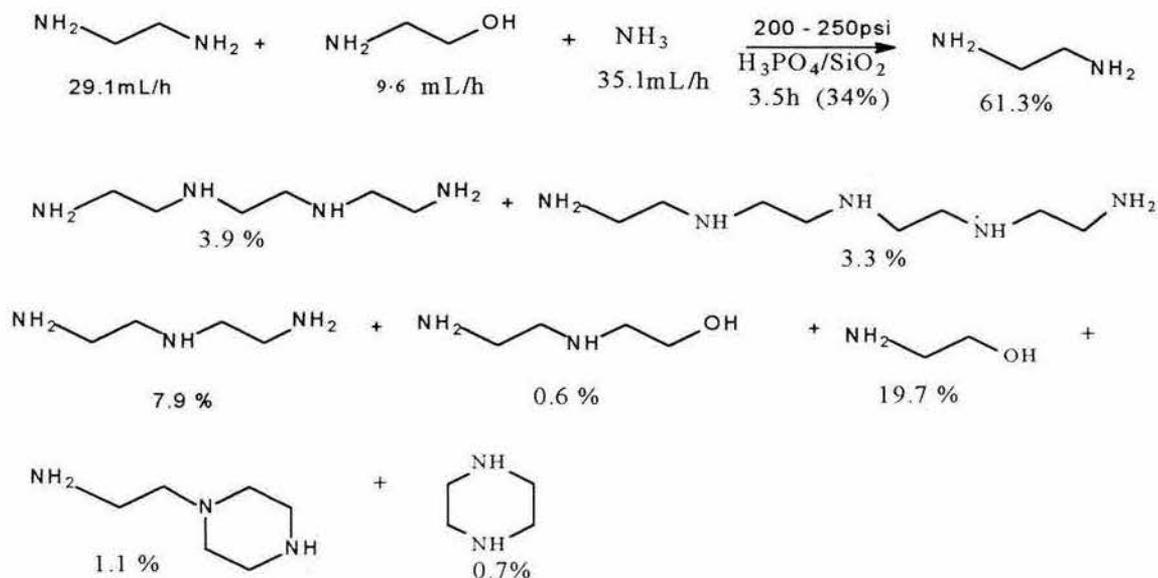
**Esquema 1.** Obtención de poliaminas lineales con una selectividad mayor al 90 %<sup>1</sup>.

Reaccion similar a éstas, en la que se obtienen altos porcentajes de poli(alquilenaminas) con catalizadores de grupos IVB y VIB, se muestra en el Esquema 2<sup>11</sup>.



**Esquema 2.** Obtención de poli(alquilenaminas) que contienen grupos hidroxilos<sup>11</sup>.

En otros procesos similares a éstos, utilizando además amoníaco a presión, se controla la formación de compuestos cíclicos y acíclicos. Se observa que, incrementando la presión de 1000 a 1500 psig., se incrementa la relación molar de compuestos cíclicos y disminuyendo la presión, se incrementa la de compuestos acíclicos, utilizando como catalizador un fosfato ácido; un ejemplo nos lo muestra el Esquema 3<sup>12,13</sup>.

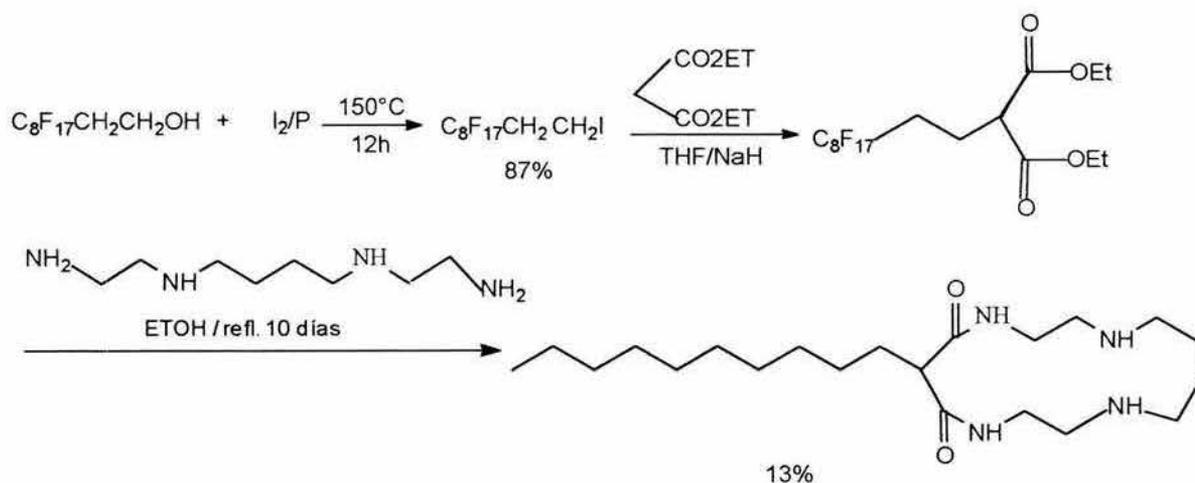


**Esquema 3.** Formación de compuestos acíclicos mediante presión controlada<sup>13</sup>.



Cuando estas poli(alquilenaminas) se usaron a 1000 ppm produjeron inhibición de  $\text{CO}_2$  de un 99 % en películas evaluadas en pruebas de resistencia al envejecimiento, mientras que otra aplicación de estos compuestos es su utilización como inhibidores de corrosión<sup>15</sup>.

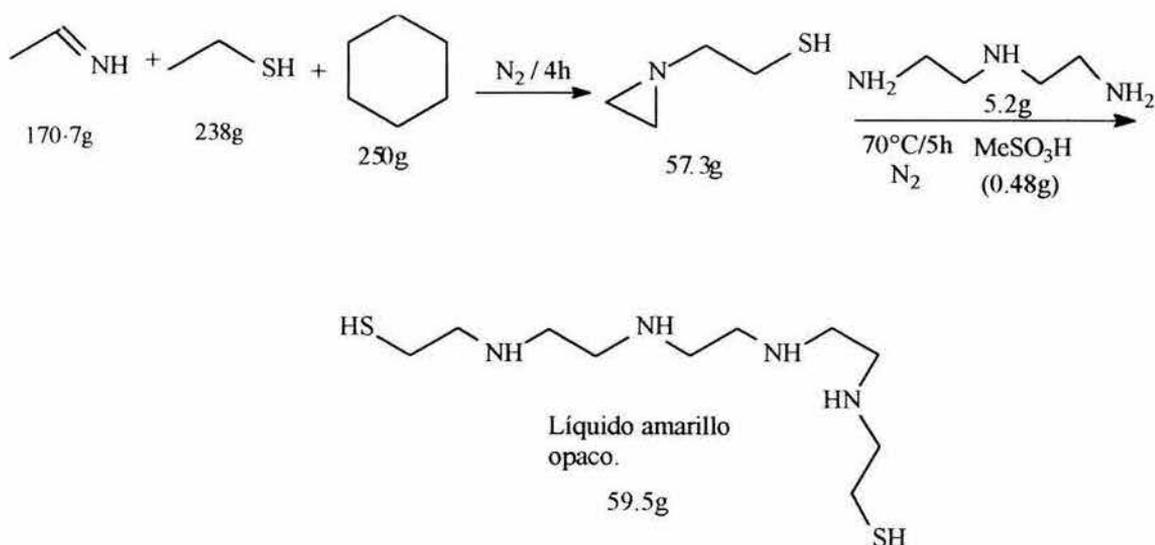
Así mismo, se han preparado poliaminas cíclicas tipo azo éteres “corona”, las cuales son preparadas empleando yodo y fósforo, obteniendo hasta un 13 % de éstos compuestos cíclicos, los cuales se utilizan como agentes quelatantes inhibidores de neoplasma y como atrapadores de ion selectivo de membranas: Esquema 6<sup>16</sup>.



**Esquema 6.** Obtención de poliaminas cíclicas tipo azo éteres “corona” empleando yodo y fosforo<sup>16</sup>.

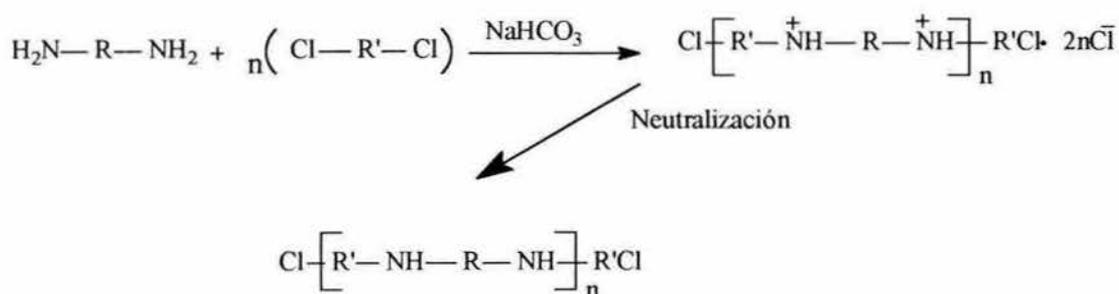
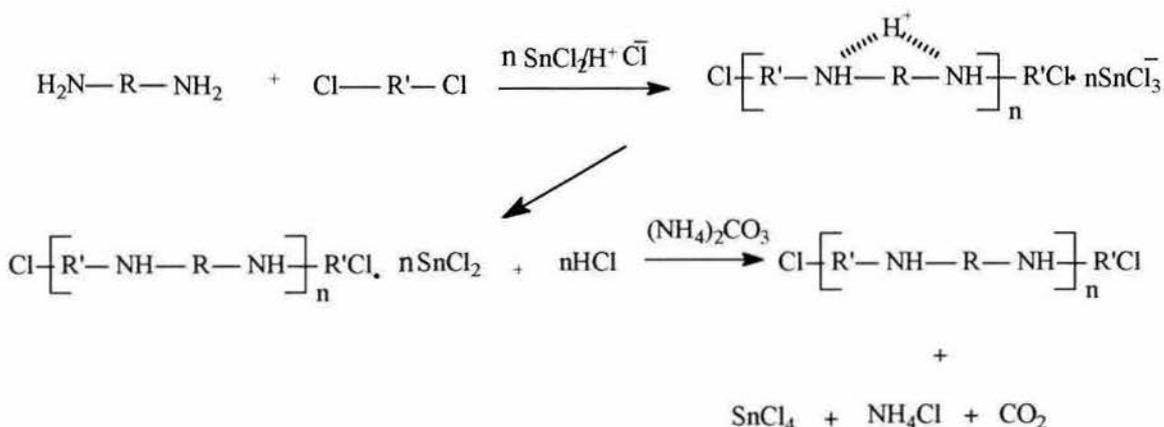
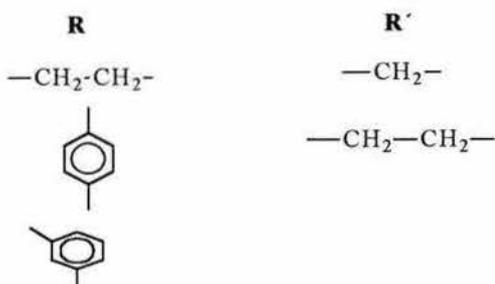
Otro proceso para preparar poli(alquilenaminas) lineales empleando silicatos se muestra en el Esquema 7. Estos compuestos son preparados por contacto de alcoholes difuncionales alifáticos con aminas alifáticas en presencia de silicatos metálicos de los grupos IIIB, IVB y VIB<sup>17</sup>.





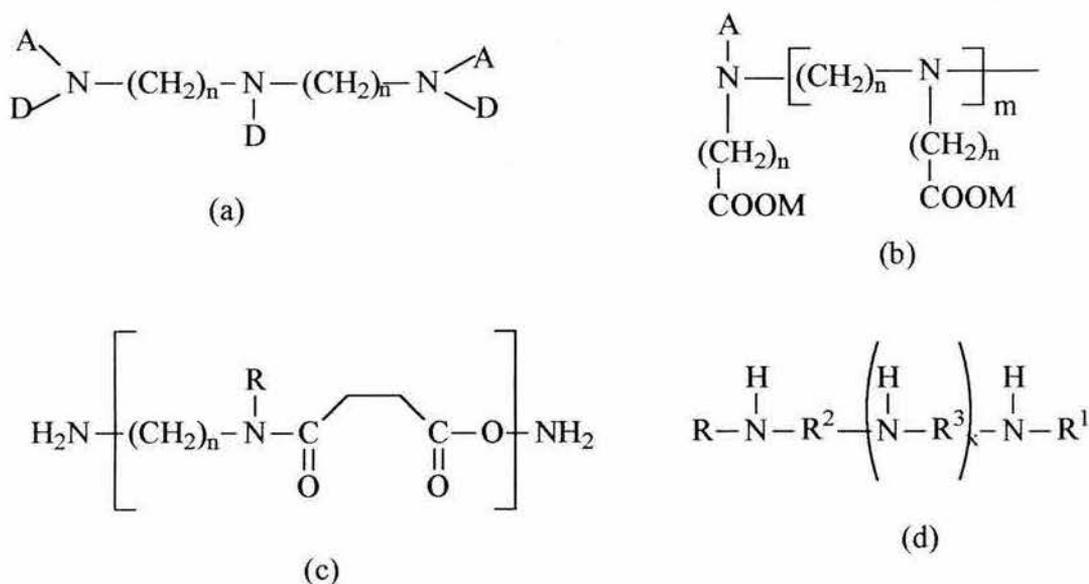
Esquema 9. Obtención de poli(alquilenaminas) modificadas a partir de imidas<sup>19</sup>.

En uno de los estudios más recientes publicados por Magdy Youssef Abdelaal<sup>20</sup>, en 1997, se reportan reacciones de diaminas con dihaluros en medio básico para formar diferentes poli(alquilenaminas), tanto cíclicas como lineales. Se emplearon diaminas como p. e. etilendiamina, m-fenilendiamina o p-fenilendiamina y dihaluros como: el 1,2-dicloroetano y el diclorometano, que son agentes alquilantes en presencia de un catalizador básico, como: el  $\text{NaHCO}_3$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . La reacción se lleva a cabo con tolueno como disolvente a temperatura de ebullición ( $115^\circ\text{C}$ ) por 36 horas, posteriormente es enfriada a temperatura ambiente y se neutraliza con  $\text{HCl}$  2N. La diamina sin reaccionar se elimina por extracción de la fase orgánica, tal como se muestra en los métodos A, B del Esquema 10.

**Método A:****Método B:***Donde:***Esquema 10.** Obtención de poli(alquilenaminas) a partir de diaminas y dihaluros en medio básico<sup>20</sup>.

Las estructuras de algunas poli(alquilenaminas) que se muestran en el esquema 11, fueron reportadas antes de 1980. Entre estos compuestos Bersworth<sup>106</sup> reporta la síntesis del producto (a), en donde la "A" puede ser sustituida por grupos carboxílicos como: (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOR, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOM, -SO<sub>3</sub>M, OR, -OR'OR; en la estructura la "R" representa un grupo alquilo o un H, la "M" indica la presencia de un metal alcalinotérreo que puede ser sodio o potasio y la "R'" corresponde a un alquileo. Estos compuestos (a), actúan

como detergentes y agentes humectantes, capaces de secuestrar iones metálicos y son compatibles con jabones. Otros derivados de poli(alquilenaminas) también reportados por Bersworth Frederick<sup>107</sup>, en 1950, representados por la estructura (b), en donde la “n” puede tomar valores de 1 ó 2, y la “m” puede adquirir valores de cero o bien un número entero; la acción de estos compuestos es similar al anterior del producto (a)<sup>106</sup>. De Vries, Louis<sup>108</sup>, en 1966, reportó el compuesto (c), en donde la “n”, puede tomar valores de 2 a 6 átomos de carbono, la “R” en ésta estructura representa a los radicales alquilo de 1 a 8 átomos de carbono. Estos compuestos actúan como dispersantes en la composición de lubricantes y gasolinas. También Hausler R.<sup>109</sup>, en 1974, reportó otras poli(alquilenaminas) sustituidas que se representan como (d) en donde “R” y “R<sup>1</sup>”, pueden ser hidrógenos o alquilos de 3 átomos de carbono, la “R<sup>2</sup>” y “R<sup>3</sup>” pueden ser alquilenos formados de 2 a 4 átomos de carbono y la “x” puede tomar valores de cero a 3; estos compuestos actúan principalmente como inhibidores de corrosión.



Esquema 11. Derivados de poli(alquilenaminas) reportados antes de 1980<sup>106-109</sup>.

## 1.2. Degradación de los polímeros.

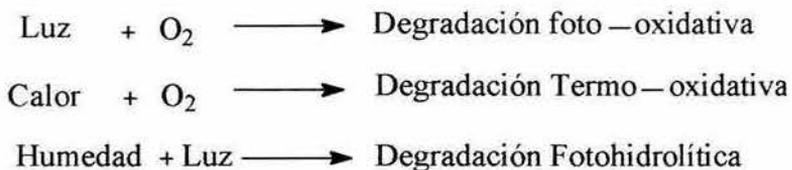
Durante la degradación de los polímeros se presentan procesos inducidos por: luz, calor, agentes atmosféricos, humedad<sup>21</sup>, que individualmente o en conjunto conducen a una

modificación de la estructura del polímero y de su peso molecular que en general disminuye.

Como consecuencia de la degradación se producen cambios físicos y químicos:

*Cambios físicos:* cambio de color, pérdida de brillo superficial, formación de grietas, exudado de aditivos, erosión superficial y pérdidas de propiedades como resistencia a la tracción y alargamiento. Dichos cambios físicos son debidos a procesos de escisión de cadena, aunque en ciertos casos se produce entrecruzamiento.

*Cambios químicos:* formación de grupos funcionales específicos, que dependen del tipo de polímero<sup>21, 22</sup> que se está evaluando. En general los polímeros se encuentran expuestos a la acción de más de uno de los siguientes agentes al mismo tiempo: luz (fotodegradación), calor (degradación térmica), agentes atmosféricos (degradación oxidativa), humedad (degradación hidrolítica)<sup>21</sup>. En general los polímeros se encuentran expuestos a la acción de más de uno de estos agentes al mismo tiempo, por lo que algunos tipos de degradación se clasifican de la siguiente manera:



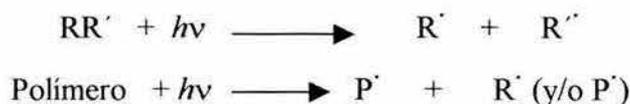
La degradación fototérmico-oxidativa es el proceso global más frecuente en los polímeros expuestos a la intemperie. El comportamiento de los polímeros bajo irradiación depende de factores como:

- Historia de su procesado y fabricación.
- Naturaleza de los residuos de catalizador.
- Presencia y/o rapidez de formación de grupos carbonilo, hidroperóxido e insaturaciones<sup>22-</sup>

### 1.3. Mecanismos de fotodegradación de los polímeros.

Con respecto a la fotodegradación en polímeros como las poliolefinas, que no absorben directamente la luz solar porque no contienen grupos cromóforos en su estructura, la absorción de luz puede deberse a:

- a). Impurezas externas ( $R-R'$ ) con grupos cromóforos presentes en un polímero y/o impurezas internas en la forma de grupos cromóforos unidos a cadenas de los polímeros, los cuales absorben luz y producen radicales libres de bajo peso molecular ( $R\cdot$ ) y/o radicales libres poliméricos ( $P\cdot$ ):

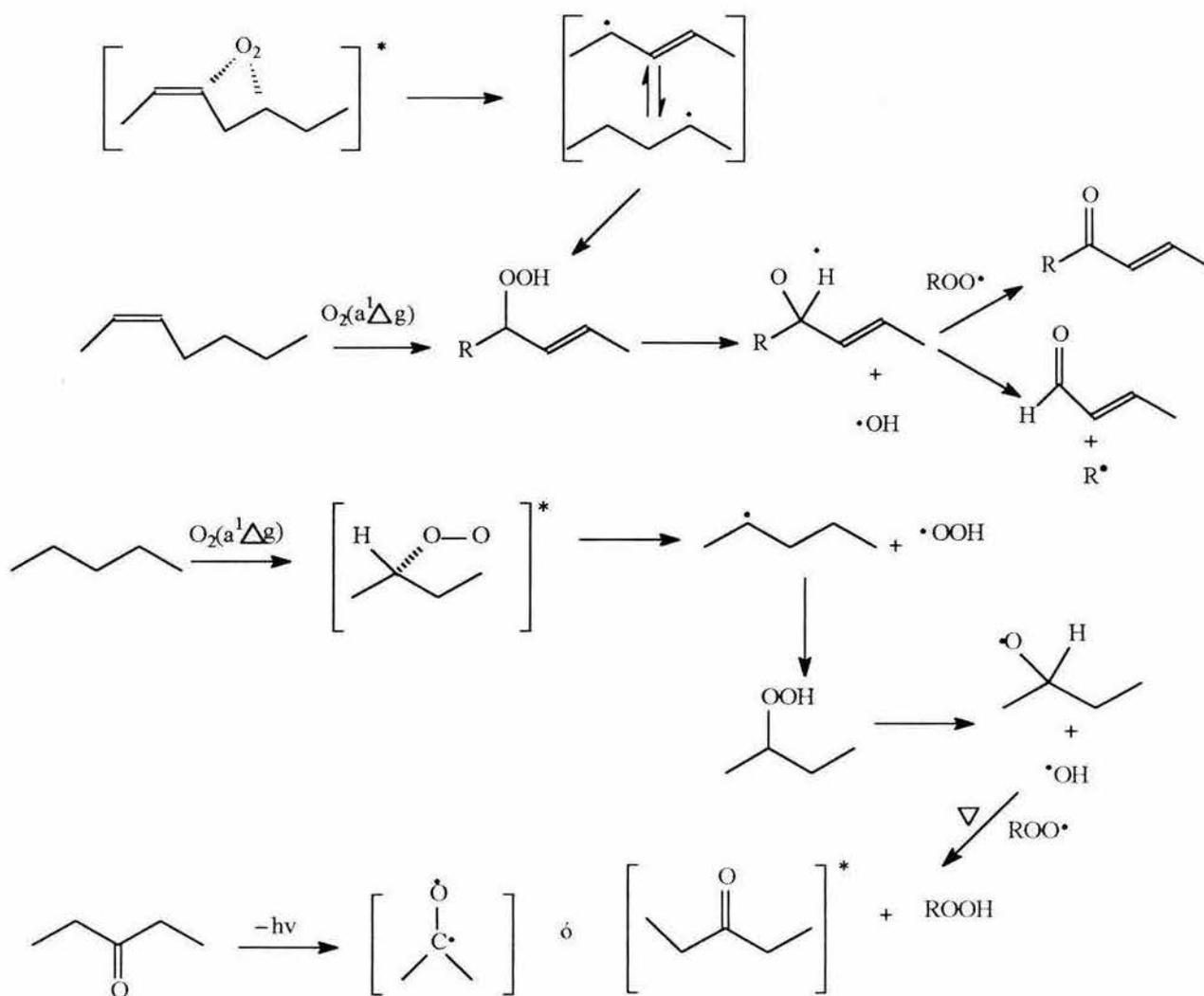


- b). La energía, absorbida por un grupo cromóforo dado, puede ser transferida a otro grupo (proceso de transferencia de energía), el cual es disociado en radicales libres.
- c). La energía, absorbida por un grupo cromóforo dado, puede ser acumulada en un enlace dado (por un proceso de migración de energía), el cual es disociado en radicales libres.
- d). Así mismo es aceptado que la degradación de poliolefinas en presencia de luz solar y oxígeno es debido al mecanismo de auto-oxidación de radicales libres<sup>32-37</sup>.

En este sentido la reacción de iniciación de degradación en poliolefinas es crucial en este mecanismo<sup>38, 39</sup>. En relación con la auto-oxidación en poliolefinas, en 1965 se propuso que la iniciación podría ser debida a los complejos de transferencia de carga (CTCs) entre el polímero y el oxígeno<sup>40</sup>, por un tiempo esta reacción fue irrelevante debido a que el pico de absorción en este CTC era cercano a 290 nm, por lo que la iniciación se atribuyó principalmente a la formación de hidroperóxidos o cetonas durante la polimerización, almacenamiento o procesado<sup>33, 37</sup>.

## 1.4. Reacciones que explican la fotodegradación de los polímeros.

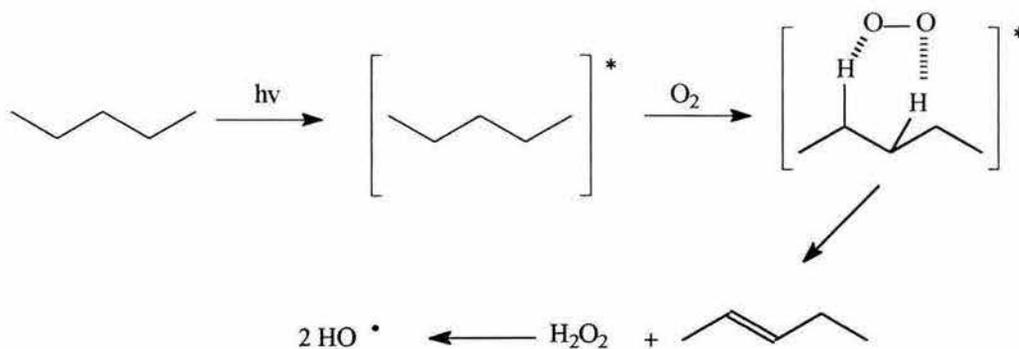
El  $O_2(a^1\Delta_g)$  puede ser formado por transferencia de energía de una molécula disuelta en el polímero o de un grupo cromóforo presente en el polímero (p. e. carbonilo)<sup>42</sup>. El estado singlete de una molécula orgánica ( $^1M_1$ ) permanece en ese estado menos de 20 ns. En un polímero amorfo el coeficiente de difusión de un soluto es aproximadamente  $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y es poco probable que  $^1M_1$  interactúe con  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  para dar origen al  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Sin embargo la formación de  $^3M_1$  a partir de  $^1M_1$  permite la interacción de  $^3M_1$  con  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ , ya que la vida media de  $^3M_1$  es mayor que  $^1M_1$ <sup>42</sup>. Una vez formado el  $O_2(a^1\Delta_g)$  éste puede reaccionar con defectos del polímero o alternativamente reacciona con las cadenas saturadas (Esquema 12).



Esquema 12. Reacción del  $O_2(a^1\Delta_g)$  con defectos y con las cadenas saturadas del polímero<sup>42</sup>.

La quimioluminiscencia observada durante la oxidación del polímero se cree que se origina por los grupos cetona al regresar a su estado basal. La formación del biradical, que se forma en la cetona, es una opción propuesta por Audovin-Jirackona y Verdu<sup>43</sup>, para explicar la luminiscencia observada<sup>44</sup>.

Munk y Scott<sup>45</sup> han observado que solventes alifáticos y muchos compuestos orgánicos, incluyendo aminas, absorben luz UV a longitudes de onda mayores de lo normal, en presencia de oxígeno. Esta absorción es atribuida a interacciones de transferencia de carga. De acuerdo con Mulliken<sup>46</sup>, el complejo de transferencia de carga (CTC) es un híbrido de una estructura de enlace con cargas separadas y no enlazado. Sin embargo la longitud de onda requerida para excitar estos complejos<sup>47</sup> se ubicó en 270 nm. Se piensa que el complejo formado entre el estado triplete del polímero y el triplete del estado basal del oxígeno ( $X^3\Sigma_g$ ) es el “exciplex”, responsable de la iniciación de la degradación produciendo grupos trans-vinilenos<sup>41</sup>.

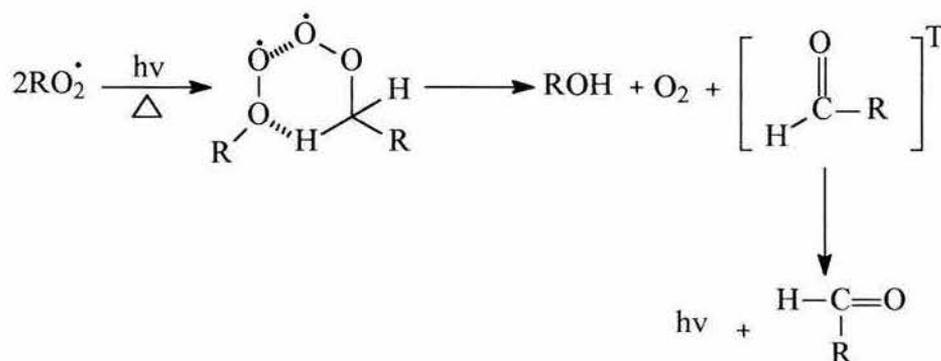


Esquema 13. Reacción de degradación produciendo grupos trans-vinilenos<sup>41</sup>.

### 1.5. Reacciones que explican la degradación térmica de los polímeros.

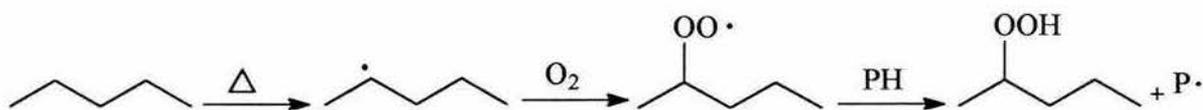
En estudios de quimioluminiscencia se requiere que se presenten las reacciones con la suficiente energía para producir especies en el estado excitado y que éste, a su vez, tengan una probabilidad finita de emitir fotones, más que desactivarse sin emitir radiación<sup>49</sup>. Se ha aceptado que la especie que emite radiación durante la termo-oxidación de poliolefinas es

un carbonilo en su estado excitado triplete, pero su origen está aún en discusión. El mecanismo de Russell<sup>50</sup> propone la recombinación de dos radicales peroxilo para producir un carbonilo, un alcohol y oxígeno. Se supone que el carbonilo excitado emite luz al regresar a su estado basal.



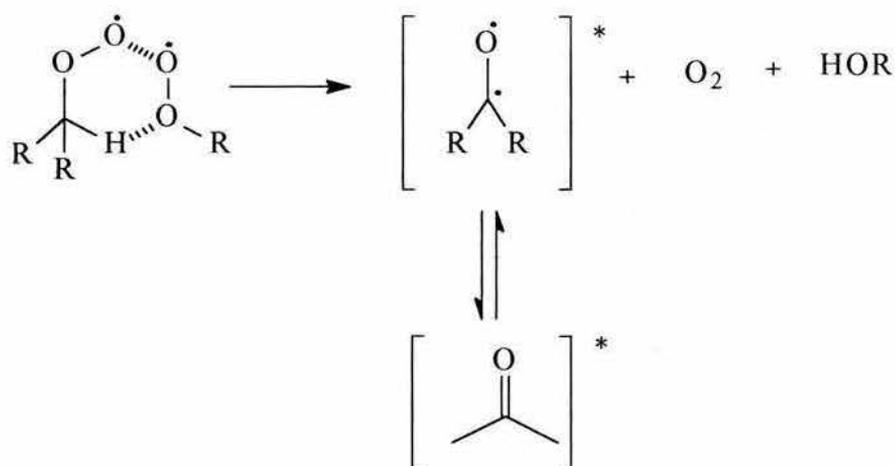
**Esquema 14.** Mecanismo de Russell, para producir carbonilo, alcohol y oxígeno por recombinación de dos radicales peroxilo<sup>50</sup>.

