

2
2e1



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE LA IRRADIACION DE POLIMEROS
VINILICOS EN ATMOSFERA DE HIDROGENO

T E S I S
Que para obtener el titulo de
Q U I M I C O
p r e s e n t a

MARIA DEL PILAR CARREON CASTRO



México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO I ANTECEDENTES	4
CAPITULO II GENERALIDADES	
I. EFECTOS PRINCIPALES PRODUCIDOS POR LA RADIACION EN POLIMEROS	7
II. MECANISMOS PROPUESTOS	18
III. DOSIMETRIA DE FRICKE	23
IV. CALCULO DE RENDIMIENTOS RADIOQUIMICOS Y DOSIS DE INICIACION DE GEL	28
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES	
1. TABLAS Y GRAFICAS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	35
2. TABLAS DE RENDIMIENTOS RADIOQUIMICOS	44
3. MECANISMOS PROPUESTOS	47
CAPITULO V CONCLUSIONES	58
BIBLIOGRAFIA	62

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Existen numerosos mecanismos propuestos hasta la fecha tendientes a explicar la reticulación de polimeros vinilicos y el de radicales libres es el que ha ganado mayor aceptación. De acuerdo a éste, una unión lateral se forma durante la interacción de dos radicales poliméricos y cuando están suficientemente cerca uno del otro ocurre la reticulación; la formación de este par de radicales como evento primario y simultáneo, sobre todo en estado sólido es prácticamente imposible, debido a la distribución al azar de la ionización y excitación producida por la radiación.

Charlesby^[33,37] ha sugerido un mecanismo de reticulación diferente, proponiendo que la formación de esta unión lateral se debe a un radical hidrógeno que ha salido de una molécula polimérica, el cual substraee otro hidrógeno vecinal, formando un radical polimérico secundario y de esta forma hay una migración del radical por "transferencia de átomos de hidrógeno", favoreciendo así la interacción de los dos radicales poliméricos cercanos, dando lugar a un entrecruzamiento.

Este efecto puede ser estudiado con deuterio, o bien irradiando con rayos γ en atmósfera de hidrógeno en las mismas condiciones ya conocidas para los diferentes polimeros vinilicos y comparando con la irradiación de estos mismos en atmósfera de aire o de vacío.

El objetivo de este trabajo es precisamente determinar la influencia que tiene la atmósfera de hidrógeno en la irradiación de polímeros vinílicos , así como comprobar la teoría de abstracción de hidrógeno propuesta por Charlesby^[33] en el mecanismo de reticulación de polímeros vinílicos y comparar los resultados obtenidos de la irradiación en atmósfera de hidrógeno con los que se tienen en aire o vacío.

Los polímeros estudiados en este proyecto son: alcohol polivinílico (PVOH), poliestireno (PS), polietilén glicol (PEG), poliacrilamida (PAM), polipropileno (PP) y policloruro de vinilo (PVC), los cuales se irradiaron con rayos gamma de una fuente de ⁶⁰Co a diferentes dosis de radiación en polvo y en pastilla a presión, en atmósfera de hidrógeno, de aire y vacío.

En todos los casos se determinó la dosis de iniciación de gel (r_g), rendimientos radioquímicos de reticulación (G_c) y de degradación (G_d). Se evaluó también el incremento en la formación de gel y las características de los polímeros reticulados por este método y si en verdad existe una transferencia de hidrógeno o no.

El presente trabajo se encuentra organizado de la siguiente forma:

- El capítulo I trata brevemente algunos antecedentes de la irradiación de polímeros en estado sólido;

- El capítulo II explica los efectos principales producidos por la radiación sobre los polímeros y algunas de sus aplicaciones, así como las principales teorías propuestas sobre mecanismos de reticulación y en particular la teoría de abstracción de hidrógeno. Se explica brevemente en que consiste la dosimetría de Fricke, empleada para determinar las intensidades de radiación, y por último se describe como determinar los rendimientos radioquímicos de reticulación y degradación, así como la dosis de iniciación de gel;

- El capítulo III describe el procedimiento experimental empleado, así como la preparación de las muestras;

-En el capítulo IV se dan los resultados obtenidos, acompañados de las gráficas y tablas correspondientes para cada polímero, las reacciones químicas de todos los polímeros estudiados y la discusión de porqué se modifica la reticulación;

- El capítulo V muestra las conclusiones a las que se llegaron después del análisis de resultados; y

por último, se da la bibliografía empleada a lo largo de este trabajo.

CAPITULO 1

CAPITULO I ANTECEDENTES

Los primeros trabajos sobre la irradiación de polimeros fueron llevados a cabo por dos líneas de investigación distintas. Por un lado los ingenieros nucleares necesitaban tener información sobre el comportamiento de muchos plásticos y hules comunes, para elegir el más indicado para diversas aplicaciones en tecnología de reactores. Y por otro, debido a que rápidamente llegó a ser evidente que los efectos de la radiación controlada podía impartir cambios benéficos en las propiedades de algunos de los polimeros más importantes, los químicos en polimeros enfocaron su atención en este nuevo campo de potenciales aplicaciones en la industria de los plásticos. ^(1,2)

Por lo que estos primeros estudios tuvieron el objetivo de investigar como alentar las reacciones benéficas en lugar de las perjudiciales, esto es, acelerar cambios en la reticulación y retardar la degradación de los polimeros, así como facilitar la vulcanización del hule.

Los trabajos más antiguos al parecer son los de Newton ⁽³⁾, quien posteriormente en 1929 vulcanizó láminas delgadas de hule natural mediante la exposición en atmósfera de nitrógeno a un haz de electrones de un tubo de rayos catódicos operando a 250 kV, obteniendo buenas vulcanizaciones después de 20 a 25 segundos de irradiación. A exposiciones altas, el hule se convertía en un material duro y brillante.

Davidson y Geib^[4], estudiaron el efecto de la radiación de un reactor nuclear sobre hule natural y poli(isobutileno), encontrando que el peso molecular del hulenatural se incrementaba, mientras que el del poli(isobutileno) se degradaba.

Burr- Garrison^[5] y Sisman - Bopp^[6], realizaron una investigación de las propiedades físicas y mecánicas de varios plásticos y hules, reuniendo una gran cantidad de datos de ingeniería sobre el comportamiento de éstos y después de ser irradiados en un reactor nuclear por mucho tiempo, encontraron que todos los materiales analizados se fracturaban después de dosis muy largas, y que el rango de dosis en el cual se fracturaban dependía en gran parte de la estructura química del polímero.

Farmer^[7,8] y Armistead^[9], observaron cambios en las propiedades dieléctricas de los polímeros durante y después de la irradiación.

Winogradoff^[10], encontró que la irradiación por rayos X de 50 kV disminuía la fuerza de tensión que podía soportar el acetato de celulosa, pero solamente producía una ligera decoloración en PE, PS y parafina.

Day^[11], estudió la aparición de la absorción de resonancia paramagnética en polimetilmetacrilato irradiado después de recibir dosis de radiación de 10^5 a 10^7 rads.

Sin embargo, la revolución en la Química de Radiaciones en Polímeros no es sino hasta 1952-1953, cuando Charlesby^[12] lleva a cabo una extensa serie de investigaciones y demuestra claramente que el PE podía convertirse por irradiación en un material reticulado, insoluble y resistente al calor. Este autor y sus colaboradores han acumulado una gran cantidad de datos experimentales sobre la irradiación de varios polímeros lineales. Para sus trabajos ha empleado radiación de un reactor nuclear, rayos γ de ^{60}Co y electrones rápidos.

Después de esas investigaciones preliminares, un gran número de trabajos han aparecido en la literatura, desde 1954 y éste campo ha traído el interés para realizar varios trabajos de investigación.

Hoy, la investigación sobre los efectos de la radiación en polímeros se ha extendido muy rápidamente, encontrando un número de aplicaciones potenciales; sin embargo, éstas deberían ser reforzadas, ya que este campo de la ciencia se encuentra aún en su infancia y existen algunas interrogantes aún por resolver, como lo es el mecanismo de reticulación y explicación de otros muchos efectos producidos por la radiación.

CAPITULO II

CAPITULO II GENERALIDADES

I. EFECTOS PRINCIPALES PRODUCIDOS POR LA RADIACION EN POLIMEROS

1. CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES FISICAS ^(1,2)

Se ha comprobado que pequeños cambios químicos producidos por dosis de radiación moderadas pueden causar grandes cambios en las propiedades físicas de los polímeros, esto es debido a que una sustancia polimérica llega a ser una molécula entrecruzada e insoluble en su solvente original, cuando en promedio, cerca de una unidad de reticulación por molécula ha sido producida por la radiación, y ya que la molécula polimérica está compuesta por varios miles de unidades monoméricas, un cambio químico alrededor del 0.1 % es suficiente para modificar considerablemente la viscosidad del polímero o el de sus soluciones. Por ejemplo, en el caso del PE una dosis de 2 Mrads incrementa el punto de ablandamiento de 90 a 250 °C.

A. Influencia del tipo de radiación

Los resultados experimentales demuestran que en la mayoría de los casos, cantidades iguales de energía absorbida produce cambios iguales en las propiedades de los polímeros, independientemente del tipo de radiación usada.

B. Resistencia de los polímeros de daños por radiación

Considerando un panorama de comportamiento general de los

polimeros bajo irradiación, puede decirse que los más resistentes a la radiación son los polimeros que contienen sustituyentes aromáticos, este efecto está indudablemente relacionado a la desactivación ("protección") producida por la resonancia de sus dobles ligaduras conjugadas de los compuestos aromáticos. Por otro lado, polimeros como la caseína, poli(metil metacrilato), teflón y derivados de celulosa pertenecen a la clase de polimeros que se degradan por irradiación. Estos polimeros muy rapidamente pierden su resistencia mecánica.

Los elastómeros son también muy susceptibles a daño por radiación, la mayoría de los hules pierden sus propiedades elásticas a dosis alrededor de 10^8 rads ^[13], este efecto es particularmente pronunciado si la irradiación se produce en presencia de oxígeno.

En general, la degradación oxidativa produce una considerable destrucción de todos los polimeros si la irradiación se produce en aire, particularmente a intensidades bajas de radiación.

En ausencia total de oxígeno, algunos polimeros tales como el teflón, exhiben una mayor resistencia al daño por radiación. ^[14]

C. Propiedades mecánicas de los polimeros irradiados

La influencia de las radiaciones en las propiedades mecánicas de los polimeros generalmente difiere dependiendo de que si el polimero se reticula o se degrada.

La degradación por radiación siempre causa una disminución continua en la mayoría de las propiedades de los polímeros. Por otro lado, la reticulación controlada puede llevar en algunos casos a cambios benéficos. A muy altos grados de reticulación, la mayoría de los polímeros llegan a ser muy duros y brillantes.

Es claro que la influencia de la reticulación en las propiedades mecánicas es más pronunciada en los polímeros lineales que en materiales los cuales ya se reticularon inicialmente, tales como las resinas termofijas. Para un polímero lineal dado, los efectos más notables son observados a temperaturas por arriba de su segundo punto de transición.

D. Cambios de color

Los cambios de color en los polímeros son muy grandes dependiendo de la temperatura a la cual se irradia y hasta cierto punto del tipo de radiación usada. La presencia de cantidades traza de aditivos (plastificantes, estabilizadores, etc) puede además promover la disminución o aumento de color.

La mayoría de los polímeros se tornan amarillos o cafés a altas dosis de radiación, pero el rango de dosis en el cual la decoloración llega a ser perceptible varía grandemente dependiendo de la estructura química del polímero. Por ejemplo, el PE llega a ser amarillo brillante después de 10 Mrads, el poli(metil metacrilato) es café rojizo a la misma dosis, el PS solamente desarrolla un color apreciable después de 100 Mrads, el PVC muy

rapidamente se oscurece bajo irradiación y llega a tornarse verde, café, negro o rojo; dependiendo de la naturaleza de los aditivos. El color es algunas veces diferente si se irradia en aire o a vacío.^[15]

Se han propuesto varias interpretaciones para explicar los colores observados después de la irradiación y se ha establecido que son dos los efectos responsables de este cambio, la formación de dobles ligaduras conjugadas por un lado; y los radicales libres y iones atrapados por el otro; la importancia de esos dos factores es muy diferente dependiendo de la naturaleza del polímero.

E. Conductividad inducida por la radiación

La conductividad eléctrica de un número de plásticos se incrementa notablemente bajo irradiación, frecuentemente en varios órdenes de magnitud. Este efecto fue encontrado en muchos polímeros, tales como el PE^[19-22], poli(metil metacrilato)^[16,17], PS^[18,19,20], PVC y poli(cloruro de vinilideno)^[18], poli(glicol tereftalato)^[24] y teflón^[21,22,23].

