UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Síntesis de Polioximetileno Mediante el Uso de Rayos Gamma

212

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

Edgar Francisco Lozano Peña

México, D. F. 1975

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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
ADQ. 1975
FECHA
PROC. Mt. 202

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE MADRID
QUIMICA

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE.	JULIO TERAN ZAVALETA.
VOCAL.	HECTOR SOBOL ZASLAV.
SECRETARIO.	ABELARDO GARCIA LEON.
1er. SUPLENTE.	FERNANDO ITURBE HERMANN.
2do. SUPLENTE.	MARGARITA GONZALEZ TERAN.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

"CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES"

U.N.A.M.

SUSTENTANTE.

EDGAR GDO. LOZANO PEÑA.

ASESOR.

ING. ABELARDO GARCIA LEON.

A M I M A D R E

CON PROFUNDO Y SINCERO
AGRADECIMIENTO

A MI ESPOSA Y A MI HIJA

CON CARIÑO

A AQUELLOS

QUE CONTRIBUYERON A LA REALIZACION
DE ESTE TRABAJO

CONTENIDO.

	PAGS.
I.- INTRODUCCION.	1
II.- GENERALIDADES.	3
1.- INTERES EN LOS RAYOS GAMMA.	3
2.- EL POLIOXIMETILENO ENTRE LOS PLASTICOS DE INGENIERIA Y EL MERCADO NACIONAL.	8
3.- PROPIEDADES DE LOS POLIOXIMETILENOS.	12
4.- METODOS DE OBTENCION DE LOS POLIOXIMETILENOS.	16
III.- DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA EMPLEADA EN LA OBTENCION DEL POLIOXIMETILENO MEDIANTE EL USO DE RAYOS GAMMA.	24
1.- DESCRIPCION DEL METODO DE IRRADIACION CON RAYOS GAMMA. FUENTES DE RAYOS GAMMA EMPLEADAS.	24
2.- EQUIPO EMPLEADO EN LA EXPERIMENTACION.	27
3.- METODOS Y APARATOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACION DEL COMPUESTO.	29
4.- DESCRIPCION DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS.	39
5.- TECNICAS EMPLEADAS EN LA OBTENCION.	48

6.- EXPERIMENTOS. 50

7.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS. 115

IV.- CONCLUSIONES. 122

V.- RECONOCIMIENTOS. 128

VI.- ANEXOS. 129

VII.- APENDICES. 155

VIII.- BIBLIOGRAFIA. 159

I.- INTRODUCCION.

El propósito fundamental de éste trabajo, es la realización de un ensayo académico, que --- coadyuve a mantener el interés de la realización de - esfuerzos, para proveer al país de tecnologías pro--- pias por medio de la investigación científica.

En éste trabajo se utiliza un medio -- que en la actualidad esta recibiendo un gran impulso, en la síntesis de compuestos químicos y el mejoramiento de las propiedades de los materiales. Este medio - es la energía nuclear a través de una de sus manifestaciones, como es la energía de los rayos GAMMA; la - cual es aprovechada en éste caso, para la síntesis de un compuesto denominado POLIOXIMETILENO. Este compuesto ocupa un lugar muy importante en el grupo de los - plásticos de Ingeniería y en la actualidad su síntesis no se realiza en nuestro país.

Los objetivos perseguidos en este ensayo académico son primero, conocer la posibilidad de - obtener un Polioximetileno, mediante el uso de rayos GAMMA, con propiedades que permitan su uso dentro --

del grupo de los Plásticos de Ingeniería. En caso de ser posible su obtención, comparar sus características con las de los polioximetilenos comerciales. Segundo, evaluar la conveniencia del uso de los rayos GAMMA en la síntesis de polímeros. Tercero, recopilar la información técnica existente, sobre la síntesis del polioximetileno de elevado peso molecular, a fin de crear una fuente de información para investigaciones posteriores.

II.- GENERALIDADES.

1.- INTERES EN LOS RAYOS GAMMA.

Después de ser descubiertas las emisiones del núcleo, uno de los principales temas de investigación, ha sido el estudio del efecto de las mismas al incidir sobre diversos materiales. De esta manera, la manufactura, operación y finalidad en el uso de diversas fuentes de radiación, cada vez mas potentes y por tanto capaces de ofrecer mayores dosis en menores lapsos de -- tiempo, ha ocupado el talento de gran número de investigadores durante el presente siglo. El progreso de la ciencia nuclear ha hecho posible el uso de diversas -- formas de radiación de alta energía como los rayos GAMMA, electrones acelerados, particulas BETA, protones, deuterones, partículas ALFA y neutrones. De estas formas de radiación, las que han tenido una mayor aplicación industrial, debido a la disponibilidad de fuentes de radiación, protección a la radioactividad y costos de radiación, son los electrones acelerados y los ra-- yos GAMMA. Los rayos Gamma utilizados en el presente - estudio por lo general se obtienen de fuentes como el Cobalto 60, obtenido por irradiación neutrónica, ó del Cesio 137 extraído por medio de separaciones radio-quí

micas de los productos de fisión de combustibles utilizados en los reactores nucleares.

No obstante que los rayos GAMMA producen electrones de alta energía al atravesar la materia, --- existiendo en consecuencia efectos equivalentes cuando un material es procesado con rayos GAMMA o electrones - acelerados, las diferencias entre estos dos tipos de radiación son fundamentales y se pueden resumir así:

A) A una energía comparable los rayos GAMMA tienen un - poder de penetración 70 veces (aprox.), mayor que el de los electrones acelerados. Debido a esto, las radiaciones de tipo industrial con electrones acelerados se limitan a superficies muy delgadas y materiales de baja - densidad.

B) Con electrones acelerados por lo general la velocidad de dosis es mucho mas elevada que aquella que proporciona los rayos GAMMA, pero también es mucho mas localizada, lo que limita el volúmen de los blancos, siendo esto una desventaja en la industria.

C) En el funcionamiento de las máquinas aceleradoras de electrones intervienen varios parámetros, siendo muy difícil el mantenerlos constantes por largos períodos de tiempo y dado que las radiaciones de alta energía en -- gran escala se aplican a diversos materiales, generalmente como un proceso contínuo de producción o acabado, se tiene que las irradiaciones con rayos GAMMA proporcionan condiciones estables y por consiguiente un tratamiento mas uniforme, siendo suficiente tener el decaimiento radioactivo, al permanecer constante en todo --- tiempo, la energía de las radiaciones.

D) Desde el punto de vista operacional y de seguridad - las máquinas aceleradoras se encuentran en desventaja - debido a que presentan el peligro combinado de alto voltaje y fallas de funcionamiento que pueden ocasionar accidentes. En cambio en las celdas de irradiación GAMMA basta con asegurar un blindaje adecuado y cerraduras automáticas conectadas al sistema que pone a la fuente en posición de irradiación, para evitar que sucedan accidentes por dosis excesivas.

Las consideraciones expuestas ponen de - manifiesto el por qué ha sido mayor el interés en el -

uso de rayos GAMMA que en los electrones acelerados, para aplicaciones industriales o de investigación. Aunque en ciertas aplicaciones específicas continúa el uso de los electrones acelerados.

Sería muy difícil el establecer de una forma absoluta los factores económicos en favor o en contra de las aplicaciones de las fuentes radioactivas de alta energía, debido a que son una función del desarrollo industrial del país de que se trate, en forma general, y de la importancia que haya concedido a sus programas en ciencias nucleares, en particular.

Como ejemplo de paises en los que se han instalado plantas de irradiación, se tiene a Gran Bretaña, Canadá, Estados Unidos de América, Australia, Israel, Dinamarca, Francia, Japón, Unión Soviética, etc.. En éstas plantas predomina el uso del Cobalto 60 sobre el Cesio 137, debido a que emite mayor número de rayos GAMMA con mas energía y por lo mismo es capaz de disipar en los blancos cantidades superiores de energía para una actividad comparable. En la ciudad de México el Laboratorio Nuclear de la UNAM tiene instalada desde Diciembre de 1967 una fuente de radiación de Cobalto 60, con una actividad inicial de 3600 curies, ma

nufacturada por la Atomic Energy of Canada Ltd. y durante el año de 1972 adquirió una fuente mucho mayor, con una actividad inicial de 20 000 curies, también fabricada por esta compañía canadiense.

Existe una gran variedad de aplicaciones industriales de las irradiaciones con rayos GAMMA, dentro de las principales se encuentran radiografías de metales, esterilización de materiales, refinación de aceites, mejoramiento de fibras textiles, tratamiento de vidrio, industrialización de las maderas, preservación de frutas, etc.. Dentro del campo de los plásticos el uso de los rayos GAMMA ha tenido mucha aplicación, por ejemplo en la modificación de la estructura molecular por - medio de elevadas dosis de rayos GAMMA, mejoramiento de las propiedades de los plásticos, polimerización de monómeros, etc..

El llevar a cabo una revista completa de las aplicaciones industriales de las fuentes de irradiación GAMMA, sería muy difícil, pero los ejemplos mencionados ponen de manifiesto el gran potencial que tienen en un país en vía de desarrollo como México.

2.- EL POLIOXIMETILENO ENTRE LOS PLASTICOS DE INGENIERIA Y EL MERCADO NACIONAL.

Los compuestos denominados Plásticos de Ingeniería, son aquellos que poseen una gran estabilidad dimensional, son muy resistentes a la fricción y a los agentes químicos. Como ejemplos de este grupo se pueden mencionar al NYLON , los POLICARBONATOS, los POLISULFONES, las RESINAS ACETALES, etc..

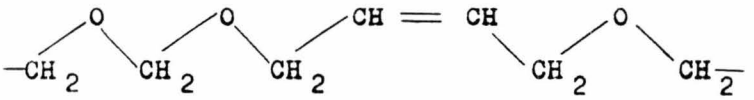
No sería posible el establecer cual de los anteriores compuestos es el mejor plástico de ingeniería, pues ésta definición dependería del uso al que se destinaran, esto es, cada uno de ellos es el mejor para su aplicación específica.

Las resinas acetales estan representadas por dos compuestos, el Delrin+ y el Celcón+, las cuales corresponden respectivamente, al homopolímero y al copolímero del formaldehído.

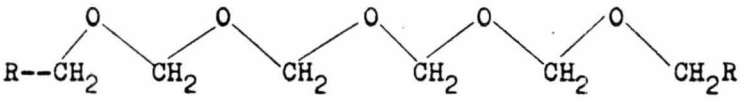
La comercialización de las resinas acetales fué iniciada en 1959 por la cía., E.I. du Pont de Nemours. Iniciando la producción a gran escala en el año de 1959, de su resina acetal denominada Delrin+, obtenida através de la polimerización del formaldehído. En 1960 la cía. Celanese lanzó al mercado su resina --

+MARCA REG.

llamada Celcón^{+}, la cual se obtiene a partir de la copolimerización del trioxano con el etileno.



CELCON^{+}



DELRIN^{+}

Estas resinas poseen estructuras estables, de excelente resistencia mecánica, rigidez, resistencia a la fricción y agentes químicos y una estructura cristalina, que hace que estos materiales posean propiedades - físicas, que llenan el vacio entre las características - de los plásticos y los metales. En el anexo I se dan las principales características de estos compuestos.

Las aplicaciones principales de estas resinas, se encuentran en la industria automotriz, en la - industria eléctrica y en la industria del petróleo. Artículos como engranes, elementos de plomería, resortes de interruptores eléctricos, mangueras, etc., pueden ser fabricadas a partir de estos compuestos.

Debido a la combinación única de sus propiedades como peso mas ligero, resistencia a la corro--- sión, etc., las resinas acetales pueden competir en mu--

chos casos con materiales como metales férricos, latón, aleaciones de zinc, aluminio y magnesio. En la tabla 2.1 se muestra una comparación de los pesos específicos de - una resina acetal con otros materiales.

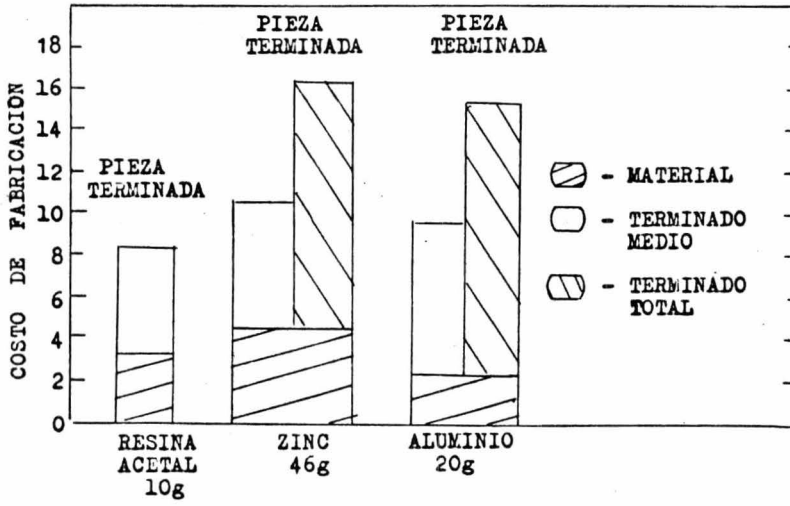
TABLA 2.1 (2)

MATERIAL	PESO ESPECIFICO	AHORRO DE PESO AL SUSTITUIR POR LA RESINA ACETAL
RESINA ACETAL	1.42	---
ALEACION DE MAGNESIO	1.81	22%
ALEACION DE ALUMINIO	2.56	45%
ALEACION DE ZINC	6.7	79%
HIERRO FUNDIDO	7.2	80%
ACERO	7.8	82%
ALEACION BRONCE		
LATON	8.5	83%

Las resinas acetales compiten con los metales por su bajo precio, sobre todo en la fabricación en serie, debido a la facilidad de su moldeo por inyección y que además no se requiere o requiere solo un terminado mínimo de la pieza al salir del molde. En la ta--

bla 2.2 se representa la comparación de costos de fabricación para piezas en diferentes materiales de construcción.

TABLA 2.2 (2)



Ejemplos típicos en donde las resinas acetales han penetrado en aplicaciones dominadas casi exclusiva

mente por los metales, son en las bombas de impulsores, reemplazando al latón y zinc; bandas transportadoras, - al acero; coronas dentadas de arrastre en maquinaria -- agrícola, al hierro fundido; poleas de frenos de mano, al acero estampado, y en los carretes de cañas de pes-- car, sustituyendo al aluminio moldeado.

La introducción de las resinas acetales al mercado nacional fué en 1964, la participación ac--- tual de este mercado es 50% para la cía. E.I. du Pont de Nemours, con su producto Delrin^{+} y 50% para el Celcón^{+}, de la cía Celanese. En México no se producen estas dos - resinas, el polímero se recibe como tal de E.U.A., y en el país sólo se le da el terminado requerido y se empaca.

El volúmen de producción de las resinas - acetales, no es comparable con el volúmen de compuestos como el poliestireno o el PVC, que se producen en cantidades mucho mayores por ser productos menos especiales. El volúmen de producción mundial de resinas acetales se estima en 900 millones de libras anuales y el ritmo de - crecimiento del mercado de estos productos es del 35%.

3.- PROPIEDADES DE LOS POLIOXIMETILENOS.

Los polioximetilenos o poliformaldehídos,

son compuestos derivados del formaldehído, de fórmula general $(CH_2O)n$, se pueden clasificar en dos grupos principales, lineales y cíclicos. Los polímeros lineales de -- acuerdo a su grado de polimerización se pueden dividir - en polioximetilenos de bajo peso molecular y polioximetilenos de elevado peso molecular. Los compuestos de bajo peso molecular son sólidos brillantes, con intenso olor a formaldehído, se depolimerizan fácilmente y sus propiedades dependen de su peso molecular y grupos terminales (1). Generalmente se obtienen a partir de soluciones de formaldehído mediante una serie de reacciones de adición o condensación. En el anexo II se dan las principales -- propiedades de éstos compuestos, los cuales se designan con el nombre de polioximetilenos inferiores.

Los polímeros lineales de elevado peso molecular se caracterizan por tener un alto contenido de - formaldehído (99.9 - 100%), funden a temperaturas elevadas (170 - 185°C) pero poseen una baja estabilidad térmica. En el anexo II se les llama a éstos polímeros polioximetilenos superiores y se describen sus principales características.

Dentro de los polioximetilenos lineales, existe un grupo de polímeros que se caracterizan por su

elevada estabilidad química ante la presencia de ácidos y bases. Además poseen una excelente estabilidad térmica y muy elevado grado de polimerización, el número promedio de su peso molecular es mayor de 40 000. Normalmente a éstos compuestos se les designa el nombre de "resinas acetales". El término "acetales", es genérico para los polímeros producidos de la polimerización por adición de los aldehídos, através de la unión del grupo carbonilo. Las propiedades típicas de las resinas acetales comerciales, correspondiente al homopolímero y al copolímero del formaldehído se dan en el anexo I.

El estudio del espectro de absorción infrarrojo de las resinas acetales, indican la existencia de grupos hidroxilo terminales, los cuales desaparecen cuando el polímero es esterificado. El estudio del polímero en forma de película muestra bandas a 9.2 y 10.7 micrones que son las típicas de la unión C-O-C, al igual que bandas a 3.4 micrones que son las correspondientes a la unión C-H. Un estudio de la estructura del polioximetileno hecha por Novack y Whalley (1), da el espectro infrarrojo total e indica que las mediciones espectrales muestran que la configuración de la cadena del polímero, es en forma de hélice. Se han hecho estudios del

grado de cristalinidad de estos compuestos, por medio de la difracción de los rayos - X; los valores obtenidos -- son del 60 al 100% (1). De un estudio realizado sobre la solubilidad de las resinas acetales (1), en el cual se - utilizaron aproximadamente 400 solventes, representando 27 clases diferentes de compuestos químicos, se concluyó que no existe solvente alguno capaz de disolver estos -- compuestos a la temperatura ambiente. Solventes fuerte-- mente ácidos o fuertemente básicos degradan el material. Se encontró que los fenoles y los clorofenoles, son los mejores solventes a elevadas temperaturas, para éstos ma teriales. En el anexo III se da una tabla con los princi pales solventes para el polioximetileno de elevado peso molecular.

4.- METODOS DE OBTENCION DE LOS POLIOXIMETILENOS.

4.1.- METODOS TRADICIONALES.

Los polioximetilenos pueden ser obtenidos a partir de dos tipos principales de polimerización, condensación y adición.

El primer tipo de polimerización se puede ejemplificar con la reacción del hidrato del formaldehído (metilenglicol) la cual se lleva a cabo en una solución acuosa del monómero.

$$n\ HOCH_2OH \longrightarrow HO-(CH_2-O)_n - H + (n-1)\ H_2O$$

Los polímeros obtenidos a partir de éste tipo de polimerización, son de bajo peso molecular y algunos de ellos son llamados polioximetilenglicoles, debido a la presencia de dos grupos hidróxilo en los extremos de la cadena. El p-formaldehído, ALFA-polioximetileno, BETA-polioximetileno y GAMMA-polioximetileno, son polímeros del formaldehído obtenidos por condensación (3). Sus principales características se describen en el anexo I.

El método de polimerización por adición requiere de condiciones anhidras, se puede llevar a cabo en fase gaseosa, en masa y en solución. Este método asemeja a la polimerización de los compuestos olefínicos en que procede por medio de las dobles ligaduras;

$$n\ CH_2=O \longrightarrow -(CH_2O)-n$$

Los compuestos obtenidos a partir de éste tipo de polimerización presentan las formas de película y fibras, características de polímeros con elevado peso molecular.

El Eu-polioximetileno es el representante principal de la polimerización por adición.

Aunque el grado de polimerización de éste compuesto es mayor de 5 000, su baja estabilidad térmica no ha permitido su uso práctico dentro de los plásticos de Ingeniería. La reacción de adición puede ser inducida por catalizadores ácidos y básicos como el Cloruro - Estánico, Trifluoruro de Boro, Trimelitamina, etc. (3).

4.2.- DESCUBRIMIENTOS RECIENTES.

4.2.1.- METODOS QUIMICO-CATALITICOS.

Los polioximetilenos obtenidos a partir de los métodos tradicionales, se caracterizan por tener una estabilidad térmica deficiente, por lo que no tienen gran aplicación comercial.

La investigación científica para obtener un polioximetileno estable térmicamente, fue canalizada en 1947 por Barkdall de Du Pont, quien al tratar de preparar formaldehído líquido, haciendo pasar formaldehído gaseoso através de trampas de enfriamiento, descubrió la manera de polimerizar el formaldehído, a un polímero de elevado peso molecular. El formaldehído líquido repentinamente se convirtió en un compuesto de elevada dureza, el cual mostró ser muy estable. Posteriormente se encontró que éste polímero de elevado peso molecular, poseía una excelente estabilidad térmica, y exhibía magníficas propiedades en las formas de barras, películas, fibras, etc..Este polímero poseía una elevada temperatura de calor de distorsión, excelente dureza, elevada resistencia a los solventes, buena retención de rigidez al humedecerse, etc.. La obtención de éste polímero se puede dividir en tres etapas principales:

1a.- Preparación y purificación del monómero. 2a.- Polimerización y 3a.- Estabilización del polímero. Para la preparación del monómero existen varias patentes utilizando paraformaldehído (5,6), α-Polioximetileno (7) y el hemiformal de un alcohol superior como el ciclohexanol (8). El monómero se obtiene de éstas sustancias, mediante su descomposición térmica a 130-150°C, bajo una corriente de nitrógeno seco y presión atmosférica ó reducida. Antes de ser sometidas a la descomposición térmica, éstas materias primas deben ser perfectamente deshidratadas, pues cualquier traza de humedad polimerizaría el formaldehído gaseoso.

Para la purificación del monómero también existen varias patentes, algunas de ellas utilizan el dialquiléter del polietilenglicol (9) para lavar el formaldehído gaseoso, ó enfriamiento de éste compuesto hasta temperaturas ligeramente superiores a su punto de ebullición. Uno de los principales métodos para la polimerización del formaldehído gaseoso, consiste en condensarlo en un medio inerte enfriado con un "baño" de hielo seco. Antes de la polimerización total, ésta solución se mantiene a baja temperatura durante un cierto tiempo, a fin depolimerizar la menor cantidad posible del monómerc; me

diante ésta prepolimerización las impurezas son elimina das por filtración del medio reaccionante, en forma de polímero. Para iniciar la polimerización del monómero - restante, se agrega un catalizador manteniendo la tempe ratura dentro de un cierto rango (3). Debido a la gran- facilidad con la que el formaldehído puede ser atacado ya sea por agentes electrofílicos ó nucleofílicos, exis te una gran cantidad de iniciadores activos. En el ane- xo IV se dan algunos ejemplos de catalizadores para la obtención de polioximetilenos de elevado peso molecular y térmicamente estables, obtenidos a partir del formal- dehído puro. Una vez que la polimerización se ha comple tado, la mezcla reaccionante es filtrada y el polímero es secado.

4.2.2.- METODOS A PRESION ELEVADA.

Osugi, Jiro y Hamanoue Kumao de la Uni-- versidad de Kyoto en Japón (32), reportan la obtención de un polioximetileno con características muy similares al homopolímero comercial del formaldehído, del Trioxa- no en estado sólido.

Según el estudio, el trioxano a una pre- sión de 15 000 Kg/cm^2 y temperaturas de 120°C a 80°C, - se transforma en un producto incoloro en forma fibrilar,

que es soluble en p-clorofenol a 120°C, con descomposición parcial. El estudio del espectro de absorción infrarrojo de este compuesto, es muy similar al del polioximetileno comercial. Estudios de difracción de rayos X muestran un grado de cristalinidad elevado.

4.2.3.- METODOS CATALIZADOS CON ENERGIA IONIZANTE.

A partir de 1958 el uso de la energía ionizante en la obtención del polioximetileno, ha tenido una gran aplicación, principalmente en paises como Bélgica, Rusia, Alemania y muy especialmente en Japón. Es en éste último, en donde se han obtenido los mejores resultados y la técnica de obtención se encuentra mas desarrollada.

Son dos las sustancias reportadas a partir de las cuales se ha obtenido el polioximetileno haciendo uso de energía ionizante, el formaldehído y el trioxano.

Okamura y colaboradores (15) encontraron que la polimerización del formaldehído líquido puede ser inducida muy fácilmente a bajas temperaturas mediante el uso de rayos GAMMA. Estos investigadores hicieron una serie de estudios y experimentos en los cuales sometieron a la acción de los rayos GAMMA al formal

dehído líquido puro y a una solución de formaldehído en cloruro de metileno, encontraron que la rapidez de polimerización y el peso molecular del polímero, son mayores en el formaldehído líquido que en su solución. Las características del compuesto obtenido fueron muy similares a las del polímero comercial Delrin^{+}.

Un grupo de investigadores del Japan ---- Atomic Energy Research Institute (16), prepararon polioximetileno térmicamente estable, sometiendo al trioxano $(CH_2O)_3$ en presencia de un acetal $(CH_2(OMe)_2)$, a la acción de los rayos GAMMA durante 4 hrs. (1×10^6R) a -78°C El compuesto obtenido reunía las características indispensables para usos comerciales.

Seizu Okamura y Yoichiro Hayashi (7) en el año de 1967, sometieron al trioxano a la acción de la energía ionizante proveniente de un acelerador Vander -- Graff. La irradiación se llevó a cabo a bajas temperaturas y después se elevó a 60°C (aprox), el polímero resultante mostró una elevada estabilidad térmica y cristalinidad.

En general los compuestos que se han obtenido mediante el uso de energía ionizante, se caracterizan por tener una estabilidad térmica y pureza supe---

rior a los polioximetilenos obtenidos por los métodos - químio-catalíticos, aunque el rendimiento de los últi-- mos es sensiblemente mayor.

III.- DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA EMPLEADA EN LA OBTENCION DEL POLIOXIMETILENO, MEDIANTE RAYOS GAMMA.

1.- DESCRIPCION DEL METODO DE IRRADIACION CON RAYOS GAMMA, FUENTES DE RAYOS GAMMA EMPLEADAS.

El método de irradiación, consiste básicamente en la exposición de una o varias muestras, bajo -- condiciones específicas de temperatura, presión, etc., a la acción de los rayos GAMMA, provenientes de un elemento radioactivo como el Cobalto 60, Cesio 137, etc.. Estos elementos para fines industriales, médicos o de investigación se encuentran contenidos en recipientes especiales generalmente denominados fuentes.

Para la realización de éste estudio se - emplearon dos fuentes de irradiación de Cobalto 60. La - primera de ellas, con actividad inicial de 3 600 curies, fabricada por la Atomic Energy of Canada Ltd. (GAMACELL-200), tiene un diseño que permite su uso local sin blindaje. Consta de un espacio anular alrededor del cual se encuentra el Cobalto 60, encapsulado en tubos de acero - inoxidable en forma de 24 cilindros rodeados de un blindaje de plomo. Un pistón en posición vertical accionado mecánicamente, lleva los blancos desde el exterior del -

blindaje al interior de la fuente en una pequeña cámara de 8.9 cm. de diámetro y 13.9 cm. de alto. Líquidos, gases y conexiones mecánicas o eléctricas, pueden ser controladas a través de un tubo de acceso, desde el extremo superior del pistón a la cámara de irradiación. En el anexo V-A, se representa un esquema de éste equipo.

