

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR

DE POLIESTIRENO OBTENIDO POR

IRRADIACION GAMMA



RAUL MARTINEZ REYES

QUIMICO

1 9 7 9



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

TESIS 1979

M.B.

217

• AS \_\_\_\_\_  
• DE \_\_\_\_\_  
• QCA \_\_\_\_\_  
• RDC \_\_\_\_\_  
• \_\_\_\_\_



JURADO

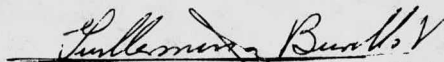
PRESIDENTE	<u>MANUEL NAVARRETE TEJERO</u>
VOCAL	<u>GUILLERMINA BURILLO DE VELAZQUEZ</u>
SECRETARIO	<u>LUIS MANUEL SOSA SALAS</u>
1er. SUPLENTE	<u>LUIS CABRERA MOSQUEDA</u>
2do. SUPLENTE	<u>JUAN LARTIGUE GORDILLO</u>

TESIS DESARROLLADA EN :

CENTRO DE ESTUDIOS NUCLEARES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO.



SUSTENTANTE  
PAUL MARTINEZ REYES



ASESOR  
GUILLERMINA BURILLO DE VELAZQUEZ

AL CENTRO DE ESTUDIOS NUCLEARES DE  
ESTA UNIVERSIDAD Y A LA M. EN C.  
GUILLERMINA BURILLO POR SU DIRECCION  
Y CONSEJO

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MI ESPOSA

## C O N T E N I D O .

Introducción.....	Pág. 6
-------------------	-----------

### CAPITULO I

Antecedentes.....	8
-------------------	---

### CAPITULO II

Polimerización por Radiación.....	12
Ventajas de la Radiación.....	15
Polimerización de Estireno.....	16
Distribución de Pesos Moleculares.....	18
Viscosimetría.....	22

### CAPITULO III

Materiales y Experimentación	
Materiales.....	38
Equipo.....	39
Experimentación.....	40

### CAPITULO IV

Resultados y Conclusiones.....	44
Bibliografía.....	50

## INTRODUCCIÓN

El avance tecnológico moderno obliga a que en todos los procesos haya tendencia a la transformación de la industrialización, logrando con esto efectuar la producción en un menor tiempo con costos también menores.

Uno de los aspectos más importantes de las nuevas técnicas es la obtención de materiales cada vez más resistentes y ligeros que puedan usarse en la construcción, sustituyendo a los materiales que podemos llamar "convencionales" por materiales o combinaciones de materiales con propiedades diseñadas para aplicaciones especiales.(1)

En estas transformaciones los polímeros han tenido una especial participación, por lo que ocupan ya un lugar muy destacado.

Este trabajo es parte de un proyecto para la obtención de un material formado por desperdicios de madera y polímero tratados con radiación gamma, material que tiene propiedades especiales y puede por ello ser utilizado en la industria de la construcción.

Dicho proyecto se ha realizado estudiando dos tipos de madera: pino y encino, y dos tipos de polímero: polimetilmetacrilato de metilo y poliestireno, y de las combinaciones entre ellos.



El estudio del poliestireno y su polimerización con radiación gamma es el aspecto que se trata en el presente trabajo, para encontrar condiciones óptimas de dosis y temperatura con el mayor peso molecular posible en el menor tiempo de irradiación.

## CAPITULO I

### Antecedentes.

Con la idea de obtener un material con propiedades diferentes, ya se habían realizado estudios con combinaciones madera-plástico, fibras naturales y sintéticas y sus cambios debidos a la polimerización de monómeros dentro de su estructura. Esto se logró mediante la impregnación de la madera con monómero e irradiación posterior, lográndose un incremento en la dureza de la madera tratada, observándose una lenta absorción de agua y módulos de elasticidad incrementados respecto de la madera sin tratar.

En el proyecto para la obtención de un material con propiedades diferentes se pueden citar las contribuciones siguientes:

La influencia de los extractivos de la madera sobre la polimerización del metil metacrilato (MMA) iniciada por radiación gamma,(2) trabajo que se realizó tomando en cuenta que el MMA es muy usado en la actualidad y que los extractivos de las maderas tienen un efecto inhibitor sobre la polimerización de monómeros vinílicos, debido a sustancias como son: los terpenos, fitosteroles, taninos, lignanos y estilbenos que son muy resistentes a las radiaciones, además de que atrapan a los radicales libres

formados inhibiendo así la polimerización del monómero.

Se obtuvieron los extractivos de las maderas de encino y pino con los solventes alcohol, eter etílico y mezcla de alcohol-benceno, se mezclaron con una cantidad siempre constante del monómero previamente destilado y se irradiaron a diferentes dosis.

En un trabajo posterior, (3) se convino en estudiar la curva de distribución de los pesos moleculares del Polimetilmetacrilato (PMMA) sin extractivos, obtenido por irradiación gamma. Para ello, se destiló el monómero MMA y se irradió a dosis de 0.1 a 1.8 Mrad. con intensidad de dosis de 65 rad/seg. con el resultado de que a dosis de 0.6 Mrad. se obtuvo para el PMMA puro, un peso molecular de 700 000.

Con este trabajo se pudo apoyar la tésis del efecto inhibidor de los extractivos de la madera de pino encontrados en el trabajo anterior, y deducir que los extractivos de la madera de encino practicamente no tienen ningún efecto inhibidor sobre la polimerización del monómero, ya que los pesos moleculares son los mismos para el PMMA solo o con extractivos, por lo que se decidió en una contribución más, (4) irradiar mezclas de aserrín de encino - MMA con la finalidad de obtener un material diferente con mejores propiedades físicas que las de la madera y el polímero por sí solos.

Se estudió la mezcla y proporciones de los componentes mediante pruebas, se añadió un espumante (VAZO) y se irradiaron en dos tipos de moldes para las diferentes pruebas posteriores.

La dosis óptima de polimerización fue de 0.6 Mrad. a 65 rad/seg. que comprueba el resultado del trabajo anterior.

Las pruebas realizadas en el material obtenido fueron las siguientes:

- a).- Prueba de dureza Janka cuyo mejor resultado fue con una relación madera de encino -MMA 9/20 que logró alcanzar un valor promedio de 766 kg. en muestras cilíndricas de 10 cm. de altura y 6 cm. de diámetro.
- b).- Pruebas de gravedad específica por medio del método de desplazamiento de agua y con una relación madera de encino - MMA 10/20 su valor máximo fue de 0.700.
- c).- Pruebas de absorción de humedad encontrando el valor de 16.93% para la relación madera de encino - MMA 9/20.
- d).- Pruebas de flexión estática con la misma relación anterior. El esfuerzo máximo al momento de ruptura fue entre 50 y 55  $\text{kg}/\text{cm}^2$  y el módulo de elasticidad alrededor de 8,000  $\text{kg.}/\text{cm}^2$ .

Dadas las características y propiedades mecánicas del material así obtenido, puede tener aplicaciones en componentes tanto de la industria como del hogar.

## CAPITULO II

### POLIMERIZACION POR RADIACION.

La polimerización inducida por irradiación es una reacción en cadena en la cual un gran número de cambios químicos pueden seguir a cada hecho sencillo de ionización o excitación. (5)

En la polimerización de monómeros intervienen tres estados: iniciación de cadena, propagación de cadena y terminación de cadena, los cuales pueden ser modificados por reacciones tales como la transferencia de cadena. La radiación interviene en el estado de ionización actuando como un iniciador de la reacción produciendo radicales primarios.