Después de la irradiación, la conductividad del polímero no decae inmediatamente a su valor original, pero generalmente decae exponencialmente después de un período de varios días o de varios meses.

El trabajo en este campo es muy conveniente, ya que un mejor conocimiento de esos efectos hace posible la determinación de

tiempos de vida de los iones producidos bajo irradiación y una mayor información de los procesos iónicos que pueden tener lugar durante la irradiación.

2. CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES QUIMICAS

A. Reticulación y Degradación

Una de las más notables observaciones efectuadas en el estudio de los efectos de la radiación en polímeros lineales es el hecho de que los polímeros pueden reticularse o degradarse dependiendo de su estructura química. Este hecho fue reportado casi simultáneamente por Charlesby^[25] y por Lawton et al^[26]. Resultados similares fueron obtenidos por Karpov^[27].

Ambos procesos tiene lugar simultáneamente, aunque uno de los dos procesos predomina. La tabla 2-1 muestra la clasificación de los polímeros, en dos grupos, según el proceso predominante.

El resultado neto de la reticulación es que el peso molecular aumenta con la dosis, hasta formar una red tridimensional, donde cada cadena está unida a otra en promedio. La reacción puede ser indicada como



TABLA 2-1

PROCESOS PREDOMINANTES EN POLIMEROS IRRADIADOS

GRUPO I. RETICULACION

POLIETILENO
 POLIPROPILENO
 POLIACRILATOS
 POLIACRILAMIDA
 POLICLORURO DE VINILO
 POLIAMIDAS
 POLIESTERES
 HULE NATURAL
 ALCOHOL POLIVINILICO
 POSILOXANOS
 POLIACROLEINA
 ACIDO POLIACRILICO
 POLIETILENO CLORADO
 POLIETILENO CLOROSULFONADO
 POLIACRILONITRILLO
 POLIESTIRENO SULFONADO
 OXIDO DE POLIETILENO

GRUPO II. DEGRADACION

POLI(ISOBUTILENO)
 POLI- α -METILESTIRENO
 POLIMETACRILATOS
 POLIMETACRILAMIDA
 CELULOSA
 ACETATO DE CELULOSA
 TEFLON
 TEREFTALATO DE POLIETILENO
 POLI- α -METACRILONITRILLO
 POLI TRIFLUOROCLOROETILENO
 ACIDO POLIMETACRILICO
 POLI CLORURO DE VINILDENO

La estructura final representa un polímero que no se fundirá a menos de que la temperatura se eleve considerablemente de su punto de fusión normal.

El proceso se asemeja al de la vulcanización del hule. Un polímero reticulado se disolverá sólo parcialmente en uno de sus solventes usuales, es decir, cuando se intenta disolver el polímero, queda una fracción insoluble a la cual se le denomina *fracción gel*. Esta fracción gel dependerá de la dosis y de la intensidad de la radiación.

Cuando el rompimiento o degradación predomina, el producto final es de muy bajo peso molecular. Esta reacción puede ser indicada como sigue



B. Evolución de gases

La evolución de gases ha sido observada en la radiólisis de todos los polímeros investigados. El producto de la formación total de gases fue usualmente determinada por la medida de la presión total y la composición de la mezcla de gases determinada por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Se ha determinado la evolución de gases tales como: hidrógeno, metano, etano, bióxido y monóxido de carbono.

La evolución de gases es mayor si la irradiación es llevada a cabo a altas temperaturas y particularmente si el polímero es irradiado arriba de su temperatura de transición vítrea. ^[29]

C. Formación de dobles ligaduras

En muchos polímeros, la extensión de la insaturación se incrementa con la irradiación. En pocos estudios, la cantidad de dobles ligaduras ha sido determinada por métodos químicos (por ejemplo absorción de bromo o yodo), ya que en la mayoría de los casos se han empleado métodos de absorción visible, U-V y el más utilizado el Infrarrojo (IR).

La formación de dobles ligaduras en los polímeros es responsable de los cambios de color observados después de irradiar polímeros tales como PE, PVC, poli(metil metacrilato), poli(isobutileno) y teflón.

En contraste, los hules que originalmente contiene un gran número de dobles ligaduras [poli(isopreno), polibutadieno y copolímeros de butadieno], la cantidad de insaturación decrece con la irradiación.

D. Influencia del oxígeno

La presencia del oxígeno durante la irradiación es un factor

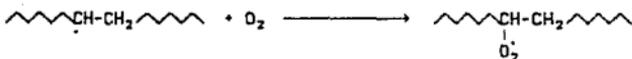
importante, el cual en algunos casos tienen una influencia fundamental sobre el resultado final de la radiólisis de polímeros en estado sólido^[28]. Varios polímeros, en los que predomina el proceso de reticulación por irradiación, se degradan si se irradian en la presencia de oxígeno en una forma altamente dividida. Bajo tales condiciones, las reacciones adicionales tienen lugar en el sistema produciendo una fractura en la cadena principal, simultáneamente, los grupos carbonilo y carboxilo aparecen en la molécula polimérica como lo demuestra el espectro de I-R.

Es más probable que cuando la irradiación es llevada a cabo en aire, algunos radicales poliméricos, los cuales podrían por otra parte conducir a la reticulación, reaccionen con el oxígeno para formar estructuras peroxídicas, las cuales eventualmente se descomponen y causan una degradación oxidativa de la cadena principal. Un posible mecanismo de esta reacción, basada en la convencional "degradación oxidativa", es la siguiente:

Efecto de la radiación primaria



Reacción con oxígeno



Descomposición y rearreglo



Una reacción similar puede ocurrir también en los polímeros del grupo I, en los cuales predomina el proceso de reticulación por efecto de la radiación. Este efecto es particularmente pronunciado en polímeros que pueden ser fácilmente oxidados, tales como el polipropileno. Este polímero muy rápidamente se degrada cuando se irradia en aire, mientras que la reticulación ocurre bajo irradiación en vacío. Evidencias experimentales han mostrado también que el polietileno, el cual normalmente reticula cuando se irradia en ausencia de oxígeno, requiere de grandes dosis de radiación para llegar a reticularse en presencia de aire y si la intensidad de radiación es bastante pequeña, nunca se obtiene una estructura reticulada, el resultado neto sería la degradación de la cadena ^[28,29]. Resultados similares fueron reportados para poliestireno ^[20,29,30] y para policloruro de vinilo ^[34,35]. En el caso del poli(metilmetacrilato), la velocidad de degradación es, sin embargo, menor en aire que en vacío ^[31]. El teflón, el cual rápidamente se degrada bajo irradiación en aire, se encontró que fue mucho menos afectado en completa ausencia de oxígeno ^[32].

Cuando piezas de polímero voluminosas se someten a irradiación, esos efectos son menos pronunciados, aquí el proceso de oxidación es controlado por difusión, y la degradación oxidativa solamente llega a ser notable a intensidades muy bajas, cuando la velocidad de difusión del oxígeno dentro del polímero es más alta que la velocidad de consumo de este gas por las reacciones químicas. No obstante, no se ha puesto suficiente atención a este factor en diversos estudios realizados, por lo que existen algunas

discrepancias en el comportamiento reportado de algunos polímeros bajo irradiación.

De acuerdo a lo anteriormente explicado sobre los efectos producidos por la radiación en la modificación de las propiedades de polímeros estará determinada, además de los factores antes mencionados por:

- aditivos
- grado de cristalinidad
- presencia del disolvente
- estructura del polímero y
- peso molecular del polímero.

De los efectos producidos por la radiación, destaca el de la *reticulación de polímeros*, por la gran importancia que tiene al:

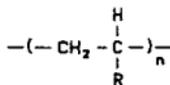
- mejorar la resistencia al calor
- mejorar la resistencia a la abrasión
- dar una mayor estabilidad dimensional
- reducir la migración del plastificante

entre otras. Esto tiene varias aplicaciones en:

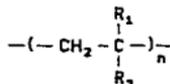
- industria de cables;
- tubos retráctiles;
- parquets;
- materiales termoretráctiles;
- suelas de zapatos, etc.

II. MECANISMOS PROPUESTOS

Hay varias teorías que han tratado de explicar por qué predomina la degradación en algunos polímeros y la reticulación en otros, pero ninguna de éstas es enteramente satisfactoria. Sin embargo, una regla empírica general puede ser derivada cuando examinamos la estructura de los polímeros de los grupos I y II respectivamente (Tabla 2-1), donde los polímeros vinílicos tienen la siguiente estructura:



todos pertenecientes al grupo I, y los polímeros de estructura:

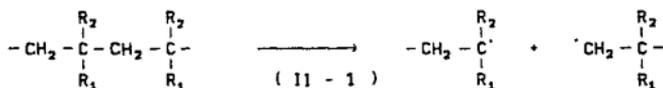


pertenecientes al grupo II. De lo que se ve que si la estructura del polímero es tal que cada átomo de carbono de la cadena principal tiene al menos un átomo de hidrógeno, el polímero se *reticula*, mientras que si un carbono tetrasustituido está presente en la unidad monomérica, el polímero se *degrada*; lo que implica que R_1 y R_2 producen un impedimento estérico, lo cual debilita las uniones de la cadena. ^[2]

La degradación podría estar influenciada por la tendencia de los radicales a

1) recombinarse con desproporción y llegar a inactivarse por abstracción de hidrógeno de otra molécula, o

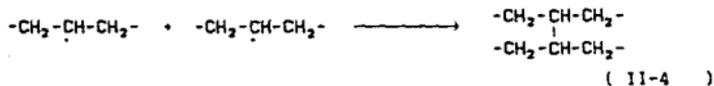
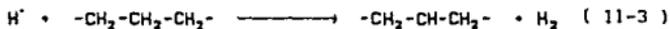
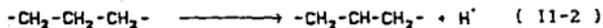
2) por recombinación y acoplamiento.



Aún cuando las recombinaciones podrían verse favorecidas en polímeros sódicos, donde los radicales quedan cerca uno del otro, no hay ninguna base teórica para determinar que la recombinación o la desproporción podría predominar en casos específicos.

Un factor que puede ser considerado en la degradación de cadenas poliméricas se deduce de estudios sobre la radiólisis de hidrocarburos con cadena lineal y ramificada. Generalmente, se dice que la degradación de cadena se ve favorecida respecto al entrecruzamiento en cadenas ramificadas de hidrocarburos.⁽¹⁾

Más, como se explicó anteriormente en el caso de los polímeros vinílicos, se ve favorecida la reticulación⁽²⁾, por lo que para poder explicar el mecanismo de reticulación debemos considerar que este mecanismo involucra la producción de radicales poliméricos en sitios vecinos sobre cadenas adyacentes, acompañados por la pérdida de hidrógeno molecular como sigue:



Por lo que los mecanismos propuestos hasta ahora para la reticulación pueden ser considerados en tres grupos:

1. Aquellos basados en una reacción iónica;
2. Los que asumen una combinación de dos radicales móviles, producidos independientemente; y
3. Aquellos en los cuales dos radicales vecinos son formados directa o indirectamente como resultado de una ionización o excitación simple.

Sin embargo, estos mecanismos propuestos tienen varias objeciones para ser aceptados. Una objeción a la teoría iónica es la presencia de radicales detectados por resonancia paramagnética en mediciones efectuadas a polímeros irradiados. Las teorías que asumen que un par de radicales son eventualmente formados por evento de una radiación simple, no consideran que la formación de este par de radicales es prácticamente imposible, debido a la distribución al azar de los procesos de ionización y excitación en la sustancia en estado sólido.

Por lo cual Charlesby^[33] ha objetado los mecanismos propuestos, y sostiene que:

- El entrecruzamiento tiene lugar en soluciones acuosas diluidas, donde hay un pequeño cambio de dos moléculas de iones poliméricos, los cuales estarán en posición apropiada para entrecruzarse durante la corta vida de un ion;

- En estado sólido, primero se forma un radical polimérico por abstracción de un átomo de hidrógeno. Una fracción de esos átomos de hidrógeno sustraen otro hidrógeno vecinal, formando radicales poliméricos secundarios, favoreciendo así la interacción entre los radicales, dando lugar finalmente a un entrecruzamiento^[37];

- Si el hidrógeno no es abstraído en las primeras colisiones (pocas) puede migrar antes de ser abstraído un segundo hidrógeno y formar así un segundo raical polimérico;

Los radicales poliméricos se han observado en polimeros irradiados por espectroscopia de resonancia spin-electrón (ESR) y en soluciones acuosas (radiólisis de pulso) a concentraciones similares a la resultante de la densidad de entrecruzamiento.