La segunda fuente utilizada posee una actividad inicial de 20 000 curies, fabricada también por la Atomic Energy of Canada Ltd. (GAMMA BEAM 650). Esta fuente fue diseñada para operar en un cuarto blindado. El irradiador se opera neumáticamente y se pueden llevar a cabo irradiaciones a dosis muy elevadas en el centro de la unidad, o de menores dosis de irradiación colocando las muestras a una distancia determinada, alrededor de la fuente. Esta unidad consiste básicamente de un cilindro blindado con plomo, que constituye el cabezal de la fuente, y 12 tubos expositores arreglados en forma cilíndrica. Los tubos son ajustables radialmente, con lo que se logra variar su diámetro. El cabezal de la fuente es un cilindro que contiene aproximadamente 4 990 Kg. de plomo y sirve como el blindaje primario de la fuente entre las operaciones de irradiación. En el centro de éste blindaje, se encuentran 12 tubos de alma-

cenamiento que contienen la fuente de irradiación. El material utilizado como fuente es el Cobalto 60, en --- forma de cilindros de 1.0 mm. de diámetro por 1.0 mm. - de largo, los cuales estan doblemente encapsulados en - acero inoxidable tipo, 316 L. Cada tubo de"almacenamien to" contiene 5 cápsulas. Para mayor descripción ver ref. 31.

En el anexo VI se dan los diagramas de - ésta unidad.

En el anexo VII se dan las unidades de - radiación empleadas.

2.- EQUIPO EMPLEADO PARA LA EXPERIMENTACION.

El equipo empleado durante el desarrollo de los experimentos se puede dividir en dos grupos principales: CONTENEDORES PARA LA IRRADIACION Y EQUIPO PARA PRUEBAS ANALITICAS.

Los contenedores para la irradiación fueron diseñados y seleccionados en base a la fuente de -- irradiación a emplear. En la fuente "GAMMACELL 200" se emplearon recipientes de vidrio como vasos de precipitados, tubos de ensaye, recipientes de diseño especial, - etc., de dimensiones muy reducidas debido a que el espacio para la colocación de muestras es muy pequeño (8.9 cm. diám. X 13.9 cm. de altura). Los experimentos realizados con estos equipos solo permitieron la variación - de parámetros como presión y tipo de atmósfera. Al em-- plear el GAMMA-BEAM, fue posible efectuar experimentos a diferentes temperaturas, presiones, tipo de atmósfera cantidad de muestra, etc.. Los contenedores en éstos casos fueron también recipientes comerciales térmicos --- construidos de hoja-de-lata y vidrio o poliestireno expandido. A fin de determinar la atenuación de la ener-- gía de los rayos GAMMA, causada por las paredes de los contenedores empleados, se realizaron dosimetrías en ca

da uno de ellos, los resultados fueron:

MATERIAL DE LA PARED DEL CONTENEDOR	ATENUACION DE LA ENERGIA IONIZANTE
VIDRIO	DESPRECIABLE A CUALQUIER DOSIS
HOJA DE LATA	MENOR 0.1% A DOSIS COMPRENDIDAS ENTRE 0.1 - 5.0 MRAD
POLIESTIRENO EXPANDIDO	DESPRESIABLE A CUALQUIER DOSIS

En los anexos VIII-A, B y C respectivamente se dan diagramas de las formas, dimensiones y material de construcción de los contenedores empleados, asi como una gráfica donde se ejemplifica la atenuación de los rayos GAMMA a través de diferentes materiales.

El equipo empleado para las pruebas analíticas fue equipo de laboratorio de características y di-

mensiones comunes. En la descripción de la caracterización del compuesto, se detallan aquellos equipos de características y diseños especiales.

3.- METODOS Y APARATOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACION DEL COMPUESTO.

3.1.- VISCOSIMETRIA.

Uno de los métodos tradicionales para la caracterización de los polímeros, es la medición de la viscosidad. En éste estudio se realizaron mediciones de la viscosidad de soluciones diluídas de polímero (viscosidad intrínseca) y de polímero fundido (viscosidad a la fusión), las cuales se describen brevemente a continuación:

a) Viscosidad Intrínseca.- Las grandes moléculas de polímeros poseen la capacidad de incrementar notablemente, la viscosidad de aquellos líquidos en que se disuelven, aún cuando la concentración del polímero sea muy pequeña.

En una serie determinada de polímeros lineales homólogos, entre mayor sea el peso molecular, mayor será el aumento producido en la viscosidad, para una concentración en peso de polímero dada. Esto es, la

capacidad de un polímero para incrementar la viscosidad es denominada "viscosidad intrínseca", la cual es proporcional al incremento del peso molecular; por ésto, la viscosidad intrínseca es una medida indirecta del peso molecular de un polímero. Es importante aclarar que mediante la medición de viscosidad intrínseca, no se puede obtener un valor absoluto del peso molecular de un polímero; ya que la relación de viscosidad intrínseca-peso molecular debe ser obtenida empíricamente para cada caso particular, por medio de la comparación del peso molecular determinado por otros métodos (Osmometría, dispersión luminosa, etc.) (26).

En general, las viscosidades de soluciones diluídas pueden ser medidas en viscosímetros capilares como el de Ostwald, Fenske y Ubbelohde. A fin de obtener datos precisos, las mediciones se deben llevar a cabo en baños de temperatura regulada ($\pm$ 0.02°C) y el tiempo medido t deberá exceder de 100 seg. La viscosidad η se calcula de una ecuación del tipo $\eta = \alpha\rho(t - \beta/\alpha t)$ donde ρ es la densidad del solvente (o solución) y α, β son constantes de calibración. Para conocer la contribución de la molécula de polímero a la viscosidad de una solución (27), es necesario establecer las siguien-

tes relaciones:

$$\eta_r = \text{VISCOSIDAD RELATIVA} = \frac{\eta}{\eta_o} \qquad \text{----(1)}$$

$$\eta_{sp} = \text{VISCOSIDAD ESPECIFICA} = \frac{\eta-\eta_o}{\eta} = \eta-1 \qquad \text{----(2)}$$

η_{sp} = INCREMENTO EN LA VISCOSIDAD DEBIDO AL POLIMERO (SOLUTO)

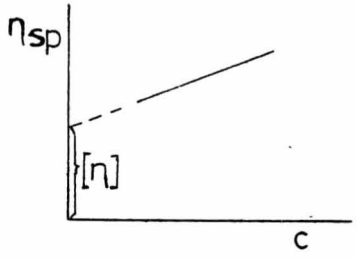
NOTA: η = VISCOSIDAD DE LA SOLUCION
η_o = VISCOSIDAD DEL SOLVENTE

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \text{VISCOSIDAD REDUCIDA} = \frac{\eta_r^{-1}}{c} \qquad \text{----(3)}$$

c = CONCENTRACION = gr/100 ml.

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ = MEDIDA DE LA CAPACIDAD ESPECIFICA DE UN POLIMERO PARA INCREMENTAR LA VISCOSIDAD RELATIVA.

El valor límite de la viscosidad reducida a disolución infinita, es denominado viscosidad intrínseca: $[\eta]$ = VISCOSIDAD INTRINSECA = $\lim_{c-0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ .El valor de - la viscosidad intrínseca se obtiene mediante la extrapolación de valores de $(\eta_r - 1)/c$ para c = 0, como se ilustra en la siguiente figura 3.1.



El instrumento utilizado para la medición de viscosidad, fue un viscosímetro Ubbelohde No. 1, serie No. 2232, standard test ASTM D 2515, 1P 71-65 La constante de calibración de éste instrumento fue c = 0. 10350.

b).- Viscosidad a la Fusión.- Una de las características mas importantes de un polímero, para fines comerciales, es el comportamiento de su flujo, de la aplicación que se desee dar a un polímero, depende su procesamiento y propiedades físicas, las cuales estan íntimamente relacionadas con la viscosidad del polímero fundido. Para medir ésta propiedad, la industria generalmente utiliza instrumentos como el de PLATOS PARALELOS, PLASTOMETRO, ETC.. Ademas de estos aparatos, existe uno llamado "MELT-INDEXER", el cual mide las propiedades de flujo de las resinas en términos de un índice de fusión arbitrario. El Melt-Indexer usado en éste estudio es un reómetro de capilar del tipo de extrusión, diseñado para operar bajo temperaturas y presiones muy controladas. Este aparato, mostrado en la figura 3.2, usa un peso muerto, el cual proporciona la fuerza necesaria para hacer fluir el material a través del capilar. Este --

aparato funciona con diferentes pesos y capilares y se utiliza principalmente para la caracterización de flui dos no-newtonianos de viscosidad baja. Ver fig. 3.2.

El índice de fusión (MELT-INDEX), es -- una medida arbitaria comparativa, que se define como - el peso en gramos, extruido en 10 minutos a través de un orificio determinado, con una temperatura perfectamente controlada (125-190°C), haciendo uso de un pis-- tón con un peso "muerto" determinado.

El Melt-Indexer es muy útil debido a la facilidad y precisión con que se pueden medir las pro piedades de flujo de una gran variedad de resinas. -- Por ejemplo, con éste instrumento se pueden hacer mediciones de viscosidad en un rango de 100 poises a -- 125°C hasta 10 000 000 poises a 190°C.

Las condiciones standard de operación de éste aparato según el rango de su índice de fusión (MELT-INDEX), son las siguientes:

CONDICIONES DE OPERACION

INDICE DE FUSION RANGO	TEMPERATURA	PESO DEL PISTON
0.1 - 10	190°C	2 160 gr
10 - 80	190°C	325 gr
80	125°C	325 gr

EQUIPO PARA MEDIR EL INDICE DE FUSION

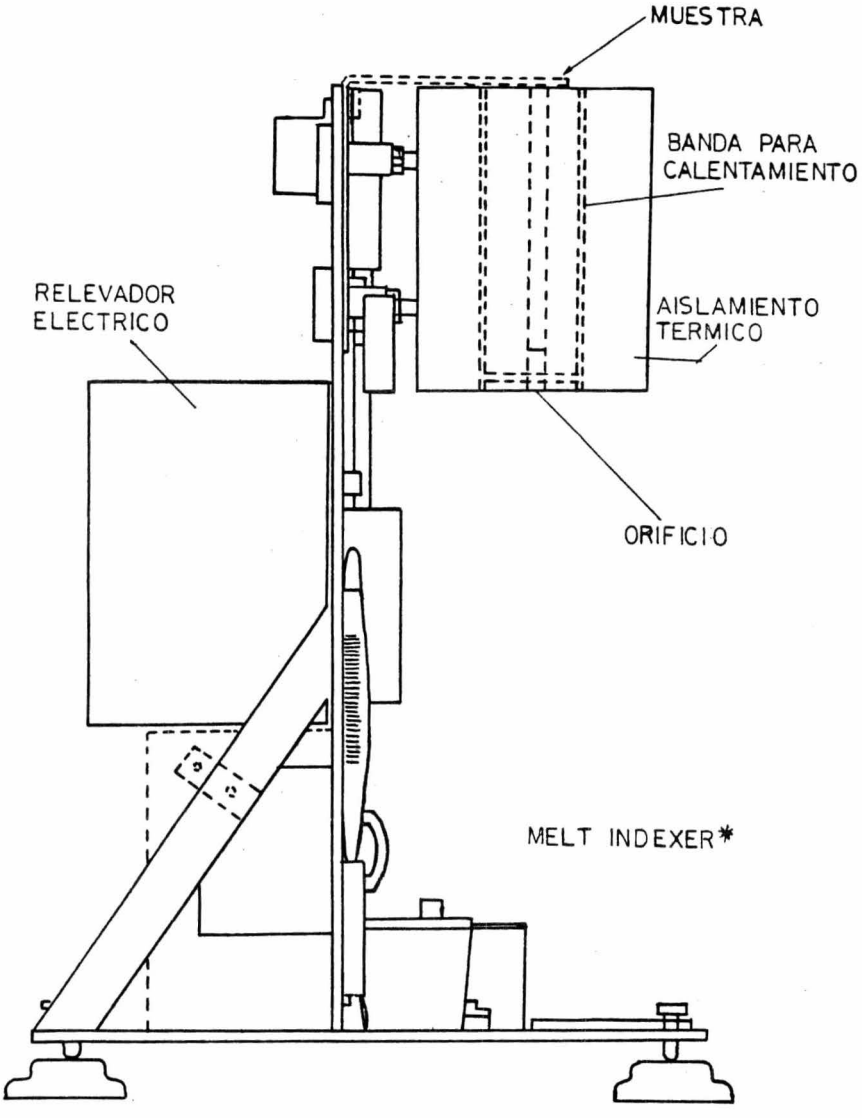


Fig. 3.2

Existen técnicas (29), en las que se describen las cantidades de polímero, temperaturas y pesos muertos a utilizar para obtener resultados mas precisos según sea el caso particular.

La prueba consiste básicamente, en determinar la cantidad de material extruído a través del capilar en un tiempo determinado, bajo una fuerza conocida. Con lo anterior y conociendo las dimensiones del capilar y la densidad del material, se puede conocer el esfuerzo y la relación de deslizamiento y de ésta manera conocer la viscosidad del producto fundido (28). Las ecuaciones que ilustran lo anterior, son las siguientes:

$$\tau_w = \eta \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|_w$$

RELACION QUE EXISTE ENTRE EL ESFUERZO DE DESLIZAMIENTO Y LA VISCOSIDAD DEL POLIMERO.

$$\tau_w = R\Delta P / 2L$$

ESFUERZO DE DESLIZAMIENTO EN LA PARED DE UN TUBO CAPILAR

$$\left| \frac{d\gamma}{dt} \right|_w = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

RELACION DE DESLIZAMIENTO EN LA PARED DE UN TUBO CAPILAR.

DONDE: τ_w = ESFUERZO DE DESLIZAMIENTO EN LA PARED DE UN TUBO CAPILAR.

η = VISCOSIDAD, DEFINIDA COMO EL RADIO ENTRE EL ESFUERZO DE DESLIZAMIENTO

O CORTANTE Y LA RELACION DE DESLIZAMIENTO O GRADIENTE DE VELOCIDAD.

R = RADIO DEL TUBO CAPILAR

L = LONGITUD DEL CAPILAR

$\triangle P$ = CAIDA DE PRESION A TRAVES DEL CAPILAR

Q = FLUJO VOLUMETRICO in^3/seg

$d\gamma/dt$ = RELACION DE DESLIZAMIENTO O GRADIENTE DE VELOCIDAD.

3.2.- DIFRACCION DE RAYOS X.

La difracción de los rayos X, es una poderosa herramienta para el análisis y prueba de los materiales poliméricos. Permite investigar ordenadamente el arreglo de átomos o moléculas mediante la interacción de radiaciones electromagnéticas, para dar efectos de interferencia con estructuras comparables en tamaño, a la longitud de ondas de la radiación. Las longitudes de onda de los rayos X son comparables con las distancias interatómicas en los cristales.

Los rayos X son generalmente producidos mediante el bombardeo de un metal con electrones de alto voltaje. Esto se realiza en el interior de un tubo al vacío, pasando los rayos X a través de una ventana de Berilio ó mica en forma de un haz muy bien definido. La se--

lección del metal y del voltaje aplicado, determina la longitud o longitudes de onda de los rayos X producidos.

La difracción de los rayos X tiene su mayor aplicación dentro del campo de los polímeros, en el análisis de las conformaciones de las cadenas, desorden de las estructuras cristalinas, orientación, etc. (30).

La aplicación en el análisis del polioximetileno, dada a éste fenómeno, fué en la determinación del grado de cristalinidad. Existen principalmente tres métodos para determinar el grado de cristalinidad de un polímero, los cuales estan basados en el volumen específico, difracción de rayos X y la espectroscopía de infrarojo (30).

Los rayos X son difractados sólo por ciertas orientaciones específicas de la muestra. Si la muestra es un cristal, éste debe de ser colocado en todas las orientaciones posibles durante el experimento, generalmente por rotación u oscilación de la muestra, con respecto a uno de sus ejes a fin de alcanzar las orientaciones deseadas con respecto al haz de rayos X. Existe otro caso que corresponde a las mediciones efectuadas en éste estudio, en el que la muestra, está constituída por polvo de cristales de polímero muy pequeños.

Si el polvo está orientado al azar, todas las orientaciones quedaran incluídas en la muestra. El método del polvo es mas conveniente para el tipo de polímero que es el polioximetileno (forma fibrilar), aunque se obtiene menos información que en el método del cristal, pues éste último permite investigar cada una de las presentaciones con respecto al eje del cristal.

El método consiste principalmente en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda e intensidad específica, sobre la muestra en forma de polvo que se encuentra contenida en un recipiente de diseño especial que permite efectuar un barrido de rayos X a diferentes ángulos de inclinación. Los rayos X difractados, para los experimentos realizados, fueron detectados por medio de un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimentaba a un registrador en donde quedaba dibujada la curva de resolución. La estimación del grado de cristalinidad generalmente se basa en la comparación de las áreas bajo los picos, aunque existen otras medidas, como la altura del pico (30).

El método de difracción de rayos X, permite el cálculo de las cantidades relativas del mate-

rial amorfo y cristalino de una muestra, si es posible encontrar la contribución de los dos tipos de estructura a la curva de resolución. En la fig. 3.3 se da un -- ejemplo en el que fué posible conocer las contribuciones amorfa y cristalina.

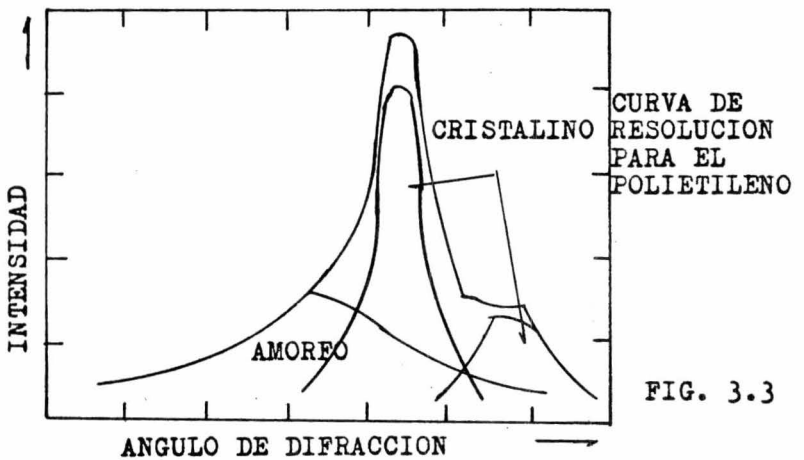


FIG. 3.3

4.- DESCRIPCION DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS.

Para el desarrollo de éste estudio, se - utilizaron tres materias primas derivadas del formal--- dehído (formalina), el representante mas común de los - polioximetilenos lineales, el p-formaldehído y un polio ximetileno cíclico, el trioxano. A continuación se dan las principales propiedades de cada una de éstas sustancias.

FORMALINA.- Las soluciones acuosas de - formaldehído, pueden ser preparadas a partir de la disolución de formaldehído gaseoso anhidro en agua, o a partir del calentamiento de polímeros del formaldehído con agua. A temperaturas ordinarias las soluciones con un contenido de formaldehído mayor de 30% son opacas y contienen polioximetilenos precipitados. Existen sistemas formaldehído-agua al 95% de concentración, pero para mantener la solución cristalina y libre de polioximetilenos precipitados, es necesario aumentar la temperatura de la misma hasta 120°C (aprox.). Ver la tabla 3.1.

T A B L A 3.1

TEMPERATURAS DE SEPARACION DE POLIMEROS, PARA SOLUCIONES ACUOSAS CONCENTRADAS DE FORMALDEHIDO.

CONCENTRACION (H_2O 1%)	TEMPERATURA DE SEPARACION DE POLIMEROS (°C)
58	62-4
66	72-4
72	84-6
84	107 (APROX.)
90	116 (APROX.)

En las soluciones acuosas, el formaldehído se encuentra presente principalmente en forma de monohidrato "metilen-glicol" ($CH_2(OH)_2$) y en una serie de hidratos poliméricos de bajo peso molecular o polioximetilen-glicoles, cuya fórmula general es $HO\ (CH_2O)n\ H$. Las bajas concentraciones de formaldehído favorecen la existencia de los metilen-glicoles; las altas concentraciones favorecen la existencia de los polioximetilen-glicoles. En consecuencia, la concentración de éstos polímeros, así como su grado de polimerización aumentan progresivamente con el aumento en la concentración total del formaldehído disuelto. La solubilidad de los polioximetilen-glicoles decrece al aumentar el peso molecular y precipitan las soluciones cuando su concentración excede el valor de su solubilidad en el medio de la solución, a la temperatura y concentración prevalente. La solubilidad aumenta con la temperatura, la cual favorece el incremento en el contenido de metilen-glicol, y el ligero descenso en la concentración del polioximetilen-glicol.

La composición de las soluciones del formaldehído puede ser interpretada mediante la siguiente secuencia de reacciones reversibles:

$$CH_2O + H_2O \rightleftharpoons HO\ CH_2OH \qquad (1)$$

$$2HOCH_2OH \rightleftharpoons HO\ (CH_2O)_2\ OH + H_2O \qquad (2)$$

$$HOCH_2OH + HO\ (CH_2O)_2\ H \rightleftharpoons HO\ (CH_2O)_3\ H + H_2O \qquad (3)$$

$$HOCH_2OH + HO\ (CH_2O)_3\ H \rightleftharpoons HO\ (CH_2O)_4\ H + H_2O \qquad (4)$$

etc.

En general las soluciones comerciales del formaldehído son de elevada pureza y capaces de cumplir con las normas U.S.P. La concentración mas común de éstas soluciones, es la de 37% de formaldehído, con trazas de - metanol a fin de evitar la polimerización. Esta es una so lución clara, incolora y con el olor irritante caracterís tico del formaldehído. La concentración de metanol depende de las variaciones de la temperatura a las que el mate rial será expuesto. Como norma, las soluciones que son -- transportadas en carros-tanque contienen el 6.5 al 7.5% - de metanol, mientras que el material que es vendido en -- tambores o garrafones de vidrio, contienen del 3 al 15%.

Las propiedades físicas mas importantes de los grados típicos de las soluciones acuosas comerciales del formaldehído, asi como las principales caracterísiti-- cas de la solución empleada en éste estudio, se dan en el anexo IX.

PARA-FORMALDEHIDO.- El p-formaldehído se - define como una mezcla de polioximetilen-glicoles cuyos - grados de polimerización tienen un rango de 6 a 100.

El p-formaldehído comercial es elaborado mediante la evaporación de una solución acuosa, hasta el punto en el cual la solidificación o precipitación se llevan a cabo.

Cuando la concentración de las soluciones de formaldehído es aumentada mediante la evaporación, el grado de polimerización de los polioximetilenglicoles aumenta, hasta que ocurre la precipitación. La reacción de policondenzación de los glicoles, procede mediante el mecanismo indicado en las siguientes reacciones:

$$HOCH_2OH + HOCH_2OH \xrightarrow{-H_2O} HOCH_2OCH_2OH$$

$$HOCH_2OCH_2OH + HOCH_2OH \xrightarrow{-H_2O} HOCH_2OCH_2OCH_2OH$$

$$HO-(-CH_2O-)_{\overline{n}}\ H + HOCH_2OH \xrightarrow{-H_2O} HO-(-CH_2O-)_{\overline{1+n}}\ H$$

(n=6-100)

El p-formaldehído contiene del 93 al 99% de formaldehído y es utilizado como una fuente de obtención de formaldehído anhidro (comparativamente, pero no absolutamente) o altamente concentrado para usos industriales y experimentales.

Existen modificaciones al método mencionado para obtener p-formaldehído soluble, las cuales se encuentran descritas en varias patentes. Estas

modificaciones incluyen destilaciones al vacío a bajas temperaturas (18), el uso de una solución de formaldehído de baja acidéz (19), el uso de columnas de fraccionización en el proceso de destilación (20), destilación con un líquido orgánico inerte (21), etc..

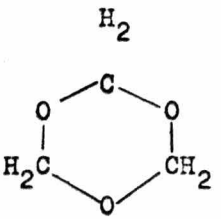
El p-formaldehído se disuelve lentamente en agua fría, pero rápidamente en agua caliente. -- Löbering y Jung (22) encontraron que la velocidad de solución del p-formaldehído y otros polioximetilen-glicoles es un buen índice del grado de polimerización. - En la siguiente ecuación se puede apreciar que la gran tendencia del p-formaldehído a descomponerse es debido a la inestabilidad del grupo terminal hemiacetal.

$$-CH_2OCH_2OH \longrightarrow -CH_2OH + CH_2O$$

El p-formaldehído tiene la apariencia de un sólido incoloro, con el olor irritante característico del formaldehído monomérico. El rango de temperaturas al cual funde el p-formaldehído es (aprox.) de 120 a 170°C. El punto de fusión es también un índice del grado de polimerización; el límite inferior (120°C) es ligeramente mayor al punto de fusión del octo-oximetilenglicol ($HO\ (CH_2O)_8\ H$), mientras que el límite su-

perior (170°C), se acerca al punto de fusión del ALFA-POLIOXIMETILENO (HO $(CH_2O)_n$ H, n≥100).

TRIOXANO.- Este trímero cíclico del formaldehído también es conocido como ALFA-TRIOXIMETILENO y es un compuesto químicamente estable, de propiedades muy bien definidas.



TRIOXANO

El trioxano fue descubierto en 1885 -- por Pratesi (23) al calentar el p-formaldehído con -- trazas de Acido Sulfúrico. Auerbach y Barkdall (24) obtuvieron una solución acuosa del trioxano de la descomposición térmica del p-formaldehído, enfriando los gases desprendidos en un baño de agua helada. Un método práctico para la obtención del trioxano fue desarrollado por Frank (25), en el cual una solución de formal-- dehído (60-65%) es calentada con ácido sulfúrico al 2% obteniendose un destilado conteniendo 60% (aprox.), el cual es extraído con dicloruro de metileno.

Determinaciones del peso molecular del trioxano en soluciones acuosas utilizando el método de crioscopía, dan un valor de 90, que es equivalente a tres unidades de formaldehído. Estudios sobre el espectro del trioxano y medidas de su momento dipolo, indican un equilibrio móvil entre configuraciones espaciales, en un anillo noplanar, en el cual la forma predominante es la estructura tipo silla, caracterizado por el hecho de que los átomos de oxígeno y de carbono, se encuentran en planos separados.

El trioxano puro es un compuesto cristalino, incoloro, con un olor agradable parecido al característico del cloroformo. Funde de 62 a 64°C y ebulle sin descomponerse a 115°C. Es combustible, arde fácilmente con una llama ligeramente azul. Se ha encontrado que a concentraciones de 3.57 a 28.7% en volumen y temperaturas de 38 a 35°C, la mezcla de aire saturado con trioxano es explosiva. El trioxano sublima fácilmente, formando finas agujas incoloras o cristales rombohédricos refringentes. Estos cristales poseen una carga polar electrostática, la cual aparentemente se forma cuando los cristales se evaporan, debido a que no se produce electricidad cuando el aire alrededor de

los cristales, se satura con vapores de trioxano.

El trioxano es soluble en agua, alcoholes, acetonas, ácidos orgánicos, éteres, esteres, fenoles, hidrocarburos aromáticos, etc.. Además, tiene un grado elevado de estabilidad química; muestras de trioxano puro - observan una ligerísima descomposición, aún después de - ser calentadas por 6 hrs. en un tubo sellado a 224°C.

