

55

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

INFLUENCIA DE LOS EXTRACTIVOS DE
MADERA SOBRE LA POLIMERIZACION
DE METIL METACRILATO INICIADA
POR RADIACION GAMMA

JORGE CANDELAS RAMIREZ

QUIMICO

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Tesis
AÑO 1975
FECHA _____
PROC 416 55

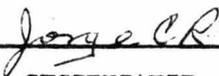


UNAM

JURADO

PRESIDENTE	<u>MANUEL NAVARRETE TEJERO</u>
VOCAL	<u>HECTOR SOBOL ZASLAV</u>
SECRETARIO	<u>SOFIA G. BURILLO AMEZCUA</u>
1er.SUPLENTE	<u>RUBEN ORTEGA CARMONA</u>
2do.SUPLENTE	<u>LUIS CABRERA</u>

TESIS DESARROLLADA EN: CENTRO DE EST. NUCLEARES



SUSTENTANTE

JORGE CANDEIAS RAMIREZ



ASESOR

SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

D I O S

A PAPA Y MAMA

CONTENIDO:

INTRODUCCION.

CAPITULO I

GENERALIDADES.

CAPITULO II

MATERIAL Y EQUIPO.

CAPITULO III

EXPERIMENTACION.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

El objetivo de este estudio es determinar la posible influencia de los extractivos de madera sobre la polimerización del metil metacrilato (MMA) cuando ésta es inducida por irradiación gamma, lo cual es de importancia porque este monómero es usado en la actualidad en forma extensa en la preparación de compuestos plástico-madera y la venta de estos materiales de construcción han aumentado grandemente en los últimos años (1).

Se ha encontrado que los extractivos de madera tienen un efecto inhibitor sobre la polimerización de monómeros vinílicos, por diferentes técnicas (2).

Una gran fracción de estas sustancias tienen estructura aromática como son los terpenos, fitosteroles, taninos, estilbenos, lignanos, etc. Los cuales son altamente resistentes a las radiaciones y tienen un efecto protector, además atrapan a los radicales libres formados inhibiendo de esta forma la polimerización del monómero.

Debido a que la composición de los extractivos comprenden un gran número de compuestos y que la cantidad de cada uno varía con la especie y con el lugar y clima de crecimiento, es necesario hacer estudios individuales y específicos.

En el presente trabajo se utilizaron los dos tipos de madera más comunes en México, como son: El encino, que pertenece al tipo de maderas duras, su especie es angiosperma

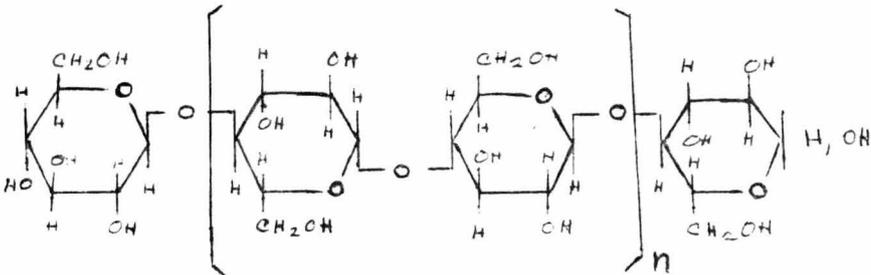
y pertenece a la familia "Genus Quercus"; y el pino que pertenece al tipo de maderas blandas, su especie es ginosperma y pertenece a la familia "Pinus Rudis".

CAPITULO I

GENERALIDADES

CONSTITUCION QUIMICA DE LA MADERA

La madera está constituida principalmente por polisacáridos. El mayor constituyente es la celulosa (3), se distingue de los demás porque su hidrólisis total produce unicamente D-glucosa. La celulosa es un polímero lineal de alto peso molecular, su unidad monomérica es la glucosa que se une por las posiciones 1-4-β glucosídicas.



La celulosa está acompañada por otros polisacáridos, comunmente llamados hemicelulosas. La hidrólisis total de cualquier tipo de madera, produce tres hexosas: D-manosa, D-galactosa y D-glucosa; y dos pentosas: D-xilosa y L-arabinosa. La proporción en que se encuentran estos azúcares varía con la especie y en el mismo árbol varía entre el duramen (ó madera del corazón) y la madera exterior (ó albura). La hemicelulosa es un polímero no lineal de bajo peso molecular y composición química variable.

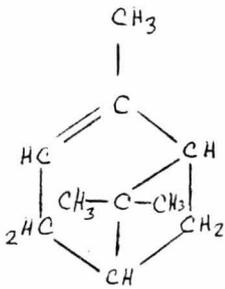
La lignina (4) es un componente importante de la madera que ha sido llamado el material incrustante. Generalmente insoluble en disolventes orgánicos comunes. Es un polímero tridimensional amorfo, las unidades monoméricas son derivados del fenil-propano que se enlazan por uniones e-oc y c-c.

Además de las tres principales sustancias estructurales de la madera ya mencionadas, la madera contiene "compuestos extraños" los cuales no son considerados parte esencial de la pared celular. Estos incluyen a los extractivos sustancias pécticas, proteínas y material inorgánico.

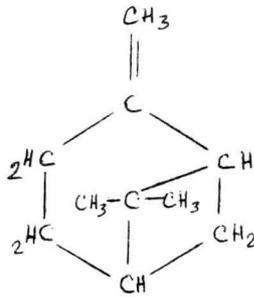
Los extractivos son aquellas sustancias que pueden ser removidas de la madera por extracción con disolventes orgánicos, Se han hecho numerosas clasificaciones de ellos, basándose casi todas en el procedimiento aplicado en su separación.

Clasificación de Kurth (3,5):

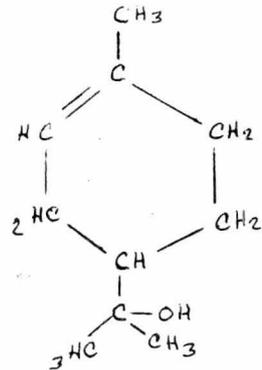
a) Sustancias volátiles: Son los llamados aceites esenciales, existen en mayor cantidad en las gimnospermas que en las angiospermas. Se extraen por destilación con calor o con diversos solventes. Están formados por hidrocarburos cíclicos (terpenos y terpenoides), alcoholes, éteres, aldehidos cetonas, ácidos, lactonas, hidrocarburos alifáticos y fenoles. Por ejemplo:



α Pineno



β Pineno



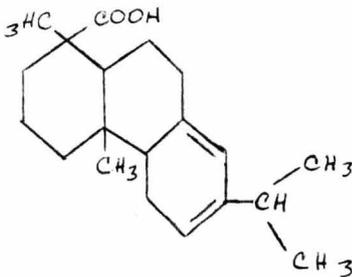
Terpinol

b) Sustancias solubles en éter: Se conocen con el término de resinas y se restringen a los ésteres solubles-no volátiles . Por ejemplo: grasas, ácidos grasos, fitosteroles, resinas, resinas ácidas y gomas (6).

Se encuentran en mayor cantidad en el duramen, especialmente en los pinos.

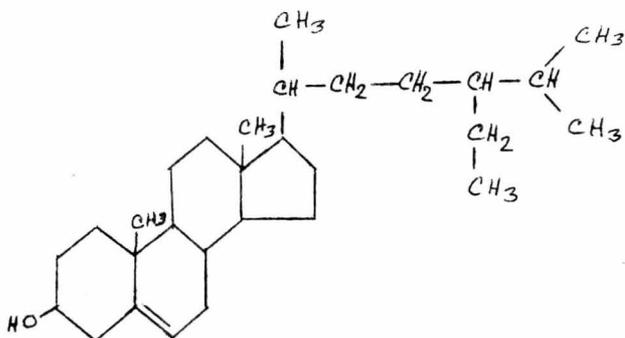
Los ácidos grasos predominan en especies de madera dura y se componen de 10 diferentes ácidos saturados e insaturados. Entre los más importantes tenemos: oleico, linoleico, palmítico, esteárico, etc.

Las resinas ácidas suelen ser formas isoméricas de ácidos de fórmula $C_{20}H_{30}O_2$. Por ejemplo:



Levopinámico

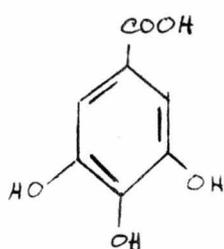
Los fitosteroles son sustancias insaponificables neutras, llamadas también hormonas de plantas. Por ejemplo:



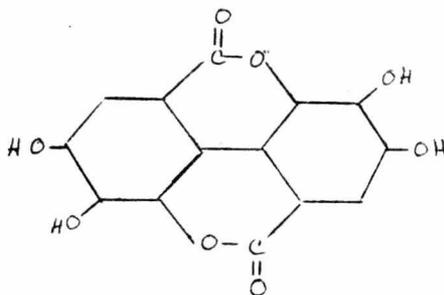
Sitosterol

c) Sustancias solubles en alcohol: Después de la extracción con éter, las sustancias solubles en alcohol incluyen taninos, flavofenoles, estilbenos, lignanos y materia colorida (3). Existen en mayor cantidad en el duramen.