De esta manera podemos explicar la alta movilidad de los radicales poliméricos en estado sólido, para lo cual Charlesby propone que debe asumirse que esta migración aparente ocurre por " *transferencia de átomos de hidrógeno* ", este proceso puede ser acelerado por la presencia de hidrógeno. Esta afirmación está de acuerdo con el resultado de ESR, que indica que la concentración de radicales en polietileno disminuye más rápidamente en la presencia de hidrógeno^[36].

De tal manera, que en contraposición con el mecanismo de radicales libres o el mecanismo iónico para explicar la reticulación en los polímeros vinílicos, Charlesby sugiere el *mecanismo de abstracción de hidrógeno*.

II. DOSIMETRIA DE FRICKE

Para hacer estudios cuantitativos de reacciones en Química de Radiaciones, es necesario conocer la cantidad de radiación absorbida por un reactivo. El término "dosis" es frecuentemente usado para describir la cantidad de radiación recibida por un reactivo determinado. Este término viene del campo de la terapia de radiación, donde un paciente puede recibir una dosis de radiación como si le dieran una dosis de medicina. La medida del tamaño de la dosis de radiación, es conocida como Dosimetría.

Es necesario hacer una distinción entre los términos de dosis de exposición y dosis absorbida. La *dosis de exposición* es la medida de la cantidad de radiación incidente sobre un sustrato, y la *dosis absorbida* es una medida de la radiación realmente absorbida por el sustrato. Si comparamos diferentes tipos de radiaciones o si sustancias de diferente composición son irradiadas en el mismo campo de radiación, las cantidades de energía absorbida por el sustrato es muy diferente para la misma dosis de exposición.

La unidad de la dosis absorbida es el rad, el cual está definido como 100 ergs/g. Esta unidad no depende del tipo de radiación o de la composición del absorbedor. La dosis absorbida por unidad de tiempo es llamada *intensidad de radiación absorbida* y es expresada en *rads por unidad de tiempo*. Actualmente se emplea más frecuentemente el Gray, el cual se define como

$$1 \text{ Gray} = 100 \text{ rads}$$

La dosis de exposición se mide en roentgens (R), y es una cantidad diferente de la dosis absorbida. El roentgen se define como la cantidad de radiación X o γ , tal que la emisión corpuscular asociada por 0.001293 g de aire produce, en aire, iones que transportan 1 unidad electrostática de signo contrario.

Para determinar la dosis absorbida empleamos los dosímetros, los cuales los hay de tres tipos diferentes:

- físicos;
- químicos y
- termoluminiscentes.

El dosímetro empleado en este trabajo, pertenece al grupo de los dosímetros químicos, por lo que serán éstos los que se explicarán más detalladamente.

DOSÍMETROS QUÍMICOS.

Un dosímetro químico involucra la medida de la cantidad de un cambio químico causado por la irradiación de un sustrato selecto, seguido por una determinación de la dosis absorbida. Es necesario para ello, conocer el valor de G, es decir, el número de moléculas que reaccionan por 100 eV de dosis absorbida.

Idealmente, la respuesta de un dosímetro químico debe ser:

- proporcional a la dosis absorbida por encima de un rango de dosis;
- independiente del rango de dosis;

- independiente de la cantidad de energía de la radiación;
- independiente de la temperatura;
- reproducible a $\pm 5\%$ y
- estable, bajo condiciones normales de exposición a luz y aire.

No se conocen dosímetros que satisfagan todos estos requerimientos, pero el dosímetro de Fricke se acerca mucho a éstos.

La reacción de radiación - activación en el dosímetro de Fricke, es la oxidación de una solución ácida de FeSO_4 a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ en presencia de oxígeno.

Para preparar la solución del dosímetro, se recomienda disolver 2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0.3 g de NaCl y 110 ml de H_2SO_4 concentrado en agua destilada hasta aforar a 5 litros, para tener una solución 0.0014 M en FeSO_4 y 0.8 N en H_2SO_4 , según Weiss, Allen y Schwartz^[39]. O también puede prepararse con 0.1 g de sal de Mohr (Sulfato ferroso amoniacal), 5 ml de H_2SO_4 concentrado en agua hasta aforar a 250 ml con agua tridestilada (tiene una duración de 15 días).

Se debe tener cuidado en emplear reactivos puros y agua tridestilada de permanganato alcalino y de una solución ácida de dicromato.

Para emplear el dosímetro de Fricke, una muestra de la solución del dosímetro es expuesta a un campo de radiación en una localización específica y en un tiempo definido, para determinar la concentración de los iones férricos.

El método usual para determinar el ion Fe^{+++} formado es por análisis espectrométrico, involucrando una comparación de la densidad óptica de las soluciones irradiadas y no irradiadas a la longitud de onda de máxima absorción del ion férrico (304 nm).

Para calcular la dosis absorbida para un volumen ocupado por la solución del dosímetro, debemos considerar las siguientes definiciones:

G (producto) = moléculas producidas / 100 eV energía absorbida
y

1 rad = una absorción de energía de 100 ergs / g

Combinando estas dos definiciones tenemos que

Energía absorbida

$$\begin{aligned}
 &= 100 \times \frac{(\text{moléculas producidas/g})}{G \text{ (producto)}} \frac{(\text{eV})}{\text{g}} \\
 &\quad \times 1.602 \times 10^{-12} \frac{(\text{erg})}{(\text{eV})} \times \frac{1}{100} \times \frac{(\text{g rad})}{(\text{ergs})} \\
 &= 1.602 \times 10^{-12} \times \frac{(\text{moléculas producidas/g})}{G \text{ (producto)}} \text{ rads}
 \end{aligned}$$

(III-1)

La ecuación (III-1) se aplica a cualquier dosímetro por definición de sus términos. Cuando los iones férricos son medidos en el dosímetro de Fricke, consideramos que

$$\text{Ion férrico producido (moles/litro)} = \frac{(D_{o_i} - D_{o_n})}{c d} \quad (\text{III-2})$$

donde D_{o_i} y D_{o_n} son las densidades ópticas de las soluciones del dosímetro irradiada y no irradiada, respectivamente, c es el coeficiente de extinción molar a 304 nm en litros/mol cm, y d es el espesor de la celda en centímetros cuando la densidad óptica es medida. Por tanto,

$$\begin{aligned} &\text{Ion férrico producido (moles/g)} \\ &= \frac{(D_{o_i} - D_{o_n})}{c d} \frac{(\text{moles})}{(\text{litro})} \\ &\quad \times \frac{1}{1000 \delta} \frac{\text{litro}}{\text{g}} \times 6.023 \times 10^{23} \frac{(\text{moléculas})}{(\text{mol})} \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

Combinando la ecuación (III-3) y la (III-1) tenemos que

$$\begin{aligned} D_D = \text{energía absorbida} &= \frac{D_{o_i} - D_{o_n}}{cdG(\text{Fe}^{3+})} \times \frac{6.023 \times 10^{20}}{\delta} \times 1.602 \times 10^{-12} \\ &= \frac{0.965 \times 10^9 (D_{o_i} - D_{o_n}) \text{ rads}}{c d \delta G (\text{Fe}^{3+})} \end{aligned} \quad (\text{III-4})$$

El coeficiente de extinción tiene un coeficiente de temperatura de $+0.7\% / ^\circ\text{C}$ y puede ser corregido para una temperatura si se desea. Sustituyendo $c = 2174$, $\delta = 1.024$, y

$G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ para rayos γ de ^{60}Co en la ecuación (III-4) obtenemos

$$D_D = 2.80 \times 10^4 (D_{o_1} - D_{o_n}) / d \text{ rads} \quad (\text{III-5})$$

$$= 1.75 \times 10^{18} (D_{o_1} - D_{o_n}) / d \text{ eV/g} \quad (\text{III-6})$$

Para determinar la intensidad de radiación, únicamente dividimos la dosis absorbida entre el tiempo

$$I = \frac{(D_{o_1} - D_{o_n})}{\text{min}} \times 2.80 \times 10^4 = \frac{\text{rads}}{\text{minutos}} \quad (\text{III-7})$$

El valor de G de 15.5 funciona bien para ^{60}Co , pero varía considerablemente para rayos γ de otras energías y para rayos X y β . La velocidad de la reacción del dosímetro tiene un límite máximo para medir intensidades de radiación y dosis absorbida, la cual no debe de ser medida por arriba de los 50 000 rads. El límite inferior para esta medición es alrededor de los 4 000 rads en una celda de absorción de 1 cm.

III. CALCULO DE RENDIMIENTOS RADIOQUIMICOS Y DOSIS DE INICIACION DE GEL.

Cuando un polimero se reticula por efecto de la radiación, se forma una fracción que es insoluble en los disolventes comunes para cada polimero, a la cual se le denomina *fracción gel* (Sec.2-A)

Por lo cual es necesario determinar el *rendimiento radioquímico de reticulación* (G_c) que se define como el número de reticulaciones formadas por efecto de la irradiación del polímero. Así como también es necesario calcular el *rendimiento radioquímico de degradación* (G_d) que se define como el número de degradaciones por efecto de la radiación^[37]. La relación de estos dos rendimientos (G_d / G_c) nos da idea de si se favorece la formación de gel o no.

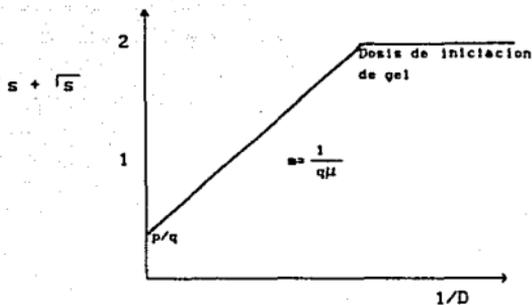
Para determinar estos rendimientos radioquímicos podemos utilizar la fórmula propuesta por Charlesby - Pinner^[38]

$$s + \sqrt{s} = \frac{1}{q D \mu} + \frac{p}{q} \quad (IV-1)$$

en donde

- s es la parte soluble del polímero que no se reticuló;
- D es la dosis de radiación en Mrads;
- p y q son las susceptibilidades o probabilidades de degradación y reticulación, respectivamente;
- μ es el grado de polimerización.

Significamos $s + \sqrt{s}$ contra $1/D$, se obtiene una recta cuya ordenada al origen es p/q y la pendiente, la cual es igual a $1/q\mu$ donde $\mu = \frac{M_n}{w}$, M_n es el peso molecular del polímero y w es el peso molecular del monómero.



(gráfica IV - 1)

Del valor de la pendiente encontramos q y con la ordenada al origen, el valor de p .

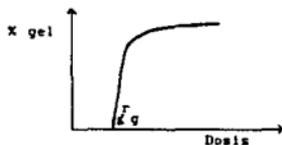
Para encontrar el valor del rendimiento radioquímico de reticulación, tenemos la siguiente ecuación

$$G_c = \frac{(0.48 \times 10^6) q}{w} \quad (IV - 2)$$

y para obtener el rendimiento radioquímico de degradación tenemos que

$$G_d = \frac{(0.96 \times 10^6) p}{w} \quad (IV - 3)$$

La dosis de iniciación de gel (r_g) puede obtenerse directamente, al graficar % gel contra Dosis.



(gráfica IV - 2)

O bien, graficando $s + \sqrt{s}$ contra $1/D$, donde la dosis de iniciación de gel (r_g), se obtiene del valor $1/D$, cuando intercepta al eje de las ordenadas en $s + \sqrt{s} = 2$, lo que equivale al punto donde todavía hay 100 % de parte soluble y por tanto $s = 1$.

CAPITULO III

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras se irradiaron con rayos γ de una fuente de ^{60}Co de un Gamma Cell 200 de 268 Ci (marzo de 1988) y de un Gamma Beam 650 PT de 90 866 Ci (junio de 1988).

Debido a que las muestras se irradiarían a diferentes dosis e intensidades de radiación, se realizó la dosimetría empleando el dosímetro de Fricke^[39] (cap. II, sec III).

En los casos en los que se trabajó con muestras a presión, en pastilla, se empleó una prensa hidráulica Beckman DR 6779 mod. p-16, de las utilizadas para hacer pastillas de IR.

La irradiación de las muestras se hizo en bolsas de polietileno en presencia de aire o en ampollitas selladas al vacío en los casos que fuera necesario, ya que en este trabajo se emplearon los datos que ya se conocían en investigaciones efectuadas anteriormente sobre las condiciones de irradiación, como son: peso molecular, irradiación en aire o a vacío y forma de irradiación (polvo y/o pastilla), como puntos de referencia.

