

# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ARACELI GUTIÉRREZ ROMO FIRMA \_\_\_\_\_

TITULO: “Síntesis de una Aminoamida y su Evaluación como Antioxidante UV y Agente Deslizante en LDPE”.

ASESORES: Dr. Alfredo Rosales Jasso FIRMA \_\_\_\_\_

Dra. Maria Lydia Berlanga Duarte FIRMA \_\_\_\_\_

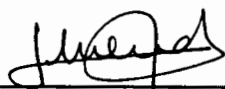
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o de l Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 29 de Septiembre de 2006



Sello de la Institución

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Juan Méndez Nonell  
Firma del Director General del CIQA



21 NOV 2006

# RECIBIDO

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



**TESIS**

**“SINTESIS DE UNA AMINOAMIDA Y  
SU EVALUACIÓN COMO ANTIOXIDANTE UV Y AGENTE  
DESLIZANTE EN LDPE”**



**CENTRO DE INFORMACIÓN**

21 NOV 2006

**RECIBIDO**

Presentada por:

**I.Q. ARACELI GUTIÉRREZ ROMO**

Para obtener el grado de :

**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

SALTILLO, COAHUILA.

Septiembre de 2006.

**CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**“Síntesis de una Aminoamida y su Evaluación como Antioxidante UV  
y Agente Deslizante en LDPE “**

***Presentada por:***

**ARACELI GUTIÉRREZ ROMO**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorada por:***

**Dr. Alfredo Rosales Jasso  
Dra. María Lydia Berlanga Duarte**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Eduardo Ramirez Vargas**  
**Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Santiago Sánchez López**  
**Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Jacinto Guadalupe Rodríguez Gómez**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Septiembre, 2006**

## **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 29 de Septiembre de 2006

ARACELI GUTIÉRREZ ROMO

Nombre y Firma

## AGRADECIMIENTOS

A mi Dios por permitirme existir, preservarme con vida, por darme tiempo, espacio, fuerza y salud para cumplir con la maestría.

A mi madre por su apoyo, amor y amistad.

A mis amigos quienes me brindaron su respaldo y ayuda incondicional.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades otorgadas para la realización del mismo, especialmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo de la beca otorgada.

Especialmente a mi asesora Dra. Ma. Lydia Berlanga Duarte por toda su ayuda, enseñanza, orientación y apoyo que me brindo en la realización de la tesis.

Y particularmente mi reconocimiento a mi co-asesor Dr. Alfredo Rosales Jasso por su gran ayuda, disposición y paciencia en el desarrollo, redacción y dirección de este trabajo, para que este concluyera satisfactoriamente.

Mi mas sincera gratitud al Tec. Ma. Concepción González Cantú del Departamento de Procesos de Transformación y al Ing. Rodrigo Cedillo García del Departamento de tecnología de Procesado de Plásticos, por su colaboración y ayuda.

A L.C.Q. Guadalupe Méndez Padilla y Julieta Sánchez Salazar , por su apoyo en el área de laboratorio central de instrumentación analítica.

A L.C.Q José Guadalupe Téllez Padilla por su estupendo don de gente y ayuda en el área de Síntesis de polímeros.

Y a todas las personas que colaboraron de manera directa e indirecta en el uso de equipos para la realización de la tesis.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>CAPITULO 1</b>	
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2</b>	
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
2.1. El polietileno. Preparación y clasificación.	3
2.2. Degradación de los polímeros.	5
2.3. Estabilización de polímeros.	6
2.3.1. Antioxidantes térmicos y clasificación.	7
2.3.2. Estabilizadores UV y clasificación.	8
2.3.2.1. Importancia del uso de atrapadores de radicales libres en la estabilización de poliolefinas	9
2.3.2.1.1. Estabilizadores tipo HALS ( <i>Hindered Amines Light Stabilisers</i> ).	10
2.4. Uso de amidas en polímeros.	14
2.4.1. Importancia de la selección de la Kemamida E en comparación con otros agentes deslizantes.	15
2.4.2. Aplicación de las amidas como agentes deslizantes y antibloqueo.	16
2.4.3. Migración del deslizante.	18
2.4.4. Métodos de evaluación que determinan la funcionalidad agentes deslizantes.	19
2.4.4.1. Coeficiente de fricción estático y dinámico.	19
2.4.4.2. Ángulo de contacto.	20
2.5. Diferentes métodos de obtención de amidas.	23

	<b>Página</b>
2.5.1. Síntesis empleando microondas.	23
2.5.2. Procesos térmicos.	24
2.5.3. Método de preparación de amidas combinando vacío – presión y temperaturas altas.	26
<b>CAPITULO 3</b>	
HIPÓTESIS.	28
<b>CAPITULO 4</b>	
OBJETIVOS.	29
<b>CAPITULO 5</b>	
METODOLOGÍA.	30
<b>CAPITULO 6</b>	
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	31
6.1. Reactivos y materiales.	31
6.2. Equipo usado en la evaluación de los aditivos formulados en LLDPE.	31
6.3. Equipo para la caracterización de aditivos sintetizado.	32
6.4. Proceso de síntesis .	32
6.4.1. Síntesis de la oligo amina: 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina (Am 1).	32
6.4.2. Obtención de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.	33
6.5. Determinación de la temperatura y entalpía de fusión por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) de los aditivos sintetizados.	34

	<b>Página</b>
6.6. Formulaciones del aditivo sintetizado (A) para envejecimiento con luz UV en presencia de Chimassorb 944.	35
6.7. Formulaciones del aditivo sintetizado (A) para envejecimiento con luz UV en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	36
6.8. Películas de LDPE obtenidas por el proceso de extrusión soplado.	37
6.9. Determinación de la resistencia a la tensión en películas de LDPE.	38
6.10. Determinación del % en pérdida de la propiedad de resistencia a la elongación.	38
6.11. Fotooxidación de las películas de LDPE formulado con la diamida (A).	38
6.11.1. Análisis de las películas de por espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR).	39
6.11.2. Determinación de Índice de Carbonilo en películas de LDPE.	39
6.11.3. Determinación de formación de grupos funcionales de las películas de LDPE.	40
6.12. Determinación del Coeficiente de fricción estático y dinámico en las películas de LDPE.	41
6.13. Medición del ángulo de contacto en las películas de LDPE.	42

## **CAPITULO 7**

### **7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

7.1. Síntesis de la oligo-Amina (Am1).	36
7.2. Obtención de la bis-estereamida de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	45
7.3. Caracterización de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	46



	<b>Página</b>
7.3.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	47
7.3.2. Espectroscopia de masas de 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	49
7.3.3. Espectrofotometría FTIR de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	51
7.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-	51
7.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	52
7.4. Caracterización de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.	53
7.4.1. Espectrofotometría FTIR de la aminoamida (A) sintetizada.	53
7.4.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-	54
7.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la aminoamida (A).	56
7.4.4. Análisis termogravimétrico (TGA) de la aminoamida(A).	57
7.5. Caracterización de la Kemamida E.	58
7.5.1. Espectrofotometría FTIR de la Kemamida E.	58
7.5.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) de la Kemamida E.	52
7.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la Kemamida E.	60
7.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA) de la Kemamida E.	61
7.6. Envejecimiento acelerado ultravioleta de las películas de LDPE formulado con el aditivo (A).	62

	<b>Página</b>
7.6.1 Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.	62
7.6.1.1. Determinación del Índice de Carbonilo en las películas de LDPE envejecido con luz UV.	62
7.6.1.2. Determinación de las concentraciones de grupos vinilo y carbonilo de las películas de LDPE envejecidas con luz UV.	65
7.6.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	69
7.6.2.1. Determinación del Índice de Carbonilo en LDPE envejecido con luz UV.	69
7.6.2.2. Determinación del cambio de concentración de grupos vinilo y carbonilo de las películas de LDPE envejecidas con luz UV.	64
7.7. Determinación de la resistencia a la tensión en las películas de LDPE envejecidas por UV.	77
7.7.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.	77
7.7.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	78
7.8. Determinación de la Elongación retenida (%) de formulaciones PE envejecidas por luz UV (313 nm).	79
7.8.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.	80
7.8.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	81
7.9. Eficiencia en la retención de la elongación. Envejecimiento UV acelerado.	82
7.9.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.	82

	<b>Página</b>
7.9.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	83
7.10. Determinación del Coeficiente de fricción estático y dinámico en las películas de LDPE.	85
7.10.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.	85
7.10.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	87
7.11. Medición del ángulo de contacto las películas de LDPE.	88
7.11.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.	89
7.11.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	91
7.12. Participación del aditivo A en la oxidación del PE.	92
 <b>CAPITULO 8</b>	
<b>8. CONCLUSIONES.</b>	
8.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.	95
8.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	95
 <b>TRABAJO FUTURO.</b>	
 <b>CAPITULO 9</b>	
<b>9. REFERENCIAS.</b>	
	99

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema</b>		<b>Página</b>
1	Degradación de poliolefinas.	7
2	Mecanismo de estabilización de las aminas impedidas estéricamente (HALS).	12
3	Estabilización del PE mediante atrapadores de radicales libres.	13
4	Preparación de amidas primarias a partir de sales de amonio de ácidos carboxílicos en formamida.	23
5	Formación de amida sintetizada por microondas sin solvente.	24
6	Preparación de amida a partir de amina y ácido	25
7	Pasos para la síntesis de las poliesteramidas.	20
8	Coordinación de Na <sup>+</sup> por Glicina, N- Acetilglicina y Dipéptido base Glicina.	49
9	Ruta de fragmentación tipo Norrish II.	65
10	Fases para formación de dobles enlaces durante el envejecimiento por UV.	75
11	Interferencia de la aminoamida en el mecanismo de estabilización de un HALS.	76
12	Posible entrecruzamiento del PE promovido por la aminoamida (A).	81
13	Interacciones de la aminoamida (A) con la matriz de PE.	90
14	Participación de la aminoamida (A) en la oxidación del PE.	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Estructura general.	11
2	Angulo de contacto entre una gota de agua y una superficie sólida.	21
3	Agente deslizante comercial. Kemamida E.	35
4	Estabilizador ultravioleta comercial. Chimassorb 944.	35
5	Antioxidante térmico. Irganox 1330.	36
6	Rendimiento del efecto de las variables en la eficiencia de las reacciones evaluadas para la síntesis de la amina (Am1).	44
7	Espectro <sup>1</sup> H RMN de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	47
8	Espectro <sup>13</sup> C RMN de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	48
9	Espectro <sup>13</sup> C RMN de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina después de los lavados..	49
10	Espectro de masas de 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	50
11	Fragmentos / masas de obtenidos de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	50
12	Espectro FTIR de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	51
13	Termograma DSC de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	52
14	Termograma TGA de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.	53
15	Espectro FTIR de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.	54

16	Espectro <sup>1</sup> HRMN de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.	55
17	Espectro <sup>13</sup> CRMN de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanona-1,9-diamina.	56
18	Termograma (DSC) de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.	57
19	Termograma (TGA) de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina. Aminoamida.	58
20	Espectro FTIR de la Kemamida E.	59
21	Espectro <sup>13</sup> CRMN de la Kemamida E.	60
22	Espectro <sup>1</sup> HRMN de la Kemamida E.	60
23	Termograma DSC de la Kemamida E.	61
24	Termograma TGA de la Kemamida E.	61
25	Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de 1715 cm <sup>-1</sup> .	63
26	Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de 1735 cm <sup>-1</sup> .	64
27	Concentración del grupo funcional vinilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE.	66
28	Concentración del grupo funcional carbonilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE.	66
29	Cambios en concentración de los grupos funcionales vinilo y carbonilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE.	67
30	Cambios en concentración de los grupos funcionales vinilo y carbonilos totales durante envejecimiento UV a 60 °C de formulaciones de LDPE.	68

31	Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de $1715\text{ cm}^{-1}$ .	70
32	Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de $1735\text{ cm}^{-1}$ .	71
33	Concentración del grupo funcional vinilo durante envejecimiento UV a $60^{\circ}\text{C}$ de formulaciones de LDPE.	72
34	Concentración del grupo funcional carbonilo durante envejecimiento UV a $60^{\circ}\text{C}$ de formulaciones de LDPE.	73
35	Cambios en concentración totales de los grupos funcionales vinilo y carbonilo durante envejecimiento UV a $60^{\circ}\text{C}$ de formulaciones de LDPE.	74
36	Resistencia a la tensión de formulaciones de LDPE envejecidas por luz UV 313 nm.	77
37	Resistencia a la tensión de formulaciones de LDPE envejecidas por luz UV a 313 nm en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	78
38	Comportamiento de la propiedad de la resistencia a la tensión comparado con el índice de carbonilo.	79
39	Elongación retenida (%) de formulaciones PE envejecidas por luz UV (313 nm).	80
40	Elongación retenida (%) de formulaciones de PE envejecidas por luz UV (313 nm), en la presencia de Chimassorb e Irganox.	81
41	Comportamiento del coeficiente de fricción estático de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a condiciones ambientales en presencia del Chimassorb.	86
42	Comportamiento del coeficiente de fricción dinámico de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a condiciones ambientales en presencia del Chimassorb e Irganox.	86

43	Comportamiento del coeficiente de fricción estático de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a temperatura ambiente en presencia del Chimassorb e Irganox.	87
44	Comportamiento del coeficiente de fricción dinámico de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a temperatura ambiente en presencia del Chimassorb e Irganox.	88
45	Comportamiento del ángulo de contacto en películas de LDPE formulado, evaluadas a temperatura ambiente en presencia del Chimassorb.	90
46	Comportamiento del ángulo de contacto en películas de LDPE formulado, evaluadas a temperatura ambiente en presencia del Chimassorb y Irganox.	91



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1	Formulaciones para evaluar la eficiencia del Aditivo (A) como estabilizador en presencia de Chimassorb 944.	35
2	Formulaciones para evaluar la actividad del aditivo sintetizado en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.	36
3	Condiciones de procesado de las formulaciones de películas de LDPE, por extrusión soplado.	37
4	Condiciones de reacción evaluadas para la síntesis de la amina (Am1).	43
5	Condiciones de reacción evaluadas para la síntesis de la aminoamida (A).	45
6	Eficiencia relativa de las formulaciones evaluadas en envejecimiento UV (313nm).	71
7	Eficiencia en la retención de la elongación cuando Eret= 50%.	83
8	Eficiencia en la retención de la elongación cuando Eret= 50% en presencia de Chimassorb e Irganox.	84

## ABREVIATURAS

HALS	Estabilizadores a la luz de aminas impedidas ( por sus siglas en inglés Hindered Amines Light Stabilisers)
FTIR	Espectrofotometría de infrarrojo
RMN	Resonancia magnética nuclear
<sup>1</sup> H RMN	Resonancia magnética nuclear de protones (H <sup>1</sup> )
<sup>13</sup> C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13 (C <sup>13</sup> )
TMS	Tetrametilsilano
D <sub>2</sub> O	Agua deuterada
CD <sub>3</sub> OD	Cloroformo deuterado
ppm	Partes por millón
ppc	partes por cien
Aditivo Am1	2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina
Aditivo A	Aminoamida
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
M <sub>w</sub>	Peso molecular ponderal
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
PE	Polietileno
THF	Tetrahidrofurano
I	Irganox 1330

COF	Coefficiente de fricción
MW	Microondas
Ir	<i>Irganox 1330</i> , estabilizador térmico comercial
C	<i>Chimassorb 944</i> , aditivo comercial HALS
<i>Chimassorb 944</i>	HALS comercial
<i>Irganox 1330</i>	Antioxidante fenólico comercial
UV	Ultravioleta
P·	Radical polimérico
ROO·	radicales peroxilo
R·	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)

## 1. INTRODUCCION

El presente trabajo comprende la síntesis y evaluación de una aminoamida, cuyos grupos amino están parcialmente impedidos estéricamente, obtenida a partir de una diamina y ácido esteárico. La diamida resultante posee características estructurales, que le permitirían desempeñarse como antioxidante UV, y cadenas hidrocarbonadas lineales de 18 carbonos, que le conferirán la capacidad de actuar como deslizante. Los grupos amino parcialmente impedidos aportarán los requerimientos estructurales para que se puedan formar radicales nitroxilo que pueden intervenir en el control de la oxidación de la matriz polimérica producida por la formación de especies radicálicas inducidas por la radiación UV, mientras que su actividad como deslizante se espera sea debido a las cadenas hidrocarbonadas, que propiciarán una mayor compatibilidad con el polímero a evaluar. Se presentan los resultados sobre el desempeño de este compuesto en el control de la degradación oxidativa inducida por radiación UV (313 nm), en la migración del aditivo, así como en el cambio de propiedades mecánicas, de películas de LDPE durante su envejecimiento por exposición a dicha radiación.

## 2. ANTECEDENTES.

En estudios anteriores<sup>1</sup> se obtuvieron evidencias de que poliaminas derivadas de la 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina producen efectos antioxidantes sinérgicos, al combinarse con estabilizadores comerciales UV (HALS) en PE, cuando son sometidas a degradación por irradiación UV.

Por otro lado, existen antecedentes en los que se utilizan amidas a base de ceras (esteroamida-bis-etileno) como deslizantes y otros polímeros que comprenden ésteres de ácidos acrílicos<sup>2</sup>. También se usan bis-amidas de origen graso diseñadas para usarse en el procesado de plásticos, donde su configuración molecular combina un excelente balance de grupos polares y no polares. Estas estructuras químicas proporcionan la solubilidad y la relación de compatibilidad apropiadas para funcionar como deslizantes en polímeros<sup>3</sup>.

Otras aplicaciones de las amidas, cuando son combinadas con polietilenaminas, es en el curado de resinas epoxicas<sup>4</sup> o en el desarrollo de materiales resistentes al alto impacto<sup>5</sup>.

Aunque<sup>6</sup> las oligoaminas ya sintetizadas podrían dirigirse a la obtención de poliamidas si se hicieran reaccionar con ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadenas hidrocarbonadas largas o diaminas alifáticas largas, para preparar homopolímeros.

En uno de los estudios publicado por Magdy Youssef Abdelaal<sup>7</sup>, en 1997, se reportan reacciones de diaminas con dihaluros en medio básico para formar diferentes poli (alquilenaminas), tanto cíclicas como lineales. Por ejemplo, se emplearon diaminas como polietilenetliendiamina, m-fenilendiamina o p-fenilendiamina y dihaluros como el 1,2-dicloroetano y el diclorometano, que son agentes alquilantes, en presencia de bases, como el  $\text{NaHCO}_3$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y catalizador como el  $\text{SnCl}_2$ . La reacción se llevó a cabo en tolueno como disolvente a temperatura de ebullición (115 °C) por 36 horas, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y neutralizó con HCl 2N.

En el presente caso de estudio se pretende hacer reaccionar aminas parcialmente impedidas frente a ácidos carboxílicos para obtener compuestos que tendrían grupos

amida que aportarán cadenas hidrocarbonadas<sup>8</sup>, para propiciar una mayor compatibilidad con el polímero a evaluar y deslizamiento en el producto terminado, además de sus características estructurales como el impedimento estérico sobre el grupo amino lo cual le permitiría contribuir como estabilizador a la oxidación, lo cual hace de estos compuestos nuevos materiales cuyo potencial tratará de establecerse con este estudio.

### **2.1. El polietileno. Preparación y clasificación.**

El polietileno (PE) es un polímero cuya unidad de repetición es  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ , que pertenece al grupo de las poliolefinas, es decir, que provienen de alquenos (hidrocarburos con dobles enlaces).

La primera síntesis del polietileno fue reportada por Von Penchmann en 1898, obteniendo una sustancia blanca en una solución etérea de diazometano. Otras rutas de preparación, como la hidrogenación del polibutadieno, fueron elaboradas pero ninguna brindaba un buen grado de polimerización (aunque han sido útiles para la investigación).

Hasta la década de 1950, la ruta comercial utilizada fue la que patentó la ICI en 1936, que consistió en procesos llevados a cabo a altas presiones y temperaturas. No fue sino hasta 1954 cuando se desarrollaron dos diferentes métodos. Uno, el proceso Phillips que utiliza catalizadores de óxidos metálicos. El otro, Ziegler, utiliza catalizador de aluminio-alquilo. Estos métodos permitían una polimerización a temperaturas bajas y con una estructura modificada. Esto brindaba un mayor peso molecular y temperaturas de ablandamiento más elevadas. Se le denominó al polietileno obtenido por este método; Polietileno de Alta Densidad (o por sus siglas en inglés HDPE), para diferenciarlo de los métodos anteriores que brindaban LDPE (Low Density Poly Ethylene).

Los Polietilenos se clasifican principalmente en base a su densidad de acuerdo al código ASTM como:

- Polietileno de Baja Densidad (PEBD o LDPE)
- Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD o LLDPE)
- Polietileno de Alta Densidad (PEAD o HDPE)

- Polietileno de Alta Densidad Alto Peso Molecular (HMW-HDPE)
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

Si la densidad del polietileno aumenta, incrementan también sus propiedades como: Rigidez, dureza, resistencia a la tensión, resistencia a la abrasión, resistencia química, punto de reblandecimiento e impacto a bajas temperaturas. Sin embargo, este aumento significa una disminución en otras propiedades como el brillo, resistencia al rasgado y la elongación.

### **Propiedades de los diferentes tipos de polietilenos**

El **LDPE (o PEBD)** es un material traslúcido, inodoro, con un punto de fusión de 105-115°C. y una densidad de 0.915-0.935 g/cm<sup>3</sup>. Tiene conductividad térmica baja. Sus principales aplicaciones son dentro del sector del envase y empaque, principalmente en bolsas, botellas, películas, etc.

El **LLDPE (o PELBD)** presenta una buena resistencia a la tracción, al rasgado y a la perforación o punción, buena resistencia al impacto a temperaturas muy bajas (hasta -95°C) y en películas posee excelente elongación. Tiene un punto de fusión de 120-130°C y una densidad de 0.90-0.93 g/cm<sup>3</sup>. Sus principales aplicaciones son en película encogible, película estirable, bolsas para uso pesado, acolchado agrícola, etc.

El **HDPE (o PEAD)** presenta mejores propiedades mecánicas (rigidez, dureza y resistencia a la tensión) que el LDPE y el LLDPE, debido a su mayor densidad (0.960-0.965 g/cm<sup>3</sup>) y temperatura de fusión de 128-136°C, es fácil su procesamiento y presenta buena resistencia al impacto y a la abrasión. No resiste a fuertes agentes oxidantes como al ácido nítrico, ácido sulfúrico fumante, peróxidos de hidrógeno o halógenos.

Sus principales aplicaciones son en el sector de envase y empaque (bolsas para mercancía, bolsas para basura, botellas para leche y yogurt, cajas para transporte de botellas, etc.), en la industria eléctrica (aislante para cable), en el sector automotriz (recipientes para aceite y gasolina, tubos y mangueras), artículos de cordelería, bandejas, botes para basura, cubetas, platos, etc.

El **HMW-HDPE (o PEHD-APM)**. Presenta propiedades como buena resistencia al rasgado, amplio rango de temperaturas de trabajo ( de -40 a 120°C), impermeabilidad al agua y no guarda olores. Sus principales aplicaciones son en película, bolsas, empaque para los alimentos, en tuberías a presión, entre muchas otras aplicaciones.

El **UHMWPE (o PEUAPM)**. Es un material altamente cristalino con una excelente resistencia al impacto, aún en temperaturas bajas de -200°C, tiene muy bajo coeficiente de fricción, no absorbe agua, reduce los niveles de ruido ocasionados por impactos, presenta resistencia a la fatiga y es muy resistente a la abrasión (aproximadamente 10 veces mayor que la del acero al carbón). Tiene muy buena resistencia a medios agresivos, incluyendo a fuertes agentes oxidantes, a hidrocarburos aromáticos y halogenados, que disuelven a otros polietilenos de menor peso molecular. Sus principales aplicaciones son en partes y refacciones para maquinaria.

## **2.2. Degradación de los polímeros.**

La degradación de los polímeros se debe a procesos inducidos por: luz, calor, agentes atmosféricos y humedad<sup>9</sup>, los cuales individualmente o en conjunto conducen a una modificación de la estructura del polímero y de su peso molecular, el cual generalmente 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>9, 10</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>9</sup>.

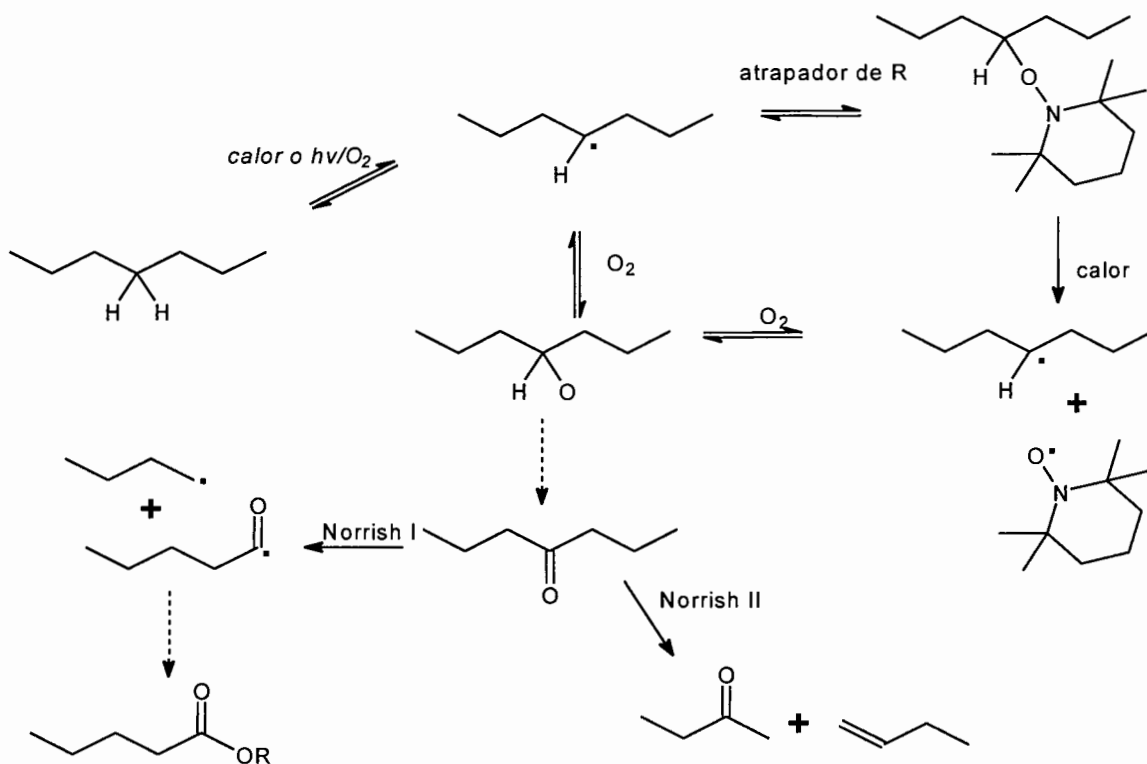


La degradación fototérmico-oxidativa es el proceso global más frecuente en los polímeros expuestos a la intemperie. El comportamiento de los polímeros bajo irradiación depende de factores como:

- Historia de su procesado y fabricación.
- Naturaleza de los residuos del catalizador.
- Presencia y/o rapidez de formación de grupos carbonilo, hidroperóxido e insaturaciones<sup>10-19</sup>.

Actualmente las opciones para el control de la degradación de polímeros es muy amplia y generalmente requiere de la combinación de diversos aditivos, generalmente un antioxidante atrapador de radicales libres con un absorbedor de luz UV, cuando el producto va a ser usado expuesto a la luz del sol comúnmente el antioxidante atrapador de radicales libres empleado es un estabilizador a la luz, a base de aminas impedidas conocidos como HALS (Hindered Amine Light Stabilizer).

Las poliolefinas, como el polietileno, cuando están en presencia de calor, luz o bien oxígeno forman radicales libres. El macroradical polimérico en presencia de HALS, es estabilizado con la formación de los aminoéteres correspondientes. Cuando el aminoéter es sometido a altas temperaturas, el polímero se descompone propiciando de nuevo la formación de macro-radicales los cuales en presencia de oxígeno forman radicales alcoxilo, peroxilo y alquilo en la cadena polimérica, que a la larga generan grupos hidroxilo, carbonilos (cetonas, aldehidos, ácidos, esteres, peroxiesteres) que a su vez sufren rompimientos tipos Norrish I y II que conducen a la formación de nuevos grupos carbonilo y grupos vinilos, como se observa en el Esquema 1.



Esquema 1. Degradación de poliolefinas.

### 2.3. Estabilización de polímeros.

La mayoría de los polímeros están sujetos a degradación como consecuencia del ataque por oxígeno proveniente del aire, que a su vez es favorecido por la presencia de factores como luz, calor y catalizadores, por consiguiente, para evitar la acción del oxígeno se requiere del uso de antioxidantes que minimicen la degradación durante el procesamiento, el almacenamiento y durante la vida en servicio.

#### 2.3.1. Antioxidantes térmicos y clasificación.

Los estabilizadores de polímeros se han clasificado en base la función que desempeñan dentro de los diversos mecanismos de control de la degradación oxidativa del polímero, y se menciona a continuación:

*Antioxidantes primarios:* Interrumpen el proceso de degradación, interceptando radicales libres ( $R\cdot$  o  $ROO\cdot$ ).

*Antioxidantes secundarios:* Son conocidos como destructores de peróxidos. Reaccionan con los hidroperóxidos para producir sustancias no radicales.

*Antioxidantes Multifuncionales:* Combinan ambas características de los antioxidantes primarios y secundarios en un mismo compuesto, son productos de reciente desarrollo.

Entre los tipos de antioxidantes se encuentran:

#### **Estabilizadores térmicos para procesamiento.**

- Fosfitos.
- Fenoles con impedimento estérico.
- Hidroxilaminas
- Lactonas
- Tocoferoles (vitamina E).

#### **Estabilizadores térmicos de larga duración**

- Fenoles con impedimento estérico.
- Tioéteres y tioésteres.
- Aminas con impedimento estérico.

#### **2.3.2. Estabilizadores UV y clasificación.**

Los estabilizadores UV son compuestos químicos capaces de interferir con los procesos físicos y químicos que inducen a la degradación por acción de la luz UV. Se incorporan al polímero para protegerlo de la luz UV mediante diferentes mecanismos: absorbiendo radiación, disipando energía, destruyendo estados excitados, grupos cromóforos, radicales libres o combinando estos procesos. Estos mecanismos de acción definen su clasificación:

**Absorbedores de la luz UV.** Entre las principales características de éstos se mencionan las siguientes: Tienen un rango de absorción entre los 290-400 nm, son estables a la luz para que no se consuman rápidamente, proporcionan transparencia en la región visible, para que no impartan coloración al producto final. Ej. Hidroxibenzofenona y Benzotriazol.

**Desactivadores de estados excitados de grupos cromóforos.** Absorben la energía de un compuesto en estado excitado evitando que este intervenga en la generación de especies oxidadas que a su vez pueden generar mas radicales libres. Ej. Organometálicos de níquel.

**Destruyores de hidroperóxidos:** transforman estas especies a compuestos más estables, algunos de los empleados son complejos metálicos con estabilidad a la luz UV (dialquiltiocarbamatos y tiobisfenolatos).