Los taninos se subdividen en: hidrolizables y condensados. Al primer grupo pertenecen los llamados gallotaninos y ellagotaninos que producen los ácidos:

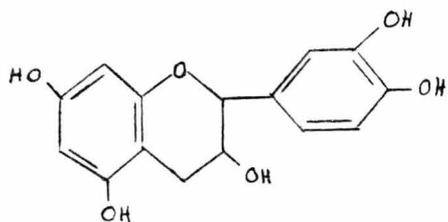


Gálico

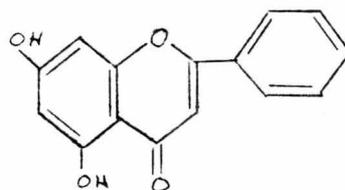


Ellágico

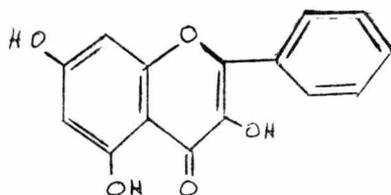
Los taninos condensables, llamados flobataninos, son productos de alto peso molecular que contienen monómeros del tipo del catequín y los llamados flavononas que son sustancias coloridas como el crysín en pino y el quercentín en encino.



Catequin

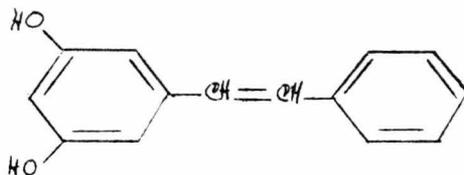


Crysín



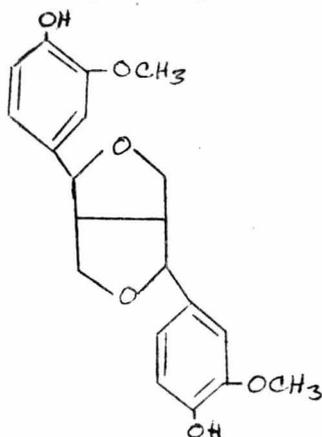
Quercentín

Otros fenoles importantes del duramen son los estilbenos como el pinocilvín.



Pinocilvín

Otros fenoles no limitados al duramen, son los lignanos ejemplificados por el pinorecinol.



Pinorecinol

d) Sustancias solubles en agua: Este grupo incluye ciclosas, azúcares, polisacáridos y sales.(7)

Las sales inorgánicas se encuentran en combinación con sustancias orgánicas y tienen funciones fisiológicas.

Análisis espectroscópicos de cenizas de madera de pino han revelado trazas de veintisiete elementos (5).

La corteza tiene más minerales que la madera, - pero entre el duramen y la madera exterior generalmente no -- hay diferencia. El 80% de las cenizas son carbonatos alcali-- nos, los fosfatos se encuentran en ésteres y toman parte activa en el metabolismo, otros compuestos son sulfatos y silicatos de calcio, potasio o magnesio, con pequeñas cantidades de otros elementos y radicales amonio.

EFFECTOS DE LA RADIACION EN LA MATERIA (8,9,10)

Química de Radiaciones es el estudio de los efectos químicos producidos por radiaciones ionizantes de origen nuclear como son los rayos alfa, beta o gamma y de fuentes artificiales como los rayos X o las partículas aceleradas

Los efectos iniciales de la radiación es la producción de iones moleculares y moléculas excitadas electrónicamente. Una sola partícula radiactiva produce múltiples ionizaciones y excitaciones a lo largo de su trayectoria.



A) Los iones moleculares pueden dar lugar a tres eventos diferentes:

a) Pueden ser neutralizados por un electrón produciendo una molécula excitada.

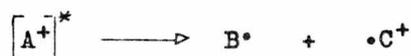


b) La carga puede ser transferida a otra molécula con un potencial de ionización menor.



c) Cuando el ión molecular esta en un estado i-

nicial excitado, puede disociarse en un radical y en un radical iónico.

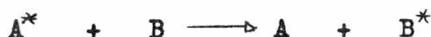


B) Las moléculas excitadas también dan origen a tres eventos diferentes.

a) La energía de excitación puede ser emitida - como un fotón ($h\nu$) regresando la molécula a su estado inicial



b) La energía puede transferirse a otra molécula que tenga un contenido energético menor.



c) Puede disociarse produciendo un par de radicales libres.



La condición necesaria para la ruptura de la unión es que la energía de excitación sea mayor que la energía de unión. Un hecho importante del proceso es que no necesariamente se rompe la unión del átomo atacado, ya que la energía se distribuye a través de la molécula con una gran probabilidad de romper la unión de más baja energía.

Las reacciones dependen del material irradiado

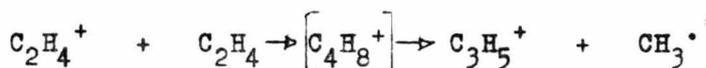
y del tipo de radiación que se use, esto se debe al hecho de que los diferentes tipos de radiación producen diferentes concentraciones de especies excitadas.

Las partículas alfa debido a su alta energía y su corto rango producen una concentración más alta de moléculas iónicas y excitadas que las partículas beta cuya trayectoria es mayor y ramificada por lo que la ionización es debida a electrones secundarios. Los rayos gamma que inducen ionización o excitación por la vía de electrones de alta velocidad, producidos en un efecto inicial (Compton, fotoeléctrico o -- producción de pares), produzcan un efecto similar al que podría esperarse de partículas beta aparecidas espontáneamente en el material.

Las reacciones químicas más importantes que son producidas por los efectos primarios (ionización y excitación) y efectos secundarios (radicales libres) son:

A) Con moléculas iónicas.

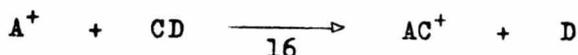
a) Reaccionan con moléculas neutras:



b) Trasferencia de hidrógeno:



c) Reacciones de condensación:



B) Reacciones de moléculas excitadas.

a) Se disocian en productos moleculares:



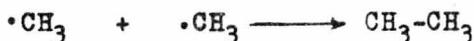
b) Reacciones con moléculas no excitadas (poco estudiadas):



Las reacciones de los radicales libres son independientes del proceso por el cual se formaron.

Reacción de un radical libre con otro:

a) Produce una molécula neutra.

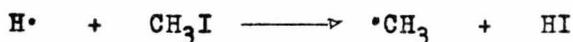


b) Desproporción con formación de dos moléculas neutras.

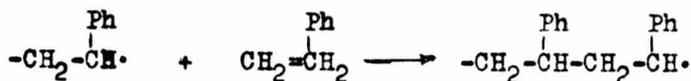


Reacción con una molécula neutra:

a) Formación de un radical diferente.



b) Reacción en cadena (polimerización).



ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMBRIZACION
INICIADA POR RADIACION

La polimerización de monómeros iniciada por radiación es una aplicación de la química de radiaciones, en la síntesis de polímeros de elevado peso molecular. Como se ha establecido el paso inicial de la polimerización requiere de energía externa y en este caso la proporciona la radiación ionizante.

En general las polimerizaciones iniciadas por radiación siguen un mecanismo de radicales libres, excepto en ciertos casos específicos en que el mecanismo es iónico.

Las pruebas más evidentes de la existencia del mecanismo de radicales libres son (9):

a) Efecto de los inhibidores.- Se ha comprobado que los compuestos químicos conocidos como inhibidores de las reacciones de radicales libres, también inhiben la polimerización iniciada por radiación.

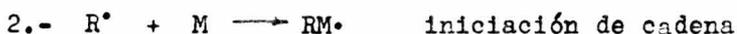
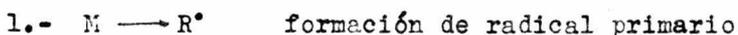
b) Copolimerización.- La composición de un copolímero depende de la reactividad de los monómeros con respecto al grupo final de la cadena activada. La copolimerización de metil metacrilato y estireno iniciada por radiación da una mezcla de 50% de cada monómero, En cambio cuando se usan catalizadores aniónicos convencionales el metil metacrilato polimeriza más rápido que el estireno y el polímero resultante es esencialmente polimetil metacrilato, lo contrario sucede cuando se usan catalizadores catiónicos.

c) Energía de activación.- Estudios de la polimerización iniciada con rayos gamma y electrones rápidos, de metil metacrilato, vinil acetato y estireno demostraron tener energías de activación relativamente altas como sería de esperar para un mecanismo de radicales libres. Además el valor absoluto de estas energías es independiente de la temperatura.

d) Cinética.- Se ha encontrado en numerosos monómeros que la razón de polimerización es proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis de radiación, tal comportamiento está de acuerdo con el mecanismo de radicales libres.

Polimerización por radicales libres (9,10,11).- La polimerización envuelve tres pasos principales: iniciación, propagación y terminación. Estos pueden ser modificados por otras reacciones secundarias como transferencia de cadena, combinación de radicales primarios etc. La radiación interviene únicamente en el paso de iniciación, después la reacción continúa independientemente de ésta. La formación de radicales libres es directamente proporcional a la intensidad de la radiación ionizante y depende de el valor G de cada sistema.