La iniciación de la termo-oxidación es la formación de hidroperóxidos vía la termólisis de un enlace C-H:



**Esquema 15.** Formación de hidroperóxidos vía termólisis de enlace C-H.

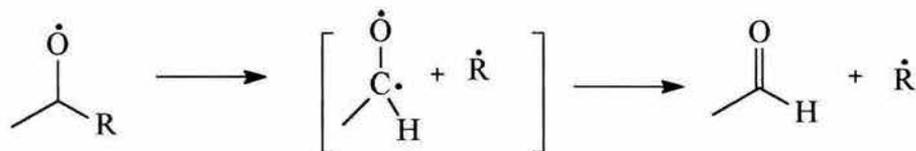
La formación de alcoholes y cetonas se explica por una reacción de terminación bimolecular<sup>51, 52</sup>.



**Esquema 16.** Formación de alcoholes y cetonas por reacción de terminación bimolecular<sup>51,52</sup>.

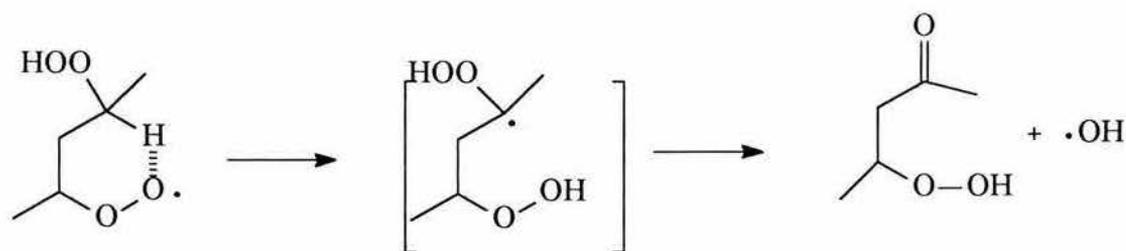
La terminación bimolecular daría origen a un biradical, o su cetona equivalente en el estado excitado, y explicaría la luminiscencia observada durante la degradación térmica vía el mecanismo de Russell<sup>50</sup>.

La formación de aldehídos se explica por la termólisis de radicales alcoxilo<sup>53,54</sup>.



**Esquema 17.** Formación de aldehídos por la termólisis de radicales alcoxilo<sup>53,54</sup>.

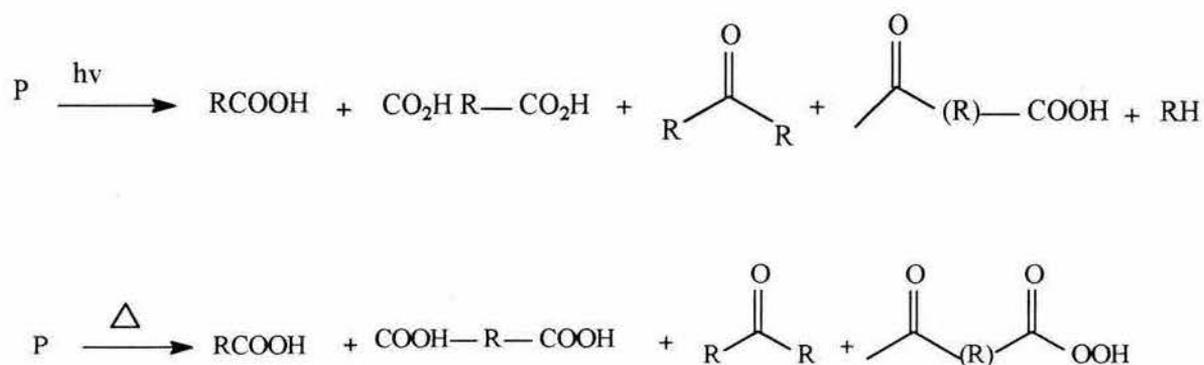
La sustracción intramolecular de un hidrógeno ha sido propuesta como ruta para la formación de hidroxiperoxicetonas:



**Esquema 18.** Formación de hidroxiperoxicetonas por sustracción intramolecular de un hidrógeno<sup>55</sup>.

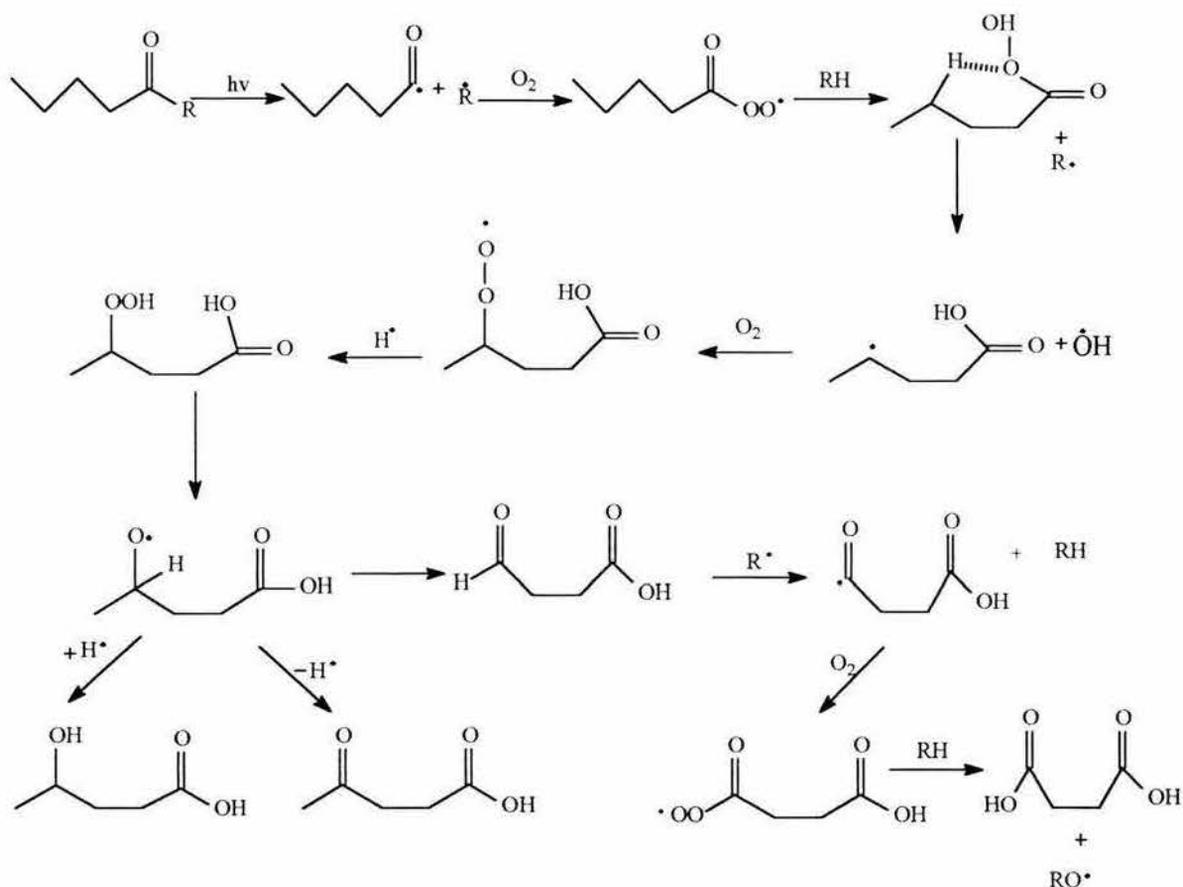
Aunque se han reportado diferentes mecanismos para explicar la formación de cetonas y alcoholes, la reacción de terminación bimolecular (mecanismo de Rusell) parece ser el proceso más importante ya que la cuantificación de estas especies reveló concentraciones prácticamente iguales<sup>55</sup>.

Cuando se incrementa la concentración de oxígeno o el tiempo de calentamiento, las concentraciones de estas especies no guardan una correlación, lo cual sugiere que hay otros mecanismos de formación de cetonas que se vuelven más importantes, así como las subsecuentes oxidaciones de los alcoholes formados a elevados niveles de irradiación UV o por prolongados períodos de calentamiento en presencia de oxígeno:



**Esquema 19.** Formación de productos de oxidación por radiación UV o calentamiento en presencia de oxígeno.

En oxidaciones iniciadas con luz UV, a tiempos largos de oxidación térmica, aumenta considerablemente la concentración de ácidos dicarboxílicos, cuya formación se explica mediante un mecanismo a través de un intermediario cíclico<sup>56</sup>:



**Esquema 20.** Formación de ácidos dicarboxílicos mediante un mecanismo a través de un intermediario cíclico<sup>56</sup>.

### 1.6. Mecanismos de estabilización de los polímeros.

La estabilización del PE se puede realizar en cualquier etapa del proceso de auto-oxidación que sufre el polímero, obteniéndose un retraso en la manifestación de los efectos de la degradación. La eliminación de la etapa de iniciación de la oxidación sería lo ideal para evitar la subsecuente degradación de los polímeros, pero no es posible. La estabilización, o retraso de la auto-oxidación, puede ser efectuada por cuatro diferentes mecanismos<sup>59, 82</sup>:

- a. Absorción de la luz UV y disipación de la energía de excitación por relajación interna o reflejando la luz, para evitar que la absorba el polímero, usando absorbedores como p. e. benzofenona y benzotriazol. Los absorbedores de la luz UV, deben de ser muy estables para que no sean consumidos tan rápido por reacciones secundarias, por lo que se requiere que estos compuestos tengan altos coeficientes de absorción molar en la región de 290 y 400 nm en el espectro UV.
- b. Desactivación de estados excitados de grupos cromóforos, responsables de la iniciación del proceso de degradación, quitándoles el exceso de energía, mediante compuestos como p.e. derivados organometálicos de níquel. Estos desactivadores son especialmente útiles en la estabilización de artículos con secciones delgadas como películas o fibras.
- c. Destrucción de hidroperóxidos, transformándolos en compuestos más estables sin la generación de radicales libres, mediante compuestos como p.e., los dialquilditiocarbamatos y tiobisfenolatos. Estos complejos metálicos reducen el contenido de hidroperóxido de películas preoxidadas a temperatura ambiente y le proveen estabilidad ante la radiación UV en combinación con fosfitos.
- d. Interrupción de la degradación fotooxidativa, impidiendo la formación de radicales libres, radicales alquílicos o radicales peroxilo, tan pronto como es posible después de su formación, mediante compuestos como p.e., antioxidantes fenólicos y las

aminas impedidas (HALS). Los atrapadores de radicales libres como los fenoles impedidos no inhiben efectivamente la fotodegradación.

### 1.7. Atrapadores de radicales libres.

Una gran variedad de moléculas orgánicas contienen átomos de hidrógeno que pueden ser rápidamente sustraídos para originar especies radicálicas estables. Tales moléculas pueden ser usadas como atrapadores de radicales para inhibir el proceso de oxidación. La estabilización del radical se logra por conjugación o interacción con especies electrofílicas unidas a otras partes de la molécula. Familias de moléculas que reúnen estos requerimientos incluyen fenoles impedidos, aminas aromáticas y las aminas impedidas conocidas como HALS. Tales moléculas son también conocidas como antioxidantes primarios, agentes interruptores de cadenas o agentes de terminación. Teóricamente, estos estabilizadores pueden reaccionar con cualquier especie radicálica para interrumpir el proceso de auto-oxidación. Su principal reacción es con radicales peroxilo que podrían, por otra parte, participar en la propagación del proceso de auto-oxidación. Las moléculas del estabilizador compiten efectivamente con los polímeros, sacrificando sus átomos de hidrógeno. La reacción de radicales peroxilo con moléculas de antioxidante disminuye la rapidez de producción de los radicales alquilo que alimentan el ciclo de la auto-oxidación.

Cada antioxidante primario puede desactivar radicales peroxilo, produciendo así, hidroperóxidos, oxiradicales y radicales alquilo. Este tipo de estabilización permite la generación de hidroperóxidos que pueden participar en reacciones de ramificación. El grado de auto-oxidación puede ser seguido midiendo el consumo de oxígeno en función del tiempo. Cuando esto es realizado en PE estabilizado con un atrapador de radicales, la rapidez de oxidación es inicialmente baja y se incrementa sólo gradualmente hasta observar una rapidez sostenida de la formación del radical peroxilo, saturando así la capacidad del antioxidante o agotándolo. La rapidez de crecimiento de las especies oxidadas incrementa rápidamente y el proceso de auto-oxidación se acelera después del período de inducción. Algunos factores, de los cuales depende el período de inducción, incluyen: la cantidad de antioxidante, temperatura de la muestra, intensidad de radiación UV e historia de

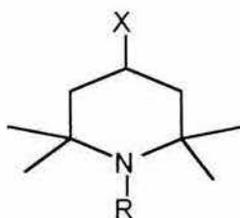
procesado. Las temperaturas elevadas disminuyen el período de inducción, debido a la proliferación de radicales en el sistema provocados por la rapidez incrementada de reacciones de ramificación<sup>60</sup>.

La desventaja del uso de fenoles impedidos, como atrapadores de radicales libres, es que a altas temperaturas ellos pueden reaccionar directamente con el oxígeno molecular para inducir la formación de radicales peroxilo, que pueden iniciar la degradación, lo cual lo convierte en un efecto indeseable del uso de estos aditivos.

### 1.8. Estabilizadores tipo HALS (*Hindered Amines Light Stabilisers*).

Los HALS son actualmente los mejores estabilizadores disponibles para poliolefinas, usados en la prevención de la foto-oxidación; muchos investigadores han estudiado su mecanismo de acción<sup>35, 36, 61-74</sup>. La mayoría de estos estudios atribuyen la función de los HALS al atrapamiento de radicales por el radical nitroxilo, que es formado por la oxidación de los HALS y a la estabilidad de aminoéter resultante debida al efecto estérico alrededor del grupo nitroxilo. De acuerdo a Gugumus<sup>34</sup>, la principal función de los HALS es prevenir la iniciación de la autooxidación vía la disipación (*quenching*) de la energía en el rango de luz UV.

Los HALS que actualmente se emplean se han desarrollado a partir de derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, con la estructura general :



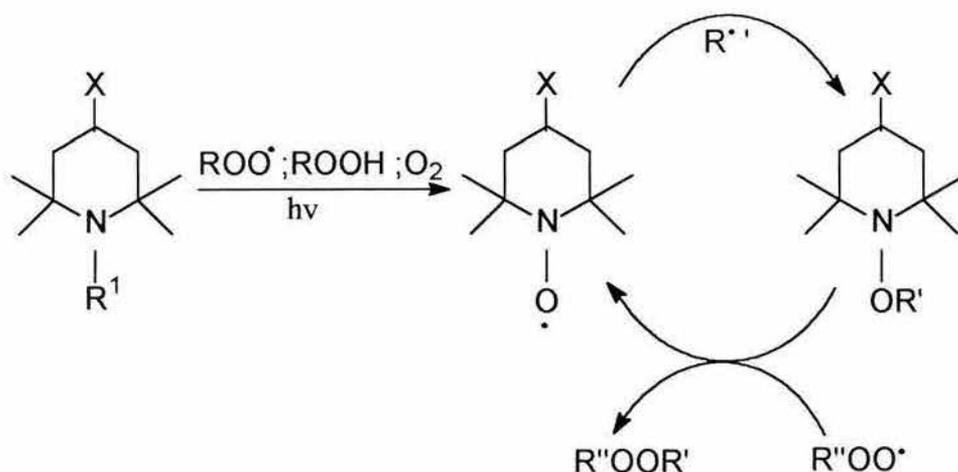
Donde: X = cualquier grupo químico.

R = H, O-, R'O- (R' = alquilo, arilo)

Figura 1. Derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Estructura general.

Los estabilizadores derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina son capaces de atrapar radicales alquilo ( $R\cdot$ ), sólo después de que la amina ha sido oxidada. Un factor clave en la efectividad de cualquier amina, incluyendo los HALS, es la rapidez de formación y reactividad del correspondiente radical nitroxilo. La efectividad de la amina como estabilizador comienza únicamente cuando existe suficiente concentración de radicales nitroxilo e hidroxilaminas<sup>75</sup>.

Una vez formadas las especies radicálicas ( $R'$  y/o  $P'$ ), éstas, en presencia de oxígeno, promueven la oxidación de la cadena polimérica. Para disminuir la rapidez de oxidación se han desarrollado compuestos (HALS) que interactúan, tanto con las especies radicálicas oxidadas como sin oxidar, para formar los aminoéteres que a su vez al interactuar con los radicales peroxilo regeneran los radicales nitroxilo y generan peroxiéteres.

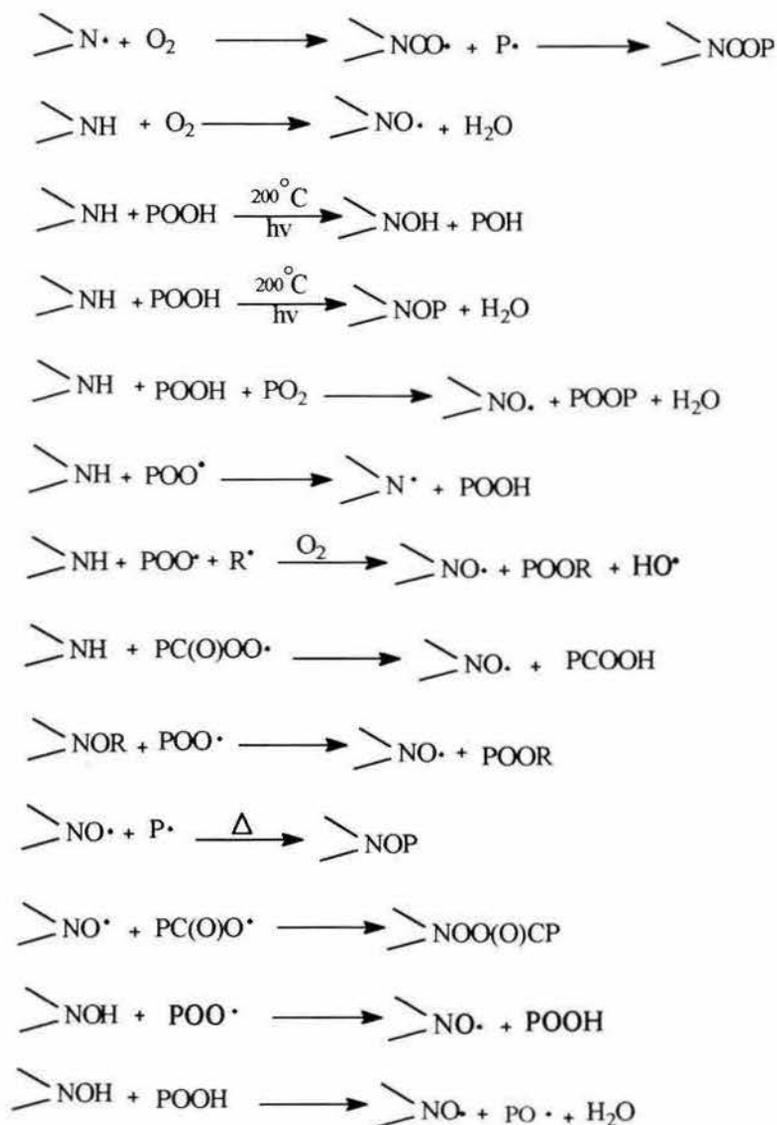


Donde:  $R^1=H$  ó grupo alquilo

**Esquema 21.** Mecanismo de estabilización de las aminas impeditas estéricamente (HALS).

## 1.9. Mecanismos de acción de los estabilizadores tipo HALS.

Las posibles reacciones involucradas en el mecanismo de acción de los HALS se pueden describir como sigue<sup>21, 22, 76</sup>.



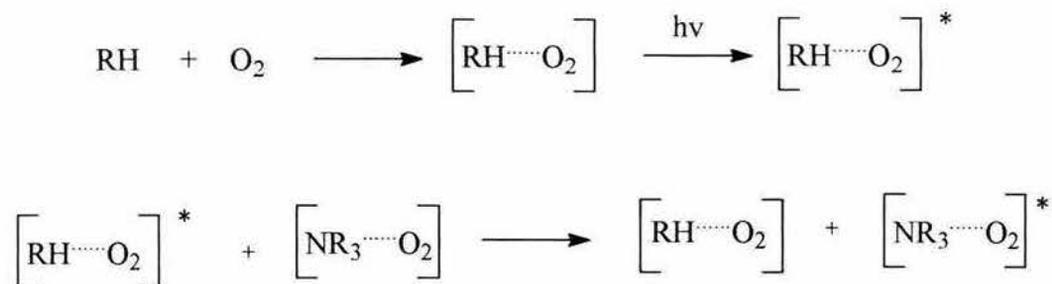
Esquema 22.- Reacciones involucradas en el mecanismo de acción de los HALS<sup>21, 22, 76</sup>.

Los estabilizadores a la luz UV y al calor son compuestos capaces de interferir en los procesos físicos y químicos de la degradación por luz o calor. Los HALS representan el desarrollo más reciente en este campo<sup>78</sup>. Los compuestos que se usan para evitar la degradación por efecto de la luz UV se conocen como estabilizadores UV o fotoestabilizadores, y se usan generalmente en concentraciones entre 0.05 y 2 ppc., con algunas excepciones. Entre los factores que se consideran para variar la concentración de los estabilizadores están: la estabilidad a la luz inherente de la resina, la aplicación específica bajo consideración, y la presencia de otros aditivos en las formulaciones, tales como antioxidantes, pigmentos o rellenos.

Actualmente se utilizan mezclas de estabilizadores en poliolefinas para obtener efectos sinérgicos, aunque también se puede presentar un efecto aditivo o antagónico. Estas mezclas pueden ser entre fenoles impedidos y HALS, para propiciar fotoestabilización y termoestabilización en el polímero, ya que ambos contribuyen a una estabilización efectiva sobre un amplio intervalo de condiciones<sup>37, 79</sup>.

Es importante conocer los efectos y posibles interacciones entre diferentes antioxidantes y aminas alifáticas, los cuales tienen un potencial para ser usados como mezclas en paquetes de estabilización. Lo anterior implica la optimización, transformación de los antioxidantes en las mezclas y el entendimiento de la química responsable de los efectos observados en las combinaciones, ya sea sinérgicas o antagónicas<sup>80</sup>.

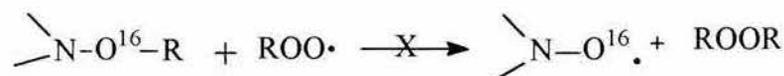
Recientemente, Gijssman<sup>89</sup> propuso un mecanismo de desactivación que involucra complejos de transferencia de carga (CTCs) entre aminas y oxígeno que absorben luz UV alrededor de los 300 nm<sup>46, 90</sup>. En este mecanismo se postula que el complejo amina-oxígeno es capaz de desactivar el CTC del polímero-oxígeno<sup>61, 77</sup>, formando complejos de transferencia de carga (CTCs) de amina-oxígeno, como se aprecia en el Esquema 23.



Esquema 23. Representación esquemática de la estabilización de aminas a través de los disipadores de energía CTCs oxígeno-polímero<sup>89</sup>.

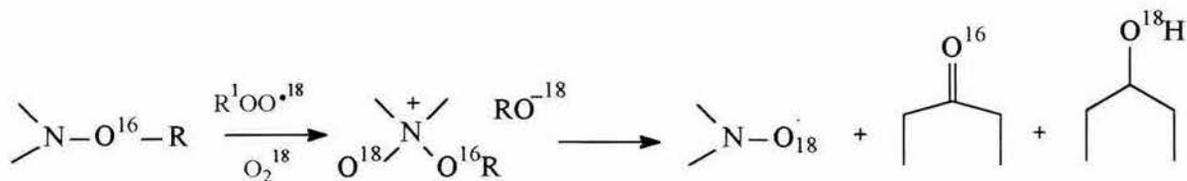
### 1.10. Reacciones que explican la formación de radicales nitroxilo en HALS.

Klemchuk<sup>48</sup> demostró, con estudios de sustratos marcados con deuterio, que el proceso de regeneración de los radicales nitroxilo no involucra la regeneración de éteres peroxialquílicos.



Esquema 24. Proceso de regeneración de los radicales nitroxilo<sup>48</sup>.

En la regeneración de los radicales nitroxilo sucede vía un radical nitroxilamonio y su posterior descomposición en cetonas, el alcohol y el nitroxilo observados, provienen principalmente del sustrato oxidado, lo cual se muestra en el Esquema 25.



Esquema 25. Regeneración del radical nitroxilo vía radical nitroxilamonio, proveniente del sustrato oxidado<sup>48</sup>.

Este estudio confirmó que el radical nitroxilo no se forma por interacción del grupo amino con el oxígeno disuelto en el medio, ya que al exponer ciclohexiloxiamina a una atmósfera de  $O_2^{18}$  por 5 horas a 60 °C en presencia de AIBN, no se observó intercambio de  $O^{16}$  por  $O^{18}$ .

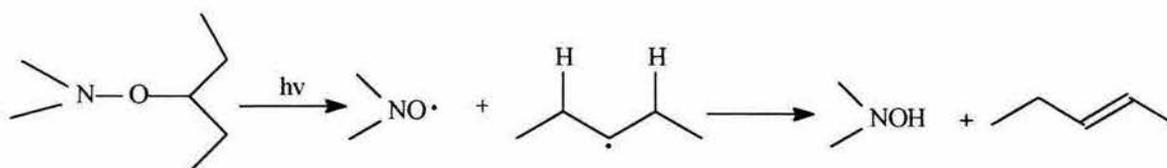
### 1.11. Regeneración de radicales nitroxilo por termólisis.

La termólisis y oxidación de aminoéteres alquílicos (>NOR) son los mecanismos clave para la regeneración de los radicales nitroxilo (>NO $\cdot$ ) que explican su actividad observada en pruebas de degradación térmica. De acuerdo a Graften<sup>51</sup> y a diferencia de Klemchuk<sup>48</sup>, la regeneración de los radicales nitroxilo puede originarse por reacción de éteres alquílicos de la hidroxilamina (NOR) con radicales peroxilo (ROO $\cdot$ ).



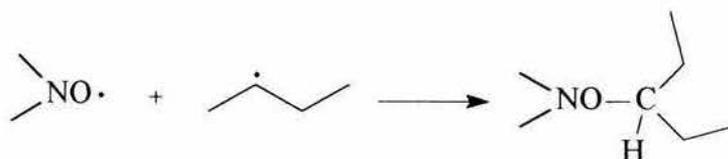
**Esquema 26.** Regeneración de radicales nitroxilo por termólisis y oxidación de aminoéteres alquílicos<sup>51</sup>.

El éter de la hidroxilamina puede sufrir termólisis, aún a temperaturas debajo de los 100 °C, para formar olefinas y la hidroxilamina. Bolsman<sup>57</sup> propone la descomposición como un proceso de dos etapas: la formación del nitroxilo y un radical alquilo y después la formación de la hidroxilamina y una olefina.



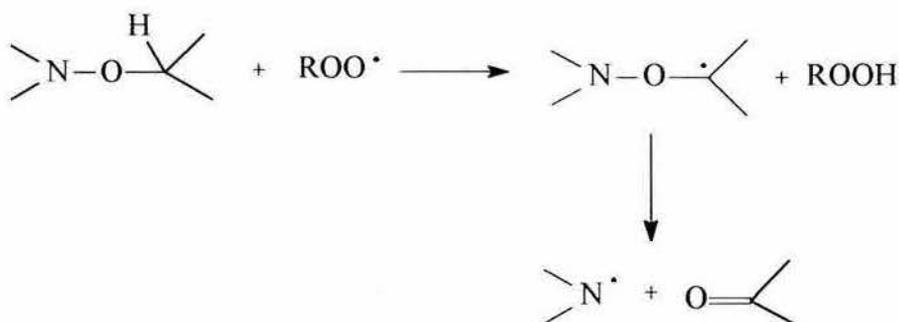
**Esquema 27.** Formación de olefinas y la hidroxilamina por termólisis de éter de la hidroxilamina, en un proceso de dos etapas<sup>57</sup>.

Los aminoéteres son formados en PE en su gran mayoría a partir de radicales alquilo secundarios.



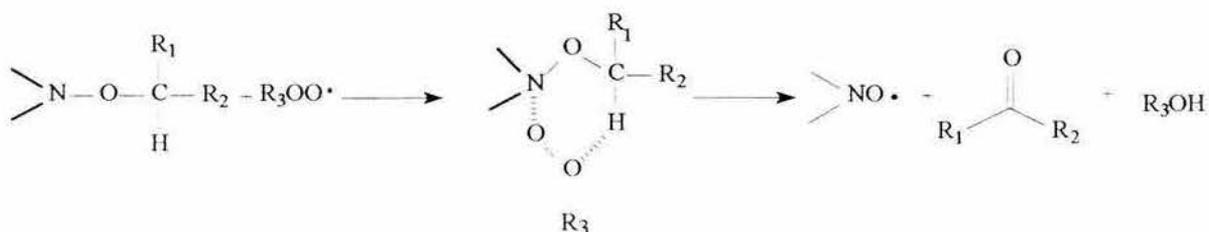
**Esquema 28.** Formación de aminoéteres en polietileno a partir de radicales alquilo secundarios.

Gugumus<sup>58</sup> propone una ruta alternativa para explicar la formación de grupos cetona a partir de estos aminoéteres, que consiste en la sustracción del H en posición  $\alpha$  al oxígeno. El radical formado se descompondría para dar lugar a la formación de una cetona.



**Esquema 29.** Formación de grupos cetona a partir de aminoéteres<sup>58</sup>.

Otra posibilidad para explicar la formación de carbonilos es a través de un estado de transición de 6 miembros que, según Gugumus, debe ser marcadamente exotérmica (300  $\text{KJmol}^{-1}$ ), según los datos de energías de disociación reportados<sup>58</sup>.



**Esquema 30.** Formación de carbonilos a través de un estado de transición de 6 miembros<sup>58</sup>, en reacciones de disociación exotérmicas de 300  $\text{KJmol}^{-1}$ .

Tomando como base los antecedentes que se presentaron previamente y sabiendo que no existe reportado en la literatura, compuestos tipo amina alifática con impedimento estérico en su cadena y tomando en cuenta que para sintetizar este tipo de compuestos hay que considerar algunas características de los HALS, para posteriormente poder evaluar la efectividad de estos nuevos compuestos que se pretenden utilizar como foto y termo-estabilizadores en polímeros tales como el polietileno para que además tengan un uso más amplio en otras matrices poliméricas. En el siguiente capítulo se presenta a modo de justificación las consideraciones para la realización de este trabajo.

## JUSTIFICACIÓN

La efectividad fotoestabilizante de los HALS, sus radicales nitroxilo y alcoxiaminas depende de:

- El peso molecular, el cual está relacionado con pérdidas del estabilizador por evaporación<sup>80</sup> y migración<sup>23</sup>.
- La capacidad para formar radicales nitroxilo estables<sup>18</sup>. Los radicales nitroxilo de bajo peso molecular son inestables a elevadas temperaturas volviéndose ineficientes para estabilizar polímeros en dichas condiciones.
- La naturaleza de los sustituyentes en el átomo de nitrógeno: Fotoestabilizadores como los HALS que poseen átomos de H en posición  $\alpha$  son menos efectivos<sup>23</sup>.
- El patrón de sustitución de los carbonos en posición  $\alpha$  al nitrógeno. Las aminas con demasiado impedimento estérico no muestran reacción detectable frente al oxígeno o radicales peroxilo.