5.- TECNICAS EMPLEADAS PARA LA OBTENCION.

5.1.- PLANEACION DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL.

A fin de conocer los efectos producidos por los rayos GAMMA al incidir sobre las tres sustancias descritas en el punto 3.2 y también conocer la posibilidad de obtener a partir de ellas el polioximetileno, se elaboró un plan de estudio. En éste plan se incluyeron una serie de actividades a realizar, basadas en la información técnica disponible, equipo y materias primas disponibles, recursos económicos, tiempos de entrega de materiales, etc.

A continuación se dan los puntos en los cuales se encuentran resumidas las actividades llevadas a cabo:

1.- Recopilación de la información técnica existente sobre la obtención del polioximetileno, disponible en las bibliotecas nacionales.
Solicitud de información a centros informativos extranjeros.
Clasificación de la información recopilada.

2.- Verificación de la disponibilidad -

de las materias primas necesarias para el estudio (FORMALINA, P-FORMALDEHIDO Y TRIOXANO). Compra de las materias primas disponibles - en el mercado nacional.

Localización de productores extranjeros de las sustancias no encontradas en México y solicitar su -- venta.

3.- Determinación del equipo necesario para cada uno de los experimentos. Verificación de su existencia y -- disponibilidad en el país. Diseño del equipo no existente y construcción del mismo.

4.- Planeación de los experimentos en base a la disponibilidad inmediata o a largo plazo de los recursos (materiales, equipo, etc.) requeridos.

5.- Realización de los experimentos.

6.- Obtención de resultados.

7.- Elaboración de conclusiones.

6.- EXPERIMENTOS.

6.1.- PLANEACION DE LOS EXPERIMENTOS.

La planeación de cada uno de los experimentos realizados, se basó principalmente en considerar los objetivos a alcanzar, seleccionar y variar las condiciones de cada experimento, a fin de obtener los parámetros que permitieran alcanzar los objetivos, evaluación de resultados y elaboración de conclusiones.

En forma general los experimentos se basaron en los siguientes puntos.

1.- Definición de los objetivos del estudio. Detectar cambios en cada una de las materias primas utilizadas, causados por la incidencia de los rayos GAMMA. Dependiendo de la materia prima utilizada los cambios podrían ser en apariencia, color, olor, solubilidad, estado físico, etc..

2.- Selección de las condiciones del experimento. Temperatura, presión, medio ambiente, etc..

3.- Selección de las condiciones de irradiación. Dosis total suministrada y

razón de dosis.

4.- Selección del equipo y materiales necesarios para el experimento.
Contenedor de la muestra, recipiente térmico, medios de enfriamiento o calentamiento, etc..

5.- Preparación o irradiación de las --- muestras.

6.- Análisis y evaluación de los resultados obtenidos.

7.- Comparación de los resultados contra los objetivos perseguidos y elegir - curso de acción.

8.- Caracterización de los compuestos obtenidos.

9.- Conclusiones del experimento.

En la figura 3.4 se da el ordenamiento - lógico de éstos puntos, mediante el diagrama de flujo.

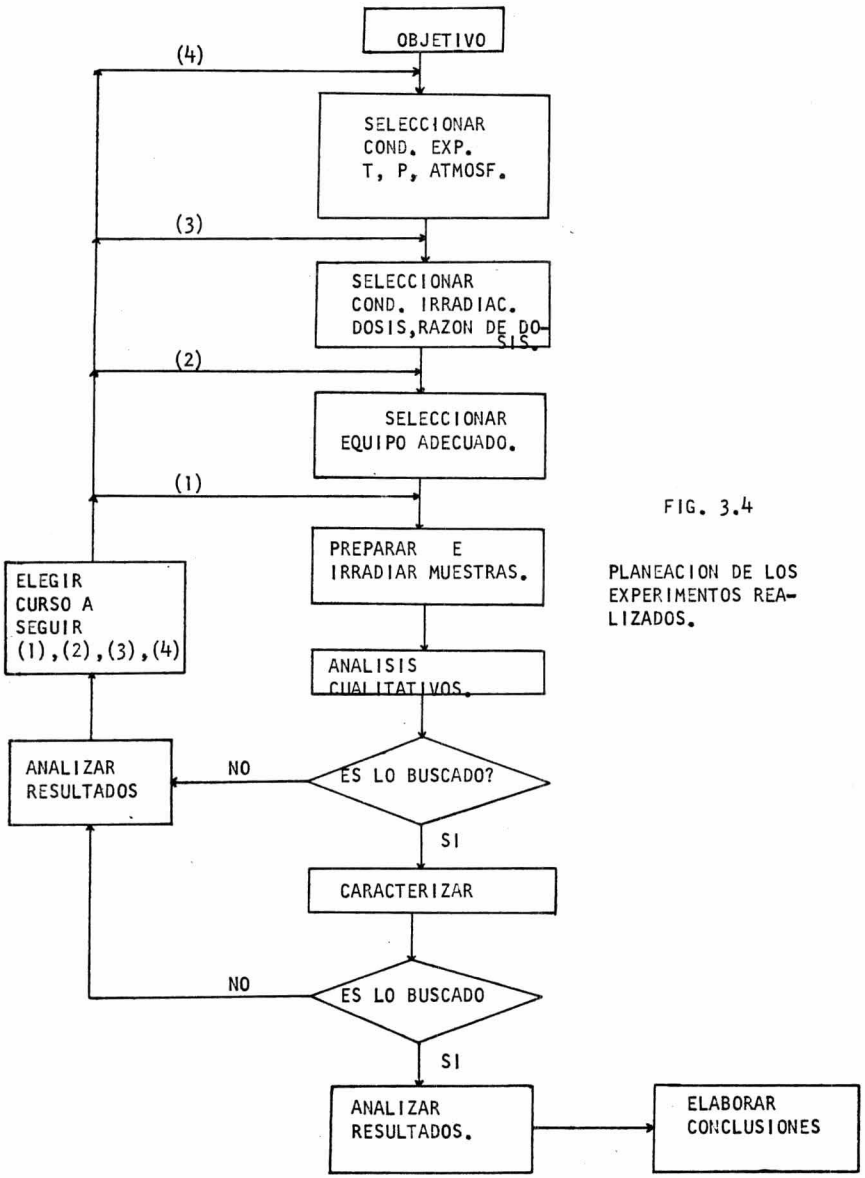


FIG. 3.4

PLANEACION DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS.

6.2.- EXPERIMENTOS REALIZADOS Y RESULTADOS.

En esta sección se describen sólo aquellos experimentos que condujeron a la obtención de información útil para la elaboración de conclusiones valederas o para estudios posteriores.

Para su mejor descripción, los experimentos realizados se encuentran clasificados en tres partes, según la materia prima utilizada: FORMALINA, P-FORMALDEHIDO y TRIOXANO.

A.- EXPERIMENTOS A PARTIR DE LA FORMALINA.

Se utilizó una solución de formaldehído en agua (FORMALINA), con una concentración de 37.6%. -- Las características de ésta sustancia se dan en el anexo IX.

El objetivo principal de los experimentos realizados, fué (1) detectar un cambio físico como color, olor, viscosidad, aparición de sólidos, etc., en la solución y (2) en caso de la aparición de sólidos, - separarlos para su caracterización. En la tabla 3.2 se muestran los parámetros utilizados en los experimentos, el valor de los mismos y la característica a observar,

a fin de detectar los cambios producidos en la solución, debido al efecto de la radiación.

Se encontró que independientemente de la temperatura, presión, medio ambiente y razón de dosis a la que se realice la irradiación, sólo es posible detectar un ligero aumento en la viscosidad de la solución. A una dosis total de 2.0 MRAD se obtuvo un incremento del 1.0% (aprox.) en la viscosidad de la solución. A menores dosis totales, es muy difícil detectar un aumento en el valor de esta propiedad.

A fin de conocer el efecto que produciría un calentamiento de la solución, posterior a su irradiación, muestras sometidas a una dosis total de 2.5 MRAD y posteriormente calentadas a diferentes temperaturas por varias horas mostraron un incremento de aproximadamente 1.5%, en el valor de su viscosidad. Ningún otro cambio fue detectado.

En muestras irradiadas a dosis totales de 2.0 - 4.0 MRAD y almacenadas a la temperatura ambiente por 20 días, se detectó la presencia de sólidos precipitados. Estos sólidos mostraron propiedades muy similares a las de los polioximetilenos inferiores.

Ejemplos de los experimentos llevados a

T A B L A 3.2

PARAMETRO	UNIDADES	SIMBOLO	VALOR	CARACTERISTICA A OBSERVAR
TEMPERATURA DE IRRADIACION	°C	T	-72 a 50	1.- COLOR
CONCENTRACION DE LA SOLUCION	% EN PESO	C	37.6 (CONSTANTE)	2.- OLOR
PRESION	mm Hg	P	585-560	3.- VISCOSIDAD
DOSIS TOTAL	MRAD	D	0.2 - 4.0	4.- APARICION DE SOLIDOS
RAZON DE DOSIS	MRAD/HR	R	0.2 - 0.5	5.- APARIENCIA
MEDIO AMBIENTE	--	M	AIRE O VACIO	

EXPERIMENTOS A PARTIR

DE LA FORMALINA.

cabo se describen a continuación.

EJEMPLO (1)

A temperatura constante (25°C), a una - misma razón de dosis, en presencia de aire y a la presión atmosférica, se irradiaron 7 muestras de una solución de formalina. La dosis total suministrada varió - de 0.1 a 2.0 MRAD. Después de la irradiación, los resultados obtenidos fueron un cambio de coloración en - el recipiente de vidrio y un ligero aumento (1.0%) en la viscosidad de la solución.

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= 25°C

C= 37.6% (PESO)

R= 0.2 MRAD/HR

P= 585 mm Hg

D= 0.1, 0.5, 0.9,
1.3, 1.7 y 2.0 MRAD.

Los valores de viscosidad obtenidos de la solución irradiada con una dosis total de 2.0 MRAD son:

ANTES DE IRRADIAR:	DESPUES DE IRRADIAR:	Δ %
2.68 cp	2.71	1.0

2.69 cp	2.71	0.9
2.69 cp	2.72	1.3
2.68 cp	2.70	0.8

Mediciones hechas a 25°C.

EJEMPLO (2)

A una razón de dosis constante, se irradiaron 5 muestras de una solución acuosa de formaldehído al 37.6% (en peso) de concentración. La dosis total suministrada fué de 2.0 MRAD. El experimento se llevó a cabo en presencia de aire, a la presión atmosférica de la ciudad de México (585 mm Hg) y el parámetro variable fué la temperatura de irradiación (-72 a 45°C). Para obtener los diferentes valores de temperatura se utilizaron recipientes aislados térmicamente (ver secc. 3.2), los cuales contenían hielo seco con acetona (-72°C), agua en forma de hielo con NaCl ----- (-4°C), agua helada (4 - 5°C), agua a la temperatura ambiente (18 - 20°C) y agua caliente (45°C). Después de la irradiación, se observaron cambios en la coloración del vidrio de los recipientes, el NaCl del recipiente a -4°C adquirió un color anaranjado intenso (semejante al dicromato de potasio), pero el color, olor y apariencia de las soluciones no sufrieron cambio alguno. Se efectuaron mediciones de viscosidad de las diferentes soluciones y se notó un incremento promedio -

de 1.3% (aprox.) sin detectarse algún efecto significativo por causa de la temperatura, a la que se llevó a cabo la irradiación.

Los valores de viscosidad obtenidos fueron:

	VISCOSIDAD (cp)
SOLUCION SIN IRRADIAR	2.685
SOLUCIONES IRRADIADAS A UNA DOSIS TOTAL DE 2.0 MRAD	
FORMALINA a -72°C	2.72
FORMALINA a -4°C	2.71
FORMALINA a 4-5°C	2.72
FORMALINA a 18-20°C	2.73
FORMALINA a 45°C	2.72

Las mediciones de viscosidad fueron hechas a 25°C.

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= -72, -4, 4-5, 18-20 y 45°C

C= 37.6%

R= 0.2 MRAD/HR

P= 585 mm Hg

D= 2.0 MRAD

EJEMPLO (3)

Tres muestras de 25ml. cada una, de una solución acuosa de formaldehído al 37%, fueron irradia

das a una dosis total de 2.0 MRAD, a la temperatura ambiente, en presencia del aire y a una razón de dosis - constante. Estas muestras se almacenaron a la temperatura ambiente, protegiéndose de la luz solar, durante 20 días. Al término del período de almacenamiento, en las muestras se observaron sólidos precipitados, los - cuales fueron separados de la solución, mediante filtración. A éstos sólidos se les hicieron pruebas a la flama y de solubilidad, los resultados fueron los siguientes:

A) PRUEBAS A LA FLAMA

COLOR DE LA FLAMA: AZUL, CARACTERISTICA DE LOS COMPUESTOS QUE TIENEN FORMALDEHIDO

OLOR DE LOS HUMOS DESPRENDIDOS: IRRITANTE, CARACTERISTICO DEL FORMALDEHIDO

COLOR DE LOS HUMOS: BLANCO

B) PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

SOLVENTE	RESULTADO
AGUA FRIA	NO SE DISOLVIO.
AGUA CALIENTE	NO SE DISOLVIO.
SOL. DE NaOH dil. (FRIA)	NO SE DISOLVIO.
SOL. DE NaOH dil. (CAL.)	SE DISUELVE TOTALMENTE

"SE DISUELVEN TOTALMENTE EN ALCALIS DILUIDOS".

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= 25°C

P= 585 mm Hg

C= 37.6%

R= 0.2 MRAD/HR

M= AIRE

EJEMPLO (4)

Seis muestras de 25 ml. cada una de formalina al 37.6%, fueron irradiadas a una dosis total de 2.0 MRAD, a una misma razón de dosis, a una temperatura de irradiación de 25°C, a la presión atmosférica y en presencia de aire.

Después de la irradiación, tres de ellas fueron puestas en un baño de temperatura a 30°C, durante 4,12 y 24 horas. El resto de las muestras permanecieron durante 4, 12 y 24 horas a 45°C también en un baño de temperatura. Al final de éste calentamiento posterior a la irradiación, no se observó cambio alguno en el aspecto, olor y color de las soluciones.

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= 25°C

C= 37.6%

R= 0.2 MRAD/HR

D= 2.0 Mrad

TEMPERATURA POSTERIOR

A LA IRRADIACION: 30, 45°C

TIEMPO DE CALENTAMIENTO

POSTERIOR A LA IRRADIACION:

12, 24 y 48 HORAS.

B.- EXPERIMENTOS A PARTIR DEL PARA-FORMALDEHIDO.

Se realizaron experimentos en los cuales se irradió p-formaldehído de las características descritas en el anexo X. Para conocer el efecto de los rayos GAMMA sobre ésta sustancia, se hicieron observaciones de las muestras irradiadas, a fin de detectar cambios en el olor, color, apariencia, estado físico y solubilidad en las mismas.

Muestras de para-formaldehído fueron --- irradiadas a diferentes dosis totales (0.2 - 5.0 MRAD), en presencia de aire y al vacío y a diferentes temperaturas (-72 a 45°C). En la tabla 3.3 se dan los paráme-- tros utilizados en los experimentos.

Como resultado de los experimentos llevados a cabo, se encontró que el para-formaldehído des---

pués de ser irradiado no muestra cambio alguno en su - color, olor, apariencia y estado físico. El para-for-- maldehído sin irradiar se disuelve lentamente en agua fría y rápidamente en agua caliente. Después de ser so metido a la acción de los rayos GAMMA, a dosis cerca-- nas a los 5.0 MRAD, la solubilidad del para-formalde-- hído en agua, se vió ligeramente disminuida. En agua - fría sólo se disolvió una parte de la muestra y en --- agua caliente (60°C), el tiempo transcurrido para di-- solverse, fué mayor que cuando el para-formaldehído no había sido irradiado.

Se trató de conocer el efecto de los ra yos GAMMA sobre el formaldehído puro, para lo cual se pirolizaron muestras de para-formaldehído a temperatu- ras de 170 a 180°C. De éstas pirólisis se obtuvieron - gases de formaldehido, los cuales se hicieron pasar a través de una cama de P_2O_5 a fin de eliminar la mayor cantidad posible del agua contenida en los mismos. Se siguieron dos tratamientos principales para éstos gases (I) los gases se hicieron pasar através de un tubo en - forma de U sumergido en un baño de N_2 líquido (-198°C), obteniendose de ésta forma formaldehido sólido y (2) en una torre de absorción se pusieron en contacto una co -

T A B L A 3.3

PARAMETRO	UNIDADES	SIMBOLO	VALOR	CARACTERISTICAS A OBSERVAR
TEMPERATURA DE IRRADIACION	°C	T	-72 a 45	1.- COLOR
FORMA DEL P-FORMALDEHIDO	--	-	SOLIDO EN POLVO	2.- OLOR
PRESION	mm Hg	P	585 - 575	3.- ESTADO FISICO
DOSIS TOTAL	MRAD	D	0.2 - 5.0	4.- APARIENCIA
RAZON DE DOSIS	MRAD/HR	R	0.2 - 0.5	5.- SOLUBILIDAD
MEDIO AMBIENTE	--	M	AIRE O VACIO	

EXPERIMENTOS A PARTIR
DEL PARA-FORMALDEHIDO

rriente de hexano líquido con los gases de formal--- dehído, en éste caso se encontró que a temperatura - ambiente la concentración del formaldehído en el hexano era muy pequeña (trazas). Dados los riesgos de explosión que implicaba el irradiar el formaldehído sólido, sin el sistema de enfriamiento adecuado, en el equipo de irradiación disponible y el riesgo de - contaminación del equipo y demás muestras, se decidió eliminar, el estudio del efecto de los rayos GAMMA sobre el formaldehído en estado sólido.

A continuación se describen ejemplos - de los experimentos realizados:

EJEMPLO (1)

Tres muestras de 2.0 gr cada una, de p formaldehído (polvo), a temperatura ambiente, en presencia de aire y a presión atmosférica, se irradiaron a diferentes dosis totales (1.0, 3.0 y 5.0 MRAD) Después de la irradiación, el color, olor y apariencia del para-formaldehído, fué el mismo que antes de la irradiación.

No se observó aglomeramiento o compactación alguna del material, que pudiera indicar la - liberación de agua ó algún posible cambio de estado

físico.

Se hicieron pruebas de solubilidad de cada una de las muestras y los resultados se dan a -- continuación:

MUESTRA	SOLVENTE	RESULTADO
P-FORMALDEHIDO SIN IRRADIAR	AGUA FRIA (25°C)	SE DISUELVE LENTAMENTE
	AGUA CALIENTE (80°C)	SE DISUELVE RAPIDAMENTE
P-FORMALDEHIDO IRRADIADO (1MRAD)	AGUA FRIA (25°C)	SE DISUELVE LENTAMENTE
	AGUA CALIENTE (80°C)	SE DISUELVE RAPIDAMENTE
P-FORMALDEHIDO IRRADIADO (3.0)	AGUA FRIA (25°C)	SE DISUELVE LENTAMENTE
	AGUA CALIENTE (80°C)	SE DISUELVE LENTAMENTE
P-FORMALDEHIDO	AGUA FRIA (25°C)	SE DISUELVE SOLO PARTE DE LA MUESTRA
IRRADIADO (5 MRAD)	AGUA CALIENTE (80°C)	SE DISUELVE RAPIDAMENTE

DE ESTOS DATOS SE PUEDE OBSERVAR QUE SOLO EN LA MUESTRA IRRADIADA A 5.0 MRAD, FUE POSIBLE OBSERVAR CAMBIO EN LA SOLUBILIDAD DEL P-FORMALDEHIDO IRRADIADO.

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= 27°C

R= 0.5 MRAD/HR

D= 1.0, 3.0 y 5.0 MRAD

P= 585 mm Hg

M= AIRE

EJEMPLO (2)

Se prepararon 5 muestras de 5.0 gr cada una de para-formaldehído en polvo. Perfectamente selladas fueron puestas en "baños" de temperatura de hielo seco con -- acetona (-72°C), agua en forma de hielo con NaCl (-4°C), - agua fría (4-5°C), agua a la temperatura ambiente (18-19°C) y agua caliente (45°C). Estas muestras fueron irradiadas - en presencia de aire, a la presión atmosférica y a una dosis total de 2.5 MRAD. La razón de dosis se mantuvo cons-- tante (0.3 MRAD/HR) durante toda la irradiación.

Después de la irradiación, las muestras mostraron el mismo color, olor, apariencia y estado físico. - No se observó cambio alguno.

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= -72, -4, 4-5, 18-19 y 45°C

D= 2.5 MRAD

R= 0.3 MRAD/HR

P= 585 mm Hg

M= AIRE

EJEMPLO (3)

Dos muestras de p-formeldehído en polvo de 3.0 gr cada una, se sometieron a la acción de los - rayos GAMMA, a una dosis total de 2.5 MRAD. El experimento se realizó a la temperatura ambiente, al vacío - (575 mm Hg) y la razón de dosis se mantuvo constante - durante el tiempo que duró la irradiación.

No se observó cambio alguno en el color, olor, apariencia y solubilidad del material. Además no se observó cambio alguno en el estado físico del material. El resultado de las pruebas de solubilidad fué - el siguiente:

SOLVENTE	RESULTADO
AGUA FRIA (25°C)	SE DISOLVIO LENTAMENTE.
AGUA CALIENTE (80°C)	SE DISOLVIO RAPIDAMENTE

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= 27°C

P= 575 mm Hg

D= 2.5 MRAD

R= 0.3 MRAD/HR

M= VACIO

EJEMPLO (4)

Cuatro muestras de 3.0 gr. cada una, de p-formaldehído en polvo, fueron expuestas a la acción de los rayos GAMMA, a una dosis total de 3.0 MRAD y una razón de dosis de 0.25 MRAD/HR, constante durante el tiempo de la irradiación. La exposición se llevó a cabo en presencia de aire, a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica.

Inmediatamente después de la irradiación, dos de las muestras fueron puestas en un baño de temperatura a 45-50°C, durante 24 y 48 hrs. respectivamente. Las dos muestras restantes se pusieron en un baño de temperatura de 70 a 80°C, una de ellas durante 24 y la otra durante 48 hrs.

Después del calentamiento posterior a la irradiación, las muestras fueron observadas y sometidas a pruebas de solubilidad. No se observaron cambios en el color, olor, apariencia, estado físico y solubilidad del p-formaldehído irradiado.

PARAMETROS UTILIZADOS.

T= 27°C

P= 585 mm Hg

D= 3.0 MRAD

R= 0.25 MRAD/HR

TEMPERATURA DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION	45-50°C 70-80°C
TIEMPO DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION	24 y 48 hrs.

C.- EXPERIMENTOS A PARTIR DEL TRIOXANO.

Las propiedades generales del Trioxano se describen en la sección 3.3. En los experimentos llevados a cabo en éste estudio, se utilizó Trioxano sólido en forma de cristales con un punto de fusión de 58-60°C, un peso molecular de 90.08 y fórmula condensada $C_3H_6O_3$. El trioxano se adquirió envasado en frascos color ambar de 500 gr. perfectamente sellados.

En la tabla 3.4 se ilustran los parámetros utilizados en los experimentos y las características a observar en el trioxano irradiado, a fin de detectar los cambios producidos por la irradiación.

Los resultados obtenidos se describen a continuación:

1.- Se encontró que la irradiación del trioxano a una temperatura mayor que 30°C pero menor que la corres-

pondiente a su punto de fusión (58 a 60°C), se obtiene un compuesto de color blanco en forma fibrilar con características de resistencia a los ácidos y álcalis muy parecidas a las del polioximetileno de elevado peso molecular. Además, el comportamiento de éste compuesto ante pruebas analíticas a la flama, es muy similar al del polioximetileno.

Se realizaron pruebas comparativas de solubilidad entre el compuesto obtenido, al que por facilidad se le describe de aquí en adelante POM-GAMMA, y el representante comercial homopolímero del formaldehído. Los resultados de dichas pruebas, en que se utilizaron como solventes, Acido Sulfúrico y Sosa Cáustica a diferentes concentraciones, son muy similares para ambos compuestos.

También se encontró que es posible obtener el compuesto POM-GAMMA, de la irradiación del trioxano, a cualquier temperatura menor que 30°C y un calentamiento posterior a la irradiación, a temperaturas superiores a 40°C, pero menores que la temperatura de fusión del trioxano (58-60°C). Las dosis totales empleadas variaron de 0.5-3.0 MRAD, a razón de dosis de 0.25 MRAD/HR. Los experimen-

tos se realizaron en presencia de aire, al vacío, a la presión atmosférica y a temperaturas que fluctuaron de -72 a 75°C.

2.- Se prepararon soluciones de trioxano en Cloruro de Metileno (CH_2Cl_2), a fin de conocer la posibilidad de que los rayos GAMMA produjeran algún cambio en la estructura del trioxano. Las soluciones preparadas tuvieron un contenido de trioxano de hasta 90%. A contenidos de trioxano mayores éste recristalizaba rápidamente. No se encontró ni observó cambio alguno como producto de la irradiación. Las dosis empleadas variaron de 0.1 a 2.5 MRAD. Los experimentos fueron realizados en presencia de aire, a la presión atmosférica y a temperaturas que variaron de -72 a 30°C.

3.- Se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X en el que se comparó el espectro del trioxano con el del compuesto obtenido de la irradiación POM-GAMMA, y al del polioximetileno comercial. El espectro de éstos dos últimos compuestos es muy similar, coincidiendo en el número de picos y el ángulo 2 θ en que éstos aparecen. Cabe hacer notar que el trioxano es un compuesto cíclico y de estructura cris--

T A B L A 3.4

PARAMETRO	UNIDADES	SIMBOLO	VALOR	CARACTERISTICA A OBSERVAR
TEMPERATURA DE IRRADIACION	°C	T	-72 a 80	1.- COLOR
CONCENTRACION	%(PESO)	C	90	2.- OLOR
PRESION	mm Hg	P	585 - 575	3.- APARIENCIA
DOSIS TOTAL	MRAD	D	0.1 - 5.0	4.- ESTADO FISICO
RAZON DE DOSIS	MRAD/HR	R	0.2 - 0.5	5.- SOLUBILIDAD
MEDIO AMBIENTE	---	M	AIRE O VACIO	

EXPERIMENTOS A PARTIR DEL TRIOXANO.

talina en forma de silla, mientras que el polioximetileno comercial es lineal. Por consiguiente, se puede decir que el compuesto POM-GAMMA, posee una estructura lineal y que su estructura cristalina es muy similar a la del polioximetileno.

Se realizó una medición comparativa entre el índice de fusión del POM-GAMMA y del homopolímero del polioximetileno comercial. En éstas mediciones - se encontró que el POM-GAMMA fluye mas difícilmente que el polioximetileno comercial, a las mismas condiciones del experimento. El índice de fusión es una - medida indirecta del peso molecular de un polímero. En base a esto se puede decir que el compuesto POM-- GAMMA posee un grado de polimerización y estabilidad térmica del mismo orden de magnitud que la del polioximetileno comercial.

Para conocer el orden de magnitud del grado de polimerización del POM-GAMMA, se realizaron -- pruebas de viscosidad intrínseca, utilizando como -- solvente fenol a 80°C. Los valores obtenidos mues--- tran que el POM-GAMMA, posee un grado de polimerización mayor que la del homopolímero del polioximetileno comercial.