Reacciones del mecanismo:



- 4.- $RMn\cdot + RMm\cdot \rightarrow RMm+nR$ terminación por combinación
- 5.- $RMn\cdot + RMm\cdot \rightarrow RMnH + RMm-1CH=CH_2$ desproporciónación
- 6.- $RMn\cdot + R\cdot \rightarrow RMnR$ terminación por radical primario
- 7.- $R\cdot + R\cdot \rightarrow RR$ combinación de radicales primarios
- 8.- $RMn\cdot + M \rightarrow RMnH + M\cdot$ transferencia a monómero
- 9.- $RMn\cdot + P \rightarrow RMnH + P\cdot$ transferencia a polímero

Factores que afectan la razón de polimerización

a) Intensidad de dosis.- Cuando la intensidad es baja las reacciones de los radicales libres con el monómero son más probables que con cadenas en crecimiento o con otros radicales, en estas condiciones la polimerización procede por los pasos 1,2,3 y 4

b) Estado físico.- La razón de polimerización también depende del estado físico del monomero, que puede ser sólido, líquido, gas, estar en solución o en emulsión.

c) Solubilidad del polímero en el monómero.- Mientras más insoluble sea el polímero en el monómero o en el disolvente, la terminación más probable es por la reacción 5

d) Efecto gel.- Cuando el grado de conversión es rápido la cadena de polímero se incrementa aumentando el peso molecular, con lo cual se incrementa la viscosidad de la mezcla reduciendo la movilidad de la cadena en crecimiento y

disminuye la probabilidad de terminación por combinación de dos cadenas, paso 4

e) Efecto de la temperatura.- En la polimerización por radicales libres iniciada por radiación el paso inicial depende de la intensidad de dosis y en forma no apreciable de la temperatura (en el mecanismo iónico la dependencia puede ser muy diferente). Sin embargo el aumento de la temperatura provoca el incremento en la razón de polimerización originando polímeros de alto peso molecular.

Metil metacrilato.-

La polimerización del monómero metil metacrilato iniciada por radiación se lleva a cabo, como ha sido demostrado por diferentes autores (8,9), por radicales libres.

La polimerización por estos métodos es similar a la polimerización iniciada por métodos convencionales, pero en estos últimos no hay una aceleración muy marcada en la velocidad de reacción.

Una característica cinética importante en la polimerización de este monómero es el efecto gel, el cual es -- particularmente marcado, siendo perceptible aun a temperaturas tan bajas como -18°C .

Se ha visto que el peso molecular del polímero aumenta conforme se incrementa la temperatura y que para una misma temperatura el peso molecular disminuye al aumentar la razón de dosis. El polímero obtenido por este método alcanza un peso molecular mayor que el obtenido por otros métodos.

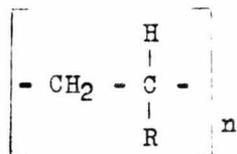
IRRADIACION DE POLIMEROS

Cuando un polímero es irradiado se presentan como efectos primarios ionización y/o excitación, dando lugar a modificaciones del polímero. Los cambios más importantes son: Reticulación y degradación, aunque también existe radiólisis, formación de dobles ligaduras y producción de gas.

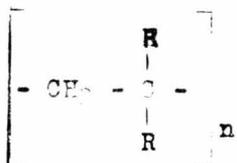
Resultados experimentales han demostrado que -- los cambios inducidos son directamente proporcionales a la dosis y a la razón de dosis e independientes del tipo de radiación usada (9).

Charlesby y Lawton llegaron a la conclusión de que el hecho de que un polímero sufra como transformación principal reticulación o degradación depende de su estructura química (9,10).

Los polímeros que sufren reticulación tienen como fórmula general:



Y los que sufren degradación:



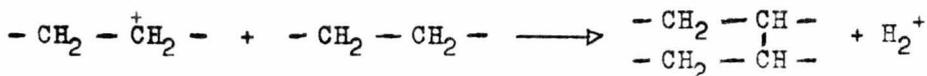
De lo anterior puede deducirse una regla empírica según la cual cuando la estructura de un polímero vinílico

es tal que cada átomo de la cadena principal contenga al menos un átomo de hidrógeno, habrá reticulación, pero si dicho átomo se encuentra tetrasustituido, ocurrirá degradación.

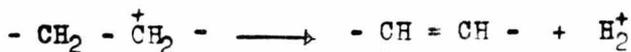
La reticulación es un proceso en el cual el peso molecular del polímero aumenta proporcionalmente a la dosis, debido a la formación de cadenas ramificadas hasta llegar a una estructura tridimensional. Como consecuencia de esta estructura aumenta el punto de fusión y baja la solubilidad en su disolvente usual, en general sus propiedades mecánicas mejoran. Sin embargo cuando la dosis aumenta excesivamente la reticulación alcanza un alto grado y el polímero se vuelve duro y quebradizo. Como ejemplo de este primer grupo de polímeros tenemos: Polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilatos, poliamidas, cloruro de polivinilo etc.

El mecanismo probable de reticulación puede postularse de la siguiente manera (9,10):

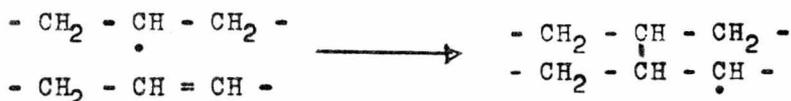
Mecanismo iónico:



Pero también puede dar lugar a formación de doble ligadura.



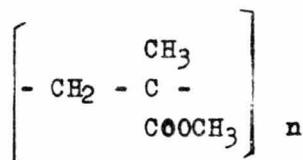
Mecanismo de radicales libres:



La degradación es un proceso en el cual el peso molecular del polímero disminuye proporcionalmente a la dosis debido a rupturas al azar en la cadena principal. Como consecuencia de esto las propiedades mecánicas se modifican desfavorablemente, aumenta la solubilidad y disminuye su punto de fusión. A elevadas dosis los polímeros sólidos se convierten en líquidos viscosos de bajo peso molecular.

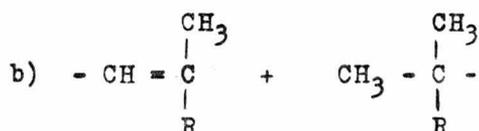
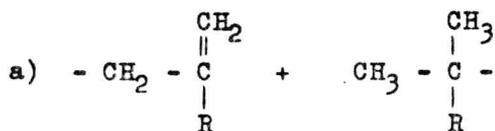
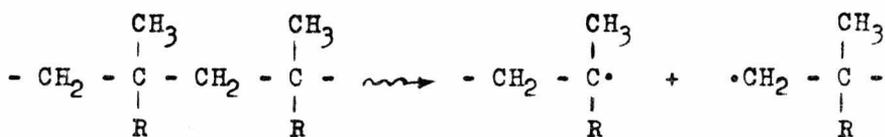
Ejemplos de este tipo de polímeros tenemos: Polimetil metacrilato, terflon, poliisobutileno, celulosas etc.

Irradiación de polimetil metacrilato.- Si consideramos su fórmula lineal, podemos observar que tiene en su -



unidad monomérica un carbono tetrasustituido, por lo cual pertenece al grupo de polímeros que sufren como transformación principal degradación. Además que experimentalmente se ha demostrado que así sucede.

Su mecanismo de degradación más probable puede postularse de la siguiente manera: (9)



Miller et al suponen que el radical libre se forma de la ruptura de una unión carbono - hidrógeno.



En la irradiación de polimetil metacrilato además del proceso de degradación hay producción de gases, se han encontrado: Hidrógeno, metano, monóxido y bióxido de carbono, y propano (irradiación en vacío). Estos gases pueden quedar atrapados en las cadenas del polímero reduciendo su resistencia al impacto.

INHIBIDORES DE LA POLIMERIZACION

Cuando se agrega a un monómero una sustancia capaz de reaccionar con los radicales libres para producir un producto no radical o un radical de tan baja reactividad que no pueda adicionar más unidades de monómero, el crecimiento normal de la cadena será suprimido.

La polimerización por radicales libres puede ser afectada por dos tipos de sustancias (11).

a) Inhibidores.- Que son sustancias capaces de reducir la razón de polimerización, llegando prácticamente a suprimirla.

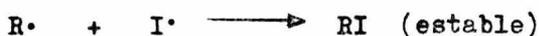
b) Retardadores.- Son sustancias que reducen la razón de polimerización, pero sin llegar a suprimirla.

Los inhibidores y retardadores no necesariamente tiene que ser radicales. Los fenoles (12), aminas y otros compuestos con hidrógenos activos modifican la polimerización.

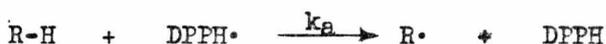
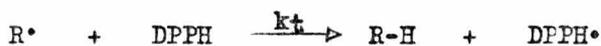
El mecanismo de su acción es complejo y no enteramente conocido. A menudo, la variedad de eventos es en sí misma sorprendente. Como el caso del cloranil que inhibe la polimerización térmica del vinil acetato, pero copolimeriza con estireno (13).