**Atrapadores de radicales libres.** Fenoles impedidos y HALS, reaccionan con especies radicálicas para interrumpir el proceso de autooxidación<sup>39</sup>.

### **2.3.2.1. Importancia del uso de atrapadores de radicales libres en la estabilización de poliolefinas.**

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 electrofilicas 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 polimérica. 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 polimérica.

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.

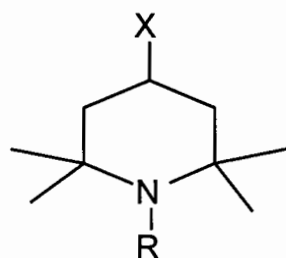
Algunos factores de los cuales depende el período de inducción, incluyen: La cantidad de antioxidante, temperatura de uso de la muestra, intensidad de la radiación UV y la historia de procesado. Las temperaturas elevadas (de producción y de uso de la muestra) disminuyen el período de inducción, debido a la proliferación de radicales en el sistema provocados por el rápido incremento de reacciones de ramificación<sup>20</sup>. La desventaja del uso de fenoles impedidos, como atrapadores de radicales libres, es que a altas temperaturas también 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.

#### **2.3.2.1.1. 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>21, 22, 23-36</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 del aminoéter resultante, debido al efecto estérico alrededor del grupo nitroxilo. De acuerdo a Gugumus<sup>21</sup>, la principal función de los HALS es prevenir la iniciación de la auto-oxidación vía la disipación (*quenching*) de la energía en el rango de luz UV. En sí, 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 y los HALS representan el desarrollo más reciente en este campo<sup>37</sup>.

Los HALS que actualmente se emplean, son desarrollados a partir de derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, con la estructura general (Figura 1):



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.

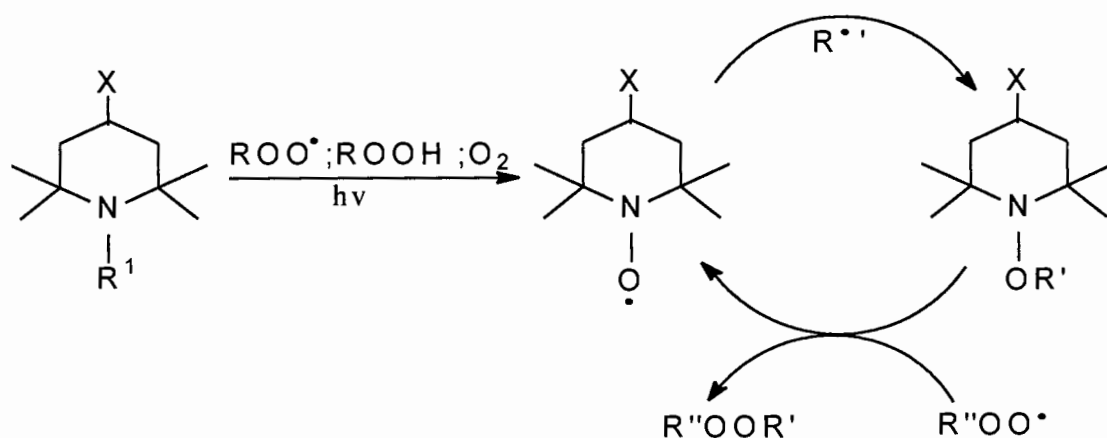
La efectividad de un HALS depende de:

- Peso Molecular.
- Compatibilidad con el polímero
- Estabilidad térmica.
- Capacidad para formar radicales nitróxilo estables.
- Naturaleza de los sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

La estabilidad de los radicales nitróxilo está definido en gran medida por el patrón de sustitución de los carbonos en posición  $\alpha$  al nitrógeno, este patrón de sustitución es el que a su vez propicia el efecto estérico que le da la estabilidad al radical nitroxilo del anillo piperidínico.

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>38</sup>.

Una vez formadas las especies radicáticas ( $R'$  y/o  $P'$ ) en presencia de oxígeno, éstas promueven la oxidación de la cadena polimérica. Para disminuir la rapidez de oxidación se han desarrollado compuestos (HALS) que interactúan, tanto con las especies radicáticas 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 (Esquema 2). Al respecto existen estudios sobre las posibles reacciones involucradas en el mecanismo de acción de los HALS que las describen a detalle<sup>9,10,39</sup>.



Donde:  
 $R^1=H$  ó grupo alquilo.

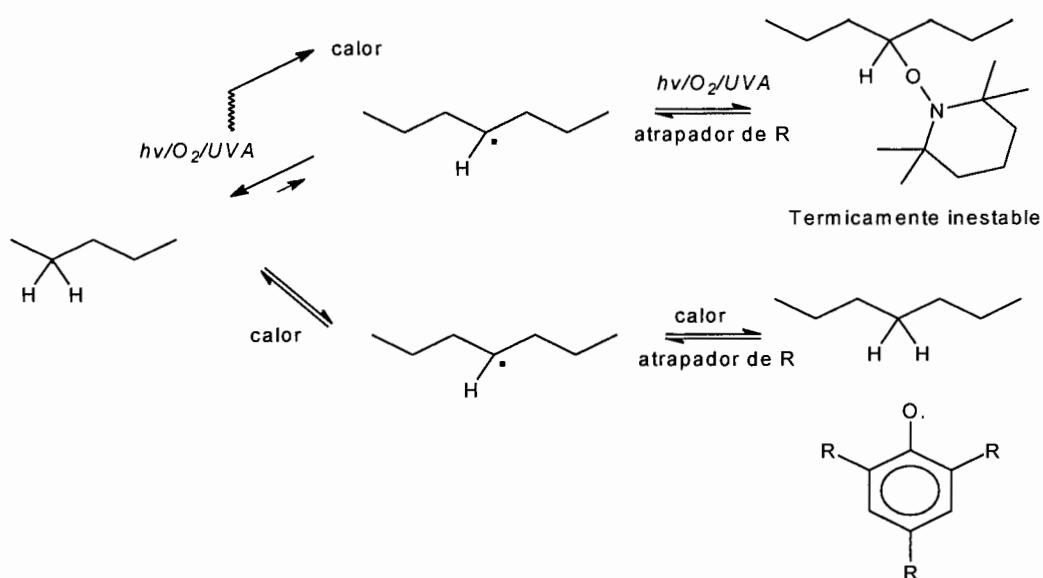
**Esquema 2** . Mecanismo de estabilización de las aminas impedidas estéricamente (HALS)<sup>38</sup>.

Estos HALS 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 la formulación, tales como: antioxidantes, deslizantes, pigmentos y 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 al polímero, ya que ambos contribuyen a una estabilización efectiva sobre un amplio intervalo de condiciones<sup>40, 41</sup>.

Cuando la poliolefina esta en presencia de luz, calor y de un absorbedor UV, inicialmente el absorbedor de luz UV disipa esta energía en forma de calor evitando así la formación de radicales libres, pero cuando la capacidad del absorbedor de luz es rebasada se forman radicales, los cuales son atrapados por el HALS, resultando en la formación de un aminoéter, el cual es por lo general es térmicamente inestable, por lo que en presencia de calor puede disociarse y propiciarse la formación de productos de oxidación de la resina.



**Esquema 3.** Estabilización del PE mediante atrapadores de radicales libres.

Por lo que cuando la poliolefina esta en presencia de calor excesivo, también se forman radicales poliméricos dentro de la cadena y es aquí donde interviene la presencia de un



antioxidante térmico (fenol impedido), el cual neutraliza la formación de estos radicales mediante la donación de un hidrógeno quedando finalmente como una estructura resonante estable, tal como se ilustra en el Esquema 3.

#### **2.4. Uso de amidas en polímeros.**

Además de la amplia variedad de aditivos usados en películas poliméricas comerciales como antioxidantes y antiestáticos, se requiere también el uso de agentes deslizantes como las amidas<sup>42</sup>.

La aplicación adecuada de estos aditivos significa que la superficie de una película debe exhibir características superficiales adecuadas, especialmente las películas de poliolefinas que contienen una amida, lo cual está determinado por el tipo de amida utilizada, su concentración y espesor de la película. Es importante entender como pueden afectar las condiciones físicas, tales como la temperatura<sup>42,43</sup>, la velocidad a la cual estos aditivos se difunden en la superficie polimérica para que un agente deslizante pueda reducir el coeficiente de fricción de una superficie.

En un polímero soportado sobre un sustrato poroso la velocidad de difusión depende del tipo de derivado de amida que se emplea, de la porosidad del sustrato y el espesor del recubrimiento de la poliolefina<sup>43</sup>.

Las superficies de películas poliméricas por lo general no poseen las propiedades deseadas, cuando las películas de LLDPE son "pegajosas" es difícil su manejo en subsecuentes operaciones de procesado. Para minimizar este problema se añaden agentes deslizantes para reducir el coeficiente de fricción de la superficie de una película de poliolefina. Es muy común el uso de Erucamida (Kemamida E) como un agente deslizante debido a su baja volatilidad y alta estabilidad térmica<sup>43</sup>.

La aplicación de las amidas o amidas modificadas de los ácidos grasos como agentes deslizantes es muy frecuente en películas y láminas de poliolefinas como: polietileno,

polipropileno, poliestireno, PVC y en películas soportadas sobre sustratos porosos. La mayor parte de estos compuestos son aprobados por la FDA<sup>44</sup> (Food and Drug Administration) para su empleo en envases que están en contacto con productos alimenticios.

#### **2.4.1. Importancia de la selección de la Kemamida E en comparación con otros agentes deslizantes.**

De entre una serie de amidas primarias saturadas como la Lauriamida, Palmitamida, Estereamida, Behenamida; amidas primarias insaturadas como la Oleamida, Erucamida y de amidas secundarias como la Estearil Estereamida, Oleil Oleamida, Estearil Erucamida, destacando de entre estas la Erucamida conocida también como Kemamida E, por ser una amida primaria insaturada de volatilidad baja y estabilidad térmica alta. Este compuesto es utilizado como agente de antibloqueo<sup>43,45,46</sup> ya que ofrece más deslizamiento debido a que es una molécula más grande y más voluminosa necesitando más tiempo para su difusión y para situarse sobre la superficie.

Por lo tanto la Kemamida tiene una exudación baja que puede ser una ventaja en el enrollado, en donde una película demasiado deslizante causaría dificultades en el enrollado y apilamiento de los rollos<sup>44</sup>.

Otra propiedad de la Kemamida es que actúa como barrera en la permeación de oxígeno.<sup>47</sup> También tiene un bajo costo y se le considera efectiva y segura por lo que se le aprueba como un compuesto grado FDA que puede ser empleado en la producción de películas que están en contacto con productos de consumo humano<sup>48</sup>. La Kemamida es un agente deslizante ampliamente usado para reducir el COF en películas poliméricas. En estudios realizados de variación de COF frente a concentraciones de Erucamida (0-3000ppm) en películas de PE, en cuanto a la migración de deslizantes en películas obtenidas mediante soplado, se demuestra que la Erucamida suministra uno de los mejores resultados al compararse con amidas primarias saturadas.

En estudios obtenidos de fuerza de bloqueo frente a concentraciones de la amida, las saturadas son las que dan lugar a mejores resultados, y dentro de estas, la Kemamida es bastante efectiva<sup>44</sup>.

Breuer y colaboradores<sup>43</sup>, han estudiado el deslizamiento expresado como coeficiente de fricción en películas de LLDPE con un contenido de 1000 ppm de amida de ácido graso, donde solamente las amidas primarias como la Kemamida mostraron resultados alentadores, además es capaz de alcanzar el 0.2 de COF a una concentración más baja que otros agentes de deslizamiento.

#### **2.4.2. Aplicación de las amidas como agentes deslizantes y antibloqueo.**

Como ya se mencionó la función primaria de los agentes deslizantes, es reducir la autoadhesión con el mismo plástico, minimizando la pegajosidad.

Éstos aditivos son modificadores de las propiedades superficiales que se emplean en un material plástico para proporcionar lubricación a su superficie durante o inmediatamente después del procesado, pero especialmente cuando este material es utilizado en forma de película en equipos de envasado y empaquetado. Estos agentes se añaden durante el procesado del material produciendo una lubricación interna del mismo. Obteniendo de ellos una compatibilidad limitada y están diseñados para exudar a la superficie y proporcionar un recubrimiento prácticamente invisible sobre la superficie del material plástico, reduciendo el coeficiente de fricción, dependiendo de la dosificación. Estos productos, mejoran al mismo tiempo las propiedades antiestáticas, proporcionando algo de plasticidad.

La amida de ácido graso se puede incorporar al polímero directamente o como un “masterbatch”; su distribución final a través del polímero, se obtiene cuando tiene lugar el moldeado por extrusión o inyección. En esta etapa la amida migra a la interfase del polímero con otros materiales y una vez que se encuentra en la interfase o en la superficie altera las propiedades de ésta, manifestándose como un deslizamiento intersuperficial, desempeñando la función de antibloqueo<sup>44</sup>.

En general hay tres factores que afectan la actividad de las amidas de los ácidos grasos:

*La naturaleza de la superficie del polímero:* cambios en el polímero pueden afectar a la selección de la amida o de la concentración de ésta.

*La cantidad de amida que alcanza la superficie:* este parámetro es afectado por el grado de compatibilidad de la amida de ácido graso con el polímero y por la concentración de amida. La solubilidad de una amida grasa está determinada por una combinación de la longitud y naturaleza de la cadena alquímica, el efecto de los grupos funcionales y la morfología del material polimérico en donde se encuentra.

*Las propiedades de la superficie resultante, particularmente de la amida misma:* En condiciones estables la amida grasa cuando migra a la superficie tiende hacia un estado de equilibrio en espesor y estructura ya sea cristalina o amorfa. Se ha demostrado que si se altera el equilibrio, como por ejemplo lavando o retirando el agente deslizante de la superficie, el equilibrio se restablece, siempre que haya suficiente amida en el interior de la película disponible para migrar a la superficie<sup>44,69</sup>.

Otros factores que afectan la cantidad de amida de ácido graso sobre la superficie incluyen la relación superficie/volumen de sustrato polimérico. Todas estas consideraciones también afectan el tiempo requerido para modificar de una manera efectiva las propiedades de la superficie.

Se puede decir, que películas que contienen una cantidad de agente deslizante adecuado medio (500 ppm) o de bajo contenido (250 ppm), el coeficiente de fricción disminuye en función del tiempo después de la extrusión y soplado. Al menos, pueden ser necesarias entre 18 y 24 horas para alcanzar el coeficiente de fricción mas bajo posible con una concentración de aditivo determinada.

Las amidas primarias y secundarias pueden emplearse como agentes deslizantes y antibloqueo y pueden clasificarse como saturadas e insaturadas.

Las amidas que contienen mas de un doble enlace son altamente inestables y no tienen un empleo comercial importante<sup>44</sup>. Se ha determinado que las amidas de los ácidos grasos insaturados, tales como la Laurilamida y Estereamida producen propiedades de antibloqueo, mientras que las amidas monoinsaturadas facilitan el deslizamiento<sup>80</sup>.

En estudios de deslizamiento expresado como coeficiente de fricción (CoF), de una película por extrusión soplado de LLDPE, en función del contenido en amida de ácido graso se demuestra que a altas concentraciones se mejora el CoF en periodos de tiempo más cortos<sup>81</sup>.

#### **2.4.3. Migración del deslizante.**

Los agentes deslizantes se añaden rutinariamente a las resinas de PE mediante extrusión para:

- Reducir el coeficiente de fricción
- Reducir el bloqueo
- Reducir la adhesión durante el enfriado de la bobina
- Incrementar la dispersión y prevenir las líneas de extrusión en materiales pigmentados.

Los diferentes agentes de deslizamiento, sin embargo, migran a la superficie del polímero a diferentes velocidades y pueden afectar su superficie en algunas aplicaciones de recubrimiento por extrusión. Las amidas, en general, son altamente insolubles a temperatura ambiente en poliolefinas, incluyendo el PE. Cualquier amida añadida en exceso con respecto a la concentración de equilibrio migrará a la superficie de PE. Esta migración del exceso de moléculas de amida se acumulara en la interfase polímero-sustrato y/o en la superficie de la película<sup>44</sup>.

#### 2.4.4. Métodos de evaluación que determinan la funcionalidad de agentes deslizantes.

De entre las pruebas que determinan las propiedades de una película de LLDPE que contiene ya sea un agente deslizante (Kemamida E) o antibloqueo (Silica amorfa), se incluyen: FTIR-ATR, coeficiente de fricción y ángulo de contacto<sup>72</sup>.

La técnica espectroscópica *FTIR-ATR*, es usada para monitorear la cantidad y/o concentración de aditivo presente cerca de la superficie de la película<sup>73-75</sup>, una de las desventajas de esta técnica, es la dificultad que se tiene para correlacionar una área de pico específica con una concentración superficial<sup>76</sup>.

*El coeficiente de fricción (CoF)*, es una técnica usada para medir el efecto de la exudación del aditivo en la superficie de la película<sup>42,77</sup>.

*El ángulo de contacto*, es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie y proporciona información indirecta de la energía superficial. Es una técnica muy utilizada para medir el grado de hidrofiliidad o hidrofobicidad de la película que contiene aditivos.

##### 2.4.4.1. Coeficiente de fricción estático y dinámico.

Este método mide la dificultad relativa con la cual la superficie de un material se deslizará sobre una superficie adyacente o sobre sí mismo o de otro material.

Este método cubre la determinación de los coeficientes de fricción de inicio y deslizamiento de películas plásticas y laminadas cuando se desliza sobre sí mismo u otras sustancias a condiciones específicas de prueba. El procedimiento permite el uso de un tren de deslizamiento estacionario con un plano en movimiento, o un tren en movimiento con un plano estacionario.

El coeficiente de fricción de inicio o estático ( $M_s$ ) se relaciona con la fuerza requerida para comenzar un movimiento de una superficie sobre otra.

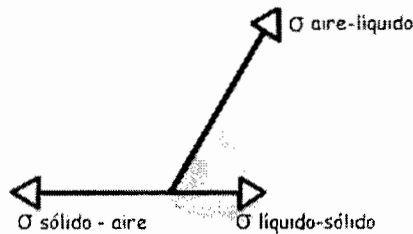
El coeficiente de fricción de deslizamiento o cinético ( $M_k$ ) se relaciona a la fuerza requerida para mantener este movimiento<sup>44</sup>. El cambio en el coeficiente de fricción depende del tiempo para que el aditivo emigre a la superficie de la película. Por consiguiente, el comportamiento de la difusión del aditivo es crítica y depende de algunos factores, incluyendo el espesor, cristalinidad, concentración de aditivos, temperatura de procesado y de almacenamiento de la película<sup>74</sup>.

El CoF de una superficie de PE esta inversamente relacionado con la cantidad de agente deslizante sobre la superficie. La disponibilidad de moléculas de amida, para la migración a la superficie, es proporcional al espesor de la película para una concentración de amida dada<sup>44</sup>. Además, los agentes deslizantes y lubricantes tienen diversos grados de compatibilidad con la matriz de la película. Algunos de ellos emergen o exudan a la superficie, lubricándola y haciéndola más propensa al deslizamiento, aunque esta acción de emerger no siempre es uniforme en todas las áreas de la superficie de la película. Compuestos que inducen valores del coeficiente de fricción comprendidos entre 0.8 y 1.0 se consideran no deslizantes; entre 0.4 y 0.7 son relativamente bajos; de 0.2 a 0.4 de tipo medio y de 0 a 0.02 de alto deslizamiento.

En cuanto a eficiencia se refiere, las amidas insaturadas de mas bajo peso molecular (Oleamida y Erucamida) son capaces de alcanzar el 0.2 de CoF a una concentración mas baja que otros agentes deslizantes. La Erucamida proporciona el mas bajo CoF de los agentes reportados<sup>44</sup>.

#### **2.4.4.2. Angulo de contacto.**

El ángulo de contacto (Figura 2) se refiere al ángulo que forma la tangente del perfil de una gota de líquido sobre una superficie sólida, considerando que la gota se encuentra en reposo y equilibrio con dicho sólido, brindando información de la energía superficial (dinas/cm;  $1\text{mN/m} = 1\text{dinas/cm}$ ) del sustrato.



**Figura 2.** Ángulo de contacto entre una gota de agua y una superficie sólida.

El ángulo de contacto a menudo se toma como parámetro indicativo de la humectabilidad (wettability) de la superficie de un material<sup>78</sup>.

No existe ningún método directo y confiable que sirva para determinar la tensión superficial de los sólidos. Sin embargo, para ello se utilizan diversos métodos indirectos, empíricos y semiempíricos, basados en las mediciones de los ángulos de contacto. Es importante conocer cuál es la tensión superficial de los sólidos, debido a la posibilidad que presentan de determinar la adherencia entre diferentes materiales.

Se ha insinuado que la energía superficial libre de una superficie sólida está compuesta por varias fuerzas intermoleculares, polares y de hidrógeno. Dos materiales interactivos que compartan estas fuerzas intermoleculares se deben adherir entre sí y el trabajo de adherencia también estaría conformado por las tres fuerzas intermoleculares mencionadas.

La medición del ángulo de contacto de la superficie sólida con diversos líquidos permite obtener un estimativo de la energía presente en las superficies sólidas, cuya composición se observa que consta de dos partes: polar y dispersiva. Se considera que éstos parámetros son importantes en cuanto se pueden utilizar para encontrar un valor aproximado del trabajo de adherencia entre un sólido y otro material. La porción polar está conformada por la combinación de las interacciones bipolares y las atracciones de los enlaces hidrógeno entre dos superficies.



El enlace de hidrógeno es la atracción intermolecular de hidrógeno, en un enlace polarizado, con un bipolo molecular de modo que se forme entre dos moléculas una atracción débil que las mantenga estrechamente unidas entre sí. En las superficies tratadas de polietileno se ha observado que la autoadherencia entre dos películas se debe a enlaces de hidrógeno entre grupos -C-OH de una superficie con funciones C=O de otra<sup>79-80</sup>.

Por otra parte, cuando se considera un tratamiento superficial, para inducir la presencia de fuerzas superficiales, se ha observado que los valores del coeficiente de fricción o bien del nivel de oxidación superficial van disminuyendo con el tiempo desde el momento mismo en que se termina dicho tratamiento. Este fenómeno se ha encontrado en todos los métodos empleados en la actualidad.

El grado de modificación de la superficie depende del método empleado y sus causas dependen del nivel de tratamiento y de la formulación de la película.

En términos generales, la modificación es consecuencia de una migración de los materiales de peso molecular bajo y de la alta oxidación superficial de la película, de la rotación de componentes altamente polarizados enlazados con la cadena de la estructura molecular del polímero en la superficie de la película para minimizar la energía libre superficial cuando se le almacena al aire, o de los aditivos que emergen de la película y de la transferencia de los aditivos de las películas a través del plano de contacto entre película y película en los rollos. Los aditivos típicos que muestran este comportamiento son las amidas de los ácidos grasos (agentes antideslizantes) y el aceite de silicona, ambos con bajas tensiones de humectación.

En términos generales, los aditivos “de deslizamiento” o agentes deslizantes bajan el coeficiente de fricción de las películas mientras que los aditivos “antibloqueo”, mantienen separadas las superficies de película y evitan la autoadherencia o “bloqueo” de ésta<sup>81</sup>.

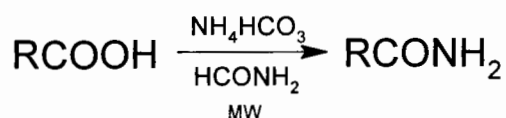
## 2.5. Diferentes métodos de obtención de amidas.

### 2.5.1. Síntesis empleando microondas.

Existen estudios sobre métodos de obtención para carboxamidas<sup>49,50</sup> en donde los ácidos carboxílicos pueden ser activados en forma individual, preliminarmente a la formación de la amida, o bien, ellos pueden ser activados in situ utilizando agentes de acoplamiento<sup>51</sup>.

Caddick<sup>52</sup>, Abramovitch<sup>53</sup>, Loupy<sup>54</sup> y Varma<sup>56</sup>, reportan reacciones empleando microondas para la obtención de amidas primarias.

En un estudio realizado por Yanqing Peng y Gonghua Song<sup>57</sup>, reportan un procedimiento rápido y directo usando microondas, para la preparación de amidas primarias a partir de sales de amonio y ácidos carboxílicos en formamida a tiempos menores de 10 minutos (Esquema 4).



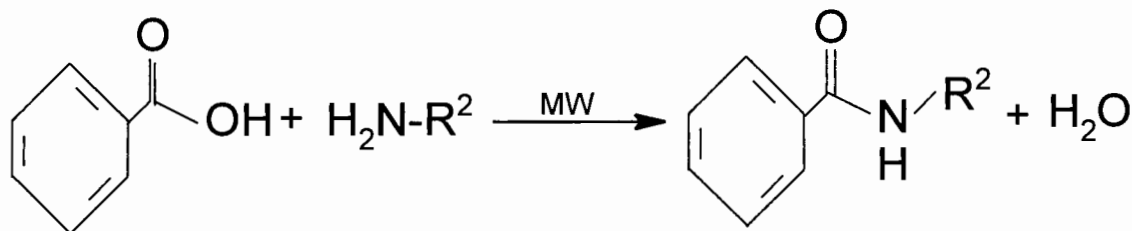
En donde:

R = diferentes grupos químicos (halógenos, alcoholes, aldehídos, etc).

**Esquema 4.** Preparación de amidas primarias a partir de sales de amonio de ácidos carboxílicos en formamida.

Este es el primer reporte sobre la síntesis rápida y directa para la obtención de amidas primarias con microondas.

Así mismo, Gelens Smeets y Colaboradores en un estudio reciente<sup>49</sup>, han demostrado que la producción de amidas asistida por microondas y en ausencia de solvente a temperaturas desde 150-300°C y a tiempos desde 10-120 minutos, es un método eficaz para obtener altas conversiones de amida, como lo representa el Esquema 5, en donde se hicieron variaciones en temperatura y tiempos, así como el uso de diferentes ácidos y aminas manteniendo una relación equimolar entre el ácido y la amina obteniéndose rendimientos de amida del 50-95 %.



Donde:

R<sup>2</sup> = diferentes sustituyentes aromáticos (fenoles y/ o benceno).

**Esquema 5.** Formación de amida sintetizada por microondas sin solvente<sup>49</sup>.

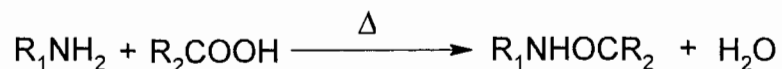
Estos estudios mostraron que al incrementar la temperatura de reacción se obtienen mejores conversiones de la amida, utilizando microondas.

### 2.5.2. Procesos térmicos.

En otros procesos de síntesis de amidas primarias se ha demostrado que al calentar una mezcla de amina y un ácido puede ser un buen método para la preparación de una variedad de amidas, donde los rendimientos de éstas dependen de las propiedades físicas y estabilidad térmica de los reactantes. Los reactantes ideales deberían tener puntos de fusión por debajo a los 200°C y no ser altamente volátiles y ser estables térmicamente a esa temperatura por tiempos no mayores 30 minutos, ya que calentamientos prolongados pueden ocasionar formación de cantidades sustanciales de alquitrán, mientras que con calentamientos por un tiempo corto originan reacciones incompletas<sup>58</sup>.

Considerando que algunas amidas han sido preparadas a escala industrial por pirólisis de una sal de amina y un ácido carboxílico, como es el caso de la preparación de la acetamida, benzanilida y otras con el mismo método<sup>59-62</sup> en donde utilizan diferentes catalizadores y se utilizan en algunos casos solventes con alto punto de ebullición como el Xileno, lo cual permite remover en forma azeotrópica el agua de la mezcla de reacción<sup>63-65</sup>.

B. S. Jursic, Z. Zdravkovski<sup>58</sup>, reportan la reacción para la preparación de una amplia variedad de amidas por calentamiento de una mezcla de aminas y ácidos sin catalizador y en ausencia de solvente de acuerdo al Esquema 6.



**Esquema 6.** Preparación de amida a partir de amina y ácido<sup>58</sup>.

Esta reacción de síntesis implica ser un método muy simple y barato comparado con otros métodos ya que requiere de tiempos mas cortos que otros métodos para la obtención de amidas. Jursic<sup>58</sup>, deduce entonces que la preparación pirolítica de amidas podría ser considerada como un método primario para su preparación. En el cual menciona algunas ventajas y desventajas al respecto como se indica a continuación.

Ventajas de la preparación pirolítica de amidas<sup>58</sup>:

- Es un procedimiento extremadamente simple
- El tiempo de reacción es corto
- No requiere de equipo especial
- No requiere catalizador
- Los reactivos no tienen que ser secados y purificados antes de su uso
- No requiere de solventes
- Productos de diacilación (iminas) no son formadas.

Desventajas de la preparación pirolítica de amidas :

- Las aminas, ácidos y los productos deben resistir temperaturas en rangos de 160 a 180°C por 30 minutos.
- La amina y el ácido deberían fundir en el rango de temperatura antes mencionada.

- Compuestos volátiles de bajo punto de ebullición y sublimables no pueden ser usados porque se perderían en la mezcla de reacción a estas temperaturas de reacción.

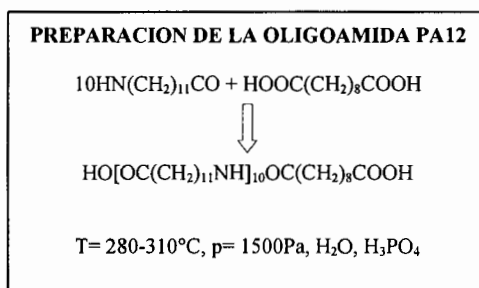
Una alternativa para la preparación de amidas con ácidos de altos puntos de fusión es utilizando sus ésteres como materias primas.

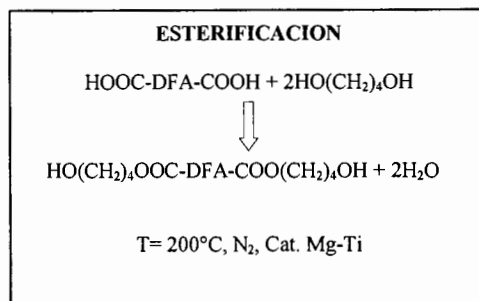
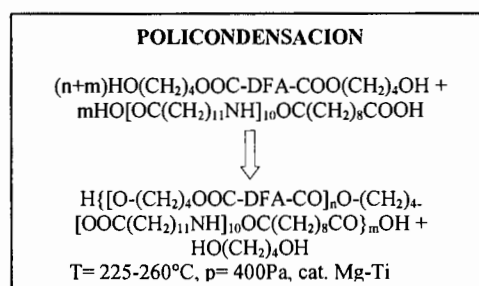
### 2.5.3. Método de preparación de amidas combinando vacío – presión y temperaturas altas.