Mediciones de la temperatura de fusión - dan para el POM-GAMMA un valor de 198-237°C y para el homopolímero del polioximetileno comercial 186-271°C. La temperatura a la que se inicia la descomposición de éste último compuesto (325°C) es ligeramente mayor a la correspondiente al POM-GAMMA (309) lo que muestra que éste compuesto es ligeramente menos estable térmicamente. Es importante hacer notar que el polioximetileno comercial posee agentes que "bloquean" sus grupos funcionales, de los extremos de las cadenas moleculares lo cual lo hace mas estable térmicamente y el POM-GAMMA no posee agente estabilizador alguno. Esto puede explicar la diferencia en estabilidad térmica entre ambos compuestos.

4.- Mediciones de la viscosidad intrínseca del POM-GAMMA, muestran que el valor mayor de esta propiedad e indirectamente el mayor grado de polimerización, se obtiene para dosis comprendidas entre 0.1 y 0.3 MRAD. De la misma forma se encontró que el grado de polimerización será mayor a medida que la temperatura de irradiación o la temperatura a la que se realice el calentamiento posterior a ella, se acerque al valor del punto de fusión del trioxano.

Además, al utilizar mayores dosis de irradiación - que las comprendidas entre 0.1 y 0.3 MRAD, el va-- lor de la viscosidad del POM-GAMMA disminuye. (ver fig. 3.8).

5.- Valores de conversión (%) del trioxano a POM-GAMMA muestran que sólo es posible obtener éste último - compuesto a temperaturas de irradiación comprendidas entre 30 y 60°C, obteniéndose la máxima conversión a 55°C. Además, se puede obtener el POM-GAMMA para temperaturas menores que 30°C, mediante un calentamiento posterior a la irradiación, a temperaturas entre 40 y 60°C (ver fig. 3.8).

Para la obtención del POM-GAMMA mediante un calentamiento posterior a la irradiación, mediciones de la conversión del trioxano muestran -- que el tiempo que dure dicho calentamiento es significativo para lapsos menores de 40 horas. Para - lapsos mayores los aumentos en la conversión son - poco significativos, ver la gráfica correspondiente en fig. 3.10. Al estudiar el efecto de la dosis total suministrada, sobre la conversión del trioxano se encontró que si aumenta la cantidad de energía suministrada, la conversión aumenta. Pero éste

aumento sólo es significativo para valores comprendidos entre 0.1 y 1.5 MRAD. Además, entre mayor -- sea la temperatura a la cual se encuentra la muestra irradiada, mayor será la conversión obtenida. Es importante hacer notar que ésto sólo es cierto para dosis totales comprendidas entre 0.1 y 1.5 -- MRAD, además, para valores mayores, la temperatura del trioxano irradiado ya no tiene un efecto significativo sobre la conversión (ver fig. 3.11).

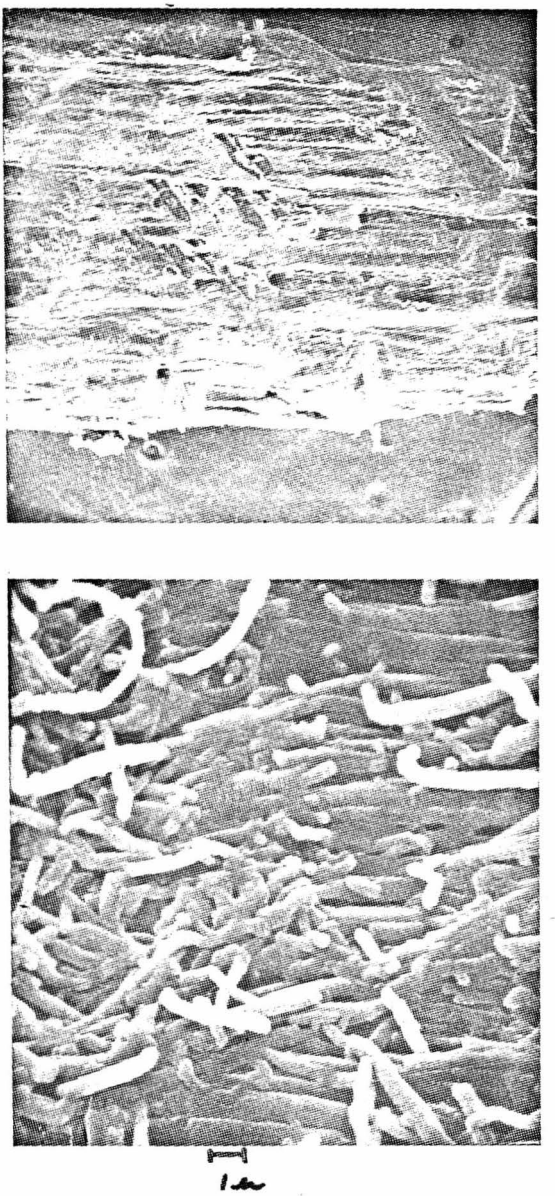
6.- El compuesto obtenido de la irradiación del trioxano es de color blanco y su forma es fibrilar. Las figuras 3.5 y 3.6 muestran fotografías de la observación al microscopio de una muestra de este material.

En la figura 3.7 se observa una microfotografía del polioximetileno comercial.

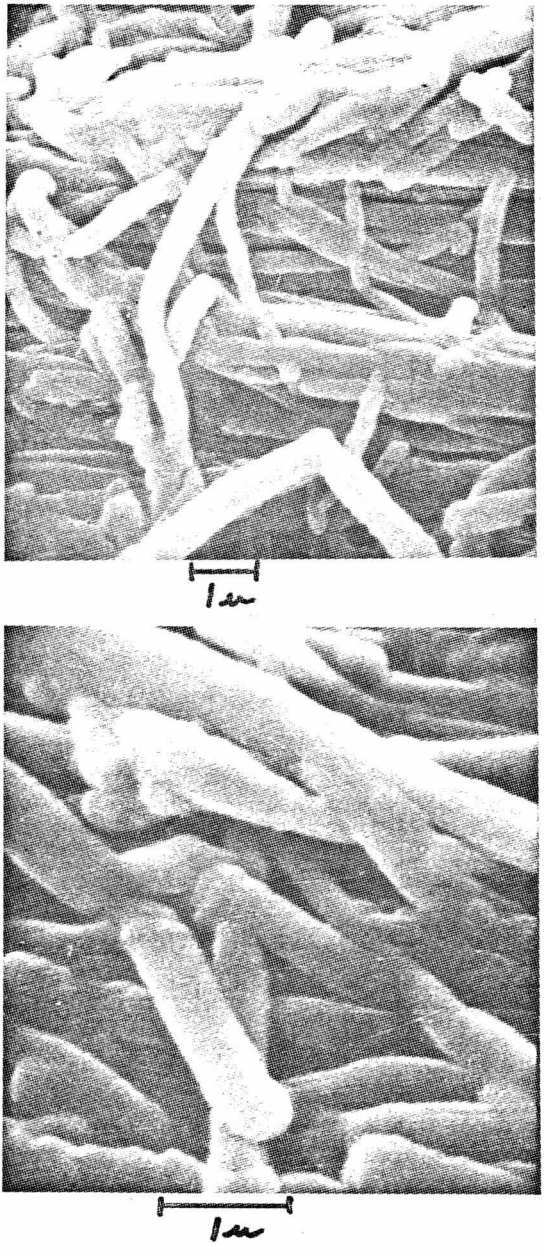
Ejemplos que ilustran los resultados anteriores se dan a continuación:

EJEMPLO (1)

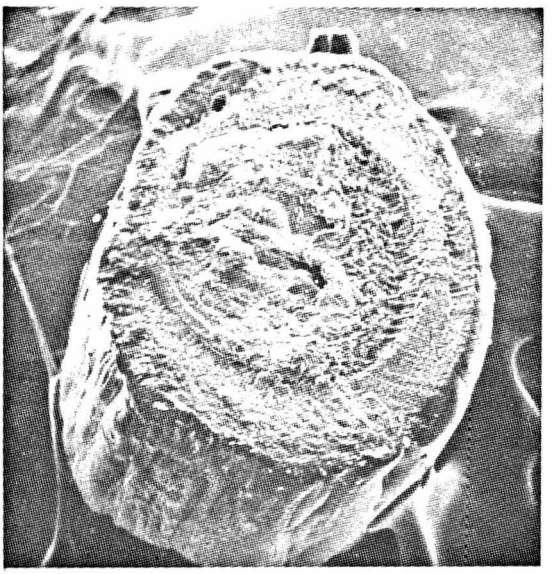
Se prepararon 5 muestras de trioxano en forma de cristales de 2.0 gr. cada una. Estas muestras se irradiaron en presencia de aire, a la presión atmos



MICROFOTOGRAFIAS DEL POM-GAMMA. FIG.3.5



MICROFOTOGRAFIAS DEL POM-GAMMA. FIG. 3.6



MICROFOTOGRAFIA DEL POLIOXIMETILENO COMERCIAL

FIG. 3.7

QUIMICA

férica y a la temperatura ambiente. Las dosis totales - empleadas fueron 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 MRAD respectivamente, con una razón de dosis constante durante todo el experimento, de 0.20 MRAD/HR.

Inmediatamente después de la irradiación las muestras fueron cuidadosamente observadas, a fin de detectar cualquier cambio físico de los cristales del - trioxano, sin tener éxito. Posteriormente, a cada una - de las muestras se les agregó 100 ml. de cloruro de metileno, obteniéndose la disolución completa de los cristales del trioxano irradiado.

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 MRAD

R= 0.2 MRAD/HR

T= 26°C (AMBIENTE)

P= 585 mm Hg

M= AIRE

EJEMPLO (2)

Dos muestras de cristales de trioxano, - de 1.5 gr. cada una, fueron irradiadas a la temperatura ambiente y a una presión absoluta de 575 mm Hg. Las dosis totales suministradas fueron 1.0 y 1.5 MRAD respec-

tivamente. La razón de dosis utilizada durante el experimento fué de 0.2 MRAD/HR. Inmediatamente después del experimento, se observaron cuidadosamente los cristales del trioxano, sin detectar cambio alguno. Las muestras irradiadas fueron puestas en contacto con exceso de cloruro de metileno, disolviendose los cristales del trioxano totalmente.

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 1.0 y 1.5 MRAD

R= 0.2 MRAD/HR

T= 26°C (AMBIENTE)

P= 575 mm Hg

M= VACIO

EJEMPLO (3)

Se prepararon 4 muestras de trioxano en forma de cristales, de 1.5 gr. cada una de ellas. Se -- irradiaron a diferentes temperaturas, para lo cual se - utilizó hielo seco y acetona para la muestra A (-72°C), agua en forma de hielo con NaCl, para la muestra B ---- (-7°C), y agua caliente para las muestras C y D (35 y - 50°C). La dosis total suministrada fué de 1.0 MRAD, con una razón de dosis de 0.2 MRAD/HR. La irradiación se --

llevó a cabo en presencia de aire y a la presión atmosférica. Inmediatamente después de la irradiación, se observaron cuidadosamente los cristales de trioxano de cada una de las muestras, sólo en la muestra D, que fué la irradiada a 50°C, se observó que, gran parte de los cristales del trioxano, habían cambiado su apariencia de transparentes a blancos. Posteriormente, a cada una de las muestras se les agregó 100 ml. de cloruro de metileno. El trioxano de las muestras A y B se disolvió totalmente; la muestra C al contacto con el cloruro de metileno también se disolvió completamente, pero se observaron unos polvos de color blanco, en cantidad muy pequeña (trazas). En la muestra D sólo se disolvió una una parte de los cristales, el resto se separó del cloruro de metileno por filtración, se lavaron perfectamente con cloruro de metileno limpio y se pusieron a secar en un horno a 60°C. Los cristales blancos secos se observaron cuidadosamente y fueron sometidos a pruebas de solubilidad, resistencia química y combustión a la flama. Los resultados de dichas pruebas fueron los siguientes:

1.- A LA FLAMA LOS CRISTALES BLANCOS DESPRENDIAN UN --

INTENSO OLOR, CARACTERISTICO DEL FORMALDEHIDO. EL COLOR DE LA FLAMA FUE AZUL Y AL RETIRAR LOS CRISTALES DE ELLA, ESTOS SEGUIAN ARDIENDO.

2.- EL COLOR DEL COMPUESTO OBTENIDO FUE BLANCO. LAS PARTICULAS TENIAN UN TAMAÑO QUE VARIABA DE 0.5 mm A 20 mm, DE FORMAS MUY DIVERSAS, DENTRO DE LAS QUE DESTACABA LA FORMA FIBRILAR.

3.- LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS SE SOLUBILIDAD FUERON LOS SIGUIENTES:

SOLVENTE	RESULTADO
AGUA FRIA (18°C)	NO SE DISOLVIO.
AGUA CALIENTE (92°C)	NO SE DISOLVIO .
KOH 15% (peso) a 30°C	NO SE DISOLVIO.
KOH 60% (peso) a 30°C	NO SE DISOLVIO.
KOH 60% (peso) a 85°C	NO SE DISOLVIO. SE OBSERVO QUE PARTE DEL COMPUESTO ADQUIRIO UNA COLORACION CAFE CLARA.
H_2SO_4 50% (Vol.) a 24°C	NO SE DISOLVIO, SE PERCIBIO UN LIGERO OLOR CARACTERISTICO DEL FORMALDEHIDO. LA SOLUCION ADQUIRIO UN COLOR --

	AMARILLO MUY LIGERO.
H_2SO_4 100% (Vol.) a 24°C	SE OBSERVO UNA DEGRADACION MUY LIGERA EN EL COMPUESTO AL FINAL DE LA PRUEBA LAS PARTICULAS MAS PEQUEÑAS.(1mm) SE DEGRADARON HASTA PASAR A GASES - DE FORMALDEHIDO EL COLOR DEL PRODUCTO SE CONSERVO BLANCO HASTA EL FINAL DE LA PRUEBA. EL ACIDO SULFURICO ADQUIRIO UN COLOR CAFE LIGERO.
H_2SO_4 100% (Vol.) a 85°C	DESPUES DE 12 MINUTOS DE AGITACION - CONTINUA, EL ACIDO ADQUIRIO UNA COLORACION CAFE MUY INTENSA. SE DESPRENDIO UNA GRAN CANTIDAD DE GASES DE -- FORMALDEHIDO. TODO EL COMPUESTO SE DEGRADO HASTA GASES DE FORMALDEHIDO.

NOTA: CADA UNA DE LAS PRUEBAS MENCIONADAS, SE REALIZARON CON AGITACION CONTINUA DURANTE 30 MINUTOS.

DE LAS PRUEBAS ANTERIORES SE PUEDE DEDUCIR QUE - EL PRODUCTO (POM-GAMMA) ES ALTAMENTE RESISTENTE A LOS ACIDOS Y ALCALIS.

4.- UNA MUESTRA DE 0.5 gr. (aprox.) DEL PRODUCTO OBTE-

TENIDO, FUE PUESTO EN UN HORNO CON VENTILACION INTERNA DURANTE 0.5 HRS. A 174°C. SOLO AL PRINCIPIO DE LA PRUEBA, LOS PRIMEROS 5 MINUTOS SE PERCIBIO - OLOR A GAS DE FORMALDEHIDO. NO SE OBSERVO DEGRADACION ALGUNA DEL PRODUCTO. POSTERIORMENTE UNA MUESTRA DE APROXIMADAMENTE 0.005 gr. FUE PUESTA TAM -- BIEN EN UN HORNO CON VENTILACION INTERNA; LA MUESTRA SE EMPEZO A FUNDIR ENTRE LOS 178 y 179°C.
ESTOS RESULTADOS MUESTRAN LA ESTABILIDAD DEL POM-- GAMMA, A TEMPERATURAS ELEVADAS.

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 1.0 MRAD

R= 0.2 MRAD/HR

T= -72, -7, 35 y 50°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

EJEMPLO (4)

Se preparó una solución de trioxano en - cloruro de metileno al 90% (peso). Cuatro muestras de - 15 ml. cada una de éstas soluciones, se irradiaron a -- 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0 MRAD respectivamente, en presencia de aire a la temperatura ambiente (26°C) y a la presión

atmosférica (585 mm Hg). La razón de dosis utilizada en los cuatro experimentos fué de 0.25 MRAD/HR. Inmediatamente después de la irradiación se encontró que el trioxano había recristalizado en las cuatro muestras. Se calentaron a una temperatura de 35°C y el trioxano volvió a disolverse en el cloruro de metileno. Después de éste calentamiento no se observó cambio físico alguno en la solución.

PARAMETROS UTILIZADOS.

C= 90% (PESO)

D= 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0 MRAD

R= 0.25 MRAD/HR

T= 26°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

EJEMPLO (5)

De una solución al 90% (peso) de trioxano en cloruro de metileno, se tomaron tres muestras de 25 ml. cada una y se irradiaron a una dosis total de 3.5 Mrad, en presencia de aire y a la presión atmosférica. Las tres muestras se irradiaron a -72°C (A), -7°C (B) y 30°C (C) respectivamente, utilizando la misma razón de

dosis (0.25 MRAD/HR), en todo el experimento. Antes de llevarse a cabo la irradiación, durante el período de - estabilización de temperatura, en el cual se espera a - que la temperatura de las muestras y de los baños térmi cos se uniformice, el trioxano de las muestras A y B se precipitó en forma de cristales.

Después de la irradiación en la muestra C no se observó cambio físico alguno; las muestras A y B- fueron calentadas hasta 35°C, disolviéndose nuevamente los cristales de trioxano sin observarse algún cambio - físico.

PARAMETROS UTILIZADOS.

C= 90% (PESO)

D= 2.5 MRAD.

R= 0.25 MRAD/HR

T= 72, -7 y 30°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE.

EJEMPLO(6)

Se prepararon 4 muestras de cristales de trioxano, cada una de ellas de 2.0 gr. Para el experi - mento se utilizó una dosis total de 1.0 MRAD y una ra - zón de dosis de 0.25 MRAD/HR. La irradiación se llevó a

cabo en presencia de aire y a la presión atmosférica. - Las temperaturas a las que se llevó a cabo el experimento fueron, -72°C para la muestra A, -7°C para la muestra B, 25°C para la muestra C y 35°C para la muestra D. Para llevar a cabo el experimento a éstas temperaturas, se utilizaron recipientes aislados térmicamente, conteniendo hielo seco y acetona; agua en forma de hielo con NaCl y agua caliente. Inmediatamente después de la irradiación, todas las muestras fueron sometidas a un calentamiento de 4 horas a una temperatura de 50°C, utilizando para ello recipientes aislados térmicamente conteniendo agua caliente.

Al terminar el calentamiento, las 4 muestras fueron analizadas cuidadosamente, obteniendose los siguientes resultados:

1.- En las muestras A, B, C y D gran parte de los cristales transparentes del trioxano habían adquirido un color blanco. En las paredes de los contenedores de las muestras se observaron cristales en forma de agujas transparentes. El olor agradable del trioxano antes de la irradiación, había cambiado por un olor irritante, característico de los perácidos.

2.- Se agregó 100ml. de cloruro de meti-

leno a cada una de las muestras, disolviéndose total-- mente todos los cristales transparentes. Los gránulos de color fueron separados mediante filtración, lavados perfectamente con cloruro de metileno y puestos a se-- car en un horno a 80°C durante 2 hrs. A los gránulos - secos de cada una de las muestras, se les hicieron las pruebas cualitativas mencionadas en el ejemplo(5), obteniéndose resultados muy similares para cada una de - las 4 muestras. Además, se realizaron pruebas cualitativas comparativas entre el compuesto obtenido y el homopolímero del polioximetileno comercial. Los resultados de las pruebas hechas con las sustancias de las -- pruebas A, B, C y D, fueron muy similares y se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

PRUEBA	RESULTADOS	
	PRODUCTO DE LAS MUESTRAS A,B,CyD	POLIOXIMETILENO COMERCIAL
1.- COMBUSTION A LA FLAMA	FLAMA COLOR AZUL.	IDEM
	AL RETIRARLO DE LA FLAMA, CONTINUA ARDIENDO.	IDEM
	EL GAS QUE SE DESPRENDE DE LA COM-- BUSTION, TIENE UN OLOR IRRITANTE, CARACTERISTICO DEL FORMALDEHIDO.	IDEM

2.- SOLUBILIDAD	INSOLUBLE EN CH_2Cl_2 INSOLUBLE EN METANOL	IDEM
3.- RESISTENCIA QUIMICA (MEDICIONES HECHAS CON AGITACION - CONTINUA Y UNA DURACION DE 45 MINS.)	EN KOH AL 60% (PESO) A 85°C PARTE DEL PRODUCTO ADQUIERE UN COLOR CAFE LIGERO. EN H_2SO_4 DEL 97% DE CONC. A 85°C SE DISUELVE TOTALMENTE EN 12 MINUTOS.	EN KOH AL 60%(PESO) A 85°C PARTE DEL PRODUCTO ADQUIERE UN COLOR CAFE LIGERO. EN H_2SO_4 DEL 97% DE CONC. A 85°C SE DISUELVE TOTALMENTE EN 4 MINUTOS.

DE LOS RESULTADOS ANTERIORES, SE PUEDE CONCLUIR QUE EL COMPUESTO OBTENIDO DE LA IRRADIACION DEL TRIOXANO, POSEE CARACTERISTICAS MUY SIMILARES A LAS DEL POLIOXIMETILENO COMERCIAL.

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 1.0 MRAD

R= 0.25 MRAD/HR

T= -72, -7, 25 y 35°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

EJEMPLO (7)

Se prepararon 8 muestras de cristales de trioxano de 4.0 gr. cada una de ellas. Todas las muestras se irradiaron a la temperatura ambiente (26°C), en presen

cia de aire y a la presión atmosférica. La dosis total empleada fué de 1.0 MRAD, con una razón de dosis de -- 0.25 MRAD/HR. Posteriormente a la irradiación, todas - las muestras fueron sometidas a un calentamiento por 8 hrs. a una temperatura entre 45 y 50°C. Para el calentamiento se utilizaron recipientes aislados térmicamente, conteniendo agua caliente. Al término del período de calentamiento, a cada una de las muestras se les -- agregó cloruro de metileno (150 ml. aprox.), disolviéndose el total del trioxano no afectado por la irradiación. Los sólidos no disueltos se separaron mediante - cloruro de metileno y se pusieron a secar en un horno a 75°C durante 3 hrs.

Una vez seco el material producto de la irradiación del trioxano, se procedió a realizar las - siguientes pruebas:

1.- A fin de conocer la estructura cristalina del compuesto obtenido y compararla con la del trioxano (sin irradiar) y la del polioximetileno de -- elevado peso molecular, se realizó un estudio de di--- fracción de rayos X. Una pequeña cantidad (1.0 gr. --- aprox.), de una de las 8 muestras del compuesto obtenido de la irradiación del trioxano, al que se le denomi

nará de aquí en adelante POM-GAMMA, fué molida hasta tener un polvo muy fino de ella.

De la misma forma se prepararon muestras de trioxano (sin irradiar) y de polioximetileno de elevado peso molecular. Para ésta última muestra, se utilizó el homopolímero del formaldehído comercial.

Se obtuvieron espectros de difracción de rayos X de cada una de las sustancias, éstos se dan en el anexo XI. El estudio de dichos espectros arrojó la siguiente informacion:

a.- El compuesto obtenido de la irradiación del trioxano (POM-GAMMA), posee una estructura cristalina.

b.- La estructura del trioxano (sin irradiar), muestra un espectro de difracción de rayos X, que difiere notablemente del espectro del POM-GAMMA, en el número de picos, el ángulo 2 ~~θ~~ en que éstos aparecen y la intensidad de los mismos. Por éstas diferencias se puede afirmar que el POM-GAMMA, es una sustancia diferente al trioxano en cuanto a cristalinidad y arreglo molecular.

c.- La comparación de los espectros de difracción del POM-GAMMA y el polioximetileno comercial,

arroja lo siguiente:

1.- el número de picos es el mismo para ambos espectros.

2.- El ángulo 2 θ en que aparecen los picos y por consiguiente las distancias interplanares, son las mismas para ambos espectros.

3.- La relación que existe entre las intensidades de los picos, es la misma para ambos espectros.

Debido a éstos resultados se puede concluir que la sustancia POM-GAMMA muestra una estructura cristalina y un arreglo molecular característico del grupo de los polioximetilenos lineales.

Los resultados del estudio de difracción de rayos X, se dan en la siguiente tabla:

COMPUESTO MEDICION	T R I O X A N O			P O M - G A M M A			POLIOXIMETILENO COMERCIAL		
ANGULO 2 θ	18.3°	23.4°	30.2°	22.9°	34.5°	47.7°	22.9°	34.5°	47.7°
DISTANCIA ENTRE PLANOS	4.85	3.8	2.96	3.8	2.60	1.91	3.88	2.60	1.91
INTENSIDAD	28	100	5.5	100	9.0	5.0	100	14.0	5.0
VOLTAJE	40 KV			40 KV			40 KV		
CORRIENTE	20 m AMP			20 m AMP			20 m AMP		

NOTA: SE UTILIZO UNA λ = 1.54 QUE CORRESPONDE A LA K α DEL COBRE.

2.- Para establecer una comparación entre las características de flujo del POM-GAMMA y el polioximetileno comercial (homopolímero), se realizó una prueba del índice de fusión (MELT-INDEX), de cada una de éstas sustancias.

Una cantidad de aproximadamente 10 gr. de cristales de POM-GAMMA, fué cortada en pequeños trozos - (0.3-0.5 cm.) y de ésta manera fué alimentada al equipo MELT-INDEX. Se obtuvo un valor de 3.5 gr/10mins, como índice de fusión del POM-GAMMA.

Aproximadamente 10 gr. de "pellets" del - polioximetileno comercial, se alimentaron al MELT--INDEXER y el índice de fusión obtenido fué de 8.5 gr/10mins.

De éstos resultados se puede afirmar 1° - que el POM-GAMMA reune características de flujo similares a las del polioximetileno comercial, 2° el orden del grado de polimerización de éstos dos compuestos, es también muy similar.

En la siguiente tabla se dan los resultados de éstas mediciones y las condiciones del experimento empleadas:

CONDICIONES DEL EXPERIMENTO

+RANGO DEL INDICE DE FUSION 0.7 - 10.0

TEMPERATURA	189.6-190.4°C ± 0.2°C
PESO "MUERTO"	2160.0 gr

+ DE ACUERDO AL PROCEDIMIENTO ASTM "METODO TENTATIVO PARA MEDIR EL FLUJO DE MATERIALES TERMOPLASTICOS POR EL PLASTOMETRO DE EXTRUSION.

RESULTADOS DEL EXPERIMENTO

SUSTANCIA	INDICE DE FUSION
POM-GAMMA	3.5 gr/10min.
POLIOXIMETILENO COMERCIAL	8.5 gr/10min.

3.- Con el propósito de conocer el orden de magnitud del grado de polimerización del compuesto obtenido, se realizó un estudio comparativo de la viscosidad intrínseca de ésta sustancia (POM-GAMMA), con la correspondiente a los representantes comerciales del homopolímero y el copolímero del polioximetileno.