Iniciación:  $A \quad 2R^\bullet$

Propagación:  $R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$

$RM_n^\bullet + M \rightarrow RM_{n+1}^\bullet$

Terminación  
por  
combinación:  $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \rightarrow P_n + P_m$

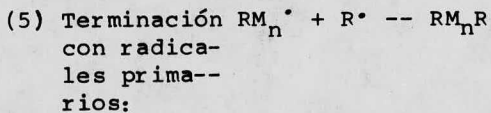
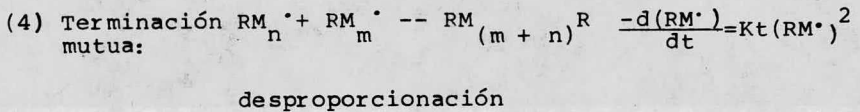
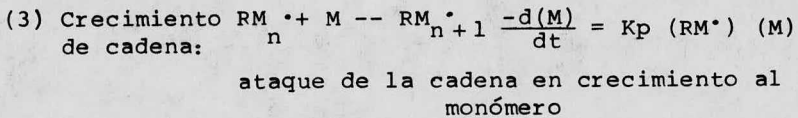
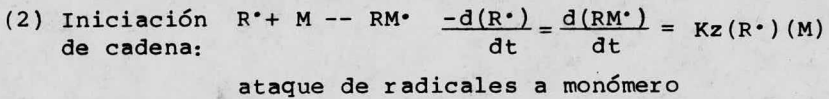
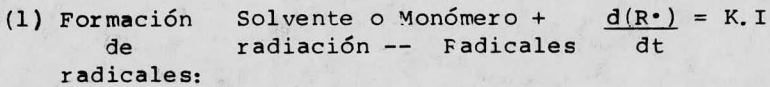
Por desproporcionación:  $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \rightarrow P_n + P_m$

El número de cadenas en formación que pueden reaccionar con otras solo depende de la intensidad de radiación.

La velocidad de formación de radicales libres es directamente proporcional a la intensidad de radiación. (1) A bajas intensidades, la reacción de los radicales primarios con monómero es mucho más probable que con las cadenas en crecimiento o que con otros radicales. Ecuación (2).

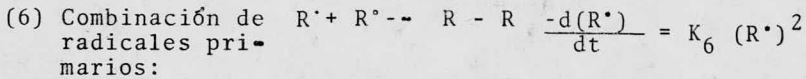
El decremento de polimerización a altas intensidades puede ser interpretado como aumento en la alta concentración de cadenas en crecimiento tal, (3) que una significativa proporción de radicales libres reacciona con ellos mismos en lugar de con un monómero para continuar la polimerización (6); en este intervalo de intensidades, la reacción de terminación por radicales primarios (5) compite con la reacción de iniciación de cadena (2), lo cual significa que los incrementos en la intensidad de radiación producen más cadenas de polímero en crecimiento, pero son de corta longitud. En caso extremo, los radicales pueden ser eliminados por la combinación directa de unos con otros. (6)

A altos grados de conversión, la reacción de polimerización progresa y se forman moléculas de polímero que incrementan rápidamente el peso molecular, lo cual se debe al efecto Tromsdorf, que proviene del incremento en la viscosidad del polímero, reduciendo la movilidad de las cadenas en crecimiento, y por lo tanto suministra menos afinidad para la terminación mutua de dos cadenas.



$$\frac{-d(R^\bullet)}{dt} = -\frac{d(RM^\bullet)}{dt} = K_5 (RM^\bullet)(R^\bullet)$$





Efectos de la temperatura de Polimerización.- En las polimerizaciones iniciadas termicamente, los cambios en la temperatura pueden afectar los estados de ionización, propagación y terminación. Los incrementos en la temperatura pueden conducir también a un incremento en el número de radicales primarios y producir un peso molecular bajo.

En la polimerización iniciada por radiación, el número de radicales primarios depende solo de la intensidad de irradiación y no apreciablemente de la temperatura. Un aumento de temperatura solo incrementará la velocidad de propagación y aumentará el peso molecular del polímero.

Los grandes incrementos de temperatura solo incrementarán la velocidad de terminación.

Ventajas de la Radiación.- El uso de la polimerización por irradiación tiene un gran número de ventajas comparado con las técnicas químicas usuales. El segundo requiere de catalizadores que pueden ser incorporados en el polímero y permanecer como una impureza. Las condiciones de temperatura necesarias para la iniciación por catálisis no son necesariamente las más apropiadas para la propagación, mientras que con radiación el paso de iniciación es casi independiente de la temperatura de reacción que puede ser escogida convenientemente para el paso de propagación.

Por medio de la irradiación pueden obtenerse muy altas concentraciones de radicales libres instantáneamente, las cuales son suficientes para neutralizar el efecto de cualquier inhibidor incorporado en la mezcla.

Una ventaja adicional de la polimerización por irradiación es la producción de polímeros que no pueden ser obtenidos por métodos químicos convencionales.

Polimerización de Estireno.- La molécula de estireno es altamente resistente a la radiación debida a que el doble enlace vinílico está conjugado con el anillo bencénico, dando como resultado que todos los átomos de carbono están localizados en el mismo plano y debido a la deslocalización de electrones, cualquier exceso de energía correspondiente a un estado de excitación derivado de esta estructura será distribuido al azar sobre toda la molécula. (7)

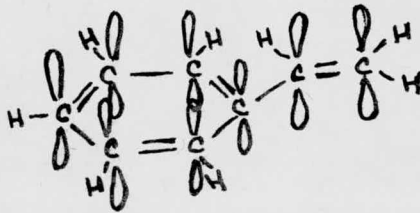


Figura 1

Consecuentemente, solo una pequeña fracción de esta energía está disponible para romper un enlace en particular. En otras palabras, las especies más excitadas formadas en la radiólisis de estireno están fuertemente estabilizadas por resonancia, y la probabilidad de producción de radicales libres de tal estructura es pequeña.

A temperatura ambiente, la reacción procede suavemente y en las curvas de conversión lineal se observan altas conversiones. Sin embargo, sobre una conversión crítica la reacción exhibe una repentina aceleración (Figuras 2 y 3). Esta depende de la intensidad de la dosis y de la temperatura de reacción.

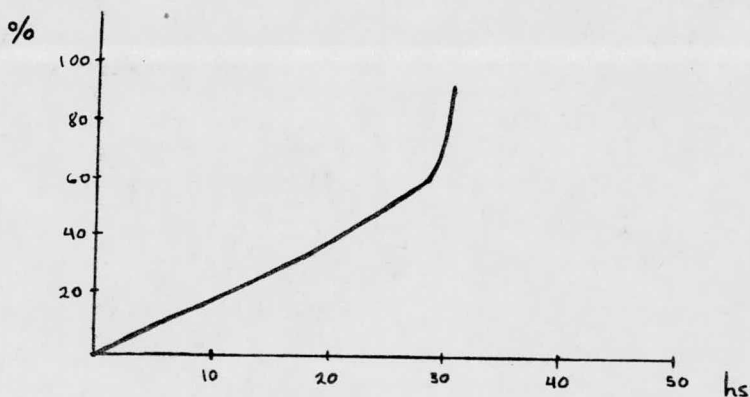


Figura 2

Polimerización de estireno con mezcla de radiaciones de un reactor nuclear efectuada a temperatura ambiente, a una razón de dosis de 50 rad/seg.

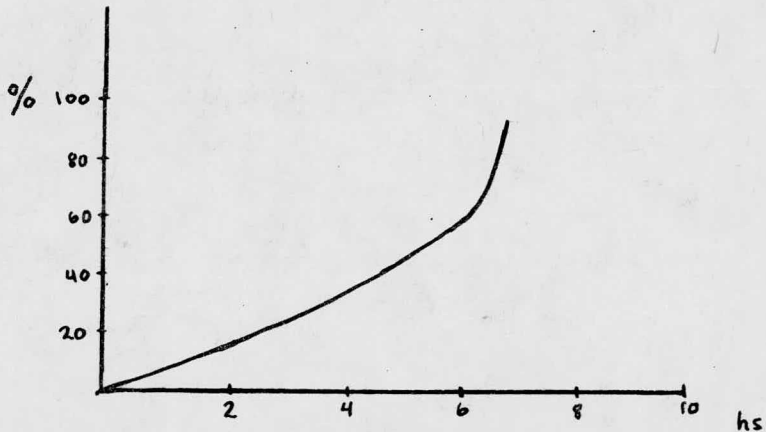


Figura 3

Polimerización de estireno con rayos X a 72°C y 64 rad/seg.