Para irradiar las muestras en atmósfera de hidrógeno se emplearon ampollitas con tapón de hule y engargoladas y se purgaron con hidrógeno por medio de dos agujas (1 larga y 1 corta) por un periodo de 10 minutos. También se trabajó con tubos de ensaye Pyrex de 2.5 x 15 cm, con juntas esmeriladas y con dos

llaves, una para hacer vacío y la otra para introducir el hidrógeno (para asegurar que ya no hay aire). Se introdujo la muestra al tubo, ya con las juntas engrasadas con apiezon (M), se hizo vacío durante cinco minutos aproximadamente y posteriormente se hizo pasar el hidrógeno, que con un flujo de 30 ml/min, se dejó por 4 minutos.

Los polímeros estudiados fueron

Nombre	Estructura	Mn	I (Mrad/h)	forma
Alcohol polivinílico	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}})_n-$	67,000	0.046 0.90	polvo pastilla
Poliestireno	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n-$	41,300	0.90	polvo pastilla
Polietilenglicol	$-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n-$	20,000	0.035	polvo
Poliacrilamida	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{COONH}_2}{\text{CH}})_n-$	80,000 4×10^6	0.035 0.03	polvo
Polipropileno	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}}{\text{CH}})_n-$	Bajo	0.90	polvo pastilla
Policloruro de vinilo	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n-$	198,000	0.869	fibras

La determinación del % de gel obtenido se llevó a cabo por medio de extracción con el solvente usual para cada polímero, de la parte soluble en un soxhlet durante 30 horas.

A continuación se enlistan los disolventes utilizados para cada polímero:

Polímero	Disolvente
Alcohol polivinílico (PVOH)	agua
Poliestireno (PS)	benceno
Poliacrilamida (PAM)	agua
Polietilénglicol (PEG)	agua
Policloruro de vinilo (PVC)	THF
Polipropileno (PP)	xileno

Una gráfica de % gel contra Dosis, nos da la dosis de inicio de gel (r_g). El rendimiento radioquímico de degradación (G_d) y de reticulación (G_c) se obtuvo por el método propuesto por Charlelsby-Pinner^[36] (cap. II, sec. IV).

CAPITULO IV

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. TABLAS DE RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los polímeros estudiados, especificando la intensidad de radiación, peso molecular y presión óptima en los casos en los que se había observado efecto de la presión.

TABLA 1

PVOH Mn = 67,000 I = 0.046 Mrad/h 4 Ton

DOSIS (Mrads)	% GEL			
	AIRE		HIDROGENO	
	polvo	pastilla	polvo	pastilla
1.5	2.50	7.80	9.14	3.46
3.0	3.41	9.17	10.8	8.20
5.3	4.50	13.74	12.77	18.32
6.0	4.80	16.95	14.6	19.40
8.5	6.40	27.83	22.74	22.18
8.8	7.00	29.18	19.4	21.30
12.0	10.80	12.50	18.67	16.80
15.0	17.20	10.0	25.2	28.4
16.0	16.60	9.4	29.07	33.29
18.0	11.00	8.1	32.2	39.6
22.0	3.40	6.6	20.8	29.2
25.0	0.8	5.8	14.2	20.8

TABLA 2

PS Mn = 41,300 I = 0.9 Mrad/h 10 Ton

DOSIS (Mrads)	% GEL			
	VACIO		HIDROGENO	
	polvo	pastilla	polvo	pastilla
1	0	0.10	0.20	0.40
3	0	0.17	1.44	2.61
10	0	0.60	0.81	1.35
15	0	2.92	0.62	1.24
20	0	5.51	0.56	1.15
25	0	4.10	0.24	0.83
30	0	2.45	0.18	0.68
35	0	2.12	0.14	0.60
40	0	1.56	0.00	0.43

TABLA 3

PEG Mn = 20,000 I = 0.035 Mrad/h polvo

DOSIS (Mrads)	% GEL	
	A I R E	H I D R O G E N O
0.25	0.22	0.15
0.5	0.45	1.70
1.0	0.64	2.61
2.0	0.11	1.92
3.0	0.08	1.06
4.0	0.05	0.81
5.0	0.031	0.60
7.0	0.00	0.38
10.0	0.00	0.164

TABLA 4

PAM Mn = 80,000 I = 0.035 Mrad/h polvo

DOSIS (Mrads)	% GEL	
	A I R E	H I D R O G E N O
0.20	0	0
0.40	0.40	2.51
0.60	0.21	1.92
0.80	0	1.00
1.00	0	0.54
1.20	0	0
1.50	0	0
2.20	0	0
3.00	0	0
5.0	0	0

TABLA 5

PAM Mn = 4×10^6 I = 0.03 Mrad/h polvo

DOSIS (Mrads)	% GEL	
	A I R E	H I D R O G E N O
0.12	2.16	10.00
0.20	3.82	11.42
0.40	6.21	13.82
0.80	13.75	26.00
1.20	22.56	39.80
2.00	46.15	59.60
2.50	51.90	64.00
3.08	48.12	63.54
3.50	41.20	60.60
4.00	34.17	56.40
5.00	23.20	48.00

TABLA 6

PP - L I = 1.05 Mrad/h 10 Ton

DOSIS (Mrads)	% GEL			
	V A C I O		H I D R O G E N O	
	polvo	pastilla	polvo	pastilla
30	0	0	0	0.10
32	3.2	4.1	6.3	7.91
35	40.0	42.5	15.1	20.50
40	50.6	54.8	32.21	51.81
45	56.2	59.91	40.43	67.60
52.5	60.1	63.8	41.62	73.40
60	61.8	65.4	42.00	74.20
70	62.1	65.0	41.80	75.10
78	62.0	65.0	41.22	75.87
90	63.9	65.8	43.41	76.12
105	65.1	67.0	44.50	76.32

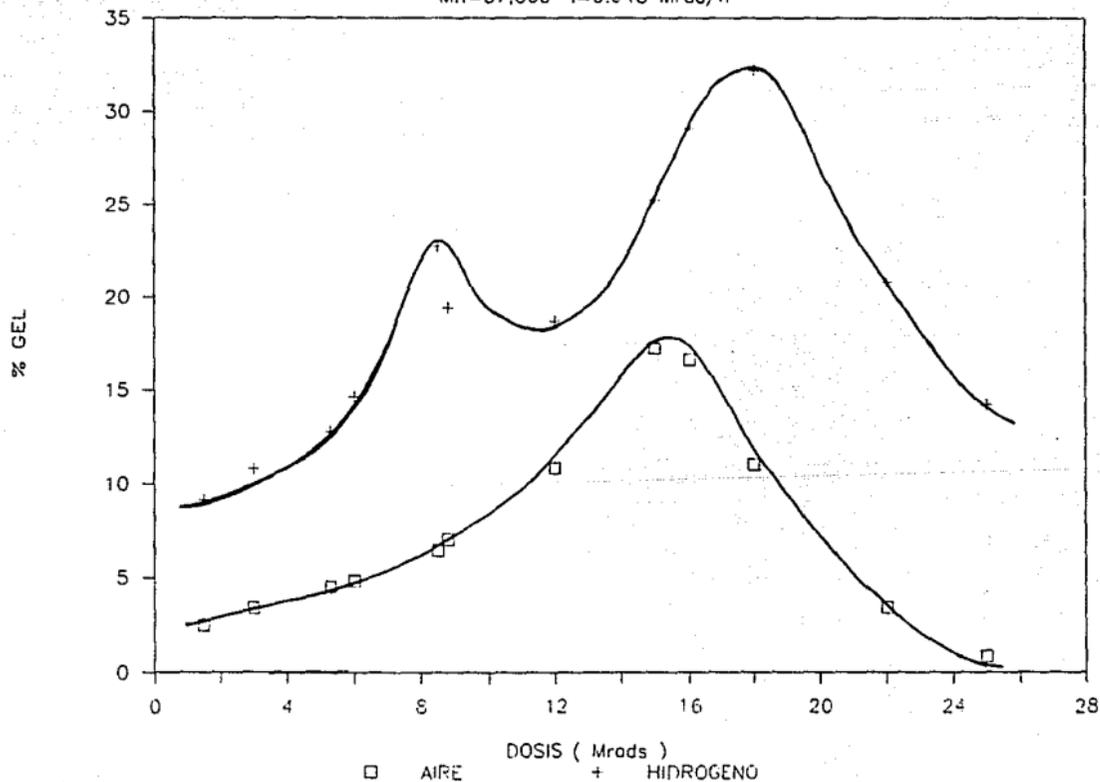
TABLA 7

PVC Mn = 198,000 I = 0.89 Mrad/h fibras

DOSIS (Mrads)	% G E L		
	A I R E	V A C I O	H I D R O G E N O
1	0.00	0.00	0.000
3	0.00	3.60	0.520
5	0.00	3.88	0.842
8	0.06	2.31	0.180
10	0.12	1.03	0.000
12	0.21	1.28	0.420
15	0.29	2.18	1.180
20	0.00	2.03	0.360
25	0.00	1.64	0.100
30	0.00	1.04	0.000