En otro estudio más reciente publicado por A. Kozłowska y R. Ukielski<sup>66</sup>, en el 2004, reportan reacciones de nuevos tipos de elastómeros termoplásticos multibloque poli (éster-bloque-amidas) basados en oligoamida PA12 y oligoéster alifático preparado de la condensación de ácido graso (DFA) y 1,4- butanodiol.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de “vacío-presión” de capacidad de 1-6 dm<sup>3</sup>, a temperaturas de 100-310°C utilizando un complejo orgánico-metálico: Titanio-Magnesio, como catalizadores H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y presiones de 400-1500 Pa. Se variaron las condiciones de temperatura y presión, dependiendo de la preparación de la oligoamida<sup>67,68</sup>, de la esterificación entre la dimerización del ácido graso y de la reacción de policondensación así como el catalizador y capacidad del reactor, tal como se muestra en los pasos 1-3 del Esquema 7.

#### Paso 1:



**Paso 2:****Paso 3:****Esquema 7.** Pasos para la síntesis de las poliesteramidas<sup>66</sup>.

Tomando como base los antecedentes que se presentaron previamente y sabiendo que no existe reportado en la literatura, compuestos tipo amidas parcialmente impedidas obtenidas a partir de una diamina y ácido esteárico, para posteriormente poder evaluar la efectividad de este nuevo compuesto que se pretende utilizar como antioxidante y lubricante en polímeros tales como el LLDPE. Los grupos amino parcialmente impedidos aportarán los requerimientos estructurales para que se puedan formar radicales nitroxilo que pueden intervenir en el control de la oxidación de la matriz polimérica producida por la formación de especies radicálicas inducidas por la radiación UV, mientras que su actividad como lubricante se espera sea debido a las cadenas hidrocarbonadas, provenientes de ácidos grasos, que propiciarán una mayor compatibilidad con el polímero a evaluar.

**3. HIPÓTESIS.**

La presencia de una amina parcialmente impedida, con una cadena hidrocarbonada larga en su estructura propiciará que actúe como antioxidante UV y como deslizante durante la degradación oxidativa del LDPE causada por luz ultravioleta

**4. OBJETIVOS.**

- Sintetizar y caracterizar la aminoamida para ser utilizada como antioxidante UV y deslizante en películas de LDPE.
- Evaluar la eficacia de la aminoamida como estabilizador durante la degradación a la luz UV en películas de LDPE.
- Evaluar el efecto de la aminoamida como agente deslizante expuesta al envejecimiento fotooxidativo en películas de LDPE a radiación UV de 313 nm.



## 5. METODOLOGÍA.

- Sintetizar un compuesto tipo amina impedida a partir del 2,2-dicloropropano y la 2,2-dimetil 1,3-diaminopropano.
- Tratar los grupos amina terminales con un ácidos grasos, para producir aminas con terminaciones amida.
- Preparar las formulaciones para comparar el desempeño entre la aminoamida obtenida y una amida comercial (Kemamida), formuladas con un HALS (Chimassorb 944) y un antioxidante fenolico (Irganox 1330) comerciales, con LDPE.
- Usar estas formulaciones para evaluar a nivel laboratorio la eficacia de la aminoamida sintetizada como antioxidante UV y deslizante, en pruebas por exposición a la radiación UV (312 nm), mediante la determinación de formación de grupos carbonilo durante la fotooxidación y de propiedades fisico-mecánicas como: tensión-elongación, fricción y propiedades de superficie como el ángulo de contacto.
- Caracterización tanto de la amina como de la aminoamida sintetizada por: FTIR,  $^1\text{HRMN}$ ,  $^{13}\text{CRMN}$ , DSC y TGA.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL.

### 6.1 Reactivos y materiales.

Los compuestos 2,2-dicloropropano ( $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ , 98%), con n peso molecular de 112.99 g/mol y una densidad de  $1.082 \text{ g/cm}^3$ ; 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , 99%), con peso molecular de 102.18g/mol y una densidad de  $0.851 \text{ g/cm}^3$ , ácido estearico ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) con peso molecular de 284.48g/mol y una densidad de  $0.94\text{g/cm}^3$  fueron obtenidos de Aldrich (USA). El bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ , 99.9%) con un peso molecular de 85 g/mol y una densidad de  $2.159 \text{ g/cm}^3$ , tetrahidrofurano (THF), metanol, cloroformo, hexano y éter etílico fueron obtenidos de J.T. Baker, US.

Se utilizó un polietileno en “pellet” sin aditivos, con una densidad de  $0.915\text{-}0.935 \text{ g/cm}^3$ , con un índice de fluidez de 2g/10 min; proporcionado por PEMEX.

Se uso un agente deslizante, Kemamida E [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}_2$ ], con una densidad de  $0.851 \text{ g/ml}$ , y un peso molecular de 335 g/mol y  $T_m$  de  $80\text{-}90^\circ\text{C}$ , cortesía de PEMEX.

Los aditivos utilizados como *Chimassorb 944* (HALS), con la siguiente composición química: Poly[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-s-triazine-2,4-diyl][2,2,6,6-tetramethyl-4-piperiayl imino] hexamethylen[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl), y un  $M_n > 2500$  y p.f =  $103\text{-}135 \text{ }^\circ\text{C}$  ; y el Irganox 1330, con un  $M_w = 775$  y p.f =  $240^\circ\text{C}$ , ambos fueron obtenidos de CIBA CHEMICALS.

### 6.2. Equipo usado en la evaluación de los aditivos formulados en LDPE.

- Estufa de vacío, modelo 3610, LAB-LINE.
- Cámara para Envejecimiento Acelerado Q-Panel modelo QUV, con lámparas de radiación máxima situada en 313 nm, The Panel Company.
- Extrusor monohusillo marca BETOL de 32mm de diámetro.

- Reómetro de torque, marca Brabender, modelo PL 2200, con rotores tipo Cam.
- Molino de cuchillas marca Brabender modelo SLO/9.

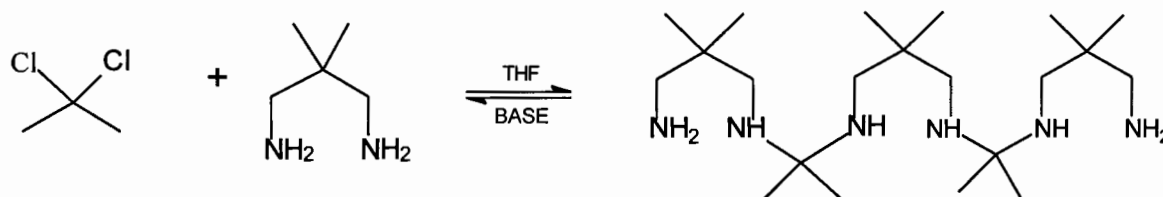
### 6.3. Equipo para la caracterización del aditivo sintetizado.

- Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR, Nicolet Magna 550.
- Resonancia Magnética Nuclear (RMN) marca Jeol de 300 MHz.
- Tensiómetro marca Instron, modelo 4301.
- Equipo de prueba combinada para determinación del coeficiente de fricción, modelo D-5097, marca Kayeness.
- Equipo para la determinación del ángulo de contacto marca NRL C:A Goniometer, modelo No. 100-00.
- Cromatógrafo de gases termo-finnigan trace 2000 con detector de masas.

### 6.4. Procesos de Síntesis.

#### 6.4.1. Síntesis de la oligo amina (Am 1): 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

Reacción:



*Procedimiento A:*

En un sistema de reacción con agitación magnética, refrigerante y trampa de sílica gel para humedad, protegido de la luz, fueron mezclados 2 g (1.84 ml-0.01770 moles) de 2,2-dicloropropano con 1.8054 g de 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano (2.12 ml-0.01770 moles), 2.97 g de bicarbonato de sodio (0.0354 moles) y 1.5 ml de agua destilada en 25 ml de tetrahidrofurano (previamente destilado).

La mezcla de reacción se mantuvo con agitación constante a temperatura de 60°C durante 33 horas, después de las cuales el sólido es filtrado y lavado con cloroformo para obtener

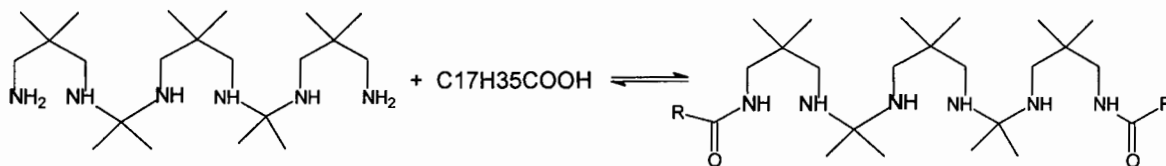
el sólido residual, el cual se lavó con metanol. El aditivo fue aislado por precipitación en metanol, se disolvió en caliente y se hizo precipitar con éter etílico, se secó en estufa de vacío a 40 °C y se obtuvieron aproximadamente 2.04 g de un polvo blanco.

*Procedimiento B:*

En un sistema cerrado bajo presión, utilizando un tubo Schlenck fueron mezclados 3.617g (4.2502 ml -0.03540 mol) de 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, 4g (3.6968ml – 0.0354 moles) de 2,2-dicloropropano y 5.9479 g (0.07080 mol) de bicarbonato de sodio, todo libre de solvente y humedad. La mezcla de reacción se mantuvo a 70 °C durante 5 horas después de las cuales se obtuvieron 8g de un sólido blanco, correspondiente a la amina. El producto fue caracterizado por <sup>1</sup>HRMN: (D<sub>2</sub>O, ppm) 0.8, S, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0.9, S, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2.84-2.89, S, CH<sub>2</sub>; <sup>13</sup>CRMN: (D<sub>2</sub>O, ppm): 22.05, 22.47 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 35.29, 36.19 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 48.8, NCH<sub>2</sub>; 49.05, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; FTIR: 3380, 1500 y 1618 cm<sup>-1</sup>, NH; 1449 Y 1352 cm<sup>-1</sup>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; DSC: p.f. 352.92 °C.

**6.4.2. Obtención de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina. (Aditivo A).**

*Reacción:*



En donde:

R = C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>

*Procedimiento:*

En un sistema cerrado bajo presión, fueron colocados 7.38g (0.05201 mol) de 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina, previamente sintetizada, después se adicionaron 29.5939 g (0.1040 moles) de ácido esteárico y como catalizador se agregó un granulo de ácido p-toluensulfónico. La mezcla de reacción se mantuvo entre 190 y 200 °C por 8 horas después de las cuales se lavó el producto en

hexano caliente, obteniendo por decantación 5.72 g de amida y como residuo 19.19 g de estearato de sodio, los cuales fueron caracterizados por  $^1\text{HRMN}$ : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm) 6.86, NH; 2.93-2.96,  $\text{CH}_2$ ; 0.8-0.9, S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ;  $^{13}\text{CRMN}$ : (TMS,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 174,  $\text{C}=\text{O}$ ; 22,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 40,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 50,  $\text{NCH}_2$ ; **FTIR**: 3290 y 1558  $\text{cm}^{-1}$ , NH; 1649  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ; 1468 Y 1339  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , 2918  $\text{cm}^{-1}$ , CH; **DSC**: p.f. 64.05 °C.

### **6.5. Determinación de la temperatura y entalpía de fusión 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 a las siguientes condiciones para su 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).

### **6.6. Formulaciones del aditivo sintetizado (A) para envejecimiento con luz UV en presencia de Chimassorb 944.**

La Tabla 1, presenta las diferentes formulaciones evaluadas durante la primera evaluación a una concentración de 0.5 ppc de la aminoamida sintetizada y Kemamida E, algunas contienen únicamente la diamida y en otras se combina con un estabilizador UV comercial como el *Chimassorb 944* (Figura 4) , lo mismo se hace con la amida comercial (Figura 3) para comparar su eficiencia al combinarse con un estabilizador UV.

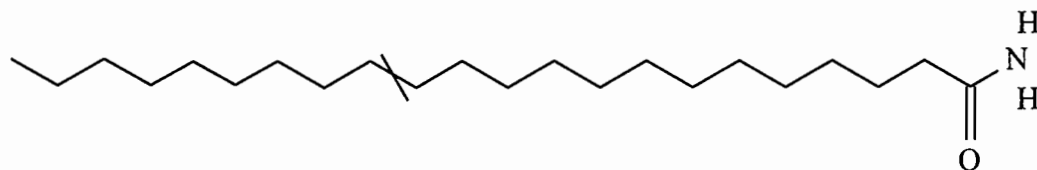


Figura 3. Agente deslizante comercial. Kemamida E.

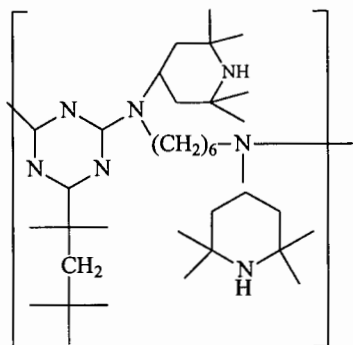


Figura 4. Estabilizador ultravioleta comercial. Chimassorb 944.

Tabla 1. Formulaciones para evaluar la eficiencia del Aditivo (A) como estabilizador en presencia de Chimassorb 944.

Formulaciones	Concentración (ppc)		
	A	K	C
PE			
PEK		0.5	
PEC			0.1
PECK		0.5	0.1
PEA	0.5		
PECA	0.5		0.1

PE= Polietileno Comercial (PX20020X), K= Kemamide E comercial, C = Chimassorb 944 estabilizador UV comercial, A= Aminoamida sintetizada.

### 6.7. Formulaciones del aditivo sintetizado (A) para envejecimiento con luz UV en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

En la Tabla 2, se muestran las formulaciones realizadas durante la segunda evaluación a una concentración de (0.25, 0.5, 0.75) ppc de la diamida (A) y Kemamida E (K), donde cada una de ellas se combinan por separado con un estabilizador UV comercial y un antioxidante comercial (Figura 5), los cuales se mantuvieron a una concentración constante de (0.1 ppc) para que el efecto observado pudiera ser asociado con cambios en la concentración de diamida (A). También se realizaron estas mismas combinaciones pero sin

agregar el estabilizador UV para visualizar el efecto debido únicamente al aditivo sintetizado.

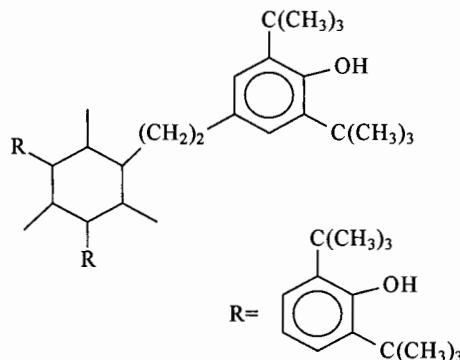


Figura 5. Antioxidante térmico. Irganox 1330.

Tabla 2. Formulaciones para evaluar la actividad del aditivo sintetizado en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

Formulaciones	Concentración de aditivos (ppc)											
	A	K	I	C	A	K	I	C	A	K	I	C
PEICA	0.25		0.1	0.1	0.5		0.1	0.1	0.75		0.1	0.1
PEICK		0.25	0.1	0.1		0.5	0.1	0.1		0.75	0.1	0.1
PEIA	0.25		0.1						0.75		0.1	
PEIK		0.25	0.1							0.75	0.1	

PE= Polietileno Comercial (PX20020X), K= Kemamide E comercial, C= Chimassorb 944 estabilizador UV comercial, I= Irganox 1330 antioxidante comercial, A= aminoamida sintetizada.

### 6.8. Películas de LDPE obtenidas por el proceso de extrusión soplado.

La incorporación de los aditivos en la resina de polietileno (75g) se llevó a cabo en una cámara de mezclado del reómetro de torque marca Brabender, modelo PL2200, utilizando rotores Cam, a una velocidad de 60 rpm y a una temperatura de 190 °C, durante los primeros 3 minutos se agregó el LDPE hasta fundir completamente, para después agregar los aditivos en un tiempo no mayor a los 5 minutos, para finalmente completar un tiempo total de 12 minutos.

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. 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. Obteniendo para cada formulación películas con espesores entre 0.0020+/- 5 pulgadas. Las condiciones de operación a las cuales se procesaron las seis formulaciones se muestran en la Tabla 3, preparando un masterbach de 75g de las formulaciones hechas en el reómetro de torque con 925g de LDPE.

**Tabla 3.** Condiciones de procesado de las formulaciones de películas de LDPE, por extrusión soplado.

		Condiciones
<b>Barril</b>	Zona 1	140 °C
	Zona 2	170 °C
	Zona 3	190 °C
	Zona 4	170 °C
<b>Dado</b>	Zona 1	170 °C
	Zona 2	250 °C
Rapidez del tornillo		24 r.p.m.
Temperatura del fundido		180 °C
Presión del fundido		1.8 kg/cm <sup>2</sup> x 100
Rapidez de jalado		4 m/min

### 6.9. Determinación de la resistencia a la tensión en películas de LDPE.

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 8 ln/min. Se empleó la Ecuación 1, para determinar la fuerza de ruptura o resistencia a la tensión.

$$T (\text{Lb/in}^2) = \text{Fuerza (Lb)} / \text{Área seccional (in}^2) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

Área seccional = (Espesor in) (Ancho in)

T = resistencia a la tensión Lb/in<sup>2</sup>



### 6.10. Determinación del % en pérdida de la propiedad de resistencia a la elongación.

El porcentaje en pérdida de la propiedad de elongación [E(%)], de las diferentes formulaciones se calculó, empleando la Ecuación 2 y 3. Para convertir el desplazamiento de las mordazas en deformación del material o elongación, el desplazamiento se divide entre la separación inicial de las mordazas.

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

$$\% \text{ Perdida de la propiedad} = (E (\%)_1 \times 100) / E (\%)_0 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$l_0$  = separación inicial de las mordazas

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

$E (\%)_{0,1}$  = porcentaje de elongación inicial (0) y final (1).

### 6.11. Fotooxidación de las películas de LDPE formulado con la diamida (A).

La diamida (A) sintetizada y la Kemamida E (K), fueron evaluadas empleando las formulaciones indicadas en las Tablas 1 y 2. En la primera evaluación (Tabla 1) se mezclaron con un estabilizador ultravioleta (*Chimassorb 944*).

Mientras que en la segunda evaluación (Tabla 2) se analizó el efecto de la presencia de un estabilizador térmico del tipo antioxidante (Irganox 1330) y el estabilizador ultravioleta *Chimassorb 944*.

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 60°C.

### 6.11.1. Análisis de las películas por Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR).

La Espectroscopía infrarroja se utilizó para determinar el grado de oxidación de las formulaciones envejecidas, considerando que 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 durante el proceso de degradación se determinaron siguiendo las variaciones en la región de  $909 \text{ cm}^{-1}$ , determinando también las concentraciones de dobles ligaduras, a partir de sus absorbancias y coeficientes de absorptividad.

### 6.11.2. Determinación del Índice de Carbonilo en películas de LDPE.

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 fotooxidación de las formulaciones.

Para estimar el nivel de degradación, se utilizó el índice de carbonilo (IC), obtenido midiendo la absorbancia a  $1715 \text{ cm}^{-1}$  y  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , a diferentes tiempos de oxidación, normalizando dichas absorbancias, dividiéndolas entre el espesor de la película.

El Índice de Carbonilo (IC), esta definido por la Ecuación 4:

$$IC = [\log_{10} (I_0/I_t) / d] * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

$I_0$  = 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 5:

$$A = \log_{10} I_0/I_t \quad \text{Ecuación 5}$$

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

$$IC = [A/d] * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

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>82-84</sup>.

### 6.11.3. Determinación de formación de grupos funcionales de las películas de LDPE.

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 y carbonilo, 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, 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 L /mol-cm; para grupos carbonilo ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ )  $\epsilon_{(CO)}$  = 300 L /mol-cm.<sup>85-86</sup>

La absorbancia, se define por la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon * d * C \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

A = absorbancia

$\epsilon$  = coeficiente de absorción molar (L, mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

d = espesor de la muestra (cm)

C = concentración (mol / L)

Deduciendo de la Ecuación 7, la concentración es igual:

$$C = A / \epsilon d \quad \text{Ecuación 8}$$

### 6.12. Determinación del coeficiente de fricción estático y dinámico en las películas de LDPE.

El coeficiente de fricción fue determinado de acuerdo a la norma ASTM D 1894-99, la cual indica que la medición de las propiedades de fricción puede ser realizada en una película o espécimen laminado cuando se desliza sobre sí mismo o sobre otra sustancia.

Las muestras de prueba se cortaron aproximadamente de 5 por 2 ½ pulgadas, todas evaluadas en dirección máquina. La temperatura de condicionamiento de las muestras de prueba se realizó a 23 +/- 2°C (73.4 +/- 3.6°F) y 50 +/- 5 % de humedad relativa a un tiempo menor de 40 h después del procesado.

Las condiciones de operación se manejaron a una velocidad de 6 ln/min y una velocidad en la carta de 5 ln/min, con una distancia de recorrido de la celda de 6 pulgadas.

Se empleó la ecuación 9 y 10, para determinar el calculo del COF estático y cinético, respectivamente:

$$\mu_s = A_s/B$$

Ecuación 9

En donde:

$\mu_s$  = Coeficiente de fricción estático.

$A_s$  = Lectura de la escala de movimiento inicial, g.

B = Peso del porta-película de deslizamiento (200 g).

El coeficiente de fricción dinámico emplea la siguiente Ecuación:

$$\mu_k = A_k/B$$

Ecuación 10

En donde:

$\mu_k$  = Coeficiente de fricción cinético

$A_k$  = Lectura de escala promedio, g.

B = Peso del porta-película de deslizamiento (200 g).

### 6.13. Medición del ángulo de contacto en las películas de LDPE.

El ángulo de contacto se evaluó de acuerdo a la norma D 2578 usando agua destilada como solvente (5uL para cada muestra), utilizando una película de 75 mm de largo por 15 mm de ancho tomándose la muestra del rollo de las películas en dirección máquina. las lecturas se hicieron a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  ( $73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$ ) y  $50 \pm 5\%$  humedad relativa para tiempos almacén no menor de 40 h, de acuerdo con la práctica D 618.

Si consideramos una gota de líquido en equilibrio sobre una superficie plana, en el punto de contacto de las tres fases (sólida, líquida y gaseosa) existe un equilibrio en las fuerzas dado por la ecuación de Youngs Laplace (Ecuación 11):

$$\sigma_S = \sigma_{sl} - \sigma_l \cos\Theta \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

$\Theta$  = Angulo de contacto del borde de la gota con la superficie sólida.

$\sigma_L$  = Tensión superficial de la interfase aire(o vapor)-líquido(dinas/cm o erg/cm<sup>2</sup>).

$\sigma_{sl}$  =Tensión superficial de la interfase sólido-líquido (función del líquido, sólido; y del estado de la superficie.

$\sigma_S$  = Tensión superficial de la interfase sólido en contacto con el aire.

Si el líquido moja la superficie  $\sigma_S > \sigma_{sl}$  por lo tanto  $\cos \Theta$  será mayor que cero lo que implica que  $\Theta < 90^\circ$ .

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como se mencionó en un inicio, el objetivo principal de este trabajo fue sintetizar una aminoamida para comprobar su uso como estabilizador y deslizante en películas de LDPE. Para lograr este objetivo, después de diversos intentos, se sintetizó una bis-estereamida, obtenida a través del 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano y el ácido esteárico. Estos compuestos, fueron caracterizados por espectroscopia FTIR, <sup>1</sup>HRMN, <sup>13</sup>CRMN, calorimetría diferencial de barrido (DSC), y por cromatografía de gases.

La aminoamida sintetizada en combinación con otros estabilizadores comerciales fue evaluada como foto estabilizador del LDPE, en las concentraciones indicadas en las Tablas 1 y 2.

### 7.1. Síntesis de la oligo-amina (Am1).

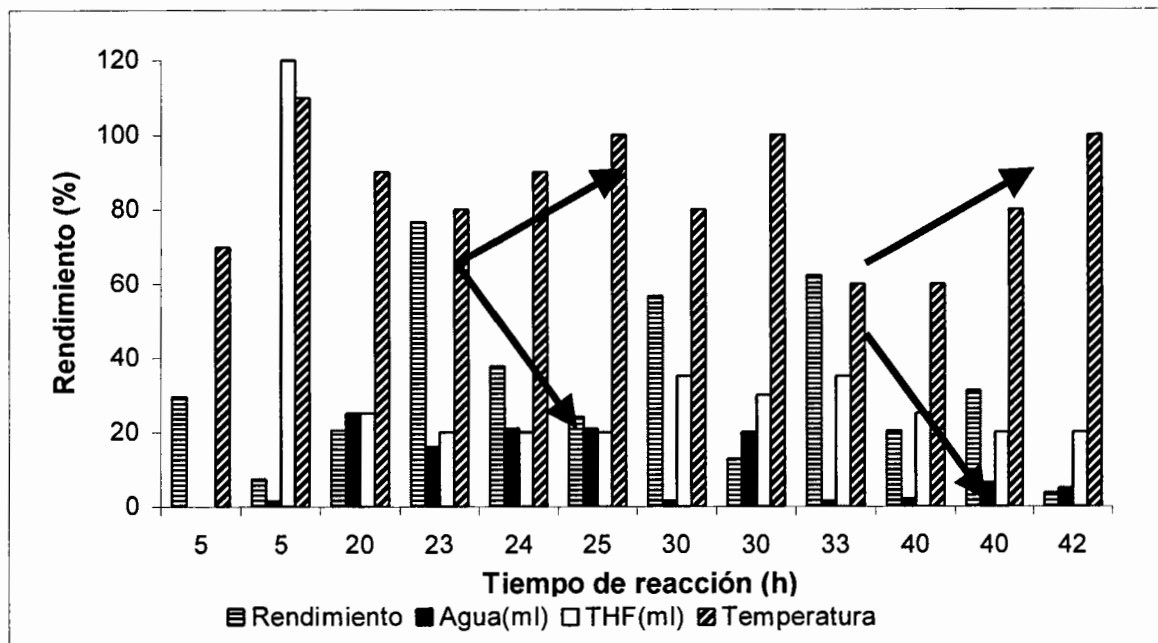
Se evaluaron diversas condiciones para la preparación de la amina, donde se hicieron variaciones con respecto al tipo de catalizador, temperatura, el uso o no de solvente, el tiempo de reacción y la presión en el sistema de reacción. En la Tabla 4, se muestra un resumen de las diferentes condiciones evaluadas.

**Tabla 4.** Condiciones de reacción evaluadas para la síntesis de la amina (Am1).

Sistema	2,2-dicloropropano (mol)	2,2-dimetil 1,3-diaminopropano (mol)	Agua (ml)	THF (ml)	Catalizador (g)	Tiempo (h)	T (°C)	Rendimiento (%)
Presión atmosférica	0.017		1.5	35	2.97 NHCO <sub>3</sub>	33	60	57.64
Reactor a presión	0.017		1.5	125	2.97 NHCO <sub>3</sub>	5	110	6.94
Tubo Schlenck	0.017		16	20	2.97 NHCO <sub>3</sub>	23	80	71.02
Tubo Schlenck	0.035		25	25	5.947 NHCO <sub>3</sub>	20	90	18.93
Tubo Schlenck	0.017		21	20	2.97 NHCO <sub>3</sub>	24	90	34.89
Tubo Schlenck	0.026		21	20	4.36 NHCO <sub>3</sub>	25	100	22.33
Tubo Schlenck	0.3540		20	30	2.97 NHCO <sub>3</sub>	30	100	11.82
Tubo Schlenck	0.026		5	20	2.97 NHCO <sub>3</sub>	42	100	3.40
Presión atmosférica	0.026		1.5	25	2.97 NHCO <sub>3</sub>	40	60	18.67

Sistema	2,2-dicloropropano (mol)	2,2-dimetil 1,3-diaminopropano (mol)	Agua (ml)	THF (ml)	Catalizador (g)	Tiempo (h)	T (°C)	Rendimiento (%)
Tubo Schlenck	0.017		6.5	20	2.97 $\text{NHCO}_3$	40	80	28.79
Presión atmosférica	0.017		1.5	35	2.97 $\text{NHCO}_3$	30	80	52.40
Tubo Schlenck	0.017		0.0	0.0	0.5 $\text{SnCl}_2$	23	60	49.43
Tubo Schlenck	0.017		0.0	0.0	0.5 $\text{SnCl}_2$ 2.97 $\text{NaHCO}_3$	2	70	39.06
Tubo Schlenck	0.0350		0.0	0.0	5.9479 $\text{NaHCO}_3$	5	70	27.19

El efecto de las variables en la eficiencia de la reacción se puede apreciar al comparar el rendimiento de cada una de las condiciones evaluadas. Los resultados se muestran en la Figura 6, donde se aprecia que, cuando se mantienen constante un cierto volumen de los solventes (agua/ THF: 20/20 mL) y el catalizador ( $\text{NaHCO}_3$ ), un aumento en la temperatura y en el tiempo de reacción, el rendimiento disminuye. Tiempos cortos de reacción (< 10 horas) producen rendimientos máximos de 28 %.



**Figura 6.** Rendimiento del efecto de las variables en la eficiencia de las reacciones evaluadas para la síntesis de la amina (Am1).

Considerando los rendimientos obtenidos se puede concluir que las mejores condiciones de reacción se ubican en 23 hrs a 80 °C en un sistema sellado con una relación de solventes agua /THF de 20/20 mL.

### 7.2. Obtención de la bis-estereamida de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

En la Tabla 5, se muestra la evaluación de diferentes condiciones de reacción donde se varió el tipo de catalizador, temperatura, uso o no de solvente y tiempo de reacción para la obtención de la aminoamida.

**Tabla 5.** Condiciones de reacción evaluadas para la síntesis de la aminoamida (A).

Sistema	Reactivos		Catalizador	Solvente	Tiempo (h)	T (°C)	Observ.
Reflujo/ presión atmosférica/ trampa Dean Stark	5g Ac. Palmitico	1.) 4.17ml Etilen glicol  2.) Am1	AP	1.- Tolueno, 2.- Benceno	1.-125  2.- 43	1.-80  2.-140	Predomina aceite
Reflujo/ presión atmosférica/ trampa Dean Stark	23.6 g Aceite de soya	2g Am1	AP	Tolueno	115	60	Predomina aceite
Tubo Schlenck	23.6 g Aceite de soya	2g Am1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Tolueno	1)35 presión atmosférica 2) 30 tubo cerrado	115	Predomina aceite
Tubo Schlenck	4.72 Aceite de soya	2g Am1	2 gotas de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		65	170	Predomina aceite
Reflujo/ presión atmosférica/ trampa Dean Stark	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> (estearato de metilo)	0.237g Am1	2 gotas de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  81h se añadió AP	1. benceno 2. Tolueno 3.Xileno	1. 60 2. 20 3. 40	1. 80 2. 100 3. 120	Predomina aceite
Tubo Schlenck,	10g CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO OH (Ac. Estéarico)	2.5g Am1	AP	Xileno	8	155	Ácido + amida (1:1)
Tubo Schlenck	10g CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO OH (Ac. Estéarico)	2.5g Am1	AP	Sin solvente	8	250	Predomina amida ptdo negro
Tubo Schlenck	8.3705g CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO OH (Ac. Estéarico)	2.098g Am1	AP, SnCl <sub>2</sub>	Sin solvente	2	180 215	Predomina amida



Tubo Schlenck	5.3897 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO OH (Ac. Estérico)	1.246g AmI	AP, 0.118g NaHCO <sub>3</sub>	Sin solvente	1.5	190	Predomina amida
Tubo Schlenck	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO OH (Ac. Estearico)	1g AmI	SnCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Sin solvente	1	70	Predomina ácido
Tubo Schlenck	16.0247g CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO OH (Ac. Estearico)	4g AmI	0.5g AP	Sin solvente	45	190	Predomina amida
Tubo Schlenck	29.5939g CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO OH (Ac. Estearico)	7.386g AmI	0.5g AP	Sin solvente	8	190	Predomina amida

AmI = 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

AP = Ácido paratoluensulfónico monohidratado.