Distribución de Pesos Moleculares.- Los conceptos acerca del peso molecular promedio y la distribución del peso molecular son de fundamental importancia. El tamaño de una molécula de polímero se puede definir ya sea por su peso molecular  $M$  ó por el número  $u$  de cadenas ó de unidades de monómero; cada una con un peso molecular  $W$ , (8) entonces:

$$M = uW$$

Desde el punto de vista de análisis estadístico, es la cantidad de unidades  $u$  que se repiten en la molécula; en la práctica, las moléculas de polímeros cubren una escala de tamaños y es necesario considerar tanto el peso molecular promedio como la distribución de los pesos moleculares alrededor de este promedio. Existen varias formas para determinar este promedio dependiendo cada una de una propiedad diferente física o química.

Para la mayoría de los materiales poliméricos deben considerarse varios promedios de peso molecular: cantidad, peso, viscosidad y promedio  $z$ .

En un polímero,  $n(u)$  o  $m(M)$  representa el número de moléculas de polímero que tienen  $u$  unidades o que tiene un peso molecular  $M$ . El número total de moléculas  $A_0$  en el polímero es por definición:

$$A_0 = \sum_{u=1}^{\infty} n(u)$$

mientras que el número total de cadenas en el polímero es  $A_1$ , donde

$$A_1 = \sum_{u=1}^{\infty} n(u)u$$

y el peso molecular total de la especie es  $WA_1$ .

Estos parámetros ( $A_0, A_1, A_2$ ) están definidos en función del número  $n(u)$  de moléculas del polímero que -- tiene  $u$  unidades

$$A_0 = \sum n(u); \quad A_1 = \sum n(u)u; \quad A_2 = \sum n(u)u^2$$

en general

$$A_i = \sum n(u)u^i$$

y en términos de número  $n(M)$  de moléculas de peso molecular  $M$  la definición que convierte en:

$$A_i = \sum n(M) M^i / w^i$$

La distribución del peso molecular se define completamente por medio de la serie de parámetros  $A_0, A_1, A_2, \dots$ .  $A_i$  y pueden ser considerados como una alternativa a  $n(u)$  como el método para expresar esta distribución.

Número Promedio.- El número promedio  $M_n$  se obtiene dividiendo el peso molecular total entre el número de moléculas que intervienen en él y se define con la ecuación:

$$M_n = \frac{\sum n(M) M}{\sum n(M)} = \frac{wA_1}{A_0}$$

Una molécula de este peso se llama molécula número promedio y tiene cadenas de unidades  $M_n/w$ .

Refiriéndose esto al número promedio del grado de polimerización  $u_1$  :

$$u_1 = M_n/w = A_1/A_0$$

El número promedio es el obtenido al determinarse el peso molecular por métodos que no dependen del largo de la molécula, por ejemplo: análisis de grupos terminales, presión Osmótica, viscosidad y medidas de ebullición.

Peso Promedio.- Las propiedades de un polímero como su viscosidad, o su fuerza mecánica están determinadas por las moléculas más grandes y los promedios apropiados deben prevenirse a favor de estas moléculas mayores. El peso promedio del peso molecular se deriva de las medidas de dispersión de la luz y se define así:

$$M_w = \frac{\sum n(M) M^2}{\sum n(M) M} = wA_2/A_1$$

Promedio Z.- El peso molecular promedio z aparece en estudios de ultracentrifugación o de sedimentación y es por definición:

$$M_z = \frac{\sum n(M) M^3}{\sum n(M) M^2} = wA_3/A_2$$

Una molécula de peso molecular promedio  $\bar{z}$  tiene un peso molecular igual a este promedio:  $M_z$ , y por lo tanto contiene unidades  $M_z/W$ .

En general podemos referirnos a un peso molecular promedio de grado "i" ( $M_i$ ) a una molécula de peso molecular  $i$  y a un grado de polimerización ( $M_i$ ).

$$M_i = W A_i / A_{i-1} = \sum n(M) M^i / \sum n(M) M^{i-1}$$

$$u_i = A_i / A_{i-1} = \sum n(u) u^i / \sum n(u) u^{i-1}$$

La serie  $u_1 u_2 u_3 \dots u_i$ , consistente en los diversos grados de polimerización promedio forma un método alternativo para definir la distribución del peso molecular. Los 3 primeros valores se encuentran directamente por métodos experimentales (por ejemplo: la presión osmótica para  $u_1$ , dispersión de la luz para  $u_2$  y de sedimentación para  $u_3$ ). Los miembros más altos de la serie no están determinados directamente, pero en teoría pueden deducirse de las curvas de solubilidad/dosis de radiación.

**Viscosimetría.**- Una propiedad característica de las grandes cadenas de moléculas es la alta viscosidad de sus soluciones. Las medidas de la viscosidad es uno de los métodos más simples y que tiene una exactitud razonable y es probablemente por esta razón que más investigaciones se llevan a cabo por este método que por cualquier otra propiedad física. Además de las condiciones experimentales son fundamentales tres factores en la determinación



de la viscosidad de una solución diluida de polímero:

- a).- la naturaleza química del soluto y del solvente,  
 b).- la concentración del soluto, y c).- la distribución del peso molecular de un polímero heterogéneo. (6)

Definiciones y Símbolos.- El incremento en la viscosidad  $N$  de una solución de Polímero sobre la del solvente puro  $N_0$  es expresada como una función llamada viscosidad específica  $N_{sp}$ .

$$N_{sp} = \frac{N - N_0}{N_0} = N_r - 1$$

donde  $N_r$  es llamada viscosidad relativa y es igual a  $\frac{N}{N_0}$ .

La viscosidad específica es dependiente de la concentración y a fin de definir una cantidad característica de una macromolécula dada en un solvente, es necesario tomar la pendiente inicial de la  $N_{sp}$  contra la curva de concentración.

$$\text{Lím. } N_{sp}/c = \text{lím. } \frac{1nN_r}{c} = (n)$$

$$c \rightarrow 0 \qquad c \rightarrow 0$$

Este valor límite de  $N_{sp}/c$  a dilución infinita fué llamado por KRAEMER viscosidad intrínseca. El valor de  $N_{sp}/c$  a cualquier otra concentración es llamado frecuentemente viscosidad reducida.

KRAEMER también puntualizó que la forma logarítmica de  $N$  es menos dependiente de la concentración que  $N_{sp}/c$  por lo que es una forma más conveniente de la ecuación para propósitos de extrapolación, ya que la viscosidad intrínseca tiene las dimensiones de un volúmen específico, las concentraciones deberían ser expresadas en base a un volúmen, pero como no pueden ser evaluadas fácilmente en la práctica debido a la densidad no conocida de las partículas del polímero, es preferible usar peso por unidad de volúmen. Ahora se usa más en la práctica tomar g/100 c.c. de solución

#### Viscosidad y Tamaño de la Partícula.

Cuando las moléculas de un soluto son muy grandes en comparación con las moléculas del solvente, el movimiento térmico usual en los líquidos no es aplicable a ellas, y su influencia en la viscosidad de las mezclas se origina en un mecanismo diferente a aquel que se aplica a las soluciones simples. El carácter del flujo viscoso del solvente es modificado y la viscosidad puede ser observada como una distorsión de las líneas de flujo del solvente continuo alrededor de las partículas suspendidas. Las partículas de soluto bloquean el firme movimiento de algunas de las partículas del solvente y así producirán un incremento en la viscosidad. Einstein, en 1906, trató teóricamente el caso de una solución diluida conteniendo partículas esféricas y mostró que la viscosidad específica era independiente del tamaño de las partículas y dependiente solo de la fracción de volúmen del soluto. El dedujo la fórmula:

$$N_{sp} = 5/2V$$

donde V es la fracción de volúmen del soluto.