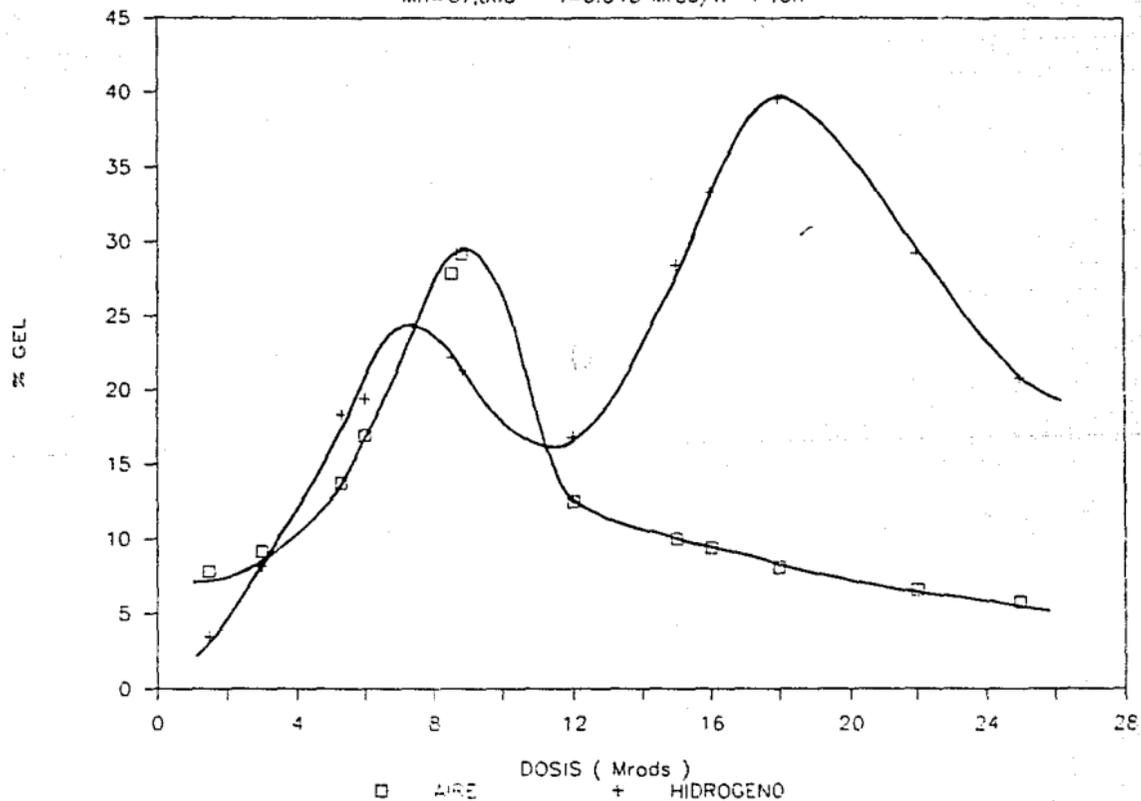
GRAFICA 1-A PVOH POLVO

Mn=67,000 I=0.046 Mrad/h



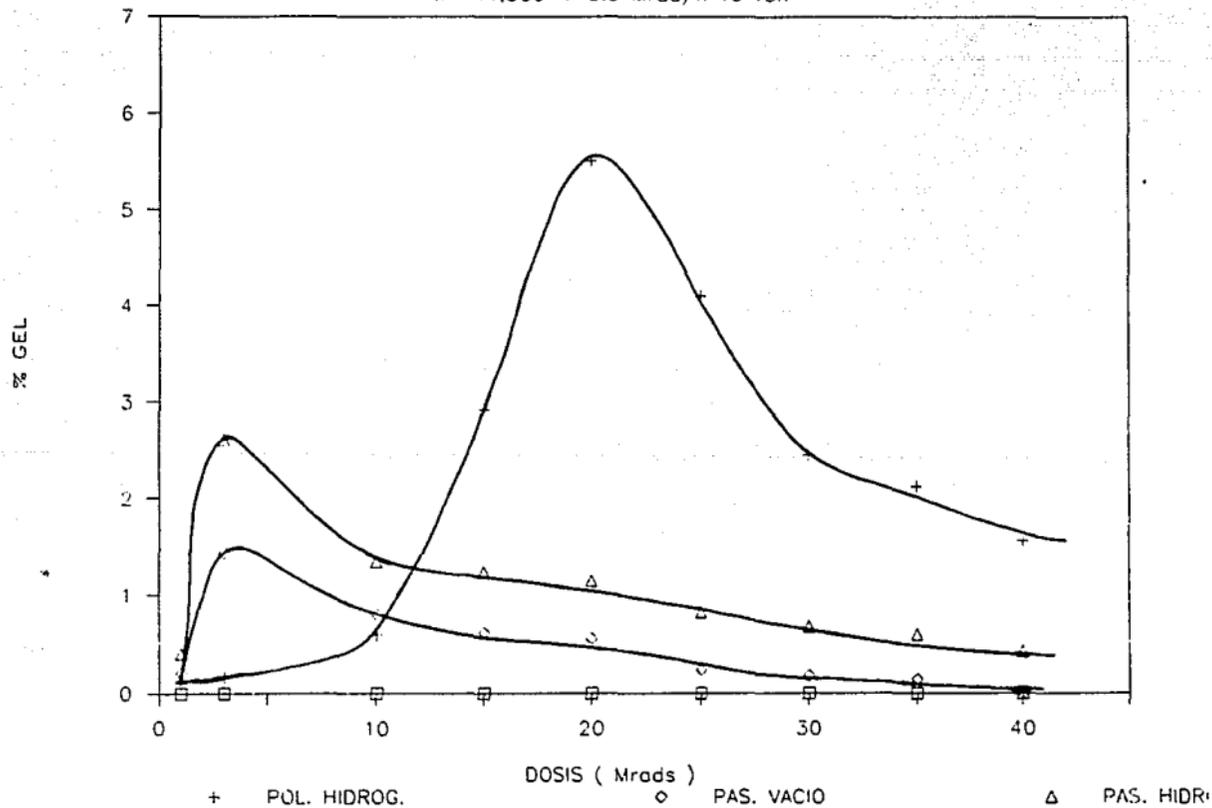
GRAFICA 1-B PASTILLA

Mn=67,000 I=0.046 Mrad/h 4 Ton



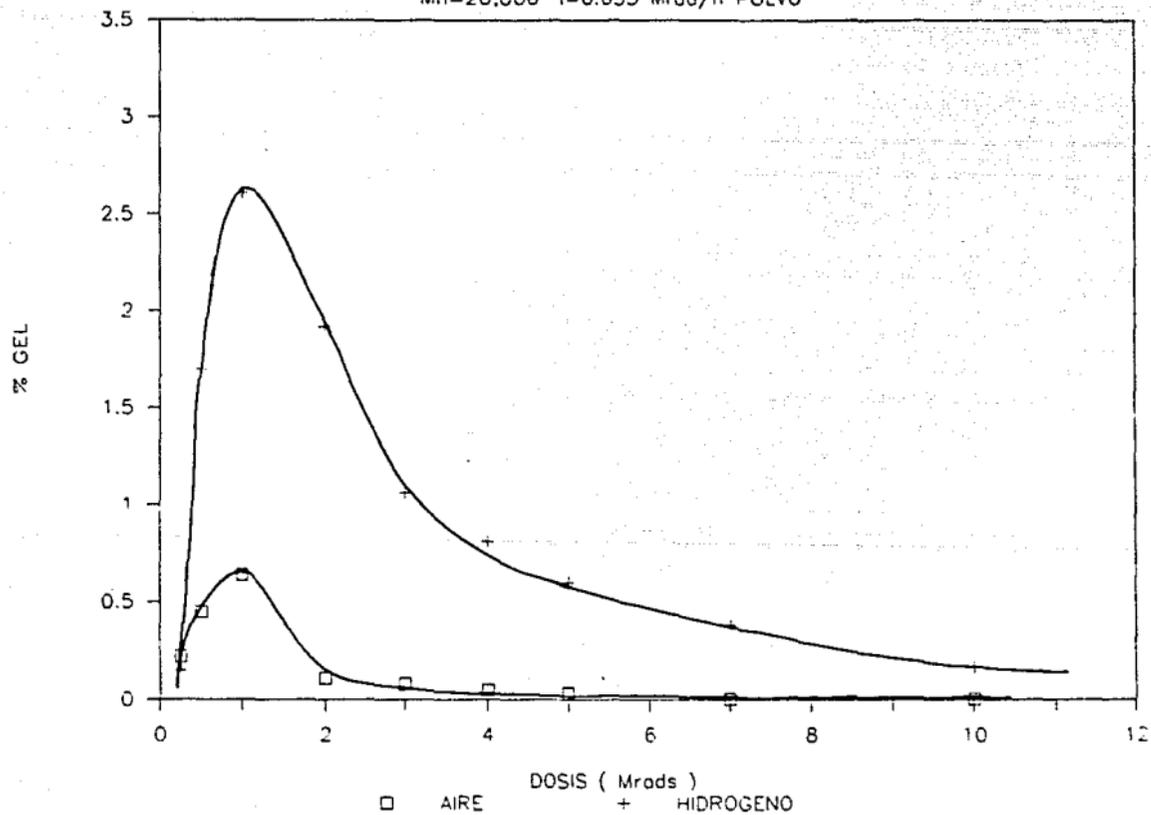
GRAFICA 2 PS

$M_n=41,300$ $i=0.9$ Mrad/h 10 Ton



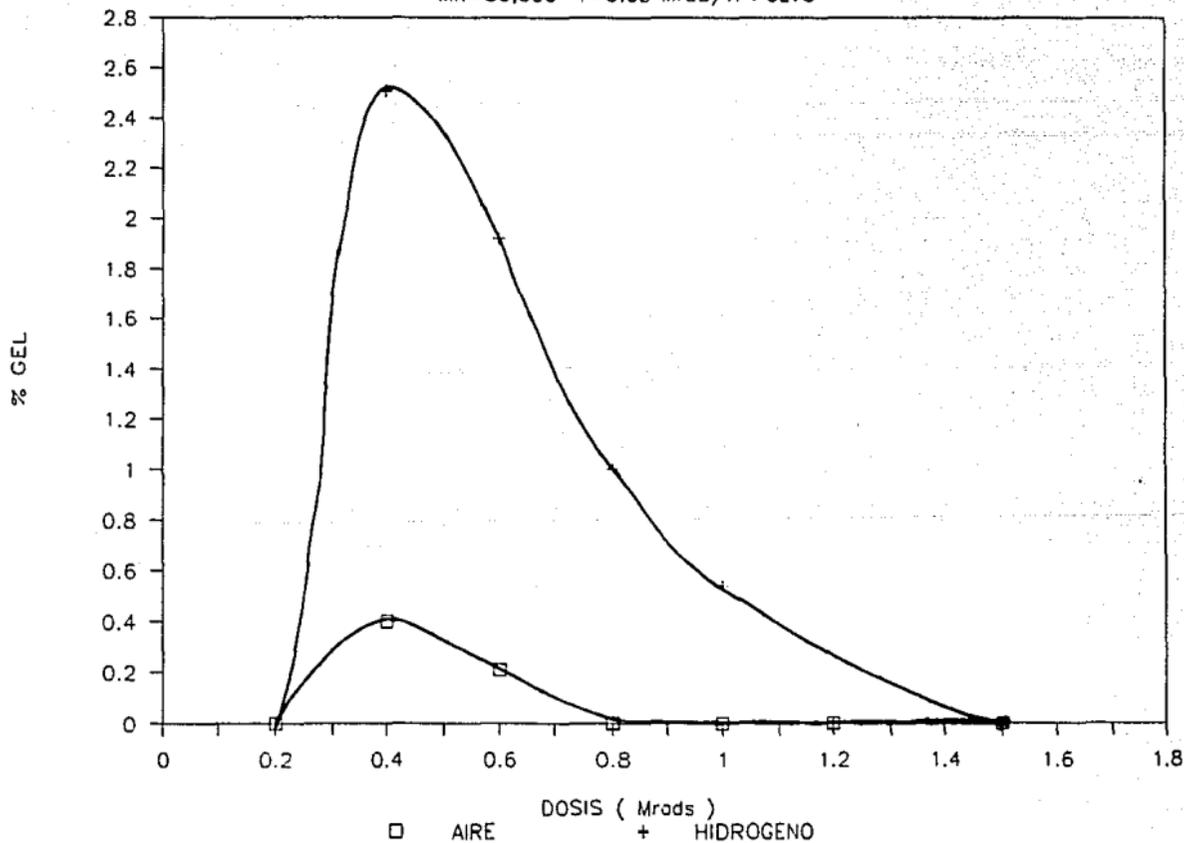
GRAFICA 3 PEG-H

$M_n=20,000$ $I=0.035$ Mrad/h POLVO



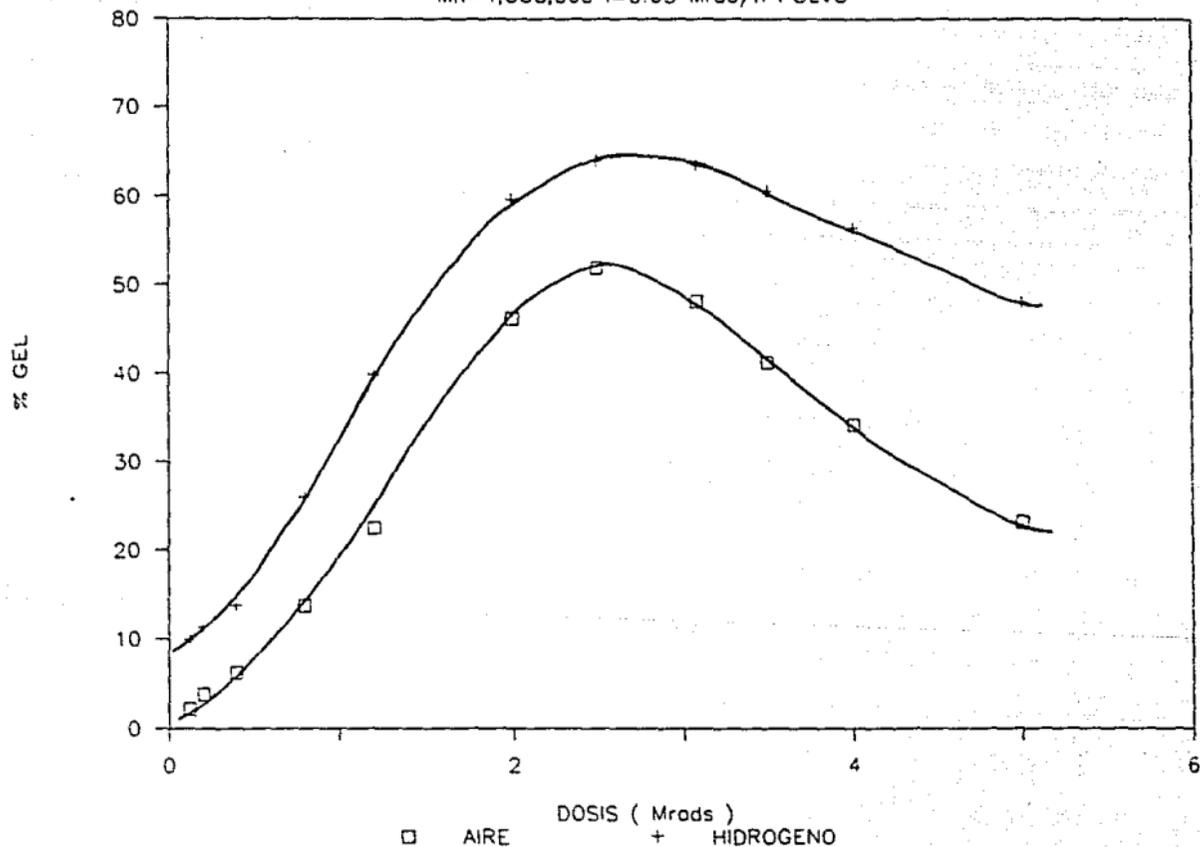
GRAFICA 4 PAM

Mn=80,000 I=0.03 Mrad/h POLVO



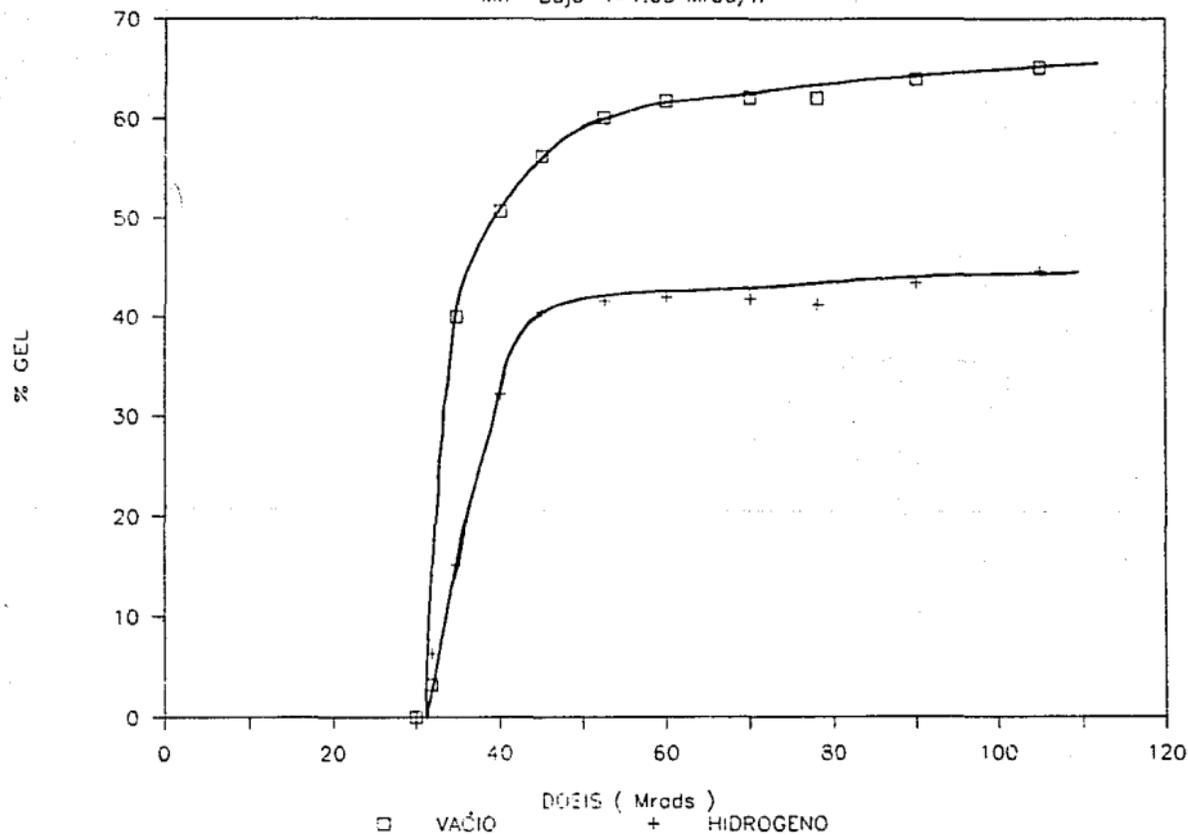
GRAFICA 5 PAM

Mn=4,000,000 l=0.03 Mrad/h POLVO



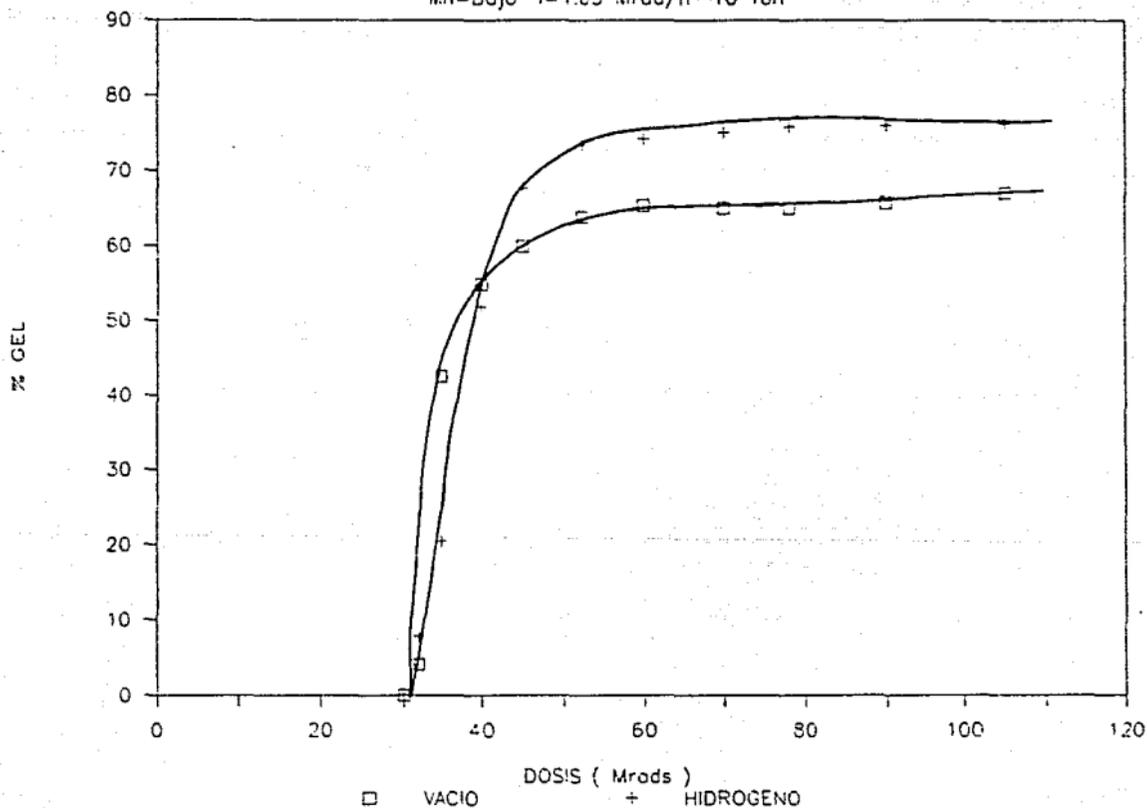
GRAFICA 6-A PP-L POLVO

Mn= Bajo $\dot{\epsilon}=1.05$ Mrad/h



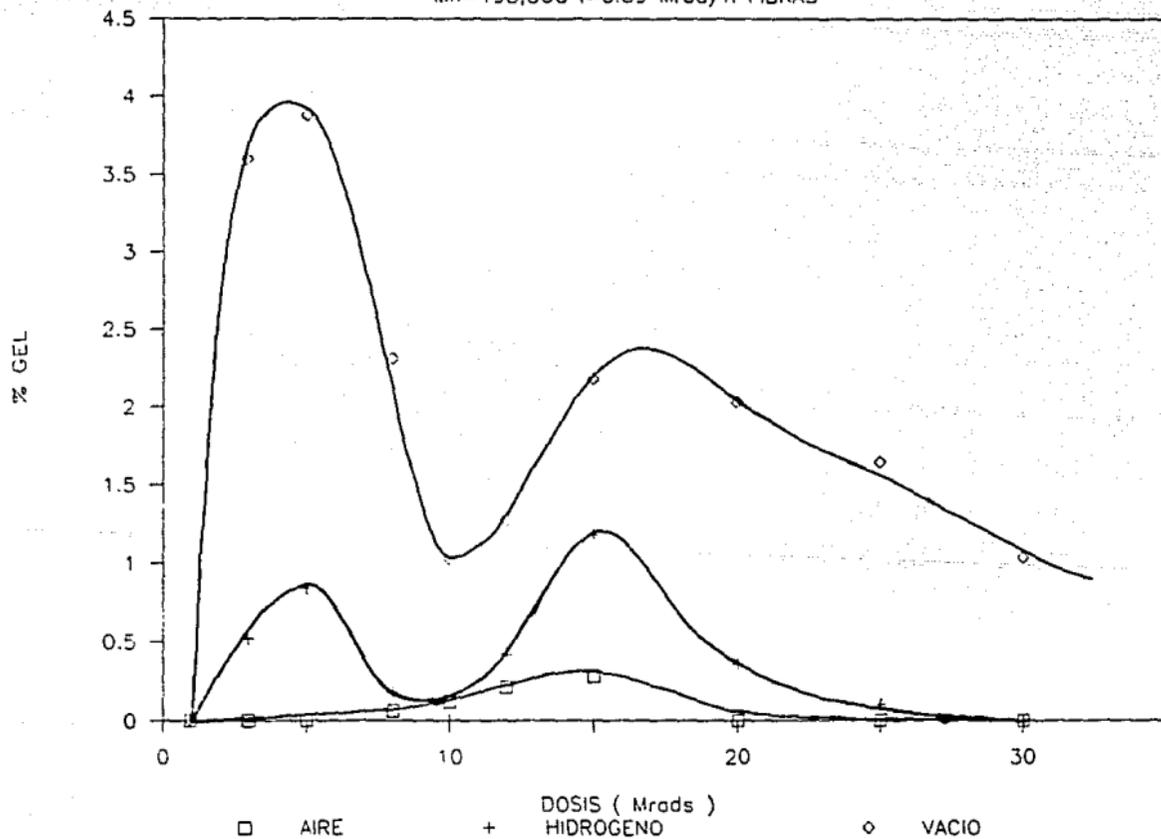
GRAFICA 6-B PP-L PASTILLA

Mn=Bojo I=1.05 Mrad/h 10 Ton



GRAFICA 7 PVC-H

Mn=198,000 I=0.89 Mrad/h FIBRAS



ALCOHOL POLIVINILICO (PVOH)

En las gráficas 1-A y 1-B, se muestra la relación entre la reticulación y la dosis de radiación para muestras en polvo de PVOH (vinol 540) de Ind. Química Mexicana ($M_n = 67,000$), irradiadas en atmósfera de hidrógeno y aire, a una $I = 0.046$ Mrad/h.

En la gráfica 1-A encontramos un importante incremento en la cantidad de gel formada en atmósfera de hidrógeno con respecto a las muestras irradiadas en aire. Observamos que hay dos máximos en la irradiación en hidrógeno, uno a 8.5 Mrads de 22.8 % de gel y otro a 18 Mrads de 32 % de gel; mientras que en la irradiación en aire sólo se observa un máximo a 15 Mrads de 17.2 % de gel. La dosis de iniciación de gel (r_g) es prácticamente la misma para ambos casos, alrededor de 1.5 Mrads.