En general pueden postularse tres mecanismos(13).

a) Por radicales.- Cuando un radical libre es añadido a un proceso, inhibira la polimerización se es capaz de combinarse con la cadena de radicales en crecimiento, dando un producto estable.



b) Por transferencia de átomo.- La transferencia de átomo conduce a un proceso de inhibición, si el agente transferente forma un radical estable que no reinicie, como en el caso de la difenil-picril-hidrazina (DPPH) el cual produce un radical muy estable en el paso transferente.



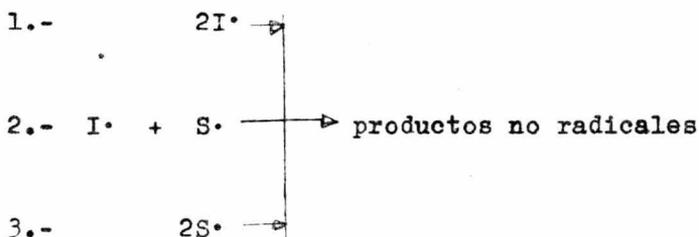
Hay inhibición porque k_a es muy pequeña con respecto a k_t .

c) Por adición.- Algunas sustancias se añaden a los radicales para formar especies radicales estabilizadas - que no propagan el crecimiento de la cadena como en el caso del oxígeno.



Cinética (13).- Una reacción generalizada del sistema inhibido por el inhibidor I, donde S \cdot es la cadena en crecimiento. Es:





Si la terminación es por la reacción 1, cada mo lécula de inhibidor detendra el crecimiento de una cadena. Si es por la reacción 2 cada molécula de inhibidor detendra dos ca denas. Generalmente se encuentra una competencia de eventos

La relación k_{10}/k_p se define como la constante de inhibición (C_{inh}).

$$C_{inh} = \frac{k_{10}}{k_p}$$

Mientras mayor sea el valor de la constante será mejor el proceso de inhibición.

Los extractivos de madera como inhibidores han sido estudiados anteriormente en Japón con especies de árboles de aquel país (2).

Por otra parte los investigadores Lawniczak y Ranczkowski (14) han mostrado que la presencia de extractivos de madera, especialmente los de alcohol-benceno aumentan la estabilidad de un proceso ante la radiación.

DOSIMETRIA

En el estudio de polimerización iniciada por radiación ionizante se requiere de un conocimiento apropiado de la cantidad de energía absorbida por el sistema.

Los métodos de medición de la dosis de energía ionizante se puede dividir en dos grupos principales (9,10):

A) Métodos absolutos.-

a) Cámara de ionización.- Proporciona directamente la energía de exposición en roetgens (Cantidad de radiación X ó gamma que produce, como consecuencia de la ionización, 1 e.s.u. de carga eléctrica de uno u otro signo en 1 cm³ de aire medido a 0°C y una atmosfera de presión).

b) Calorímetro.- El calor generado en una sustancia irradiada, da directamente una medida de la dosis absorbida de cualquier tipo de radiación en rads (Dosis absorbida de radiación la cual libera 100 ergs de energía por gramo de material irradiado).

B) Métodos relativos.-

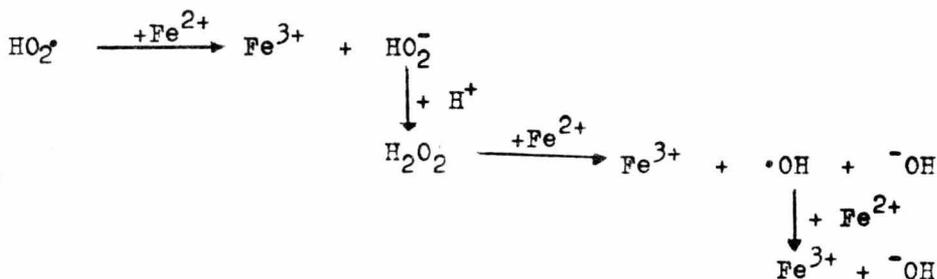
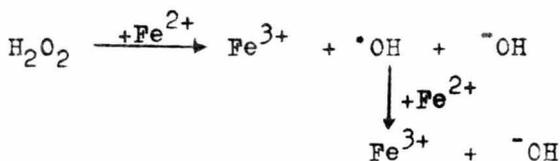
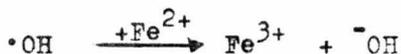
a) Dosímetros químicos.- Se basan en la medición cuantitativa de los cambios inducidos en el sistema químico por la radiación absorbida. Para conocer la relación entre dosis y cambios inducidos es necesarios conocer el valor G (Es el número de moléculas que sufren cambios por cada 100 eV de radiación absorbida). Los dosímetro químicos más usados son: Sulfato ferroso (Fricke), sulfato cérico, solución de benceno, etc.

b) Derivados de los dosímetros químicos tenemos los dosímetros de película y los colorimétricos.

La elección del dosímetro depende principalmente del tipo de radiación, del rango de dosis que se desee medir y de la exactitud requerida.

Se trabajó con el dosímetro de Fricke, el cual se basa en la oxidación de una solución de sulfato ferroso ácida (generalmente ácido sulfúrico 0.8N) en presencia de aire u oxígeno.

La oxidación del ión ferroso es ocasionada por la interacción de éste con los productos de radiólisis del agua, produciendo las siguientes reacciones (8):



El valor G del ión férrico para rayos gamma de Cobalto-60 es aproximadamente de 15.6 .

VISCOSIMETRIA

El primero en considerar la utilidad de la viscosimetría de soluciones diluidas de polímeros como un medio de su caracterización fue Staundinger (11).

La viscosidad es una propiedad hidrodinámica de las soluciones de macromoléculas que depende del peso molecular (15).

La viscosidad de soluciones diluidas de polímeros son convenientemente medidas en viscosímetros capilares de los tipos: Ostwald, Fenske o Ubbelohde (16). Además deben hacerse en un baño de temperatura controlada constante, en el margen de ± 0.02 °C. El tiempo de flujo debe exceder a 100 seg.

La viscosidad se calcula de la ecuación:

$$\eta = \alpha \rho (t - \beta/t)$$

Donde: η es la densidad del líquido o solución

t es el tiempo de flujo

α y β son constantes de calibración

La viscosidad relativa η_r es la relación entre la viscosidad de la solución y la viscosidad del disolvente. En la práctica se puede calcular de la siguiente manera (17)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

La viscosidad específica η_{sp} representa el aumento de la viscosidad debida al soluto, y se define por la ecuación:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta} = \eta_r - 1$$

A la relación η_{sp}/c se le conoce como viscosidad específica reducida (17) y es una medida de la capacidad específica del polímero para incrementar la viscosidad relativa. El valor límite de esta relación a dilución infinita se conoce como ecuación de Huagins que define la viscosidad intrínseca:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\eta_r - 1}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

También existe otra relación que define la viscosidad intrínseca y se le conoce como ecuación de Kraemer.

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

Para este tipo de operaciones generalmente la concentración se expresa en gramos de soluto por 100 ml de solución, por lo tanto, la viscosidad intrínseca estará dado en unidades recíprocas.

En la práctica la viscosidad intrínseca se encuentra graficando: En la ecuación de Huagins η_{sp}/c vs. c y

en la ecuación de Kraemer $\ln r/c$ vs. c . En ambos casos se extrapola a concentración cero (15)

Teóricamente las dos ecuaciones conducen al mismo resultado. En la práctica esto sucede para valores de $r > 2$ donde ambas ecuaciones al ser graficadas son más o menos lineales.

Cuando la viscosidad relativa es alta y la linealidad no se cumple, debido a que las interacciones hidrodinámicas son grandes, el único recurso es llevar a cabo las mediciones en soluciones más diluídas (15).

Relación entre viscosidad intrínseca y peso molecular promedio.-Si se gráfica el logaritmo de la viscosidad intrínseca de una serie homóloga de un polímero contra el logaritmo de sus pesos moleculares (determinados por métodos absolutos) se obtiene una relación lineal que puede ser expresada por una sencilla ecuación de la forma (15):

$$[\eta] = K M^a$$

Donde K y a son constantes determinadas, respectivamente, por el intercepto y la pendiente de la gráfica. Estas constantes dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura.

Se han intentado de diferentes formas establecer una relación entre la constante a y la forma de la molécula. Se ha visto que cuando más larga es una molécula más acusada es la influencia sobre la viscosidad de la solución, a -

medida que se consideran soluciones con valor creciente en el peso molecular.

El efecto de la forma de la molécula polimerizada se hace más evidente en experiencias de la viscosidad del mismo polímero en diferentes disolventes. En disolventes "buenos" es lógico que las cadenas del polímero estén bien solvadas y se abran, mientras que en disolventes "pobres" tenderán a permanecer más compactas. (17)

La mayor ventaja del empleo de la viscosimetría como método de caracterización de macromoléculas, es la rapidez y relativa facilidad de su determinación. La desventaja estriba en que por este método no pueden obtenerse valores absolutos de los pesos moleculares y su precisión es limitada.

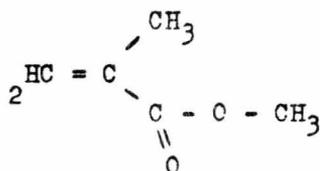
CAPITULO II

MATERIAL Y EQUIPO

Madera.- Se utilizaron maderas de pino y encino provenientes de la fábrica de papel "Loreto y Peña Pobre". -- Las partículas tenían un máximo de 15mm de largo, 2mm de ancho y 3mm de grosor.