De acuerdo con la ecuación anterior, la viscosidad específica es dependiente del volúmen total de las partículas.

Gran cantidad de datos experimentales de viscosidades de macromoléculas de diferentes pesos moleculares muestran que la viscosidad depende del peso molecular y a menudo incrementa rápidamente cuando incrementa el peso molecular.

Puede ser razonable asumir que esto está relacionado con desviaciones de la forma esférica.

Considerando una cadena de polímero se pueden imaginar dos formas extremas: una cadena completamente extendida de unidades de monómero y una cadena densa y enrollada que puede tener una forma casi esférica o elipsoide. Para iguales pesos moleculares es obvio que la resistencia ofrecida al flujo del solvente es más grande para soluciones de moléculas extendidas que para moléculas compactas. Además, si las moléculas tienen gran movimiento Browniano en solución, el volúmen alcanzado por las cadenas de moléculas será más grande comparado con las moléculas de forma esférica. Un cálculo simple, pero aproximado, muestra que para una molécula que contiene  $10^5$  unidades esféricas, cada una de un radio de  $10^{-7}$  cm., el volúmen efectivo de una estructura lineal es de aproxima-

damente 1000 veces que la obtenida cuando las unidades están compactadas dentro de una esfera. Así debemos esperar una fuerte acción intermolecular en soluciones de moléculas extendidas en concentraciones en las que las moléculas esféricas serían libres.

Se han derivado algunas ecuaciones de la viscosidad de las partículas en una solución diluida, y en todos los casos tomaron lo siguiente:

$$N_{sp}/V = K$$

donde K depende del tipo de partícula. Para partículas esféricas  $K = 2.5$ , mientras que para partículas muy largas K es igual al término del lado derecho de la ecuación para  $N_{sp}/V$ . Estas ecuaciones deben entonces ser usadas para calcular el promedio de la razón axial de los valores de  $N_{sp}/V$  extrapolados a una dilución infinita.

Hasta ahora hemos considerado la teoría de la viscosidad de soluciones de polímero en términos de formas rígidas de la partícula suspendida (molécula). El caso particular para moléculas hechas de unidades hidrodinámicas ha sido tratado por HUGGINS y DEBYE, quienes dedujeron que:

$$N_{sp}/C = Kn$$

Ya que el número de grupos atómicos es proporcional al peso molecular, este tratamiento queda en una relación lineal entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular. Esta forma de relación fué descubierta empíricamente por STAUDINGER, y es aproximadamente cierto para muchos tipos de molécula de cadena larga.

Las ecuaciones generales de Huggins y Debye permiten la evaluación de la constante K en términos de magnitudes moleculares. En principio, sería posible calcular la constante en la ley de Staudinger.

La correspondencia entre teoría y experimento es, sin embargo, mala. Esto no es de sorprender si nos damos cuenta que las cadenas de polímero pueden ser más tiesas que cuando son provistas por el modelo basado en la rotación libre de los grupos adyacentes, y esa interacción entre las partes de la cadena no puede ser imperceptible.

Dependencia de viscosidad en la concentración.- Anteriormente se encontró que la viscosidad intrínseca es independiente de la concentración. Esto es porque, en la derivación, la interacción soluto/soluto fué olvidada. Estas relaciones deben por lo tanto ser consideradas como estrictamente verdaderas solo en dilución infinita.

La inclusión de los efectos de interacción en el caso de partículas esféricas llevan a la introducción de un término  $v^2$ , es decir:

$$N_{sp} = 2.5v + 14 \cdot 1v^2$$

y esta ecuación fue mostrada para sostener a mucho más altas concentraciones que la ecuación lineal Einstein. Ya que, como acabamos de ver, la interacción entre partículas asimétricas es mucho más grande que con esferas, se espera que la dependencia de concentración de  $N_{sp}/C$  será muy importante a concentraciones mucho más bajas que con partículas esféricas. Esto generalmente es observado experimentalmente, como se muestra claramente en la figura 4, que da el plano de  $N_{sp}/C$  contra  $c$  para una serie de fracciones de poliestireno, las diferentes fracciones de peso molecular dan una serie de líneas rectas de pendiente  $a_2$ , que aumenta con el peso molecular, y todo obedece una relación de la forma:

$$N_{sp}/C = (N) + a_2c$$

El primer coeficiente (N) es la viscosidad intrínseca y es claramente una medida del funcionamiento de la viscosidad en una dilución infinita. El segundo término

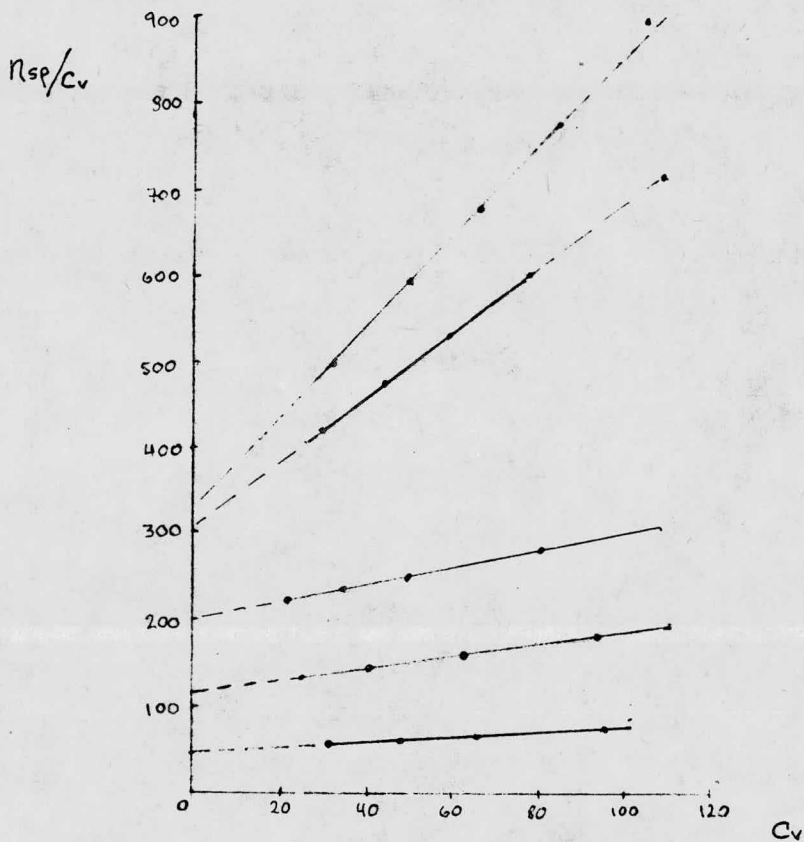


Figura 4

refleja la interacción entre moléculas de soluto, y en muchos casos para concentraciones no muy altas se ha encontrado que:

$$a_2 = K' (N)^2$$

donde  $k'$  es una constante que varía con el polímero y el solvente, pero es independiente del peso molecular. El valor de  $K'$  es generalmente entre 0.30 y 0.40 para polímeros lineales en buenos solventes. Por lo que la ecuación arriba mencionada puede ser expresada de la siguiente manera:

$$N_{sp}/C = (N) + K' (N)^2 c$$

Se han propuesto otras relaciones para explicar la variación con la concentración de la viscosidad de soluciones de polímero, y muchas de ellas pueden reducirse a una forma muy aproximada a la ecuación anterior. Así, la ecuación de MARTIN:

$$N_{sp}/C = (N) e^{K(N)c}$$

la cual se ha usado sabiamente y en general es aplicable sobre una escala de concentración arriba del 5% de polímero, reduce a la ecuación expandiendo el exponente e ignorando términos de más alta concentración.