De este modo, la estructura y estabilidad de una amina que se pretenda usar como foto- o termo-estabilizador es crucial para que sea un aditivo eficiente y, en la medida en que un compuesto reúna los requisitos anteriores, será su desempeño como estabilizador.

Las aminas sintetizadas en este trabajo, además de no estar reportadas, reúnen algunas de las características antes mencionadas: son oligómeros con cierto impedimento estérico alrededor del grupo amino.

## HIPÓTESIS

Las aminas oligoméricas de cadena abierta con un adecuado impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno pueden actuar como antioxidantes y fotoestabilizadores, ya que, en la medida en que éstas formen radicales nitroxilo suficientemente estables, podrán interactuar en los mecanismos de inactivación temporal de radicales alquilperoxilo, retardando, así, la degradación de la matriz polimérica.

## OBJETIVOS

Sintetizar y evaluar nuevas aminas oligoméricas cuya estructura les permita satisfacer algunos de los requisitos antes mencionados, para favorecer su desempeño como estabilizador.

Sintetizar aminas de peso molecular relativamente alto ( $> 700$ ) para tratar de reducir la pérdida de estos aditivos por evaporación y migración durante el procesamiento del polímero.

Simular el efecto estérico, sobre el nitrógeno, similar al que es ejercido por los gem-dimetilos en la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, en nuevas aminas de cadena abierta con grupos gem-dimetilo adyacentes al nitrógeno.

## METODOLOGÍA

En un intento por desarrollar nuevos estabilizadores y por aportar más información para el diseño de estabilizadores más eficientes, se sintetizarán aminas oligoméricas de cadena abierta, mediante la siguiente metodología:

1. Sintetizar, aislar y caracterizar aminas oligoméricas con grupos gem-dimetilo adyacentes al grupo amino, a partir de:
  - a. 2,2-dicloropropano y 2-metil-1,2-diaminopropano.
  - b. 2,2-dicloropropano y 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano .
  
2. Evaluar, a nivel laboratorio, la eficiencia de los compuestos sintetizados como fotoestabilizadores, para determinar si los grupos gem-dimetilo cercanos al grupo amino proveen el suficiente efecto estérico que propicie su actividad como estabilizadores de polietileno, en pruebas de exposición a la luz UV (312 nm), mediante la determinación de:
  - Su tiempo de desquebrajamiento.
  - Rapidez de formación de grupos carbonilo durante la foto-oxidación.
  - Cambio en la propiedad de tensión-elongación de las películas.
  
3. Evaluar, a nivel laboratorio, la eficiencia de los compuestos sintetizados como termoestabilizadores en películas de polietileno por exposición a temperaturas de 100 °C, mediante la determinación de:
  - Su tiempo de desquebrajamiento.
  - Rapidez de formación de grupos carbonilo durante la termo-oxidación.

- Cambio en la propiedad de tensión-elongación de las películas.
4. Determinar el efecto antagónico o sinérgico<sup>82-85</sup> al combinar los aditivos sintetizados (A1 y A2) con aditivos comerciales (*Irganox 1330* y *Chimassorb 944*).
  5. Analizar el patrón de formación de grupos funcionales en cada caso para tratar de deducir el mecanismo de acción de las aminas sintetizadas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Reactivos y materiales.

#### 3.1.1. Reactivos.

Los compuestos 2,2-dicloropropano (98%), 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano (99%), 1,2-diamino-2-metilpropano (99%), bicarbonato de sodio (99.9%), fueron obtenidos de Aldrich (USA). El tetrahidrofurano, metanol, cloroformo y éter etílico fueron obtenidos de J.T. Baker, USA.

Se emplearon dos tipos de polietilenos de los cuales uno corresponde al polietileno en polvo sin aditivos de una densidad de  $0.934 \text{ g/cm}^3$  y un peso molecular promedio (Mw) de 258 240 y un Mn de 19 773, el cual fue obtenido de BP Chemicals, Grangemouth, UK y polietileno en pellet, con una densidad de  $0.9389 \text{ g/cm}^3$ , proporcionado por Pemex. Los aditivos en polvo, comerciales, como el *Chimassorb 944* (HALS) y el *Irganox 1330* (antioxidante), fueron obtenidos de Ciba-Geigy Corp., Basel.

#### 3.1.2. Equipo usado en la evaluación de los aditivos formulados en PE.

- Estufa de vacío, modelo 3610, LAB-LINE.
- Prensa hidráulica PHI modelo 0230H-X4A.
- Estufas con circulación de aire caliente, GS Blue M Electric.
- Cámara para Envejecimiento Acelerado Q-Panel modelo QUV, con lámparas de radiación máxima situada en 313 nm, The Panel Company.
- Extrusor monohusillo Betol marca 32/25.
- Reómetro de torque, marca Brabender, modelo PL 2200, con rotores tipo Cam.
- Molino de cuchillas marca Brabender modelo SLO/9.
- Tensiómetro marca Instron, modelo 4301.

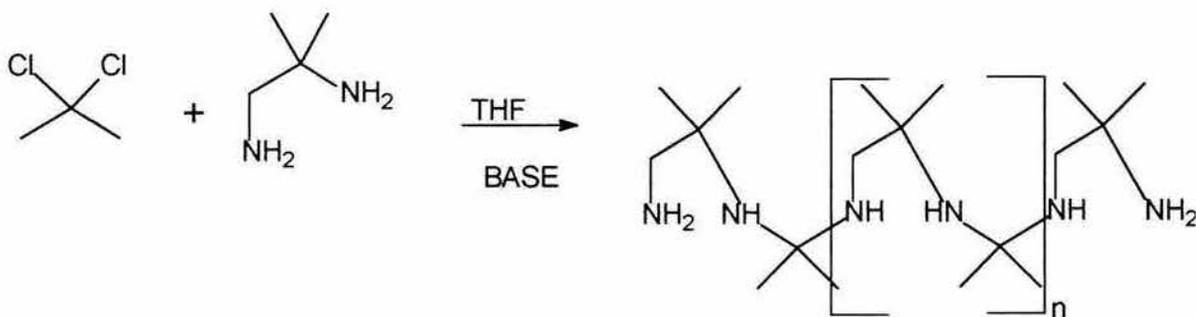
### 3.1.3. Equipo para la caracterización de los aditivos sintetizados A1 y A2.

- Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR, Nicolet Magna 550.
- Resonancia Magnética Nuclear (RMN) marca Jeol de 300 MHz.
- Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 series 2, equipado con detector selectivo de masas Hewlett Packard 5971.
- Analizador térmico, TA Instrument modelo 2920.
- Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC), modelo 1050, con detector de índice de refracción, modelo HP 1047A.

### 3.2. Síntesis de los aditivos A1 y A2.

#### 3.2.1.- Obtención del Poli(N-isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (Aditivo A1) por reacción entre el 2,2-dicloropropano y 1,2-diamino-2-metilpropano.

##### Reacción



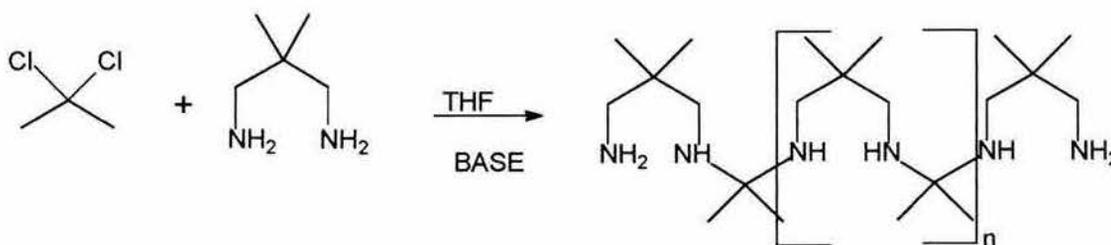
##### Procedimiento:

En un sistema de reacción con agitación magnética, refrigerante, trampa de sílica gel para humedad y protegido de la luz, fueron mezclados 5 g (4.62 ml, 0.04425 moles) de 2,2-dicloropropano, 3.90 g (4.38 ml, 0.04425 moles) de 1,2-diamino-2-metilpropano, 7.43 g de bicarbonato de sodio, (0.0885 moles) y 3 ml de agua destilada en 160 ml de THF (previamente destilado). La mezcla de reacción se dejó con agitación constante a

temperatura ambiente por 288 horas; después de las cuales, el sólido obtenido en la mezcla de reacción fue filtrado y lavado con cloroformo para separar la amina sin reaccionar. Finalmente el sólido residual fue lavado con metanol. El producto de reacción fue aislado por precipitación en metanol, disolviéndolo con metanol en caliente y precipitándolo después con éter etílico. El sólido blanco fue secado en una estufa de vacío a 40 °C, obteniendo un peso de 3.2 g (55.5%). con un pH de 9-10. El producto fue caracterizado por  $^1\text{HRMN}$ : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 1.2, S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 3.1, S,  $\text{CH}_2$ .  $^{13}\text{CRMN}$ : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 26.2, 26.6, 26.8  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 52.5, 52.8  $\text{NCH}_2$ ; 56.59  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; **FTIR**: 3421, 3380 y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , NH; 2960, 2920 y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , CH; 1480 y  $1372\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; **DSC**: pf. 183.4 °C y **GPC**:  $M_w$  1078 g/mol,  $M_n$  1011.

### 3.2.2. Obtención del Poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina) (Aditivo A2) por reacción entre 2,2-dicloropropano y 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano.

#### Reacción



#### Procedimiento:

En un sistema de reacción con agitación magnética, refrigerante y trampa de sílica gel para humedad, protegido de la luz, fueron mezclados 5 g (4.6 ml - 0.04425 moles) de 2,2-dicloropropano con 4.52 g de 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano (5.3 ml - 0.04425 moles), 7.42 g de bicarbonato de sodio (0.0885 moles) y 3 ml de agua destilada en 140 ml de tetrahidrofurano (previamente destilado). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente durante 288 horas (hasta desaparición completa de dihaluro por cromatografía de gases), después de las cuales el sólido es filtrado y

lavado con cloroformo para obtener el sólido residual, el cual se lavó con metanol. Al igual que el aditivo 1, este fue aislado por precipitación en metanol, se disolvió en caliente y se precipitó con éter etílico, se secó en estufa de vacío a 40 °C y se obtuvieron aproximadamente 3.75 g (58.9 %) de un sólido blanco, con un pH 9-10, que fue analizado por:  $^1\text{HRMN}$  : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm) 0.8, S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 0.9, S,  $(\text{CH}_3)_2$ ; 2.8-2.9, S,  $\text{CH}_2$  (anexo A).  $^{13}\text{CRMN}$  (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 24.9, 25.1  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 37.3, 38.72  $\text{NCH}_2$ ; 47, 49  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 51.3  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ; **FTIR**: 3400, 1500  $\text{cm}^{-1}$ , NH; 2960, 2920 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ , CH; 1450, 1380  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; **DSC**: pf. 353 °C y **GPC**:  $M_w$  1039 g/mol,  $M_n$  963.

### 3.3. Determinación de la temperatura de fusión y entalpía por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los aditivos sintetizados.

Se utilizó un Analizador Térmico, TA Instrument 2920 con celda DSC estándar. Se realizó un barrido de la muestra para obtener las curvas exotérmica y endotérmica, registrando las temperaturas de fusión y entalpía de cada una de las muestras.

#### Condiciones de la determinación:

Masa de la muestra: 10-15 mg.

Rapidez de calentamiento: 10 °C/min.

Estándares de calibración: In, Sn.

Intervalo de Temperatura; 30-400 °C.

Atmósfera: Nitrógeno (50 ml/min).

Se obtuvieron los termogramas correspondientes a los aditivos sintetizados.

### 3.4. Determinación de peso molecular de los aditivos sintetizados por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)<sup>91</sup>.

Esta determinación se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC), modelo 1050, con detector de índice de refracción, modelo HP 1047A .

Preparación de las muestras:

Se pesaron 6 mg de cada una de las muestras en polvo, disolviéndose en 6 ml de agua desionizada y filtrando posteriormente, por medio de filtros con membrana de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro para eliminar impurezas.

Condiciones de la determinación:

Temperatura: 30 °C

Fase móvil: solución de NaCl/H<sub>2</sub>O (50 mmol) : acetonitrilo (4:1)

Volumen de la inyección: 3  $\mu\text{L}$

Flujo: 1 ml/min.

2 columnas lineales de 120 °A Styragel

Curva de calibración:

Esta fue construida por regresión lineal de primer orden con base en estándares de poliestireno sulfonado, cuyos pesos moleculares corresponden a: 1430, 4800, 6500, 16000, 177000 y 354000, los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones que las muestras de aditivos sintetizados.

**3.5. Formulaciones de los aditivos evaluadas en PE.**

La tabla I, presenta las diferentes formulaciones evaluadas, algunas contienen únicamente los aditivos A1 y A2, y en otras se combinan cada una de las aminas sintetizadas con un antioxidante comercial (*Irganox 1330*) y un estabilizador UV comercial (*Chimassorb 944*), para comparar su eficiencia y para determinar la complementariedad de sus actividades individuales.

Tabla I. Formulaciones de aditivos evaluadas en PE.

Concentración de Ir y CH (ppc)	0.1			0.032			0.05		
	A	Ir	CH	A	Ir	CH	A	Ir	CH
PE									
PEIr		0.1			0.0325			0.05	
PECH			0.1			0.0325			0.05
PEM		0.1	0.1		0.0325	0.0325		0.05	0.05
PEAn	0.05			0.017			0.05		
PEAnIr	0.05	0.1		0.017	0.0325		0.05	0.05	
PEAnCH	0.05		0.1	0.017		0.0325	0.05		0.05
PEAnM	0.05	0.1	0.1	0.017	0.0325	0.0325	0.05	0.05	0.05

Concentración de Ir y CH (ppc)	0.15			6a			6b		
	A	Ir	CH	A	Ir	CH	A	Ir	CH
PE									
PEIr		0.15			0.025			0.075	
PECH			0.15			0.025			0.075
PEM		0.15	0.15		0.075	0.025		0.025	0.075
PEAn	0.05			0.054			0.054		
PEAnIr	0.05	0.15		0.028	0.025		0.009	0.075	
PEAnCH	0.05		0.15	0.028		0.025	0.009		0.075
PEAnM	0.05	0.15	0.15	0.012	0.033	0.033	0.012	0.033	0.033

Ir = Axtioxidante comercial Irganox 1330; CH = estabilizador UV comercial Chimassorb 944; An, A = A1 ó A2; M = mezcla de aditivos comerciales.

### 3.6. Elaboración de películas de PE.

La elaboración de películas, de las formulaciones de la tabla I, se realizó por el proceso de moldeo por compresión, con polietileno en polvo, cuya densidad es de  $0.943 \text{ g/cm}^3$  (determinada por columna de gradiente, bajo la norma ASTM-D-1505). Sólo para la concentración de 0.032 ppc de los aditivos comerciales, la película se hizo por extrusión soplado, utilizando para ello polietileno en “pellet” con una densidad de  $0.9348 \text{ g/cm}^3$ , también determinada por columna de gradiente.

### 3.6.1. Preparación de las películas por el proceso de moldeo por compresión.

La incorporación de los aditivos en la matriz de polietileno, se realizó con el procedimiento que se menciona enseguida: p. e. cuando los aditivos comerciales son evaluados a una concentración de 0.1 ppc, se disolvieron 100 mg de cada aditivo comercial en 10 ml de cloroformo, se tomaron 2.5 ml (0.025 g de aditivo) de la solución preparada para ser mezclada con la resina. Se colocaron en un matraz bola de 250 ml, se diluyeron en 10 ml de metanol y 50 ml de cloroformo, adicionando 25 g de PE para homogeneizarlos. Posteriormente, el disolvente fue evaporado a temperatura ambiente en un rotaevaporador hasta sequedad. Para las demás formulaciones que se mencionan en la Tabla I, fueron medidas las cantidades correspondientes de aditivo (s) y se prepararon de forma similar a la ya descrita.

Una vez preparadas las diferentes formulaciones homogeneizadas, se procedió a obtener las películas por el proceso de moldeo por compresión, utilizando una prensa hidráulica marca PHI modelo 023H – X4A a una temperatura de 150 °C. Se pesaron 2 g de la formulación en polvo (mezcla polímero/ aditivo) que fueron colocados sobre placas de aluminio, con dimensiones de 25 x 25 cm y 2 mm de espesor, precalentadas a 150 °C, comprimiéndose, aplicando una presión de 10 toneladas durante 2 minutos, obteniendo películas con los espesores indicados en la tabla II.

**Tabla II.** Espesor de las películas de PE, formuladas a diferentes concentraciones.

Concentración de Ir y CH (ppc)	Espesor de las películas ( $\mu\text{m}$ )
0.05	100-120
0.1	100 - 120
0.15	120 – 150
0.032	15- 25
6 a, b	100 - 120

Ir = Irganox 1330; CH = Chimassorb 944

### 3.6.2. Películas de PE obtenidas por el proceso de extrusión soplado.

La incorporación de los aditivos en la resina de polietileno se llevó a cabo en una cámara de mezclado del reómetro de torque marca Brabender, modelo PL2200, utilizando rotores Cam, a una velocidad de 63 rpm, a una temperatura de 160 °C, durante 3 minutos hasta fundir completamente el PE, enseguida se adicionaron los aditivos y se mantuvo así hasta completar un tiempo total de 12 minutos. Este procedimiento sólo se aplicó con las 12 formulaciones correspondientes a la concentración de aditivos comerciales de 0.032 ppc (Tabla I). Las formulaciones preparadas se trituraron en un molino de cuchillas marca Brabender modelo SLO/9, con la finalidad de homogeneizar el tamaño del gránulo.

La elaboración de las películas por el proceso de extrusión soplado, se hizo en un extrusor monohusillo, modelo Betol, marca 32/25. El husillo utilizado con un diámetro de 32 mm y una relación L/D 25, adecuado para bombear poliolefinas y el adaptador del cabezal de 90°, con un dado de 1.5 pulgadas y una torre de jalado.

Las condiciones de operación a las cuales se procesaron las doce formulaciones se muestran en la Tabla III, obteniendo películas con espesores entre 15 y 25 µm.

**Tabla III.** Condiciones de procesado de las películas de PE, por extrusión soplado.

	<b>Condiciones</b>
<b>Barril</b> Zona 1	148 °C
Zona 2	166 °C
Zona 3	178 °C
Zona 4	162 °C
<b>Dado</b> Zona 1	188 °C
Zona 2	186 °C
Rapidez del tornillo	16 r.p.m.
Temperatura del fundido	160 °C
Presión del fundido	1.5 kg/cm <sup>2</sup> x 10
Rapidez de jalado	10 m/min

### 3.6.2.1. Determinación de la resistencia a la tensión /elongación en películas de PE.

La prueba se realizó bajo la norma ASTM D-882 en un tensilómetro marca Instron, modelo 4301, en donde las dimensiones de las probetas fueron de 1 x 12 cm, a una rapidez de deformación de 200 mm/min. Se empleó la ecuación 1, para determinar la fuerza de ruptura o resistencia a la tensión.

$$RT \text{ (Kg/cm}^2\text{)} = \text{Fuerza (Kg) /Area seccional (cm}^2\text{)} \quad \text{Ec.1}$$

En donde:

Area seccional = (Espesor cm) (Ancho cm)

RT = resistencia a la tensión Kg/cm<sup>2</sup>

El porcentaje de elongación retenida [Eret(%)], de las diferentes formulaciones se calculó, empleando la ecuación 2. Para convertir el desplazamiento de las mordazas en deformación del material o elongación, el desplazamiento se divide entre la separación inicial de las mordazas.

$$E \text{ ret (\%)} = (l - l_0) / l_0 \times 100 \quad \text{Ec.2}$$

Donde:  $l_0$  = separación inicial de las mordazas

$l$  = separación final (al momento de la ruptura)

$E_{ret}$  (%) = porcentaje de elongación retenida

### 3.7. Fotooxidación del PE.

Las aminas fueron evaluadas solas y combinadas con un estabilizador térmico del tipo antioxidante (*Irganox 1330* con un Mw = 775 y p.f = 240 °C) y un estabilizador ultravioleta (*Chimassorb 944* con un Mn >2500 y p.f = 103 – 135 °C), respectivamente, para analizar su efecto en el control de la fototermo-oxidación del polietileno (Tabla I). La rapidez de oxidación de las diferentes formulaciones, se determinó a partir de la rapidez de formación de grupos funcionales carbonilos, determinando también las concentraciones de

hidroperóxidos y dobles ligaduras, mediante espectroscopia FTIR a partir de sus absorbancias y coeficientes de absorptividad.

Para evaluar la fotooxidación en las películas de PE, se empleó una cámara de envejecimiento acelerado Q-Panel modelo QUV. Las películas se irradiaron con lámparas fluorescentes ultravioleta del tipo UVB-313 con emisión máxima a 313 nm. Las condiciones que se emplearon en este estudio se basaron en la norma ASTM G 53, seleccionando el ciclo de irradiación UV continua, a una temperatura de 70 °C. La oxidación de muestras fue determinada a través de espectroscopia FTIR.

### **3.8. Termo-oxidación del PE.**

Las películas fueron sometidas a termo-oxidación en una estufa con circulación de aire caliente, marca GS Blue M Electric, a 110 +/-1 °C. Se prepararon de 6 probetas de cada formulación para llevar a cabo la evaluación termo-oxidativa.

### **3.9. Análisis de las películas de PE por espectroscopia infrarroja.**

La espectroscopia infrarroja se utilizó para observar el grado de oxidación del polímero, considerando que tanto en la termo- como en la foto-oxidación se forman diferentes productos carbonílicos como son: aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres (los cuales absorben radiación infrarroja en la región de 1700 - 1880  $\text{cm}^{-1}$ ). Los dobles enlaces que se producen por la descomposición termo-oxidativa de los hidroperóxidos (escisión  $\beta$ ) y por la escisión termomecánica de la cadena<sup>72</sup> se determinaron siguiendo las variaciones en la región de 909  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.9.1. Determinación del Índice de Carbonilo en PE.

Dado que la concentración de los compuestos carbonílicos es proporcional al grado de oxidación del polímero, el incremento de las bandas en ese intervalo, permite seguir el curso de la foto o de la termo-oxidación del polímero.

Para estimar el nivel de degradación, se utilizó el índice de carbonilo (IC), obtenido midiendo la absorbancia a  $1718\text{ cm}^{-1}$ , a diferentes tiempos de oxidación, normalizando dichas absorbancias, dividiéndolas entre el espesor de la película.

El Índice de Carbonilo (IC), esta definido por la siguiente ecuación:

$$IC = [\log_{10} (I_o/I_t) / d] * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

*Donde:*  $I_o$  = intensidad de la luz incidente

$I_t$  = intensidad de la luz transmitida

$d$  = espesor de la película en  $\mu\text{m}$

Considerando que la absorbancia se define por la ecuación:

$$A = \log_{10} I_o/I_t \quad \text{Ec. 4}$$

entonces, la ecuación de índice de carbonilo se transforma a:

$$IC = [A/d] * 100 \quad \text{Ec.5}$$

El valor de  $IC = 0.06$  se conoce como punto de desquebrajamiento y se estima como punto en el cual el polímero ya puede considerarse degradado<sup>86-88</sup>.

### 3.9.2. Determinación de la rapidez de oxidación del PE.

En las diferentes evaluaciones se estimaron las ecuaciones que predicen la rapidez de oxidación del proceso total de envejecimiento con el fin de visualizar comparativamente la rapidez con que se degradan al ser sometidas a condiciones foto y termo-oxidativas. La rapidez de oxidación fue calculada obteniendo la concentración de grupos carbonilo ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ), a partir de la absorbancia y su coeficiente de absorción ( $\epsilon = 300\text{ L / mol cm}$ )<sup>104,105</sup>.

La absorbancia, se define por la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon * d * C \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde: A = absorbancia ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\epsilon$  = coeficiente de absorción molar ( $\text{L, mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ )

d = espesor de la muestra ( $\mu\text{m}$ )

C = concentración ( $\text{mol / L}$ )

deduciendo de la ecuación 6, la concentración es igual:

$$C = A / \epsilon d \quad (\text{Ec. 7})$$

De las curvas de concentración con respecto al tiempo, se obtuvieron por regresión las diferentes ecuaciones que describen dichas curvas. Se calculó la primer derivada de dichas ecuaciones, para obtener, a su vez, la ecuación que describe la rapidez de oxidación a lo largo del proceso de envejecimiento oxidativo, con lo cual se puede cuantificar las diferencias entre las rapidez de oxidación que existe en las diferentes formulaciones evaluadas.

### 3.9.3. Determinación de formación de grupos funcionales del PE.

Para determinar la concentración de los grupos funcionales formados durante la degradación de las formulaciones evaluadas, se considera el intervalo de tiempo que transcurre para alcanzar un índice de carbonilo de 0.06, al comparar los cambios en la concentración de grupos vinilo, carbonilo e hidroperóxidos, que se han formado en el intervalo comprendido entre la finalización del período de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo que se requiere para alcanzar un  $IC=0.06$  (tiempo de oxidación,  $t_{ox}$ ). La concentración de los grupos carbonilo, vinilo e hidroperóxido, se calculó a partir de su absorbancia en el espectro FTIR y sus coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ), que en este caso, para grupos vinilo ( $909\text{ cm}^{-1}$ )  $\epsilon_{(=)} = 121\text{ L/mol-cm}$ ; para grupos carbonilo ( $1710\text{ cm}^{-1}$ )  $\epsilon_{(CO)} = 300\text{ L/mol-cm}$  y para grupos hidroxilo ( $3370\text{ cm}^{-1}$ )  $\epsilon_{(OH)} = 70\text{ L/mol-cm}$ ,<sup>104,105</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

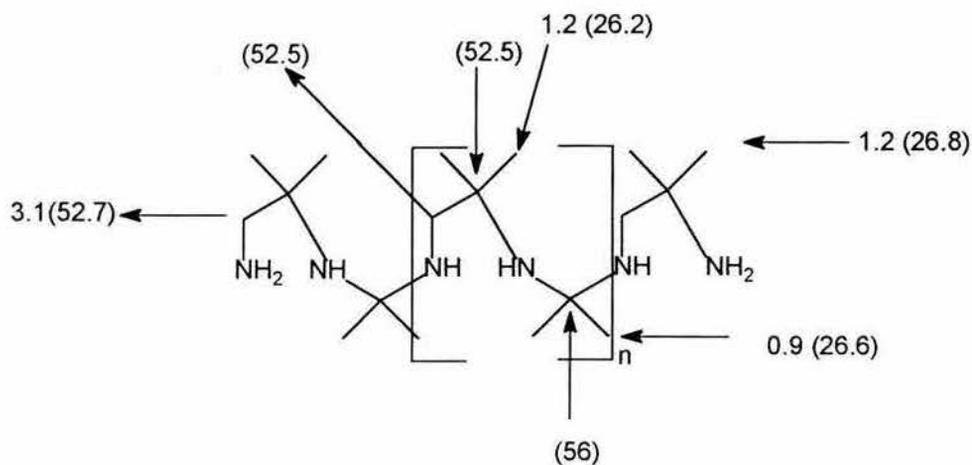
Como se mencionó en un inicio, el objetivo principal de este trabajo fue sintetizar nuevas aminas alifáticas de cadena abierta y evaluar su eficiencia como foto-termoestabilizadores de polietileno. Para lograr este objetivo, después de diversos intentos, fueron sintetizados dos compuestos oligoméricos tipo amina impedida, correspondientes a la Poli(N-isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (aditivo A1) y la poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina) (aditivo A2), ambos productos son sólidos en forma de polvo color blanco. La amina oligomérica parcialmente impedida, correspondiente al aditivo A1, fue obtenida a partir del 2,2-dicloropropano y la 1,2- diamino-2-metilpropano, mientras que para obtener el aditivo A2, se utilizó la 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano. Estos compuestos, fueron caracterizados por espectroscopía FTIR,  $^1\text{HRMN}$ ,  $^{13}\text{CRMN}$ , calorimetría diferencial de barrido (DSC), y por cromatografía de permeación en gel (GPC). Los aditivos fueron evaluados como foto y termo-estabilizadores de PE, en las concentraciones indicadas en la Tabla I.

### 4.1. Caracterización de los aditivos A1 y A2 por: RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ; FTIR, DSC y GPC.

#### 4.1.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) del Aditivo A1.

Los productos fueron caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . El aditivo A1, Poli(N-isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (Figura 2), al ser caracterizado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{HRMN}$ ) mostró singuletes (1.2 ppm) correspondientes a protones del gem-dimetilo. La presencia de éstos se confirmó por  $^{13}\text{CRMN}$  (26.2, 26.6, 26.8 ppm). Los grupos metileno vecinos al grupo amino se asignaron al singulete que aparece a 3.1 ppm en resonancia de protones y en 52.5 ppm en resonancia de carbono  $^{13}\text{C}$ .

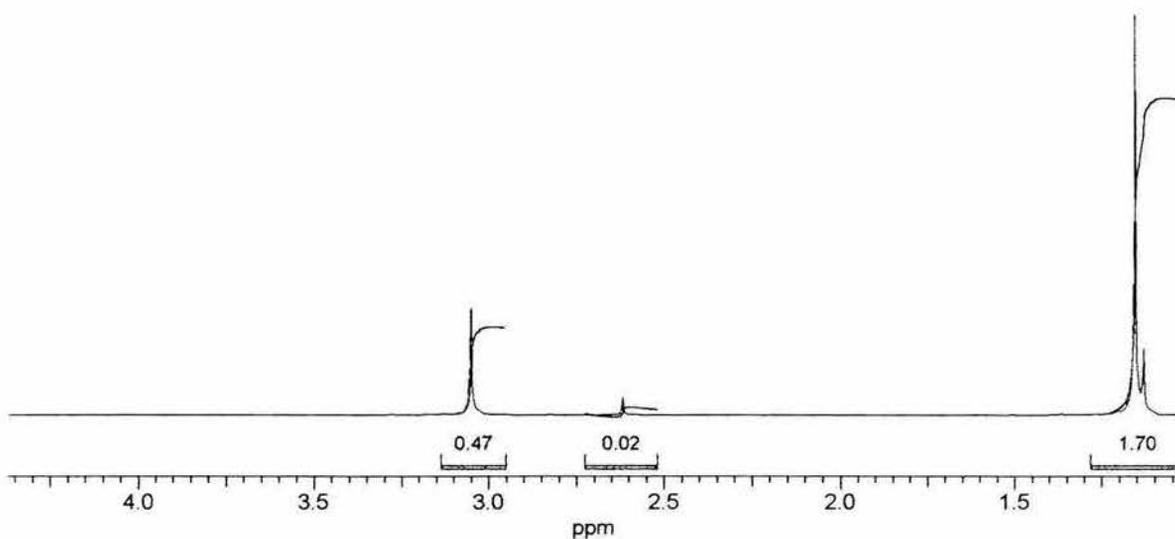
En resumen, el aditivo A1 presenta las siguientes señales:  $^1\text{HRMN}$ : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm) 1.2, S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 3.1, S,  $\text{CH}_2\text{-N}$  (Figura 3).  $^{13}\text{CRMN}$  (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 26.2, 26.6, 26.8  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 52.5, 52.8  $\text{NCH}_2$ ; 56  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . (Figura 4).



**Figura 2.** Poli(N- isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (aditivo A1).

Los valores entre paréntesis corresponden a los desplazamientos químicos en  $^{13}\text{CRMN}$ .