La reacción se siguió mediante espectroscopía FTIR, el criterio empleado para escoger el mejor procedimiento fue la desaparición de la banda del carboxilo del ácido (1720 cm<sup>-1</sup>).

Las mejores condiciones para la formación de la amida consideradas, fueron aquellas en la que por FTIR, predomina la señal de la amida en 1618 cm<sup>-1</sup>, las cuales se mencionan a continuación:

- El uso del tubo Schlenck facilitó una reacción más rápida y sin pérdida de reactivos.
- El ácido para-toluensulfónico (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H.H<sub>2</sub>O), ofrece mejores resultados.
- Se obtuvieron mejores resultados a 190°C.
- La ausencia de solvente, mostró mejores resultados porque la aminoamida se obtiene de una manera mas rápida (8 horas ) evitándose el riesgo a consecuencia de presiones altas por ebullición del solvente.

### 7.3. Caracterización de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

La amina sintetizada con impedimento estérico parcial es la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina, que se obtuvo utilizando 2,2-dicloropropano y la 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano. Este compuesto fue caracterizado por RMN, FTIR y DSC.

### 7.3.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

Al analizar por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (Figura 7), la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina, su espectro, mostró singuletes (0.8 y 0.9 ppm) correspondientes a protones que se asignaron a dos tipos de gem-dimetilos: los de la unidad estructural que aporta la amina y que integran para 18 protones y los que aporta el 2,2-dicloropropano que integran para 12 protones. La presencia de éstos se confirmó por  $^{13}\text{CRMN}$  (22.05 y 22.47 ppm). Los metilenos vecinos al grupo amino terminal se asignaron por  $^1\text{HRMN}$  al singulete que aparece a 2.8 ppm y se diferencian de los  $\text{CH}_2$  intermedios que se asignaron al singulete de 2.7 ppm por la integral de cada uno de ellos: la señal de 2.8 integra para 4 protones, mientras que la de 2.7 integra para 8 protones.

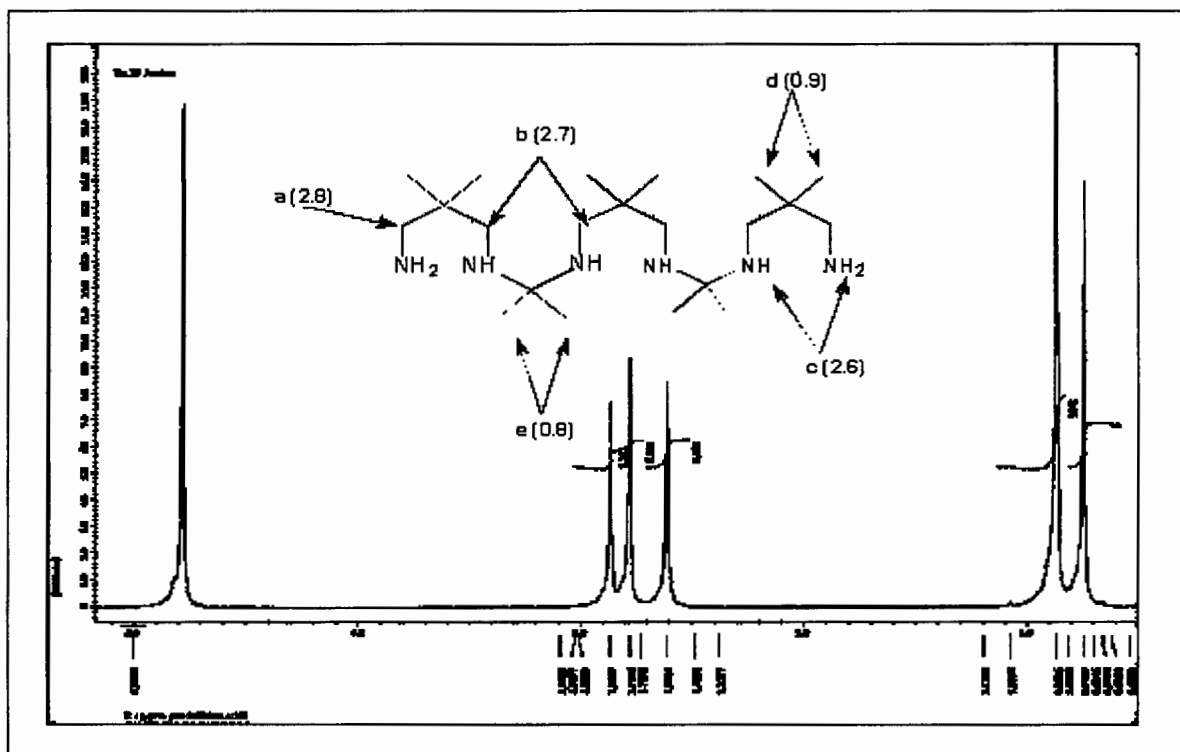


Figura 7. Espectro  $^1\text{HRMN}$  de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

El espectro de resonancia de carbono 13, indica que existen 3 tipos de carbonos unidos al nitrógeno que son los que están en la posición 1,3,5 de la poliamina sintetizada. Estos grupos corresponden a las señales 48.8, 48.2 y 47.07 ppm (Figura 8).

Un resumen de las señales que presentó el producto amina son:  $^1\text{HRMN}$ : ( $\text{D}_2\text{O}$ , ppm) 0.8, S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 0.9, S,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 2.84-2.89, S,  $\text{CH}_2$  (Figura 7).  $^{13}\text{CRMN}$ : ( $\text{D}_2\text{O}$ , ppm): 22.05, 22.47  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 35.29, 36.19  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 48.8,  $\text{NCH}_2$ ; 49.05,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ .

Al obtener el espectro de  $^{13}\text{CNMR}$  se observó la presencia de señales en la región de los carboxilos (168, 165 ppm), que son originadas por la presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ <sup>87</sup>, por lo que se intentó eliminar dicha señal mediante lavado con metanol, para tratar de disolver exclusivamente la amina (Figura 8).

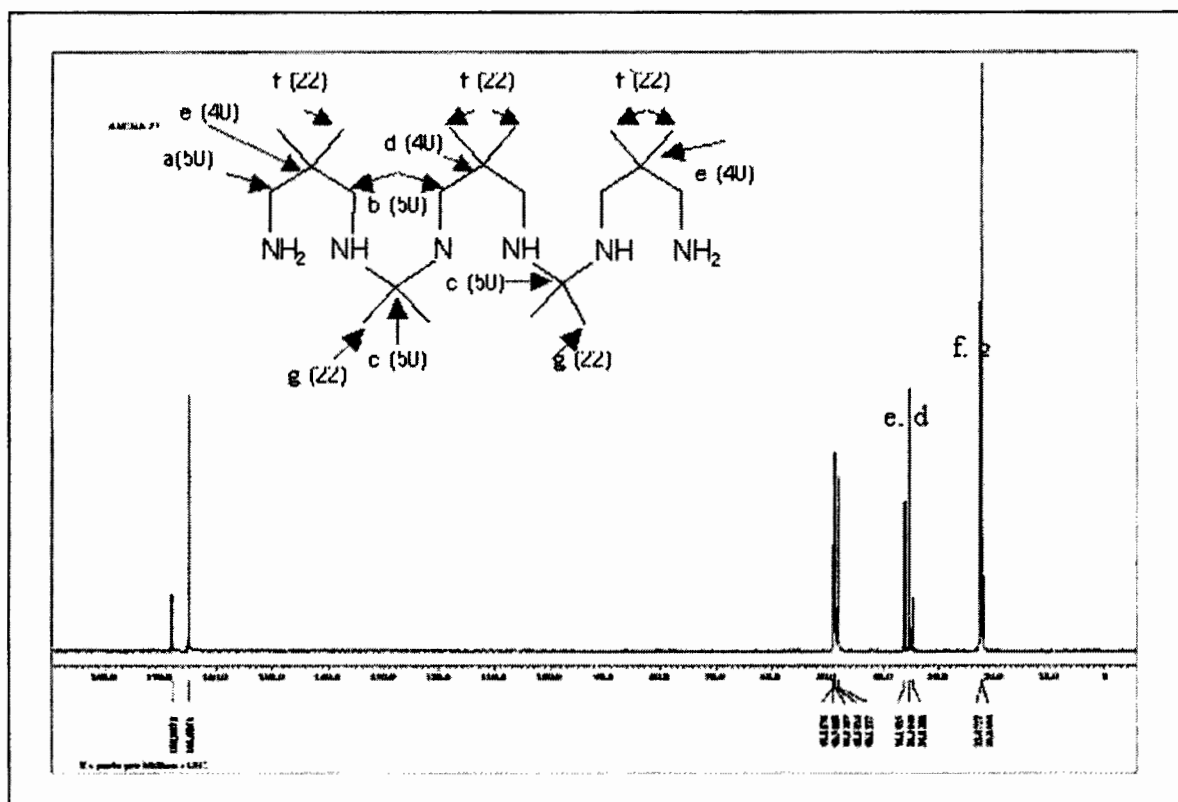
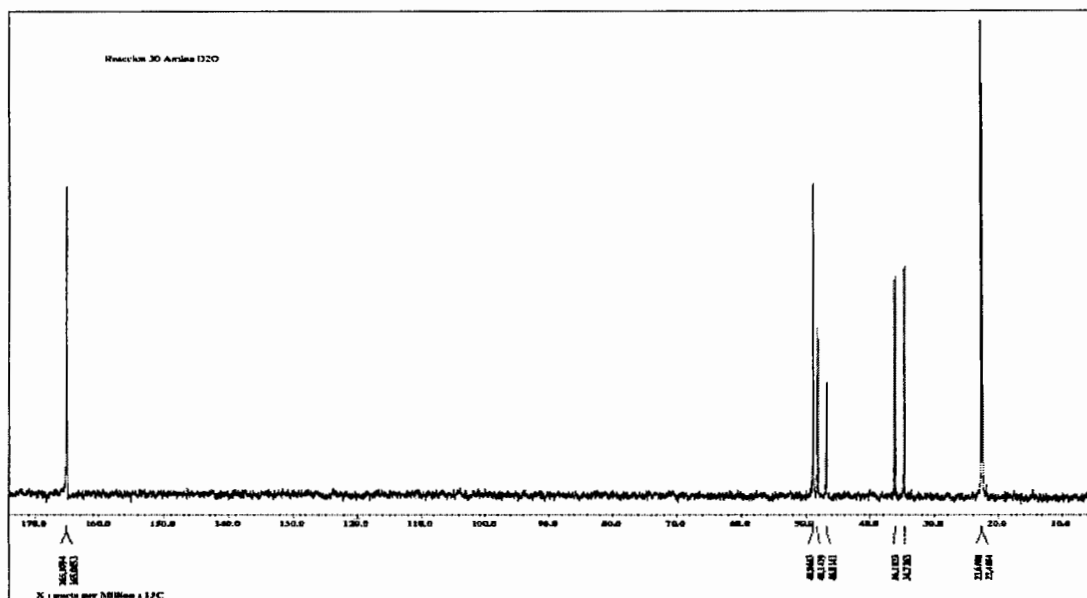


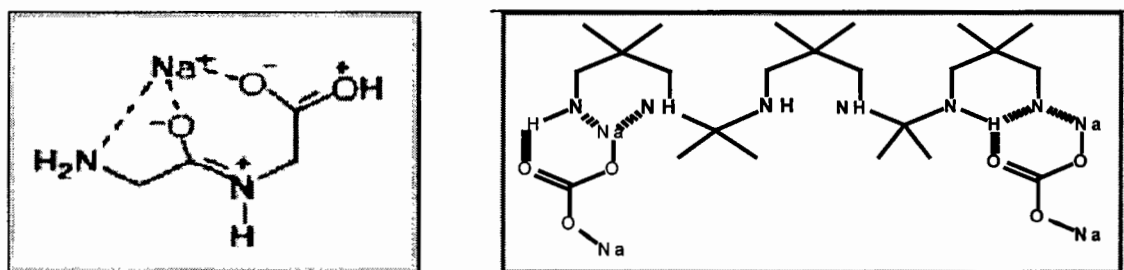
Figura 8. Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina..

Sin embargo después de los lavados se elimina sólo una de las señales de los carboxilos obteniendo el espectro de la Figura 9, donde se observa dicha señal a 165 ppm.



**Figura 9.** Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina después de los lavados.

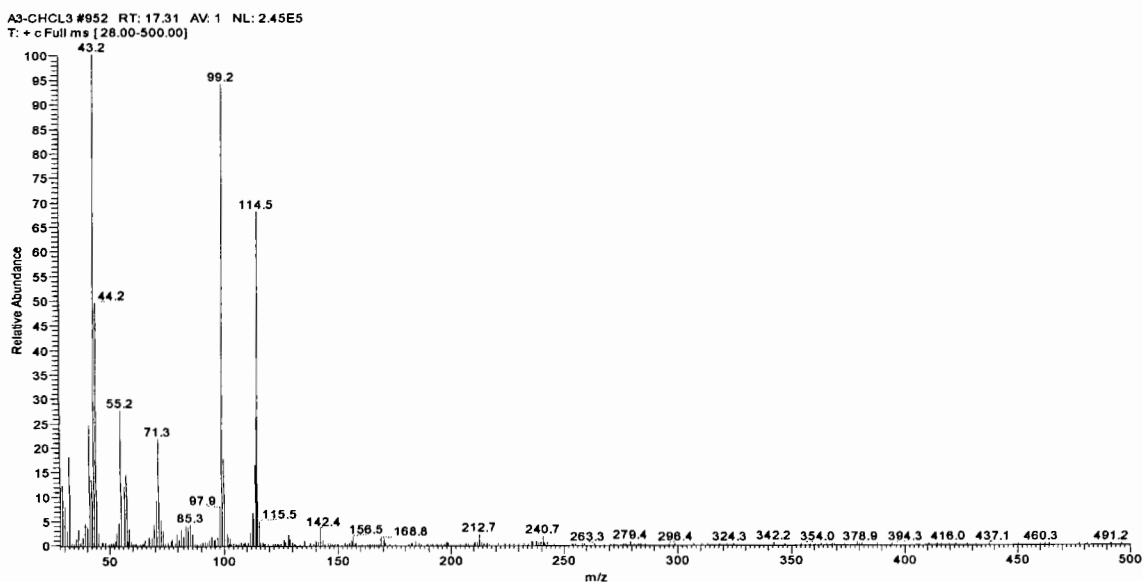
La dificultad para remover el carbonato y disminuir el punto de fusión inusualmente alto, ya que existen poliaminas de peso molecular similar que son líquidas, puede explicarse debido a que el sodio interacciona con los grupos amino y carboxilo de una manera similar a la reportada por Blas A. Cerda<sup>88</sup>, en sus estudios de interacciones del sodio con dipéptido (Esquema 8).



**Esquema 8.** Coordinación de  $\text{Na}^+$  por Glicina, N- Acetilglicina y Dipéptido base Glicina<sup>88</sup>.

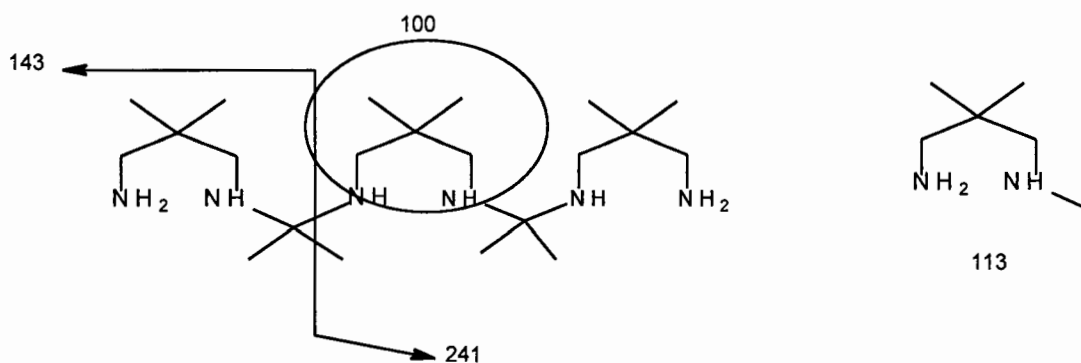
### 7.3.2. Espectroscopía de masas de 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

De acuerdo al análisis de las señales correspondientes de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina de  $^1\text{HRMN}$  y  $^{13}\text{CRMN}$  se observan señales que corresponden a la amina formada por dos unidades estructurales aportadas por el 2,2-dicloropropano y tres unidades aportadas por el 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano. La estructura se confirmó por gases/ masas cuyo espectro se muestra en la siguiente Figura 10.



**Figura 10.** Espectro de masas de 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

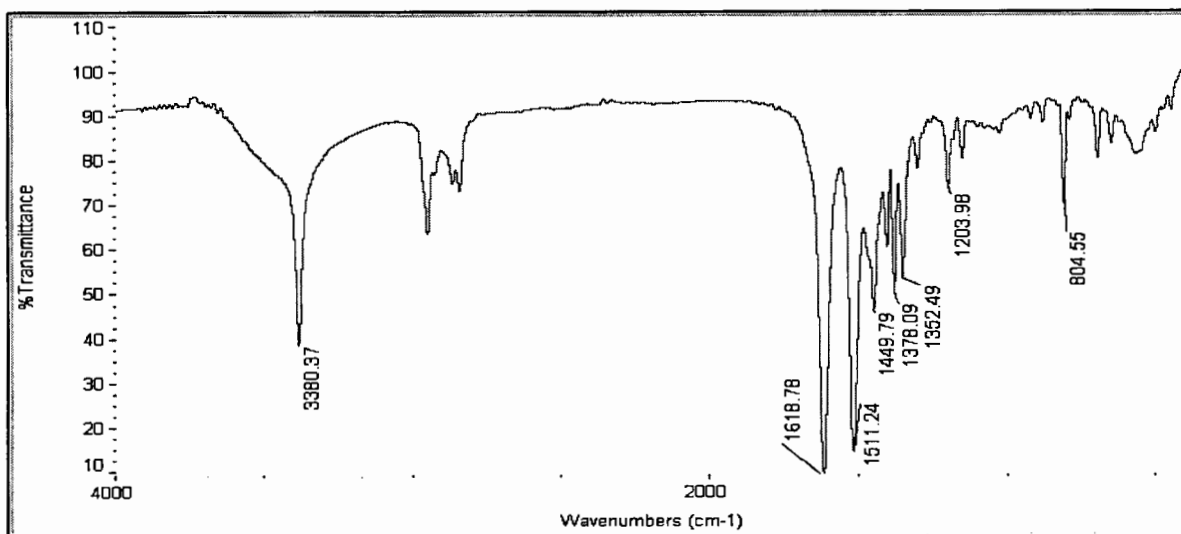
Los fragmentos detectados en este espectro se indican en la Figura 11, donde la presencia de las señales en 143 y 241 m/z confirman la deducción hecha a partir de los datos de RMN.



**Figura 11.** Fragmentos / masas de obtenidos de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

### 7.3.3. Espectrofotometría FTIR de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

El espectro FTIR (Figura 12) de la amina sintetizada, confirma la presencia de diferentes grupos amino mediante la banda del movimiento tijera de los enlaces N-H ( $\delta_s$ , 1511.24–1618  $\text{cm}^{-1}$ ) y las señales correspondientes a el estiramiento NH ( $\nu_s$ , 3380.37  $\text{cm}^{-1}$ ) y la banda de flexión fuera del plano (804  $\text{cm}^{-1}$ ); también se observan vibraciones de flexión simétricas ( $\delta_s$ ) tipo tijera y de torsión de los metilenos ( $\delta_s$ , 1449  $\text{cm}^{-1}$ ) y gem-dimetilo (1352-1378  $\text{cm}^{-1}$ ) y observándose los estiramientos C-N (1203  $\text{cm}^{-1}$ ) que son las esperadas



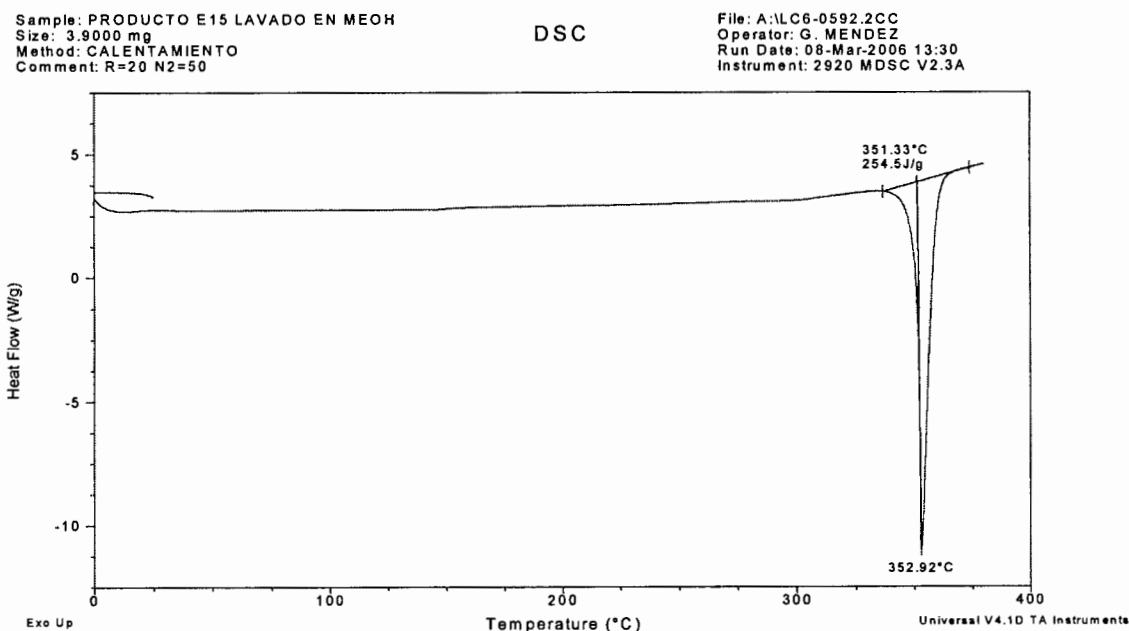
para el compuesto.

**Figura 12.** Espectro FTIR de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

### 7.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

La caracterización del aditivo se complementó con los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostrados en las Figura 13, donde aparece solo una señal que permite ubicar la temperatura de fusión en 352.92 °C.

La temperatura de fusión alta de la amina puede deberse al carbonato de sodio que interaccionó con la amina, pues existen alquil-aminas con un número de nitrógenos similar a ésta, donde su estado es líquido, con puntos de ebullición de 130°C, y en este caso el producto es un sólido.

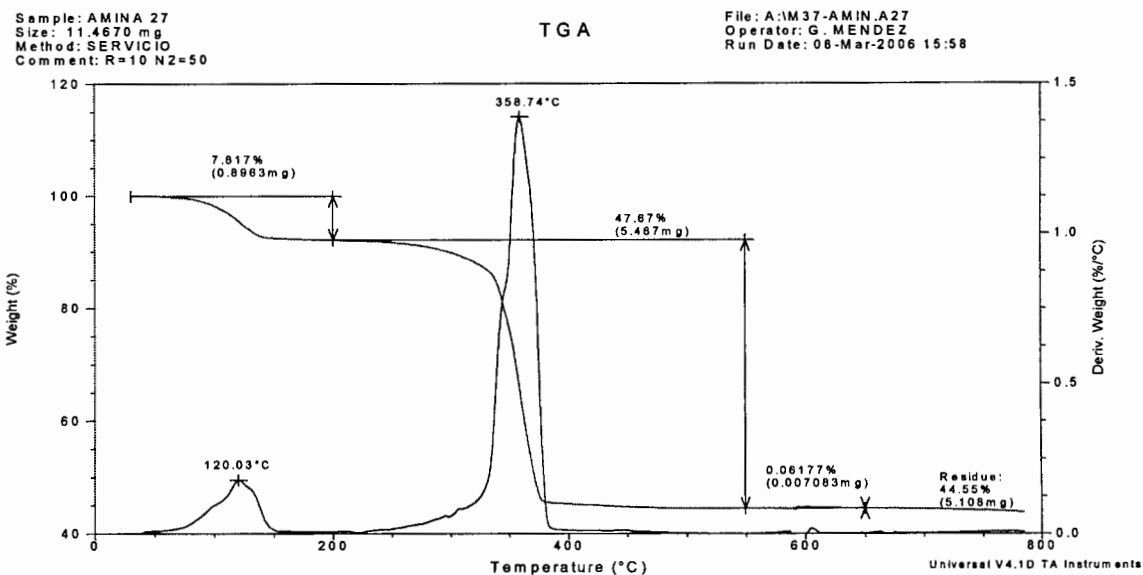


**Figura 13.** Termograma (DSC) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

### 7.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

El comportamiento de pérdida de peso indica que la primera zona de pérdida de peso se presenta entre los 65 y 150 °C, distinguiéndose tres señales traslapadas de las cuales una de ellas debe ser consecuencia de la eliminación de agua absorbida.

El porcentaje de pérdida asociado a esta temperatura es de 7.8 %. La siguiente zona de pérdida de peso inicia a los 250 °C pero se centra en los 358 °C, que corresponde a la temperatura de fusión de la oligoamina, lo cual indica que la fusión sucede con sublimación del producto. Después de la evaporación de los volátiles queda un residuo que corresponde a un 44 % en peso, y que debe corresponder al carbonato de sodio asociado a la poliamina como se observa en la Figura 14.



**Figura 14.** Termograma (TGA) de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina..

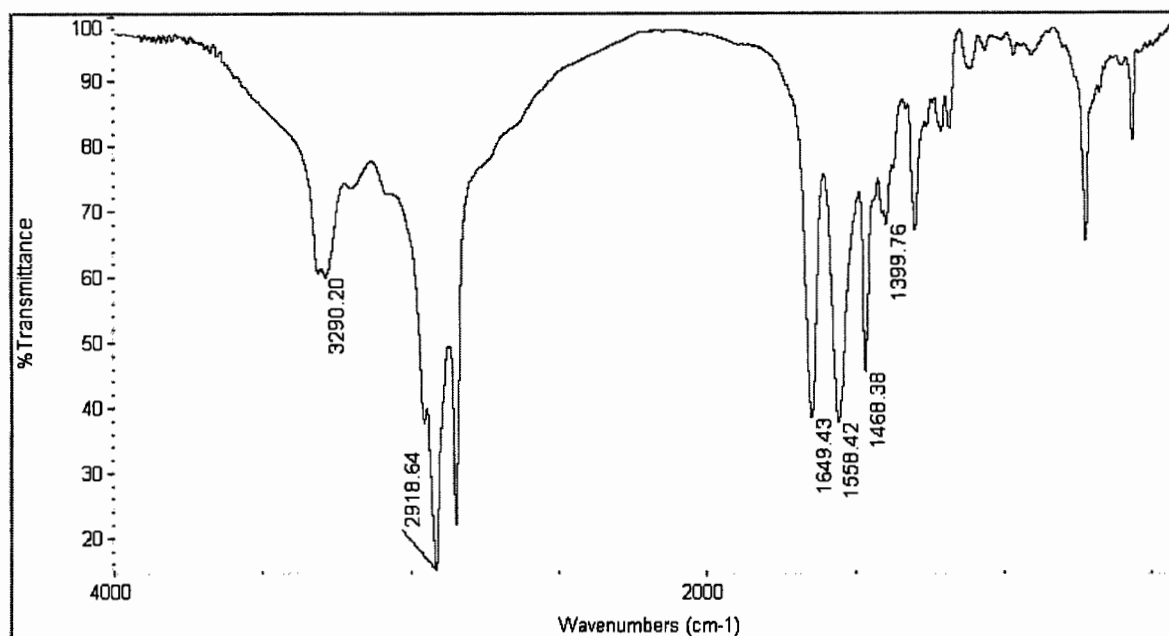
#### 7.4. Caracterización de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.

La diamida(A) sintetizada obtenida a partir de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina, al reaccionar con el ácido esteárico y a altas temperaturas, se fraccionó en los átomos 5 y 6 debido a la alta temperatura empleada, quedando finalmente la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina, la cual fue caracterizado por RMN, FTIR, DSC y TGA.

##### 7.4.1. Espectrofotometría FTIR de la aminoamida (A) sintetizada.

En la Figura 15, se observa la banda de  $1649.43\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones de estiramiento del carbonilo C=O del grupo amido.





**Figura 15.** Espectro FTIR de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.

El estiramiento N-H de la amida se observa en la banda de  $3290\text{ cm}^{-1}$ . Se puede observar la banda de  $1558\text{ cm}^{-1}$  que puede corresponder a las vibraciones de flexión (torsión) del enlace N-H. Se observan también señales de torsión y tijera de los metilenos de la cadena hidrocarbonada en  $1468$  y  $1399\text{ cm}^{-1}$ , así como el estiramiento del enlace C-H en la banda de  $2918\text{ cm}^{-1}$ .

#### 7.4.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.

Al analizar la diamida por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, la señal más importante que confirma la formación del grupo amido es la presencia de la señal en  $6.86\text{ ppm}$  que corresponde al protón sobre el nitrógeno unido al carbonilo.

El resto de las señales provienen de los metilenos de unidos a los grupos amino ( $2.96$ ,  $2.95$ ,  $2.93$ ) y las señales correspondientes a la cadena hidrocarbonada aportada por el ácido esteárico.

Si correlacionamos las integrales de los protones de los metilenos unidos al nitrógeno y de los protones sobre el nitrógeno de la amida se deduce que la poliamina (Am1) se fragmentó en el enlace C-N entre los átomos 5 y 6 para quedar finalmente la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8,hexametil-4,6- diazanon-1,9-diamina.