Efecto del solvente en la Viscosidad.- La viscosidad intrínseca de soluciones diluídas de una substancia dada, altamente polimérica varía con la naturaleza del solvente.



Los polímeros lineales flexibles muestran viscosidades intrínsecas más altas en buenos solventes que en solventes pobres. En cualesquiera series de buenos solventes, sin embargo, la viscosidad intrínseca es bastante constante, lo que indica que la forma de la macromolécula es similar en estos solventes. La conducta de diferentes polímeros varía en una diferente manera muy marcada hacia el cambio del solvente o composición del mismo.

Las variaciones de la viscosidad intrínseca pueden ser interpretadas en términos de los tipos de interacción entre moléculas de soluto y de solvente. Si el polímero se mezcla con el solvente sin cambio de calor - esto es, no hay fuerza atrayente o repulsiva que actúe entre ellos - todas las configuraciones de la molécula de polímero en solución tendrán la misma energía.

Si, por otro lado, la disolución del polímero es un proceso endotérmico, las macromoléculas serán rodeadas por un solvente energeticamente desfavorable, y así se atraerán mutuamente en la solución y comprimirán el solvente de entre ellos. De esta manera con una cadena flexible de moléculas, las configuraciones que implican el contacto de la molécula con ella misma serán promovidas y la molécula tomará una forma más rizada y contraída. En un buen solvente, el cual es energeticamente favorable, ocurrirá lo contrario, y la molécula de polímero tendrá una interacción muy fuerte con el solvente y, en el caso limitado, será rodeada por un armazón de solvente. Esto

tendería a prevenir los contactos de polímero/polímero y la molécula tomaría una configuración más extendida. Ya que una forma extendida está asociada con una viscosidad altamente intrínseca, una molécula flexible, siendo iguales otras cosas, mostrará una viscosidad altamente intrínseca en un buen solvente y una viscosidad poco intrínseca en un solvente pobre.

Ya hemos visto que el cambio de viscosidad con la concentración puede ser representada por la ecuación

$$N_{sp}/C = (N) + K' (N)^2 c$$

donde  $K'$  es una constante para dicha especie química en un solvente dado. La pendiente inicial de una curva  $(N_{sp}/C)/C$ , la cual tiene el valor  $K' (N)^2$ , es una función del solvente y esto dependerá de la naturaleza de la interacción del polímero/solvente. Por lo tanto sería posible hacer algunas predicciones de la pendiente y del límite de intercepción de la curva  $(N_{sp}/C)/C$  de la energía de interacción entre el solvente y el polímero, y de la influencia de la composición del solvente en la forma de las macromoléculas dispersas.

Estos efectos serían pronunciados por moléculas de polímero de alta flexibilidad y estructura molecular uniforme. De esta manera el poliestireno muestra una viscosidad intrínseca alta en buenos solventes y un valor bajo en solventes pobres.

Se puede obtener una valiosa información de las medidas de viscosidad en solventes mezclados, con tal de que éstas sean cuidadosamente seleccionadas. Si un solvente pobre (agente precipitado) es añadido a un buen solvente, la solución es energeticamente menos favorable que en un mejor solvente, y la solución mezclada exhibiría una viscosidad menor que para el mismo polímero en el solvente puro.

A pesar de algunas de las conflictivas conclusiones, los resultados pueden ser interpretados de una manera general en términos de dos efectos: a).- la configuración de la macromolécula como se determina por la interacción polímero/solvente. b).- la interacción e interferencia entre las cadenas de las moléculas separadas como los aumentos de concentración. Las moléculas altamente flexibles mostrarían diferentes efectos de moléculas tiesas, rígidas, tanto en la curva como en la ordenada de la curva - - -  $(N_{sp}/C)/C$ . La supuesta proporcionalidad entre la viscosidad intrínseca y las dimensiones de la cadena existe solamente con cadenas altamente flexibles. Esto parece dar un cuadro justamente cualitativo satisfactorio de la conducta del poliestireno y de las pequeñas variaciones de  $(N)$  con el solvente para las cadenas rígidas de materiales celulósicos.

Una tendencia hacia la disolución, que ocurre cuando la interacción polímero/solvente se presenta, promueve contactos intermoleculares entre cadenas separadas como las cadenas flexibles de polímero destorzadas, y esto aumenta la

inclinación de la curva  $(N_{sp}/C)/C$  sobre la de un solvente indiferente. Por otro lado, el rizamiento de la cadena en un solvente malo reduce el contacto y disminuye la inclinación de la curva. Con cadenas - rígidas la modificación de la inclinación por el solvente es relativamente poco importante, pero la asociación de moléculas sería más grande en un solvente pobre y daría aumento en la viscosidad. En consecuencia, con moléculas rígidas el solvente más pobre daría la inclinación más grande de la curva  $(N_{sp}/C)/C$ . El problema es indudablemente muy complicado, y las conclusiones inducidas unicamente de las medidas de viscosidad deben tratarse con reserva a menos que sean combinados con otras observaciones, tales como el efecto de la temperatura en la viscosidad, y la dependencia del tamaño molecular (asociación) en la temperatura como se determina por presión osmótica.

Efecto de la temperatura en la Viscosidad de Soluciones.- La variación de la viscosidad de soluciones de polímero con temperatura depende mucho de la naturaleza del solvente. Ha sido mostrado que las viscosidades intrínsecas y las inclinaciones de las curvas de concentración  $(N_{sp}/C)/C$  se determinan por las energías de interacción de las cadenas de polímero con el solvente y de esta manera a medida que las soluciones se forman con la evolución de calor (atracción entre el solvente y el polímero) o con la absorción del calor. Si consideramos solo los factores energéticos, el efecto del solvente será amortiguado por el aumento en la temperatura. En el

caso anterior la inclinación de la curva  $(N_{sp}/C)/C$  disminuirá aumentando la temperatura y será aumentado lo que Mark ha llamado "el imparcial" significado valor que sería observado en soluciones atermales. Cuando el calor de la mezcla es cero - esto es, en un solvente indiferente - las relaciones de la viscosidad no cambiarán por la temperatura. Estas conclusiones cualitativas representan, por supuesto, una simplificación porque en todos los casos la alta temperatura causa un aumento en el movimiento de los segmentos, que tiende a restaurar la cadena flexible a la configuración casualmente enroscada y de significado imparcial.

#### PESOS MOLECULARES PROMEDIO.

Un método muy conveniente para medir pesos moleculares promedio de los polímeros se basa en la viscosidad de soluciones diluidas. (9)

Las medidas de la viscosidad de las soluciones se hacen comparando el tiempo de flujo  $t$  que se requiere para que un volumen específico de la solución de polímero fluya a través de un tubo capilar contra el tiempo de flujo  $t_0$  correspondiente al solvente.

La cantidad de viscosidad limitante o viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) es definida como el límite de:

$$\frac{N_s - N_0}{CN_0} \quad \text{cuando la concentración } C \text{ tiende a cero.}$$

Siendo  $N_s$  la viscosidad de la solución del polímero y no del solvente.

La viscosidad intrínseca es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a  $C \rightarrow 0$ , pero está en función del solvente usado.

La viscosidad de las soluciones diluidas se hacen en viscosímetros capilares de Oswald-Fenske o del tipo - Ubbelohde midiendo una serie de concentraciones que -- pueden ser hechas facilmente por diluciones sucesivas.