En la gráfica 1-B también de muestras de PVOH, pero irradiadas en pastilla a una presión óptima de 4 Ton, se observó un comportamiento similar al de las muestras en polvo, sólo que el máximo encontrado en la irradiación en aire es mayor con respecto al primer máximo observado en la irradiación en atmósfera de hidrógeno, ambos aparecen a una dosis de 8.8 Mrads, siendo para aire el porcentaje de gel igual a 29.8 y de 22.6 para la irradiación en atmósfera de hidrógeno. El segundo máximo para la irradiación en atmósfera de hidrógeno aparece a 18 Mrads con un 39.6 % de gel. La dosis de iniciación de gel (r_g) para ambos casos es también alrededor de 1.5 Mrads.

Al comparar las dos gráficas obtenidas para PVOH podemos observar que al irradiar en atmósfera de hidrógeno, hay dos máximos, mientras que para la irradiación en atmósfera de aire hay sólo uno, lo que nos indica que para una misma dosis después del primer máximo para aire sólo se favorece la degradación, mientras que para la irradiación en atmósfera de hidrógeno, vuelve a verse favorecida la reticulación, como después se verá en los mecanismos propuestos.

POLIESTIRENO (PS)

El polímero estudiado fue obtenido por medio de una solución en benceno con AIBN como iniciador a 60 °C. Se irradiaron muestras en polvo y en pastilla a una presión óptima de 10 Ton, en vacío y en atmósfera de hidrógeno (tabla 2).

Los resultados obtenidos mostrados en la gráfica 2, denotan que el % de gel se incrementa en atmósfera de hidrógeno con respecto a la irradiación en aire y en polvo a vacío (que es de 0 % de gel). Sin embargo, los resultados fueron mejores en vacío para pastilla, esto es por las pequeñas cantidades de aire remanente que queda antes de introducir el hidrógeno, lo que favorece la degradación. La dosis de iniciación de gel (r_g) es prácticamente la misma para todos los casos que es alrededor de 1.8 Mrads.

POLIETILEN GLICOL (PEG)

Muestras en polvo de Wake Pure Chem. Ind. Ltd. Japón, fueron irradiadas a una $I = 0.03$ Mrad/h a diferentes dosis de radiación (tabla 3).