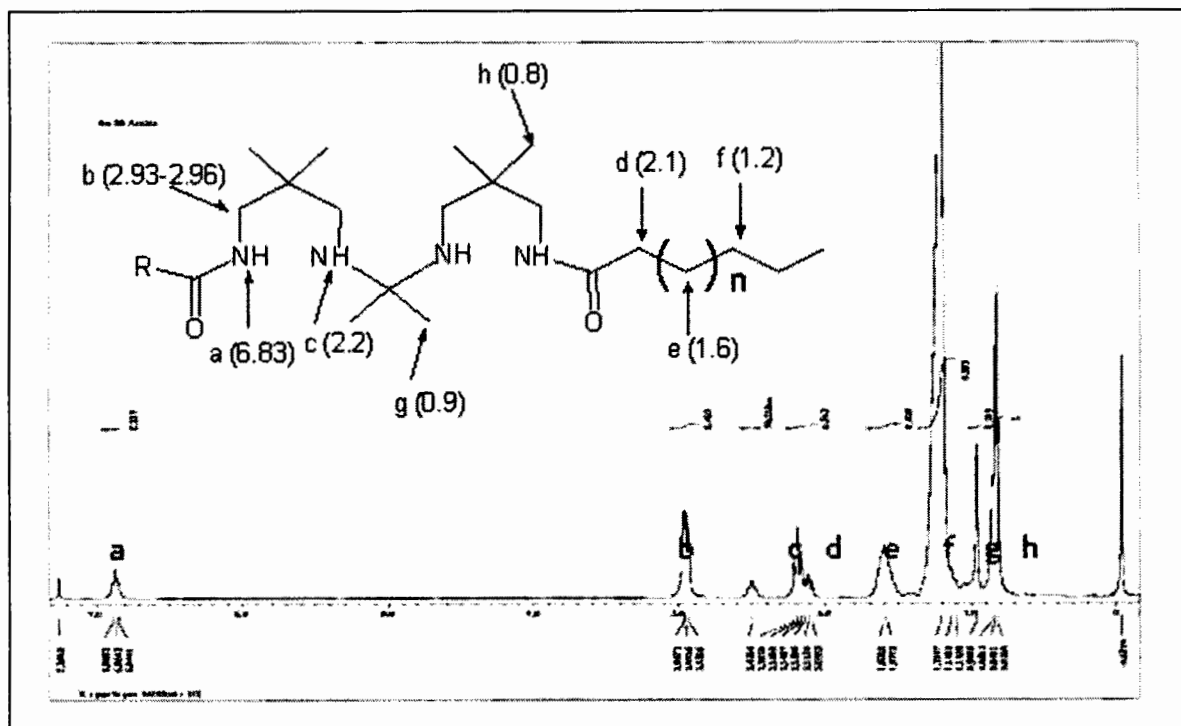


Figura 16. Espectro  $^1\text{HMRN}$  de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.

Se detecta también otro tipo de metilenos unidos a un carbonilo en 2.1 ppm, que se asignaron a la contaminación producida por el estearato de sodio formado por la presencia del carbonato de sodio asociado a la poliamina (Figura 16).

En el espectro de  $^{13}\text{CRMN}$  de la Figura 17, se confirma la presencia del grupo amido mediante la señal en 174 ppm, también se observa la presencia de dos tipos de carbonos unidos a grupos amino (51 y 45 ppm) y los dos tipos de carbonos cuaternarios en 50 y 40 ppm, el resto de las señales corresponden a la cadena hidrocarbonada.

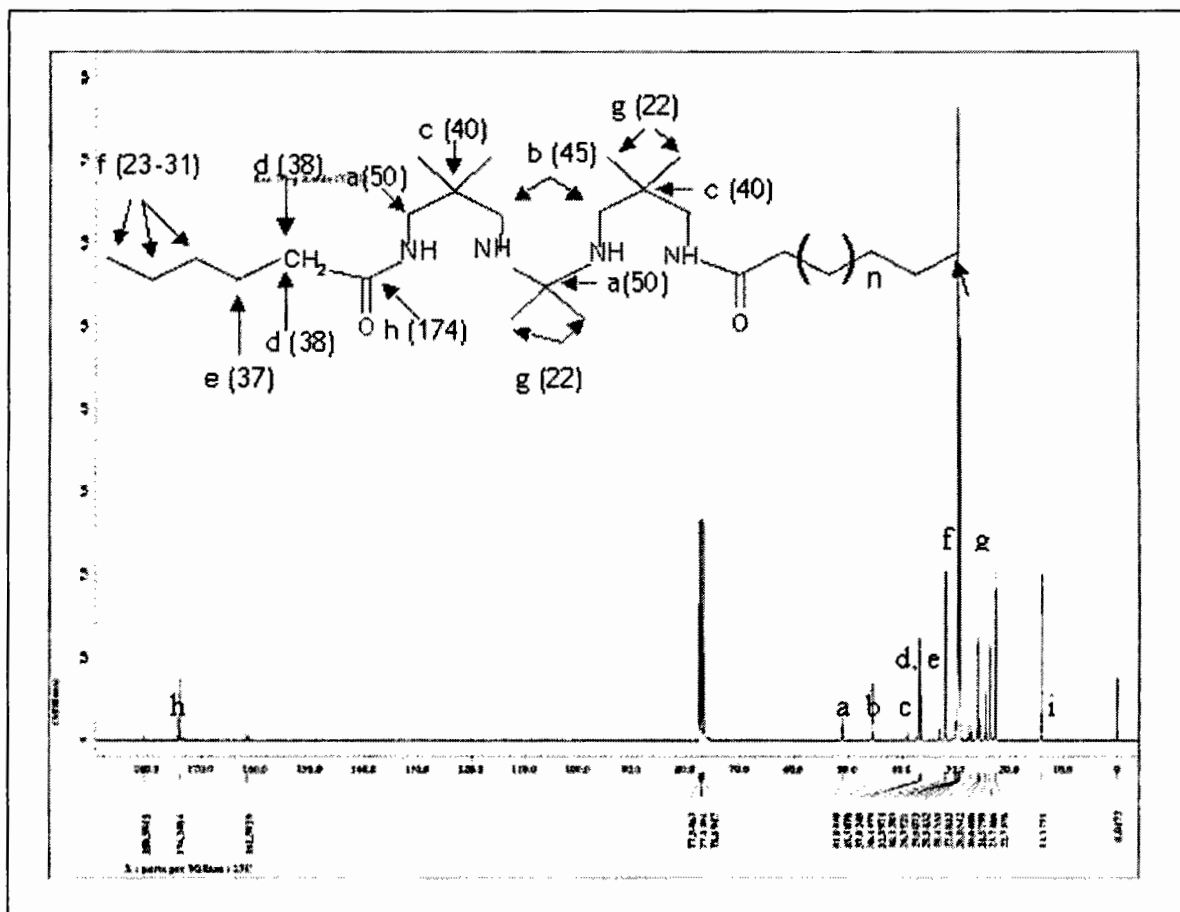
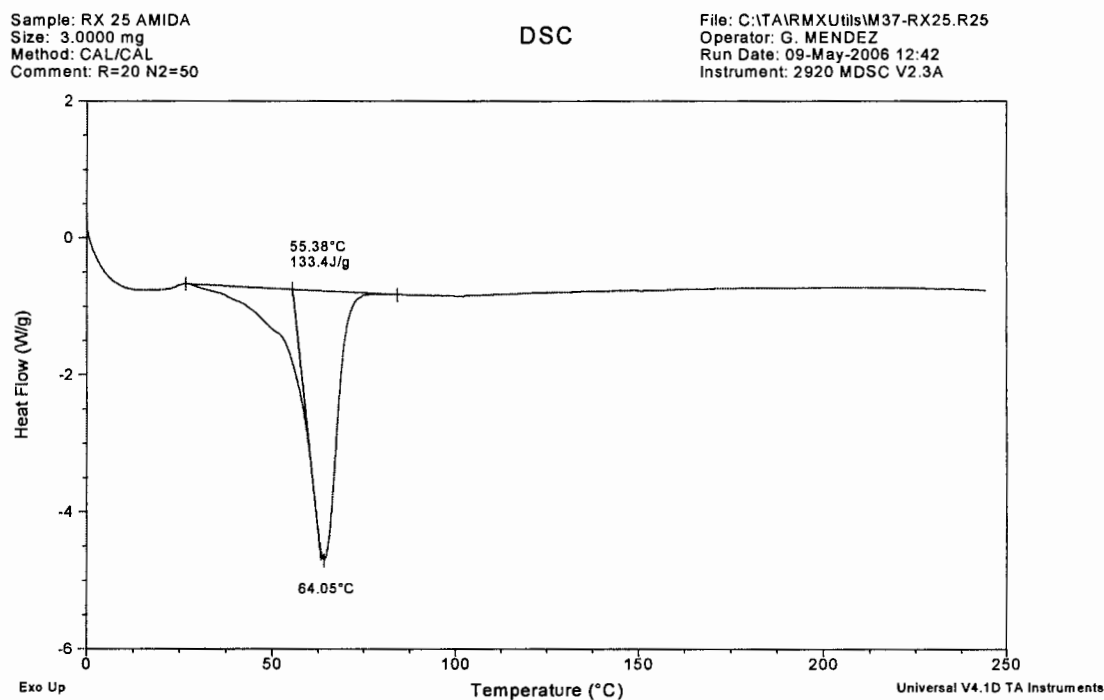


Figura 17. Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanona-1,9-diamina.

Se sigue observando la presencia del carbonato de sodio en 161 ppm y se confirma la contaminación por estearato de sodio en 180.5 ppm.

#### 7.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la aminoamida (A).

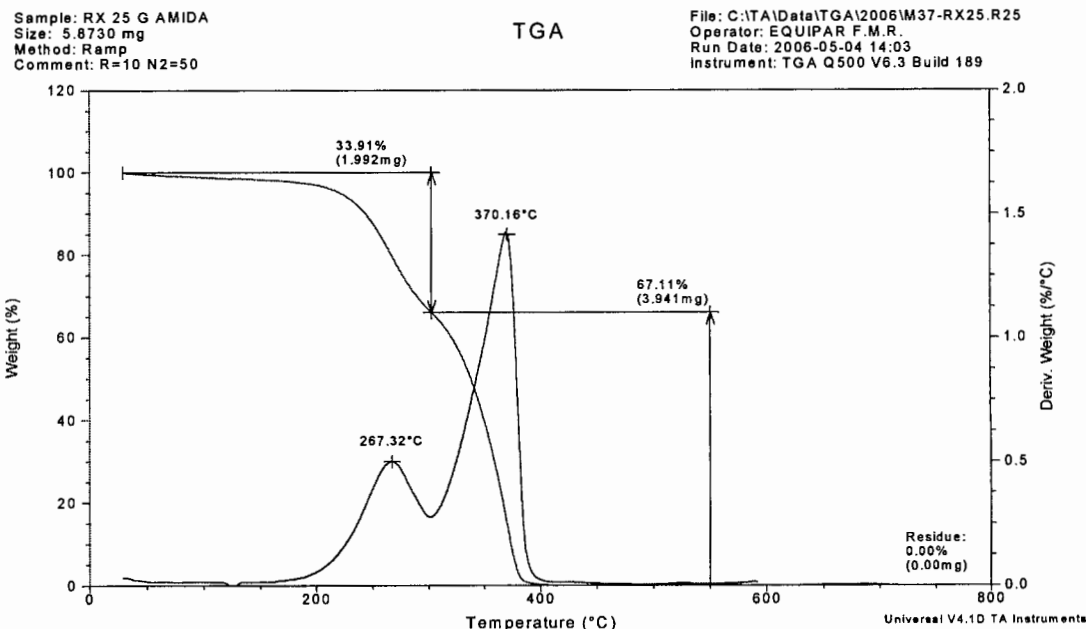
La caracterización se complementó con el termograma de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostrado en la Figura 18. Donde se observa claramente un endoterma que representa la temperatura de fusión de la diamida, que se localiza en 64.6 °C.



**Figura 18.** Termograma (DSC) de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina.

#### 7.4.4. Análisis termogravimétrico (TGA) de la aminoamida (A).

Del termograma de la Figura 19, se deduce que el producto de la reacción está compuesto principalmente por dos componentes: el ácido esteárico, que se encuentra presente en un 33.9 % y la bis-estereamida en 67.1 %. La aminoamida (A) no se logró obtener completamente pura, debido a que se tuvo que usar un exceso de ácido esteárico para compensar el ácido que se perdería como estearato de sodio, debido a la presencia del carbonato de sodio asociado a la poliamina. El estearato de sodio se eliminó debido a su insolubilidad en cloroformo por lo cual no se detectan residuos en el termograma.



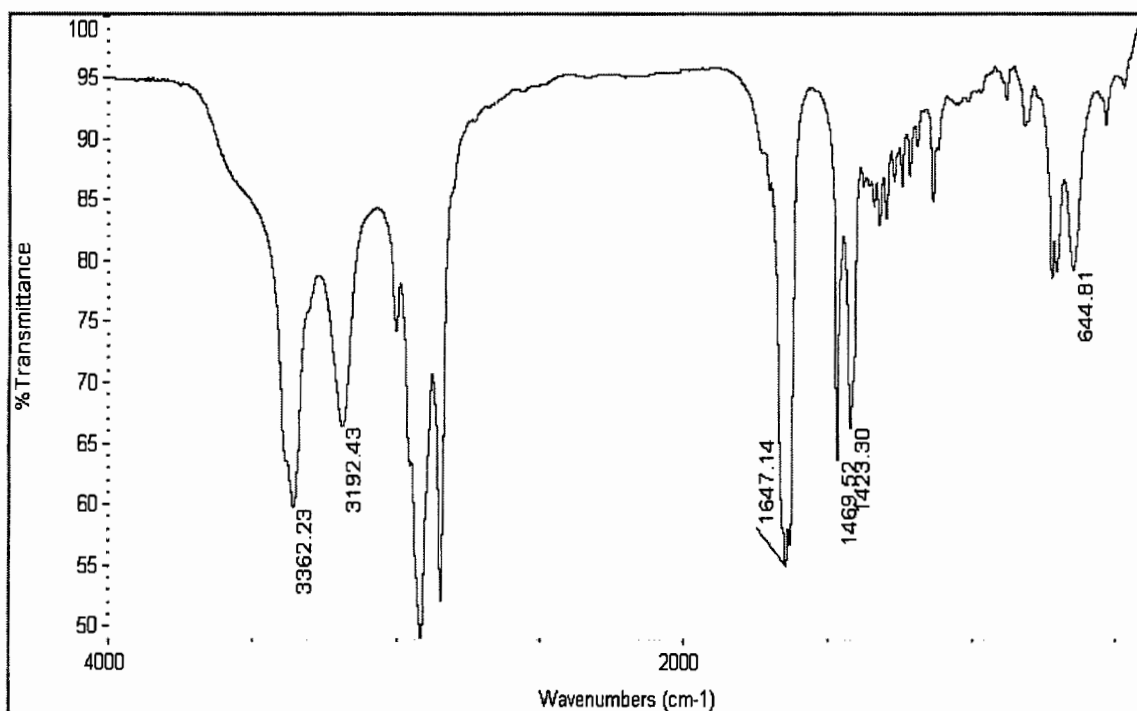
**Figura 19.** Termograma (TGA) de la bis-estereamida 2,2,5,5,8,8-hexametil-4,6-diazanon-1,9-diamina. Aminoamida (A).

## 7.5. Caracterización de la Kemamida E.

Fue necesario hacer la caracterización de la amida comercial contra la que se comparará la actividad de la bis-estereamida sintetizada, para saber cual es el nivel de pureza de este tipo de aditivo y compararlo con el del producto sintetizado.

### 7.5.1. Espectrofotometría FTIR de la Kemamida E.

En el espectro de la Figura 20, se pueden ver las vibraciones de estiramiento del carbonilo C=O que se manifiestan entre los  $1644.14\text{ cm}^{-1}$ . Se observa el estiramiento N-H en la amida, la cual puede ser primaria debido a que aparecen dos bandas, una del estiramiento asimétrico del sistema H-N-H en  $3362\text{ cm}^{-1}$  y la otra del estiramiento simétrico en  $3192\text{ cm}^{-1}$ . También se puede observar la banda de  $644\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión del  $\text{NH}_2$ .

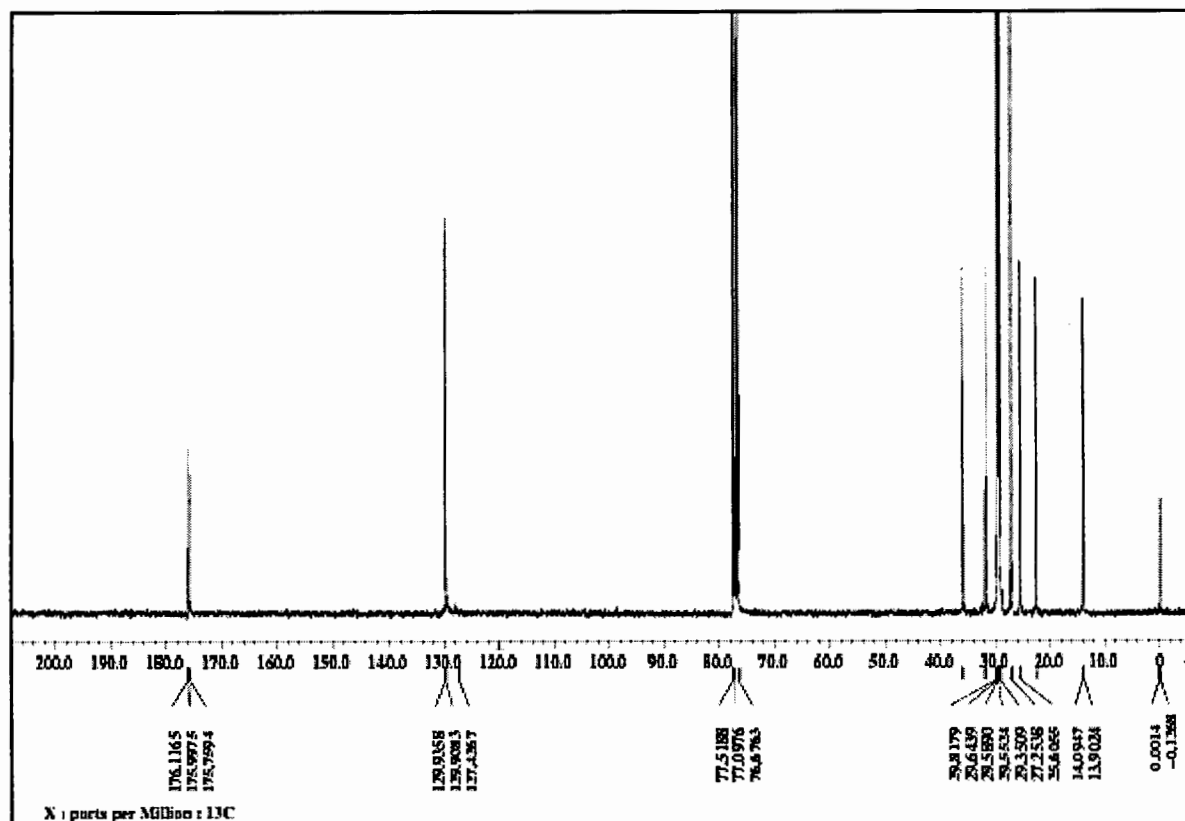
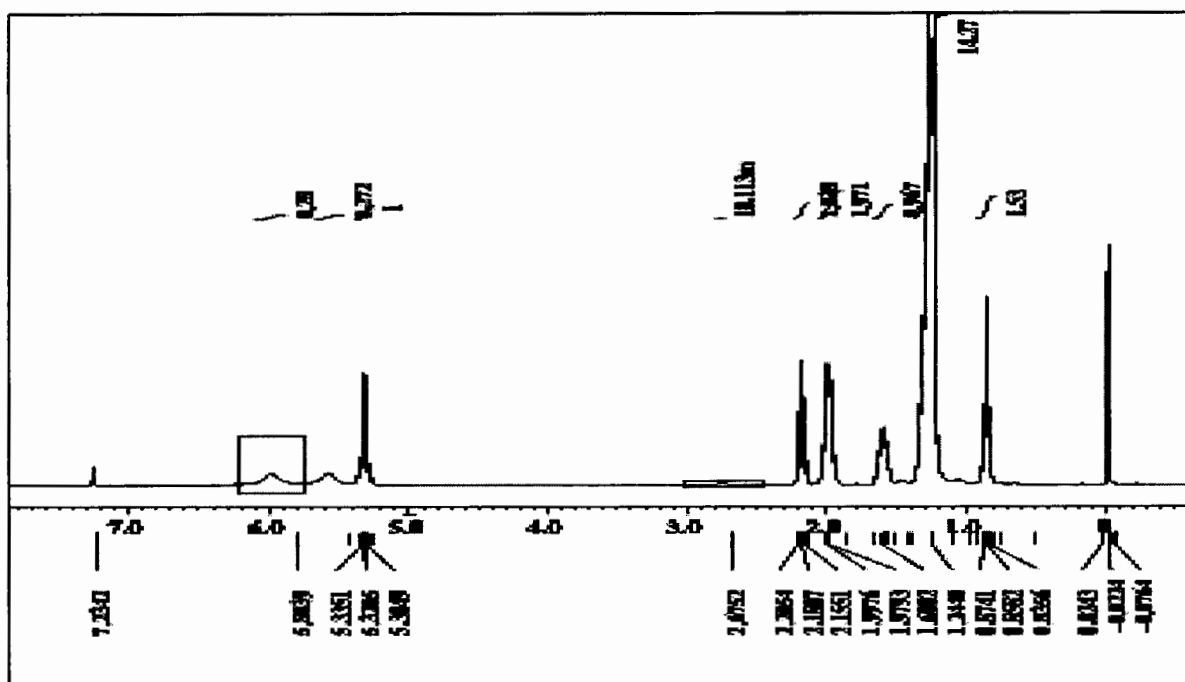


**Figura 20.** Espectro FTIR de la Kemamida E.

### 7.5.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ ) de la Kemamida E.

A partir del espectro de resonancia  $^{13}\text{CRMN}$  en la Figura 21, se puede observar la presencia de carbonilo de la amida en 176 ppm, que concuerda con la región donde se observó la señal correspondiente a ese grupo funcional en el caso de la bis-estereamida sintetizada. Además del grupo amida también se detecta la presencia de dobles enlaces por la señal de 129 ppm, el resto de las señales corresponden a la cadena hidrocarbonada.

En el caso del espectro de  $^1\text{HRMN}$  (Figura 22), se confirma la insaturación presente en el producto comercializado como Kemamida. Esta insaturación se observa en 5.3 ppm, además se observan 4 protones alílicos que aparecen en 1.98 ppm. En 2.2 ppm se observa la señal de los protones del metileno  $\alpha$  al carbonilo que integra para 2 protones.

Figura 21. Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de la Kemamida E.Figura 22. Espectro  $^1\text{H}$ RMN de la Kemamida E.

### 7.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la Kemamida E.

La caracterización de la Kemamida E se complementó con el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) que muestra que la temperatura de fusión se ubica en 85.446 °C, como se observa en el termograma de la Figura 23.

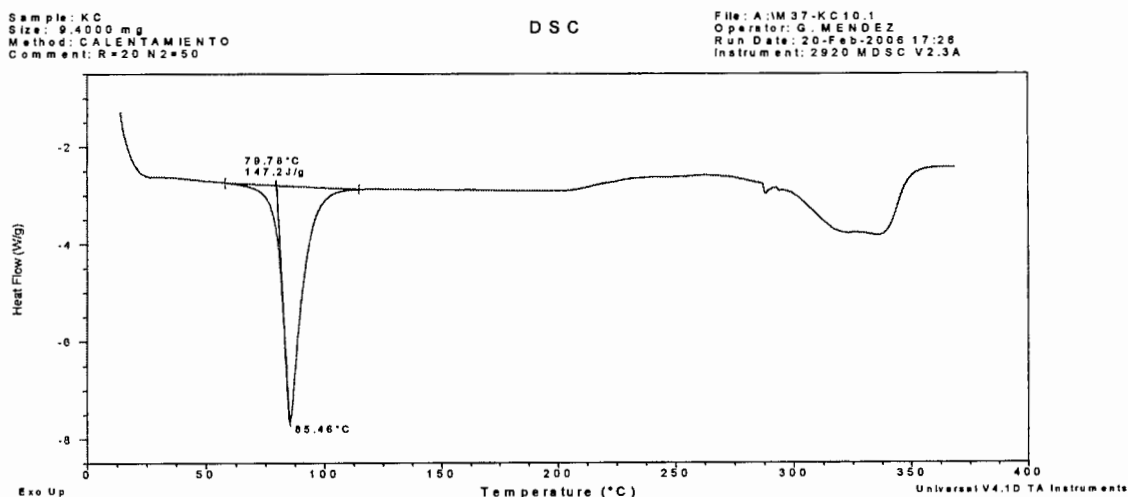


Figura 23. Termograma DSC de la Kemamida E.

### 7.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA) de la Kemamida E.

El análisis termogravimétrico permite detectar que su nivel de pureza es de alrededor del 90% lo cual es mejor que el de la aminoamida (A) como se muestra en la figura 24.

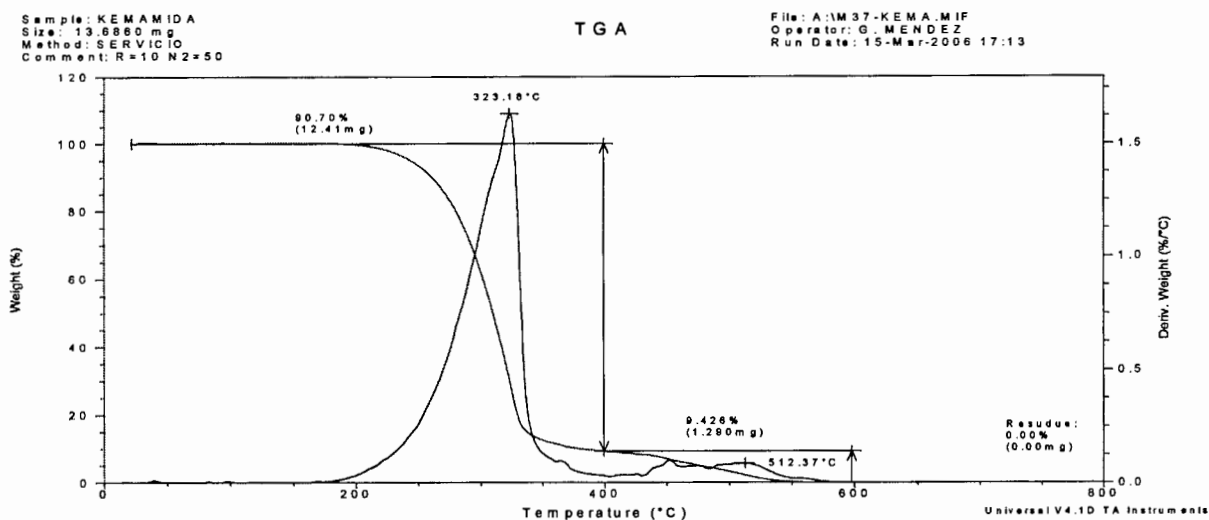


Figura 24. Termograma TGA de la Kemamida E.



## **7.6. Envejecimiento acelerado por irradiación con luz ultravioleta del LDPE formulado con el aditivo (A).**

### **7.6.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.**

En una primera evaluación se prepararon películas de LDPE formulado con combinaciones de Chimassorb 944 y la aminoamida (A), sin usar un antioxidante térmico durante la elaboración de la película, con la finalidad de tener un ambiente con alta probabilidad de formar radicales libres, y de esta manera tener tiempos cortos del período de evaluación. También se incluyeron formulaciones donde se combinan el Chimassorb 944 y la Kemamida, para comparar el efecto del agente deslizante con el mostrado por la aminoamida (A).

En estudios realizados por Allen<sup>83,84</sup>, se ha determinado que cuando el índice de carbonilo (IC) alcanza un 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.

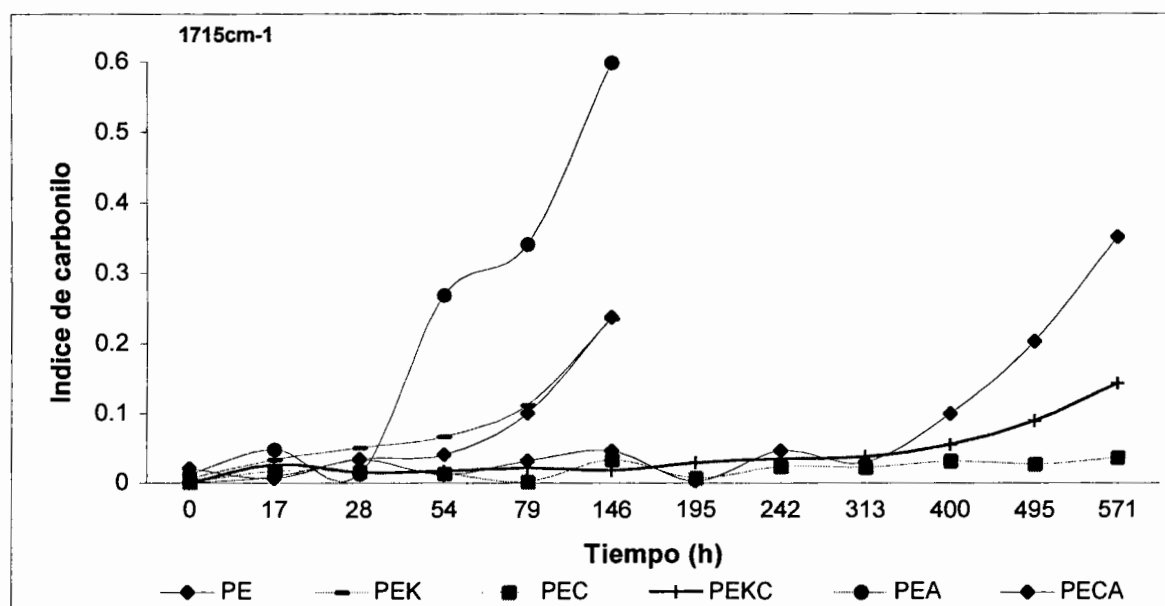
#### **7.6.1.1. Determinación del Índice de Carbonilo en las películas de LDPE envejecido con luz UV.**

El grado de oxidación de las formulaciones se determinó mediante espectroscopía infrarroja, considerando que durante la foto-oxidación se forman diferentes productos carbonílicos como son: aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres, los cuales absorben radiación infrarroja en la región de 1700-1880  $\text{cm}^{-1}$ .

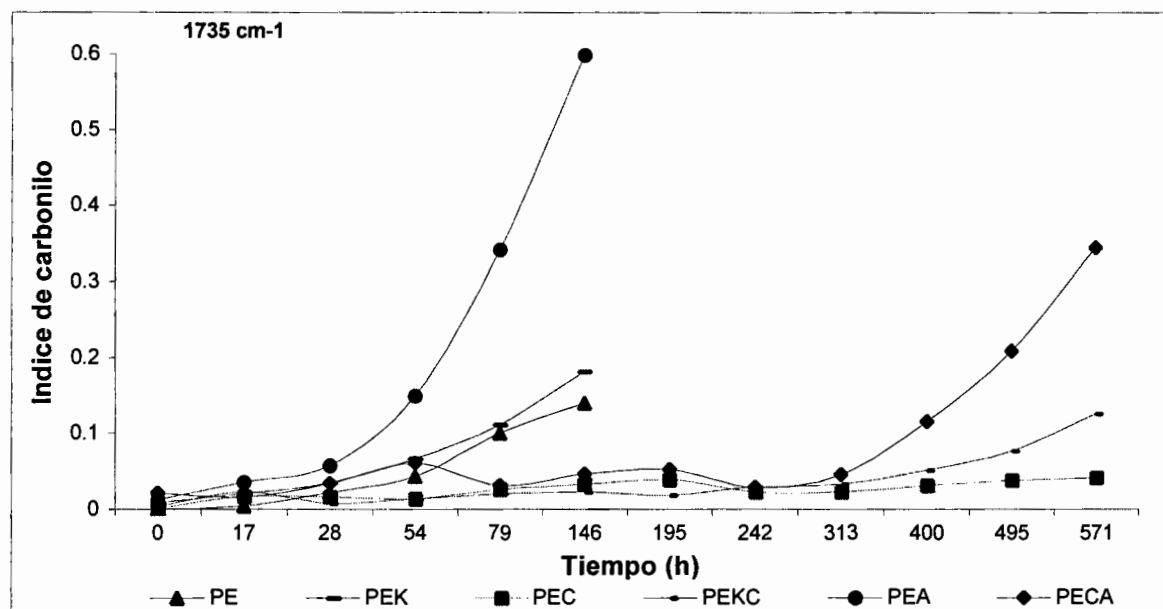
Dado que la concentración de los compuestos carbonílicos es proporcional al grado de oxidación del polímero, el incremento de las bandas en ese intervalo, permite seguir el nivel de oxidación de las formulaciones.