Disolventes.- Para las extracciones se usaron : Eter etílico, alcohol etílico, benceno (todos del tipo R. A.) y monómero de metil-metacrilato destilado. Como disolvente -- del polímero se utilizó tolueno (R.A.).

Monómero.- El metil-metacrilato es un líquido incoloro de olor característico, su punto de ebullición es de 100 °C. Contiene como inhibidor topanol. Su fórmula química es:



En la solución de Fricke se utilizó:

0.001 M de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (R.A. Monterrey)

0.001 M de NaCl (R.A. Monterrey)

0.8 M de H_2SO_4 (Q.P. Monterrey)

Equipo de extracción.- Se utilizó un equipo Soxhlet "mediano" con matraz de destilación de 250 ml.

Equipo de destilación.- Matraz de tres bocas, - refrigerante, termómetro y manómetro. Con conexiones para vacío. Canasta, reostato, etc.

Se trabajo con un viscosímetro del tipo denominado "Ostwald", picnómetro de 10 ml, cronómetro con decimales y baño de temperatura controlada marca "Colora" de fabricación alemana.

Fuente de irradiación (18).- El Gammabeam 650 tipo IR31 es una fuente de rayos gamma de Co-60 manufacturado por Atomic Energy of Canada Limited. Está dentro de un cuarto especialmente construido para ese fin, que costa de paredes -- gruesas de concreto y doble puerta de plomo.

Basicamente consiste de un cilindro de acero -- que contiene en su interior aproximadamente 4 990 Kgs de plomo en cuyo interior está almacenado el material radiactivo. De la parte superior surgen 12 tubos que son ajustables radialmente (mínimo 11.43 cm y máximo 82.55 cm con respecto al centro). Cuando se va a irradiar, el material radiactivo asciende por los tubos (fuera del blindaje) por acción neumática controlada desde la consola de operación fuera del cuarto.

El material radiactivo esta formado por cápsulas de Co-60 de 1mm de diámetro y 1mm de largo. Son un total de 60 cápsulas (5 en cada tubo).

Debe manejarse con la mayor precaución posible para evitar algun accidente.

La actividad original de la fuente era 50 000 - curios, durante el tiempo en que se realizó el trabajo, cinco

meses, la actividad del Gammabeau decayó de 38 000 a 36 000
curios.

CAPITULO III

EXPERIMENTACION

Para propósitos de nuestro estudio, dividimos a los extractivos en tres grupos: Solubles en eter etílico (6), en alcohol etílico (3) y en alcohol-benceno 1:2V (19).

Extracciones.- Se tomaron muestras de 2 g de aserrín de cada una de las dos especies de madera. La extracción se llevó a cabo en un equipo soxhlet, con cada uno de los disolventes durante 14 hrs a una velocidad de sifoneo de 6 veces por hora. Cada disolvente fue evaporado a peso constante y la cantidad de extractivos pesada para determinar su porcentaje.

Irradiación.- Los diferentes extractivos se mezclaron con 10 ml de monómero de metil-metacrilato y se irradiaron a las siguientes dosis: 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 2.0 y 2.5 Mrads.

Muestras de aserrín también fueron extraídas con monómero por agitación durante una hora, y se irradiaron a las mismas dosis. Un "blanco" fue igualmente irradiado.

Destilación.- El metil-metacrilato empleado se destiló previamente para eliminar el inhibidor (topanol) a una temperatura de 20 °C y una presión de 15 mm de Hg. Estas condiciones son necesarias para evitar que el monómero polimerice.

Preirradiación.- En la segunda parte de la expe

rimentación se preirradió el aserrín de pino y encino, antes de la extracción, a dosis de 7.28×10^{-3} , 7.6×10^{-2} , 2.5×10^{-1} , 5×10^{-1} , 1, 1.5, 2 y 2.5 Mrads. Para ver si la radiación destruye los extractivos (2) o previene su extracción y reducir de esta manera su efecto protector e inhibidor en la subsecuente polimerización del metil-metacrilato. Posteriormente se hizo la extracción con alcohol-benceno en la forma ya descrita. En este caso el monómero con los extractivos preirradiados, se sometió a las siguientes dosis: Para pino 1.5-Mrads y para encino 0.9 Mrads.

En todos los casos la razón de dosis a que fueron expuestas las muestras fue de 65 rads/seg.

Determinación del peso molecular.- Una vez obtenido el polímero, se colocó en un vaso y se pesó, luego se agrega tolueno para disolverlo. Una vez disuelto, se pasó a un matraz aforado de 25 ml, la solución sobrante se evapora a sequedad y se pesa otra vez para obtener el peso del polímero disuelto en los 25 ml y así obtener la concentración de la solución.

Como el disolvente usado fue tolueno la viscosidad relativa fue tomada con respecto a este disolvente. Las densidades fueron tomadas por el método del picnómetro.

La temperatura de referencia fue de 30 °C, ya que las constantes utilizadas para el cálculo del peso molecular tiene esta temperatura de referencia.

Para polimetil-metacrilato en tolueno como di-

solvente a temperatura constante de 30°C el valor de las constantes a y K son de $.71$ y 7×10^{-5} respectivamente.

Operación del viscosímetro de Ostwald (16).-

1) Se llena el viscosímetro con la solución hasta la marca del bulbo inferior (aproximadamente 6 ml). No debe usarse mayor o menor cantidad.

2) Poner el viscosímetro en el soporte y colocarlo dentro del baño de temperatura constante.

3) Esperar entre 5 y 10 min. para que la solución adquiriera una temperatura constante (30°C).

4) Succionar con una propipeta, para que la solución ascienda por el capilar al bulbo superior sobrepasando la marca superior.

5) Dejar de succionar y tomar el tiempo que tarda la solución en pasar por las dos marcas.

A cada muestra se le determino la viscosidad en cinco concentraciones diferentes, en el rango de 0.5 a 10%. Se tomaron cinco lecturas del tiempo a cada solución.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En las figuras A y B podemos ver el tipo de gráficas obtenidas experimentalmente para conocer la viscosidad intrínseca y a partir de ellas obtener el peso molecular de las diferentes muestras.

Los resultados de los pesos moleculares del metil-metacrilato con diferentes extractivos pueden ser observados en la tabla I. Como se puede ver los extractivos de pino tienen un efecto inhibitor mayor que los de encino en la polimerización del metil-metacrilato.

La fracción de extractivos solubles en alcohol-benceno, fueron los que mostraron tener el mayor efecto de inhibición, especialmente en el caso del pino.

También se puede ver que en la polimerización de metil-metacrilato con extractivos solubles en alcohol, el peso molecular máximo obtenido para encino fue a una dosis de 0.9 Mrads y de 2.5 o más para pino, pero ambos son muy similares.

Con los extractivos solubles en eter el máximo peso molecular obtenido es alrededor de 700 000, a dosis de 1.5 Mrads para el encino y 2 Mrads para pino.

Cuando nosotros observamos la polimerización con extractivos solubles en metil-metacrilato un máximo a 2 Mrads para encino y 2.5 Mrads para pino, siendo menor el peso

molecular de éste último.

Con los extractivos solubles en alcohol-benceno encontramos una marcada diferencia. Con los extractivos de pino obtuvimos el peso molecular máximo menor a una dosis de 2 Mrads y fue de 80 000. Mientras que para encino se obtuvo un peso de 740 000 a una dosis de 1.5.

En las figuras 1 y 2 podemos observar las diferencias entre las dos especies y los diferentes disolventes utilizados para las extracciones. Encontramos que la razón de polimerización con respecto a la dosis es mayor para el encino en todos los casos.

En la tabla II podemos observar que el porcentaje de los extractivos de encino son aproximadamente la mitad que el porcentaje de los de pino.

En la tabla III para pino y la tabla IV para encino. Muestran los porcentajes de extractivos solubles en alcohol benceno y los respectivos pesos moleculares a diferentes dosis de preirradiación, el metil-metacrilato fue irradiado a 1.5 para pino y 0.9 Mrads para el encino a una razón de dosis de 65 rads/seg.

Observamos una gran diferencia cuando el aserrín fue irradiado. Esto se debe probablemente a una parcial degradación y/o formación de radicales en los extractivos de bidos a la preirradiación (29). También observamos un gran incremento en la polimerización a dosis de 0.007 Mrads para pino y en 0.076 Mrads para encino y posteriormente una dísminución bastante marcada en ambos casos. No podemos explicarlo,

pero los resultados son reproducibles.

En las figuras 3 y 4 podemos observar gráficas de los resultados antes mencionados para aserrín preirradiado. De los cuales podemos concluir que los efectos de inhibición o retardación de la polimerización pueden ser reducidos si preirradiamos la madera a impregnar a las dosis de radiación necesaria para cada especie. En este caso observamos -- que la dosis de preirradiación para el pino es de 1 Mrad y - para el encino es de 0.5 Mrads. (Tablas III y IV).

TABLA I

PESO MOLECULAR DEL PMMA POLIMERIZADO CON DIFERENTES
EXTRACTIVOS DE MADERA.