Para más alta precisión, las medidas de viscosidad se hacen en un baño de temperatura constante que se regula por lo menos a  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

El tiempo de flujo se prefiere que sea mayor de 100 seg. para hacer mínima la necesidad de aplicar correcciones en los datos observados. Para exactitud en la extrapolación, las concentraciones de las soluciones se restringen a un rango tal que el valor de las viscosidades relativas sea entre 1.1 y 1.5

$$N_1 = N/n_0 = t/t_0$$

Los datos de la viscosidad como fracción de la concentración son extrapolados para una dilución infinita por medio de la ecuación:

$$\frac{N_{sp}}{c} = n + K^1 n^2 C$$

donde K es una constante para una serie de polímeros de diferentes pesos moleculares en un solvente dado. La definición de la viscosidad intrínseca nos lleva a la ecuación:

$$\frac{\ln N_r}{c} = N + K'' N^2 C$$

donde  $K' = K'' = 1/2$  y los datos típicos son mostrados en las gráficas de experimentación.

Staudinger predijo en 1930 que la viscosidad reducida de un polímero es proporcional a su peso molecular; esta predicción solo ha necesitado ligeras modificaciones; la viscosidad intrínseca ha sido substituída por la viscosidad reducida y se ha reconocido que la proporcionalidad está a una potencia del peso molecular en algo menor que esta relación y se expresa por medio de la ecuación:

$$N = K'M^a$$

donde K y a son constantes determinadas de una doble gráfica logarítmica de viscosidad intrínseca y de peso molecular; estas constantes dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura.

## CAPITULO III

### MATERIALES Y EXPERIMENTACION

#### Materiales

Monómero	Estireno comercial
Fórmula Química	$C_6H_6 - CH = CH_2$
Descripción	Líquido incoloro de olor característico.
Benceno R.A. J.T. Baker	
Baño para temperatura constante marca Colora.	
Modelo Vitra, Thermostar NB 35-137 de fabricación alemana.	
Matraces volumétricos de 25 ml. marca Kimax.	
Viscosímetro de Ostwald.	
Cronómetro Omega.	
Bomba de vacío.	
Ampolletas de vidrio de 10 ml. de capacidad.	
Equipo de destilación al vacío.	
Desecador de vacío.	
Picnómetros de 10 ml. con termómetro marca Kimax.	
Parrilla para calentamiento calibrada a 70 °C.	



### Equipo

Gammacell 200.- Es un modelo comercial de la Atomic Energy of Canada Limited, en el cual la fuente radioactiva de Cobalto-60 se encuentra dentro de cápsulas cerradas de acero inoxidable dispuestas en forma anular. (10) Para la irradiación de las muestras está provisto de una cámara de 8.75 cm. de diámetro y 13.75 cm. de altura la cual es accionada en forma vertical hacia adentro o afuera del anillo que forman las fuentes. Se puede operar con control automático de tiempo y se puede trabajar con calentamiento, enfriamiento, agitación, rotación e irradiación al vacío de las muestras.

Gammabeam 650 IR 31 .- Es una unidad de irradiación de Cobalto-60 manufacturada por la Atomic Energy of Canada Limited. (11) Consiste en un contenedor cilíndrico de aproximadamente 4990 kg. de plomo que tiene 12 cavidades dispuestas en forma anular en las cuales están almacenadas las fuentes radioactivas de Cobalto-60 que son cilindros de 1 mm. de diámetro por 1mm. de altura, 5 en cada cavidad para un total de 60. En la parte superior del contenedor están ensamblados 12 tubos en configuración

cilíndrica los cuales son radialmente ajustables para irradiar las muestras central o panorámicamente.

Las cápsulas de Cobalto-60 suben a los tubos de exposición por medio de un sistema neumático que utiliza dos compresores.

La unidad está colocada en un lugar especialmente construido y blindado y se controla desde el exterior por medio de una consola de mando para dar el máximo de seguridad posible.

#### Experimentación.

El Estireno comercial fué destilado al vacío con el propósito de eliminar el inhibidor, se guardó así en recipientes cerrados y protegidos contra la luz en un refrigerador.

En ampollitas de vidrio se agregan 10 ml. del monómero (estireno libre de inhibidor) y se colocan en la cámara de irradiación de la fuente Gammacell-200 o sobre una parrilla calibrada a 70°C colocada a la distancia conveniente de los tubos de irradiación del Gammabeam para

obtener la dosis deseada.

Las dosis utilizadas en el equipo Gammacell-200 varia ron desde 3.96 Mrad hasta 33.26 Mrad a una intensidad de 55 rad/seg.

Las dosis utilizadas en el equipo Gammabeam fueron de 1 Mrad hasta 3 Mrad en este trabajo a una intensidad de dosis de 55 rad/seg y a temperatura de 70°C. Al término de la dosis total deseada para cada una de las muestras, se retiran las ampollitas, se guardan un tiem po corto en un refrigerador con el fin de evitar que continúe la reacción de polimerización; las muestras entonces se vierten en un Matraz Erlenmeyer que se colo ca en el desecador de vacío para evaporar el monómero residual sin polimerizar.

Se pesa el polímero obtenido y se hacen diluciones con benceno desde 0.5 g/100 ml. hasta 1g/100 ml.

De cada una de estas diluciones se toman 6 ml. por medio de una pipeta graduada y se colocan en el viscosímetro de Oswald, el cual a su vez se colocan en el baño de

temperatura constante (25 °C); se deja durante cinco minutos y después de este tiempo se hace la primera medición y a continuación cuatro mediciones más para un total de cinco.

Con el valor promedio de  $t$  para cada concentración se calcula la viscosidad relativa, la viscosidad intrínseca y con este valor por medio de la ecuación:  $\text{Peso Molecular}^z (N/K)^{1/a}$  se obtiene el valor del peso molecular para cada muestra, donde  $K = 1.03 \times 10^{-4}$  y  $a = 0.75$ .

Cabe mencionar que debido a la gran resistencia que presenta el Estireno a la polimerización por radiación inicialmente se agregaba una cantidad siempre constante de tetracloruro de carbono con el propósito de incrementar la formación de radicales libres.

Con esto no se obtuvo una secuencia ascendente y ordenada de pesos moleculares debido a que el tetracloruro de carbono es un agente de transferencia de cadena que corta las cadenas en formación

de polímero al azar, sin ser reproducibles los resultados obtenidos por lo que no se mencionan en este trabajo.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la polimerización de estireno puro se obtuvieron gráficas del tipo que se muestra en la gráfica No. 1 para obtener los valores de la viscosidad intrínseca y con ellos obtener el valor del peso molecular para cada muestra.

La tabla 1 muestra los valores de pesos moleculares obtenidos al irradiar el estireno con el equipo Gammacell-200 a 55 rad/seg. valores que se grafican y se muestran en la gráfica 2.

En esta gráfica puede verse que la dosis óptima para la polimerización de estireno irradiado con una intensidad de dosis de 55 rad/seg y a temperatura ambiente es de 20.19 Mrad logrando de este modo un peso molecular de 132,750 en un tiempo de irradiación de 102 hs.

Los experimentos se continuaron hasta 168 hs. de tiempo de irradiación para alcanzar una dosis total de 33.26 Mrad , dosis a la cual disminuye el valor del peso molecular por degradación del polímero formado.

En la tabla 2 se observan los valores para pesos moleculares logrados con una intensidad de dosis de 55 rad/seg con el equipo Gammabeam y una temperatura de 70°C.

No se obtuvo la curva de distribución de los pesos moleculares en esas condiciones de trabajo, sólo se pudo saber que el peso molecular máximo obtenido en este estudio es de 205,988 y que el peso molecular máximo se encuentra probablemente a dosis menores a 1 Mrad. Puede observarse que por el efecto de temperatura los pesos moleculares son mayores y a una dosis de irradiación mucho menor, por lo que se sugiere la continuación de la curva de distribución de los pesos moleculares con dosis de 55 rad/seg y 70°C y respecto a la elaboración de probetas madera de encino se recomienda irradiar a 70°C, agregar VAZO y estudiar

sus propiedades.