La asignación de señales, tanto en  $^{13}\text{CRMN}$  como en  $^1\text{HRMN}$ , se hizo siguiendo el orden de aparición sugerido por los respectivos patrones de los espectros obtenidos mediante los simuladores de ACD labs.



**Figura 3.** Espectro  $^1\text{H RMN}$  del aditivo A1

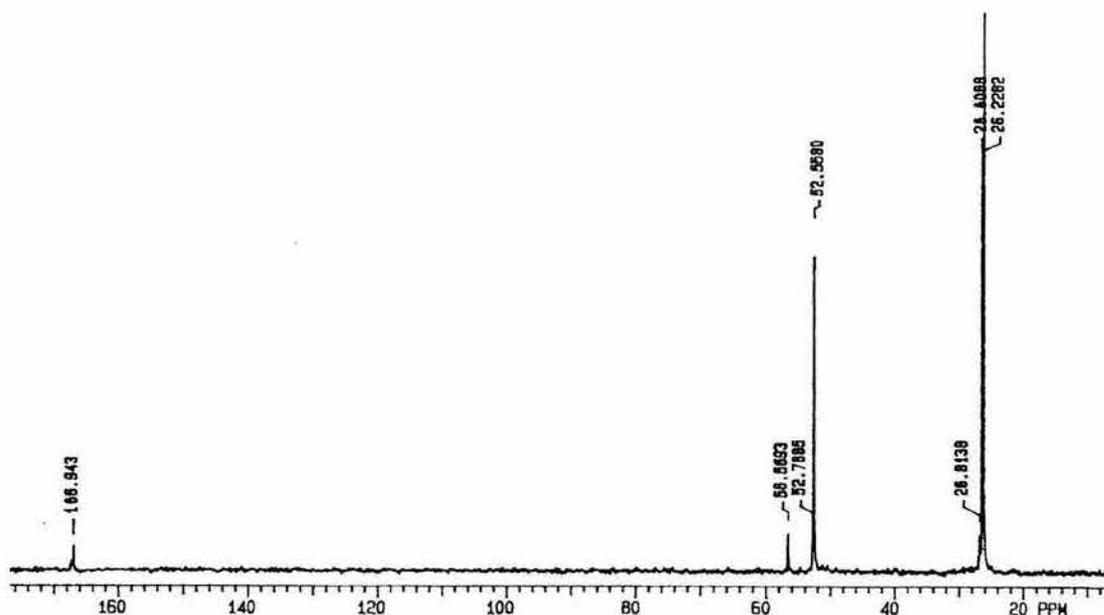


Figura 4. Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN del aditivo A1.

#### 4.1.2. Espectrofotometría infrarrojo por transformada de furier (FTIR) del aditivo A1.

La espectrofotometría FTIR del aditivo A1 (Figura 5) muestra la presencia de los grupos amino y gem-dimetilo. El primero presenta dos bandas de estiramiento del enlace N-H ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $3421\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{s}}$ ,  $3380\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda del movimiento tijera de los enlaces N-H ( $\delta_{\text{s}}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ). Las otras bandas características para este compuesto son los movimientos tijera de los grupos gem-dimetilo ( $\delta_{\text{s}}$ ,  $1480$  y  $\omega$ ,  $1372\text{ cm}^{-1}$ ). También se observan señales del estiramiento y flexión de C-H de cadenas hidrocarbonadas ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $2960$  y  $\nu_{\text{s}}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$ ).

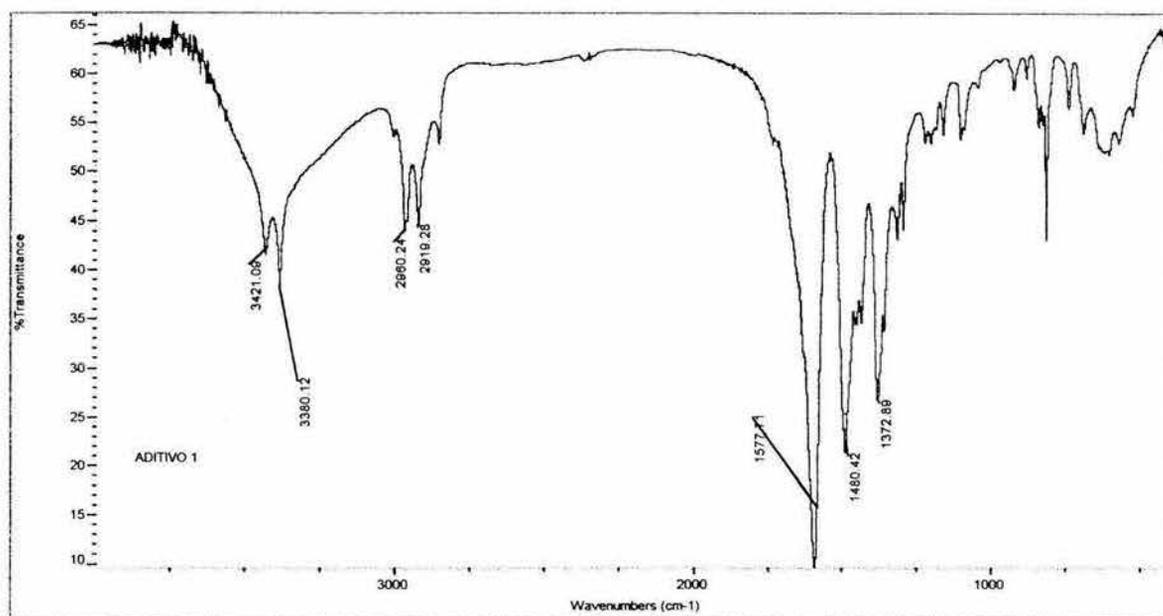


Figura 5. Espectro FTIR del Aditivo A1.

#### 4.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) del aditivo A2.

Al analizar por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, en la Figura 6, el aditivo A2, poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina), se observan singuletes (0.8 y 0.9 ppm) correspondientes a señales de protones que se asignaron a dos tipos de gem-dimetilos: los de la unidad estructural que aporta la amina y los que aporta el 2,2-dicloropropano. La presencia de éstos se confirmó por  $^{13}\text{CRMN}$  (24.9 y 25.1 ppm). Los metilenos vecinos al grupo amino se asignaron por  $^1\text{HRMN}$  al singulete que aparece a 2.8 ppm y se piensa que se diferencian de los  $\text{CH}_2$  intermedios que se asignaron al singulete de 2.9 ppm, mientras que en resonancia de carbono 13, estos grupos corresponden a las señales 49.7 y 50.6 ppm.

Un resumen de las señales que presentó el aditivo A2 son:  $^1\text{HRMN}$ : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm) 0.8, S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 0.9, S,  $(\text{CH}_3)_2$ ; 2.8-2.9, S,  $\text{CH}_2$  (Figura 7).  $^{13}\text{CRMN}$ : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 24.9, 25.1  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 49.7, 50.6  $\text{NCH}_2$ ; 37.3, 38.72  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 51.3  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$  (Figura 8).

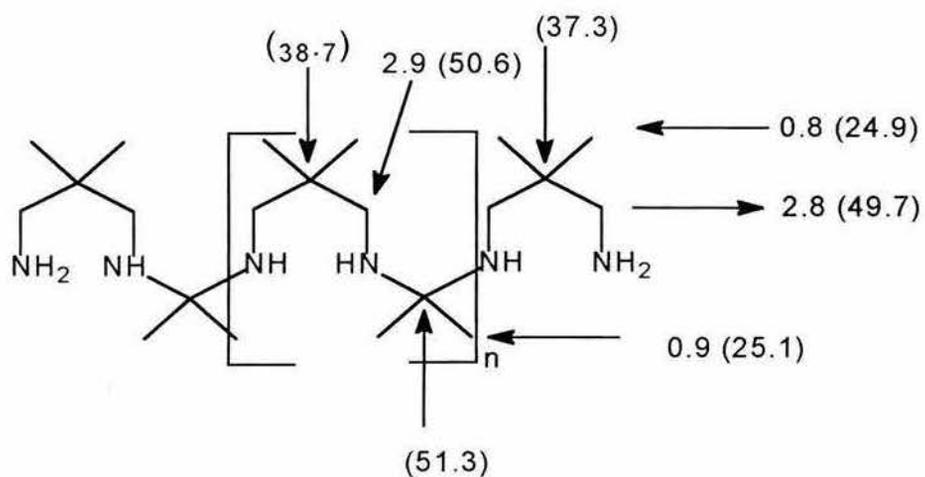


Figura 6. Poli(N-isopropil-2,2- dimetil propilendiamina) (aditivo A2).

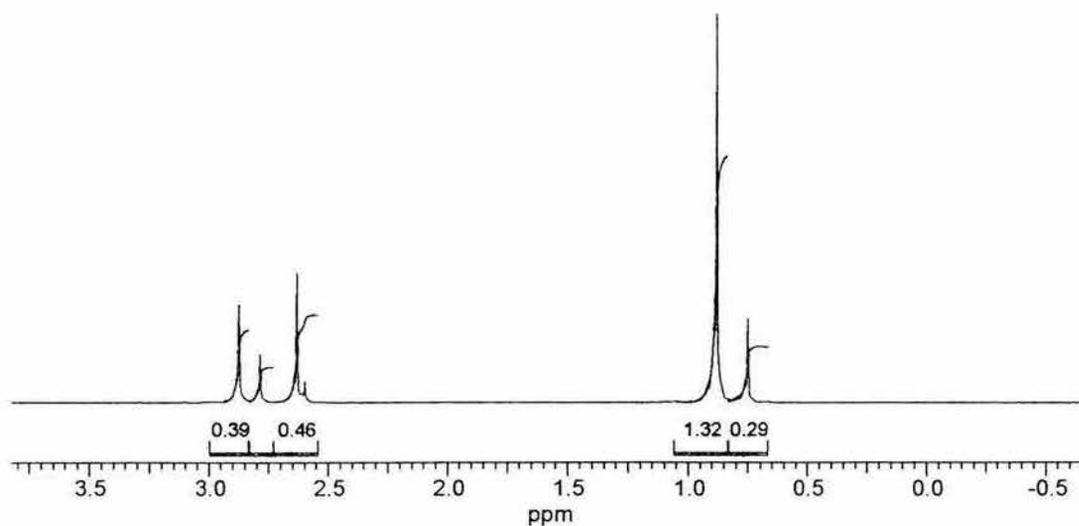


Figura 7. Espectro <sup>1</sup>HRMN del aditivo A2.

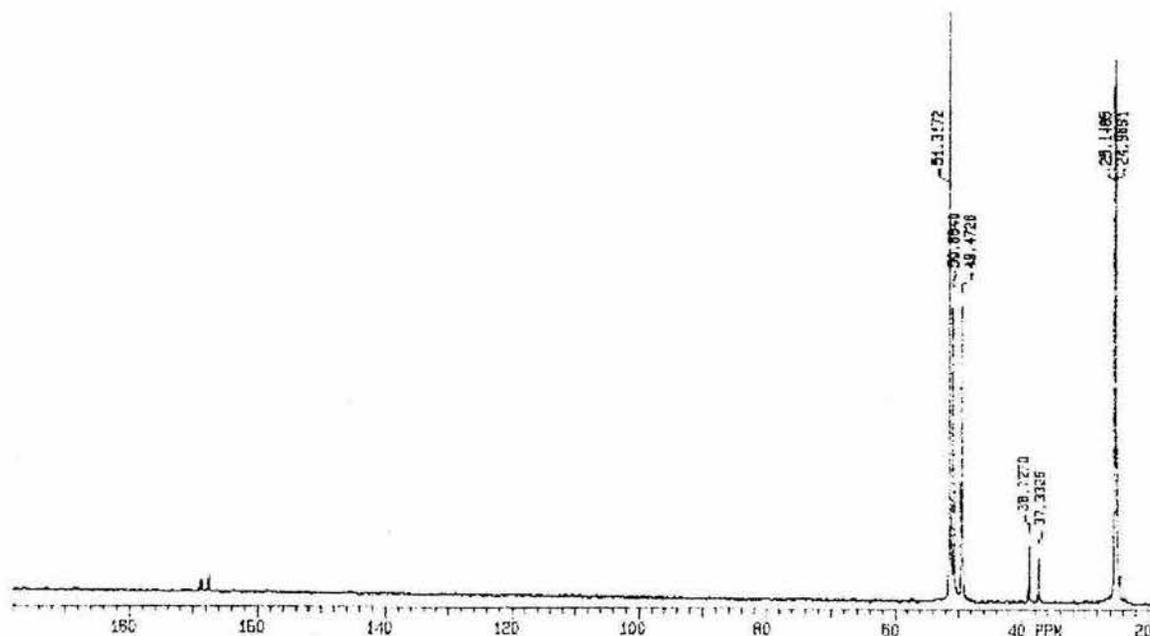


Figura 8. Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN del aditivo A2.

#### 4.1.4. Espectrofotometría FTIR del aditivo A2.

El espectro FTIR de la Figura 9, del aditivo A2, confirma la presencia de grupo amino y gem-dimetilo; ya que presentó señales correspondientes a el estiramiento y la flexión del grupos amino ( $\nu_s$ ,  $3380\text{ cm}^{-1}$ ), la banda del movimiento tijera de los enlaces N-H ( $\delta_s$ ,  $1521\text{ cm}^{-1}$ ); también se observan vibraciones de flexión simétricas ( $\delta_s$ ) tipo tijera de los metilenos ( $\omega$ ,  $1365\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  y  $\delta_s$ ,  $1444\text{ cm}^{-1}$ ), que son las esperadas para el compuesto A2.

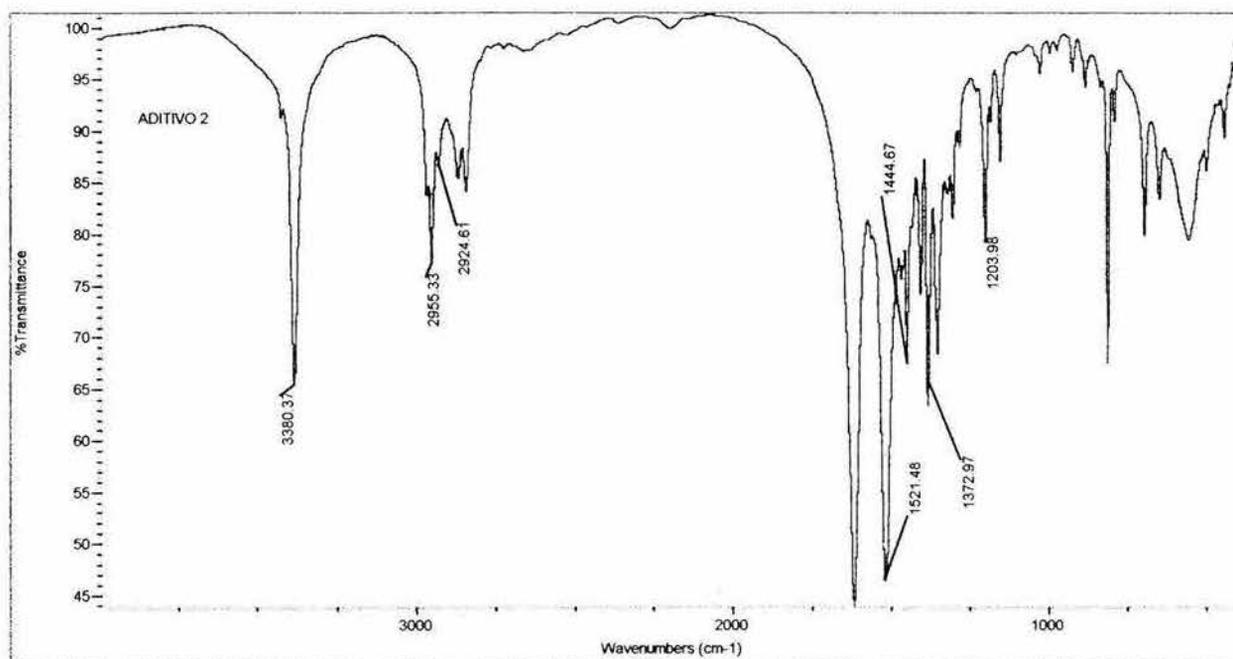


Figura 9 . Espectro FTIR del aditivo A2.

#### 4.1.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los aditivos sintetizados A1 y A2.

La caracterización de los aditivos A1 y A2 se complementó con los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostrados en las Figuras 10 y 11.

Tabla IV. Resultados de las temperaturas de fusión de los aditivos A1 y A2.

Aditivo	Temperatura de Fusión (°C)
A1	183.4
A2	353

Aditivo A1 = Poli(N- isopropil-1,1-dimetil etilendiamina)  
 Aditivo A2 = Poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina)

Como se puede observar en el termograma de la Figura 10, correspondiente al aditivo A1, que proviene del 2-metil-1,2-diaminopropano y 2,2-dicloropropano, el punto de fusión ocurre a 183.4 °C.

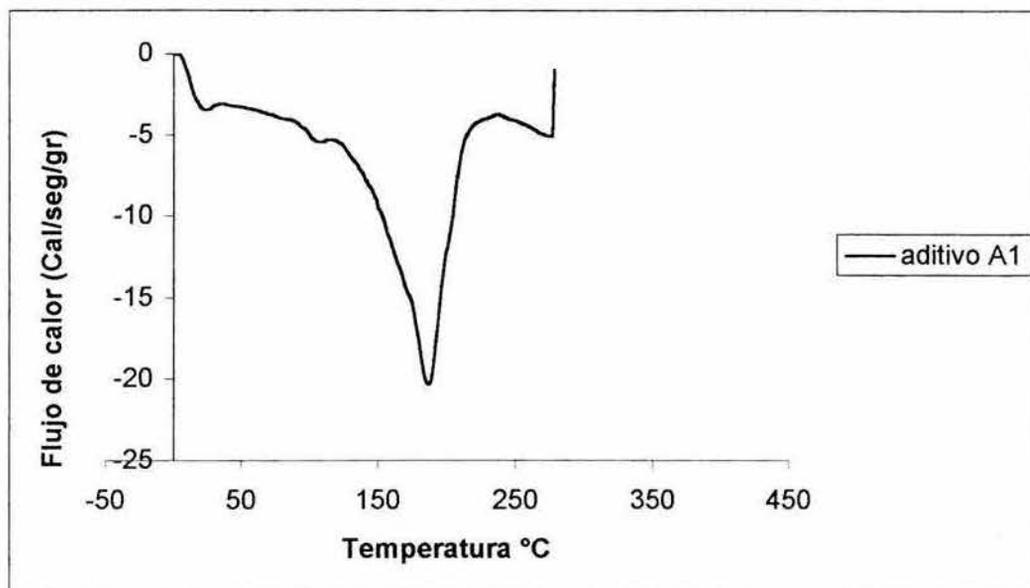


Figura 10 . Termograma DSC del aditivo A1.

En lo que respecta al aditivo A2, proveniente del 2,2- dimetil-1,3-diamino propano y 2,2-dicloropropano, cuyo DSC se muestra en la Figura 11, solamente se observa un endoterma que representa el punto de fusión de este aditivo.

La diferencia en la forma de ambos endotermas sugiere que el aditivo A1 es una mezcla de oligómeros con una polidispersidad mayor que en caso del aditivo A2<sup>115</sup>.

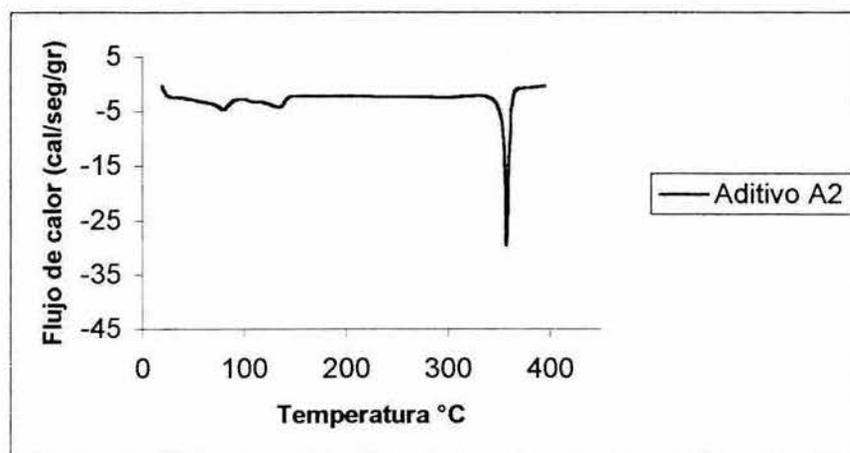


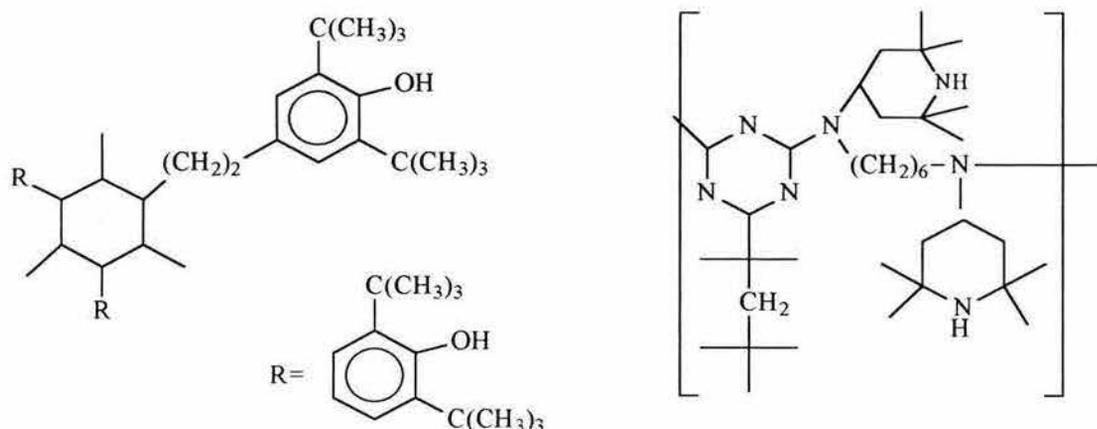
Figura 11. Termograma DSC del aditivo A2.

#### 4.1.6. Determinación de pesos moleculares de los aditivos A1 y A2 por GPC en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC).

En base al método utilizado por M. Kunioka<sup>91</sup>, la determinación de pesos moleculares de los aditivos sintetizados, solubles en solventes polares, fue realizada con estándares adquiridos de Waters Corporation, de poliestireno sulfonado, en solución acuosa, obteniendo una curva de calibración con un alto coeficiente de correlación lineal ( $r > 0.99$ ), la cual sirvió como referencia para determinar los pesos moleculares promedio, de los dos aditivos sintetizados, obteniendo así los pesos moleculares aparentes que se observan en la Tabla V.

**Tabla V.** Determinación del peso molecular aparente por GPC de los aditivos evaluados.

Aditivo	Mw (g/mol)	Mn	polidispersidad
Poli(N- isopropil-1,1-dimetil etilen diamina) (aditivo A1)	1078	1011	1.06
Poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilen diamina) (aditivo A2)	1039	963	1.07
Chimassorb 944 (HALS comercial)	2500		
Irganox 1330 (antioxidante térmico comercial)	1178		



**Esquema 31.** Estructuras de los aditivos comerciales *Irganox 1330* (antioxidante térmico) y *Chimassorb 944* (HALS).

Se observó que el peso molecular promedio es prácticamente la mitad del reportado para el contratipo comercial utilizado en este trabajo, *Chimassorb 944*. Con base en el peso molecular promedio, se determinó el número de unidades estructurales repetitivas, para cada uno de los aditivos sintetizados, obteniendo que el aditivo A1 está formado, en promedio, por 8 unidades, ya que el peso molecular teórico por unidad es de 130 g/mol, mientras que el aditivo A2, lo forman 7 unidades, debido a que el peso molecular calculado por unidad es de 144 g/mol.

#### **4.2. Envejecimiento acelerado ultravioleta y térmico de PE.**

En estudios realizados por Allen<sup>87,88</sup>, se ha determinado que a un índice de carbonilo (IC) con valor de 0.06, las películas de PE pierden totalmente sus propiedades físicas y mecánicas, y han definido éste, como el punto de desquebrajamiento. Comparando el tiempo que tardan las diferentes formulaciones en alcanzar este valor de IC, se puede determinar la eficiencia, de cada una de ellas, en el control de la degradación.

##### **4.2.1. Envejecimiento acelerado UV en películas de PE.**

###### **4.2.1.1. Determinación del índice de carbonilo por envejecimiento acelerado UV en películas de PE.**

Como se observa en la Tabla VI, las formulaciones que contienen la combinación de los aditivos A1 y A2 con *Chimassorb* (PEA1CH y PEA2CH), requirieron un tiempo mayor para alcanzar un IC de 0.06, sobrepasando el tiempo que tarda en degradarse la formulación PEM, que contiene los aditivos comerciales: *Irganox 1330* y *Chimassorb 944*.

**Tabla VI** Comparación de los tiempos de degradación de las diferentes evaluaciones, en películas de PE, cuando alcanzaron un IC de 0.06, por envejecimiento acelerado UV.

Concentración de Ir o CH (ppc)	Tiempos de Oxidación (horas)			
	0.032	0.05	0.1	0.15
<i>Formulación</i>				
PE	39	70	20	70
PEIr	62	70	20	70
PECH	115	115	515	332
<b>PEM</b>	<b>115</b>	<b>115</b>	<b>345</b>	<b>332</b>
PEA1	120	70	25	70
PEA1Ir	97	70	28	70
<b>PEA1CH</b>	<b>190</b>	<b>373</b>	<b>415</b>	<b>659</b>
PEA1M	164	285	360	436
PEA2	244	70	35	70
PEA2Ir	120	70	33	70
<b>PEA2CH</b>	<b>370</b>	<b>240</b>	<b>713</b>	<b>703</b>
PEA2M	200	155	400	507

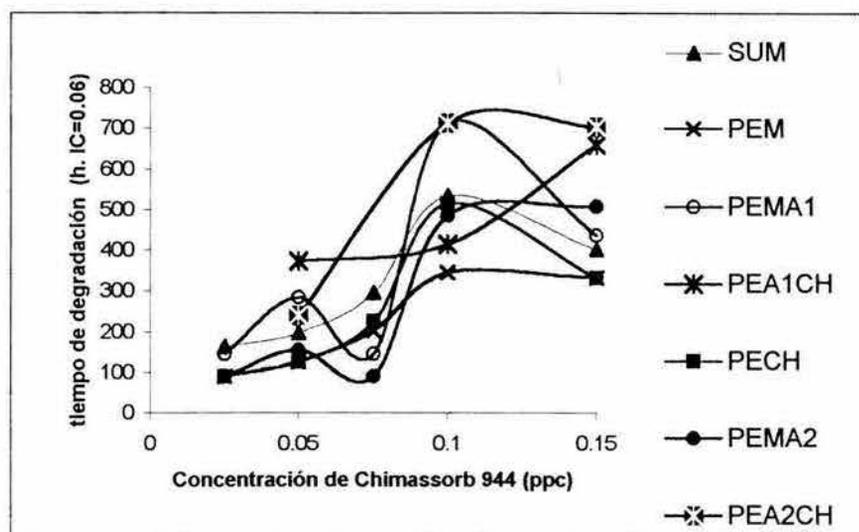
Ir = Irganox 1330, CH = Chimassorb 944, A1= aditivo 1, A2 = aditivo 2, PE = polietileno.

En todas las formulaciones se observa un período de inducción, es decir, el intervalo que tarda en manifestarse la oxidación, cuya duración depende de la eficiencia de la formulación para controlar la propagación de la oxidación. Después de este período de inducción, las curvas de seguimiento del IC muestran pendientes diferentes, que también son un reflejo de la eficiencia de los aditivos evaluados en el control del proceso de oxidación. En todas las evaluaciones, las formulaciones en las que se combinan A1 y A2 con *Chimassorb* muestran los mejores tiempos de estabilización, lo cual indica que se está presentando una interacción que propicia un complemento de funciones de estos aditivos con el *Chimassorb 944*.

#### 4.2.1.2. Comportamiento del tiempo de degradación (IC=0.06) al variar la concentración de *Chimassorb* en pruebas de envejecimiento por radiación UV.

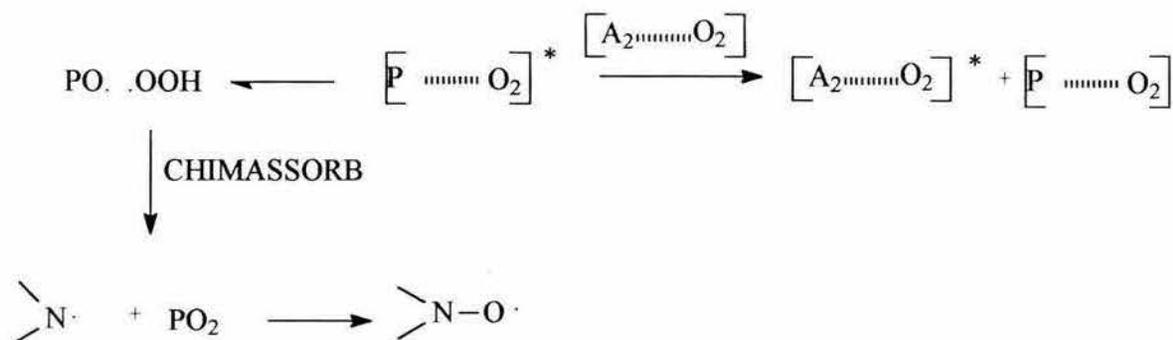
Comparando el IC, de las formulaciones en donde los aditivos A1 ó A2 se mantienen en 0.05 ppc y se varía la concentración de *Chimassorb*, se puede ver el efecto de este cambio

en la concentración del *Chimassorb 944* sobre el tiempo de degradación requerido para alcanzar un  $IC = 0.06$ .



**Figura 12.** Comportamiento del tiempo de degradación ( $IC=0.06$ ) al variar la concentración de *Chimassorb* en pruebas de envejecimiento por radiación UV [ A1 y A2 a 0.05 ppc].

En la Figura 12, se puede observar que un aumento en la concentración del *Chimassorb* conduce a un aumento en el tiempo de degradación, sin embargo cuando la concentración rebasa los 0.1 ppc, en la mayoría de las formulaciones se pierde, o ya no aumenta, la eficiencia. Esto puede ser debido a que, cuando aumenta la concentración de radicales nitroxilo, como consecuencia del aumento en la concentración de *Chimassorb*, su abundancia favorece la formación de especies radicálicas en el medio. Al parecer, la presencia, tanto de A1 como de A2, en las formulaciones con *Chimassorb* (PEA1CH, PEA2CH), mejora la estabilidad de la formulación si se compara con la que contiene únicamente *Chimassorb 944*, por lo que se puede decir que los aditivos A1 y A2 evitan que en un momento dado exista una concentración alta de especies nitroxilo, lo cual podría suceder por la desactivación de los complejos polímero-oxígeno excitados, retardando la formación de los radicales nitroxilo provenientes del *Chimassorb 944* (Esquema 32).



Esquema 32. Desactivación de los complejos polímero-oxígeno excitados por los aditivos A1 y A2, en presencia de *Chimassorb 944*.