Dosis Mrad	Alcohol		Eter		MMA		Benceno-alcohol	
	Pino	encino	Pino	encino	Pino	encino	Pino	encino
0.6		162,500	1,100	44,600			0	0
0.9	0	408,500	2,600	60,000	5,100	89,800	2,500	27,000
1.2	200	346,200	10,500	116,000	27,800	112,200	8,600	175,100
1.5	34,200	223,500	60,900	762,000	44,000	444,400	36,000	742,000
2.0	113,000		750,000			519,300	80,300	
2.5	448,000		374,000		421,700	295,000	30,000	

TABLA II

PORCIENTO DE EXTRACTIVOS DE MADERA SOLUBLES

EN LOS DIFERENTES DISOLVENTES

Disolvente	Pino	Encino
alcohol	4.1	1.7
eter	2.3	1.1
alcohol-benceno	5.1	2.7

TABLA III

EXTRACTIVOS DE PINO SOLUBLES EN ALCOHOL-BENCENO

DOSIS DE POLIMBRIZACION 1.5 Mrads

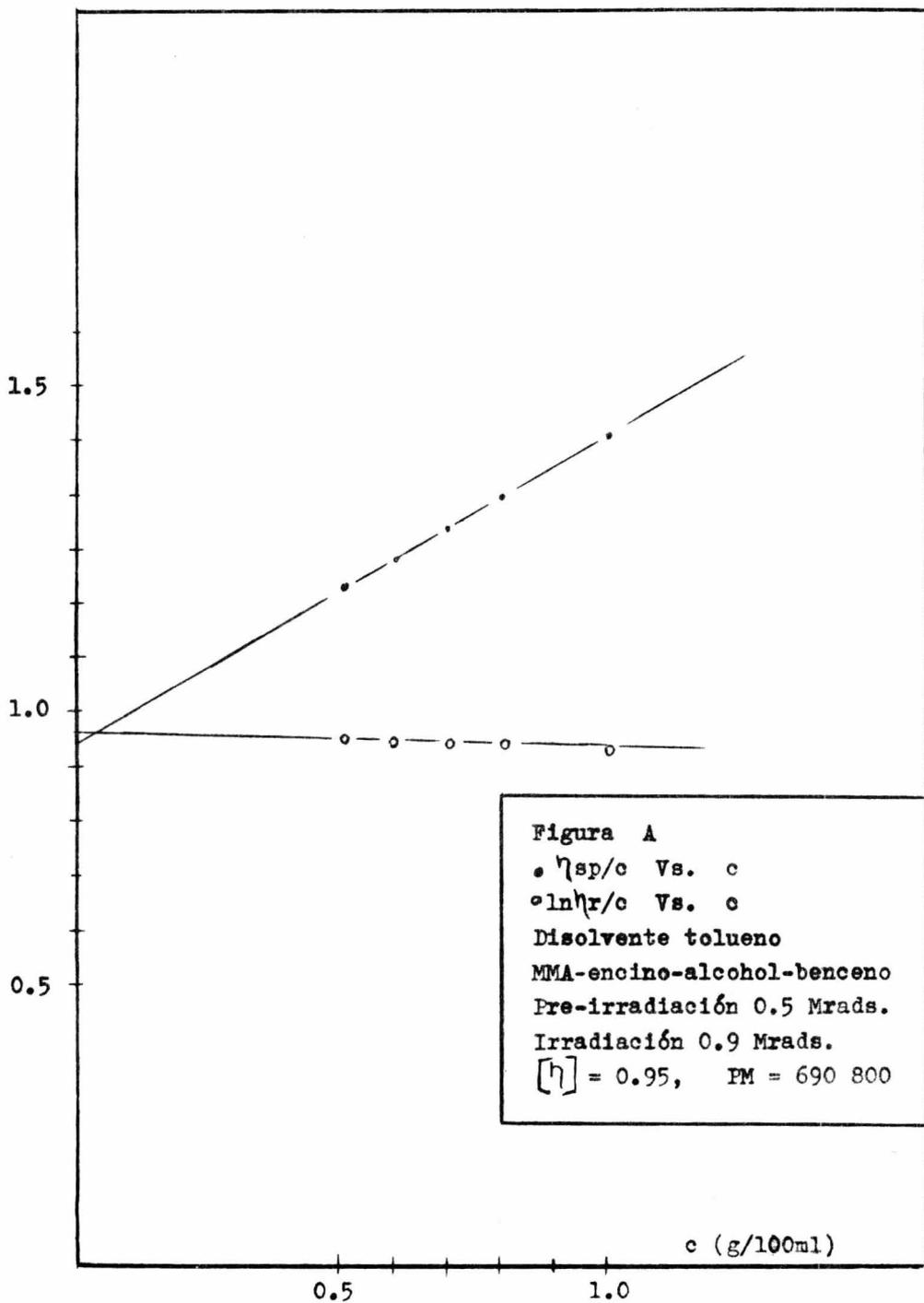
Pre-irradiación Dosis (Mrads)	Peso molecular	Porciiento de extractivos
0	35,900	5.14
0.007	216.600	5.22
0.076	10,315	3.57
0.25	51.450	4.46
0.5	253,000	5.54
1.0	436,000	4.71
1.5	417,400	6.71
2.0	252,800	5.80
2.5	---	5.76