En las pruebas de viscosidad intrínseca se utilizó como solvente el fenol. Las muestras fueron preparadas a 150°C y las concentraciones empleadas fueron 1.5, 1.0, 0.5 y 0.3% (en peso). Las mediciones fueron realizadas en un baño de temperatura constante, a 80°C (±0.02°C),

utilizando un viscosímetro del tipo Ubbelohde con una - constante de calibración C= 0.1035.

Los valores de la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) obtenidos fueron los siguientes.

POM-GAMMA	POLIOXIMETILENO COMERCIAL	
	HOMOPOLIMERO	COPOLIMERO
0.091	0.035	0.055

En el anexo XII se ilustran las mediciones llevadas a cabo.

De éstos resultados se puede concluir -- que el compuesto obtenido de la irradiación del trioxano (POM-GAMMA), posee un grado de polimerización de un orden de magnitud similar al del polioximetileno comercial.

4.- A fin de conocer el punto de fusión del compuesto obtenido (POM-GAMMA) y compararlo con el del homopolímero del formaldehído comercial, muestras - de éstos compuestos fueron analizadas térmicamente en - un equipo de Análisis Térmico diferencial (DTA).

Como material de referencia se utilizó - vidrio y la temperatura se aumentó a razón de 20°C por minuto. Los Termogramas obtenidos se dan en el anexo -- XIII y los resultados fueron:

	TEMPERATURA DE FUSION °C	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION °C
POM-GAMMA	198 y 237	309
POLIOXIMETILENO COMERCIAL (HOMOPOLIMERO.)	186 y 271	325

De éstos datos se puede ver que el POM-GAMMA funde a una temperatura ligeramente mayor a la del polioximetileno comercial, aunque es ligeramente menos - estable térmicamente que éste.

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 1.0MRAD

R= 0.25 MRAD/HR

T= 26°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

TEMPERATURA DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION.	45 - 50°C
DURACION DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION	8 HORAS

EJEMPLO (8)

Siete muestras de 3.0 gr. cada una de -- trioxano en forma de cristales, se irradiaron en presen

cia de aire a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica. Las dosis totales fueron 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 y 1.5 MRAD.

Despues de la irradiación, todas las --- muestras se pusieron en un baño de agua caliente a una temperatura de 35°C ± 2°C, durante 72 hrs.

Posteriormente al calentamiento, a cada una de las muestras se les agregó CH_2Cl_2 disolviéndose el trioxano no afectado por los rayos GAMMA. Los sóli-- dos no disueltos fueron lavados perfectamente con CH_2Cl_2 en abundancia y puestos a secar en un horno a 80°C du-- rante 3 hrs.

A fin de conocer la viscosidad intrínseca del compuesto obtenido en cada una de las 7 muestras, se prepararon soluciones de 0.3, 0.5, 1.0 y 1.9gr/100ml utilizando como solvente fenol. Las mediciones de viscosidad fueron hechas en un baño de temperatura constante a 80°C (± 0.02°C), con ayuda de un viscosímetro Ubbelohde con una constante de calibración C= 0.1035.

Se encontró que a dosis de 0.1 MRAD, se obtiene el máximo valor para la viscosidad intrínseca y a medida que aumenta la energía ionizante suministrada, el valor de ésta propiedad disminuye. En la tabla 3.5

se dan los valores obtenidos y en la figura 3.8 se presenta la gráfica correspondiente.

T A B L A 3.5

DOSIS TOTAL SUMINISTRADA MRAD	VISCOSIDAD INTRINSECA $[\eta]$
0.1	0.344
0.3	0.314
0.5	0.066
0.7	0.173
0.9	0.145
1.1	0.114
1.5	0.047

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 y 1.5 MRAD

R= 0.25 MRAD/HR

T= 26°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

TEMPERATURA DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION. 55 ± 2°C

DURACION DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION 72 HRS

EJEMPLO (9)

Siete muestras de cristales de trioxano de 3.0 gr. cada una fueron irradiadas igual que en el ejemplo (7) y posteriormente a la irradiación fueron sometidas a un calentamiento durante 72 hrs. a una temperatura de 42-48°C. Después del calentamiento las muestras fueron tratadas como en el ejemplo (7), para conocer la viscosidad intrínseca de cada una de ellas.

Los valores de viscosidad intrínseca obtenidos fueron:

DOSIS SUMINISTRADA MRAD	VISCOSIDAD INTRINSECA $[\eta]$
0.1	0.229
0.3	0.239
0.5	0.225
0.7	0.160
0.9	0.132
1.1	0.100
1.5	0.045

De éstos datos se puede observar que el valor máximo de la viscosidad intrínseca se obtuvo para una dosis total de 0.3 MRAD y a partir de éste valor a medida que la energía suministrada aumenta, la visco

sidad intrínseca disminuye. En la figura 3.8 se da la gráfica obtenida de éstos valores.

De la comparación de las curvas obtenidas de los ejemplos (8) y (9), se puede notar que las muestras sometidas al calentamiento posterior a la -- irradiación, de 55°C, para una misma dosis muestran - un valor de viscosidad intrínseca ligeramente mayor - que las calentadas a 46°C.

Esta diferencia va disminuyendo a medida que se alcanzan valores de dosis total suministrada, mayores de 1.0 MRAD (ver fig. 3.8).

EJEMPLO (10)

Nueve muestras de 3.0 gr. cada una de trioxano fueron irradiadas hasta una dosis total de - 1.0 MRAD a una razón de 0.25 MRAD/HR.

Las temperaturas a las que se llevó a cabo la irradiación y los medios empleados fueron:

MUESTRA	TEMPERATURA	MEDIO EMPLEADO
1	-72°C	HIELO SECO Y ACETONA
2	-7°C	AGUA (HIELO) Y NaCl
3	18°C	AGUA A TEMP. AMBTE.
4	25°C	AGUA CALIENTE
5	45°C	AGUA CALIENTE
6	55°C	AGUA CALIENTE
7	60°C	AGUA CALIENTE
8	65°C	AGUA CALIENTE
9	75°C	AGUA CALIENTE

La irradiación de las muestras anteriores fué llevada a cabo en presencia de aire y a la presión atmosférica. Inmediatamente después de la irradiación, a cada una de las muestras se les agregó CH_2Cl_2 (cloruro de metileno); en unas muestras el trioxano -- irradiado se disolvió totalmente, en otras se observaron sólidos que no pudieron ser disueltos ni aún calen

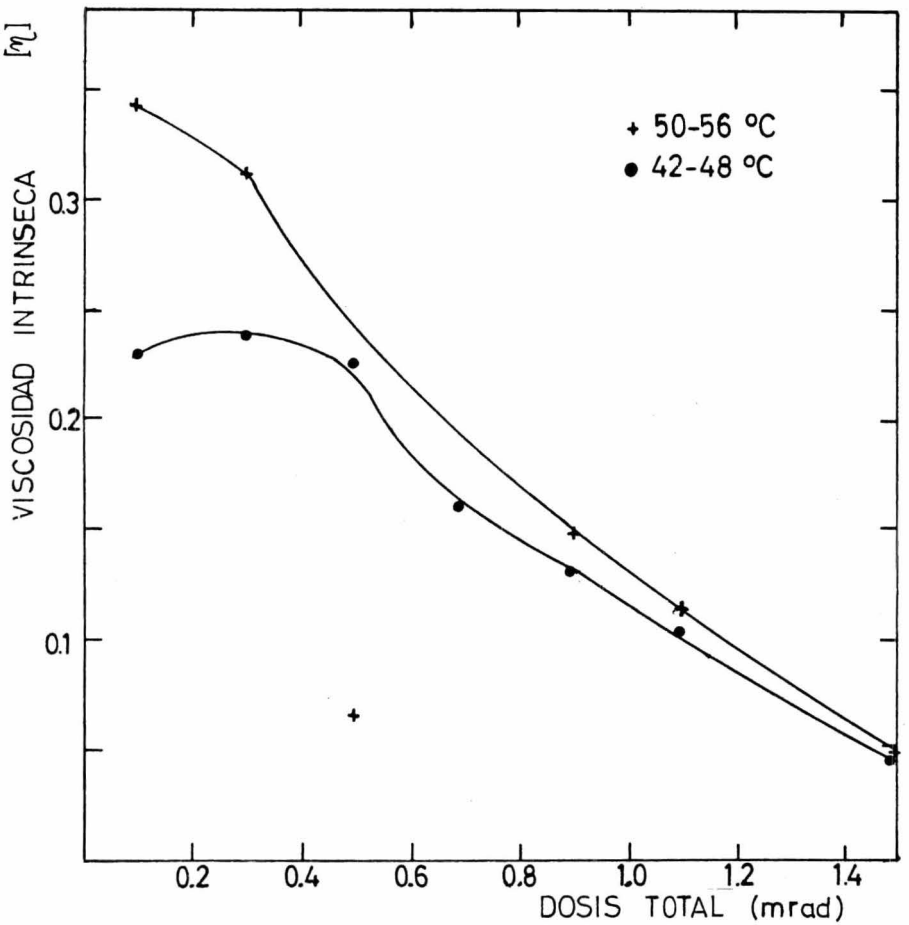


FIG. 3.8

TRIOXANO IRRADIADO A LA TEMPERATURA AMBIENTE (26°C) Y POSTERIORMENTE SOMETIDO A UN CALENTAMIENTO A 50-56°C (+) y 42-48°C (●). LAS MEDICIONES DE VISCOSIDAD INTRINSECA FUERON HECHAS EN FENOL A 80°C.

tando el CH_2Cl_2 hasta 30°C. Los sólidos de éstas muestras fueron separados mediante filtración, lavados perfectamente con CH_2Cl_2 en abundancia y puestos a secar en un horno a 80°C durante 5 hrs. Después de ser secados, los sólidos fueron pesados y se obtuvo el porcentaje de conversión -- (rendimiento) correspondiente.

Los resultados fueron los siguientes:

MUESTRA	TEMPERATURA	RESULTADO DEL TRATAMIENTO CON CH_2Cl_2	COMPUESTO INSOLUBLE EN CH_2Cl_2 % (PESO)
1	-72°C	SE DISOLVIO TOTALMENTE	——
2	-7°C	SE DISOLVIO TOTALMENTE	——
3	18°C	SE DISOLVIO TOTALMENTE	——
4	25°C	SE DISOLVIO TOTALMENTE	——
5	45°C	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	35.0
6	55°C	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	37.5
7	60°C	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	5.0
8	65°C	SE DISOLVIO TOTALMENTE	——
9	75°C	SE DISOLVIO TOTALMENTE	——

Del cuadro anterior y de la fig. 3.9, que es donde se graficó temperatura de irradiación contra conversión (%), se puede observar que sólo se observan cambios en el trioxano que fué irradiado a una temperatura -

comprendida entre 25 y 65°C. Las muestras irradiadas a temperaturas inferiores y superiores al rango anterior se dejaron en reposo por un día y el trioxano volvió a precipitar en forma de cristales, que al agregar mas - CH_2Cl_2 se disolvieron nuevamente.

Es necesario aclarar que las muestras 8 y 9, permanecieron en estado líquido durante la irra-- diación pero al término de ésta y al estar en contacto con la temperatura ambiente el trioxano recristalizó - completamente.

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 1.0 MRAD

R= 0.25 MRAD/HR

T= -72, -7, 18, 25, 45, 55, 60, 65 y 75°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

NO HUBO CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION.

EJEMPLO (11)

Nueve muestras de trioxano en forma de - cristales, cada una de ellas de 3.0 gr, fueron irradiadas a una dosis total de 1.0 MRAD, a una razón de dosis de 0.25 MRAD, en presencia de aire y a la presión atmos

férica. Las temperaturas a las que se irradiaron las -- muestras, así como los medios empleados para alcanzar-- las y conservarlas, fueron las del ejemplo (9). Después de la irradiación las 9 muestras fueron puestas en un - baño con agua caliente a una temperatura de 45-55°C, durante 48 hrs. Al final de éste lapso a cada una de las muestras se les agregó cloruro de metileno, con lo que - se disolvió el trioxano no afectado por la energía ionizante. Los sólidos insolubles en CH_2Cl_2 fueron separados por filtración, lavados con cloruro de metileno en abundancia y puestos a secar en un horno a 80°C durante 5 hrs. Después de secarlos fueron pesados y se obtuvo - el porcentaje de conversión correspondiente.

La gráfica de los valores obtenidos, temperatura de irradiación y conversión (%), se dan en la figura 3.9

Se encontró que para una dosis determinada, en éste caso fué de 1.0 MRAD, la temperatura a la - que se lleve a cabo la irradiación, no tiene un efecto significativo sobre la conversión (%) del trioxano. Por supuesto, siempre y cuando el trioxano irradiado sea calentado hasta una temperatura menor que 60°C y mayor -- que 30°C durante un tiempo determinado, que en éste ---

ejemplo fué de 48 hrs.

Los resultados obtenidos fueron:

MUESTRA No.	TEMPERATURA DE IRRADIACION °C	RESULTADO DEL TRATAMIENTO CON CH_2Cl_2	COMPUESTO INSOLUBLE EN CH_2Cl_2 (CONVERSION) %
1	-72	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	47.5
2	- 7	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	45.4
3	18	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	43.1
4	25	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	44.1
5	45	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	37.5
6	55	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	45.0
7	60	SE DISOLVIO PARCIALMENTE	10.0
8	65	SE DISOLVIO TOTALMENTE	--
9	75	SE DISOLVIO TOTALMENTE	--

Es importante mencionar, que las muestras No. 8 y 9 fueron irradiadas en estado líquido y no en -- forma de cristales, pues el trioxano empleado funde en-- tre 60 y 62°C. Al ser expuestas en el baño de temperatura a 45-55°C, el trioxano líquido recristalizó totalmente.

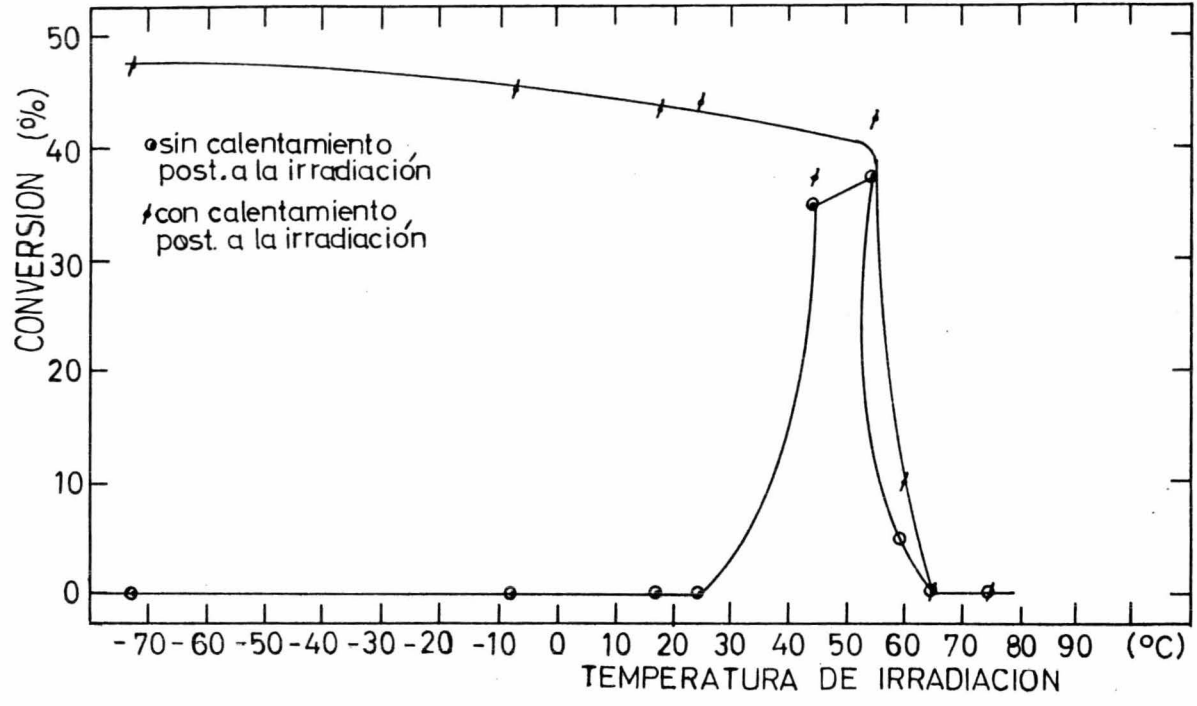


FIG. 3.9

TRIOXANO IRRADIADO A DIFERENTES TEMPERATURAS, CON UNA DOSIS TOTAL SUMINISTRADA DE 1.0 MRAD. LOS PUNTOS ● CORRESPONDEN AL TRIOXANO TRATADO CON CH_2Cl_2 INMEDIATAMENTE DESPUES DE LA IRRADIACION. LA GRAFICA DE PUNTOS / CORRESPONDE AL --- TRIOXANO CALENTADO A 45-55°C DURANTE 48 HR. DESPUES DE SER IRRADIADO.

EJEMPLO (12)

Siete muestras de 2.0 gr. cada una, fueron irradiadas en presencia de aire, a la presión atmosférica y a una temperatura de -7°C. Como medio de enfriamiento se utilizó agua en forma de hielo con NaCl. La dosis total suministrada fué de 1.0 MRAD, a una razón de dosis de 0.25 MRAD/HR. Después de la irradiación, las muestras fueron sometidas a un calentamiento durante 8, 12, 20, - 48, 72, 84, y 96 hrs., a una temperatura de 50-55°C. Al término del período de calentamiento, a cada una de las muestras se les agregó CH_2Cl_2. Los sólidos no disueltos por el solvente fueron separados por filtración, lavados con CH_2Cl_2 en abundancia y puestos a secar en un horno a 80°C durante 5 hrs. Una vez secos, los sólidos se pesaron y se obtuvo la conversión (%) correspondiente.

Como resultado se obtuvo que el tiempo de calentamiento es de vital importancia para la conversión del producto, durante las primeras 40 hrs. Para lapsos - mayores, el aumento en la conversión es poco significativo. Los valores obtenidos se dan a continuación. La gráfica de los mismos se representa en la figura 3.10.

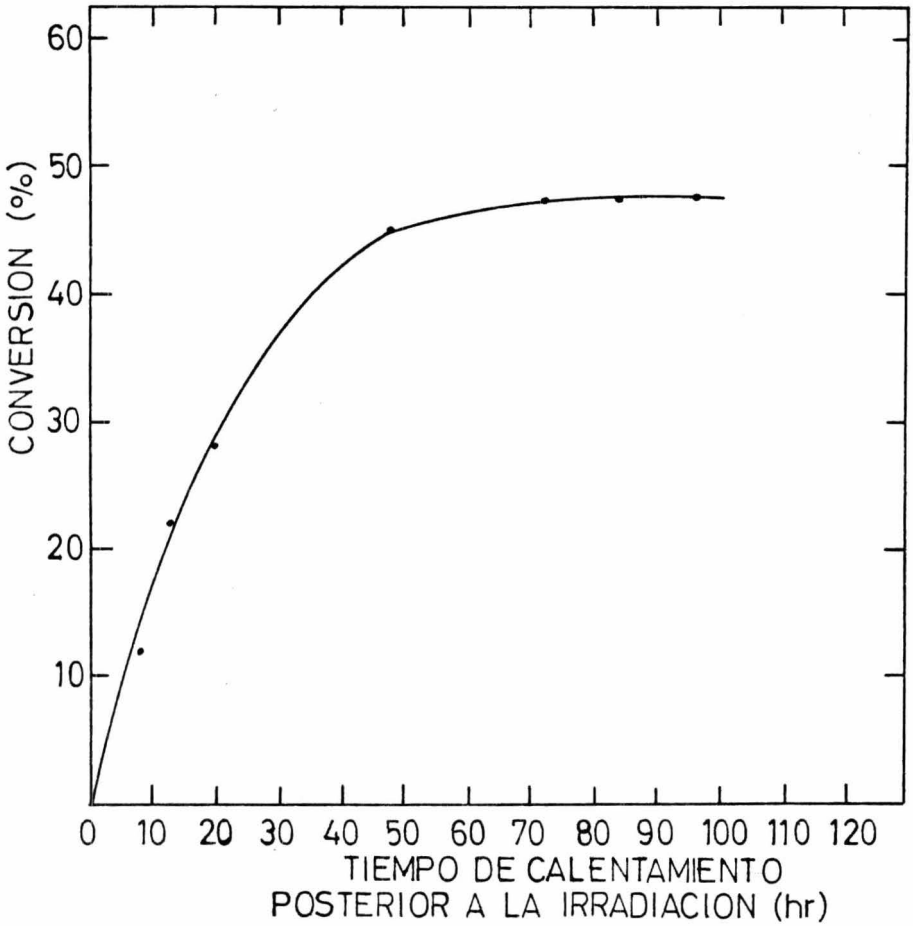


FIG. 3.10

TRIOXANO IRRADIADO A -7°C, A UNA DOSIS TOTAL DE 1.0 MRAD, A UNA RAZON DE DOSIS DE 0.25 MRAD/HR. DESPUES DE LA IRRADIACION, LAS MUESTRAS FUERON SOMETIDAS A - UN CALENTAMIENTO DE 50-55°C.

MUESTRA No.	TIEMPO DE CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION Hrs	CONVERSION %
1	8	12.2
2	12	22.0
3	20	27.6
4	48	45.0
5	72	47.0
6	84	47.3
7	96	47.4

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 1.0 MRAD

R= 0.25 MRAD/HR

T= -7°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION.	50 - 55°C
DURACION DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION	8, 12, 20, 48, 72, 84 y 96 hrs

EJEMPLO (13)

Catorce muestras de trioxano, cada una de -

2.0 gr. fueron irradiadas a 4°C, en presencia de aire y a la presión atmosférica. Como medio de enfriamiento se utilizó agua en forma de hielo. Las 14 muestras se dividieron en dos grupos de 7 muestras cada uno y se irradiaron a 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 MRAD.

Después de la irradiación, los grupos -- fueron puestos en baños con agua caliente durante 40 hr Uno de ellos se calentó a 45°C (± 2°C) y el otro a 55°C (± 2°C).

Posteriormente al período de calentamiento, a las muestras se les agregó CH_2Cl_2, se separaron - los sólidos no disueltos mediante filtración, se lavaron con solvente (CH_2Cl_2) en abundancia y fueron puestos a secar en un horno durante 5 hrs. a una temperatura de 80°C.

Se encontró primero, que la dosis total suministrada tiene un efecto significativo sobre la conversión (%), cuando el calentamiento posterior a la --- irradiación, se lleva a cabo a una temperatura de 45°C. Cuando la temperatura del calentamiento es de 55°C, la irradiación no tiene un efecto significativo sobre la - conversión (%). Segundo, a dosis totales suministradas mayores de 1.0 MRAD, el llevar a cabo el calentamiento

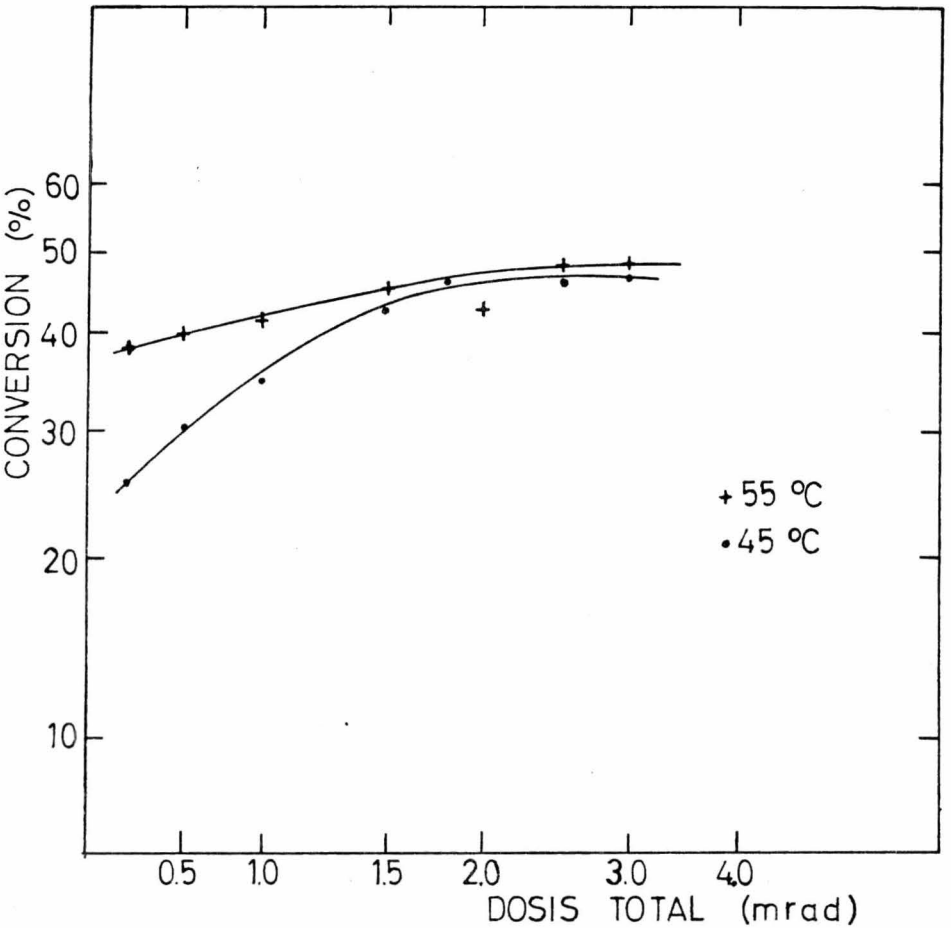


FIG. 3.11

TRIOXANO IRRADIADO A -4°C, EN PRESENCIA DE AIRE Y A LA PRESION ATMOSFERICA. POSTERIORMENTE A LA IRRADIACION, EL TRIOXANO FUE CALENTADO DURANTE 40 HR. A 55°C (+) Y 45°C (•)

a 55°C ó a 45°C no tiene un efecto significativo sobre la conversión (%).

Los valores obtenidos se dan a continuación y la gráfica de los mismos se dan en la figura 3.11.

MUESTRA	DOSIS SUMINISTRADA MRAD	CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION 55°C (%CONVERSION)	45°C (%CONVERSION)
1	0.2	38.2	25.7
2	0.5	40.0	30.2
3	1.0	41.8	35.0
4	1.5	45.0	43.0
5	2.0	42.8	46.0
6	2.5	48.2	46.2
7	3.0	47.8	47.0

PARAMETROS UTILIZADOS.

D= 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0

R= 0.25 MRAD/HR

T= -4°C

P= 585 mm Hg

M= AIRE

TEMPERATURA DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR A LA IRRADIACION. 45 ± 2°C, 55 ± 2°C

DURACION DEL CALENTAMIENTO
POSTERIOR A LA IRRADIACION 40 Horas.

7.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

1.- En los experimentos llevados a cabo con la solución acuosa de formaldehído, sólo fué posible obtener un aumento, muy poco significativo, de su viscosidad. Estos resultados y la obtención de pequeñas cantidades de sólidos, con características muy similares a -- las de los polioximetilenos inferiores, no son suficientes para poder afirmar que existe una influencia significativa de los rayos GAMMA, sobre la solución de formaldehído. La presencia de los sólidos que se obtuvieron de - irradiar la formalina hasta dosis de 0.4 MRAD y dejarla en reposo durante 20 días, se puede explicar en base a - la poca inestabilidad de éstas soluciones. Cuando disminuye la concentración del preservativo (metanol) en ---- ellas, precipitan los denominados polioximetilenos inferiores, que se puede tener en una solución acuosa de formaldehído.