El comportamiento de los IC en las formulaciones PEA1M y PEA2M es muy diferente entre ellas, lo cual indica que A1 y A2 están interactuando, con los complejos excitados polímero-oxígeno y los aditivos comerciales, con diferente eficiencia. Cuando la combinación con A2 (PEA2M) se mantiene constante, en su tiempo de degradación, al aumentar la cantidad de *Chimassorb 944*, la combinación con A1 aún sigue mejorando su estabilidad, es decir, aumenta su tiempo de degradación, hasta que la cantidad de *Chimassorb* es tan alta que comienza a propiciar la formación de sitios de iniciación de la oxidación.

Al comparar los tiempos de degradación de la formulación PECH con los de la PEM se observa que los tiempos en PECH son mejores que los de PEM, lo que indica que hay un antagonismo entre el *Chimassorb 944* y el *Irganox 1330*. Este antagonismo parece ser revertido por la presencia, tanto de A1 como de A2, ya que las formulaciones PEA1M y PEA2M presentan mejor estabilidad que PEM.

Tanto en PEA1M como PEA2M se observa que a concentraciones mayores de 0.1 ppc de *Chimassorb*, la eficiencia en el control de la degradación se va perdiendo; como ya se mencionó anteriormente, los grupos nitroxilo probablemente actúan como promotores de la degradación.

#### 4.2.1.3. Comparación de las eficiencias de las diferentes evaluaciones por envejecimiento acelerado UV, en películas de PE.

Un resumen de las eficiencias, en porcentaje (%), correspondientes al tiempo de envejecimiento requerido para alcanzar un índice de carbonilo de 0.06, de las diferentes evaluaciones, tomando como referencia (100%) el tiempo que la formulación que contiene los aditivos comerciales (PEM), se muestra en la Tabla VII.

**Tabla VII.** Eficiencia (% respecto al tiempo de degradación de PEM) de las formulaciones evaluadas en películas de PE, por envejecimiento acelerado UV a 70°C .

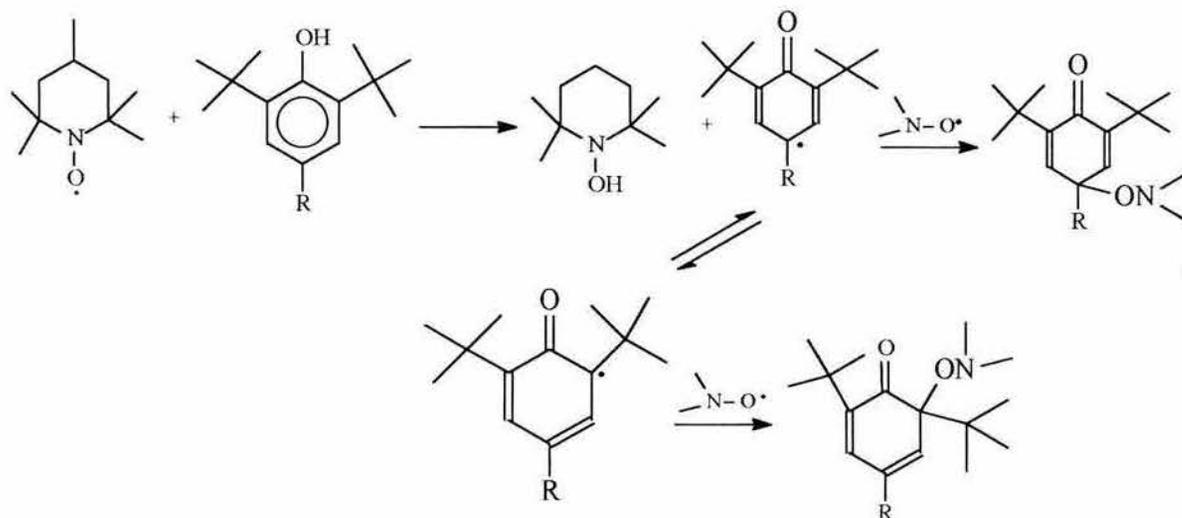
Concentración de Ir ó CH (ppc) <i>Formulación</i>	% de Eficiencia comparativa entre las evaluaciones por UV*			
	0.032	0.05	0.1	0.15
PE	30	13.04	5.79	21
PEIr	53.9	60.8	5.79	21
PECH	100	100	149.2	100
PEM	100	100	100	100
PEA1	104.3	60.8	7.24	21
PEA1Ir	84.3	60.8	8.1	21
<b>PEA1CH</b>	<b>165.2</b>	<b>324.3</b>	<b>120.28</b>	<b>198.5</b>
<b>PEA1M</b>	<b>142.6</b>	<b>247.8</b>	<b>104.3</b>	<b>131.3</b>
PEA2	203.3	60.8	10.1	21
PEA2Ir	100	60.8	9.56	21
<b>PEA2CH</b>	<b>308.3</b>	<b>208.6</b>	<b>206.6</b>	<b>211.7</b>
<b>PEA2M</b>	<b>166.6</b>	<b>134.7</b>	<b>115.9</b>	<b>152.7</b>

M = mezcla de Irganox y Chimassorb, Ir = Irganox 1330, CH = Chimassorb 944, A1= aditivo 1, A2 = aditivo 2, PE = polietileno.

\*% respecto al tiempo de degradación de PEM cuando IC = 0.06

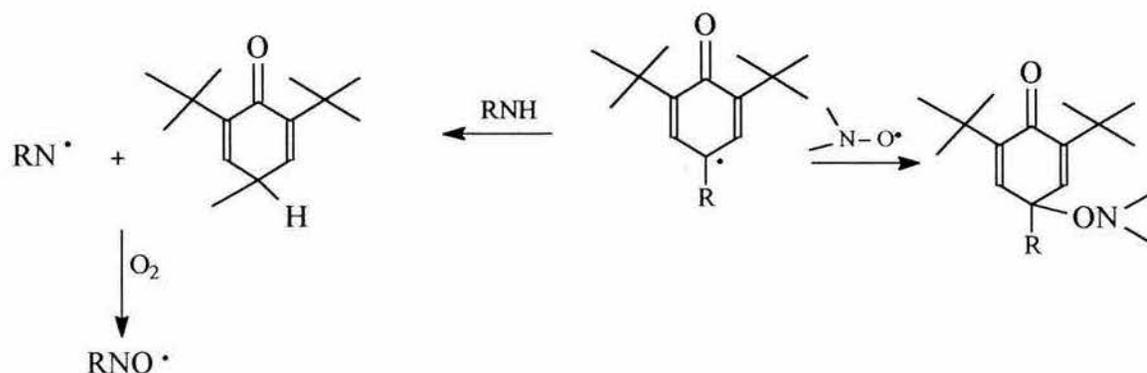
Los resultados indican que la presencia de *Irganox* no induce ningún efecto en la estabilización del polietileno durante el envejecimiento por efecto de la radiación UV. Los aditivos A1 y A2 en las formulaciones con *Irganox* (PEA1Ir, PEA2Ir), tampoco producen cambios en el comportamiento de este aditivo. Sin embargo, cuando el *Irganox* se combina con el *Chimassorb* parece haber un efecto antagónico entre ellos, ya que la estabilidad de la formulación que contiene únicamente *Chimassorb* (PECH) es superior a la de la mezcla de estos aditivos (PEM). La disminución en la eficiencia de la formulación PEM probablemente se debe a la destrucción parcial del *Chimassorb 944*.

Las interacciones entre HALS y fenoles son complejas. Normalmente, durante la oxidación térmica la interacción conduce a un sinergismo, mientras que durante la fotooxidación las interacciones se vuelven antagónicas<sup>92-96</sup>. Los radicales nitroxilo oxidan a los fenoles para producir radicales ciclohexadienoilo, los cuales reaccionan con los radicales nitroxilo para producir aminoéteres<sup>97</sup>, como se ilustra en el Esquema 33.



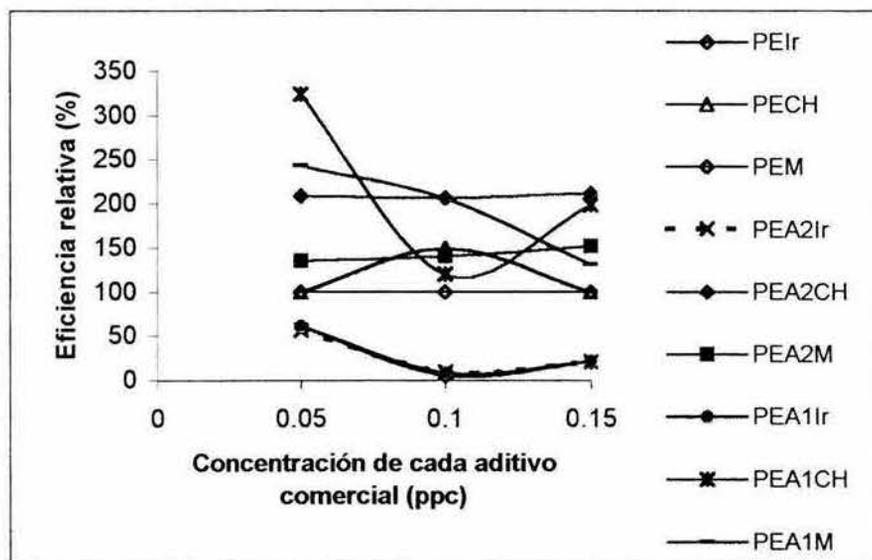
Esquema 33. Interacciones entre estabilizadores HALS y fenoles para producir aminoéteres<sup>97</sup>.

Cuando se agrega A1 ó A2 a la mezcla de aditivos comerciales, la estabilidad respecto a la formulación de PEM se ve mejorada; es decir, el efecto antagónico se ve disminuido, lo cual indica que la reacción de los radicales nitroxilo, provenientes del *Chimassorb*, con el *Irganox* sucede en menor grado que en ausencia de A1 ó A2, quedando ambos aditivos, *Chimassorb* e *Irganox*, disponibles para cumplir sus funciones.



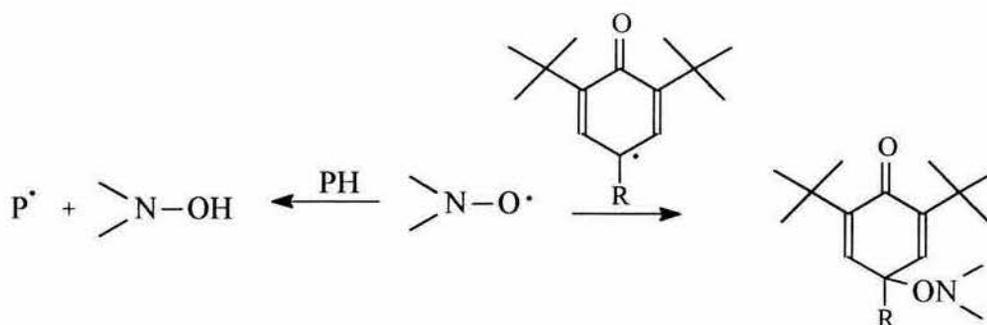
Esquema 34. Reacción de los aditivos A1 ó A2 y de radicales nitroxilo, provenientes del *Chimassorb*, con el anillo de un *Irganox*<sup>110</sup>.

En ausencia de *Irganox*, la combinación de A1 ó A2 con *Chimassorb* muestra una mejor actividad que cuando únicamente se tiene *Chimassorb*. El aditivo A2 alcanza su máxima eficiencia cuando se combina con 0.1 ppc de *Chimassorb*, después de lo cual su actividad no aumenta aunque se incremente la concentración de *Chimassorb*; a diferencia del aditivo A1, que va aumentando la eficiencia de la formulación a medida que se incrementa la concentración del *Chimassorb*.



**Figura 13.** Comparación de la eficiencia relativa (referida a la formulación PEM) de las diferentes formulaciones evaluadas en envejecimiento acelerado UV en presencia de los aditivos A1 y A2.

Durante el envejecimiento por radiación UV, a bajas concentraciones de *Irganox* no se presenta ningún efecto de éste en la eficiencia de la formulación PEM; sin embargo, a medida que aumenta su concentración se comienza a evidenciar el efecto antagónico entre éste y el *Chimassorb*, como se observa si se compara la eficiencia de PEM y PECH cuando se usa 0.1 ppc de cada aditivo. La diferencia en eficiencia entre estas formulaciones se minimiza, es decir, tienden a mostrar la misma eficiencia cuando se usan altas concentraciones (0.15 ppc) de cada aditivo, debido a que la alta concentración de ambos favorece la formación de aminoéter, al mismo tiempo que los radicales nitroxilo también participan en la formación de especies radicales propagantes de la oxidación<sup>98-102</sup>.



**Esquema 35.** Formación de hidroxilaminas y aminoéteres cuando se incrementa la concentración de aditivos comerciales a 0.15 ppc, durante la radiación UV<sup>98-102</sup>.

El patrón de eficiencia de los aditivos A1 y A2 cuando éstos se mezclan con los dos aditivos comerciales (PEA1M, PEA2M) es diferente entre ellos. A baja concentración de *Irganox* y el *Chimassorb* ((0.05 ppc) no se propicia interferencia con la actividad de A1 ó A2, ya que al parecer la desactivación de los complejos polímero-oxígeno sucede adecuadamente y esto permite apreciar el sinergismo entre A1 ó A2 y el *Chimassorb* que a su vez propicia que la eficiencia de PEA1M y PEA2M sea mayor que la de PEM. Sin embargo, a medida que se aumenta la concentración de los aditivos comerciales, la eficiencia de PEA1M tiende a disminuir, mientras que la de PEA2M se mantiene siempre superior a la observada en PEM. Esto implica que hay una mejor interacción del *Irganox* con A2 con respecto a la que se presenta con A1. Es decir, A2 es mas eficiente que A1 en evitar que el *Irganox* reaccione con el *Chimassorb*, lo cual permite que los aditivos estén disponibles para cumplir con su función de interrumpir la reacción de propagación de la oxidación.

A baja concentración de *Chimassorb* e *Irganox* (0.05 ppc) la actividad mostrada por A1 sugiere que éste es un mejor desactivador del complejo polímero-oxígeno [P...O]\* que A2. A medida que aumenta la concentración de *Irganox* y *Chimassorb*, la reacción entre éstos se vuelve más importante, así como la posibilidad de que los radicales nitroxilo propicien la formación de especies radicalicas propagantes de la oxidación. En este ambiente, las formulaciones que contienen A1 (PEA1M) disminuyen su eficiencia en el control de la degradación; mientras que las formulaciones que contienen A2 mantienen su nivel de eficiencia. Esto sugiere que, aunque A2 tiene una menor capacidad como

desactivador, que la observada con A1, el aditivo A2 tiene un mejor desempeño en su interacción con *Irganox*, lo cual trae como consecuencia que, aún aumentando la concentración de *Irganox* y *Chimassorb*, el efecto antagónico entre éstos no se manifieste, por lo que las formulaciones que contienen A2 muestran mayores eficiencias que las formulaciones PEM y PEA1M.

#### 4.2.2. Envejecimiento térmico acelerado en películas de PE.

##### 4.2.2.1. Determinación del índice de carbonilo por envejecimiento térmico acelerado en películas de PE.

Las películas de PE, obtenidas de las diferentes formulaciones descritas en la Tabla VIII, fueron sometidas a envejecimiento térmico acelerado a 110 °C, para monitorear su degradación hasta alcanzar un índice de carbonilo de 0.06.

**Tabla VIII.**- Comparación de los tiempos de degradación de las diferentes evaluaciones, en películas de PE, cuando alcanzaron un IC de 0.06, por envejecimiento térmico acelerado.

Concentración de Ir y CH (pcc) Formulación	Tiempos de Oxidación (horas)			
	0.032	0.05	0.1	0.15
PE	222	50	50	150
PEIr	796	1076	1370	3197
PECH	418	773	522	1540
PEM	514	1407	830	3339
PEA1	222	424	55	261
<b>PEA1Ir</b>	<b>1252</b>	<b>1909</b>	<b>1985</b>	<b>4834</b>
PEA1CH	629	1407	992	1552
<b>PEA1M</b>	<b>796</b>	<b>1601</b>	<b>2144</b>	<b>6017</b>
PEA2	796	75	140	261
<b>PEA2Ir</b>	<b>1252</b>	<b>1250</b>	<b>1370</b>	<b>4361</b>
PEA2CH	796	1553	1179	1743
<b>PEA2M</b>	<b>1084</b>	<b>1601</b>	<b>1985</b>	<b>7800</b>

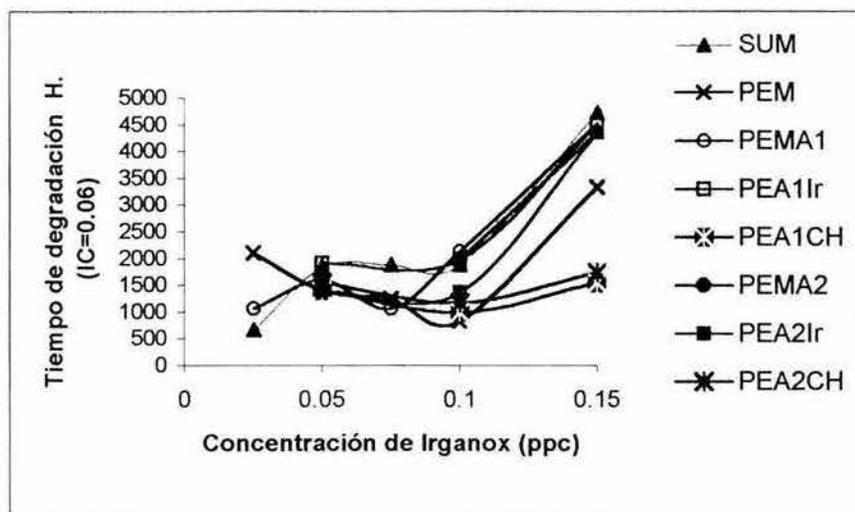
M = mezcla de *Irganox* y *Chimassorb*, Ir = *Irganox* 1330, CH = *Chimassorb* 944, A1= aditivo 1, A2 = aditivo 2, PE = polietileno.

En estos resultados se observa que las formulaciones que contienen los aditivos sintetizados (A1, A2) mezclados con los comerciales (PEA1M y PEA2M), en las diferentes evaluaciones superan a la referencia (PEM). En algunas de estas evaluaciones hay un incremento en el tiempo de degradación de más de el 100% con respecto a la referencia, por lo que se asume que hay un sinergismo entre los aditivos sintetizados y la mezcla de los aditivos comerciales. A diferencia del caso de envejecimiento por luz UV, donde el sinergismo se presentaba entre A1 y A2 y el *Chimassorb*, en este caso, durante el envejecimiento térmico, el sinergismo se presenta al interaccionar A1 ó A2 con el *Irganox*.

Las formulaciones que contienen CH ó A1CH y A2CH no mostraron buenos tiempos de degradación, sin embargo al combinar A1 ó A2 con *Irganox*, se observó una mejor estabilidad que la mostrada por la formulación PEM. Más adelante se analizará si este efecto puede considerarse como sinergismo.

#### **4.2.2.2. Comportamiento del tiempo de degradación (IC = 0.06) al variar la concentración de *Irganox* en pruebas de envejecimiento térmico.**

Cuando las aminas oligoméricas A1 y A2 son adicionadas a las formulaciones que contienen *Irganox* 1330, durante el envejecimiento térmico, se observa que A1 y A2 ayudan al *Irganox* para estabilizar las películas de PE. En el caso de la formulación que contiene la mezcla de aditivos comerciales, PEM, al igual que durante el envejecimiento por luz UV, es evidente un antagonismo entre *Irganox* 1330 y *Chimassorb* 944, ya que la formulación de PEIr es más eficiente que la formulación PEM.



**Figura 14.** Comportamiento del tiempo de degradación (IC = 0.06) al variar la concentración de *Irganox* en pruebas de envejecimiento térmico [A1 y A2 a 0.05 ppc].

A diferencia de lo observado en la evaluación por envejecimiento UV, en este caso al aumentar la concentración de *Irganox* y *Chimassorb*, la eficiencia de todas las formulaciones va en aumento. Aunque los mejores resultados se observan cuando se usa una concentración de 0.15 ppc de *Irganox*, debe tomarse en cuenta que las películas normalmente también son expuestas a la luz UV, por lo que, considerando que la estabilidad de las películas al ser expuestas a la luz UV disminuye al aumentar la concentración de aditivos, la concentración de *Irganox* no podrá ser aumentada indefinidamente, como podría suponerse de acuerdo al patrón observado en la Figura 14.

#### 4.2.2.3. Efecto de la concentración de *Irganox* y *Chimassorb* en la estabilidad del PE, en presencia de los aditivos A1 y A2.

Si se toma como referencia el tiempo de degradación de la formulación que contiene los aditivos comerciales (PEM) cuando se alcanza un IC = 0.06 y asignamos a ésta un 100% de eficiencia, podemos obtener una eficiencia relativa del resto de las formulaciones para poder comparar entre sí su desempeño.

Tabla IX. Resumen de % de eficiencia de las diferentes formulaciones evaluadas en películas de PE, por envejecimiento térmico a 110 °C, cuando las películas alcanzaron un IC = 0.06.

Concentración de Ir y CH Formulación	Eficiencia (%)			
	0.032	0.05	0.1	0.15
PE	43	3.5	6.02	4.5
PEIr	154.8	76.47	165	95.7
PECH	81.3	55	62.8	46.1
PEM	100	100	100	100
PEA1	43.19	30.13	6.6	7.8
<b>PEA1Ir</b>	<b>243.5</b>	<b>135.67</b>	<b>239.15</b>	<b>144.7</b>
PEA1CH	122.37	100	119	46.5
<b>PEA1M</b>	<b>154.86</b>	<b>113.78</b>	<b>258</b>	<b>180.2</b>
PEA2	154.8	5.3	16.86	7.8
<b>PEA2Ir</b>	<b>243.5</b>	<b>88.8</b>	<b>165.06</b>	<b>130.6</b>
PEA2CH	154.86	110.37	142	52.2
<b>PEA2M</b>	<b>210.89</b>	<b>113.78</b>	<b>239</b>	<b>226.14</b>

M = mezcla de Irganox y Chimassorb, Ir = Irganox 1330, CH = Chimassorb 944, A1= aditivo 1, A2 = aditivo 2, PE = polietileno.

En este caso, a diferencia de lo observado en envejecimiento UV, en térmico, se observa el mismo patrón de cambios en la eficiencia relativa de las formulaciones que contienen A1 y de las que contienen A2.

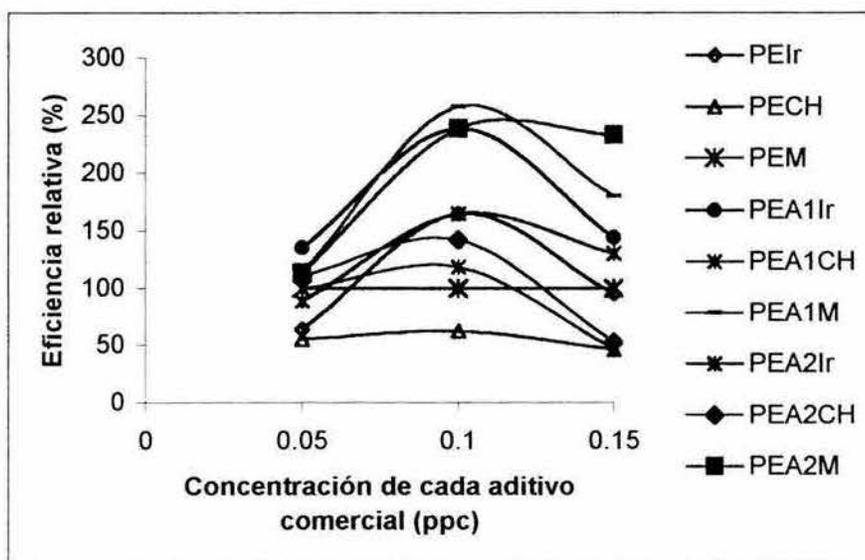
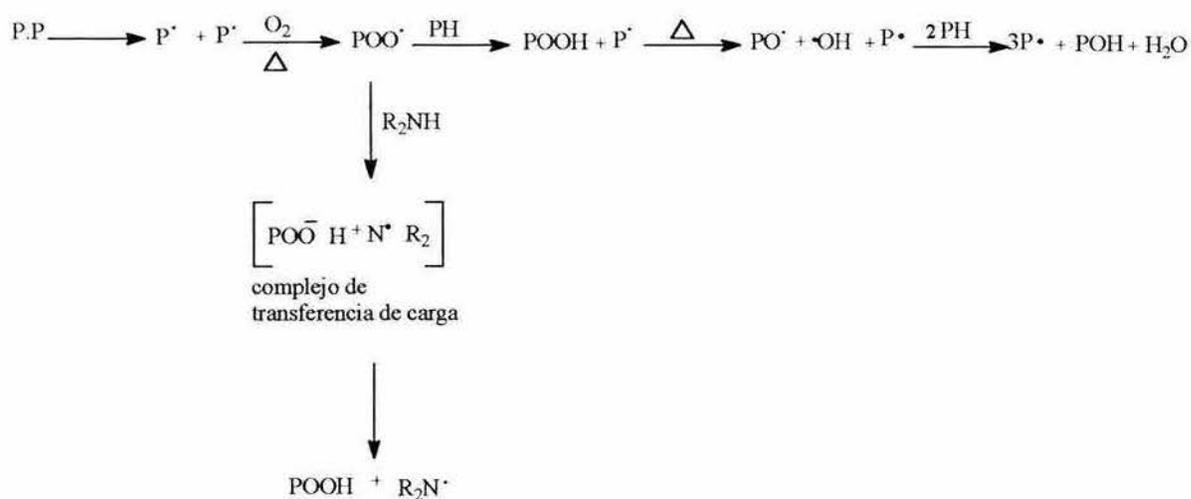


Figura 15. Eficiencia relativa de las diferentes formulaciones evaluadas en envejecimiento térmico en presencia de los aditivos A1 y A2 a 0.05 ppc.

La eficiencia relativa de todas las formulaciones disminuye al aumentar la concentración del *Irganox* y *Chimassorb*, lo cual sugiere que las especies radicálicas que se forman a partir de los aditivos en un momento dado también contribuyen a la formación de las especies propagantes de la oxidación del polímero.

Durante el envejecimiento térmico, a diferencia del envejecimiento con luz UV, no se presenta la formación de complejos activados polímero-oxígeno, por lo que las eficiencias de las formulaciones que contienen A1(ó A2) y *Chimassorb* no depende de la transferencia de energía entre el complejo polímero-oxígeno y el complejo amina-oxígeno. Sin embargo se ha reportado que ciertas aminas tienen la capacidad de formar complejos de transferencia de carga durante el tratamiento térmico de poliolefinas<sup>103</sup> los que dan origen a radicales amino, cuya estabilidad térmica es el factor que define su eficiencia para retardar la oxidación del polímero.



**Esquema 36.** Formación de complejos de transferencia de carga con aminas durante el envejecimiento térmico de PE, originando radicales amino<sup>103</sup>.

En el caso de aminas como A1 y A2, cuando son evaluadas en formulaciones sin ningún otro aditivo, se observó un tiempo de degradación ligeramente mayor que el observado cuando se evaluó polietileno sin aditivos; esto indica que las aminas estarían

formando radicales amino de cierta estabilidad. Lo mismo sucede con el *Chimassorb*, aunque sus radicales amino son más estables, ya que retardan la degradación del polietileno más eficientemente que A1 y A2. Al estar presente A1 ó A2 se mejora la eficiencia de las formulaciones con *Irganox*. Las formulaciones que contienen A1 se desempeñan mejor que las que contienen A2 cuando la concentración de *Irganox* y *Chimassorb* no rebasan los 0.1 ppc, pero al usar 0.15 ppc de A2 se desempeñan mejor que A1. El orden de estabilidad observada en las diferentes concentraciones de *Irganox* y *Chimassorb* se resume en la Tabla X.

**Tabla X.** Orden de estabilidad observada en las diferentes concentraciones de *Irganox* y *Chimassorb*.

Orden de estabilidad	Concentraciones (ppc)
A1Ir > A2Ir $\cong$ A1M $\cong$ A2M	0.05 – 0.1
A2M > A1M > A1Ir $\cong$ A2Ir	0.15

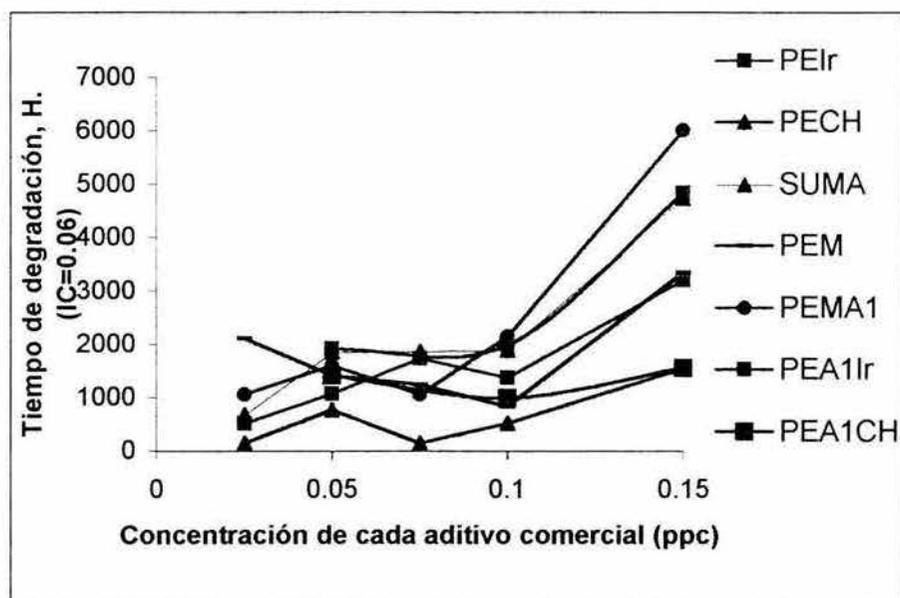
### 4.3. Estudio para determinar el efecto sinérgico de los aditivos A1 y A2.

#### 4.3.1. Degradación térmica en películas de PE.

Para comparar la actividad de A1 y A2 en las formulaciones evaluadas y diferenciar entre un efecto acumulativo o un efecto sinérgico se calculó una curva teórica de estabilización, al simular el patrón de tiempos de estabilización, (marcado en las gráficas como -▲- "SUMA") es decir el tiempo para alcanzar un IC = 0.06, que requiere la mezcla de *Irganox 1330* y *Chimassorb 944*. La curva teórica fue deducida de la suma de las actividades de las formulaciones que contienen cada uno de éstos componentes en forma individual, (tiempo de degradación del PEIr, sumado al tiempo de la formulación PECH). Se observa que ésta suma es superior a los resultados reales correspondientes a la formulación PEM, lo cual indica que hay un efecto antagónico entre sus componentes. La formulación PEA1M presenta resultados superiores a los que predice la curva simulada por la suma de la actividad de los aditivos comerciales cuando es evaluada a una concentración de 0.15 ppc, lo cual indica que la presencia del aditivo A1 revierte el efecto antagónico

entre la actividad del *Irganox* y la de *Chimassorb*. Lo mismo sucede en el caso del aditivo A2 en la formulación PEA2M. Las formulaciones con A1 ó A2 e *Irganox* muestran una mejora comparada a la estabilidad observada en la muestra que contiene *Irganox* (Figuras 16 y 17).

La formulación PEM se desempeña con menor eficiencia que las formulaciones PEA1Ir, lo cual hace suponer que A1 es mejor estabilizador térmico que el *Chimassorb*, sin embargo, cuando A1 es evaluada por si mismo (PEA1) sus tiempos de estabilización son muy bajos. Por lo que, para que se haga evidente la eficiencia de A1 ó A2 es necesaria la presencia de un antioxidante térmico, en este caso es el *Irganox 1330*.