Respecto a la gráfica núm. 3 observamos el % de conversión del estireno con respecto al tiempo de irradiación y encontramos una recta hasta un tiempo de aproximadamente 95 hs. que corresponde a una dosis de 18.81 Mrad a partir de la cual hay una aceleración repentina; mientras que TAHERZADED y HODGINS (12) han observado que cuando la irradiación se lleva a cabo a 180°C y 51 rad/seg. el % de conversión forma una línea recta de 0 a 30 minutos para después, a partir de 1 1/2 hs. formar una asíntota.

Respecto a los pesos moleculares, aquí encontramos que se verifica la aseveración de que a mayor temperatura en la polimerización por radiación del estireno, resultan pesos moleculares mayores (6), al contrario de lo encontrado por Taherzaded y Hodgins (12) presumiblemente debido a que hay una temperatura crítica arriba de la cual el peso molecular empieza a disminuir aunque estos experimentos no identifican tal temperatura.



Respecto a la continuación de estudios para formar un material aserrín de Encino - Poliestireno se recomienda hacer irradiaciones gamma a una temperatura de 70°C y a una dosis de radiación hasta un máximo de 1 Mrad cuando se utilizan intensidades de radiación de 55 rad/seg.

TABLA 1

PESOS MOLECULARES OBTENIDOS AL IRRADIAR ESTIRENO EN  
EL EQUIPO GAMMACELL 200 A 55 RAD/SEG. Y TEMPERATURA  
AMBIENTE.

Tiempo Hs.	%	Dosis Total (Mrad)	Peso Molecular
20	12.72	3.96	46 750
37.5	19.27	7.42	50 417
39	23.86	7.72	76 911
45	33.38	8.96	87 624
75	42.38	14.85	125 217
95	52.00	18.81	132 028
102	-	20.19	132 750
120	100.00	23.76	126 563
144	-	26.61	121 418
168	-	33.26	116 935

TABLA 2

PESOS MOLECULÁRES OBTENIDOS AL IRRADIAR ESTIRENO EN  
EL EQUIPO GAMMABEAM 650 A 55 RAD/SEG. Y 70°C.

Peso Molecular	% conv.	Dosis Total (Mrad)	Tiempo (h)
205,988	-	1	5
180,982	9.85	1.24	6
173,813	17.89	2.24	11
161,138	16.22	3	15

GRAFICA 1  
 Gráfica típica de  $\ln N_r/c$   $N_{sp}/c$   
 contra concentración.

$\ln N_r/c$

$N_{sp}/c$

0.70

0.65

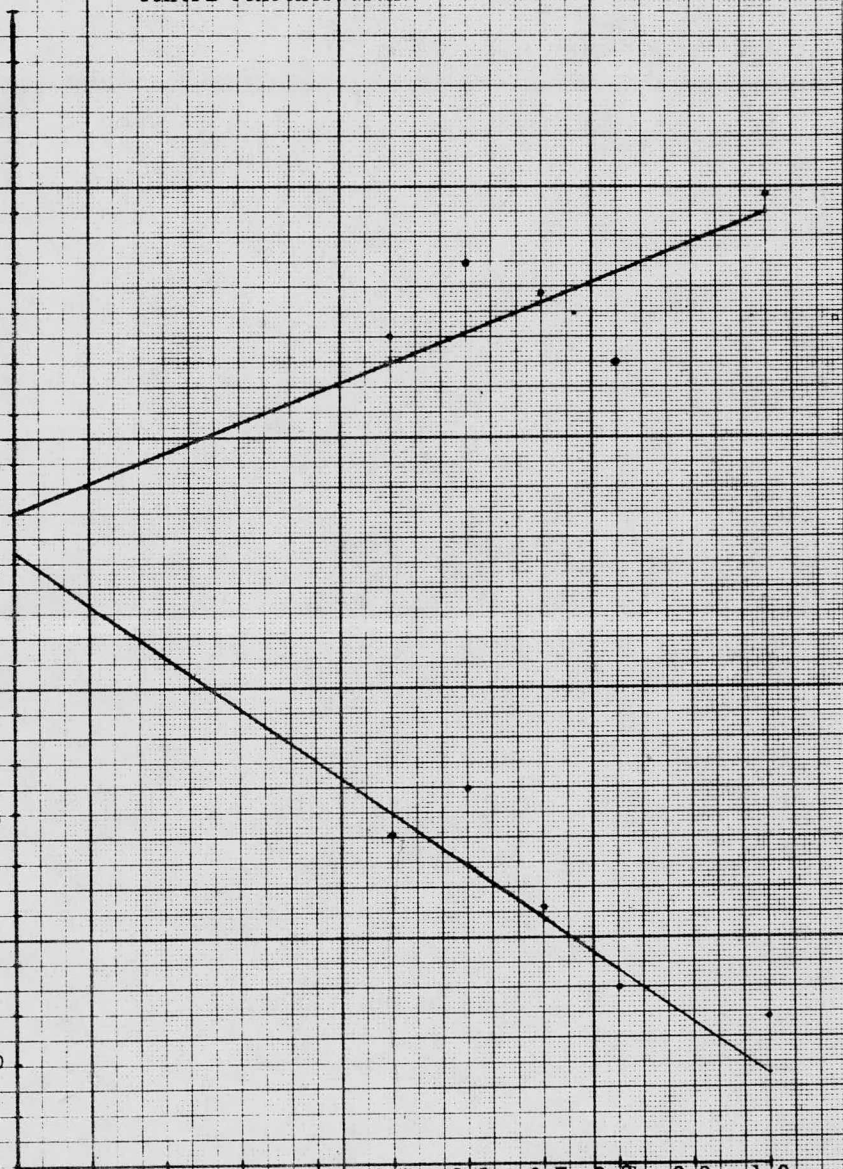
0.60

0.55

0.50

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

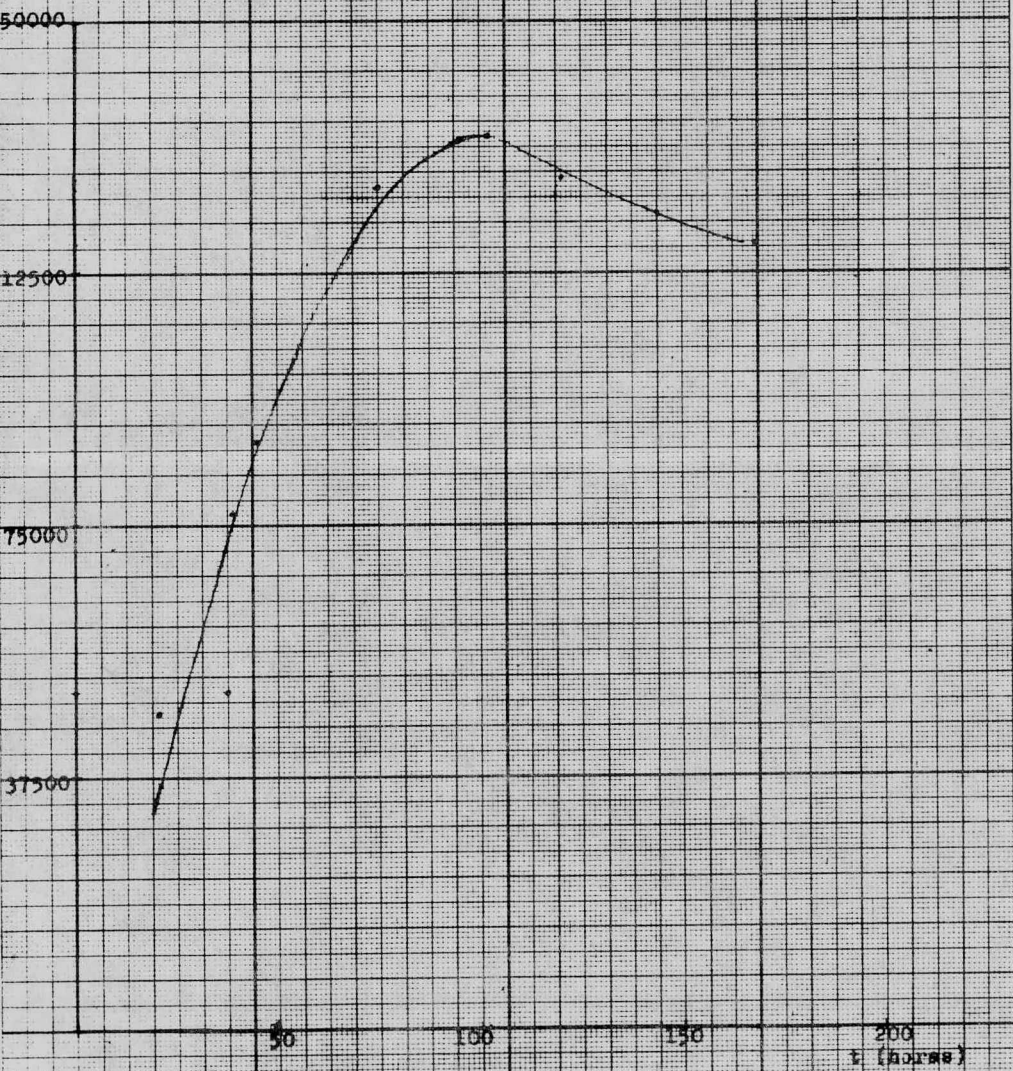
$c$  (g/100 ml.)