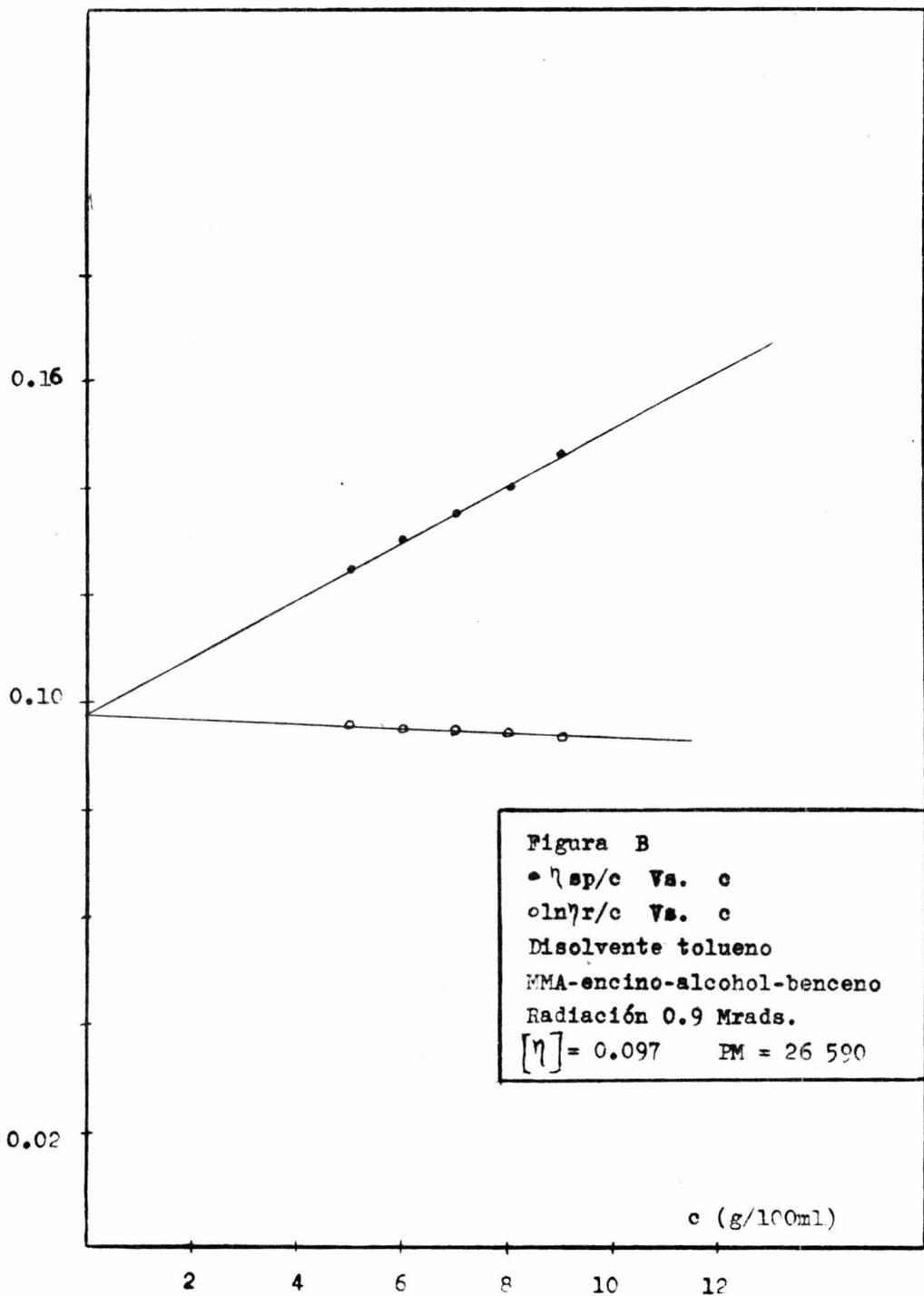
TABLA IV

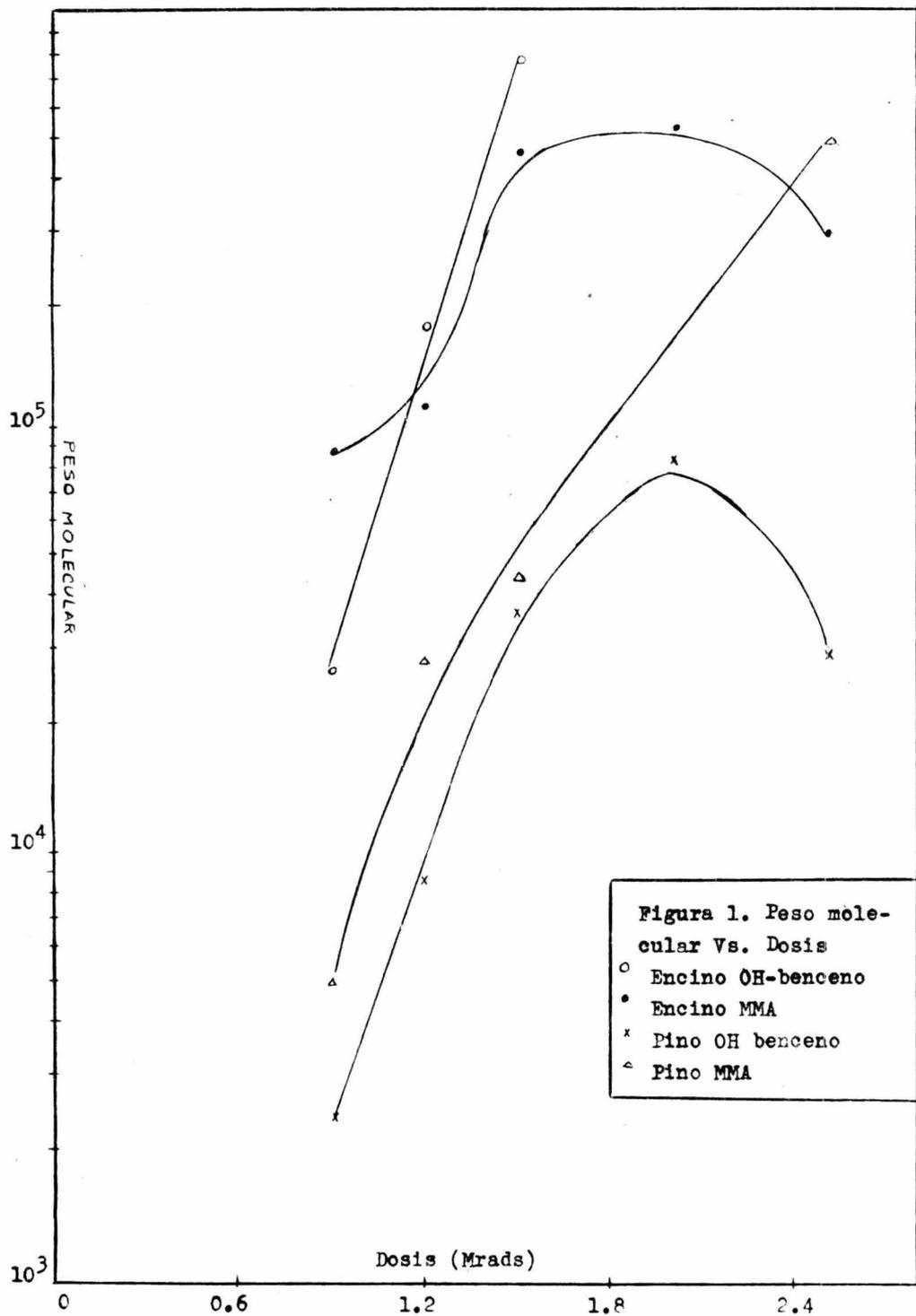
EXTRACTIVOS DE ENCINO SOLUBLES EN ALCOHOL-BENCENO

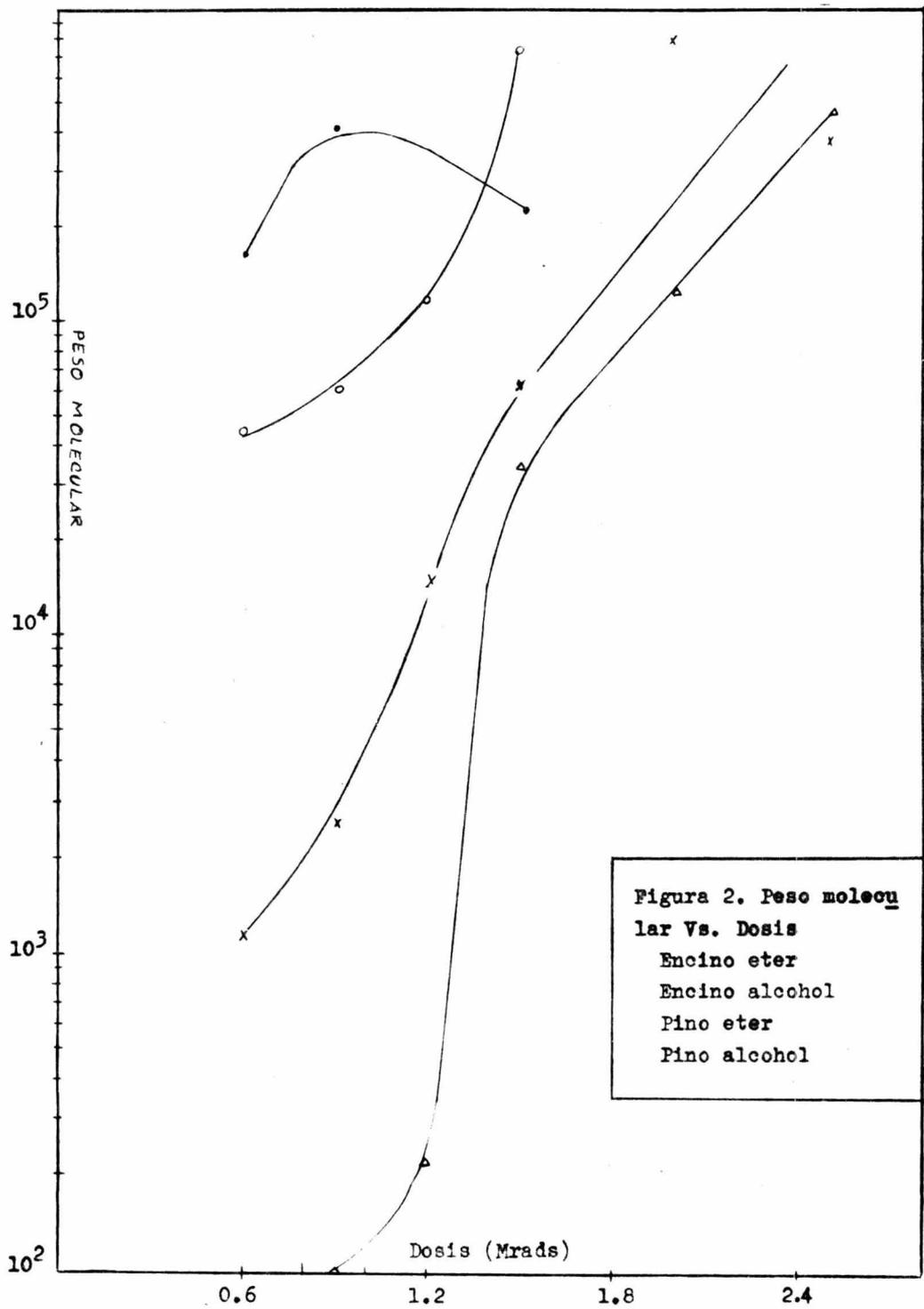
DOSIS DE POLIMERIZACION 0.9 Mrads

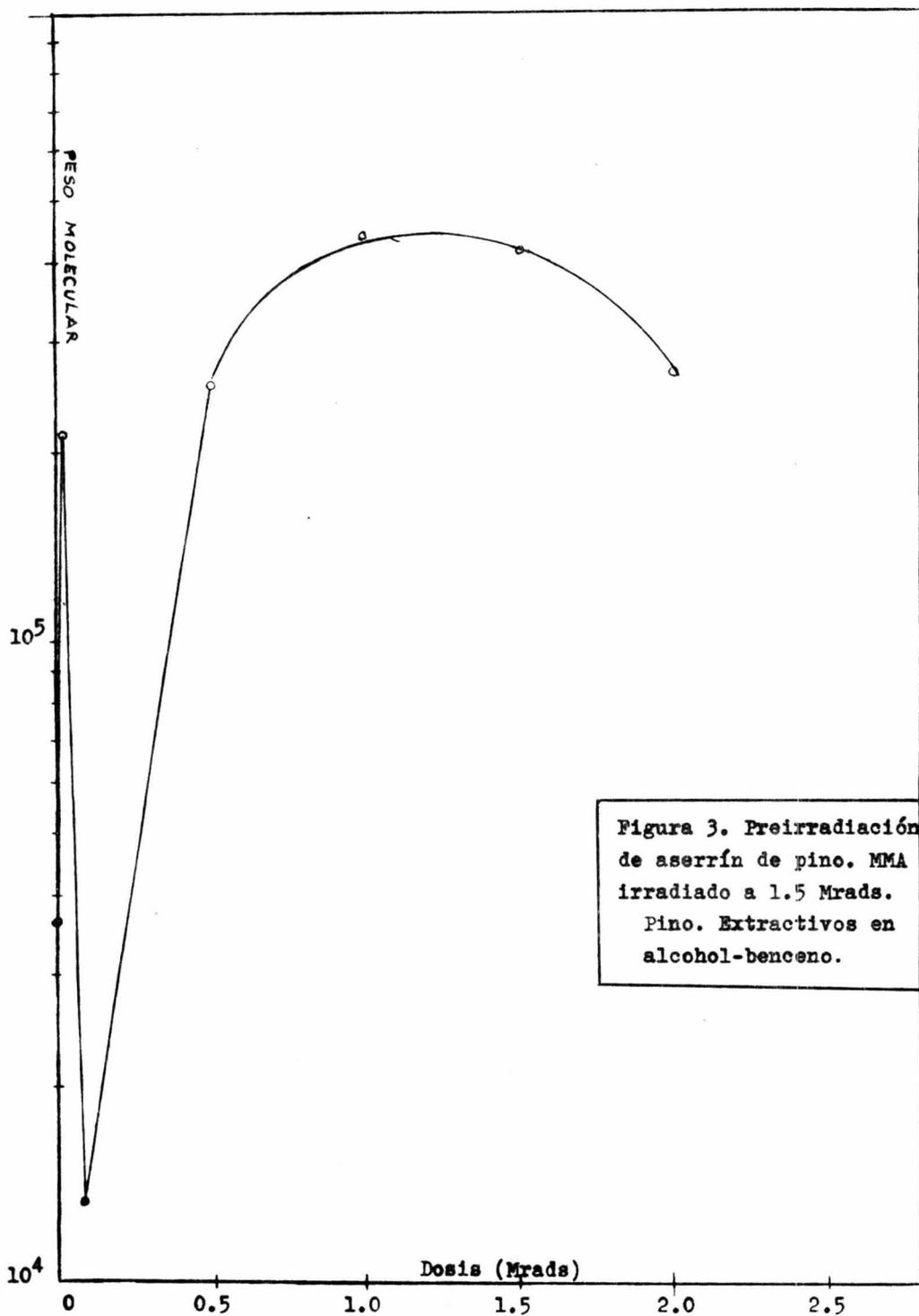
Pre-irradiación Dosis (Mrads)	Peso molecular	Porcentaje de extractivos
0	26,590	2.70
0.007	68,440	2.34
0.076	334,900	3.42
0.25	179,000	2.10
0.5	690,800	3.41
1.0	241,700	3.20
1.5	256,900	2.63
2.0	330,100	1.48
2.5	---	2.15

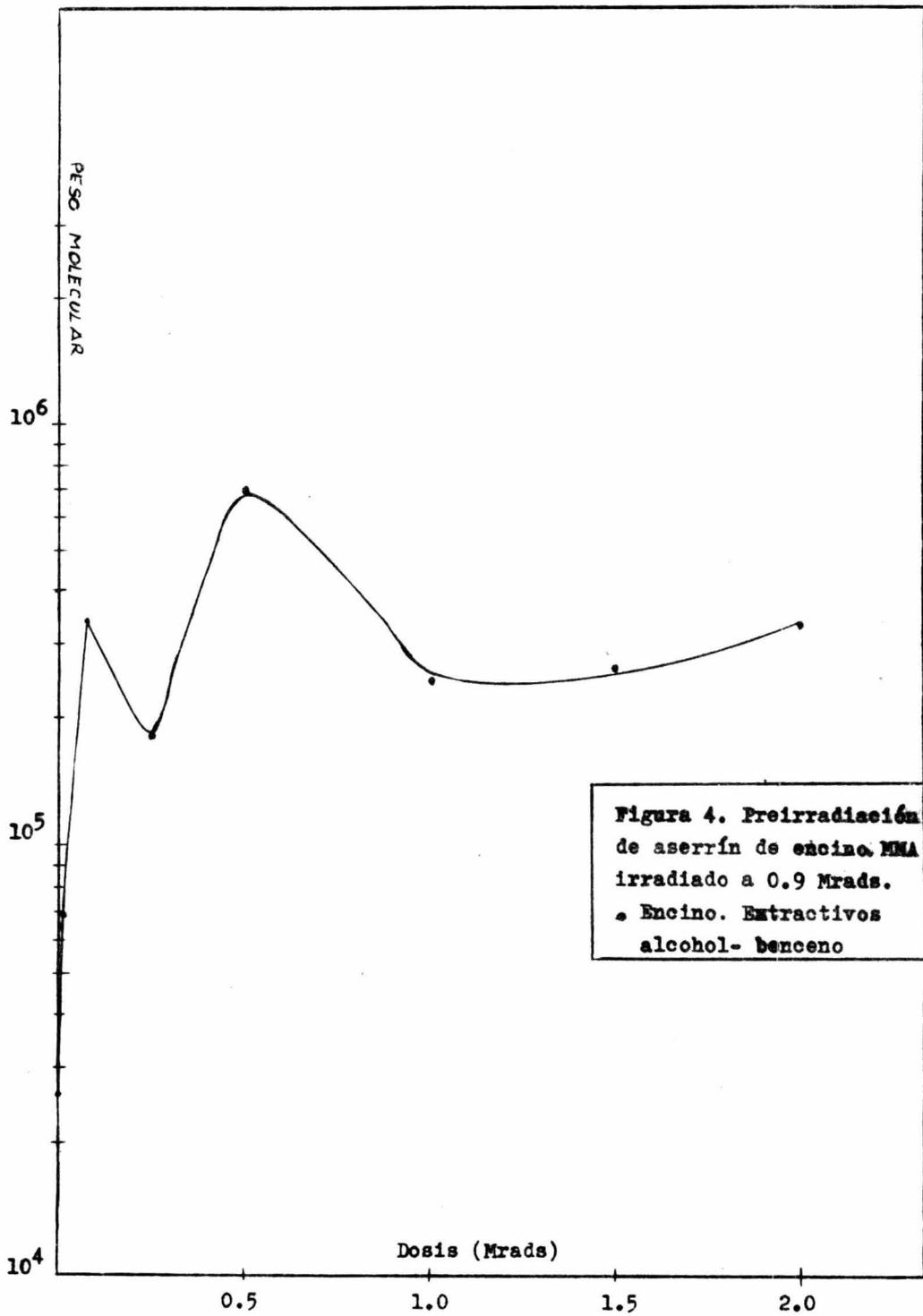












BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. A. Kent, et al
Manufacture of wood-plastic combinations by use of gamma radiation.
Engeneering Experiment Station
West Virginia University U.S.A.
- 2.- Yokota T. Inhibitory effect of wood extractives on the - free radical polimerization. Journal of Japan Wood Re--- search Society. 18, 11 (1972).
- 3.- B. L. Browning
Methods of wood chemistry
Vol. I y II
Interscience Publishers. Willey and Sons.
- 4.- A. J. Stamm
Wood and celulose sciynce
The Ronald Press. Co.
New York (1964)
- 5.- Rydholm, S., A.
Pulping proceses
Interscience
(1965)
- 6.- TAPPI Standards. 1959 TG m-59. Ether solubility of wood.
- 7.- TAPPI Standards. 1959 T1 m-59. Water solubility of wood.

- 8.- J. W. T. Spinks and R. J. Woods