**Figura 16.** Tiempos de degradación observados por envejecimiento térmico correspondientes a un IC= 0.06 de las formulaciones con A1 a 0.05 ppc.

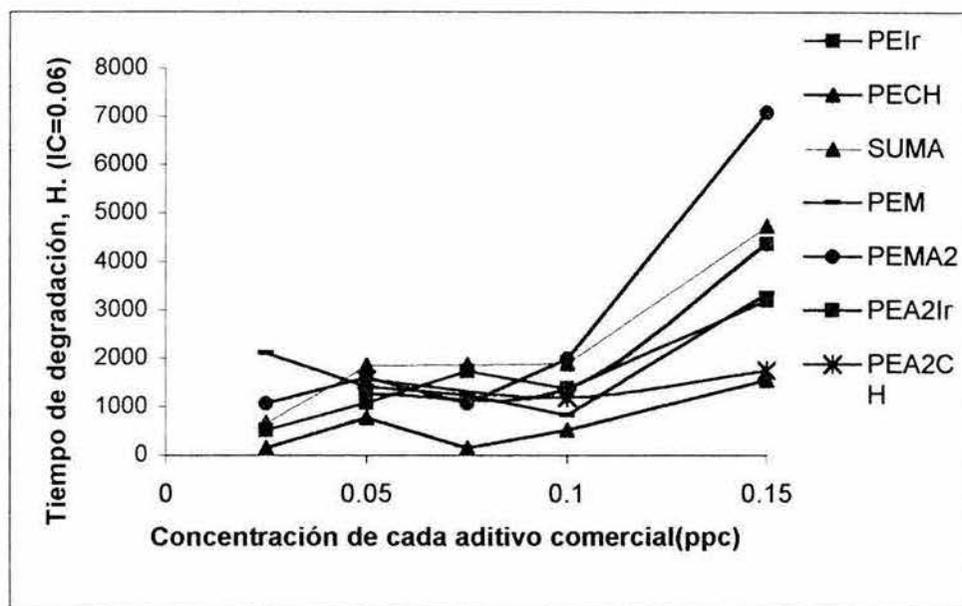


Figura 17. Tiempos de degradación, observados por envejecimiento térmico correspondientes a un IC= 0.06 de formulaciones con A2 a 0.05 ppc.

El efecto sinérgico tanto de A1 como A2 se hace más significativo al aumentar la concentración del *Irganox*.

#### 4.3.2. Degradación por irradiación UV en películas de PE.

Al igual que en el caso de la degradación por efecto de la temperatura, se simuló la curva del efecto acumulativo, mediante la sumatoria de las actividades de los aditivos individuales, y se observó que la suma de sus actividades es superior a los resultados reales correspondientes a la formulación PEM, lo cual indica que en la degradación por efecto de la luz UV también hay un efecto antagónico entre *Irganox* y *Chimassorb*. En este caso la formulación PEMA1, sólo en concentraciones de 0.05 y 0.15 ppc, presenta resultados ligeramente superiores a los que predice la curva simulada de la suma de los aditivos comerciales, lo cual indica que la presencia del aditivo A1, a estas concentraciones revierte el antagonismo. Suponemos que el sinérgico se dá por la interacción o el complemento de funciones del aditivo A1 ó A2 con el *Chimassorb*, ya que la formulación que contiene A1 y *Chimassorb* (PEA1CH) muestra una actividad superior a la observada con la formulación

PEMA1 y a la curva de la simulación (SUMA). Lo mismo sucede en el caso del aditivo A2 (Figuras 18 y 19).

Las posibles interacciones entre los aditivos A1 y A2 con el polímero y el *Irganox* se mencionaron en la sección 4.2.1.3.

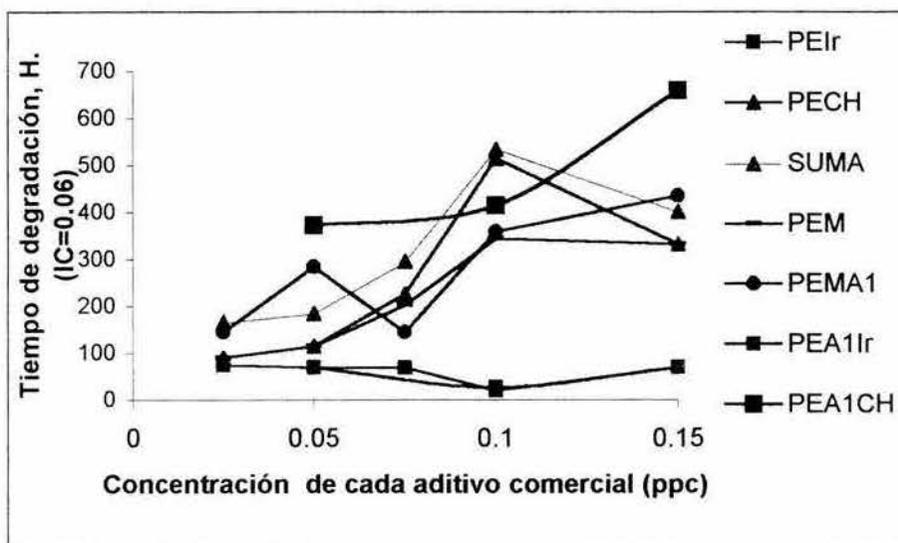


Figura 18. Tiempos de degradación, observados durante el envejecimiento por luz UV, correspondientes a IC = 0.06 de formulaciones con A1 a 0.05 ppc.

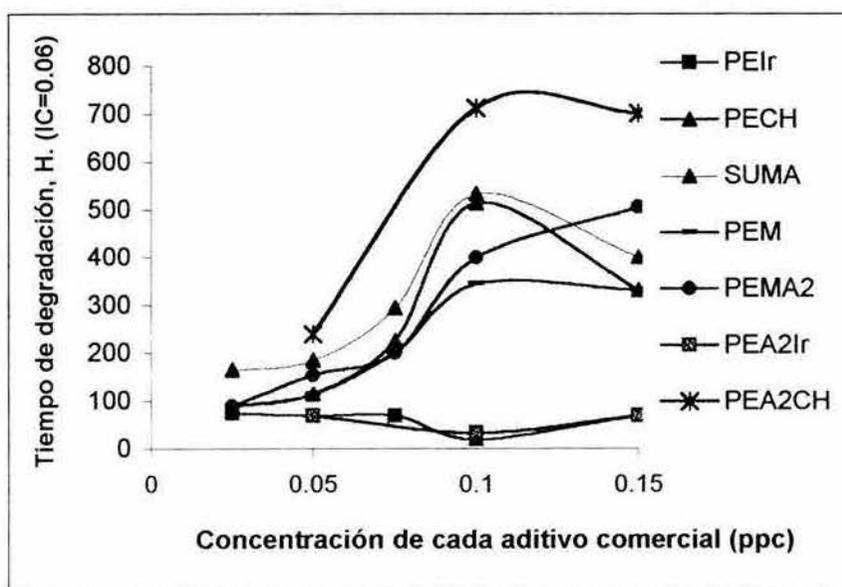


Figura 19. Tiempos de degradación, observados durante el envejecimiento por luz UV, correspondientes a IC = 0.06 de formulaciones con A2 a 0.05 ppc.

La magnitud del sinergismo es dependiente de la concentración de los aditivos y de la naturaleza de la amina A1 ó A2. Como ya se mencionó, al aumentar la concentración del *Chimassorb* parece ser que los radicales nitroxilo actúan como promotores de la formación de radicales poliméricos, lo cual se traduce en una disminución del efecto sinérgico.

El efecto antagónico desaparece o decrece por la acción de aditivos A1 y A2, indicando que existe una reducción en la concentración de los radicales nitroxilo del *Chimassorb* para reaccionar con el PE, sugiriendo que los productos de la interacción entre PE y A1 ó A2 son estables a la luz UV y reducen la posibilidad para la formación de radicales nitroxilo del *Chimassorb*.

#### **4.4. Rapidez de oxidación en PE.**

El tiempo de inducción de la formación de grupos carbonilo ( $t_i$ ), es considerado como el tiempo durante el cual se mantiene constante la concentración de este grupo. La idea de comparar el tiempo de inducción con el tiempo al que se alcanza un  $IC=0.06$  es hacer notar cómo algunos aditivos mantienen cierto control sobre la rapidez de oxidación en la etapa de incremento de la concentración de especies oxidadas. Para evaluar la eficiencia de un aditivo es recomendable observar el comportamiento de la rapidez de oxidación, tanto durante la etapa de inducción, como en la etapa de incremento del IC.

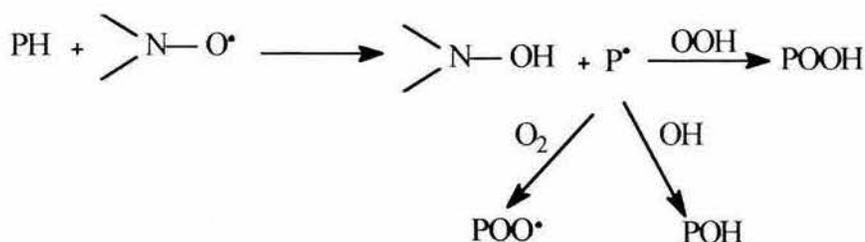
En las comparaciones que se discuten a continuación sólo se consideran las formulaciones que mostraron las mejores eficiencias.

##### **4.4.1. Rapidez de oxidación de películas de PE expuestas a radiación UV.**

Los cambios en el índice de carbonilo, en función del tiempo, fueron usados para estimar, por regresión polinomial, la ecuación que describe cada una de las curvas generadas por dichos cambios. La segunda derivada de estas ecuaciones, se usó para calcular la rapidez de oxidación de las formulaciones expuestas a la radiación UV. Se graficaron los cambios en

la rapidez de oxidación para visualizar las diferencias en la eficiencia, en el control de la oxidación, de cada formulación.

En términos generales se puede decir que, a mayor concentración de *Chimassorb* menor es la rapidez de oxidación, sin embargo al aumentar la concentración de *Chimassorb* a 0.15 ppc, la rapidez de formación de grupos carbonilo alcanza un nivel superior al observado cuando se tiene menor concentración de este aditivo (0.1 ppc, Figura 20), esto indica que el aumentar la concentración de *Chimassorb* aumenta la probabilidad de formación de grupos nitroxilo, y estos, a su vez, contribuyen a una mayor abundancia de especies radicálicas en la matriz polimérica, con lo cual aumenta la probabilidad de que los grupos nitroxilo estén contribuyendo a la formación de cadenas poliméricas radicálicas oxidadas (Esquema 37).



**Esquema 37.** Reacción entre polímero y HALS para dar origen a formación de especies radicálicas en el polímero.

Comparando el desempeño de A1 y A2 se observaron menores valores de rapidez de oxidación en las formulaciones que contienen A1 ó A2, que en las formulaciones PEM, al aumentar la concentración de *Chimassorb* a 0.1 y 0.15 ppc. La rapidez de oxidación de las formulaciones con A1 son similares a las de las formulaciones con A2, pero siempre son menores que las observadas en formulaciones que no contienen A1 ó A2 (Figura 20).

Con base en los resultados obtenidos de la rapidez de oxidación, por exposición a radiación UV, se confirma que las formulaciones con mayor estabilidad (las que alcanzan tiempos de inducción mayores a la luz UV) son las que contienen la mezcla de los aditivos sintetizados, combinados con *Chimassorb 944*.

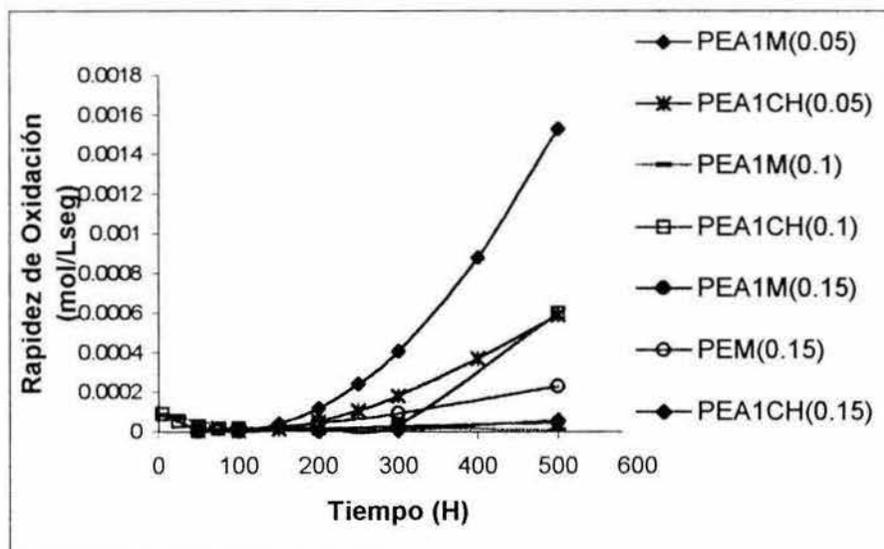


Figura 20. Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa *Chimassorb 944* a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc con el aditivo A1 a 0.05 ppc.

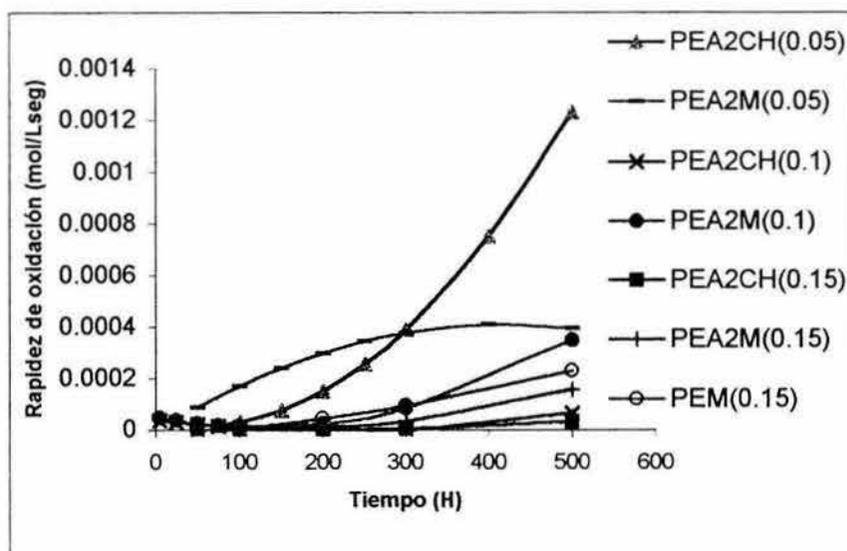


Figura 21. Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa *Chimassorb 944* a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc con el aditivo A2 a 0.05 ppc.

Los valores de rapidez de oxidación para las diferentes formulaciones expuestas por UV a las 300 horas, se resumen en la Tabla XI.

Tabla XI. Comparación de la rapidez de oxidación de las diferentes formulaciones expuestas 300 horas a radiación UV a concentraciones de *Chimassorb* (CH), de 0.05, 0.1 y 0.15 ppc.

Formulación	CH (ppc)	Ecuación	Rapidez de oxidación mol/Lseg	Factor de Comparación
PEA2CH	0.1	$dC/dt = 3E-10t^3 - 2E-07t^2 + 4E-05t - 0.0001$ $R^2 = 0.9263$	$1 (10^{-6})$	1
PEA2CH	0.15	$dC/dt = 3E-14t^4 + 6E-11t^3 - 3E-08t^2 + 3E-06t + 0.0007$ $R^2 = 0.9941$	$4.44 (10^{-6})$	4.44
PEA1CH	0.15	$dC/dt = 4E-13t^4 - 3E-10t^3 + 9E-08t^2 - 8E-06t + 0.0011$ $R^2 = 0.9729$	$8.2 (10^{-6})$	8.2
PEA1M	0.1	$dC/dt = 4E-10t^3 - 4E-07t^2 + 9E-05t - 0.0015$ $R^2 = 0.9675$	$2.1 (10^{-5})$	21
PEA1M	0.15	$dC/dt = -2E-12t^4 + 2E-09t^3 - 4E-07t^2 + 3E-05t + 0.0005$ $R^2 = 0.9809$	$2.92 (10^{-5})$	29.2
PEA2M	0.15	$dC/dt = 3E-13t^4 + 9E-12t^3 + 9E-10t^2 + 8E-07t + 0.0011$ $R^2 = 0.9976$	$3.6 (10^{-5})$	36
PEM	0.1	$dC/dt = 1E-09t^3 - 5E-07t^2 + 7E-05t + 0.0001$ $R^2 = 0.9693$	$4 (10^{-5})$	40
PEA1CH	0.1	$dC/dt = 2E-09t^3 - 1E-06t^2 + 0.0001t + 3E-05$ $R^2 = 0.9711$	$4 (10^{-5})$	40
PECH	0.1	$dC/dt = 3E-10t^3 - 7E-08t^2 + 7E-06t + 0.0008$ $R^2 = 0.9073$	$4.6 (10^{-5})$	46
PECH	0.15	$dC/dt = -8E-12t^4 + 4E-09t^3 - 6E-07t^2 + 3E-05t + 0.0018$ $R^2 = 0.9858$	$7.5 (10^{-5})$	75
PEA2M	0.1	$dC/dt = 8E-10t^3 - 3E-07t^2 + 5E-05t + 2E-05$ $R^2 = 0.9542$	$8.6 (10^{-5})$	86
PEM	0.15	$dC/dt = -5E-12t^4 + 4E-09t^3 - 7E-07t^2 + 5E-05t + 0.0006$ $R^2 = 0.9924$	$1.7 (10^{-4})$	170
PEA1CH	0.05	$dC/dt = -9E-13t^4 + 2E-09t^3 - 5E-07t^2 + 4E-05t + 0.0018$ $R^2 = 0.9847$	$1.8 (10^{-4})$	180
PEA2M	0.05	$dC/dt = -1E-10t^4 + 5E-08t^3 - 4E-06t^2 + 9E-05t + 0.0003$ $R^2 = 1$	$3.9 (10^{-4})$	390
PEA2CH	0.05	$dC/dt = -7E-12t^4 + 6E-09t^3 - 1E-06t^2 + 7E-05t + 0.0012$ $R^2 = 0.9995$	$3.3 (10^{-4})$	330
PEA1M	0.05	$dC/dt = 1E-11t^4 - 3E-09t^3 + 1E-07t^2 + 2E-05t + 0.0011$ $R^2 = 0.9996$	$3.5 (10^{-4})$	350
PEM	0.05	$dC/dt = 8E-09t^3 + 8E-09t^2 + 3E-05t + 0.001$ $R^2 = 1$	$2.1 (10^{-3})$	2100

A partir de esta estimación se puede establecer un orden en la rapidez de oxidación de las formulaciones que contienen A1:

PEM (0.05) > PEA1M (0.05) > PEA1CH (0.05) > PEM (0.15) > PEA1CH (0.1) = PEM (0.1) > PEA1M (0.15) > PEA1M (0.1) > PEA1CH (0.15).

El orden antes mencionado refleja como la presencia de A1 va disminuyendo la velocidad de oxidación de las formulaciones evaluadas. Se puede apreciar claramente como las formulaciones PEM, en cualquiera de las concentraciones evaluadas, exhiben mayor velocidad que las formulaciones con el aditivo A1, lo cual indica que el afecto antagonístico entre el *Chimassorb* y el *Irganox* es revertido por la presencia de A1.

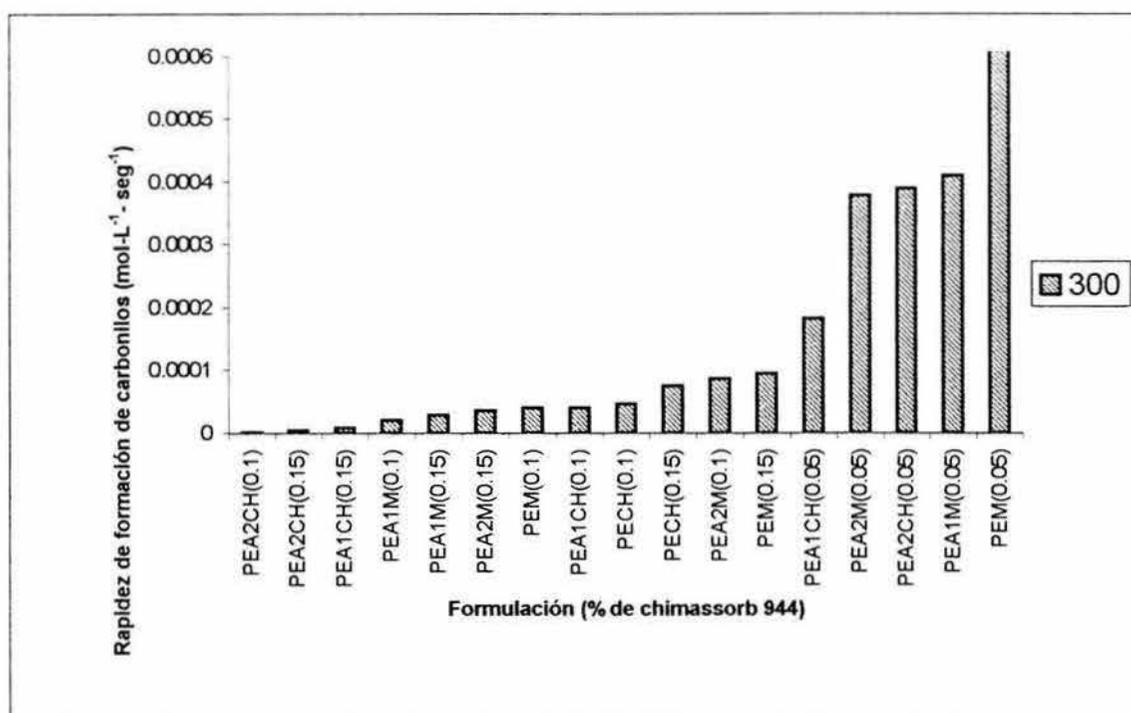


Figura 22. Rapidez de formación de carbonilos de diferentes formulaciones por UV a 300 horas, con diferentes concentraciones de *Chimassorb* 944.

En la Figura 22, se puede observar que la mayor parte de las formulaciones que contienen 0.15 ppc de *Chimassorb* exhiben menor eficiencia que las que contienen menos *Chimassorb* (0.1 ppc); como ya se comentó anteriormente, esto probablemente se deba a que, al haber altas concentraciones de grupos amino se esté favoreciendo la formación de

especies radicálicas que, aunque son estables, su abundancia es tal que promueven la oxidación del polímero.

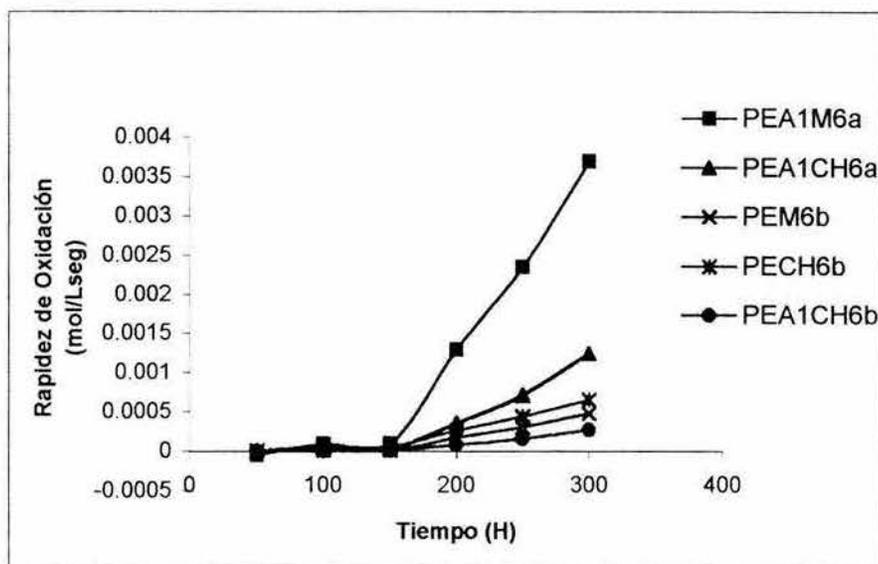
Las formulaciones que contienen A2 se pueden ordenar de la siguiente manera, de acuerdo a la rapidez de oxidación del PE:

PEM (0.05) > PEA2CH (0.05) = PEA2M (0.05) > PEA2M (0.1) > PEA2M((0.15) > PEA2CH (0.15) > PEA2CH (0.1).

Al igual que en las formulaciones que contienen A1, las formulaciones con A2 combinado con *Chimassorb 944*, exhiben una menor rapidez de oxidación que la formulaciones PEM con igual nivel de *Chimassorb*.

#### **4.4.1.1. Rapidez de oxidación en películas de PE por envejecimiento acelerado UV, utilizando una concentración total de 0.1 ppc de aditivos.**

Se realizaron experimentos en los que la concentración total de aditivos no rebasara el 0.1 ppc, para que el dato de la eficiencia resultante reflejará el efecto de la combinación de actividades de los aditivos y no el efecto acumulativo debido al aumento de concentraciones. Para determinar la eficiencia de las formulaciones se procesaron las combinaciones 6a y 6b, (Tabla I). La eficiencia relativa se calculó asignando un 100 % a la eficiencia de la formulación que contiene la mezcla de aditivos comerciales (PEM). En la Figura 23, se compara el comportamiento de las formulaciones mas eficientes de estos experimentos, en donde se aprecia que la formulación PEA1M6a es la que muestra la mayor rapidez de oxidación.



**Figura 23.** Rapidez de oxidación de las formulaciones más eficientes por luz UV en concentración total de 0.1ppc de aditivos.

La formulación PEM6a, no se ilustra en la Figura 23, debido a que queda fuera de la escala, sin embargo en la Tabla XII, se calcula el factor de comparación de la rapidez de oxidación y se observa que es la formulación que se degrada más rápidamente. Esta formulación contiene sólo 0.025 ppc de *Chimassorb 944* y si se compara con la formulación PEM6b, que contiene 0.075 ppc de *Chimassorb 944*, se confirma una vez mas que el *Chimassorb 944* es el aditivo que define el comportamiento de la eficiencia de las muestras durante el envejecimiento por radiación UV.

**Tabla XII.** Comparación de la rapidez de oxidación de películas de PE en concentración total de 0.1 ppc de aditivos, envejecidas por exposición UV a 60 °C a las 150 horas.

Formulación	An	Ir	CH	Ecuación	Rapidez de oxidación (mol/Lseg)	Factor de comparación
PEA1CH6b	0.009		0.075	$dC/dt = 2E-12t^4 + 4E-10t^3 - 1E-07t^2 + 9E-06t + 0.0024$ ; $R^2 = 0.9993$	$3.3 (10^{-5})$	1
PEM6b		0.025	0.075	$dC/dt = 1E-12t^4 + 2E-09t^3 - 3E-07t^2 + 2E-05t + 0.0032$ ; $R^2 = 0.9998$	$7.85 (10^{-5})$	2.37
PECH6b			0.075	$dC/dt = -4E-12t^4 + 6E-09t^3 - 1E-06t^2 + 7E-05t + 0.001$ ; $R^2 = 0.9772$	$1.21 (10^{-4})$	3.66
PEA1CH6a	0.028		0.025	$dC/dt = 9E-12t^4 + 2E-09t^3 - 5E-07t^2 + 3E-05t + 0.004$ ; $R^2 = 0.9971$	$1.36 (10^{-4})$	4.13
PEA1M6a	0.012	0.033	0.033	$dC/dt = 2E-08t^3 - 3E-06t^2 + 0.0001t + 0.0037$ ; $R^2 = 1$	$5.5(10^{-4})$	16.66
PEM6a		0.075	0.025	$dC/dt = 4E-06t^2 - 0.0002t + 0.004$ ; $R^2 = 1$	$1(10^{-3})$	30.3



Las curvas de rapidez de oxidación, ilustradas en las Figuras 24 y 25, fueron obtenidas empleando las ecuaciones mostradas en la Tabla XIII, y éstas a su vez fueron obtenidas por regresión de las curvas de índice de carbonilo.

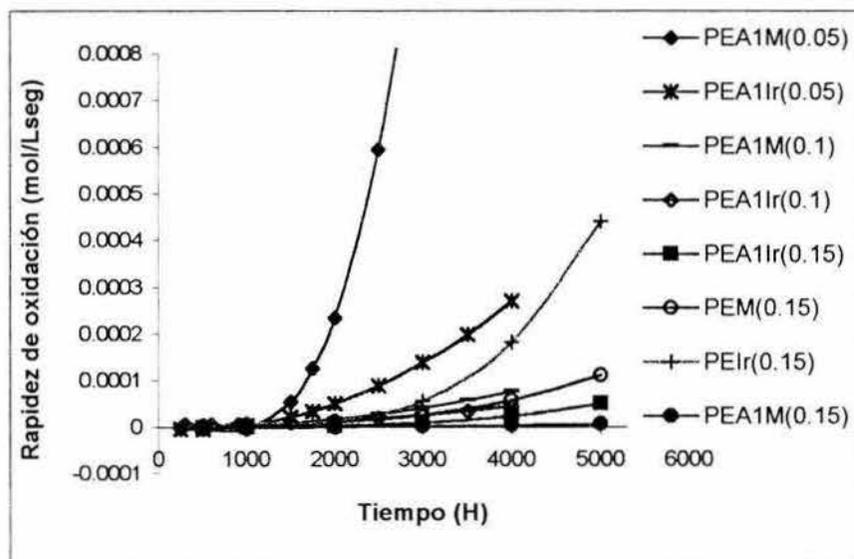


Figura 24. Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa *Irganox 1330* a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc, con el aditivo A1 a 0.05 ppc.

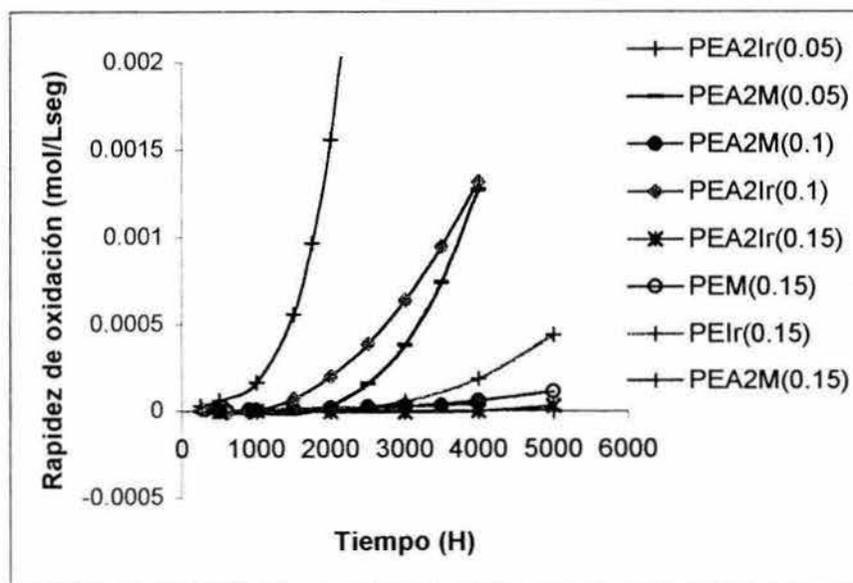


Figura 25. Rapidez de oxidación de diferentes formulaciones cuando se usa *Irganox 1330* a 0.05, 0.1 y 0.15 ppc con el aditivo A2 a 0.05 ppc.