Para estimar el nivel de degradación, se utilizó el índice de carbonilo (IC), obtenido midiendo la absorbancia a  $1715\text{ cm}^{-1}$  y  $1735\text{ cm}^{-1}$ , a lo largo del proceso de oxidación, normalizando dichas absorbancias, dividiéndolas entre el espesor de la película.

En todas las formulaciones evaluadas se observa un período de inducción en la formación de las especies carbonílicas, es decir, existe un intervalo que tarda en manifestarse la oxidación, cuya duración depende de la eficiencia de los aditivos en 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 como se observa en las Figuras 25 y 26.



**Figura 25.** Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de  $1715\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 26.** Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

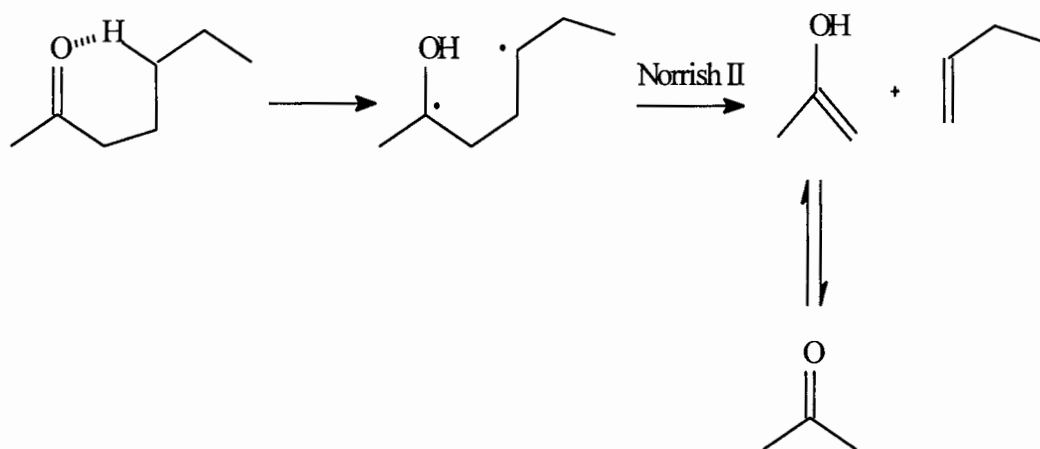
En las gráficas de las Figuras 25 y 26, se observa que las formulaciones que no contienen Chimassorb 944 se degradan fácilmente y alcanzan su punto de desquebrajamiento en menos de 60 horas. Mientras que las formulaciones en las que se combinan la amida sintetizada, o bien la Kemamida, con *Chimassorb 944* muestran los mejores tiempos de estabilización, sin embargo son menores que el tiempo observado cuando se utiliza solo Chimassorb (formulación PEC). Esto hace suponer que la presencia de una amida, de características estructurales como las que se están evaluando, durante el proceso de transformación forman especies que fomentan la oxidación, y al no estar presente un antioxidante térmico como el Irganox 1330, se propicia la formación de radicales libres durante la elaboración de la película por efecto del calor, los cuales actúan como promotores de la degradación oxidativa durante el envejecimiento por luz UV.

Esto indica que la presencia de un grupo amino con impedimento estérico parcial en la estructura de la aminoamida no tiene un efecto importante en el control de la degradación térmica que se presenta durante la elaboración de las películas en donde se requiere de un estabilizador térmico más eficiente, es decir la aminoamida (A) no es un antioxidante térmico que pueda competir con los derivados de los fenoles.

Lo anterior se confirmará con los resultados de la segunda evaluación, ya que en ellas se incluye la presencia de Irganox 1330, para evitar la formación de especies radicáticas que promueven la degradación del PE.

### 7.6.1.2. Determinación de las concentraciones de grupos vinilo y carbonilo de las películas de LDPE envejecidas con luz UV .

Un rasgo más de la foto-oxidación es la formación de dobles ligaduras como se observa en la grafica de la Figura 27, correspondientes a la formación de grupos vinilo, se puede apreciar un comportamiento muy similar al observado en la formación de grupos carbonilo (Figura 28) lo cual indica que ambos grupos tanto vinílicos como carbonilos se están formando simultáneamente, lo cual está acorde con el mecanismo de fragmentación Norrish II<sup>85,89</sup>, tal como lo muestra el Esquema 9.



Esquema 9. Ruta de fragmentación tipo Norrish II<sup>89</sup>.

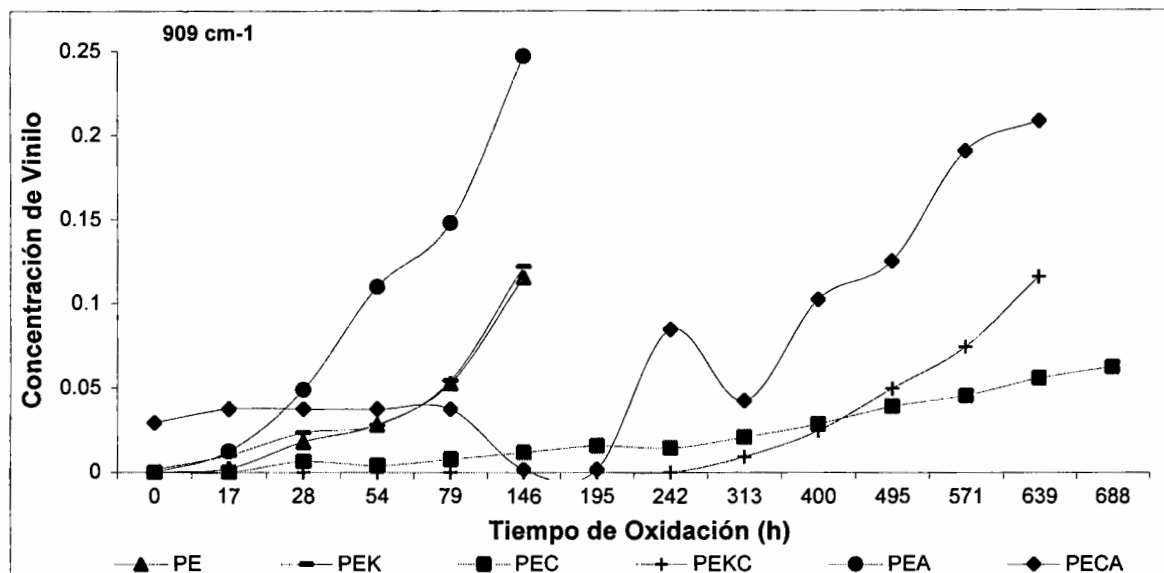


Figura 27. Concentración del grupo funcional vinilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE.

Se puede apreciar en la gráfica de la Figura 27 y 28, que las formulaciones que contienen la amida sintetizada, y las que contienen la amida comercial, sin el Chimassorb (PEK, PEA) muestran menores tiempos de degradación para alcanzar un IC = 0.06 que las que contienen únicamente Chimassorb 944 (PEC).

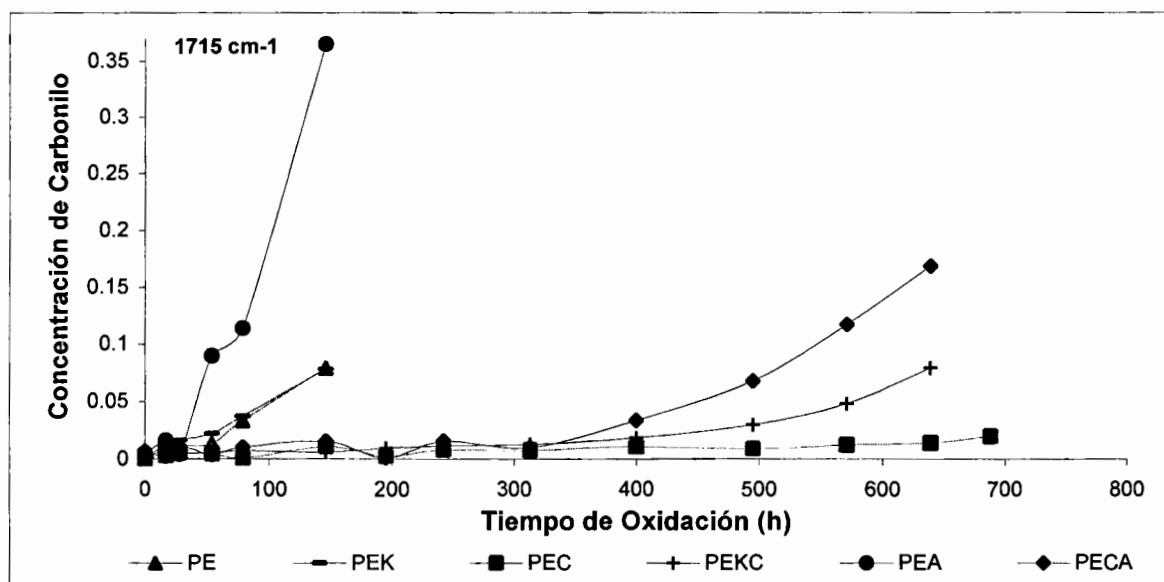
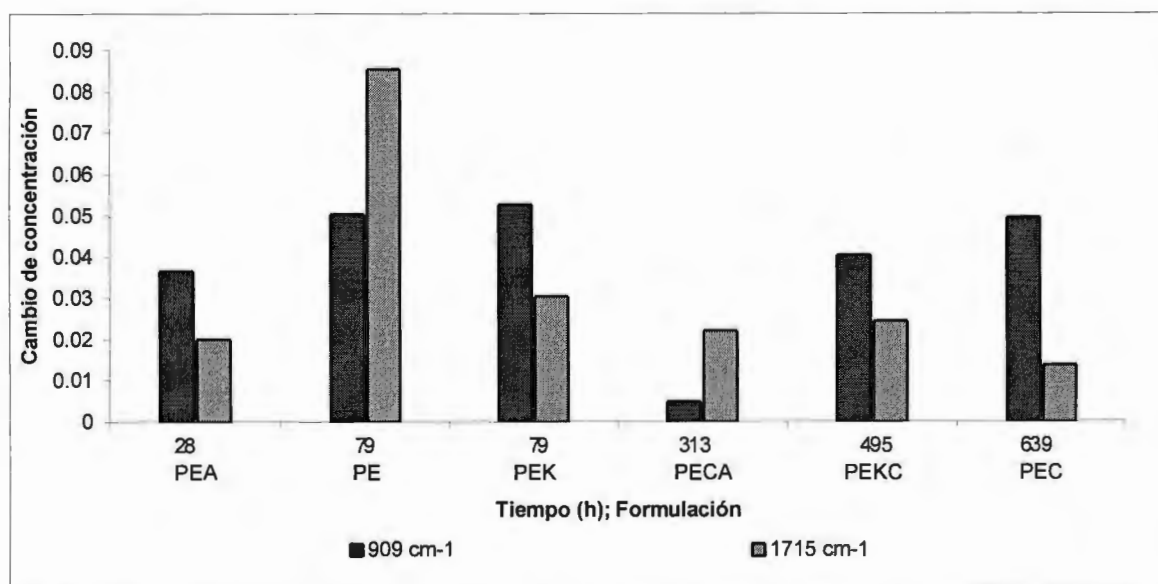


Figura 28. Concentración del grupo funcional carbonilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE.

Además el LDPE sin aditivos, muestra una estabilidad comparable a la de la formulación que contiene la Kemamida, y es más estable que la formulación que contiene la aminoamida (A), lo cual indica que la presencia de estas amidas, tanto la Kemamida E como la aminoamida (A), promueven en cierta medida la degradación del LDPE durante la fotodegradación.

Al comparar la concentración de los grupos carbonilo en la banda de  $1715\text{ cm}^{-1}$  con la concentración de los grupos vinilo ( $909\text{ cm}^{-1}$ ), como se muestra en la Figura 29, se observa que en las formulaciones más estables aparece la banda del grupo vinilo más abundante.

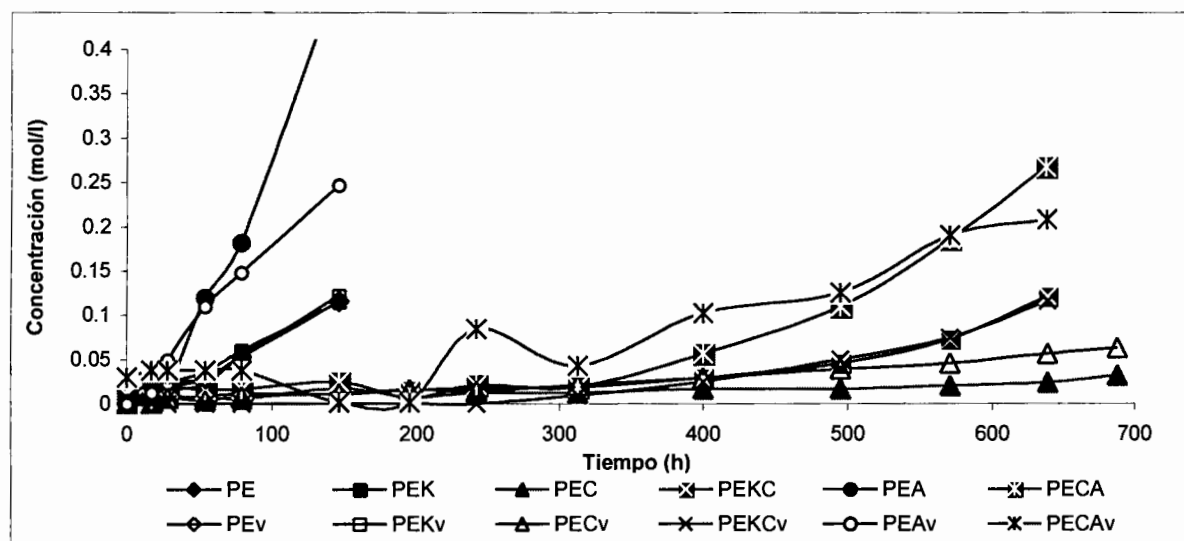


**Figura 29.** Cambios en concentración de los grupos funcionales vinilo y carbonilo durante envejecimiento UV a  $60^{\circ}\text{C}$  de formulaciones de LDPE.

Esto puede ser consecuencia de dos situaciones:

- Que el carbonilo se transforme en otro grupo funcional (un carboxilo por ejemplo), que provoca la disminución de la señal de  $1715\text{ cm}^{-1}$ .
- Que existan otras rutas de formación de grupos vinilo que provoca el aumento de la señal de  $909\text{ cm}^{-1}$ .

Sin embargo, si se considera la concentración total de carbonilos, es decir los grupos cetonas de  $1715\text{ cm}^{-1}$  y los carboxilos que se presentan en  $1735\text{ cm}^{-1}$ , y se compara con la de los grupos vinilo, se observa que ambas concentraciones son prácticamente las mismas a lo largo del proceso de envejecimiento (Figura 30).



**Figura 30.** Concentración de los grupos funcionales vinilo y carbonilos totales durante envejecimiento UV a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  de formulaciones de LDPE. El subíndice “v” denota las graficas de concentración del vinilo

Lo anterior sugiere que mientras el grupo vinilo se mantiene sin sufrir transformaciones, el grupo cetona se transforma en un grupo carboxilo, es decir, el grupo vinilo es más estable que el grupo cetona.

Los resultados indican que la unidad estructural que aporta una amina impedida, dentro de la estructura de la aminoamida (A), no tiene un efecto notorio en el control de grupos provenientes de la degradación del LDPE, además la presencia de una cadena hidrocarbonada aportada por las amidas evaluadas [Kemamida (K) y amino amida (A)] contribuye a la formación de especies radicálicas que influyen en la degradación del LDPE. Lo anterior se confirmará al analizar formulaciones más estables en la siguiente sección de este documento.

### **7.6.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.**

Para propiciar un ambiente con una concentración controlada de especies radicáticas se añadió un antioxidante que actúa durante la etapa de procesado del LDPE para la elaboración de la película. El antioxidante es el Irganox 1330. De esta manera se podrá asociar la actividad de las aminas con el control del proceso de oxidación que se presenta por acción de la radiación UV.

Como la presencia del Irganox hace más estable a las películas de LDPE obtenidas con las formulaciones que se muestran en la Tabla 2, se decidió incrementar la intensidad de la radiación para que el periodo de prueba no se extendiera demasiado. En la primera evaluación se empleó una intensidad de radiación de  $0.5 \text{ watts/cm}^2$ , mientras que en la evaluación donde se agregó el Irganox 1330 se empleó una intensidad de radiación de  $0.75 \text{ watts/cm}^2$ , por esta razón los tiempos de duración de la prueba de las formulaciones que contienen Irganox y Chimassorb son menores comparados con los que solo contienen Chimassorb.

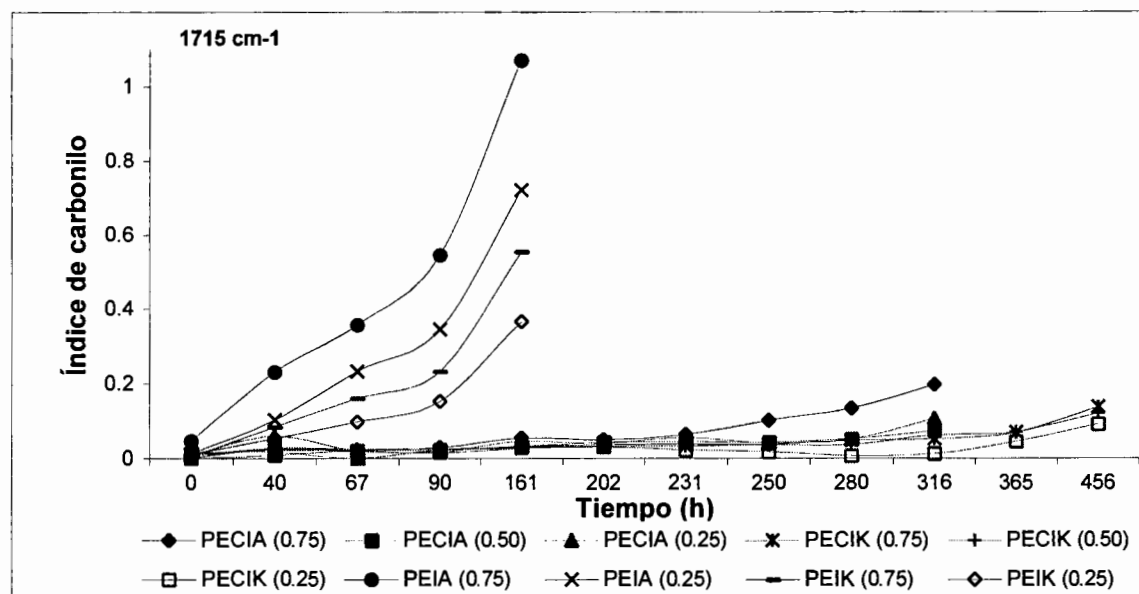
#### **7.6.2.1. Determinación del Índice de Carbonilo en LDPE envejecido con luz UV.**

En general, la estabilidad de las formulaciones fue similar a la observada en la evaluación sin Irganox1330 pero en esta ocasión se evaluaron varios niveles de concentración de los aditivos evaluados, manteniendo constante la cantidad de Irganox. Haciendo una comparación entre las diferentes concentraciones de las formulaciones que contienen la Kemamida E y las que contienen la aminoamida (A), se observa que, en ambos casos, las películas de menor concentración (0.25 ppc) son más estables que las de mayor concentración (0.75 ppc). Esto sucede en las formulaciones que contienen Irganox así como en la que contienen la mezcla de Irganox y Chimassorb, además de las amidas (aminoamida A o Kemamida E). Aunque las formulaciones de 0.5 y 0.25 ppc se comportan prácticamente de igual manera.

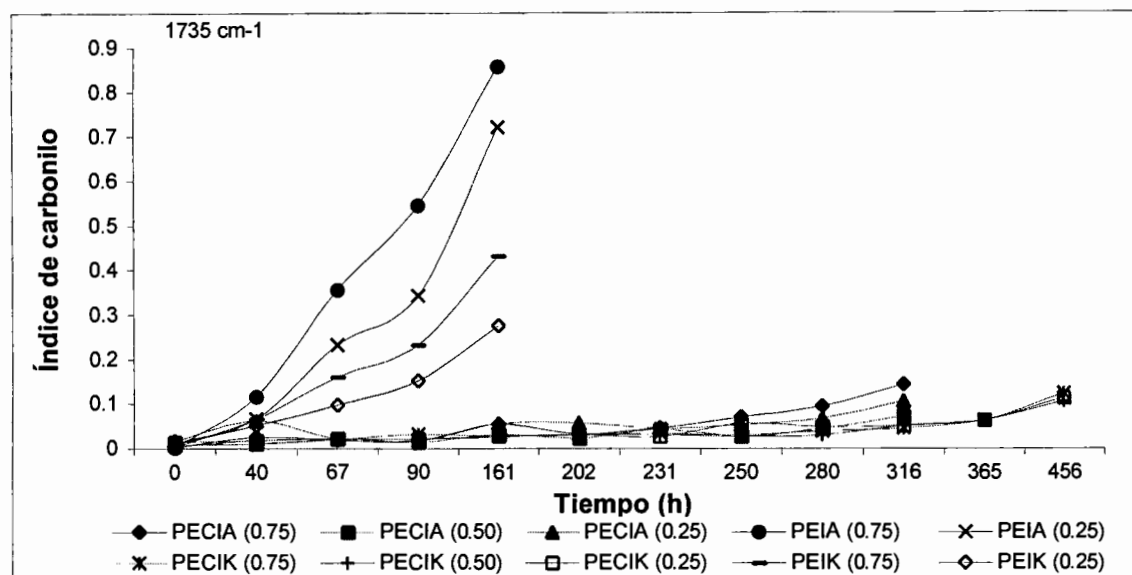


El hecho de que la degradación sucede en mayor grado al aumentar de la concentración de la aminoamida o de la Kemamida, confirma lo que ya se había supuesto en la sección anterior, cuando se prescindió del Irganox: Al emplear el deslizante en altas concentraciones se hace más probable que se degrade su estructura durante el proceso y contribuyen a la formación de radicales libres promoviendo el proceso de oxidación, este efecto supera al de la unidad estructural que aporta una amina impedida, dentro de la estructura de la aminoamida (A), ya que no tiene un efecto notorio en el control de grupos provenientes de la degradación del LDPE.

Analizando las gráficas de índice de carbonilo (Figura 31), se puede observar que las formulaciones más eficientes, son las que contienen la amida comercial (PECIK), en las tres concentraciones evaluadas, son las mejores seguidas de las formulaciones que contienen la aminoamida sintetizada (PECIA). Los carboxilos determinados a  $1735\text{ cm}^{-1}$  siguen el mismo patrón que el de los carbonilo de  $1715\text{ cm}^{-1}$  lo cual indica que estos se forman a partir de los primeros (Figura 32).



**Figura 31.** Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de  $1715\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 32.** Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LDPE, observados durante envejecimiento acelerado UV en la banda de  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

La estabilidad mostrada por las formulaciones que contienen la aminoamida (A) sugiere que la cadena hidrocarbonada que aporta este aditivo propicia la formación de especies pro degradantes de una forma tal que no es compensada por la cantidad de Irganox usada en estas formulaciones.

**Tabla 6.** Eficiencia relativa de las formulaciones evaluadas en envejecimiento UV (313nm).

FORMULACIÓN (ppc)	Tiempo (H) Cuando IC = 0.06	Eficiencia* relativa (%)
PECIK (0.25)	450	100.00
PECIK (0.75)	360	80.00
PECIK (0.50)	316	70.22
PECIA (0.50)	300	66.67
PECIA (0.25)	300	66.67
PECIA (0.75)	231	51.33
PEIA (0.75)	40	8.89
PEIA (0.25)	40	8.89
PEIK (0.75)	40	8.89
PEIK (0.25)	40	8.89

\*Referida al tiempo de degradación de PEIK(0.25)

El efecto de la cadena hidrocarbonada en las formulaciones que contienen la Kemamida si es contrarrestado por el Irganox 1330, obteniéndose mejor estabilidad que en el caso de las formulaciones con aminoamida (A), difiriendo hasta en 30 %, en promedio. Como ya se mencionó anteriormente, un aumento en la concentración de cualquiera de las amidas se refleja en una disminución en la eficiencia de la formulación en el control de la degradación, como se muestra en la Tabla 6.

### 7.6.2.2. Determinación del cambio de concentración de grupos vinilo y carbonilo de las películas de LDPE envejecidas con luz UV.

Al analizar el comportamiento de los cambios de concentración de las dobles ligaduras se confirma que una concentración relativamente alta de la Kemamida o de la amino amida A (0.75 ppc) contribuyen a la formación radicales libres a partir de su propia cadena y de esta manera aumentando la probabilidad de formación de grupos funcionales que provienen de la degradación de la cadena hidrocarbonada del polímero, en este caso dobles ligaduras (Figura 33).

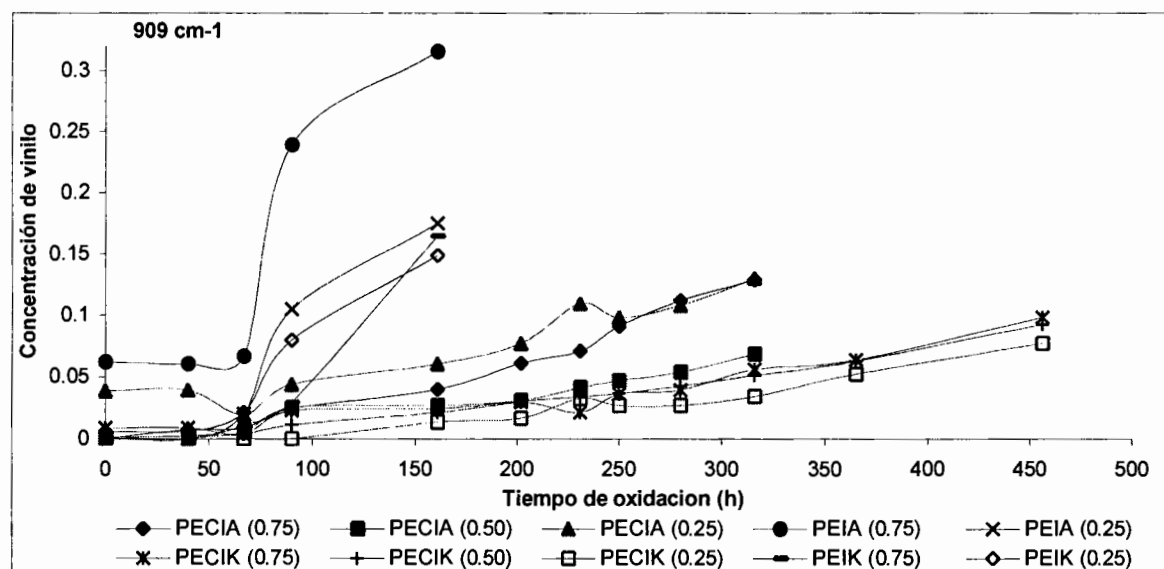


Figura 33. Concentración del grupo funcional vinilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE.

También se confirma que son más estables las formulaciones que contienen Kemamida, pero en la gráfica de la Figura 34, se alcanza a apreciar que la formulación que contiene 0.5 ppc de la aminoamida A, es más estable que la de 0.25 ppc y esta eficiencia vuelve a caer al llegar a 0.75 ppc, por lo ya explicado anteriormente.

En las formulaciones que contienen Irganox 1330, al ser más estables se puede diferenciar mejor los cambios de los grupos funcionales formados durante la degradación de la película de LDPE.

Se confirma que las formulaciones con Kemamida tienen menor tendencia que la aminoamida (A) a formar productos de oxidación grupos carbonilo y vinilo (Figura 34, 35), y su desempeño es mejor a bajas concentraciones, 0.25 ppc, mientras que la amino amida funciona mejor a 0.5 ppc.

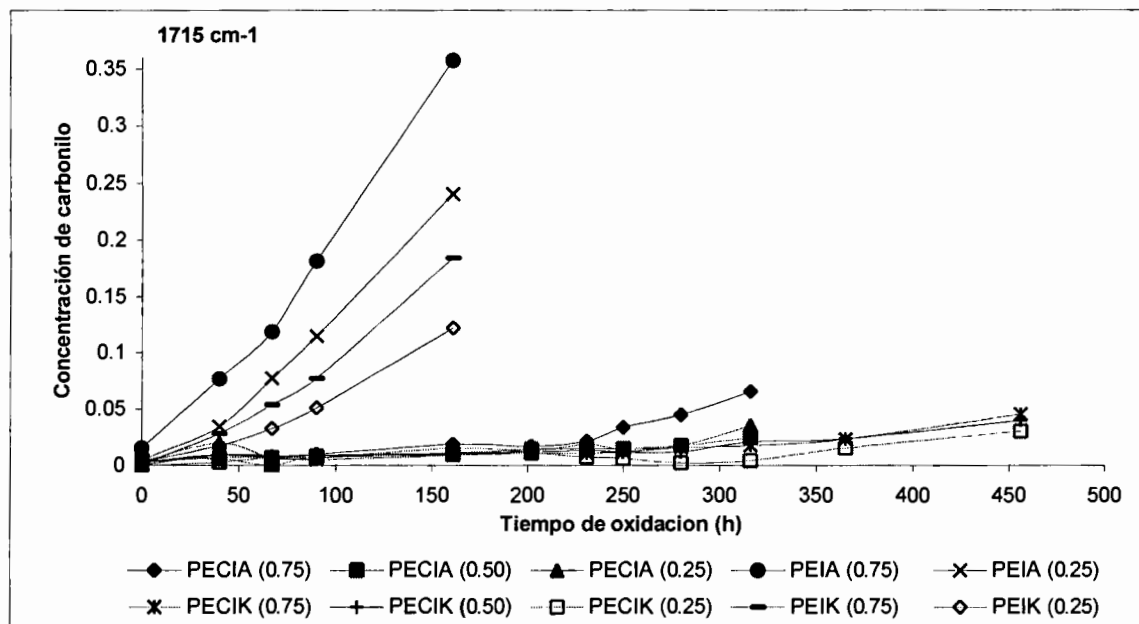
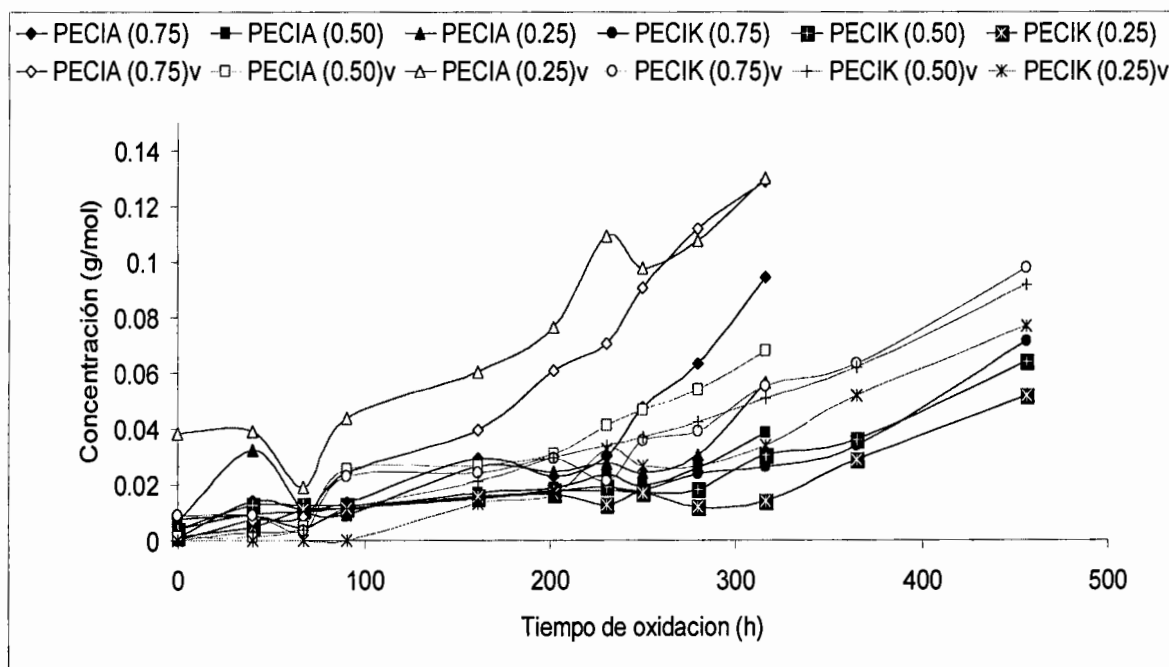


Figura 34. Concentración del grupo funcional carbonilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE.