An introduction to radiation chemistry
John Willey and Sons, Inc.
New York (1964)
- 9.- A. Chapiro
Radiation chemistry of polymeric
Systems high polymer
Vol. XV
John Willey and Sons, Inc.
New York (1964)
- 10.- A. Charlesby
Atomic radiation and polymer
Pergamon Press.
Great Britain (1960)
- 11.- P. J. Flory
Principles of polymer chemistry
Cornell University Press.
London (1953)
- 12.- R. G. Caldwell and J. L. Ihrig. The reactivity of phenol
toward peroxy radicals. Inhibition of the oxidation and
polimerization of MMA by phenols in the presence of air.
J. Am. Chem. Soc. 84, 2878-86 (1962)

- 13.- W. A. Pryor
Free radicals
Mc Graw-Hill
New York (1966)
- 14.- M. Iawniezak and I. Raczkoosky. The influence of extrac
tives on the radiation stability of wood. Wood Science_
and Technology Vol. 4 (1970).
- 15.- Characterization of macromoleculare structure
Publication 1573
National Academy of Science
Washington, D. C. (1968)
- 16.- ASTM D 445-1P71 Test for kinematic viscosity.
- 17.- G. M. Barrow
Química Física
Reverté, S. A.
Barcelona (1968)
- 18.- Instructivo de manejo del Gamma-beam 650.
- 19.- TAPPI Standards. 1959 T6 m-59. Alcohol-benzene solubili
ty of wood.
- 20.- Sofía Guillermina Burillo A.
Cambios inducidos por la radiación gamma en ciertas ma-
deras mexicanas. Tesis de Maestría.
C. E. N. UNAM (1970)