En la tabla 3.7 se da la temperatura mínima a la que las soluciones de formaldehído, pueden ser - almacenadas por un tiempo (aprox.) de 1 a 3 meses. La tabla 3.8 muestra el efecto de la concentración del meta--

nol, en la precipitación de polímeros de una solución - acuosa de formaldehído después de 24 hrs. de almacena-- miento.

T A B L A 3.6

DISTRIBUCION DEL FORMALDEHIDO ENTRE MONOMERO Y POLIMERO, EN UNA SOLUCION ACUOSA A 35°C (1)

CH_2O % PESO	CH_2O % COMO MONOMERO	% CH_2O COMO POLIOXIMETILENO GRADO DE POLIMERIZACION 2	3	4	5	6	7	8
30	35.62	22.28	16.33	10.638	6.498	3.810	2.1720	1.213
35	31.20	20.99	16.55	11.605	7.626	4.811	2.9510	1.773
40	26.80	19.36	16.38	12.328	8.696	5.889	3.8770	2.500
45	22.70	17.50	15.81	12.693	9.556	6.906	4.8520	3.339
50	19.00	15.53	14.82	12.674	10.119	7.756	5.7800	4.219

T A B L A 3.7

TEMPERATURAS MINIMAS PARA EL ALMACENAMIENTO DE SOLUCIONES ACUOSAS

CONCENTRACION CH_2O (%)	CONCENTRACION CH_3OH (%)	TEMPERATURA (°C)	(°F)
30	--	7	45
37	1	35	95
37	7	21	70
37	10	7	45
37	12	6	43
45	1	55	131
50	1	65	149

T A B L A 3.8

EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL METANOL EN LA PRECIPITACION DE POLIMEROS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE FORMALDEHIDO DESPUES DE 24 HRS DE ALMACENAMIENTO (1)

CONCENTRACION CH_3OH (% PESO)	TEMPERATURA DE PRECIPITACION (°C)
0	20
2	18
4	16
6	13
8	9
10	5
12	0

2.- Del tratamiento del p-formaldehído en forma de polvo con los rayos GAMMA, sólo fué posible observar un aumento muy ligero y difícil de cuantificar, en la resistencia de ésta sustancia a disolverse en agua. El resto de sus propiedades permaneció inalterable. Por éste motivo, no se puede afirmar que el p-formaldehído experimente cambios físicos y/o químicos, por el efecto de los rayos GAMMA.

3.- Los experimentos de irradiación -- del trioxano, dieron lugar a la formación de un com--

puesto cuyas características de color, olor, elevada resistencia a los ácidos y bases, insoluble en alcoholes y cloruro de metileno, lo hacen totalmente diferente a la sustancia de que se partió.

La caracterización del nuevo compuesto (POM-GAMMA), arrojó los siguientes resultados:

a) Difracción de Rayos X.

El grado de cristalinidad del POM-GAMMA y las distancias interplanares, mostraron que se trata de un compuesto totalmente diferente al trioxano y es muy similar a los polioximetilenos lineales. Mediante el estudio realizado, no se puede tener una medida del peso molecular del POM-GAMMA, ya que el espectro de difracción de los polímeros lineales del formaldehído, es muy similar en todos ellos.

Al comparar los espectros obtenidos para el POM-GAMMA y el homopolímero del formaldehído comercial, sólo se observó una ligera diferencia en la intensidad del 2o pico, la cual se puede atribuir a la forma en que se preparó la muestra. Dada la dureza del material no fué posible molerla por los métodos convencionales (mortero o molino mecánico). -- Fué necesario primero darle un enfriamiento enérgico

con Nitrógeno líquido (-198°C) e inmediatamente después molerla mediante golpes.

Resumiendo, en base a los datos obtenidos de los espectros de difracción de rayos X, como son el número de picos, las distancias interplanares y la relación entre las intensidades de los mismos, se puede afirmar que el nuevo compuesto presenta características de grado de cristalinidad y arreglo atómico muy similares a las de los polioximetilenos lineales.

b) Indice de Fusión.

Las pruebas comparativas realizadas entre el nuevo compuesto y el homopolímero del formaldehído comercial muestran que el primero posee una mayor viscosidad a la fusión, lo que indica que su grado de polimerización es mayor. No es posible establecer la magnitud de la diferencia entre los grados de polimerización de los compuestos anteriores, pues a la fecha no existen publicaciones con esta información. Pero sí es posible afirmar que el nuevo compuesto posee un peso molecular, de un orden de magnitud similar al del compuesto comercial.

c) Temperatura de Fusión.

Los valores de temperatura de fusión pa-

ra el POM-GAMMA y el polioximetileno comercial, resulta ron ser muy parecidos. Este resultado corrobora la afir mación hecha, respecto a que los compuestos mencionados poseen un grado de polimerización con un orden de magni tud muy similar.

El compuesto comercial mostró que posee una mayor estabilidad térmica. En éste punto cabe hacer notar, que a fin de mejorar la estabilidad térmica del polioximetileno, los compuestos comerciales reciben un tratamiento de esterificación. Este consiste básicamente en el "bloqueo" de los grupos funcionales terminales de las cadenas moleculares, cambiando los grupos -OH -- por -COOR, el POM-GAMMA obtenido de la irradiación del trioxano, no recibió tratamiento alguno para mejorar su estabilidad térmica.

d) Viscosidad Intrínseca.

Los valores de las viscosidades intrínse cas del POM-GAMMA y los polioximetilenos comerciales -- (homopolímero y copolímero), resultaron ser muy simila- res. No obstante el nuevo compuesto (POM-GAMMA) mostró tener un valor mayor de ésta propiedad para las mismas condiciones del experimento de medición.

En base a éstos resultados y los obteni-

dos en las pruebas del índice de fusión, descritos anteriormente (inc. 3-b), se puede afirmar que el POM-GAMMA posee un mayor grado de polimerización que los compuestos comerciales (Celcón+ y Delrin+ 500). No se puede -- precisar la magnitud de la diferencia, pues al momento no existen publicaciones con ésta información.

+ MARCAS REGISTRADAS.

IV.- CONCLUSIONES.

1.- LA IRRADIACION DE MUESTRAS DE FORMALDEHIDO EN SOLUCIONES ACUOSAS AL 37% Y DE P-FORMALDEHIDO SOLIDO, EN PRESENCIA DE AIRE, AL VACIO A LA -- PRESION ATMOSFERICA, A TEMPERATURAS DE -72 A 60°C, A DOSIS TOTALES DE 0.1 A 5.0 MRAD Y A RAZONES DE DOSIS DE 0.25 MRAD/HR, NO CONDUCE A LA OBTENCION DEL POLIOXIMETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR, LOS CAMBIOS OBSERVADOS EN DICHOS COMPUESTOS, SON MENORES E IMPLICAN UNICAMENTE LIGEROS AUMENTOS EN LA VISCOSIDAD Y RESISTENCIA A SOLVENTES.

2.- EL TRATAMIENTO CON RAYOS GAMMA, DE SOLUCIONES DE TRIOXANO EN CLORURO DE METILENO, EN PRESENCIA DE AIRE, A LA PRESION ATMOSFERICA, A TEMPERATURAS DE -72 A 26°C, AL VACIO, A CONCENTRACIONES DE 70 A 90% (EN PESO), A DOSIS TOTALES DE 0.1 A 2.0 MRAD Y A RAZONES DE DOSIS DE 0.2 A 0.25 MRAD/HR, NO CONDUCE A LA OBTENCION DEL POLIOXIMETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR. NO SE OBSERVARON CAMBIOS EN DICHAS SOLUCIONES POR EFECTOS DE LOS RAYOS GAMMA.

3.- LA IRRADIACION DEL TRIOXANO, BAJO CONDICIONES ESPECIFICAS DE TEMPERATURA DE IRRADIACION DOSIS TOTAL SUMINISTRADA, TEMPERATURA DE CALENTAMIEN-

TO POSTERIOR A LA IRRADIACION Y LA DURACION DE DICHO - PERIODO DE CALENTAMIENTO, CONDUCEN A LA OBTENCION DE - UN COMPUESTO CON CARACTERISTICAS MUY SIMILARES A LAS - DE LOS POLIOXIMETILENOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR.

LA COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS - DE ESTE COMPUESTO, CON LAS CORRESPONDIENTES A LAS DE - LOS POLIOXIMETILENOS COMERCIALES, ARROJA LOS SIGUIEN-- TES RESULTADOS (VER TABLAS 4.1 Y 4.2):

a) EL COLOR, OLOR Y APARIENCIA DE AMBOS COMPUES-- TOS SON MUY SIMILARES.

b) LAS PRUEBAS DE COMBUSTION A LA FLAMA, SOLUBILI DAD Y RESISTENCIA A LOS AGENTES QUIMICOS, INDI CAN QUE SE TRATA DE DOS COMPUESTOS MUY SIMILA- RES.

c) LOS PUNTOS DE FUSION SON MUY SIMILARES PARA AM BOS COMPUESTOS. EL POLIOXIMETILENO COMERCIAL - MUESTRA UNA MAYOR ESTABILIDAD TERMICA, LA CUAL SE EXPLICA POR EL TRATAMIENTO DE ESTERIFICA--- CION QUE RECIBEN LOS COMPUESTOS COMERCIALES Y Y EL POM-GAMMA NO RECIBIO.

d) EL ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA AM-- BOS COMPUESTOS ES EL MISMO Y CORRESPONDE AL DE LOS POLIOXIMETILENOS LINEALES.

e) LA OBSERVACION AL MICROSCOPIO DE AMBOS COMPUESTOS, MUESTRAN FORMAS FIBRILARES ACOMODADAS LONGITUDINALMENTE.

f) LA MEDICION DE VISCOSIDAD INTRINSECA, MUESTRA VARIOS VALORES PARA EL POM-GAMMA, INCLUSIVE SUPERIORES A LOS DEL POLIOXIMETILENO COMERCIAL. ESTOS RESULTADOS Y LOS OBTENIDOS DE LAS PRUEBAS DE INDICE DE FUSION, INDICAN QUE EL POM-GAMMA POSEE UN MAYOR GRADO DE POLIMERIZACION QUE EL POLIOXIMETILENO COMERCIAL, EMPLEADO EN LOS EXPERIMENTOS DE CARACTERIZACION.

4.- A CONTINUACION SE EVALUA EL USO DE LOS RAYOS GAMMA EN LA SINTESIS DEL POLIOXIMETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR, ESTABLECIENDO UNA COMPARACION CON EL METODO QUIMICO-CATALITICO, UTILIZADO ACTUALMENTE EN LA INDUSTRIA (VER SECC. 2.1):

1) LA SINTESIS Y EL MANEJO DEL TRIOXANO ES MAS ECONOMICA Y SENCILLA, QUE LA DEL FORMALDEHIDO.

2) LA PURIFICACION DEL TRIOXANO SOLO REQUIERE DE DESTILACIONES A TEMPERATURAS FACILES DE ALCANZAR Y MANTENER (60°C). LA PURIFICACION DEL FORMALDEHIDO REQUIERE EL USO DE SUSTANCIAS EXTRAÑAS AL SISTEMA Y DE TEMPERATURAS MUY BAJAS ---

(-21°C), PARA LAS CUALES SE REQUIEREN SISTEMAS MUY ESPECIALES.

3) LA POLIMERIZACION DEL TRIOXANO NO REQUIERE DEL USO DE SUSTANCIAS CATALIZADORAS, CONTROLES DE TEMPERATURA Y PRESION MUY ESPECIALES COMO ES - EL CASO DEL FORMALDEHIDO.

4) DEBIDO A LA NO UTILIZACION DE SUSTANCIAS EXTRAÑAS AL SISTEMA, EL GRADO DE PUREZA DEL POLIOXIMETILENO SINTETIZADO MEDIANTE RAYOS GAMMA, ES MAYOR.

5) COMO FUE POSIBLE OBSERVAR EN ESTE TRABAJO, EL GRADO DE POLIMERIZACION DEL POLIOXIMETILENO OBTENIDO MEDIANTE LOS RAYOS GAMMA ES FACILMENTE CONTROLABLE MEDIANTE LAS DOSIS DE ENERGIA SUMINISTRADA.

5.- DE ACUERDO CON LOS OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO, SE REUNIO LA INFORMACION TECNICA SOBRE LA SINTESIS DEL POLIOXIMETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR, - MAS RECIENTE Y SOBRESALIENTE. GRAN PARTE DE ESTA INFORMACION, SE CITA COMO REFERENCIA EN EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO. LOS DATOS BIBLIOGRAFICOS CORRESPONDIENTES SE DAN EN LA SECCION VIII. EN EL APENDICE SE DAN LAS - SINOPSIS DE ALGUNOS DE LOS ESTUDIOS MAS SOBRESALIENTES.

T A B L A 4.1

P R U E B A	POLIOXIMETILENO COMERCIAL	POM-GAMMA
1.- COMBUSTION A LA FLAMA	-FLAMA: COLOR AZUL -AL RETIRARLO DE LA FLAMA CONTINUA ARDIENDO -EL GAS QUE SE DESPRENDE DE LA COMBUSTION TIENE UN INTENSO OLOR IRRITANTE CARACTERISTICO DEL FORMALDEHIDO	IDEM
2.- SOLUBILIDAD	-INSOLUBLE EN CLORURO DE METILENO -INSOLUBLE EN METANOL -SOLUBLE EN FENOL A 100°C -SOLUBLE EN FORMAMIDA A 150°C	IDEM
3.-RESISTENCIA A AGENTES QUIMICOS (MEDICIONES HECHAS CON AGITACION CONTINUA DURANTE 45 MINS.)	-EN SOLUCION ACUOSA DE KOH (15%) A 30°C, NO SE OBSERVA DISOLUCION O DEGRADACION. -EN SOLUCION ACUOSA DE KOH (60%) A 30°C, NO SE OBSERVA DISOLUCION O DEGRADACION. -EN SOLUCION ACUOSA DE KOH (60%) A 85°C NO SE OBSERVA DISOLUCION. EL COMPUESTO ADQUIERE UN COLOR CAFE CLARO. -EN SOL. ACUOSA DE H_2SO_4 50% (VOL.) A -- 24°C, NO SE DISUELVE. SE PERCIBE UN LIGERO OLOR A FORMALDEHIDO. LA SOLUCION - ADQUIERE UN LIGERO COLOR AMARILLO. -EN UNA SOL. DE H_2SO_4 AL 97% (EN PESO) A 24°C, SE OBSERVO UNA DEGRADACION LIGERA EL COMPUESTO CONSERVA SU COLOR BLANCO Y EL ACIDO ADQUIERE UN LIGERO COLOR CAFE. -EN UNA SOL. DE H_2SO_4 AL 97% (EN PESO) A 85°C, SE DISUELVE TOTALMENTE EN 12MINS. DESPRENDIENDOSE GRAN CANTIDAD DE GASES CON INTENSO OLOR A FORMALDEHIDO.	IDEM SE DISUELVE TOTALMENTE EN 4 MINS.

T A B L A 4.2

CARACTERISTICA	UNIDAD	POLIOXIMETILENO COMERCIAL	POM-GAMMA
COLOR	--	BLANCO	BLANCO
OLOR	--	SIN OLOR	SIN OLOR
INDICE DE FUSION	Gr/10 Mins	8 - 10	1 - 5
VISCOSIDAD INTRINSECA	--	0.035	0.047 - 0.344
PUNTO DE FUSION	°C	186 - 271	198 - 237
TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION	°C	325	309
ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X	--	CARACTERISTICO DE LOS POLIOXIMETILENOS LINEALES	CARACTERISTICO DE LOS POLIOXIMETILENOS LINEALES
OBSERVACION AL MICROSCOPIO	--	FIBRAS ACOMODADAS EN FORMA LONGITUDINAL	FIBRAS ACOMODADAS EN FORMA LONGITUDINAL

COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS DEL POLIOXIMETILENO COMERCIAL CON LAS DEL COMPUESTO OBTENIDO MEDIANTE EL USO DE LOS RAYOS GAMMA (POM-GAMMA)

V.- RECONOCIMIENTOS.

La realización de éste trabajo fué posible gracias al soporte económico del Centro de Investigación de Materiales (UNAM), y a la dirección técnica de los Ings. A. Garcia León y A. Pérez de Mendoza. Los trabajos de irradiación y caracterización de los compuestos, fueron realizados gracias a la cooperación del laboratorio del Centro de Investigación de Materiales (UNAM), Laboratorio de Energía Nuclear (UNAM), Instituto de Física (UNAM), División de Estudios Superiores (UNAM), Instituto Mexicano del Petróleo y a la Cía Industrias Resistol S.A. La información técnica sobre el polioximetileno fué recopilada gracias a Monsanto - Mitsubish Co. en Japón y a "Washington University" en E.U.A.

VI A N E X O S.

A N E X O S.

I COMPARACION DE LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DE LAS RESINAS ACETALES.

II POLIMEROS DEL FORMALDEHIDO.

III SOLVENTES PARA EL POLIOXIMETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR.

IV CATALIZADORES PARA LA OBTENCION DE POLIOXIMETILENOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR Y TERMICAMENTE ESTABLES, A PARTIR DEL FORMALDEHIDO.

V (A) EQUIPO PARA IRRADIACION GAMMA-CELL "200".

(B) CURVAS DE ISODOSIS DEL GAMMA-CELL "200".

VI (A) EQUIPO GAMMA-BEAM 650 (VISTA GENERAL).

(B) EQUIPO GAMMA-BEAM 650 (VISTA PARCIAL).

(C) RELACION DE LA DOSIS CENTRAL NOMINAL CONTRA EL DIAMETRO DE PASO DE LA FUENTE DEL EQUIPO GAMMA-BEAM 650.

VII UNIDADES DE IRRADIACION EMPLEADAS.

VIII (A) DIBUJOS DE LOS RECIPIENTES DE LAS MUESTRAS A IRRADIAR.

(B) DIBUJOS DE LOS RECIPIENTES TERMICOS USADOS EN IRRADIACIONES.

(C) RELACION DE LA ATENUACION DE LAS TRANSMISIONES GAMMA A TRAVES DEL FIERRO.

IX (A) PROPIEDADES FISICAS DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS COMERCIALES TIPICAS DEL FORMALDEHIDO.

(B) CARACTERISTICAS PRINCIPALES DE LA SOLUCION -- UTILIZADA EN ESTE ESTUDIO.

X (A) CARACTERISTICAS DEL P-FORMALDEHIDO EMPLEADO - EN LOS EXPERIMENTOS.

(B) CARACTERISTICAS DEL TRIOXANO EMPLEADO EN LOS EXPERIMENTOS.

XI (A) ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL POM-GAMMA.

(B) ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL HOMOPOLIMERO DEL FORMALDEHIDO.

(C) ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL TRIOXANO.

XII MEDICIONES DE VISCOSIDAD INTRINSECA DEL POM-GAMMA DEL COPOLIMERO Y EL HOMOPOLIMERO DEL FORMALDEHIDO.

XIII (A) TERMOGRAMA DEL HOMOPOLIMERO DEL FORMALDEHIDO.

(B) TERMOGRAMA DEL POM-GAMMA.

ANEXO I

COMPARACION DE LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DE LAS RESINAS ACETALES

P R O P I E D A D	PRUEBA ASTM	HOMO POLIMERO	COPOLI MERO
GRAVEDAD ESPECIFICA.	D 792	1.425	1.41
DEFORMACION BAJO CARGA, 2 000 PSI 122°F (%)	D 621	0.5	1.0
PUNTO FUSION, CRISTALINO (°F)	---	347	320
ESFUERZO A LA TENSION (A LA RUPTURA) 73°F (PSI).	D 638	10 000	8 800
ESFUERZO A LA TENSION (AL CEDER) 73°F (PSI)	D 638	10 000	8 800
ELONGACION (YIELD), 73°F (%)	D 638	15	12
ELONGACION A LA RUPTURA. 73°F (%)	D 638	15	00
ESFUERZO AL IMPACTO "IZOD-NOTCHED" 73°F (Ft.-Lb por Pulg)	D 256	1.4	1.1
ESFUERZO AL IMPACTO "IZOD-UNMOTCHED" 73°F (Ft. Lb. por in)	D 256	20.5	20.0
ESFUERZO CORTANTE, 73°F (PSI)	D 732	9 510	7 700
MODULO FLEXION, 73°F (PSI)	D 790	410 000	375000
ABSORCION DE AGUA 24 HR INMERSION %	D 570	0.25	0.25
TEMPERATURA CALOR-DISTORSION, 264 PSI (°F)	D 648	255	230
TEMPERATURA CALOR-DISTORSION, 66 PSI (°F)	D 648	338	316

A N E X O II

POLIMEROS DEL FORMALDEHIDO (1)

POLIMEROS	FORMULA	RANGO (APROX) DE POLIMERIZACION	CONTENIDO EN PESO CH_2O %	RANGO DE FUSION	SOLUBILIDAD AGUA	ALCALI DILUIDO	ACIDO DILUIDO
1.- LINEALES (AL VAPORIZARSE DEPOLIMERIZAN EN -- FORMALDEHIDO MONOMERICO GASEOSO).							
POLIOXIMETILEN-GLICOLES INFERIORES	$HO(CH_2O)_nH$	2-8	77-93	80-120	ms	ms	ms
PARA-FORMALDEHIDO	$HO(CH_2O)_nH$	6-100	91-99	120-170	ds	s	s
ALFA-POLIOXIMETILENO	$HO(CH_2O)_nH$	100-300	99.0-99.9	170-180	mds	s	s
BETA-POLIOXIMETILENO	$HO(CH_2O)_nH$ + H_2SO_4 (TRAZA)	100-300	98-99	165-170	mds	ds	ds
DERIVADOS DE LOS POLIOXIMETILEN-GLICOLES.							
DIACETATOS DE POLIOXIMETILENO.	$CH_3CO\,O(CH_2O)_n\,COCH_3$	2-200	37-93	ARRIBA DE 165	i	ds	ds
POLIOXIMETILEN-DIMETIL-ETERES INFERIORES	$CH_3O(CH_2O)_nCH_3$	2-200	72-93	ARRIBA DE 175	i	i	ds
GAMMA-POLIOXIMETILENO - (POLIOXIMETILEN-DIMETIL ETERES SUPERIORES)	$CH_3O(CH_2O)_nCH_3$	200-500	93-99	160-180	i	i	ds
DELTA-POLIOXIMETILENO	$CH_3O(CH_2O)_nCH_2$ $CH_3(OH)_2OC_nH_3$	100	96-97	150-170	i	i	ds
EPSILON-POLIOXIMETILENO	$(CH_2O)_n$(?)	PROB. 100	99.7-99.9	195-200	i	-	--

POLIOXIMETILENOS SUPERIORES.	$HO(CH_2O)_nH$	500-5000	99.9-100	170-185	i	mds	mds
II.-CICLICOS (AL VAPORIZARSE NO SE DEPOLIMERIZAN).							
TRIOXANO (ALFA-TRIOXIMETILENO).	$(CH_2O)_3$	3	100	61-62	s	s	s
TRIOXANO.	$(CH_2O)_4$	4	100	112	s	s	s

ABREVIATURAS: = SOLUBLE, ms = MUY SOLUBLE, ds = DIFICILMENTE SOLUBLE, Is= INSOLUBLE

1. EN EL CASO DE POLIMEROS LINEALES. LA SOLUCION EN AGUA ESTA ACOMPAÑADA DE UNA DESCOMPOSICION HIDROLITICA, LA CUAL ES - CATALIZADA CON ALCALIS Y SALES. LA SOLUBILIDAD EN UNA MEDIDA DEL PROCESO DE DEPOLIMERIZACION, DEBIDO A QUE SOLO LOS POLIOXIMETILEN-GLICOLES SON LIGERAMENTE SOLUBLES.

2. LOS POLIMEROS CICLICOS, SE DISUELVEN COMO POLIMEROS Y FORMA SOLUCIONES VERDADERAS.

LAS RESINAS ACETALES O PLASTICOS DEL POLIFORMALDEHIDO, INCLUYEN DERIVADOS DE LOS POLIOXIMETILENOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR, PRODUCIDOS POR REACCION DIRECTA CON ESTERIFICANTES, ETERIFICANTES Y OTROS AGENTES.