La gráfica 3 muestra un máximo a 1 Mrad para ambos casos, de 2.5 % de gel para la irradiación en atmósfera de hidrógeno y solamente de 0.64 % de gel para la irradiación en aire. La tendencia mostrada en ambos casos es la misma, hay un máximo y posteriormente se favorece la degradación del polímero, siendo menor en atmósfera de hidrógeno. La dosis de iniciación de gel (r_g) es alrededor de 0.3 Mrads para ambos casos.

POLIACRILAMIDA (PAM)

En el caso de la poliacrilamida se estudiaron muestras en polvo de Lab. Dajac Inc. de dos pesos moleculares diferentes, a una misma intensidad de radiación, que fue igual a 0.03 Mrad/h (tabla 4).

Para un peso molecular igual a 80,000, se observó que hay poca formación de gel, predominando la degradación. Sin embargo, se observa que al irradiar en atmósfera de hidrógeno el porcentaje de gel se incrementa, en comparación con la irradiación en aire de 0.92 en aire a 2.5 en atmósfera de hidrógeno. La dosis de iniciación de gel (r_g) para ambos casos es de 0.2 Mrads (gráfica 4).

Debido a que a este peso molecular la reticulación era muy baja utilizamos muestras de un peso molecular igual a 4×10^6 . A este peso molecular la reticulación aumenta considerablemente, siendo mayor la formación de gel al irradiar en atmósfera de hidrógeno (tabla 5). La dosis de iniciación de gel (r_g) es igual a 0.1 Mrads para ambos casos (gráfica 5).

Al comparar las gráficas 4 y 5, observamos que en la gráfica 5 a dosis muy bajas se observa la misma tendencia mostrada en la gráfica 4, a lo largo de todo el intervalo estudiado para ambos pesos moleculares, sólo que alrededor de 1 Mrad la reticulación aumenta para el peso molecular igual a 4×10^6 y para un peso igual a 80,000 disminuye.

En este caso notamos la influencia del peso molecular y de la irradiación en atmósfera de hidrógeno.

POLIPROPILENO (PP)

Muestras de polipropileno de bajo peso molecular de Lab. Dajac Inc., fueron irradiadas a una $I = 1.05$ Mrad/h, en vacío y en atmósfera de hidrógeno, ya que se había observado anteriormente que la irradiación en aire era de 0 % de gel a las diferentes dosis de radiación. Las muestra se irradiaron en polvo y en pastilla a una presión óptima de 10 Ton (tabla 6).

Observamos que en la gráfica 6-A mejores resultados para las muestras irradiadas en polvo en vacío que en hidrógeno, pero esto

es porque en las muestras no se hizo un buen vacío antes de pasar el hidrógeno, quedando una cierta cantidad de aire remanente, que favorece la degradación.

En el caso de las muestras irradiadas bajo presión (gráfica 6-B), el aire remanente no es un factor importante^(43,44), por lo que las muestras con atmósfera de hidrógeno mostraron un incremento en el porcentaje de gel, respecto a las condiciones de vacío. La dosis de iniciación de gel (r_g) es el mismo para todos los casos, alrededor de 33 Mrads.

POLICLORURO DE VINILO (PVC)

Muestras en fibras de PVC fueron irradiadas en aire, vacío y atmósfera de hidrógeno, para lo cual fue primero necesario purificar el PVC, los resultados se muestran en la tabla 7.

En la gráfica 7 encontramos que los resultados son mejores en atmósfera de hidrógeno con respecto a los obtenidos en la irradiación en aire. Sin embargo, observamos como en el caso del PP y PS, que son mejores los resultados obtenidos en vacío, debido a que no se logra eliminar totalmente el aire en las muestras, antes de introducir el hidrógeno.

2. TABLAS DE RENDIMIENTOS RADIOQUIMICOS

De acuerdo a la ecuación de Charlesby - Pinner^[38] y de graficar $s + \sqrt{s}$ contra $1/D$ encontramos por extrapolación a la ordenada la relación de probabilidad de degradación de un sistema polimérico (p) a la reticulación (q). En las siguientes tablas observamos estas relaciones, así como los rendimientos radioquímicos de reticulación y degradación para cada polímero estudiado.

TABLA 8

PVOH Mn = 67,000 I = 0.046 Mrad/h 4 Ton

	A I R E		H I D R O G E N O	
	polvo	pastilla	polvo	pastilla
G_c	1.74	1.71	0.73	0.438
G_d	5.37	4.03	1.59	0.604
G_d / G_c	3.07	2.36	2.18	1.370

TABLA 9

PS Mn = 41,300 I = 0.9 Mrad/h 10 Ton

	V A C I O		H I D R O G E N O	
	polvo	pastilla	polvo	pastilla
G_c	---	0.30	0.52	2.20
G_d	---	1.11	1.74	7.40
G_d / G_c	---	3.68	3.37	3.25

TABLA 10

PEG Mn = 20,000 I = 0.03 Mrad/h polvo

	A I R E	H I D R O G E N O
G_c	1.333	1.966
G_d	5.305	7.668
G_d / G_c	3.980	3.890

TABLA 11

PAM Mn = 4×10^6 I = 0.03 Mrad/h polvo

	A I R E	H I D R O G E N O
G_c	0.414	0.287
G_d	1.033	0.524
G_d / G_c	2.496	1.839

TABLA 12

PVC Mn = 198,000 I = 0.89 Mrad/h fibras

	A I R E	V A C I O	HIDROGENO
G_c	0.757	4.580	1.848
G_d	3.020	17.730	6.997
G_d / G_c	3.988	3.870	3.786

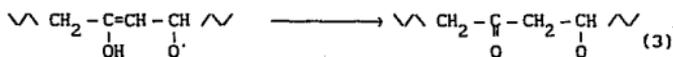
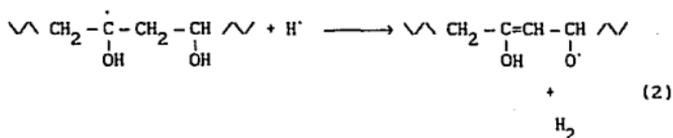
En el caso del polipropileno (PP) no fue posible determinar los rendimientos radioquímicos de reticulación y degradación debido a que no se conoce su peso molecular, por lo que no se podía determinar su grado de polimerización (μ).

3. MECANISMOS PROPUESTOS

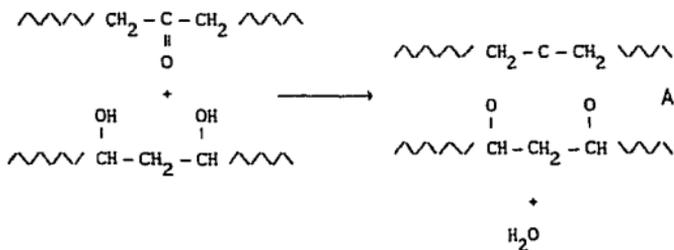
Después de analizar los resultados obtenidos de la irradiación de polímeros vinílicos en atmósfera de hidrógeno, y consultando la bibliografía que se tenía al alcance, trataremos de proponer mecanismos para cada polímero estudiado. Sin embargo en la Química de Radiación de Polímeros nada es definitivo, debido a la distribución al azar de los procesos de ionización y excitación en la sustancia polimérica y sólo en algunos casos podemos suponer las reacciones químicas involucradas en tales procesos, ya que en la literatura no se encuentran datos que nos permitan aseverarlos.

PVOH

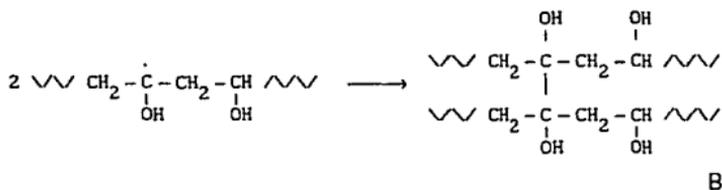
Por efecto de la radiación⁽⁴⁰⁾ tenemos que



La reticulación ocurre irradiando el polímero en aire vía un proceso de condensación que involucra los grupos carbonilo e hidroxilo, como sigue:

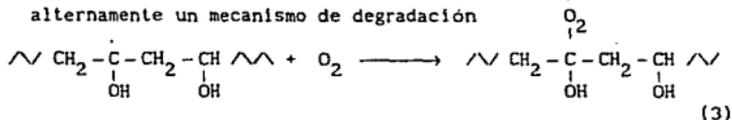


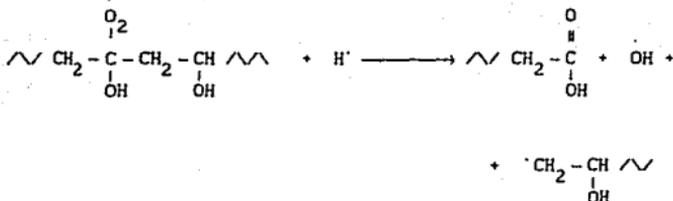
También tenemos que puede reticularse teniendo



La reticulación cuando ocurre en atmósfera de hidrógeno se incrementa la reacción (1) y por tanto se lleva a cabo la reticulación (B).

Cuando la reticulación se lleva a cabo en aire puede ocurrir alternamente un mecanismo de degradación





La reticulación por formación de un puente peróxido (A) es muy inestable y a altas dosis de radiación se rompe ^[41].

PS

Es difícil determinar el mecanismo de reticulación por radiación del PS, debido a la gran variedad de reacciones, las cuales pueden, en principio tener lugar en este polímero, así como a la limitante de contar con datos experimentales disponibles en el presente. Wall y Brown ^[42] enfatizaron el hecho de que el rendimiento de reticulación es notablemente más alto que la evolución de hidrógeno y consecuentemente de esto, algunos de los átomos de hidrógeno se adicionan al anillo de fenilo.

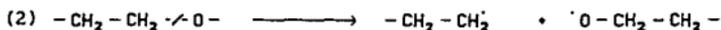
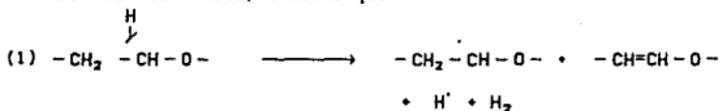
Por otro lado, puede suponerse a priori, que las reacciones de adición de los radicales libres y átomos de H' sobre el núcleo aromático tienen lugar y consecuentemente los grupos fenilo están involucrados en el proceso de reticulación. Sin embargo, no se cuentan con resultados de los cambios en la insaturación.

PEG

Para el polietilén glicol, por efecto de la radiación, podemos tener los siguientes radicales



De acuerdo a esto, tenemos que



Si reaccionan por abstracción de hidrógeno



La reticulación ocurre si



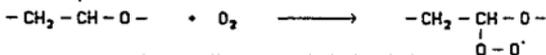
Sin embargo, también puede ocurrir un proceso de degradación



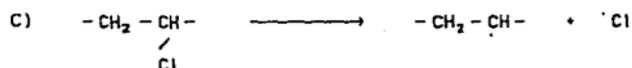
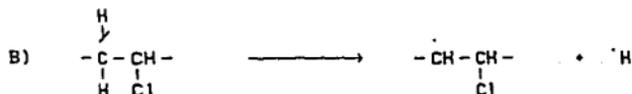
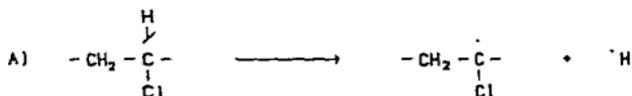
En las reacciones (2) y (3) ocurre también degradación.

Para aumentar la reacción de abstracción de hidrógeno se irradia en atmósfera de hidrógeno, para aumentar los radicales hidrógeno.

En presencia de oxígeno hay formación de peróxidos y por tanto, se aumenta la degradación

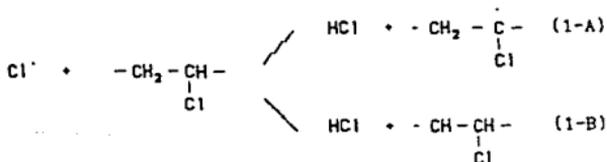


Por efecto de la radiación, tenemos la formación de tres radicales diferentes

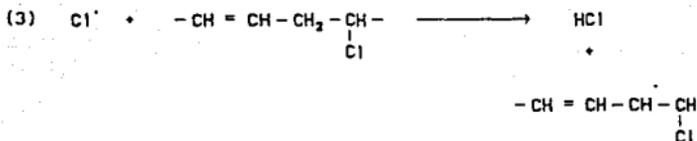
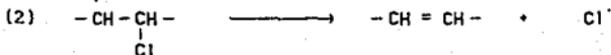


Debido a que la energía de disociación de C-Cl es la más baja, del orden de 20 kcal/mol, C) es más probable.