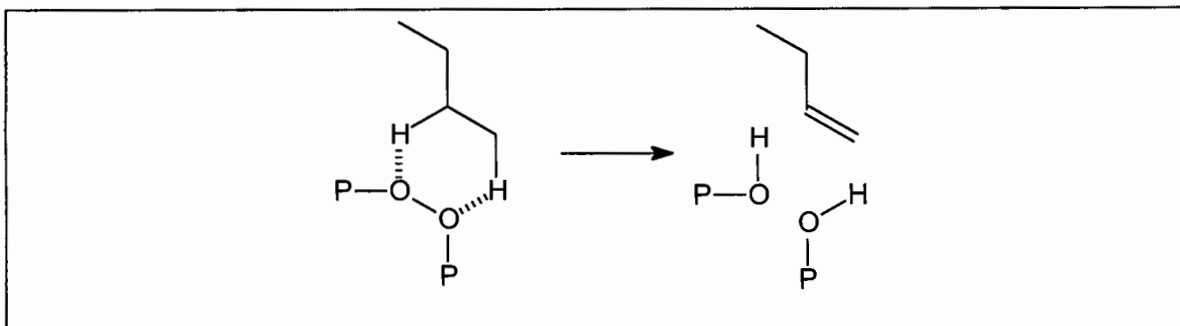


**Figura 35.** Concentración totales de los grupos funcionales vinilo y carbonilo durante envejecimiento UV a 60°C de formulaciones de LDPE. El subíndice “v” denota las gráficas de concentración del vinilo.

Al comparar la concentración de vinilos contra la concentración total de carbonilos (suma de la señal de 1715 y 1735  $\text{cm}^{-1}$ ) no se presenta el patrón detectado en la sección 7.6.1.2 donde la concentración de vinilos es prácticamente igual a la de los carbonilos totales (Figura 35).

Al ser más estables las formulaciones se aprecia mejor que los dobles enlaces formados durante la degradación del LDPE perduran por tiempos más largos que los grupos ceto, observándose siempre concentraciones mayores de dobles enlaces que de carbonilos totales, lo cual confirma que existen más rutas de formación de dobles ligaduras además del rompimiento Norrish II donde estos grupos se forman simultáneamente<sup>89</sup>.

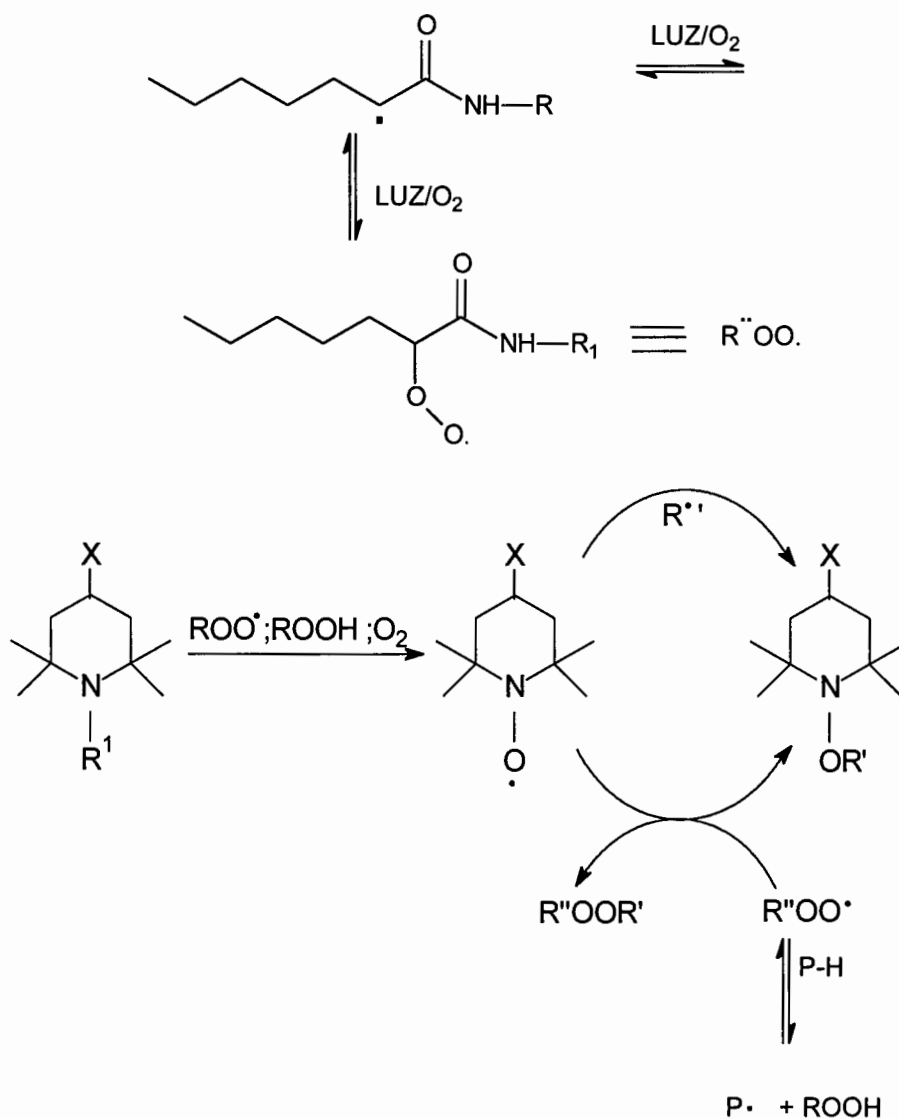
Los rompimientos  $\alpha$ , son una de estas transformaciones, así como la deshidrogenación vía complejos polímero-oxígeno e interacciones peróxidos polímero, además de la ruta vía Norrish II (Esquema 10).



**Esquema 10.** Fases para formación de dobles enlaces durante el envejecimiento por UV.

Es importante resaltar que, aunque no de una manera muy eficiente, la aminoamida A si esta participando en el control de la degradación del PE. Cuando se analiza el efecto de la concentración del aditivo se observa que cuando se pasa de 0.25 (PCIA 0.25) a 0.5 pcc (PCIA 0.5) de la aminoamida A se mejora considerablemente el tiempo de estabilización, pero vuelve a caer al nivel cuando se aumenta a 0.75 pcc la concentración de la aminoamida (A). Lo anterior indica que a bajas concentraciones no es suficiente la concentración de grupos aminoamido para formar especies que puedan intervenir en el control de la degradación del PE, y cuando se usan altas concentraciones de dicho aditivo se propicia una abundancia no deseable de especies radicáticas de la aminoamida que actúan como promotores de la formación de radicales libres en la cadena del PE.

Lo anterior se puede explicar por la susceptibilidad del carbono alfa al carbonilo de la amida para formar radicales libres<sup>90</sup>. Una vez formadas las especies radicáticas a partir de la amida, en presencia de oxígeno, promueven la oxidación de la cadena formando especies radicáticas alquilperoxilo que al interaccionar con el polímero interfieren en el proceso de estabilización de los radicales nitroxilo (Esquema 11):



**Esquema 11.** Interferencia de la aminoamida en el mecanismo de estabilización de un HALS<sup>90</sup>.

Lo antes discutido es un indicio de que a ciertas concentraciones se podría obtener un beneficio del uso de la aminoamida (A), pero a medida que se aumenta su concentración se favorece la situación donde se promueve la degradación del PE, lo cual también se observa en los aditivos de alta eficiencia.

### 7.7. Determinación de la resistencia a la tensión en las películas de LDPE envejecidas por UV.

La prueba se realizó bajo la norma ASTM D-882 en un tensilómetro marca Instron, modelo 4301.

#### 7.7.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.

Aunque en la prueba de determinación de IC se observó que la formulación que contiene la aminoamida sintetizada muestra menor estabilidad a la oxidación que la formulación que contiene Kemamida, la resistencia a la tensión de dicha formulación es mucho mejor y comparable con la formulación que contiene Chimassorb (PEC) que resultó con mejor estabilidad durante la formación de especies carbonílicas por efecto de la oxidación, como se observa en la Figura 36.

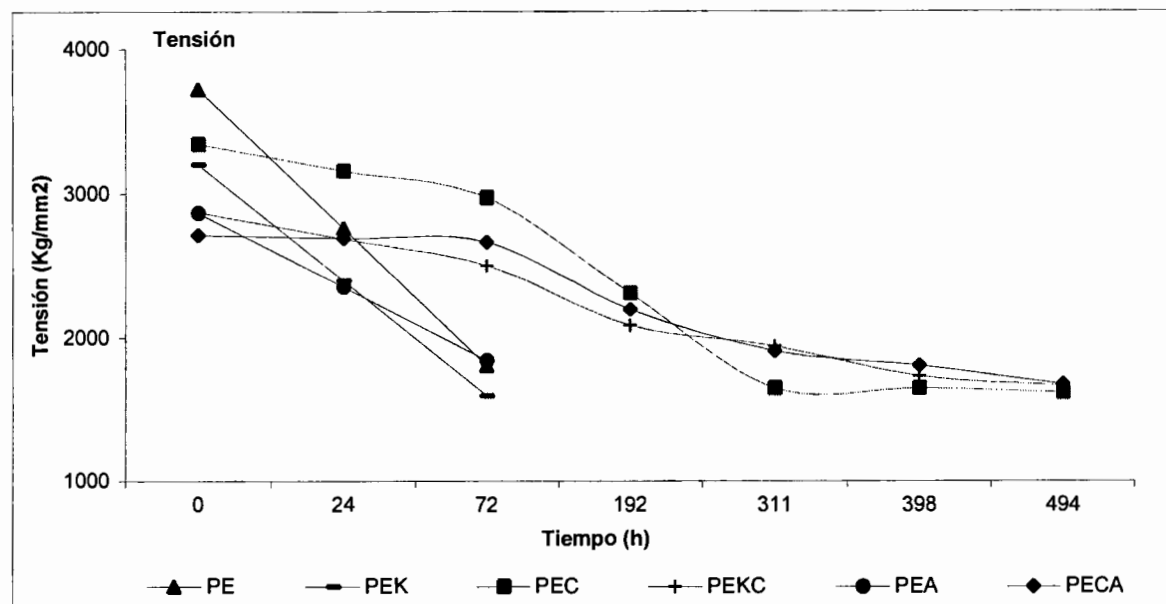


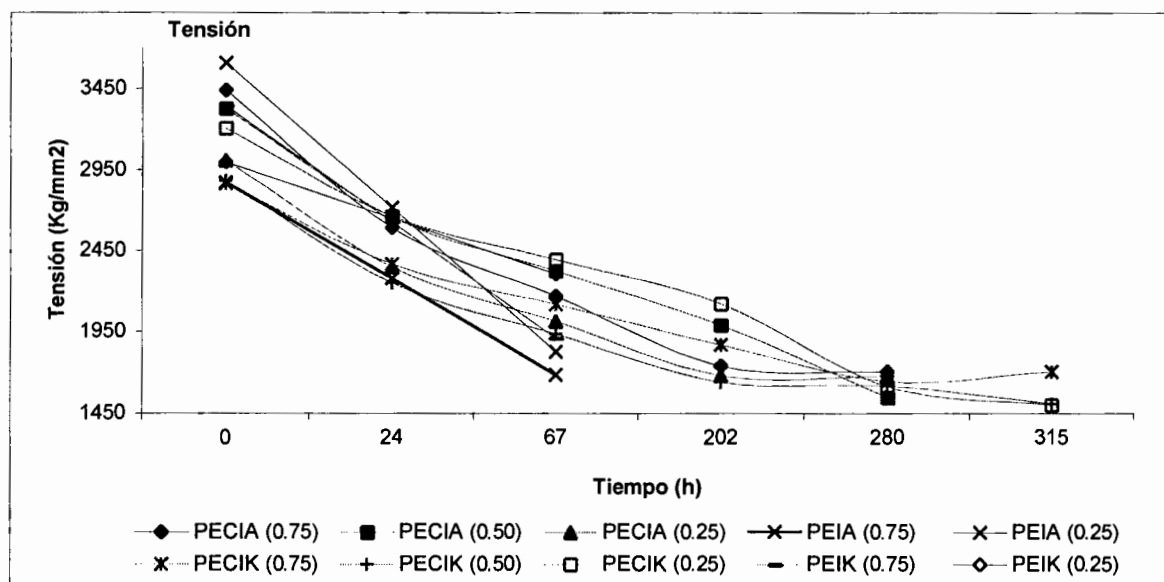
Figura 36. Resistencia a la tensión de formulaciones de LDPE envejecidas por luz UV 313 nm .



### 7.7.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

En la Figura 37, se muestra el comportamiento de las formulaciones con aminoamida (A) y Kemamida (K) expuestas a la radiación UV acelerado en cuanto a la propiedad de resistencia a la tensión en el punto de ruptura. Las películas que contienen menor concentración de amida (0.25 a 0.50 ppc) ya sea de la aminoamida (A) sintetizada o de la amida comercial (PECIA, PECIK) ofrecen mejor resistencia a la tensión que las formulaciones que contienen solamente el Irganox 1330 (PEIA, PEIK) donde la resistencia a la tensión disminuye rápidamente, aun más cuando están a alta concentración de amida.

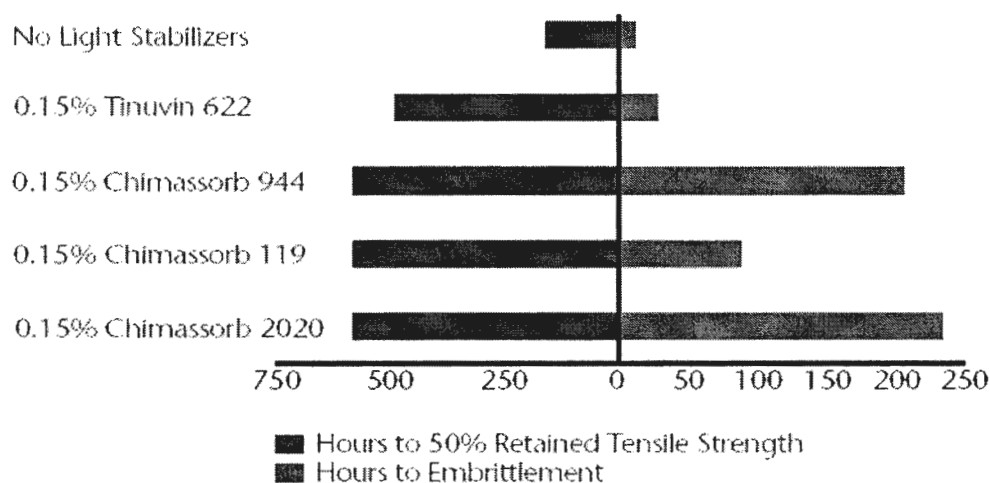
Éstos resultados concuerdan a los evaluados anteriormente en la prueba de índice de carbonilo en lo que se refiere al cambio de concentración de la amida ya que las formulaciones con alto contenido de amida y en ausencia del Chimassorb presentan una pérdida de propiedades más evidente que el resto de las formulaciones.



**Figura 37.** Resistencia a la tensión de formulaciones de LDPE envejecidas por luz UV a 313 nm en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

No son raros los casos donde el comportamiento de la propiedad de resistencia a la tensión no coincide con el comportamiento del índice de carbonilo.

En las formulaciones que se mencionan en la Figura 38, el caso del Chimassorb 119 se observa un tiempo de desquebrajamiento (IC= 0.06) a tiempos de degradación cortos pero su resistencia a la tensión iguala la de otras formulaciones que requieren mayores tiempos para alcanzar un índice de carbonilo correspondiente al punto de desquebrajamiento.



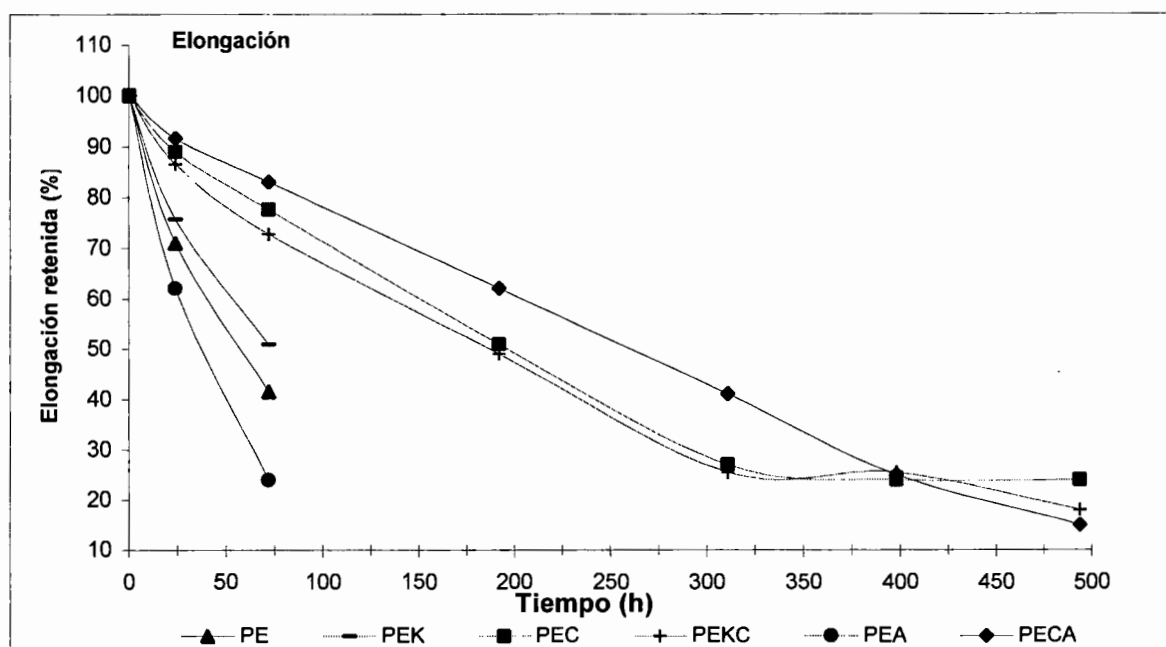
**Figura 38.** Comportamiento de la propiedad de la resistencia a la tensión comparado con el índice de carbonilo.

### 7.8. Determinación de la Elongación retenida (%) de formulaciones PE envejecidas por luz UV (313 nm).

Las gráficas 39 y 40, que se presentan en los puntos 7.8.1 y 7.8.2, muestran el comportamiento de la elongación retenida (%) de las diferentes formulaciones de las películas de LDPE de la primera y segunda evaluación, a las diferentes concentraciones de la amida sintetizada y comercial.

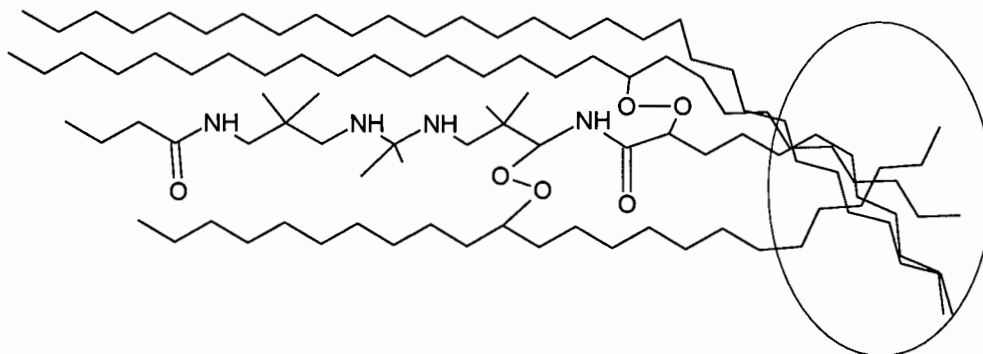
### 7.8.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.

Las formulaciones que mostraron una mejor retención de esta propiedad son las que contienen Chimassorb 944 en combinación con la aminoamida (A) sintetizada, lo que indica que a pesar de que la aminoamida (A) sintetizada no es mejor que el Chimassorb para controlar la formación de grupos carbonilo, por oxidación de las películas de LDPE, si confiere mejores propiedades de elasticidad y resistencia a la tensión a las películas de LDPE, que las que se obtienen con Kemamida E (Figura 39).



**Figura 39.** Elongación retenida (%) de formulaciones PE envejecidas por luz UV (313 nm).

El aumento en la retención de la capacidad de elongación de la formulación que contiene la aminoamida (A) podría explicarse por cierto grado de entrecruzamiento inducido por la presencia de grupos, en la estructura de la aminoamida (A), susceptibles a formar radicales libres de acuerdo al Esquema 12.



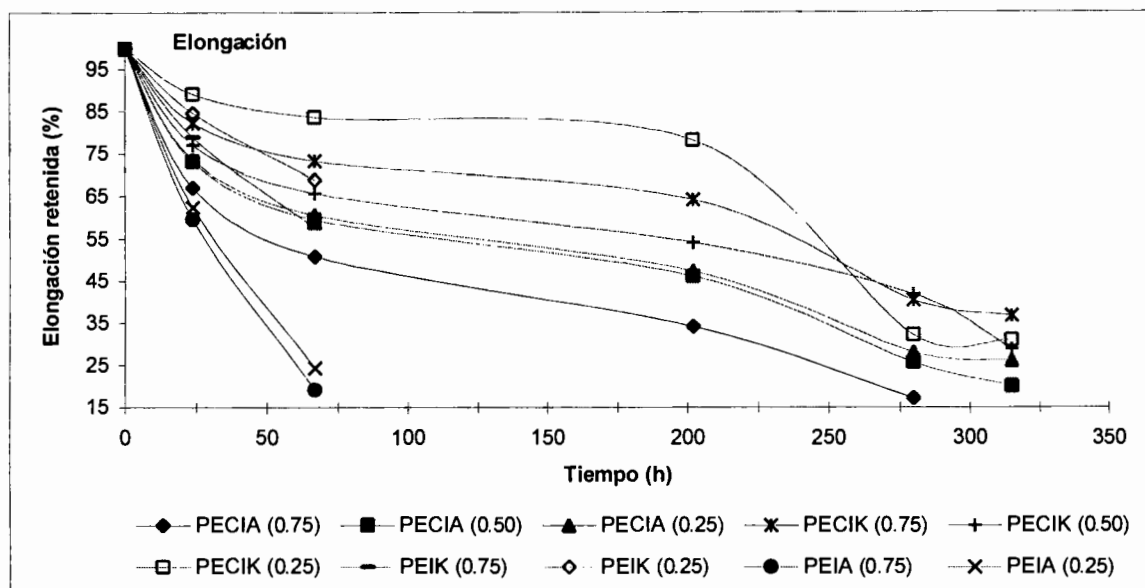
**Esquema 12.** Posible entrecruzamiento del PE promovido por la aminoamida (A).

Los protones alfa ( $H\alpha$ ) al carbonilo de la amida son de carácter más ácido que el resto de los protones de la cadena hidrocarbonada, lo cual hace que sean más lábiles y por lo tanto es un centro donde la formación de radicales libres es muy probable, por lo que sería el sitio donde podría presentarse el entrecruzamiento que propicia una mejor retención de la capacidad de elongación de ésta formulación.

### 7.8.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

Las formulaciones sin Chimassorb 944 pierden su capacidad de elongación muy fácilmente, prácticamente pierden el 50 % de esta propiedad durante las primeras 24 horas de envejecimiento.

Las formulaciones más estables son donde se combinan el Chimassorb e Irganox con la Kemamida (PECIK) a baja concentración de esta última (0.25 ppc). En cuanto a las formulaciones que contienen la aminoamida (A), cuando se usa 0.5 y 0.25 ppc de la aminoamida se obtiene un desempeño similar al de las formulaciones con 0.75 ppc de Kemamida (Figura 40).



**Figura 40.** Elongación retenida (%) de formulaciones de PE envejecidas por luz UV (313 nm), en la presencia de Chimassorb e Irganox.

Lo antes mencionado concuerda con los resultados que se habían obtenido al medir el índice de carbonilo, donde se detectó que una concentración alta de cualquiera de las amidas evaluadas contribuye a la formación de especies que promueven la oxidación del LDPE, reflejándose en un detrimento de la capacidad de retención de la elongación de la película de LDPE.

## 7.9. Eficiencia en la retención de la elongación. Envejecimiento UV acelerado.

### 7.9.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.

La Tabla 7, muestra la eficiencia en la retención de la elongación al 50% de pérdida en las películas de LDPE elaboradas y el Blanco (PE sin aditivos) al comparar las formulaciones con el tiempo que tarda en perder el 50 de su capacidad de elongación.

Se observa que la formulación que contiene la amida (PEA) presenta una menor estabilidad, inclusive al compararla con el polietileno sin aditivos (Blanco) y la formulación que contiene la Kemamida (PEK), debido a que no contiene aditivos fotoprotectores ni antioxidantes que puedan protegerlo contra los factores ambientales simulados como: radiación UV y temperatura.

En cambio cuando el Chimassorb empleado esta presente en la aminoamida (A) sintetizada y en la Kemamida, se puede observar que las formulaciones mejoran su estabilidad durante la radiación ultravioleta.

**Tabla 7.** Eficiencia en la retención de la elongación cuando Eret= 50%.

<b>FORMULACIÓN*</b>	<b>Tiempo(h)</b>	<b>Eficiencia relativa**</b>
<b>PE(sin aditivos)</b>	60	30
<b>PEK</b>	75	37.5
<b>PEC</b>	200	100
<b>PECK</b>	190	95
<b>PEA</b>	37	18.5
<b>PECA</b>	260	130

\* concentración de Chimassorb 944 = 0.1 ppc

\*\* referida al tiempo requerido por PEC para alcanzar Eret = 50%.

De acuerdo a estos datos se puede decir que en un ambiente propenso a la degradación, debido a la falta de un antioxidante que actúe durante la elaboración de las películas, se observa que la presencia de la aminoamida (A) permite que la película de LDPE mantenga sus propiedades mecánicas durante mas tiempo que las películas formuladas con aditivos comerciales, como la Kemamida y el Chimassorb 944.

### **7.9.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.**

Al comparar el tiempo que cada formulación tarda en perder el 50 de su capacidad de elongación , es decir cuando la retención de la elongación es de 50%, podemos estimar una eficiencia relativa de cada formulación en el control de las pérdida de esta propiedad en películas de LDPE (Tabla 8).

**Tabla 8.** Eficiencia en la retención de la elongación cuando Eret= 50% en presencia de Chimassorb e Irganox.

<b>FORMULACIÓN (ppc)</b>	<b>Tiempo(h)</b>	<b>Eficiencia relativa*</b>
<b>PECIA (0.75)</b>	75	28.85
<b>PECIA (0.50)</b>	175	67.31
<b>PECIA (0.25)</b>	180	69.23
<b>PEIA (0.75)</b>	31	11.92
<b>PEIA (0.25)</b>	37	14.23
<b>PECIK (0.75)</b>	260	100.00
<b>PECIK (0.50)</b>	237	91.15
<b>PECIK (0.25)</b>	260	100.00
<b>PEIK (0.75)</b>	degradado	0.0
<b>PEIK (0.25)</b>	degradado	0.0

\* concentración de Chimassorb 944 y de Irganox 1330 = 0.1 ppc, respectivamente.

\*\* referida al tiempo requerido por PECIK (0.25) para alcanzar Eret = 50%.

Se puede decir que altas concentraciones de amida y en ausencia del Chimassorb, sólo conteniendo el Irganox, en las formulaciones evaluadas no son recomendables, porque propicia tiempos de vida media muy cortos (no más de 50 horas). Lo cual concuerda con lo observado durante la formación de los grupos funcionales observados por espectroscopia FTIR, donde se observó que las formulaciones donde se presentan cambios más pronunciados de la abundancia de grupos funcionales es la que contiene mayor contenido de amida.

De acuerdo a la comparación de las eficiencias indicadas en la Tabla 8, se puede decir que la presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330 no alcanza a compensar la formación de especies que contribuyen a la degradación del LDPE, y que probablemente son originadas de la cadena hidrocarbonada de la amino amida (A), ya que al aumentar su concentración se disminuye la eficiencia en el control de la pérdida de la capacidad de elongación.

### **7.10. Determinación del Coeficiente de fricción estático y dinámico en las películas de LDPE.**

Las propiedades de deslizamiento son generadas por aditivos, en algunas películas plásticas, que emergen o exudan a la superficie de dichas películas, lubricándola y haciéndola mas deslizante. Estos aditivos tienen diferentes grados de compatibilidad con la matriz de la película, lo cual modifica la uniformidad y capacidad de lubricar la superficie de la película. Para que se cumpla la función de un agente deslizante, éste debe tener una compatibilidad limitada para que pueda exudar hacia la superficie y proporcionar un recubrimiento prácticamente invisible sobre la superficie del material plástico, reduciendo el coeficiente de fricción, con lo cual la función primaria de un agente deslizante se cumple al reducir la adhesión del material plástico consigo mismo minimizando la pegajosidad.