En la Tabla XIII, se puede observar el desempeño de los aditivos A1 y A2 exhibido durante el envejecimiento por efecto del calor cuando estos fueron combinados con el *Irganox*. Cuando se usó una concentración de 0.15% de *Irganox*, los resultados obtenidos son similares en las formulaciones con A1 ó A2 y los valores de rapidez de oxidación son menores que cuando se usan estas aminas oligoméricas con el *Irganox* en concentraciones bajas (0.05 ppc) .

**Tabla XIII.** Comparación de rapidez de oxidación de las diferentes formulaciones expuestas a envejecimiento térmico acelerado a concentraciones de *Irganox 1330* de: 0.05, 0.1 y 0.15 ppc a 4000 horas de exposición a 110 °C.

Formulación	Irganox (ppc)	Ecuación	Rapidez de oxidación mol/Lseg	Factor de Comparación
PEA2Ir	0.15	$dC/dt = 4E-16t^4 - 3E-12t^3 + 6E-09t^2 - 6E-06t + 0.004$ $R^2 = 0.9357$	4 ( $10^{-7}$ )	1
PEA1M	0.15	$dC/dt = -9E-17t^4 + 1E-12t^3 - 3E-09t^2 + 1E-06t + 0.0036$ $R^2 = 0.9865$	1.9 ( $10^{-6}$ )	4.75
PEA2M	0.15	$dC/dt = -3E-17t^4 + 4E-13t^3 - 8E-10t^2 - 1E-06t + 0.0041$ $R^2 = 0.9904$	4.1 ( $10^{-6}$ )	10.3
PEA1Ir	0.15	$dC/dt = 2E-16t^4 - 1E-12t^3 + 3E-09t^2 - 4E-06t + 0.0045$ $R^2 = 0.9046$	2.3 ( $10^{-5}$ )	57.5
PEA2M	0.1	$dC/dt = 5E-09t^2 - 1E-06t + 0.0028$ $R^2 = 0.8395$	3.9 ( $10^{-5}$ )	97.5
PEA1Ir	0.1	$dC/dt = 1E-12t^3 - 1E-09t^2 + 5E-06t + 0.0019$ $R^2 = 0.9742$	4.5 ( $10^{-5}$ )	112.5
PEM	0.15	$dC/dt = 3E-16t^4 - 1E-12t^3 + 4E-09t^2 - 3E-06t + 0.0027$ $R^2 = 0.9818$	5.7 ( $10^{-5}$ )	142.5
PEA1M	0.1	$dC/dt = 2E-12t^3 - 3E-09t^2 + 5E-06t + 0.0013$ $R^2 = 0.973$	7.7 ( $10^{-5}$ )	192.5
PEIr	0.15	$dC/dt = 2E-15t^4 - 1E-11t^3 + 2E-08t^2 - 1E-05t + 0.0016$ $R^2 = 0.8968$	1.8 ( $10^{-4}$ )	450
PEA1Ir	0.05	$dC/dt = -5E-15t^4 + 2E-11t^3 - 3E-08t^2 + 6E-06t + 0.0038$ $R^2 = 0.976$	2.7 ( $10^{-4}$ )	675
PEM	0.05	$dC/dt = 1E-14t^4 - 4E-11t^3 + 5E-08t^2 - 1E-05t + 0.0045$ $R^2 = 0.9871$	1 ( $10^{-3}$ )	2500
PEA2M	0.05	$dC/dt = 1E-14t^4 - 3E-11t^3 + 2E-08t^2 - 9E-06t + 0.0044$ $R^2 = 0.991$	1.2 ( $10^{-3}$ )	3000
PEA2Ir	0.1	$dC/dt = 4E-11t^3 - 8E-08t^2 + 4E-05t - 0.0007$ $R^2 = 0.8417$	1.3 ( $10^{-3}$ )	3250
PEIr	0.1	$dC/dt = 5E-11t^3 - 8E-08t^2 + 4E-05t - 0.0016$ $R^2 = 0.8714$	1.8 ( $10^{-3}$ )	4500
PEM	0.1	$dC/dt = 8E-11t^3 - 8E-08t^2 + 3E-05t + 0.0007$ $R^2 = 0.9422$	3.2 ( $10^{-3}$ )	8000
PEA1M	0.05	$dC/dt = 2E-14t^4 - 4E-11t^3 + 2E-08t^2 - 5E-06t + 0.0045$ $R^2 = 0.9634$	3.3 ( $10^{-3}$ )	8250
PEA2Ir	0.05	$dC/dt = 1E-13t^4 - 2E-10t^3 + 2E-07t^2 - 4E-05t + 0.0046$ $R^2 = 0.9524$	1.7 ( $10^{-2}$ )	42500
PEIr	0.05	$dC/dt = 4E-13t^4 - 6E-10t^3 + 3E-07t^2 - 5E-05t + 0.0045$ $R^2 = 0.9845$	7.5 ( $10^{-2}$ )	187500

Al igual que en el envejecimiento por luz UV, también durante el envejecimiento térmico se hizo una comparación de la rapidez de oxidación de las diferentes formulaciones, en este caso a las 4000 horas de exposición.

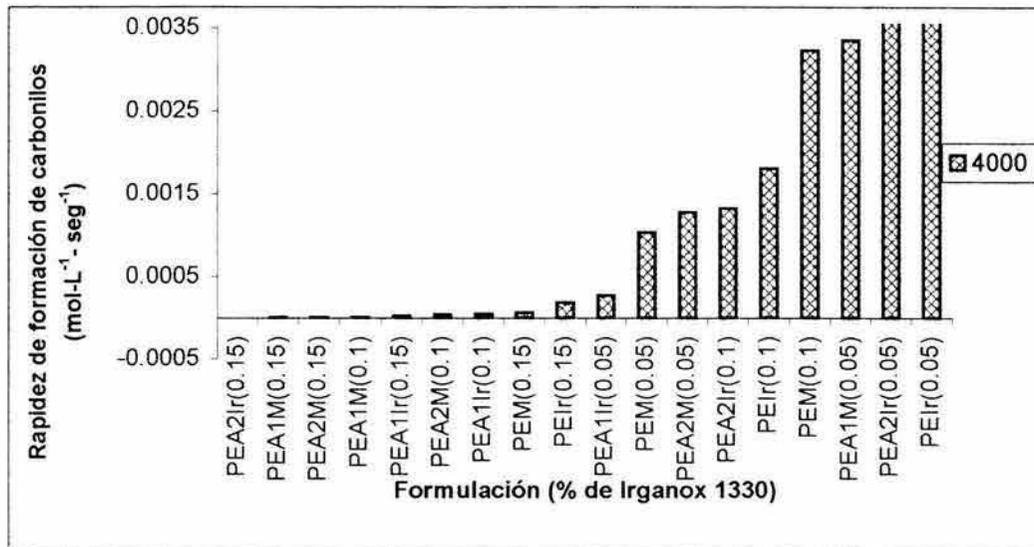


Figura 26. Rapidez de formación de carbonilos de diferentes formulaciones por envejecimiento térmico a 4000 horas, con diferentes concentraciones de *Irganox 1330*.

Las formulaciones que mostraron menor rapidez de oxidación son las que contienen *Irganox* en concentraciones de 0.15 ppc cuando se combinó con los aditivos A1 ó A2. De esta forma se confirmó que los aditivos sintetizados contribuyen a que la degradación en estas formulaciones sea más lenta que cuando éstos no están presentes.

Las formulaciones que contienen A1 se pueden ordenar de la siguiente manera, de acuerdo a la rapidez de oxidación del PE :

PEA1M (0.05) > PEA1Ir (0.05) > PEA1Ir (0.1) > PEA1Ir (0.15) > PEA1M (0.1) > PEA1M (0.15).

El orden en la de la rapidez de oxidación del PE, con formulaciones que contienen A2, es el siguiente:

PEA2Ir (0.05) > PEA2Ir (0.1) > PEA2M (0.05) > PEA2M (0.1) > PEA2M (0.15) > PEA2Ir (0.15) > PEA2Ir (0.15).

#### 4.4.2.1. Rapidez de oxidación en películas de PE por envejecimiento térmico acelerado, utilizando una concentración total de 0.1 ppc de aditivos.

Al igual que en el envejecimiento por luz UV, por envejecimiento térmico se evaluó también el comportamiento de la eficiencia de las formulaciones con una concentración total de los aditivos de 0.1 ppc, con la intención de diferenciar los cambios en eficiencia de las formulaciones por efecto de la acción de los estabilizadores y los cambios por efecto de aumento en concentración de los aditivos.

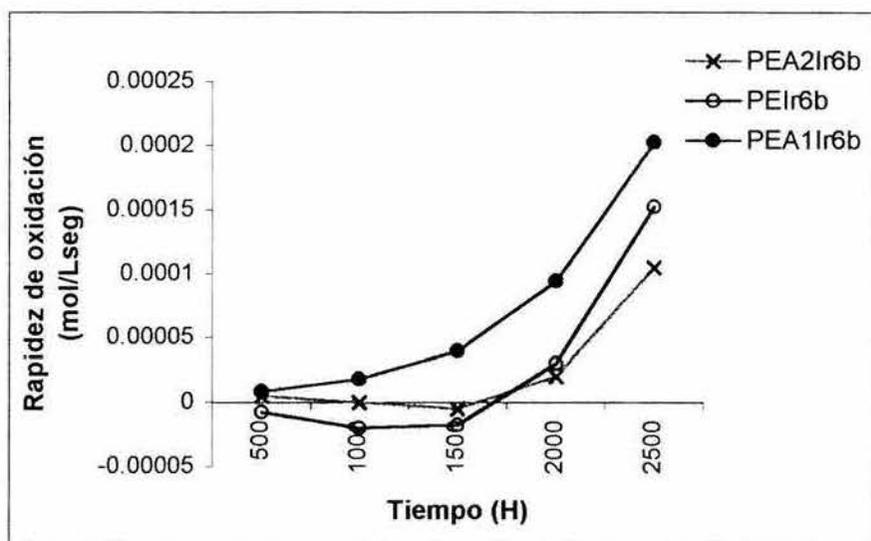


Figura 27. Rapidez de oxidación de las formulaciones más eficientes por envejecimiento térmico en la evaluación 6.

Las curvas de la rapidez de oxidación predicen valores negativos durante el período de inducción, lo cual es debido a que las ecuaciones que predicen la rapidez de oxidación (Tabla XIV) se obtuvieron por regresión. En este caso el valor negativo indica que no hay cambio de la rapidez de oxidación.

Tabla XIV . Comparación de la rapidez de oxidación de la evaluación de películas de PE en concentración total de 0.1 ppc de aditivos, envejecidas por exposición térmica a 110°C a las 1500 horas.

Formulación	An	Ir	CH	Ecuación	Rapidez de oxidación (mol/Lseg)	Factor de comparación
PEA2Ir6b	0.009	0.075		$dC/dt = 1E-14t^4 - 4E-11t^3 + 5E-08t^2 - 2E-05t + 0.0048$ ; $R^2 = 0.9686$	$-5 (10^{-6})$	1
PEIr6b		0.075		$dC/dt = 1E-14t^4 - 3E-11t^3 + 2E-08t^2 - 1E-05t + 0.0036$ ; $R^2 = 0.8843$	$-1.7 (10^{-5})$	3.4
PEM6b		0.025	0.075	$dC/dt = -3E-14t^4 + 9E-11t^3 - 6E-08t^2 + 7E-06t + 0.0041$ ; $R^2 = 0.996$	$2.9 (10^{-5})$	5.8
PEM6a		0.075	0.025	$dC/dt = 7E-15t^4 - 3E-11t^3 + 3E-08t^2 - 2E-05t + 0.0052$ ; $R^2 = 0.9195$	$3.8 (10^{-5})$	7.6
PEA1Ir6b	0.009	0.075		$dC/dt = 7E-15t^4 - 2E-11t^3 + 3E-08t^2 - 1E-05t + 0.0037$ ; $R^2 = 0.957$	$3.9 (10^{-5})$	7.8
PEA2M6b	0.012	0.033	0.033	$dC/dt = 2E-13t^4 - 3E-10t^3 + 2E-07t^2 - 3E-05t + 0.0042$ ; $R^2 = 0.978$	$1.2 (10^{-3})$	240
PEA1M6b	0.012	0.033	0.033	$dC/dt = 2E-13t^4 - 2E-10t^3 + 1E-07t^2 - 2E-05t + 0.0041$ ; $R^2 = 0.9867$	$1.6 (10^{-3})$	320
PEA2Ir6a	0.028	0.025		$dC/dt = 3E-13t^4 - 3E-10t^3 + 9E-08t^2 - 1E-05t + 0.0039$ ; $R^2 = 0.9997$	$2.2 (10^{-3})$	440

Como se puede observar en la Tabla XIV, las formulaciones que contienen concentraciones de aditivo *Irganox* de 0.075 ppc, son las que mostraron mejor actividad, después de 1500 horas de exposición al calor a 110 °C. Cuando se combina con bajas concentraciones del aditivo A2 (0.009 ppc) se mejora ligeramente la rapidez de oxidación y cuando se combina con la misma concentración (0.009 ppc) del aditivo A1, la eficiencia es ligeramente menor que cuando se tiene el *Irganox* solo, pero la rapidez de oxidación mostrada, es comparable con la de la mezcla de *Irganox* y *Chimassorb*, aún cuando se utiliza este último en una concentración de 0.025 ppc. De lo anterior es evidencia de que la presencia de los aditivos A1 y A2, están complementando la acción del *Irganox* durante el envejecimiento térmico.

#### **4.5. Correlación de pruebas de elongación e índice de carbonilo (IC), en películas de PE obtenidas por moldeo por soplado, durante el envejecimiento UV y térmico.**

Para comprobar la eficiencia de las formulaciones en el control de la degradación del PE, y determinar su efecto en la retención de propiedades mecánicas, se llevaron a cabo pruebas de tensión - elongación, en donde las formulaciones fueron procesadas por extrusión soplado. Los resultados son comparados con los obtenidos por índice de carbonilo cuando son las películas expuestas al envejecimiento UV y térmico, respectivamente.

##### **4.5.1. Comparación de los tiempos de degradación mediante índice de carbonilo y pérdida de elongación, de películas de PE expuestas a radiación UV.**

La Tabla XV muestra los tiempos de inducción de la oxidación y los tiempos de degradación obtenidos por FTIR, cuando las películas alcanzaron un IC de 0.06, y la comparación de éstos con el tiempo requerido por las películas para llegar a una pérdida de su capacidad de elongación del 50 y 80 %.

Tabla XV. Tiempos de oxidación por índice de carbonilo y elongación, durante la exposición a luz UV a 60 °C, en películas de PE (0.0325 ppc de aditivos comerciales).

Formulaciones	50% pérdida de elongación		80% pérdida de elongación		Ti	Tox (IC=0.06)	% E <sub>0.06</sub>
	T	%E <sub>50</sub>	T	%E <sub>80</sub>			
PEA2CH	98	144	122	124.5	209*	370	321.7
PEA2	84	123	95	97	200	244	212.2
PEA2M	107	157	126	128.6	62	200	173.9
PEA1CH	83	122	120	122	62	190	165.2
PEA1M	105	154	137	139.8	97	164	142.6
PEA1	22	32	92	93.8	62	120	104.3
PEA2Ir	60	88	70	71	62	120	104.3
PECH	70	103	115	117	97	115	100
PEM	68	100	98	100	39	115	100
PEA1Ir	49	72	67	68	62	97	84.3
PEIr	43	63	90	92	39	62	53.9
PE	36	53	64	65	0	39	33.9

T= tiempo en horas; ti= Tiempo de Inducción; tox= Tiempo de oxidación cuando IC =0.06; IC=Índice de Carbonilo; %E= porcentaje de eficiencia relativa con respecto a la formulación PEM.

\* no se puede determinar con exactitud debido a que la curva de oxidación no muestra una pendiente significativa.

En la Tabla XV, aparecen las formulaciones en orden descendente, de acuerdo a la estabilidad mostrada, tomando como parámetro de eficiencia el tiempo requerido para alcanzar un índice de carbonilo de 0.06, asignando el 100 % de eficiencia a la formulación PEM. Los aditivos A1 y A2 mezclados tanto con la combinación de aditivos comerciales (PEA1M y PEA2M) como con el *Chimassorb* 944 (PEA2CH y PEA1CH) muestran las mejores eficiencias en el control de la oxidación reflejada en el índice de carbonilo.

El orden de eficiencia en la prueba de elongación, obtenido al comparar los tiempos requeridos para que cada muestra pierda el 80% de su capacidad de elongación, difiere un poco del obtenido mediante el índice de carbonilo. Las muestras menos estables son predichas por ambos métodos, sin embargo, en lo que se refiere a las muestras más estables hay diferencias en las magnitudes de la eficiencia.

Las pruebas de tensión – elongación indican que las muestras PEA1M y PEA2M son las más estables y rebasan en un 37 y 26 %, respectivamente, la eficiencia de la formulación PEM, mientras que el índice de carbonilo indica que las muestras PA2CH y PEA2 son las más estables y rebasan la eficiencia de la formulación PEM en un 221 y 112 % respectivamente. Las diferencias se deben a que en el método del índice de carbonilo la muestra se lleva hasta un punto de degradación, u oxidación, más alto que el que tiene la muestra cuando ha perdido el 80% de su capacidad de elongación. La magnitud del exceso de porcentaje de eficiencia, en el caso de la prueba del índice de carbonilo, indica que la formación de especies oxidadas continúa siendo retardada por la presencia de los aditivos A1 y A2, en todas las formulaciones que contienen *Chimassorb 944*, aun después de perder un 80% de su capacidad de elongación.

#### **4.5.2. Comparación de los tiempos de degradación mediante índice de carbonilo y pérdida de elongación, en películas de PE expuestas a envejecimiento térmico.**

En la Tabla XVI, se muestra una comparación de los resultados obtenidos por FTIR cuando las películas alcanzaron un IC de 0.06, comparando los tiempos de oxidación, determinados a un IC = 0.06, con los tiempos requeridos para alcanzar un 80% de pérdida en la capacidad de elongación. Las muestras más eficientes son las que contienen A1 ó A2 combinados con *Irganox*. Lo cual es un indicio de la complementariedad de funciones entre ambos aditivos. Comparando la eficiencia de estas formulaciones con la de PEM, se deduce que la acción antioxidante de los aditivos A1 y A2, complementada con el *Irganox*, tiene un mejor desempeño que la del *Chimassorb* complementada con el *Irganox*.

Esto se refleja también en el lapso que transcurre para pasar de un 50 a un 80 % de pérdida de la elongación, lo cual es un indicio de la capacidad de los aditivos para controlar la oxidación a niveles altos de degradación. Hay formulaciones que tardan más que otras en alcanzar el nivel del 50% de pérdida de elongación, y a partir de ese punto la oxidación es más rápida, como las formulaciones PEA1Ir y PEA2M, que tardan 190 horas, en promedio, para pasar del 50 al 80 % de pérdida de elongación. Existen otras que alcanzan el

50% de elongación mas rápido, pero tardan mas en llegar a un 80 % de perdida de elongación, como PEA2Ir que tarda 740 horas.

**Tabla XVI.** Tiempos de oxidación por índice de carbonilo y elongación, durante el envejecimiento a 100 °C, en películas de PE (0.0325 ppc de aditivos comerciales).

Formulaciones	50% perdida de elongación		80% perdida de elongación		Ti	Tox (IC=0.06)	% E <sub>0.06</sub>
	T	%E <sub>50</sub>	T	%E <sub>80</sub>			
PEA1Ir	1017	307.2	1201	295	514	1252	243.57
PEA2Ir	429	129.6	1173	288	514	1252	243.5
PEA2M	1000	302	1195	293.6	418	1084	210.89
PEA2CH	250	75.52	671	164.8	222	796	154.86
PEIr	439	132.62	912	224	300	796	154.8
PEA1M	615	185.8	1014	249	157	796	154.8
PEA2	391	118.12	574	141	157	796	154.8
PEA1CH	287	86.7	402	98.77	157	629	122.37
PEM	331	100	407	100	43	514	100
PECH	225	132.62	309	76	157	418	81.3
PEA1	213	64.35	316	77.6	43	222	43.19
PE	262	79.15	375	92	43	222	43

T = tiempo en horas; ti = Tiempo de Inducción; tox = Tiempo de oxidación cuando IC = 0.06; IC = Índice de Carbonilo; %E= porcentaje de eficiencia relativa con respecto a la formulación PEM

Al comparar los porcentajes de eficiencia relativa mediante el índice de carbonilo se observa que la combinación de los aditivos sintetizados (A1 y A2) con *Irganox* producen una marcada mejora en la estabilidad del PE, que puede considerarse sinérgico en algunos casos, ya que se supera al efecto acumulativo, que se obtendría al sumar la eficiencia de los componentes individuales de la formulación en cuestión, p.e., PEA1 + PEIr = 43.19 + 154 = 197, mientras que la eficiencia observada es de 243 %. Sin embargo en el caso de la formulación PEA2Ir, la eficiencia acumulada de los componentes individuales sería de 308% (154 + 154), mientras que la eficiencia observada fue de 243 %. En este caso la formulación PEA2 mostró un valor por arriba de lo observado en otras evaluaciones, porque normalmente los aditivos A1 y A2, cuando fueron evaluados en forma individual, no mostraron una actividad significativa como estabilizadores. Por el momento, la

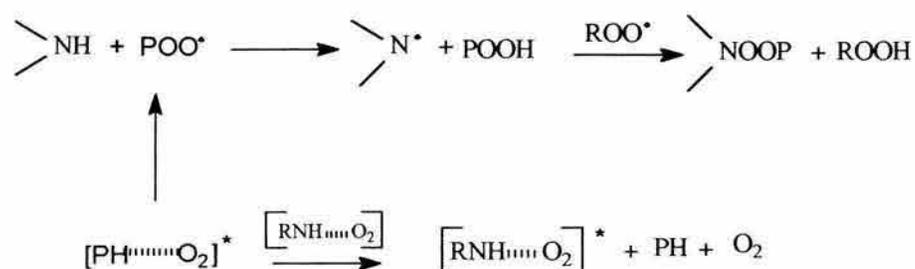
explicación probable es la presencia de residuos de los otros estabilizadores en las cámaras de mezclado del equipo donde se elaboró la película.

#### 4.6. Mecanismos de acción de los aditivos A1 y A2.

##### 4.6.1. Formación de productos de oxidación durante la radiación UV.

Los resultados de las evaluaciones antes descritas, indican que la presencia de los aditivos A1 y A2, cuando se combinan con el *Chimassorb*, retrasa la formación de especies radicáticas que se producen por la acción de la luz UV. Para explicar la actividad de algunas aminas, el mecanismo propuesto por Gijsman<sup>89</sup> establece, como punto central, la desactivación de complejos polímero-oxígeno excitados. En su estudio evalúa aminas que individualmente no muestran ningún efecto importante en la estabilización del PE; sin embargo, cuando las aminas son combinadas con HALS, la actividad mostrada por las mezclas HALS-amina es mejor que la observada en formulaciones que sólo tienen HALS.

Para explicar este sinergismo entre el HALS y una amina, Gijsman supone que el HALS actúa neutralizando radicales peroxilo mientras que la amina adicional desactiva los complejos polímero-oxígeno excitado para producir complejos amina-oxígeno excitado.



Esquema 39. Sinergismo entre HALS y una amina oligomérica, durante la radiación UV<sup>89</sup>.

Cuando el HALS no está presente, la concentración de radicales peroxilo se hace demasiado grande y se promueve la formación de radicales propagantes de la reacción de

oxidación, haciendo que el efecto de desactivación de los complejos excitados de polímero-oxígeno se vuelva insignificante en el proceso de estabilización del polímero.

El complemento de actividad entre el *Chimassorb* 944 (HALS) y la amina permiten que el PE formulado con esta combinación, muestre tiempos mayores para alcanzar un IC = 0.06.

Un reflejo de la manera en que actúan A1 y A2 es la formación de funcionalidades químicas, como consecuencia de la oxidación del polímero. Al comparar los cambios en la concentración de grupos vinilo, carbonilo e hidroperóxido, que se han formado en el intervalo comprendido entre la finalización del período de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo que se requiere para alcanzar el IC = 0.06 (tox), se observó que las formulaciones con la más baja estabilización muestran concentraciones de dobles enlaces más altas que las observadas para la formación de grupos carbonilo (Figura 28); esto indica que existen más rutas para la formación de dobles enlaces que para la formación de carbonilos, o que estos últimos son transformados, en otros grupos químicos, más rápidamente que las dobles ligaduras.

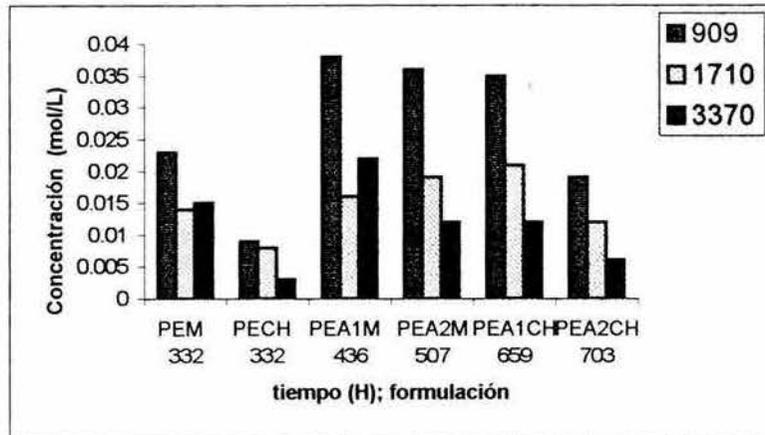
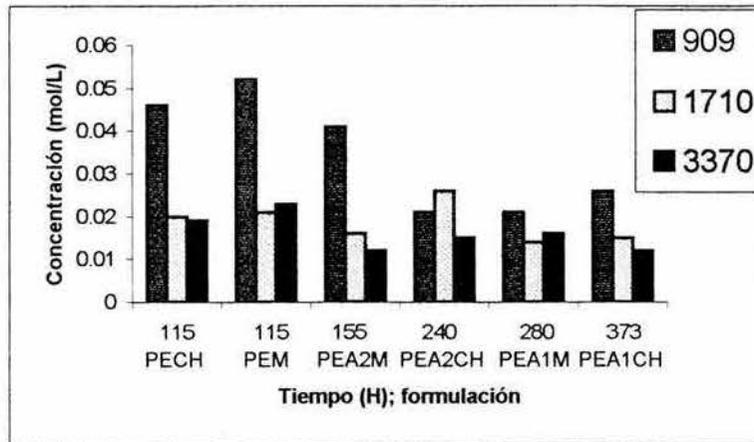
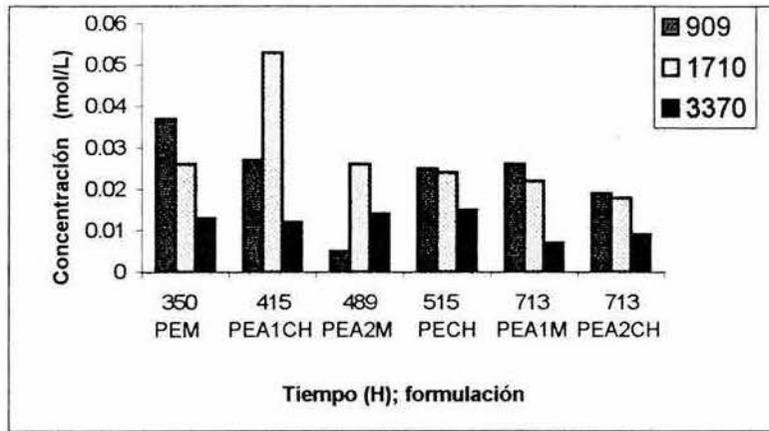
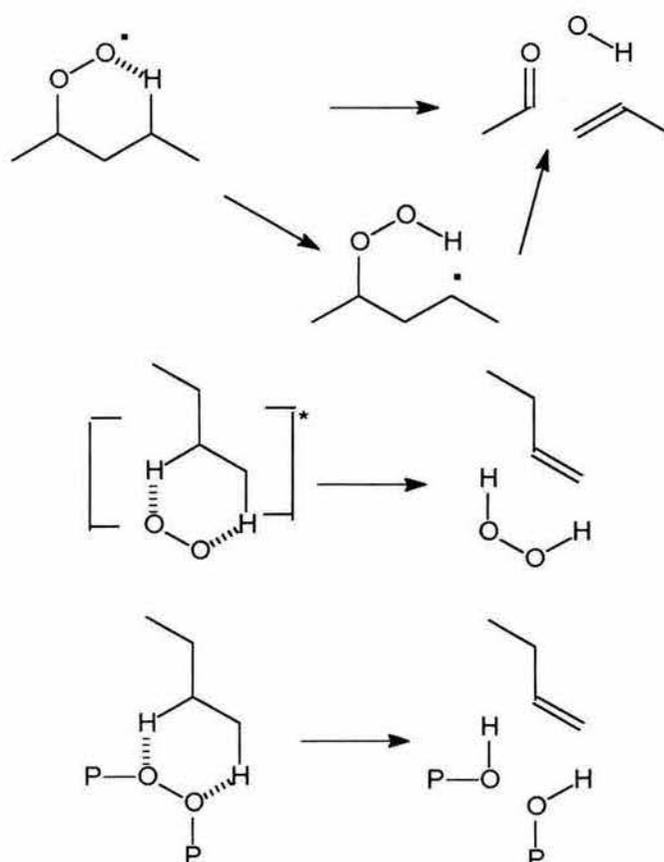


Figura 28. Formación de grupos funcionales durante el envejecimiento UV de películas de PE, entre el intervalo del tiempo de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo de degradación ( $t_{ox}$ ;  $IC=0.06$ ). **Arriba:** Chimassorb = 0.05 ppc, **en medio:** Chimassorb = 0.1 ppc; **abajo:** Chimassorb = 0.15 ppc. 909, 1710 y 3370 indican la longitud de onda donde se observan los grupos funcionales: vinilo, carbonilo e hidroperóxido, respectivamente.

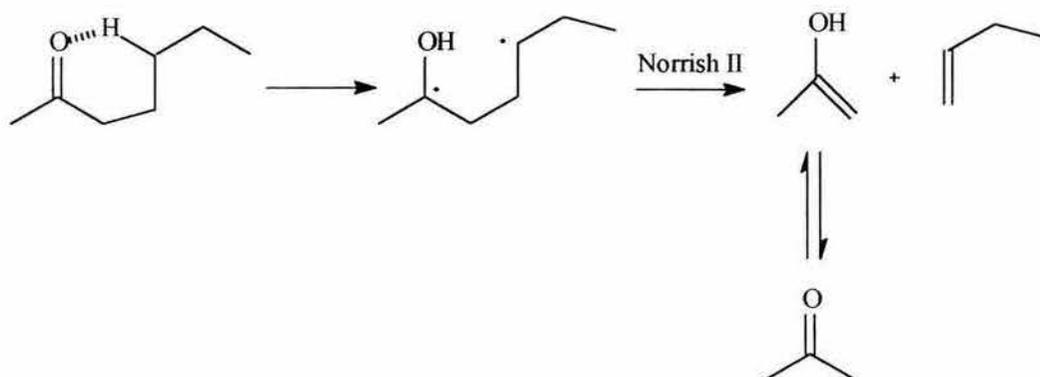
Cuando el *Chimassorb* está entre 0.05 y 0.1 ppc, la concentración de grupos carbonilo y vinilo tiende a ser prácticamente la misma en las formulaciones con mejor estabilidad: PEA1M, PEA1CH, PEA2CH, lo cual significa que el proceso Norrish, tipo II, es el proceso más relevante, ya que mediante este mecanismo ambos grupos se forman simultáneamente.