GRAFICA 2

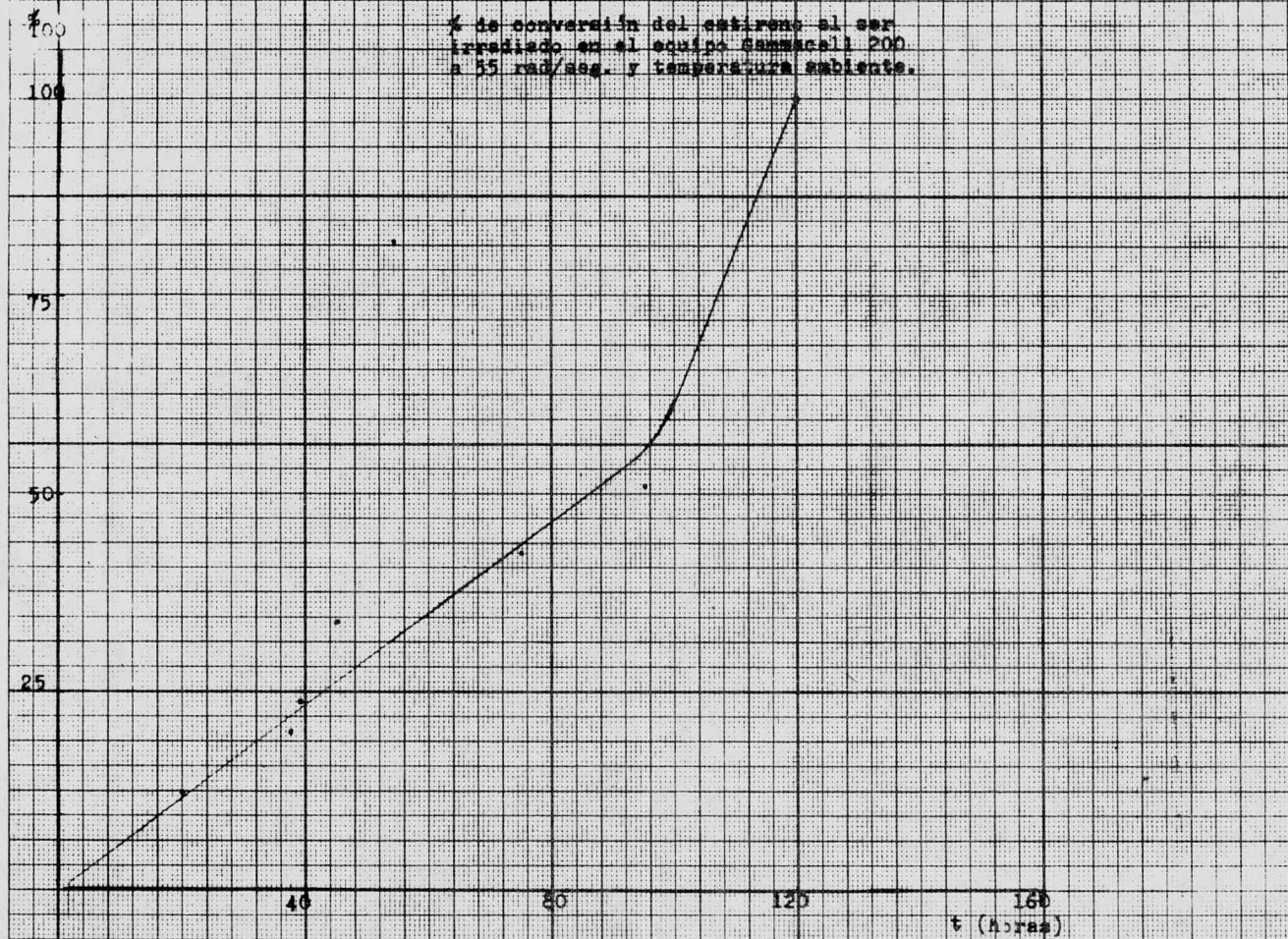
Pesos Moleculares obtenidos al irradiar estireno en el equipo GammaCell 200 a 55 rad/seg. y a temperatura ambiente.

P.M.



GRAFICA 3

% de conversión del estireno al ser irradiado en el equipo Gammacell 200 a 55 rad/seg. y temperatura ambiente.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Los Polímeros del Estireno en la Construcción.  
Constru-noticias 165-72 (1977)
  
- 2.- JORGE CANDELAS R.  
"Influencia de los extractivos de madera sobre la polimerización de metilmetacrilato iniciada por radiación gamma".  
Tesis Profesional U N A M (1973)
  
- 3.- JORGE E. HERNANDEZ ORTIZ  
Obtención de la curva de distribución de pesos moleculares del PMMA obtenido por irradiación gamma.  
Tesis Profesional U N A M, Querétaro (1974)
  
- 4.- MARIA GUADALUPE ALBARRAN S.  
Propiedades de la mezcla aserrín de encino - MMA polimerizado con rayos gamma.  
Tesis Profesional U N A M, México (1974)
  
- 5.- A. CHARLESBY  
Atomic Radiation and Polimer  
Pergamon Press (1960)

6.- JOSE SALVADOR GONZALEZ LUQUE

Irradiación de desechos de madera y monómeros para la producción de materiales de construcción.

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente, Escuela de Ciencias Químicas ,  
Guadalajara, Jal. (1976)

7.- A. CHAPIRO

Radiation Chemistry of Polimeric Systems

Vol. XV

John Willey Sons.

New York (1964)

8.- P. J. FLORY

Principles of Polymer Chemistry

Comell University Press

New York (1957)

9.- FRED W. BILLMEYER

Text Book of Polymer Science

2nd. Edition

John Wiley Sons.

New York

10.- Instructivo de manejo del equipo Gammacell-200.



11.- Instructivo de manejo del equipo Gammabeam 650  
IR 31.

12.- M. TAHERZADEH and J.W. HODGINS  
"Temperature effects on  $\gamma$  - Initiated Polymeri-  
zation of Styrene. III Conversion in the Range  
150 - 200°C".  
Journal of Polymer Science 13, 425-435 (1975)