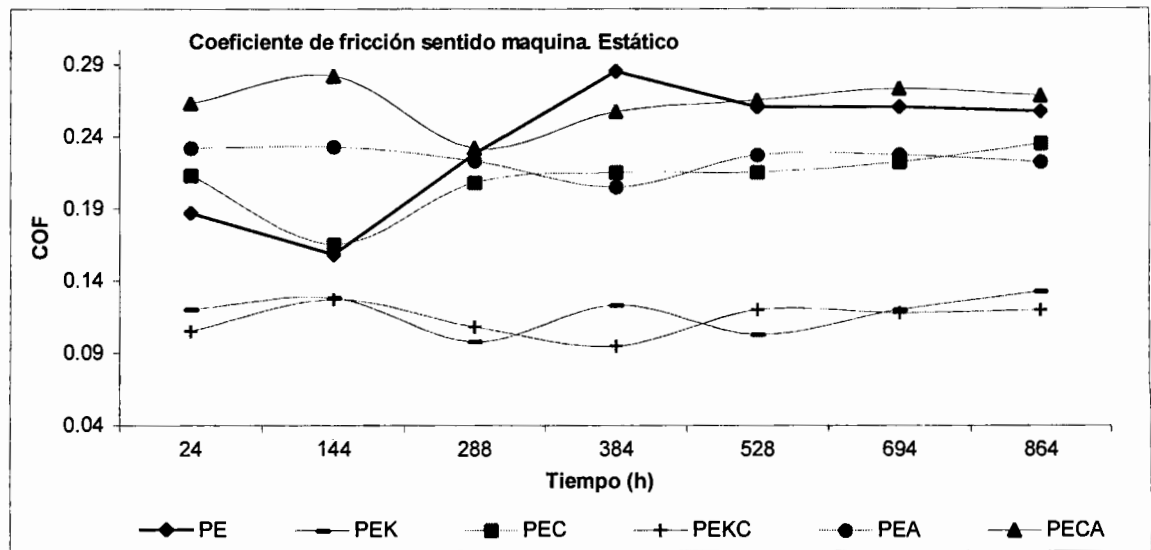
Para determinar en que medida cumple la aminoamida (A) el requerimiento anterior, el coeficiente de fricción de las seis formulaciones fueron evaluadas de acuerdo a la norma ASTM D 1894-99, donde la medición de las propiedades de fricción puede ser hecha en una película o espécimen laminado cuando se desliza sobre sí mismo o sobre otra sustancia.

Como ya se mencionó, el coeficiente de fricción inicial ( $M_s$ ) se relaciona a la fuerza requerida para comenzar un movimiento de una superficie con respecto a otra con la que esta en contacto directo. El coeficiente de fricción cinético o coeficiente de fricción de deslizamiento ( $M_k$ ) se refiere a la fuerza requerida para sostener este movimiento.

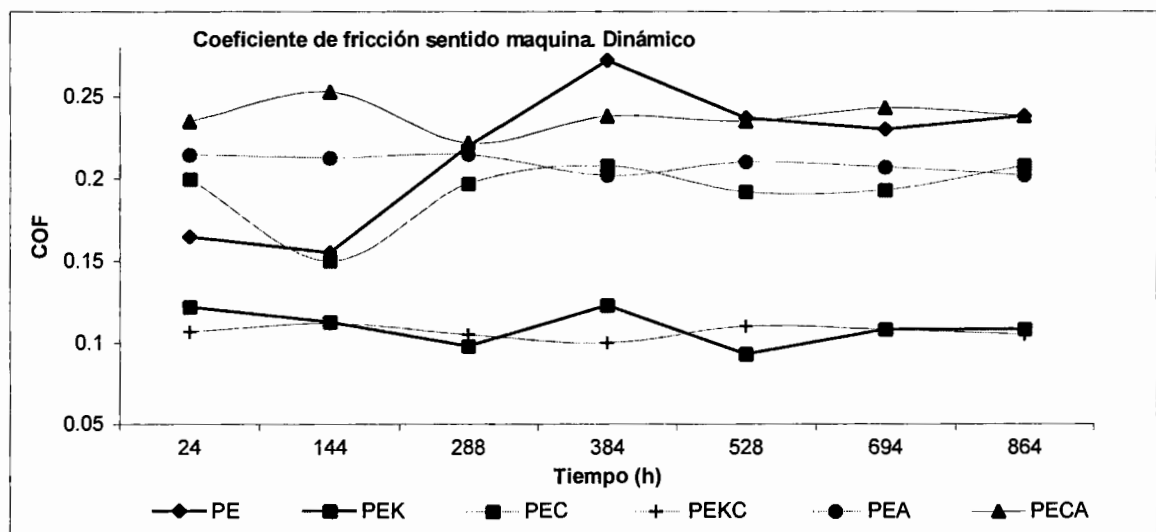
#### **7.10.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.**

Las gráficas del coeficiente de fricción estático y dinámico de las Figuras 41 y 42, indican que las películas que contienen la aminoamida (A) sintetizada, aunque muestran mayor coeficiente de fricción que las formulaciones con Kemamida, mantienen su capacidad deslizante en la superficie de la película de LDPE dentro de los niveles recomendables para facilitar el deslizamiento de la película sobre si misma o sobre otra superficie.





**Figura 41.** Comportamiento del coeficiente de fricción estático de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a condiciones ambientales.



**Figura 42.** Comportamiento del coeficiente de fricción dinámico de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a condiciones ambientales.

También se puede observar que a lo largo del proceso de evaluación las formulaciones no mostraron cambios significativos en los valores del coeficiente de fricción, lo que indica que no hay migración excesiva de los aditivos hacia la superficie de la película de LDPE.

### 7.10.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

En la Figura 43 y 44, correspondiente al coeficiente de fricción estático y dinámico, se observa como las formulaciones que contienen la Kemamida comercial tienen menor capacidad deslizante que la aminoamida (A) sintetizada. También se observa que del grupo de formulaciones PECIA, las que contienen mayor concentración (0.75 ppc) de la aminoamida (A) muestran menor coeficiente de fricción, lo cual indica que a estas concentraciones se presenta un mayor grado de migración de este aditivo aunque sin efectos no deseados ya que el coeficiente se mantiene dentro de límites aceptables, ya que se reporta que a niveles de COF entre 0.20-0.40 se tiene un deslizamiento medio, y de 0.05-0.20 un nivel de deslizamiento alto<sup>44</sup>, por lo que, de acuerdo a los resultados de la gráfica anterior, la formulación que contiene la Kemamida es mejor que las formulaciones que contienen la amida; por lo tanto las películas con los mejores resultados se encuentran en un nivel medio-alto de deslizamiento.

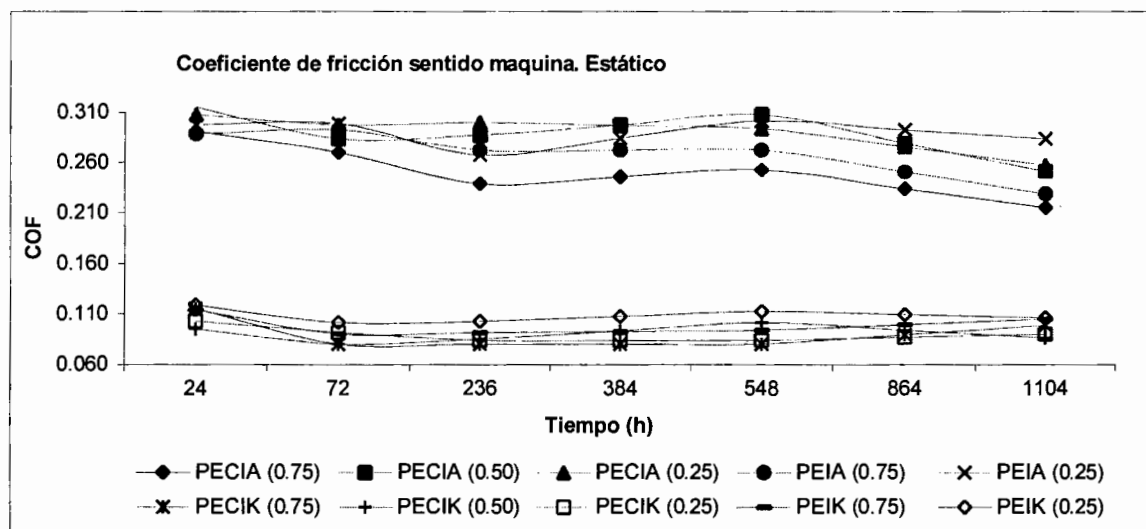
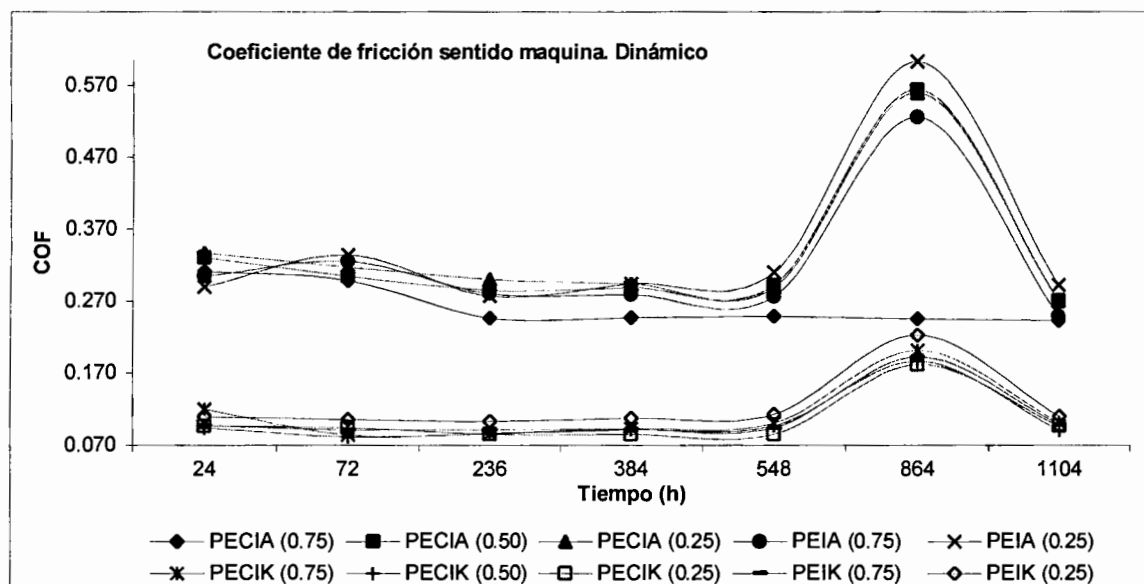


Figura 43. Comportamiento del coeficiente de fricción estático de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a condiciones ambientales.



**Figura 44.** Comportamiento del coeficiente de fricción dinámico de las formulaciones de LDPE sentido máquina evaluadas a condiciones ambientales en presencia del Chimassorb e Irganox.

El tamaño de cadena de la aminoamida hace a esta molécula más compatible con el LDPE, dificultando su migración hacia la superficie, lo cual resulta en un COF moderado.

El comportamiento de las formulaciones que contienen aminoamida (A) indica que para acercarse a los niveles de COF de las formulaciones con Kemamida es necesario agregar más aminoamida, sin embargo esto no es recomendable porque nos conduciría a la situación en donde se propiciaría la formación de especies que contribuyen a la degradación del LDPE.

### 7.11. Medición del ángulo de contacto las películas de LDPE.

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la tangente del perfil de una gota de líquido sobre una superficie sólida, considerando que la gota se encuentra en reposo y equilibrio con dicho sólido, brindando información de la energía superficial (mN/m) del sustrato.

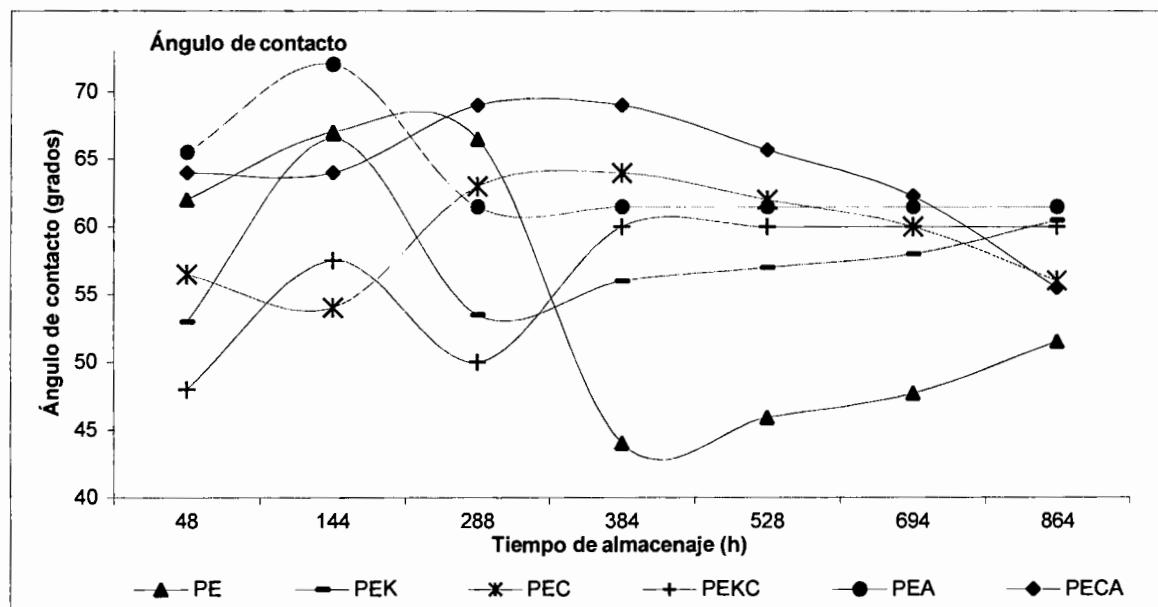
Para tener una evidencia más de la posible migración del agente deslizante hacia la superficie de la película de LDPE, se midió el ángulo de contacto de acuerdo a la Norma D 2578, usando agua destilada (5 $\mu$ L para cada muestra), utilizando una película de 75 mm de largo por 15 mm de ancho, tomándose la muestra del rollo de las películas en dirección máquina.

#### **7.11.1. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.**

En la muestra de LDPE sin aditivos de la Figura 45, es donde se presentan los mayores cambios del ángulo de contacto, se detecta una disminución muy evidente y se atribuye a la presencia de especies oxidadas sobre la superficie del LDPE, esta disminución es mayor a medida que aumenta el grado de oxidación en la película, por lo que es de esperarse que en el resto de las formulaciones los cambios en el ángulo de contacto será el resultado del efecto de los aditivos que migran a la superficie y de los cambios producidos por la presencia de grupos polares, productos de la oxidación.

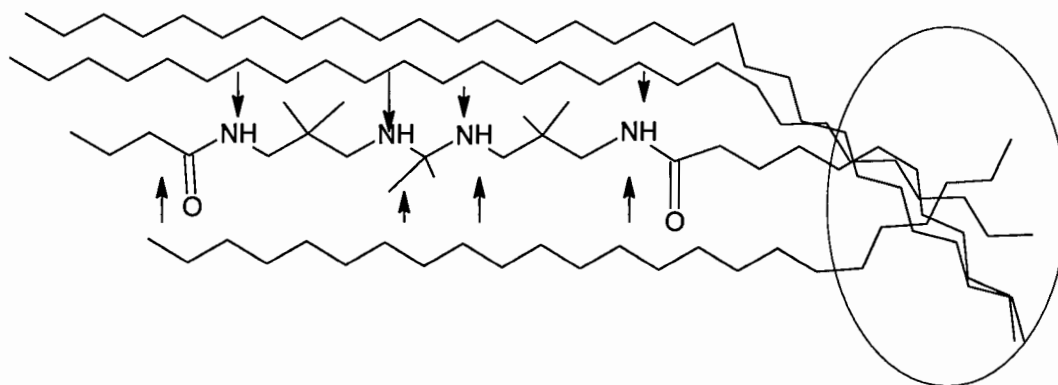
Las formulaciones que contienen la aminoamida (A) sintetizada, la PEA y PECA, mantienen por más tiempo la magnitud del ángulo de contacto lo cual indica que se mantiene prácticamente constante la concentración tanto de las especies oxidadas como de la amida que emigra a la superficie.

La formulación que contiene Chimassorb, PEC, presenta un paralelismo muy marcado con la formulación que contiene la combinación de chimassob y aminoamida, PECA, y es muy probable que el efecto que predomina es el del Chimassorb, ya que la formulación que sólo contiene aminoamida, PEA, mantiene el ángulo de contacto en un valor prácticamente constante 60 ° (43 dinas/cm), lo cual indica que no hay evidencia de una migración notoria de la aminoamida hacia la superficie de la película, esto quiere decir que el ángulo de contacto es menor a los 90° , es decir cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, teniendo como resultado que el líquido moja la superficie.



**Figura 45.** Comportamiento del ángulo de contacto en películas de LDPE formulado, evaluadas a condiciones ambientales en presencia de Chimassorb.

Aunque la formulación con Kemamida, PEK mantiene los valores del ángulo de contacto más bajos que el resto de la formulaciones, lo cual indica que confiere a la película un carácter más hidrófilo que la aminoamida (A), probablemente debido a que en el caso de esta última, las dos cadenas aportadas por el ácido esteárico hacen la molécula menos hidrófila y su compatibilidad con la matriz polimérica es mayor que en el caso de la Kemamida (Esquema 13).

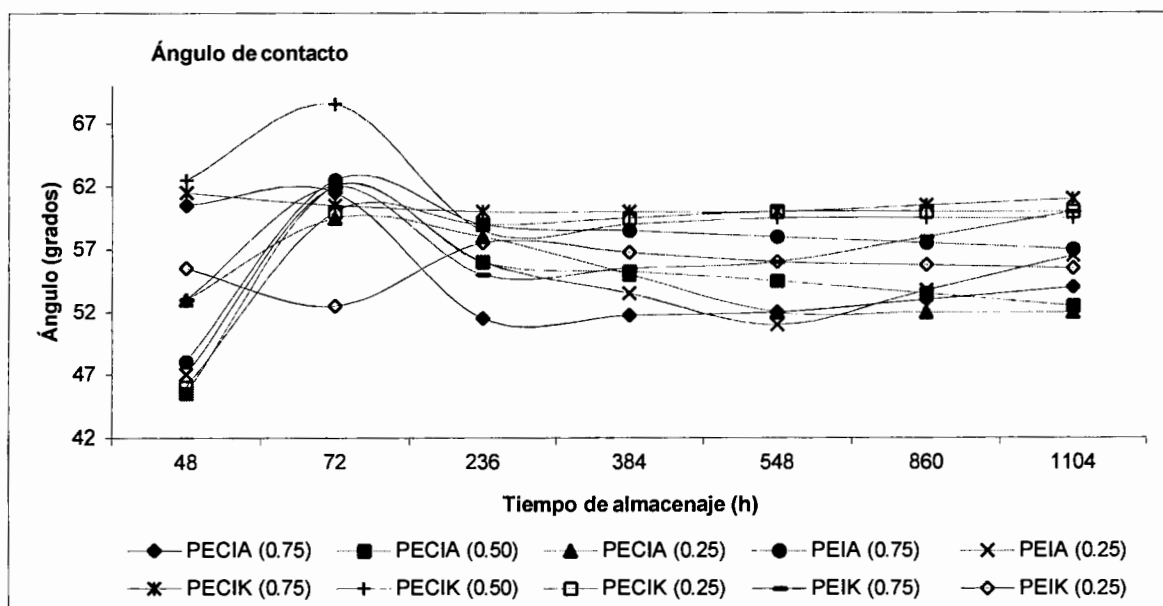


**Esquema 13.** Interacciones de la aminoamida (A) con la matriz de PE.

Los resultados del ángulo de contacto indican que la migración de este aditivo esta siendo definida en mayor grado por la presencia de la cadena hidrocarbonada y su compatibilidad con la matriz polimérica, más que por la repulsión de los grupos polares que forman parte de la estructura de la aminoamida (A).

### 7.11.2. Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

En la figura 46, correspondiente al ángulo de contacto con respecto al tiempo de las películas de LDPE evaluadas a temperatura ambiente en dirección máquina se puede ver que las formulaciones que contienen tanto la diamida y la Kemamida variaron en un período de tiempo entre 48-236 h, para después mantenerse en un nivel constante entre los 52 y 62° (43-46 dinas/cm), lo cual indica que se mantiene prácticamente constante la concentración tanto de las especies oxidadas como de la amida que emigra a la superficie.



**Figura 46.** Comportamiento del ángulo de contacto en películas de LDPE formulado, evaluadas a condiciones ambientales en presencia del Chimassorb y Irganox.

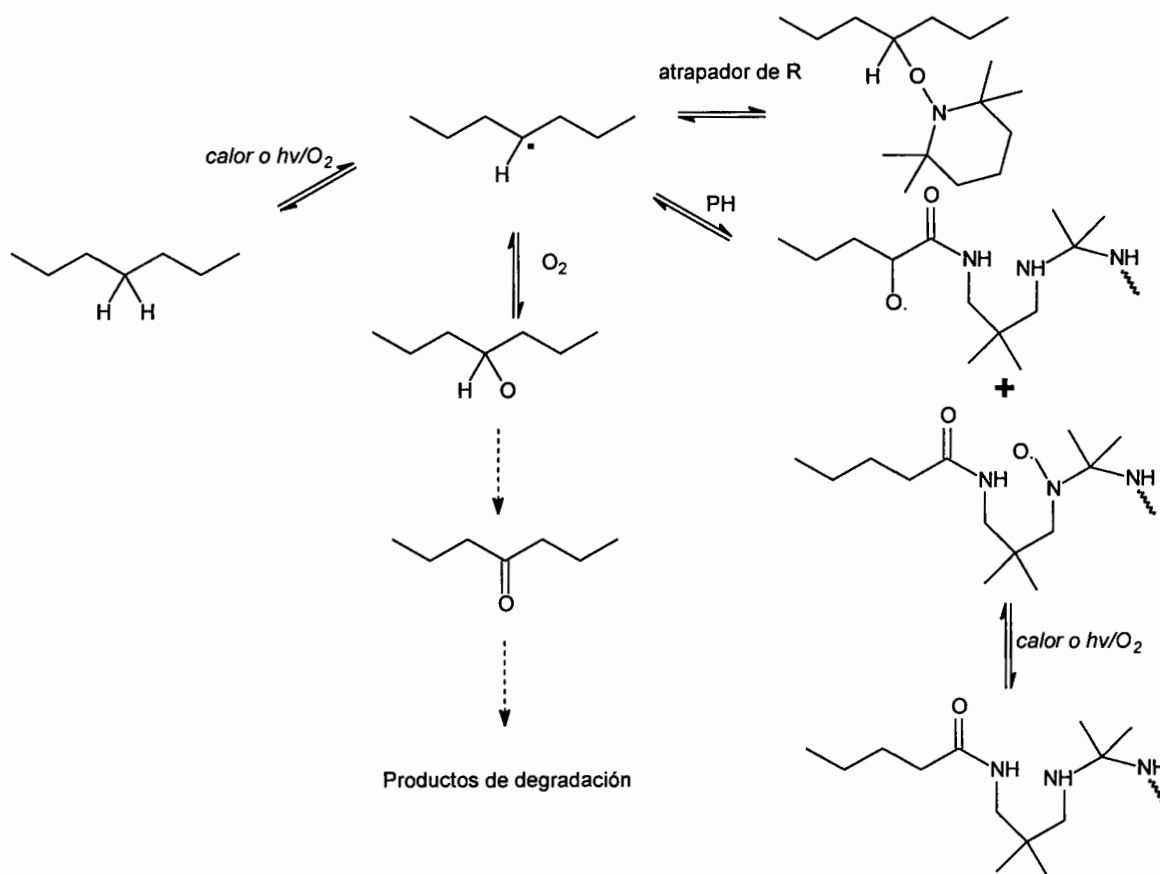
Algo interesante es que la presencia del Irganox hace que las formulaciones que contienen la aminoamida (A) ahora sean las que presentan un ángulo de contacto menor que el resto de las formulaciones, a diferencia de las formulaciones discutidas en la sección anterior, en las que no se usó Irganox, lo cual podría explicarse por la afinidad entre la aminoamida y el Irganox, lo cual favorece que este migre a la superficie induciendo ángulos de contacto menores (entre 52 y 57 °) que en las formulaciones que no contienen Irganox. Otra explicación sería que al haber menos concentración de especies radicáticas no se ve muy favorecida la situación donde la aminoamida A se enlaza al PE por los centros susceptibles a formar radicales libres y de esta manera migra un poco más que en la evaluación de la sección 7.9.1

El efecto no es muy marcado ya que si comparamos los ángulos de contacto de PEIA y PECIA durante la fase de ángulo estable, PEIA (0.25) tiene un valor de alrededor de 65°, mientras que PECIA (0.75) es de 52°. Si observamos los valores de los ángulos de contacto de las formulaciones PECIA con menor concentración de la aminoamida A, en la fase estable de ángulo de contacto, se confirma que a mayor concentración de la aminoamida, menor valor del ángulo de contacto. Es decir la aminoamida A tiene tendencia a ser expulsada de la matriz polimérica debido a la repulsión originada por la presencia de los grupos amino y amida, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente (Esquema 13), la presencia de las cadenas hidrocarbonadas son las que hacen que este compuesto sea retenido en la matriz polimérica mas notoriamente que la Kemamida.

#### **7.12. Participación del aditivo (A) en la oxidación del PE.**

Una vez analizados los resultados de la determinación de formación de grupos carbonilo durante la fotooxidación y de las propiedades físico mecánicas como: tensión-elongación, fricción y de ángulo de contacto, se puede resumir que el efecto estérico sobre los grupos amino de la aminoamida (A) no ejercen el bloqueo estérico requerido para estabilizar los radicales nitroxilo, porque aunque se observó su participación en el mecanismo de bloqueo de formación radicales libres cuando se usa en 0.5 pcc, su eficiencia no es comparable con

la observada en un estabilizador de alto desempeño como el Chimassorb 944. Una vez formados los radicales nitroxilo en la aminoamida (A), al no ser lo suficientemente estables, se presenta la posibilidad de que ellos intervengan en la formación de nuevas especies radicáticas en la cadena del polímero (Esquema 14) presentándose una competencia entre el HALS usado y la aminoamida A en el control de la degradación.



**Esquema 14.** Participación de la aminoamida (A) en la oxidación del PE.

Junto con los radicales nitroxilo formados en los grupos amino del aminoamida (A), también existe la posibilidad de formación de radicales libres en el carbono  $\alpha$  al grupo amida. Ambas situaciones podrían explicar el mayor grado de oxidación observado al aumentar la concentración de dicho aditivo en la formulaciones evaluadas.



Los resultados obtenidos indican que la eficiencia de la aminoamida (A) como estabilizador UV no es comparable a la de un estabilizador de alta eficiencia como el Chimassorb 944, su presencia si interviene en el mecanismo de estabilización de una manera favorable cuando se añade a ciertas concentraciones (0.5 pcc), sin embargo la posible aplicación de la aminoamida (A) aun no puede ser visualizada debido a que el desempeño de un aditivo en una aplicación práctica esta definida por la combinación de su eficiencia en el control de la degradación por efectos del calor y por efectos de la radiación UV, y en este trabajo sólo se evaluó el desempeño del aditivo en condiciones de irradiación UV, falta evaluar su comportamiento en el control de la degradación del PE por efecto del calor.

## 8. CONCLUSIONES.

### 8.1 Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944.

La presencia de la aminoamida (A), en ciertas concentraciones, permite que la película de LDPE mantenga sus propiedades mecánicas durante mas tiempo que las películas formuladas con aditivos comerciales, como la Kemamida y el Chimassorb.

La formación de especies oxidadas en LDPE, como carbonilos, indican que la formulación que contiene Kemamida y Chimassorb, es la que controla mejor el proceso de formación de dichas especies.

Los resultados del ángulo de contacto y del coeficiente de fricción indican que en las concentraciones empleadas de los aditivos, muestran una moderada migración hacia la superficie y los cambios observados pueden atribuirse a los cambios en el grado de oxidación de las películas evaluadas y la presencia de los otros aditivos usados en la formulación (Chimassorb 944).

Los valores de COF indican que la aminoamida (A) es más compatible con el LDPE que la Kemamida.

### 8.2 Evaluación del efecto de la aminoamida (A) en presencia de Chimassorb 944 e Irganox 1330.

Las formulaciones que contienen la aminoamida (A) y la Kemamida en menor concentración (0.25 ppc), son las más estables de las formulaciones evaluadas y al aumentar su concentración (0.75 ppc) disminuye su estabilidad.

El uso de la aminoamida (A) a una concentración intermedia (0.5 ppc) contribuye a mejorar la resistencia a la tensión del LDPE, porque a bajas concentraciones la concentración de grupos aminoamido no es suficiente para formar especies que puedan intervenir en el control de la degradación del polietileno, y cuando se usan altas

concentraciones de dicho aditivo, se propicia una abundancia no deseable de especies radicálicas de la aminoamida que actúan como promotores de la formación de radicales libres en la cadena del polietileno.

Al mejorar la estabilidad de las formulaciones por la presencia de Irganox 1330 se puede diferenciar mejor la actividad de la aminoamida (A) y de la Kemamida, resultando hasta en un 30% más estables las formulaciones con aminoamida que la que contienen la Kemamida.

La cantidad empleada de Irganox 1330 (0.1 ppc) no compensa completamente el efecto que promueve la oxidación del PE aportado por la cadena hidrocarbonada aportada por las amidas, siendo más notorio en las formulaciones que contienen la aminoamida (A).

El efecto estabilizante de la unidad estructural que aporta la amina impedida en la aminoamida (A), es superado por el efecto de su cadena hidrocarbonada, que promueve la degradación del LDPE.

El coeficiente de fricción de las formulaciones con Kemamida indica que ésta tiene mayor tendencia a migrar a la superficie que la aminoamida (A).

Al aumentar la concentración de la aminoamida (A) disminuye el ángulo de contacto de tal manera que induce coeficientes de fricción de 0.3, que ubican a la aminoamida A como un deslizante moderado.

A pesar de que la aminoamida (A) no supera al HALS como el Chimassorb 944 en el control de la oxidación, su efecto en la retención de propiedades como resistencia a la tensión puede ser aprovechado en el desarrollo de formulaciones que requieran de ésta. Por ej, películas para uso agrícola con un tiempo de vida controlada.

---

La foto-estabilidad del aditivo (A) no es comparable a la de un HALS de alta eficiencia.

El uso práctico de la aminoamida (A) no se puede establecer con los resultados de esta investigación, sino hasta que se apoye con pruebas de degradación térmica de películas de LDPE.

### TRABAJO FUTURO.

La buena compatibilidad de la aminoamida (A) con el LDPE y su efecto en la retención de la capacidad de elongación de la muestra, hacen suponer que es posible encontrar combinaciones más eficientes de HALS y antioxidantes fenólicos que puedan ofrecer mejores resultados en la estabilización contra la degradación por efecto de la luz UV y en el desarrollo de películas con mejores propiedades mecánicas.

Para comparar si la aminoamida es eficiente, se necesitaría evaluarla con un estabilizador no tan eficiente como el Chimassorb 944 y entonces poder darle una aplicación, además es necesario evaluar la aminoamida térmicamente, puesto que un aditivo debe ser eficiente tanto en condiciones térmicas como en la exposición ultravioleta.