En las formulaciones con menor tiempo de estabilización, en donde aumenta la concentración de dobles ligaduras más que la de los grupos carbonilo, existen más rutas de formación de dobles ligaduras que de grupos carbonilo, o bien, los grupos carbonilo se están transformando a otros de una manera más rápida que la transformación de las dobles ligaduras. Los rompimientos  $\alpha$  son una de estas transformaciones también como la deshidrogenación vía complejos polímero-oxígeno e interacciones peróxidos polímero<sup>58</sup>. Entre las rutas que pudieran estar operando, y que se siguen a nivel de propuesta, son las ilustradas en los Esquemas 39 y 40, además de la ruta vía la reacción Norrish II.



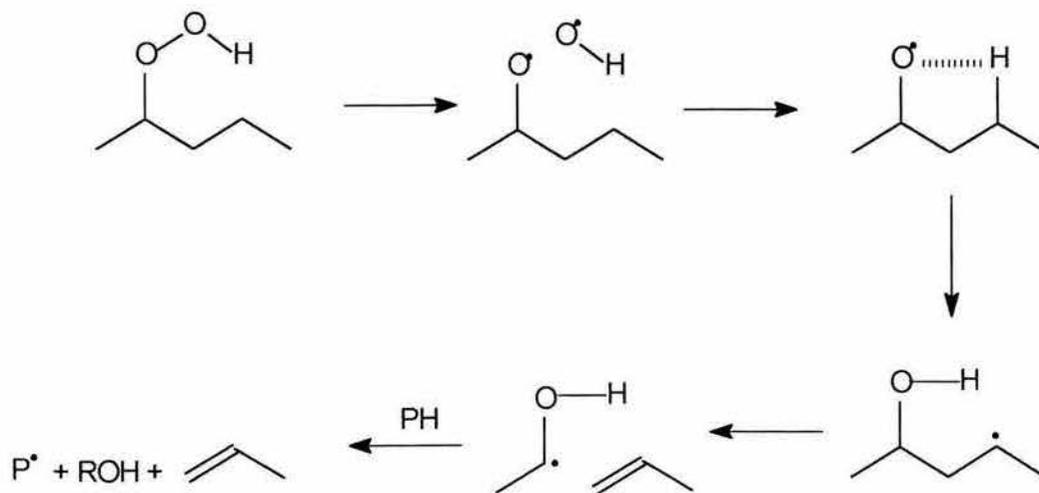
**Esquema 40.** Fases para formación de dobles enlaces durante el envejecimiento por UV, como rutas propuestas para el presente estudio<sup>56,41,50</sup>.

Reacción que se produce por vía Norrish II:



Esquema 41. Ruta vía reacción Norrish II.

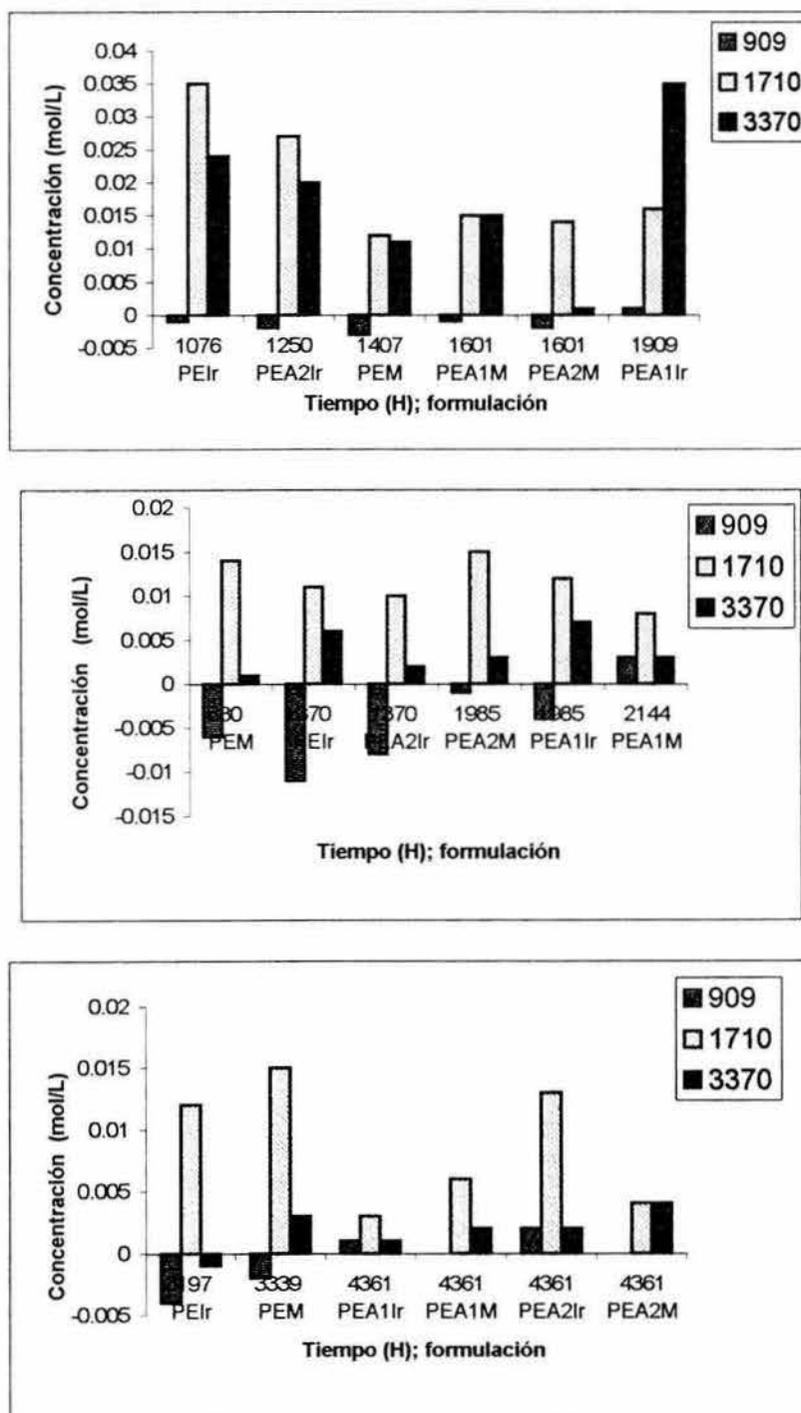
Al parecer los rompimientos de los enlaces  $\alpha$ , de algún grupo producido por oxidación, son los más probables en procesos fotoquímicos.



Esquema 42. Rompimientos de los enlaces  $\alpha$ , por grupos producidos por oxidación, durante la radiación UV.

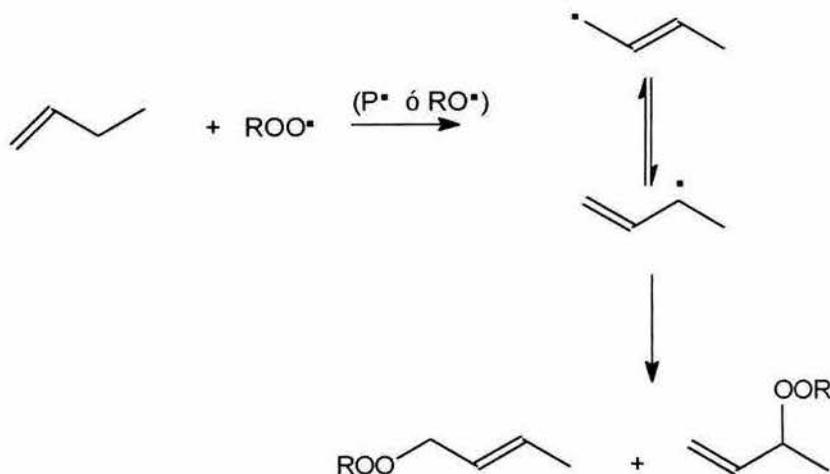
#### 4.6.2. Formación de productos de oxidación durante el envejecimiento térmico.

En el caso de la degradación térmica la característica principal que se presenta en la etapa comprendida entre la finalización del período de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo que se requiere para alcanzar el  $IC = 0.06$  (tox), es que el patrón de la formación de productos de oxidación es diferente al observado durante el envejecimiento UV. La concentración de grupos vinilo ( $909\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye conforme aumentan los grupos carbonilo y peróxido. Los tiempos de estabilización son mucho mayores que los observados por irradiación UV, lo cual indica que las aminas oligoméricas en conjunto con el *Irganox* están inhibiendo la formación de especies oxidadas durante más tiempo que lo que el *Chimassorb* puede hacerlo.



**Figura 29.** Formación de grupos funcionales durante el envejecimiento térmico de películas de PE, entre el intervalo del tiempo de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo de degradación ( $IC = 0.06$ ) ( $t_{ox}$ ). **Arriba:** Irganox = 0.05 ppc; **en medio:** Irganox = 0.1 ppc; **abajo:** Irganox = 0.15 ppc. 909, 1710 y 3370 indican la longitud de onda donde se observan los grupos funcionales: vinilo, carbonilo e hidroperóxido respectivamente.

Los valores negativos de la concentración de dobles ligaduras indica que se consumieron las ya existentes en ese momento. Lo anterior indica que la reacción de los radicales del medio (alquilo, alcoxilo, peroxilo) con estas dobles ligaduras son los procesos predominantes<sup>111, 112</sup>.



**Esquema 43.** Reacción de radicales del medio (alquilo, alcoxilo, peroxilo) reaccionando con dobles ligaduras, durante el envejecimiento térmico<sup>111, 112</sup>.

En las formulaciones que contienen las aminas sintetizadas (A1 y A2) se observa que el grado de disminución de las dobles ligaduras es menor, lo que indica que existe una menor disponibilidad de especies oxidadas para reaccionar con las dobles ligaduras. En el caso de muestras sometidas a termo-degradación, se ha propuesto que las especies promotoras de la degradación, o formación de mas especies oxidadas, son especies excitadas en su forma ceto que se forman por efecto del calor<sup>113, 114</sup>. En el caso de las formulaciones con los aditivos A1 y A2, la menor cantidad de especies oxidadas podría ser una consecuencia de la desactivación de dichas especies excitadas.

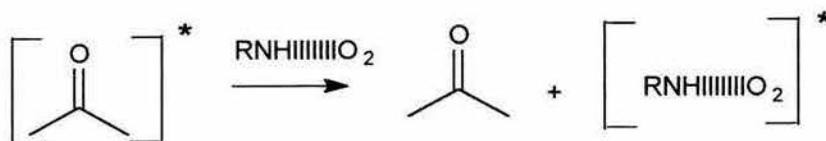
El complejo amina-oxígeno excitado disiparía la energía por emisión sin producir nuevos radicales que propaguen la degradación.

Los tiempos de estabilización térmica son mucho mayores que los observados en envejecimiento por luz UV, lo cual sugiere que las aminas oligoméricas están inhibiendo la formación de especies oxidantes.

Al igual que las pruebas de envejecimiento por luz UV, en envejecimiento térmico las muestras que sólo contienen las aminas sintetizadas, A1 y A2, no presentan un efecto importante en la estabilización térmica del PE, pero sí aumentan la actividad del antioxidante *Irganox 1330*.

Para explicar la acción de A1 y A2 en presencia de un estabilizador térmico, se propone que estos aditivos:

a). Desactivan a los grupos cetona del polietileno formados por calor. El complejo amina-oxígeno (CTC), disipa la energía absorbida de los grupos cetos excitados, sin producir nuevos radicales.



**Esquema 44.** Interacción de especies oxidadas, excitadas por efecto del calor, con el complejo amina – oxígeno.

- b). Evitan la formación de radicales peroxilo al desactivar complejos polímero-oxígeno excitados.



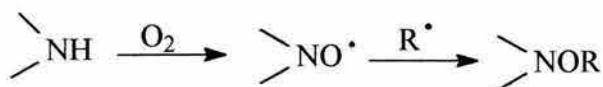
**Esquema 45.** Desactivación de complejos polímero-oxígeno excitados por complejos amina-oxígeno, por la acción del calor.

- c). Que reaccione la amina preferentemente con el  $\text{O}_2$  evitando la reacción de éste con el polímero para formar radicales peroxilo, que propagarían la oxidación.



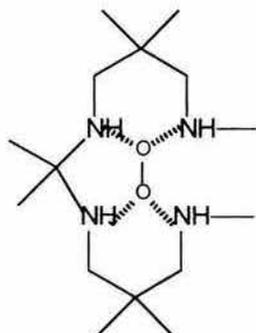
**Esquema 46.** Reacción de la amina preferentemente con el  $\text{O}_2$ , durante el envejecimiento térmico.

- d). Que reaccione la amina con los radicales peroxilo y produzca especies estables a la degradación térmica.
- e). Que reaccionen derivados nitroxilo de los aditivos A1 y A2 con algunos sitios de iniciación, produciendo especies con una estabilidad tal que interrumpa la continuidad del proceso de oxidación.



**Esquema 47.** Reacción de radicales nitroxilo de los aditivos A1 y A2 con algunos sitios de iniciación.

- f). Que el oxígeno este parcialmente inmovilizado entre los átomos de nitrógeno de los aditivos, disminuyendo su interacción con los sitios reactivos del polímero.



**Figura 30.** Oxígeno parcialmente inmovilizado entre los átomos de nitrógeno de los aditivos.

La opción e) está acorde con la disminución de dobles ligaduras observada en la gráficas anteriores, sin embargo, es probable que el efecto observado sea una combinación de estos mecanismos.

## CONCLUSIONES

### Considerando que:

a).- Se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos aditivos oligoméricos tipo amina impedida correspondientes a: Poli(N-isopropil-1,1-dimetil etilendiamina) (aditivo A1) y la poli(N-isopropil-2,2-dimetil propilendiamina) (aditivo A2).

b).- Durante el envejecimiento por irradiación UV se observó que, independientemente de la concentración de los aditivos comerciales, cuando los aditivos sintetizados A1 y A2 son combinados con *chimassorb*, presentan siempre una mayor eficiencia que el resto de las formulaciones evaluadas, presentándose un efecto sinérgico, ya que los aditivos A1 y A2, al ser evaluados en forma individual en PE, no presentan un efecto estabilizador significativo.

c).- Cuando las formulaciones fueron envejecidas por tratamiento térmico, a diferencia de la exposición a la luz UV, en este tipo de envejecimiento, el sinérgico se observa en la combinación de los aditivos A1 y A2 con el *Irganox*, ya que al comparar su actividad con la deducida con la suma simulada es inferior a los resultados reales de la mezcla de aditivos comerciales con A1 ó A2.

d).- Al comparar la actividad de la mezcla de *Irganox 1330* y *Chimassorb 944*, con la actividad de obtenida por la suma de las actividades individuales de cada uno de estos aditivos, ésta última resultó mayor que la observada en la mezcla real, lo cual es evidencia del antagonismo que estos dos aditivos presentan.

### En base a lo anterior se puede concluir que:

- Existe un efecto sinérgico de los aditivos sintetizados A1 y A2 con el *chimassorb* cuando son combinados en películas de PE y sometidos a envejecimiento por irradiación con luz UV.

- Aunque los aditivos A1 y A2, tienen en su estructura un efecto estérico parcial sobre el nitrógeno, similar al de los HALS comerciales, y tienen un peso molecular superior al de algunos aditivos comerciales, no se obtiene un efecto estabilizante cuando se usan individualmente, lo cual indica que la estructura cíclica de los HALS, juega un papel importante en la estabilidad del correspondiente nitroxi-derivado, requerida para interrumpir el proceso de oxidación de las poliolefinas.

- Cuando el envejecimiento se lleva a cabo con luz UV (313 nm), la reacción Norrish II, es la que predomina en la degradación del PE, ya que existe una correlación entre la cantidad de grupos vinilo y carbonilo que implica que se formaron simultáneamente mediante esta reacción.

- Existe un efecto sinérgico de los aditivos sintetizados A1 y A2 con el *Irganox 1330*, cuando son combinados en películas de PE y sometidos a envejecimiento por tratamiento térmico.

- Durante la oxidación térmica, la concentración de grupos vinilo disminuye conforme aumentan los grupos carbonilo y peróxido; lo que indica que la principal transformación que se presenta, se origina por reacción de los radicales peroxilo sobre las dobles ligaduras.

Tanto en pruebas de envejecimiento por UV como envejecimiento térmico acelerado, las formulaciones que contienen los aditivos A1 y A2 no muestran un efecto importante en la estabilización térmica del PE, pero sí aumentan la actividad de los aditivos comerciales cuando son combinados con ellos, lo cual se ajusta al modelo propuesto por Gijsman para explicar el efecto que algunas aminas ejercen en la estabilización de poliolefinas, en el que un complejo amina-oxígeno desactiva los complejos activados polímero-oxígeno a partir de los cuales se inicia la formación de macro radicales que propagan la oxidación del polímero.

**Estudios potenciales:**

El efecto sinérgico observado en este trabajo, da la pauta para que se hagan estudios en los que se combinen los aditivos A1 y A2 con otros HALS y estabilizadores térmicos, con el objetivo de poder detectar los casos en los que el sinérgico permita disminuir la concentración de los aditivos comerciales, con la finalidad de diseñar formulaciones más económicas , o bien, si no se disminuye la concentración de los aditivos comerciales se pueden diseñar formulaciones que incrementen la vida útil de piezas de PE, principalmente en artículos con uso en exteriores.

Para confirmar la desactivación de especies oxidadas activadas, por interacción con los complejos amina-oxígeno, son necesarios estudios de luminiscencia para determinar la intensidad de la luminiscencia en ausencia de los aditivos y su variación en función de la concentración de dichos aditivos.

## REFERENCIAS

1. Turcotte, Michael G.; **Eur. Pat. Appl. EP 290, 960** (1988).
2. Bowman, Robert G.; Mohzahn, David C.; **PCT Int. Appl. WO 90, 03,963** (1990).
3. Bowman, Robert G.; Molzahn, David C.; **Eur. Pat. Appl. EP 375,355** (1990).
4. Grice, Neal J.; **Eur. Pat. Appl. EP 345,995** (1989).
5. Bowman, Robert G. y Tegen, Marvin H.; **U.S. US 4,922,024** (1990).
6. Frey, John H.; **U.S. US 5,243,078** (1993).
7. Bowman, Robert G. y Molzahn, David C.; **U.S. US 5,118,851** (1989).
8. Hara, Yasushi; **Jpn. Kokai Tokkio Koho JP 01,132,550** (1989).
9. Domaux, Arthur R. Jr.; **Eur. Pat. Appl. EP 200,250** (1986).
10. Domaux, Arthur R. Jr. y Charleston, W. Va.; **U.S. US 4,827,037** (1989).
11. King, Stephen W. y Burgess, Lloyd M.; **Eur. Pat. Appl. EP 449,384** (1991).
12. Domaux, Arthur R. Jr. y Schereck, David J.; **Eur. Pat. Appl. EP 200,251** (1986).
13. Turcotte, Michael G. y Cooper, Cawas A.; **Eur. Pat. Appl. EP 230,908** (1987).
14. Dow Chemical Co. **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62, 86,020** (1987).
15. Schroeder, Albert H. y Ching, Ta Yen; **PCT Int. Appl. WO 88, 05,039** (1988).

16. Shirai, Hiroyoshi y Kato, Kusumasa; **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,161,770** (1987).
17. Bowman, Robert G. y Molzahn, David C.; **U.S. US 5,073,635** (1991).
18. Suzuki, Motoyuki y Nakagawa, Kenso; **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,249,748** (1989).
19. Kimura, Kasumasa y Kai, Takashi; **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07,173,285** (1995).
20. Youssef, Abdelaal M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1009 (1997).
21. Allen, N.S.; *Trends in Polymer Science*, **11**, 366 (1994).
22. Schnabel, W.; *“Polymer Degradation; Principles and Practical Applications”*, Hanser, München (1981).
23. Allen, N. S.; *“Degradation and Stabilization of Poliolefins”*, Applied Science publishers, Ltd, London (1983).
24. Ranby, B. y Rabek, J.F.; *“Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers”*, John Wiley & Sons, London (1975).
25. McKellar, J. F. y Allen, N. S.; *“Photochemistry of Man - Made Polymers”*, Applied Science, London, (1979).
26. Grassie, N.; *“Developments in Polymer Degradation”* (vols 1-7), Elsevier Applied Science, (1965).
27. Allen, N. S. y Edge, M.; *“Fundamentals of Polymer Degradation and*

- Stabilisation*”, Elsevier Applied Science, London (1992).
28. Allen, N. S.; *Specialist Periodical Reports “Photochemistry”*, (Vols. 9-24) Royal Society of Chemistry, (1975-1992).
29. Kelen, T.; *“Polymer Degradation”*, Van Nostrand Reinhold, (1983).
30. Guillet, J. E.; *“Polymer Photophysics and Photochemistry”*, Cambridge University Press, Cambridge (1985).
31. Rabek, J.F.; *“Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications”*, Wiley, London (1987).
32. Cicchetti, O.; *Adv. Polym. Sci.* 7, 70 (1970).
33. Carlsson, D.J. y Wiles, D.M.; *J. Macromol. Chem. Sci. Rev. Macromol Chem.*, C14(1): 65 (1976).
34. Gugumus, F.; *Angew Makromol. Chem.*, 176, 241 (1990).
35. Gugumus, F.; In, Pospisil, J. y Klemchuk, P.P.; *“Oxidation inhibition in organic materials,”* Vol II. Boca Raton, FL: CRC Press, 29 (1990).
36. Rabek, J.F.; *“Photostabilization of Polymers”*; Cap. 6. Elsevier, London (1990).
37. Scott, G.; *“Atmospheric oxidation and antioxidants”*, Vol. II, Cap. 8. Elsevier. Amsterdam (1993).
38. Scott, G.; *Poly. Deg. Stab.*, 60, 215 (1998).
39. Gijssman, P.; *Polymer Degradation and Stability*, 60, 217 (1998).

40. Chien, J.C.W.; *J. Phys. Chem.*, **69**, 4317 (1965).
41. Gugumus, F.; *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **27**, 25 (1989).
42. Ogilby, P.R.; Dilon, M.P.; GaO, Y.; Iu, K. y Kristinsen, M.; *Am. Chem. Soc.*, 573 (1993).
43. Audovin-Jirackova, L.; Verdu, J.; *J. Polym. Sci.*, **25**, 1205 (1987).
44. George, G.H.; Eggbetone, G.T. y Ridell, S.Z.; *Polym. Chem. Eng. Sci.*, **23**, 412 (1983).
45. Munk, A. U. y Scott, J.R.; *Nature*, **177**, 587 (1956).
46. Tsubomura, H. y Mulliken, R.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966 (1960).
47. Tsuji, K. y Seiki, T.; *Polym. J.*, **2**, 606 (1971).
48. Klemchuk; *Poly. Deg. Stab.*, **27**, 65-74 (1990).
49. Billingham, N.C.; O'Keefe, E.S.; "*Polymer Degradation*", Proc. 12<sup>th</sup> Ann. Conf. Adv. Stab. Cont.; Lucerne, Switzerland, 1990.
50. Rusell, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3871-3877 (1957).
51. Graften, D.W.; Carlson, D.J.; *J. Chem.*, **57**, 2834 (1979).
52. Jensen, R. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7574-7584 (1979).
53. Bovey, F. A.; *Adv. Chem. Ser.*, **169**, 133-141 (1978).

54. Garcia - Ochoa; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 43-48 (1989).
55. Alam, Todd M.; Celina, Mathew; Assink, Roger A. y Wheeler, David R.; *Macromolecules*, **33**, 1181 (2000).
56. Sigbritt, Karlsson y Minna, Hakkarainen; *Macromolecules*, **30**, 7721 (1997).
57. Bolsman, T.A.; Block, A.P. y Frijns, T.H.G.; *Rec. Trev. Chim. Pays Bas.*, **97**, 313 (1978).
58. Gugumus, F.; *Poly. Deg. Stab.*, **40**, 167 (1993).
59. Catalina, F.; *Rev. Plast. Mod.*, **75**, 502, 391 (1998).
60. Andrew, J. Peacock *J. Macromol. Sci. Polymer Reviews*, C 41, **4**, 285 (2001).
61. Gijnsman, P.; Hennekens, J. y Tummers, D.; *Poly. Deg. Stab.*, **39**, 225 (1993).
62. Sedlar, J.; Petruy, J. y Pak, J.; *Polymer*, **21**, 5 (1980).
63. Carlsson, D. J.; Chan, K.H. y Wiles, D. M.; *Photodegradation and photostabilisation of coatings*, American Chemical Society Symposium Series No. 151, 51-63 (1981).
64. Geuskens, G. y Nedelkos, G.; *Poly. Deg. Stab.*, **19**, 365 (1987).
65. Toda, T.; Mori, E. y Murayama, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1904 (1972).
66. Felder, B.N.; *Polymer Stabilization and Degradation*, American Chemical Society, Symposium series, **280**, 69 (1985).

67. Zahradnickova, A.; Sedlar, J. y Dastyh, D.; *Poly. Deg. Stab.*, **32**, 155 (1991).
68. Chakraborty, K. B. y Scott, G.; *Polymer*, **21**, 252 (1980).
69. Klemchuck, P.P. y Gande, M.E.; *Poly. Deg. Stab.*, **22**, 241 (1988).
70. Denisov, E.T.; *Poly. Deg. Stab.*, **25**, 209 (1989).
71. Denisov, E. T.; "Preprints of 12<sup>th</sup> International Conference on Advances in the Stabilisation and Contrlled Degradation of Polymers", Luzern, Switzerland, 77-82 (1990).
72. Step, En.; Turro, J.; Gande, M.E. y Klemchuck, P.P.; *Photochem. Photobiol. A.: Chem.*, **74**, 203 (1993).
73. Step, En.; Turro, J.; Gande, M.E. y Klemchuck, P. P.; *Macromol.*, **27**, 2529 (1994).
74. Step, En.; Turro, J.; Gande, M.E. y Klemchuck, P. P.; *Polym. Preprints*, **34**(2), 231 (1993).
75. Kaci, M.; Sadoun, T. y Cimmino, S.; *Macromol. Mat. and Eng.*, **278**, 36 (2000).
76. Peinado, C.; Catalina, F. y Corrales, T.; *Rev. Plast. Mod.*, **479**, 476 (1996).
77. Gijnsman, P. y Dozeman, A.; *Polym. Deg. Stab.*, **53**, 45 (1996).
78. Gachter, R. y Muller, H.; "Plastic Additives Hanbook", Munich, Hanser Publishers, 4<sup>th</sup> Ed. 240-290 (1996).
79. Popsil, J.; "In Oxidation Inhibition of Organic Materials", Vol I, Cap. 5 (1990).

80. Rabek, J.F.; *“Photostabilization of Polymers Principles and Applications”*, Elsevier Applied Science, London, 1990.
81. Monteanu; *“Developments in Polymer Stabilisation-8”*, Elsevier Applied Science, London, 179 (1987).
82. Catalina, F.; Allen, N.S. y Chrinos, A.; *Rev. Plast. Mod.*, **415**, 99-110 (1991).
83. Gugumus, F.; *Poly. Deg. Stab.*, **75**, 309-320 (2002).
84. Barret, J.; Gijnsman, P. y Swagten, J.; *Poly. Deg. Stab.*, **76**, 441 (2002).
85. Gugumus, F.; *Poly. Deg. Stab.*, **75**, 295 (2002).
86. Scoponi, M.; Cimmino, M. y Kaci; *Polymer*, **41**, 7969 (2000).
87. Allen, N.S.; Acosta, O. R. y Anderson, G. J.; *Poly. Deg. Stab.*, **48**, 231 (1995).
88. Allen, N.S.; Acosta, O. R. y Anderson, G. J.; *Poly. Deg. Stab.*, **46**, 75 (1995).
89. Gijnsman, Pieter; *Polymer*, **43**, 1573 (2002).
90. Davidson, R.S. In. Foster R. editor. *“Molecular association”*. New York: Academic Press, 216-334 (1975).
91. Kunioka, M.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **44**, 501 (1995).
92. Allen, N.S.; *Makromol. Chem. Rapid. Comun.*, **1**, 235 (1980).
93. Allen, N.S. *Polym. Deg. Stab.*, **2**, 129 (1980).

94. Allen, N.S.; *Poly. Deg. Stab.*, **3**, 73 (1980).
95. Allen, N.S.; *Polym. Photochem.*, **1**, 243 (1981).
96. Allen, N.S.; Gardette, J.L. y Lemaire, J.; *Polym. Photochem.*, **1**, 111 (1981).
97. Lucki, J.; Rabek, J.F. y Ranby, B.; *Polym. Photochem.*, **5**, 351 (1984).
98. Allen, N.S.; Gardette, J.L. y Lemaire, J.; *Poly. Deg. Stab.*, **8**, 133 (1984).
99. Allen, N.S.; Kotecha, J.L.; Gardette, J.L. y Lemaire, J.; *Polym. Commun.*, **25**, 235 (1984).
100. Allen, N.S.; Parkinson, A.; Gardette, J.L. y Lemaire; *Poly. Deg. Stab.*, **5**, 135 (1983).
101. Bagheri, R.; Chakraborty, K. B. y Scott, G.; *Poly. Deg. Stab.*, **4**, 1 (1982).
102. Chakraborty, K. B. y Scott, G.; *Polym. Commun.*, **21**, 252 (1980).
103. Tsurugi, J., Murakami, S. y Goda, K.; *Rubb. Chem. Tech.*, **44**, 857 (1971).
104. Lacoste, J. y Carlsson, D. J.; *J. Polym. Sci.*, **30**, 493 (1992).
105. Achimsky, L.; Audouin, L.; Verdu, J.; Rychly J. y Matisova, L.; *Poly. Deg. Stab.*, **58**, 283 (1997).
106. Bersworth, Frederick C. y Verona, N.J.;US. US **2,532,391** (1950).
107. Bersworth, Frederick C. y Verona, N.J.;US. US **2, 530,147** (1950).
108. Richmond, De Vries Louis; US. US **3,235,503** (1966).

109. Hausler, Rudolf H.; US.US 3,790,496 (1974).
110. Culbertson, M. S.; Vassilenko, I. E.; Morrison D. L. y Ungold U. K., *J. Biol. Chem.*, **278**, 38384 (2003).
111. Kamiya, Y. y Niki, E.; “*Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*”. Jelinek H.H.G. Ed. Elsevier. Amsterdam, 79 (1978).
112. Stivala, S.S.; Kimura, J. y Gabay, S.M., “*Degradation and Stabilization of Polyolefins*”, Ed. Applied Science Publishers. London, 63 (1983).
113. Gorge, G.H.; Egglestone, G. T. y Ridell, S. Z., *Polym. Chem. Eng. Sci.*, **23**, 412 (1983).
114. Gorge, G. A.; *Polymer Degradation and Stability*, **3**, 173 (1983).
115. Scott, T. Trzaska; Li-Bong, W. Lee y Richard A. R., *Macromol.*, **33**, 9215 (2000).