El Cl^\cdot producido puede dar lugar a

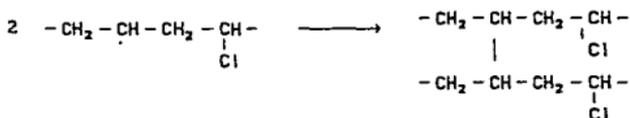


hay evidencias de que se prefiere 1-B, que es un desprendimiento en C_α , el cual es inestable y lleva a una disociación espontánea.



con lo cual se incrementan las dobles ligaduras y disminuye la reticulación.

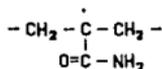
La reticulación se lleva a cabo por la formación del radical (C), donde



La competencia de H y Cl cuando se irradia en atmósfera de hidrógeno nos lleva a la formación de HCl y evita la reacción 3) y por tanto aumenta la reticulación.

El oxígeno puede suprimir la deshidrohalogenación, reaccionando con los radicales propagantes Cl[·], o con el polímero radical B; y por eso el PVC cambia de oscuro a claro por auto oxidación, favoreciendo la degradación.

Como en el caso del PP y PS, hay pocos estudios que nos permitan proponer un mecanismo de reticulación. Sin embargo por estudios de EPR [46,47], se ha determinado que por efecto de la radiación gamma, se forma el siguiente radical



A baja temperatura, el radical puede mantener la conformación de la cadena inicial debido a la presencia de las uniones de hidrógeno y del grupo $-\text{CONH}_2$.

Si suponemos que debido a la formación de este radical la reticulación se lleva a cabo por



en atmósfera de hidrógeno se favorece la abstracción de hidrógeno, lo que aumenta la formación de este radical, favoreciendo así la reticulación.

Mas, no podemos aseverar esto, debido a que necesitaríamos estudiar que es lo que sucede con el grupo carbonilo presente en el radical, y con el oxígeno presente al irradiar.

PP

Las estructuras de los radicales formados en PP debido a la radiación ionizante, por EPR^[45,47] se ha identificado que puede tratarse de



Sin embargo, es difícil proponer un mecanismo de reticulación debido a que no se cuentan con datos experimentales suficientes para ello^[49,50]. Suponemos que la reticulación en ausencia total de aire, sería de la siguiente manera



En presencia de oxígeno, se favorece la "degradación oxidativa", por formación de estructuras peroxidicas. En general, los efectos degradativos de la cadena principal han sido discutidos por Chapiro^[11], Charlesby^[37] y más recientemente por Dole^[48]; estos autores coinciden en afirmar que la presencia de oxígeno acelera la reacción degradativa pro peroxidación de la cadena principal seguida por una descomposición y rearreglo^[49]. Por lo que en la literatura consultada encontramos más fácilmente mecanismos que intentan explicar la degradación del polipropileno^[49,50] en lugar de la reticulación de éste.

CAPITULO V

CAPITULO V CONCLUSIONES

En general, en los polímeros estudiados, se observó un cambio favorable al irradiar éstos en atmósfera de hidrógeno, comparando con los resultados obtenidos de la irradiación en aire, lo que nos hace suponer que la reticulación se favorece en los polímeros vinílicos por la *abstracción de átomos de hidrógeno*, lo cual vemos al inicio de todas las gráficas donde se observa como se incrementa el porcentaje de gel formado, después vemos un máximo y una disminución en el porcentaje de gel debido a que ya no hay radicales hidrógeno en el medio, mas por efecto de la radiación, al estar en atmósfera de hidrógeno se producen más radicales hidrógeno, los cuales siguen sustrayendo átomos de hidrógeno de las cadenas poliméricas, formando así radicales poliméricos secundarios dando lugar a un entrecruzamiento, por lo que el porcentaje de gel vuelve nuevamente a incrementarse hasta que ya no hay radicales hidrógeno en el medio y el porcentaje de gel nuevamente decrece.

Los resultados obtenidos en los polímeros irradiados en atmósfera de hidrógeno no fueron mejores con los obtenidos en la irradiación a vacío, debido a que no se logró un buen vacío antes de introducir el hidrógeno, motivo por el cual el oxígeno remanente en las muestras inducía degradación, por lo que no fue posible observar bien el efecto que tenía la atmósfera de hidrógeno en PP, PVC y PS, para comprobar la teoría de abstracción de hidrógeno propuesta por Charlesby.

Para analizar mejor las propiedades de los polímeros irradiados, sería muy conveniente realizar un estudio por análisis térmico, empleando la técnica de análisis termomecánico (Tma), para determinar la resistencia mecánica de estos polímeros irradiados en atmósfera de hidrógeno. Mas para ésto, necesitamos contar con el equipo necesario, el cual investigamos se encuentra en algunas empresas privadas, tales como CONDUMEX, sin embargo ésto llevaría tiempo y sobre todo contar con en el apoyo y facilidades necesarias para continuar con esta investigación.

El trabajo realizado, tuvo como objetivo principal determinar qué influencia tiene la atmósfera de hidrógeno en la irradiación de polímeros vinílicos y comprobar con ésto la teoría de abstracción de hidrógeno propuesta por Charlesby en el mecanismo de reticulación de éstos, comparando los resultados obtenidos de la irradiación en atmósfera de hidrógeno con los que se tenían en aire y/o vacío. Para lo que se tuvo como marco de referencia el trabajo realizado por la Dra. Burillo y colaboradores, para tener un panorama general trabajando con seis polímeros de estructuras muy diferentes y así tener una idea de en cuales el efecto era más notorio y continuar el trabajo con uno sólo a diferentes intensidades de radiación, pesos moleculares, temperaturas y presiones (en el caso de observar diferencias en polvo y en pastilla)" "

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Lo importante, al final de este trabajo, será poder proponer una teoría más aceptable en el mecanismo de reticulación de polímeros por efecto de la radiación, ya que las que actualmente se sustentan no son enteramente satisfactorias y sólo presuponen cierto comportamiento, como en el caso de la teoría iónica o de radicales libres, contando tan sólo con reglas empíricas, basadas en la estructura de cada monómero, para determinar si predomina la reticulación o la degradación en cada caso.

Por lo que en los mecanismos propuestos para los polímeros estudiados, nos basamos en los datos encontrados en la literatura, los cuales desafortunadamente no se encontraron en todos los casos, por lo cual, sería excelente acompañar este estudio del análisis de ESR (Resonancia Spin-Electrón), para elucidar los radicales resultantes en cada caso. Sin embargo, quisimos esbozar brevemente qué es lo que ocurriría en el proceso, por medio de reacciones químicas, aún cuando ésto no es definitivo y está sujeto a modificaciones.

De este trabajo preliminar podemos concluir que:

1. En todos los casos estudiados encontramos que el porcentaje de gel se incrementa en atmósfera de hidrógeno, con respecto a la irradiación en aire, porque el mecanismo de abstracción de hidrógeno se ve favorecido.

2. Observamos que los valores de r_g permanecen constantes en atmósfera de hidrógeno o en aire, para cada caso.

3. No encontramos un incremento en la irradiación en atmósfera de hidrógeno con respecto a la irradiación a vacío, porque no hemos logrado eliminar totalmente el aire haciendo un buen vacío antes de introducir el hidrógeno. Especialmente para aquellos polímeros que se degradan en aire como PP, PVC y PS, y en esos casos será necesario repetir el experimento en ausencia total de aire, antes de introducir el hidrógeno.

4. La relación de $\frac{G_d}{G_c}$ disminuye en atmósfera de hidrógeno con respecto a la irradiación en aire e incluso a vacío, lo que nos indica que se favorece el proceso de reticulación con respecto al de degradación.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Chapiro, A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. John Wiley, New York, 1962.
2. Wilson, J.E. *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics*. Marcel Dekker, New York, 1974.
3. Newton, E.B. *U.S.P.*, 1, 906, 402 (1929).
4. Davidson, W.L. and Geib, I.G. *J. Appl. Phys.* 19, 427, (1948).
5. Burr, J.G. and Garrison, W.M. *A.E.C.D.*, 2078, (1948).
6. Sisman, O. and Bopp, C.D., *O.R.N.L.*, 928, (1951).
7. Farmer, E.T., *Nature*, 150, 521, (1942).
8. Farmer, E.T., *Brit. J. Radiol.*, 18, 148, (1945).
9. Armistead, F.C., Pennock, J.C. and Mead, L.W., *A.E.C.D.*, 2641, (1949); *Phys. Rev.*, 76, 860, (1949).
10. Winogradoff, N.N., *Nature*, 165, 72, (1950).
11. Day, M.J., *Nature*, 168, 644, (1951).
12. Charlesby, A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A215, 187, (1952).
13. Sisman, O. and Bopp, C.P., *O.R.N.L.*, 1373, (1954).
14. Wall, L.A. and Florin, R.E., *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 251, (1959).
15. Chapiro, A., *J. chim. phys.*, 53, 895, (1956).
16. Fowler, J.F. and Farmer, F.T., *Nature*, 173, 317, (1954).
17. Fowler, J.F. and Farmer, F.T., *Nature*, 175, 516, (1955).
18. Armistead, F.C., Pennock, J.C. and Mead, L.W., *A.E.C.D.*, 2641, (1949).
19. Fowler, J.F. and Farmer, F.T., *Nature*, 174, 800, (1954).
20. Feng, P.V. and Kennedy, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 847, (1955).

21. Warner, A.J., Muller, F.A. and Nordlin, H.G., *J. Appl. Phys.*, 25, 131, (1954).
22. Meyer, R.A., Bouquet, F.L. and Alger, R.S., *J. Appl. Phys.*, 27, 1012, (1956).
23. Fowler, J.F. and Farmer, F.T., *Nature*, 174, 136, (1954).
24. Fowler, J.F. and Farmer, F.T., *Nature*, 175, 590, (1955).
25. Charlesby, A., *Nature*, 171, 167, (1953).
26. Lawton, E.J., Bueche, A.M. and Balwit, J.S., *Nature*, 172, 76, (1953).
27. Karpov, V.L., Sessiya Akad. Nauk S.S.S.R. po. *Mirnomu Ispolzovaniyu Atomnoi Energii. Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow, 1955*, p.1
28. Chapiro, A., *J. chim. phys.*, 52, 246, (1955).
29. Alexander, P. and Toms, D., *J. Polymer Sci.*, 22, 343, (1956).
30. Wall, L.A. and Magat, M., *J. chim. phys.*, 50, 308, (1953), *Modern Plastics*, 30, [11], 111, (1953).
31. Wall, L.A. and Brown, D.W., *J. Phys. Chem.*, 61, 129, (1957).
32. Wall, L.A. and Florin, R.E., *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 251, (1959).
33. Charlesby, A., in *Advances in Chemistry*, 66, American Chemical Society, 1967.
34. Chapiro, A., *J. chim. phys.*, 53, 895, (1956).
35. Wippler, C., *J. Polymer Sci.*, 29, 595, (1958).
36. Ormerod, M.G., *Phil. Mag.*, 12, 118, (1965).
37. Charlesby, A., *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, New York, 1960.

38. Charlesby, A. and Pinner, S.T., *Proc. Roy. Soc.*, A244, 367, (1959).
39. Weiss, J., Allen, A.D. and Schwarz, H.A., *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 14, 179, United Nations, New York, 1956.
40. Danno, A., *J. of the Phys. Soc. of Japan*, 13, [6], (1958).
41. Abraham, R.J. and Whiffen, D.H., *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1291, (1958).
42. Wall, L.A. and Brown, D.W., *J. Phys. Chem.*, 61, 129, (1957).
43. Burillo, G. and Ogawa, T., *Effect of pressure on the radiation induced cross-linking of some vinyl polymers. Rad. Phys. Chem.* 25, [1-3], 383-388, (1985).
44. Burillo, G., Canizal, G. and Ogawa, T., *The effect of external pressure on the gamma-ray induced crosslinking of polyvinyl alcohol. Rad. Phys. Chem.; Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C* In press.
45. Klinshpont, E.R. and Milinchuk, V.K., *J. Polym. Sci.* B4, 503, (1966).
46. Plette, L. - In: *"Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy"*. (Russian translation, 1964).
47. Pshezhtskii, S. Ya. et al, *EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry*, Cap. VI Compounds of high molecular weight, John Wiley, New York, 1974.
48. Dole, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1973.
49. Dunn, T.S. et al, *Radical Structure and its Role in the Oxidative Degradation of γ -Irradiated Polypropylenec. Radiat. Phys. Chem.*, 14, 625-634, (1979).

50. Dunn, T.S. and Williams, J.L., *Radiation Stability of Polypropylene. J. of Indst. Irradiation Tech.*, **1**, [1], 33-49. (1983).

51. Winklen, D.E., *Mechanism of Polyvinyl Chloride Degradation and Stabilization. Journal of Polymer Science*, **XXV**, 3-16, (1959).