ANEXO III

SOLVENTES PARA EL POLIOXIMETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR (1)

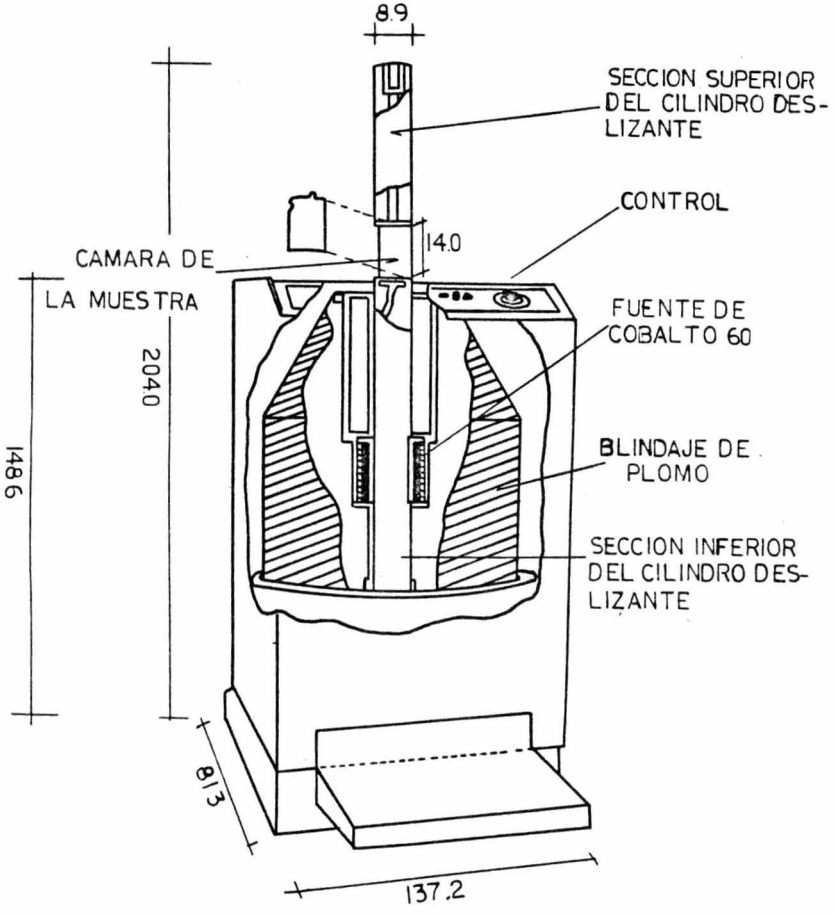
COMPUESTO	TEMPERATURA DE DISOLU-- CION (°C).	TEMPERATURA DE COAGULA- CION (°C)
FENOL	109	58
P-CLOROFENOL	98	60
3, 4-XYLENOL	128	88
ANILINA	130	102
BROMOBENCENO	150	130
ADIPONITRILO	152	137
CICLOHEXANOL	150	140
ANHIDRIDO PROPIONICO	155	144
DICLORO-CICLO-HEXANO	150	145
3, 5 DIMETIL-1-HEXANOL	160	157

ANEXO IV

CATALIZADORES PARA LA OBTENCION DE POLIOXIMETILENOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR Y TERMICAMENTE ESTABLES A PARTIR DEL FORMALDEHIDO (3)

TIPO DE CATALIZADOR	EJEMPLOS	REFERENCIAS
SISTEMA REDOX	AMINA-PEROXIDO ORGANICO (SISTEMA REDOX)	(10)
COMPUESTO AMONIO CUATERNARIO	LAURATO DE TRIMETILESTERILAMONIO	(11)
COMPUESTOS ORGANICOS DE P, As Y Sb	TRIFENILFOSFINA TRIFENILESTIBINA TRIFENILARSINA	(7)
OXIDO E HIDROXIDO DEL ALUMINIO	ALUMINIO AMALGAMADO ALUMINA HIDROXIDO DE ALUMINIO	(12)

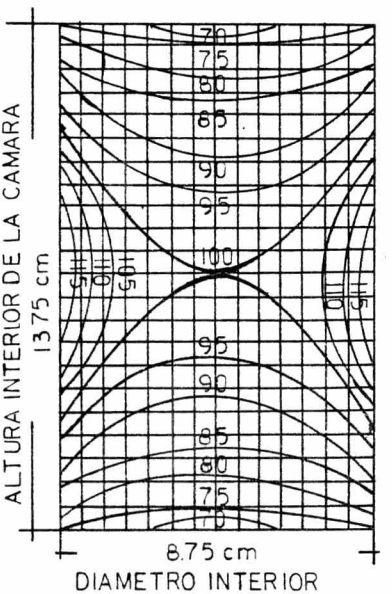
EQUIPO PARA IRRADIACION GAMMA CELL 200*



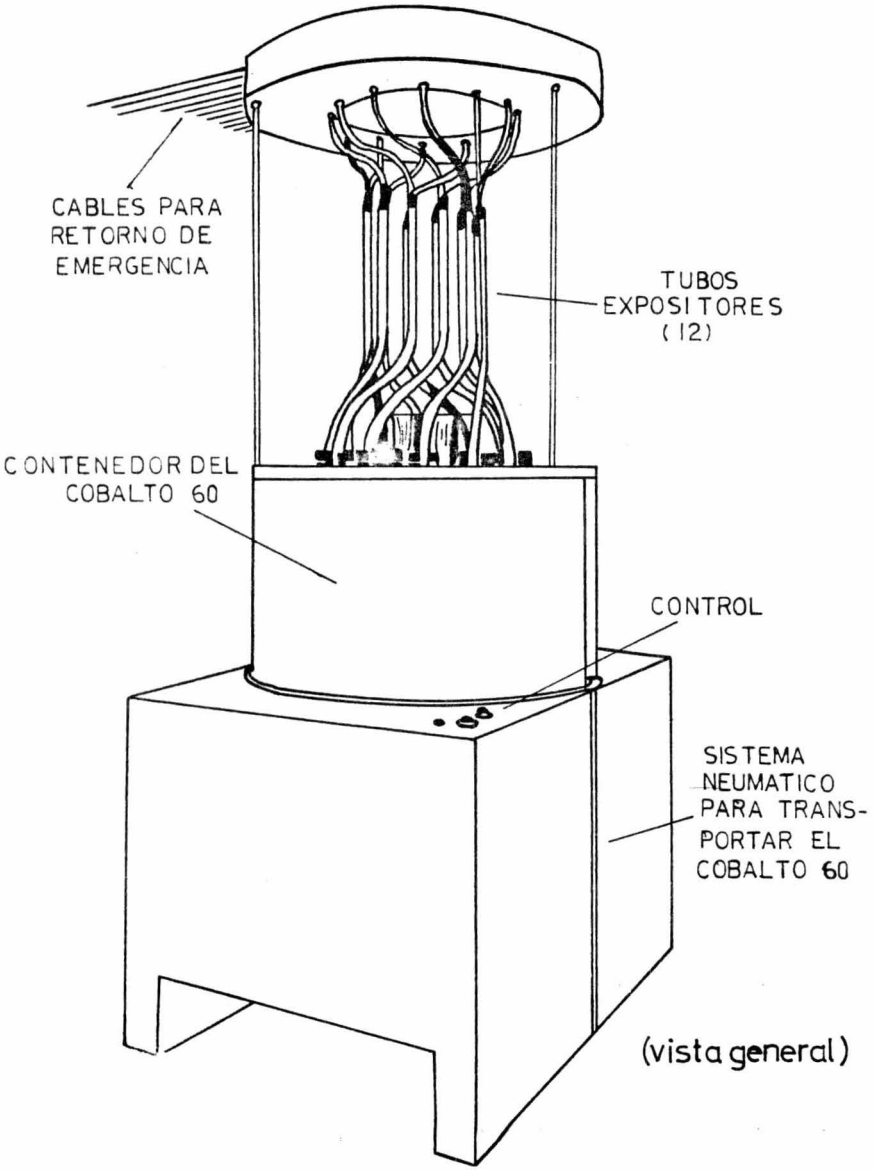
acotac. en cm

A N E X O V-B

CURVAS DE ISODOSIS DEL GAMMA CELL 200*

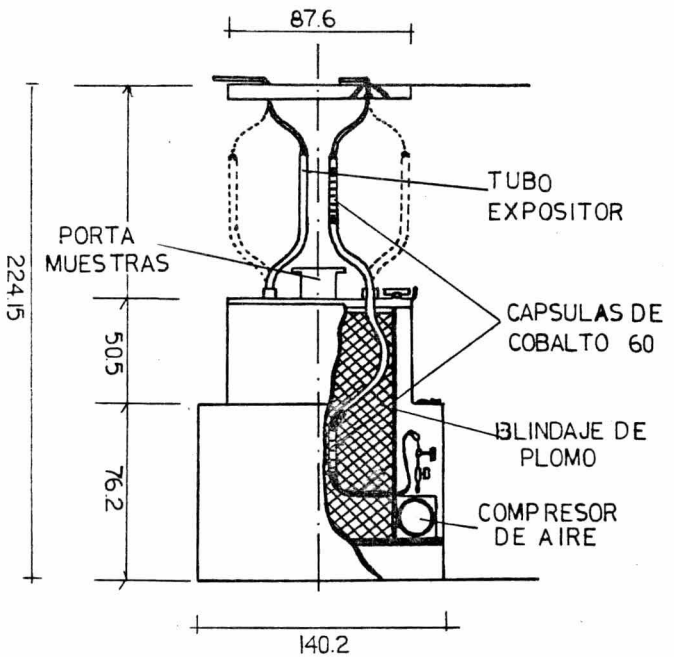


EQUIPO PARA IRRADIACION GAMMA BEAM 650*



(vista general)

EQUIPO PARA IRRADIACION GAMMA BEAM 650*

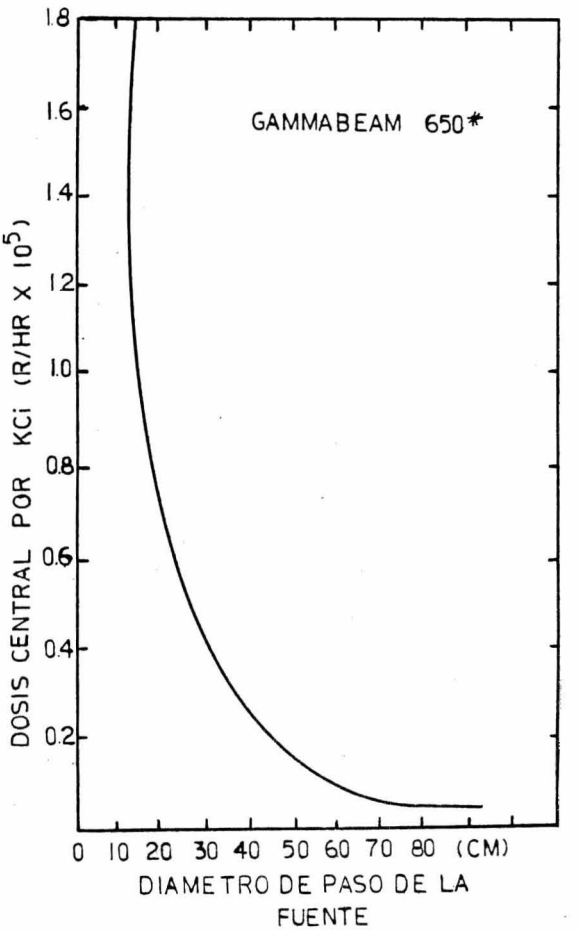


acotac. en cm.

(vista parcial)

ANEXO VI-C

DOSIS CENTRAL NOMINAL CONTRA DIAMETRO DE PASO DE LA FUENTE



ANEXO VII

UNIDADES DE IRRADIACION EMPLEADAS

1.- DOSIS ABSORBIDA.- ES LA CANTIDAD DE ENERGIA QUE ABSORBE EL MATERIAL SOMETIDO A LA ACCION DE LA ALTA ENERGIA, SE MIDE EN RADS.

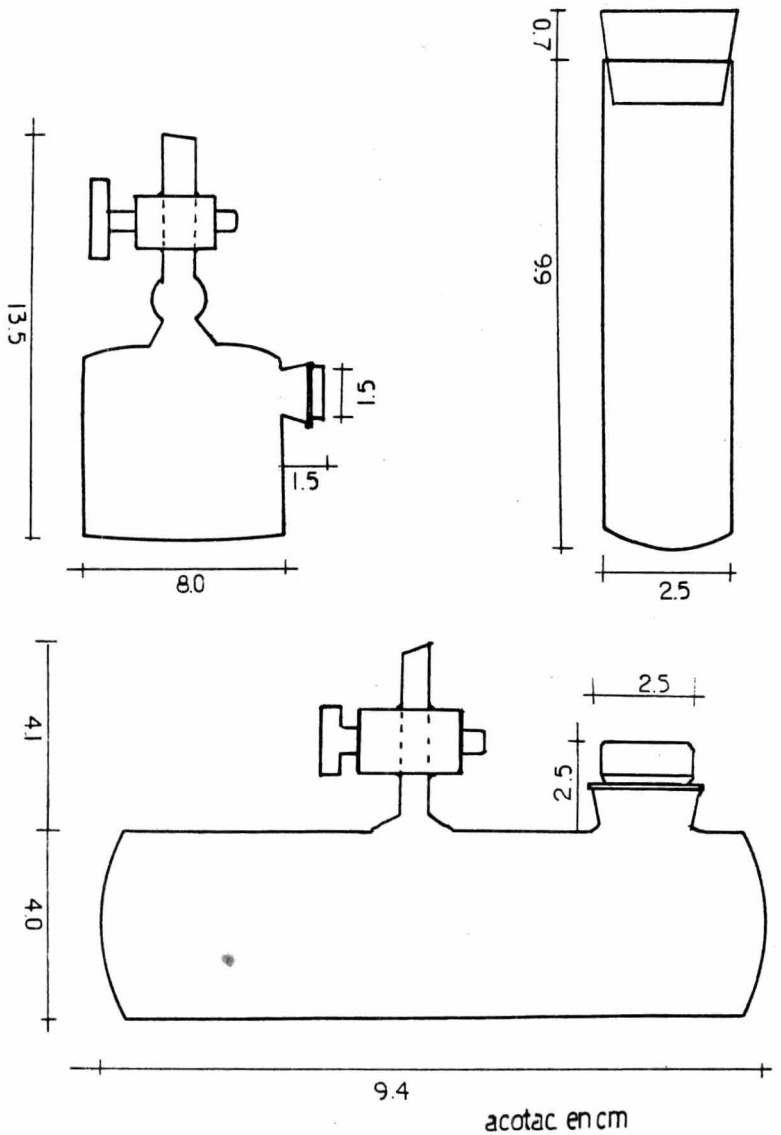
1.1.- RAD.- ES LA UNIDAD DE DOSIS ABSORBIDA, QUE EQUIVALE A 100 ERGS/GR O A 6.25×10^{13} ELECTRON --- VOLTS/GR.

2.- VELOCIDAD DE DOSIS ABSORBIDA.- ES LA DOSIS ABSORBIDA POR UNIDAD DE TIEMPO Y ES EXPRESADA EN RADS/HR O MRAD/HR ($1\text{mrad}=10^{-3}$ rads).

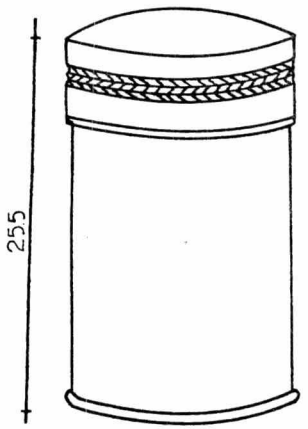
3.- DOSIS SUMINISTRADA.- DEFINE A LA CANTIDAD DE -- IRRADIACION EN TERMINOS DEL EFECTO PRODUCIDO EN AIRE SECO A CONDICIONES ESTANDARES. LA UNIDAD - DE LA DOSIS SUMINISTRADA ES EL roentgen (r).

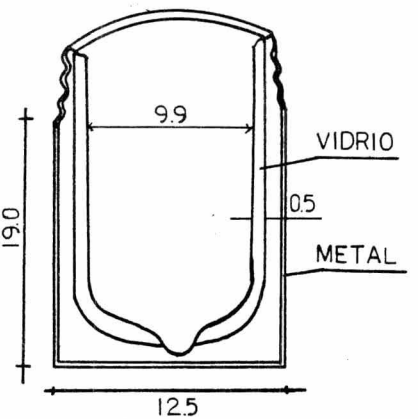
3.1.- ROENTGEN (r).- ES UNA DOSIS SUMINISTRADA QUE -- ASOCIADA A UNA EMISION CORPUSCULAR POR 0.001293 GR DE AIRE, PRODUCE IONES QUE TIENE UNA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD IGUAL A UNA UNIDAD ELECTROSTATICA.

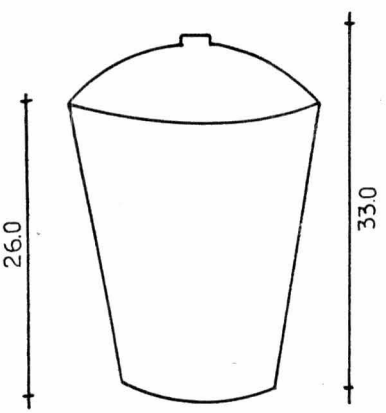
RECIPIENTES EMPLEADOS EN LA IRRADIACION DE SUSTANCIAS

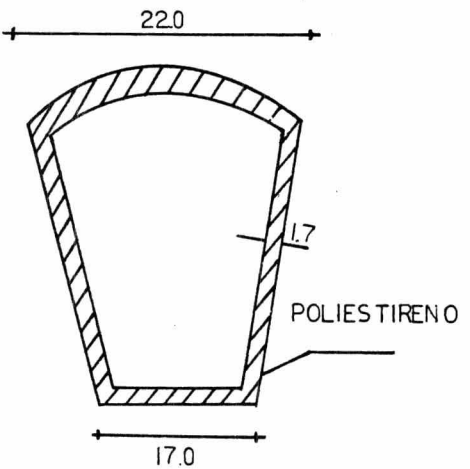


RECIPIENTES TERMICOS EMPLEADOS

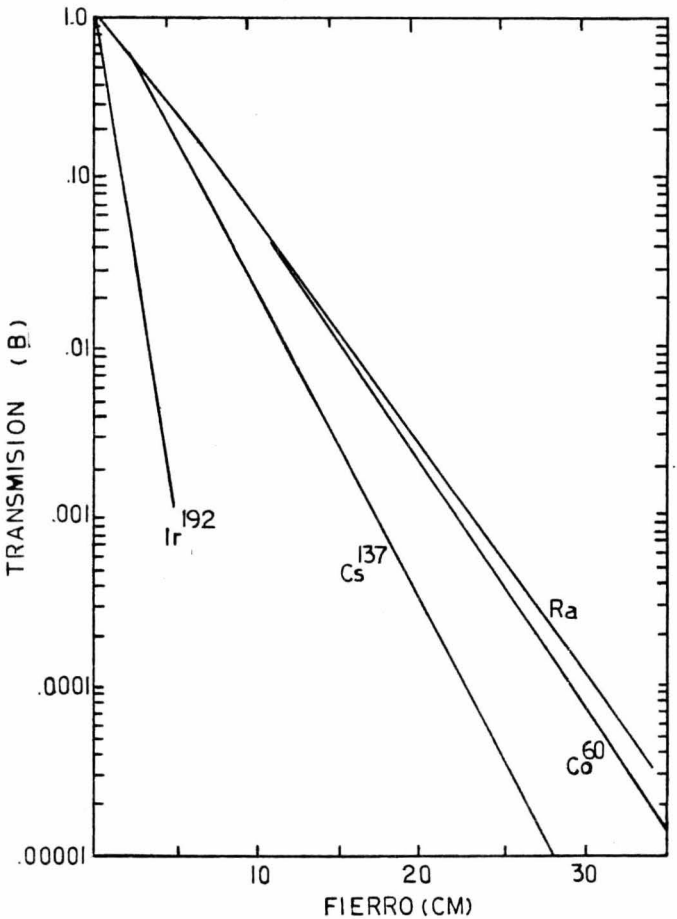








ATENUACION DE LAS TRANSMISIONES GAMMA ATRAVES DEL FIERRO (14)



A N E X O IX

A) PROPIEDADES FISICAS DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS COMERCIALES TIPICAS DEL FORMALDEHIDO.

CONTENIDO CH_2O (%)	37	37	37	45	50
CONTENIDO CH_2OH (%)	1	5	10	1	1
PUNTO EBULLICION (°F)	210	208	206	211	211
DENSIDAD A 18°C					
LB/GAL.	9.29	3.29	9.09	9.47	9.70
COEF. EXP. APROX.	0.005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
CALOR ESPEC. (CAL/GR/°C)	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6

B) CARACTERISTICAS PRINCIPALES DE LA SOLUCION UTILIZADA. EN ESTE ESTUDIO.

ENSAYO (HCHO)	37.6	%
COLOR (APHA)	4	
RESIDUO DE LA IGNICION.	0.10	%
ACIDES (COMO HCOOH)	0.0023	%
CLORURO (Cl)	0.0003	%
SULFATO (SO_4)	0.01	%
PRESERVATIVO (METANOL).	11.85	%
FIERRO (Fe)	0.0002	%
METALES PESADOS (Pb)	0.00025	%

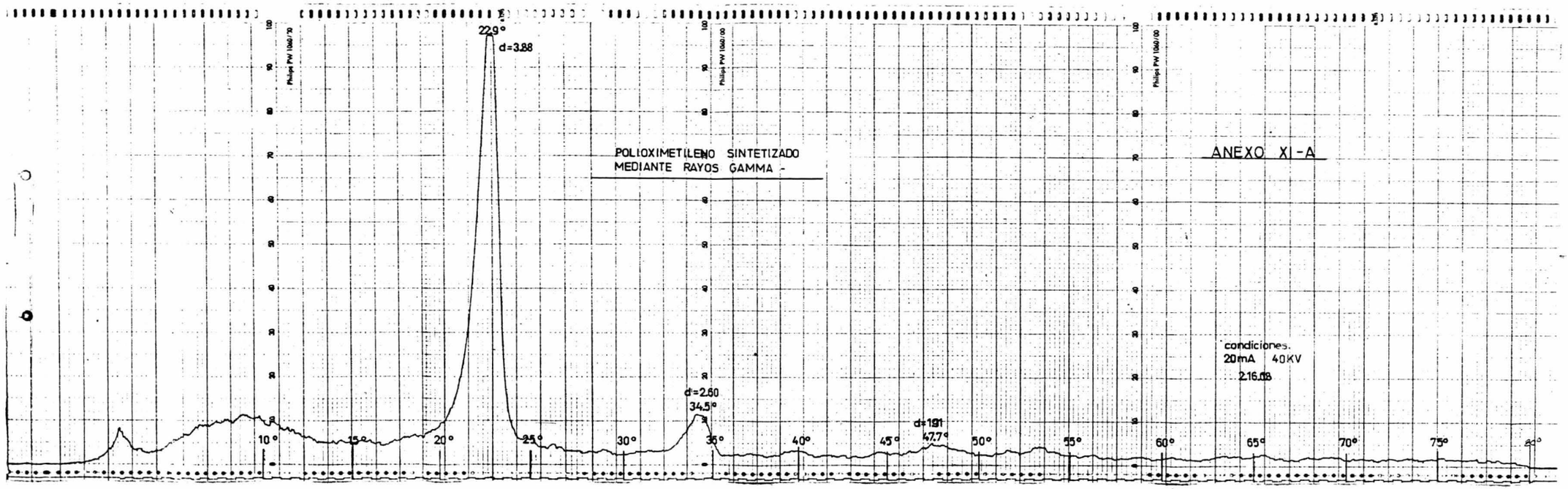
ANEXO X

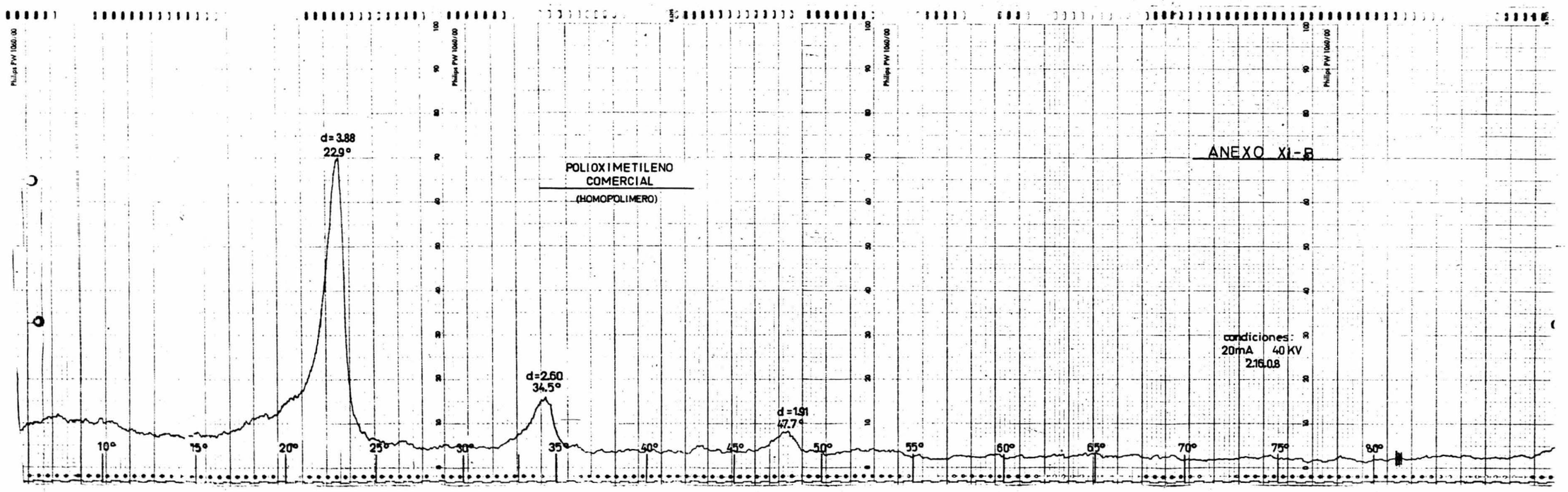
A) CARACTERISTICAS DEL P-FORMALDEHIDO EMPLEADO EN LOS EXPERIMENTOS.

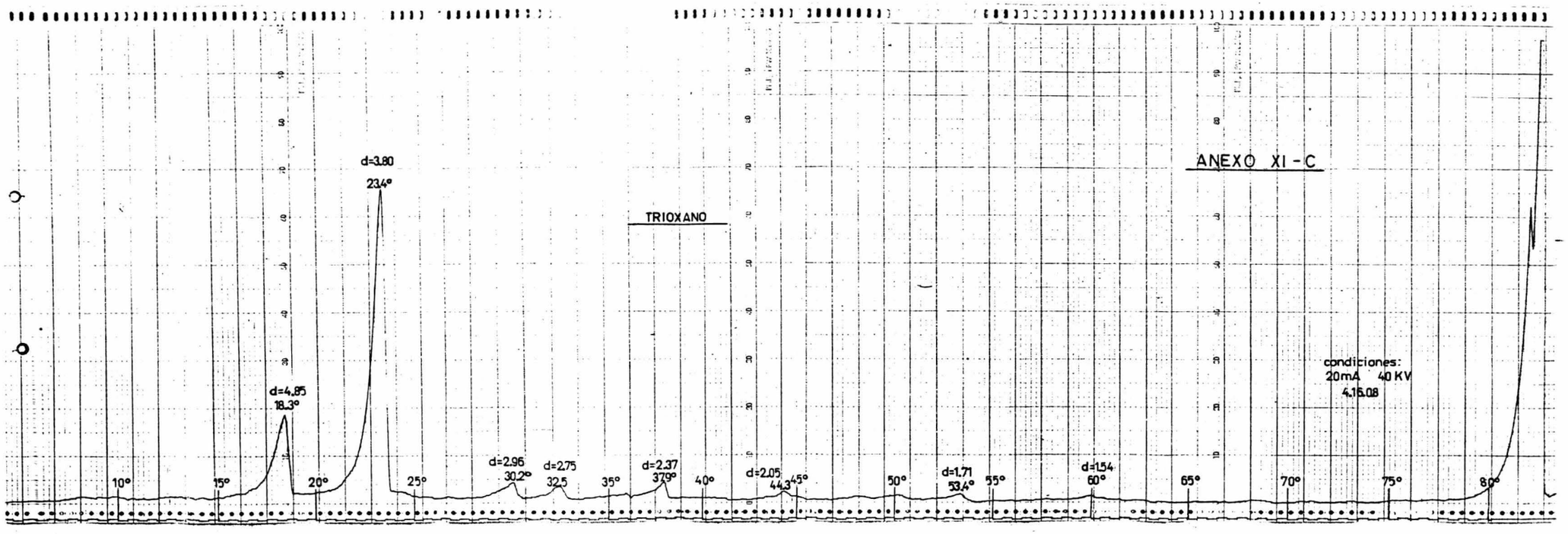
FORMULA	HO $(CH_2O)nH$
ESTADO FISICO	SOLIDO
COLOR	BLANCO
FORMA	POLVO
GRADO	REACTIVO
DISTRIBUIDOR	MERCK

B) CARACTERISTICAS DEL TRIOXANO EMPLEADO EN LOS EXPERIMENTOS.

FORMULA	$C_3H_6O_3$
ESTADO FISICO	SOLIDO
FORMA	CRISTALES EN FORMA DE AGUJAS
COLOR	INCOLORO
OLOR	AGRADABLE
PESO MOLEC.	90.08
TEMP. FUSION	58-60°C
DISTRIBUIDOR	EASTMAN COLOR.


POLIOXIMETILENO SINTETIZADO
MEDIANTE RAYOS GAMMA -
ANEXO XI-A
condiciones.
20mA 40KV
2.16.08
22.9°
d=3.88
d=2.60
34.5°
d=1.91
47.7°
10°
15°
20°
25°
30°
35°
40°
45°
50°
55°
60°
65°
70°
75°


ANEXO XI-B
POLIOXIMETILENO
COMERCIAL
(HOMOPOLIMERO)
d=3.88
22.9°
d=2.60
34.5°
d=1.91
47.7°
condiciones:
20mA 40 KV
2.16.0.8
10°
15°
20°
25°
30°
35°
40°
45°
50°
55°
60°
65°
70°
75°
80°


ANEXO XI - C
TRIOXANO
d=4.85
18.3°
d=3.80
23.4°
d=2.96
30.2°
d=2.75
32.5
d=2.37
37.9°
d=2.05
44.3°
d=1.71
53.4°
d=1.54
60°
10°
15°
20°
25°
35°
40°
45°
50°
55°
65°
70°
75°
80°
condiciones:
20mA 40 KV
4.15.08

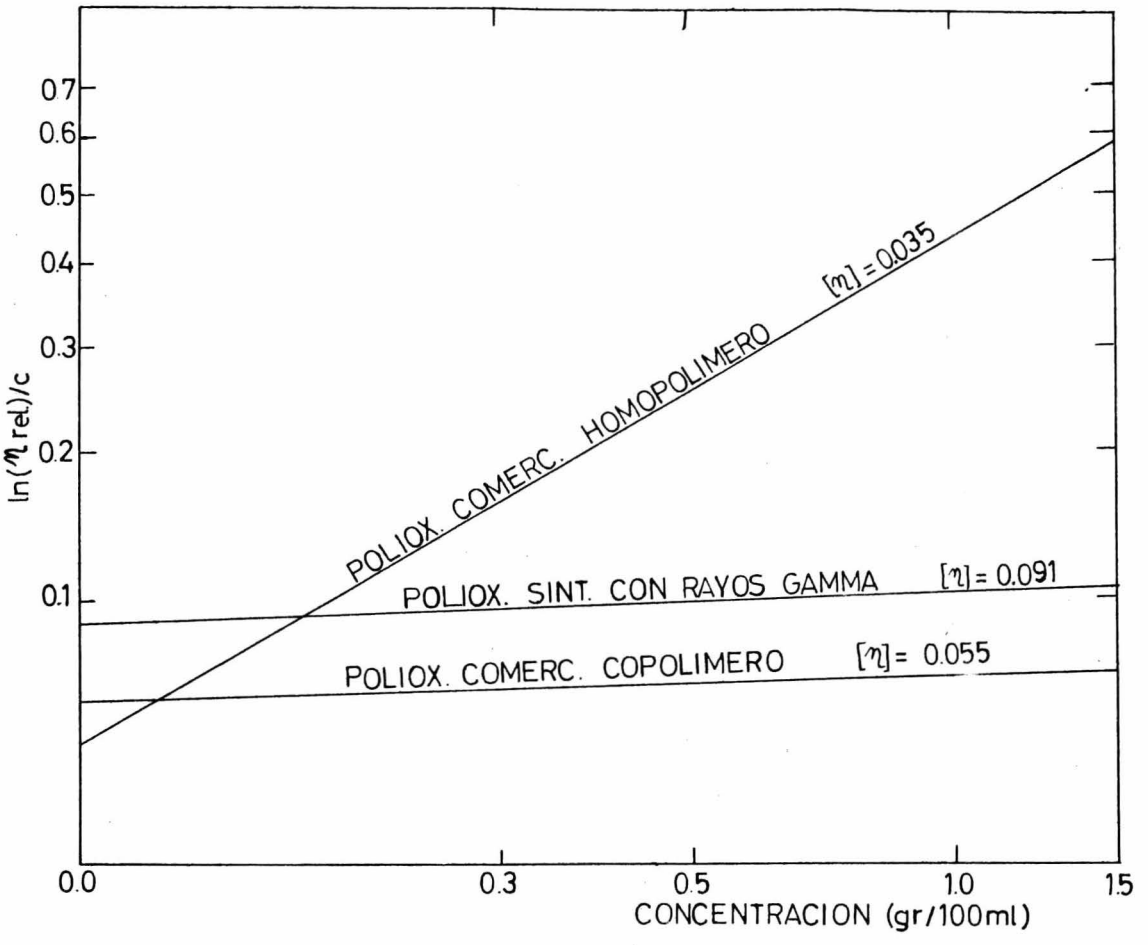
A N E X O XII

	POM GAMMA.				POLIOXIMETILENO COMERCIAL COPOLIMERO				HOMOPOLIMERO			
CONC. % PESO	1.5	1.0	0.5	0.3	1.5	1.0	0.5	0.3	1.5	1.0	0.5	0.3
CONC. Gr/100ml.	1.5022	1.0015	0.50075	0.30045	1.5022	1.0015	0.50075	0.30045	1.5022	1.0015	0.50075	0.30045
TIEMPO FLUJO SEG.	191.2	178.08	169.28	161.56	177.96	171.3	167.98	161.4	328.5	239.43	191.44	168.1
RELATIVA.	1.192	1.110	1.055	1.009	1.109	1.068	1.0319	1.006	2.048	1.493	1.193	1.048
	0.1758	0.1044	0.0536	-	0.1035	0.0659	0.0314	-	0.909	0.401	0.1765	0.0469
	.117024	.1042	.1070	-	.0689	.0658	.0628	-	.6051	.4004	.3225	.1631
		0.091				0.055				0.035		

TRIOXANO IRRADIADO A TEMP. AMBIENTE.

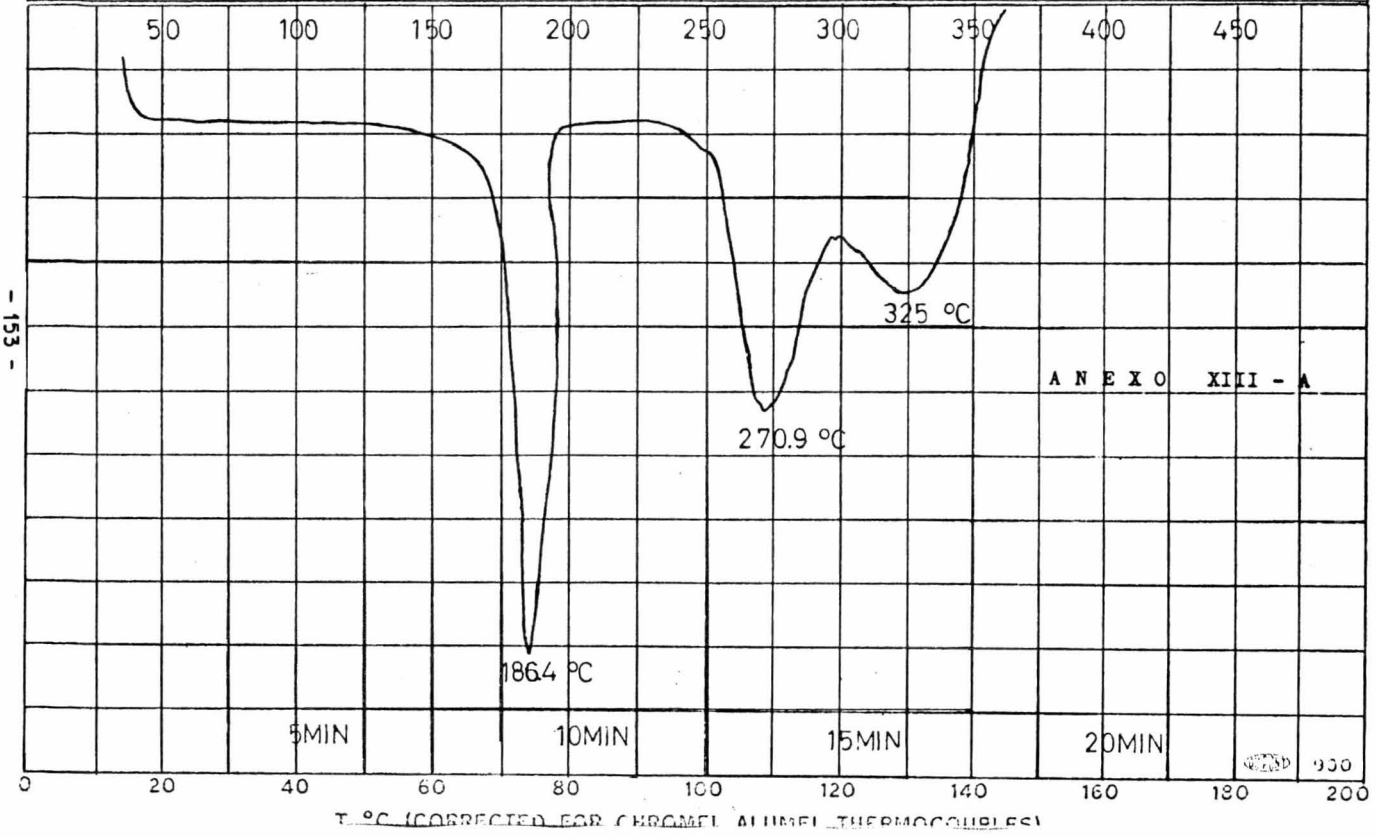
VISCOSMETRO UBBELOHDE C=0.1035
SOLVENTE = FENOL.
TEMPERAT. EXPERIMENT. = 80°C
TIEMPO FLUJO SOLVENTE = 160.4 seg.

ANEXO XII (CONT).



ANEXO XIII-A

SAMPLE: POLIOXIMETILENO COMERCIAL (homopolímero) ORIGIN:	SIZE 6.58	ATM.	RUN NO. 2
	REF. GLASS BEADS	T / ΔT	DATE 21-VIII-74
	PROGRAM MODE	SCALE SETTING 50 % / 0.5 %	OPERATOR M. A Somoza
	RATE 20 % START °C		



ANEXO XIII - A

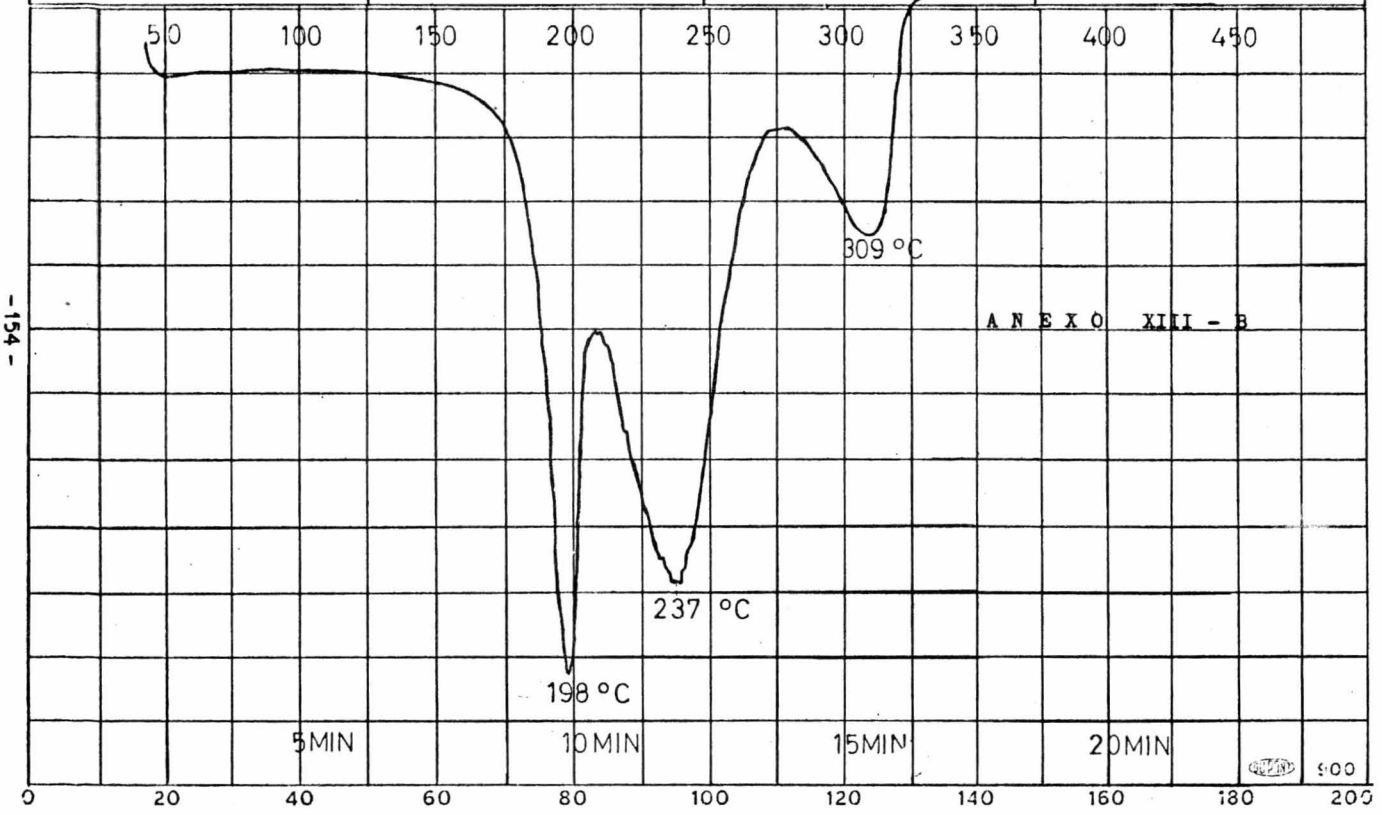
SAMPLE: POLIOXIMETILENO SINTETIZADO MEDIANTE RAYOS GAMMA
ORIGIN:

SIZE 393
REF. GLASS BEADS
PROGRAM MODE
RATE 20 °C/MIN. START °C

ATM.

	T	ΔT
SCALE SETTING	50	0.5

RUN NO. 1
DATE 21-VIII-74
OPERATOR



VII A P E N D I C E

VII APENDICE

SINOPSIS DE ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS A ESTE TRABAJO.

1.- CONFIGURACIONES Y ESTRUCTURAS DE CADENAS FORMADAS POR GRUPOS $(CO)_n$. (VER REF. 2, SECCION 3).- Configuraciones de cadenas lineales de moléculas del tipo $X-(CH_2O)_n-X$, fueron estudiadas por medio de la espectroscopía infrarroja de los polioximetilenos y olígomeros del tipo $MeO-(CH_2O)_nMe$ (n=3-8). El estudio fué llevado a cabo de -80°C a 200°C. El espectro infrarrojo de los olígomeros en forma líquida indican preferentemente una configuraciones en forma de hélice. Seencontraron uniones para los isómeros inestables, loscuales desaparecen cuando sus soluciones en fenol soncongeladas a la temperatura del Nitrógeno líquido. Seconcluye que la configuración en forma de hélice es la configuración más favorecida para eliminar el grupo poliacetal y además existe isomerismo rotacional en éstas cadenas.

2. ESTABILIZACION DE LOS POLIOXIMETILENOS.(VER REF.4 - seec. B),

La estabilidad térmica del Polioximetileno puede ser reforzada tratándolo con imidas como la

imida del ácido o-sulfobenzoico. Ochenta partes de una mezcla de 5 volumenes de Polioximetileno (viscosidad intrínseca 1.85 (0.5g/100 ml $P\text{-}ClC_6H_4OH$ conteniendo 2% de α-pineno a 60°C) y velocidad de descomposición térmica $K_{222}° = 2.5\%/MIN$), un volúmen de la imida del acido O-Sulfobenzoico y 5% de NH_4OH (conteniendo 0-35 partes de HCHO 37%), fueron puestos en contacto durante 3 hr a 82°, filtradas lavadas con acetona y agua y secadas. Los polímeros obtenidos mostraron las siguientes propiedades:

HCHO (PARTES)	RENDIMIENTO (%)	$K_{222}°$ (%/MIN)
0	77.2	0.39
3	80.8	0.44
6	82.1	0.43
9	83.9	0.36
15	87.0	0.17
25	96.3	0.50
35	97.9	0.42
50	98.0	0.51

3. ESTABILIZACION DEL POLIOXIMETILENO (VER REF.5 SECC.B)

El polioximetileno de estabilidad térmica mejorada puede ser obtenido al tratar los grupos terminales OH con anhidridos de los acidos α,ω - β-amino, N-Carboxilados. De esta manera, 5 partes de Polioximetileno con viscosidad intrínseca (η)=1.98 y velocidad de descomposición térmica K_{222}°= 2.44%/MIN, son calentadas con 100 partes de $HCONMe_2$ después enfriadas a 100° y se adicionan 2 partes de anhidrido-de alanina N-CARBOXl-dl. Después de 5 hr. son lavadas con 1000 partes de $HCONMe_2$, 500 partes de acetona y agua y secadas hasta dar 4.4. partes (88%) de producto con (η)= 1.88 y K_{222}° = 0.43.

Otros anhidridos usados fueron el N-carboxi-dl-fenilalanina, el -N- benzoxycarbony- L- lysina y la glicina.

VIII B I B L I O G R A F I A .

VIII B I B L I O G R A F I A

A. REFERENCIAS CITADAS DURANTE EL DESARROLLO DEL ESTUDIO.

1.- Walker, J.F., "Formaldehyde", Formaldehyde Polymers Monograph Series No. 159, Third Edition (1964), -- Reinhold Publishing Corporation, New York, London.

2.- Molding Manual for Delrin+, Acetal Resins, 1969, - E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington Del., y Esto Es Delrin+ (1973).

3.- Furukawa J. & Saegusa T. , "Polimerization of Aldehydes and Oxides, Polymer Reviews No. 3 1963, In-- terscience Publishers. John Wiley & Sons, New York London, Sydney.

4.- Mac Donald, R.N., U.S. Pat. 2,828,286 (Mar. 25, -- 1958), Brit. Pat. 742,135 (Dec. 21, 1955).

5.- Starr, F.C. , U.S. Pat. 2,734,889 (Feb. 14, 1956); Brit. Pat. 766,524 (Jan. 23, 1957).

6.- Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt Vormals -- Roessler, Brit. Pat. 868,899 (May. 25, 1961).

7.- Mac Donald R.N., U.S. Pat. 2,768,994 (Oct. 30 --- 1956).

8.- E.I. du Pont de Nemours & Co., Brit. Pat. 793,673 -

(April 23, 1958).

9.- Grander, F.W., I.S. Pat. 2,780, 652(Feb. 5, 1957).

10.- Deutsche Gold-und Sielber-Scherdeams-talt Vormals Roessler, Brit. Pat 836, 288 (June 1, 1960).

11.- E.I. Du Pont de Nemours & Co., Brit Pat. 796, 862 (June 18, 1958).

12.- Farbenfabriken Bayer, Brit. Pat.857,321 (Dec. 29, 1960); U.S. Pat. 3, 005799 (Oct. 24, 1961).

13.- Navarrete N.T., Conferencia: "Grandes Fuentes de Radiación". Curso de Dosimetría, Fac. C. Químicas. U.N.A.M. 1972.

14.- AECL. Radioisotope Handbook. Atomic Energy of Ca - nada Limited - Commercial Products. 1 ST EDITION. June 1966. Canada.

15.- Okamura, S., S. Nakashio, K., Hayashi, and I. - Sakurada Isotopes and Radiation (Tokyo), 3,242 - (1959).

16.- Japan Atomic Energy Research Institute Fr. Deman de 2,001, 510 (CI.C08g), 26 SEPT. 1969, Japan. - Appl. 08 Feb. 1968; 13 pp

17.- Okamura, S. and Hayashi Y., Japanese Asocc. for- Radiation Research on Polymers. POLIMERIZATION OF TRIOXANE.

Ger. 1,247,020(Cl. C 08 g), Aug. 16, 1967; Japan, - Appl. July 12, 1960; 2pp.

18.-Nasch, L., Brit. Pat. 420,993 (Dec.12, 1934).

19.-Finkenbeiner, H., and W-Schmäche, U.S. Pat 2,116, - 783 (May 10,1938).

20.-Pyle, C., and J.A. Lane, U.S. Pat 2,527,654 (Oct.31, 1950) 2,527,655 (Oct.31,1950(; 2,581,881 (Jan.8, -- 1952).

21.-Fuchs, O., and E. Naujoks, U.S. Pat. 1,948,069 (Feb. 12, 1934).

22.-Löbering J., and K.P. Jung, Monatsch, Chem, 70,281 - (1937).

23.-Pratesi, L., Gazz. Chim. Ital., 14,139 (1885).

24.-Auerbach, F, y H. Barschall, Studien uber Formaldehy de Die festen Polymeren des Formaldehyde, Julius -- Springer, Berlin, 1907, P. 38.

25.-Frank, C.E., U.S. Pat. 2,304,080 (Dec. 8, 1942).

26.-Flory, P.J., Principles of. Polymer Chemistry. Cor - nell University Press. Ithaca, New York, Fourth Edition (1964)

27.-Ander P. Sonessa, A.J., Principles of chemistry. Collier Mac Millar Student Editions. New York, Canada, Second Edition (1968).

28.- Mondragón L.G.S. TESIS "La Reología y su Aplica - ción en PVC". U.N.A.M., Facultad de Química 1972.

29.- Alathon, Polythylene Resin. A. Method for Deter - mining Melt Index. No. X-20b. F.F. Slocomb Corporation. Wilmington 99, Delawere. U.S.A.

30.- Billmeyer Fred W. Jr. "Text Book of Polymer Science, 4 t. EDITION Interscience Publishers, a División of John Wiley and Sons. New York, London, - Sydney-1966.

31.- GAMMA-BEAM 650, Operating Manual, Atomic Energy - of Canada Limited, Canada.

32.- Osugi, Jiro; Hamanouve, Kumao; POLIMERIZATION OF- TRIOXANE UNDER HIGH PRESSURE. OHTANI, TSUKIO - (KYOTO UNIV. KYOTO, JAPAN) NIPPON KAGAKUZASSHI - 1968,89 (5), 532-3 (JAPAN).

B.- REFERENCIAS NO CITADAS EN EL DESARROLLO DEL ESTUDIO

1.- APLICACION DE LA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR AL ESTUDIO DEL POLIOXIMETILENO. SOBOTTICA, J.; INCELLER, F. (KARL-MAX-UNIV. LEIPZING, GER) PLASTE KAUT, 1969 16 (2) 92-5 (GER).

2.- CONFIGURACIONES Y ESTRUCTURA MOLECULAR DE CADENAS - FORMADAS POR $(CO)_n$ OLEINIK, E.F. ENIKOLOPYAN, N.S. (INST. CHEM. PHIS., MOSCOW, USSR). J. POLYM. SCI., PART. C 1965 (PUB. 1968), NO, 16 (PT-7), 3677-83 - (ENG).

3.- DESCOMPOSICION TERMICA DE LOS POLIOXIMETILENOS. - DESCOMPOSICION TERMICA Y TERMO-OXIDANTE DEL POLIOXIMETILENO DEHIDRATADO EN UN SISTEMA ISOTERMICO. - CASCAVAL. C.N.; BIRO, ATTILA SCHNEIDER, EOAN ADAM. An, STUNT UNIV. "AL. 1 CUZA" LASI, SECT K 1968, 14 (1), 1-7 (ENG).

4.- ESTABILIZACION DE LOS POLIOXIMETILENOS NAKATSUKA - KAZUOFUMIO: SHINDO, MIZUO, CHIKANISHI, IKU (MITSUBISHI RAYON CO., LTD). JAPAN, 68 20, 310 (CI. 260-118.1), 31 AUG. 1968 APPL. 08 JUN. 1964 2pp.

5.- ESTABILIZACION DEL POLIOXIMETILENO NAKATSUKA, KAZUO, IDEFUMIO; JO, YASUHI; SHINDO, MIZUO (MITSUBISHI RAYON CO. LTD). JAPAN. 68 20, 307 (Cl.26 c 118). 31 -

AUG. 1968 APPL. 09 FEB. 1964; 3pp.

6.- ESTABILIZACION DEL POLIOXIMETILENO, du Pont DENE - MOURS, E.I., and Co. Brit. 1, 112, 020 (CL.c 089), 01 MAY. 1968, U.S. APPL. 01 APR. 1966; 4 pp.

7.- EL COMPORTAMIENTO DEL POLIOXIMETILENO FUNDIDO MINEO MASUOKA (OSAKA IND. RES. RES. INST. OSAKA, JAPAN). OSAKA FURIT SU KOGYO - SHOREIKAN HOKOKU NO. 40, 62-7 (1966) (JAPAN).

8.- ANALISIS DE LOS COMPONENTES ESTRUCTURALES DE LOS - HOMO Y COPOLIMEROS DEL TRIOXANO POR MEDIO DE CROMATOGRAFIA DE GASES POR PIROLISIS CATALITICA. K.H. BURG-E. FISCHER, AND KEISSERMEL (FARBWERKE -- HOECHST A.-G., MEISTER LUCIUS BRUENING, FRANKFURT-M HOE CHST, GER). MARKROMOLEC. CHEM. 103 (1), 268-78 (1967) (GER).

9.- ESTRUCTURA DE LA CADENA MOLECULAR DEL POLIFORMALDEHIDO. BLYUMEN FEUD A.B.; NEIMAN, M.B.; KOVARSKAYA, B.M.; KOTRELEV.M.V. (USSR). VYSOKOMOL. SOEDIN, SER. B 1968, 10 (6), 399-400 (RUSS).

10.- DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR Y ESTABILIDAD -- TERMICA DE LOS POLIOXIMETILENOS. RUMAC, RATOMIXI, VAN YEY, VERA; VUKOBRATORIC, MIRJANA (INST.CHEM., THENOL. MET. RES. WORKS. BELGRADE YUGOESLAVIA). -

TEHNIICA (BELGRADE) 1967,22 (6). 1056-9 (CROAT).

11.- ESTUDIOS CINETICOS SOBRE LA POLIMERIZACION DEL TRIOXANO MEDIANTE ENERGIA IONIZANTE. SAKAMOTO M., --- ISHIGAKI I., KUMAKURA M., Et. al JOURNAL O MACROMOLECULAR CHEMISTRY, 1 (4), 639-655 (OCTOBER 1966).

12.- CRISTALIZACION LAMINAR Y FUSION DEL POLIOXIMETILENO D.R. CARTER Y BAER E., POLYMERSCIENCE AND ENGINEERING T.R. No. 28 MAY. 1 1966. CASE INSTITUTE OF TECHNOLOGY CLEVELAND OHIO.

13.- EL MEJORAMIENTO DE LA MADERA, POR MEDIO DE LA POLIMERIZACION INICIADA CON RADIACIONES ELECTROMAGNETICAS, DE PLASTICOS MONOMERICOS. ARNO BURMESTER - - - (BUNDESANSTALT MATERIALPRUEFUNG, BERLIN DAHLEM). -

14.- PRUEBAS PARA EL TRATAMIENTO DE LA MADERA CON GAS MONOMERICO DEL FORMALDEHIDO, UTILIZANDO RAYOS GAMMA. ARNO BURMESTER (BUNDE SANSTALT MATERIAL PRUEFUNG, - BERLIN DAHLEM). HOLZFORSCHUNG 21 (1), 13-20 (1967) (GER.).

15.- RELACION ENTRE PESO MOLECULAR Y VISCOSIDAD, DE LOS - POLIOXIMETILENOS EN DEMETIL-FORMAMIDA Y SESQUIHIDRATO DE HEXAFLUOROACETONA. L.HOEHR, V. JAACKS, H CHERDRON, S. TEVABUCHI & W. KERN (UNIV. MAINZ, GER.). MAKROMOL. CHEM. 103 (1) 279 84 (1967) (GER).