

193



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“DEGRADACION DE POLIMEROS”

59376

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTA: MARCO ANTONIO ROSALES RUIZ



MEXICO, D. F. REPOSICION DE...

2001.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

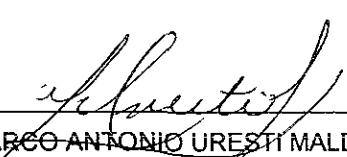
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	MAURO CRUZ MORALES
VOCAL	RODOLFO TORRES BARRERA
SECRETARIO	MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
1er. SUPLENTE	MINERVA ESTELA TELLEZ ORTIZ
2do. SUPLENTE	KATIA SOLORZANO MALDONADO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
LAB D-324, EDIFICIO "D" DE LA FACULTAD DE QUIMICA
CIUDAD UNIVERSITARIA



M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
ASESOR DEL TEMA



MARCO ANTONIO ROSALES RUIZ
SUSTENTANTE

AGRADECIMIENTOS

Dedico este trabajo a la mujer, que con su carácter de lucha y sus ganas de vivir me contagio, para no desfallecer en el camino, reconozco tus sacrificios y tu apoyo incondicional, por eso mismo este sueño que forjamos juntos y que hoy se realiza es para ti **MADRE** con todo mi amor, respeto y admiración.

Así mismo quiero agradecer:

A mi **PADRE** donde quiera que estés...

A mis verdaderos **AMIGOS** y **AMIGAS**, que siempre estuvieron a mi lado en las buenas y en las malas...

A mis **MAESTROS** por todo lo que de ellos aprendí...

A alguien desde halla arriba que no me olvido...

A todas aquellas personas que nunca dejaron de Creer y Confiar en Mi...

Y en forma muy especial, a mis **MUCHACHITOS**, por que con ellos compartí mis mejores alegrías y mis más maravillosos momentos...

A todos **USTEDES** y **A TI...**
Sinceramente **GRACIAS.**

Cada mañana me levanto y muero un poco,
Apenas puedo sostenerme en mis pies,
Echo una mirada al espejo y lloro,
Señor, que me estas haciendo,
Yo he pasado todos mis años creyendo en Ti,
Pero no puede obtener alivio.

Trabajo duro todos los días de mi vida,
Trabajo hasta que me duelen los huesos,
Al final llego a casa y mi paga, difícilmente ganada,
Es toda mi propiedad, me arrodillo,
Y comienzo a rezar,
Hasta que las lagrimas salen de mis ojos.

Todos los días trato y trato y trato,
Pero todos quieren rebajarme,
Ellos dicen que me estoy volviendo loco,
Y dicen que mi cerebro esta lleno de agua,
Que no tengo sentido común,
A nadie dejo sin creerlo.

No tengo sentimientos, no tengo ilusión,
Sigo perdiendo mi dirección,
Estoy bien, estoy bien,
No voy a enfrentarme a la derrota,
Solamente voy a salir de esta prisión,
Algún día voy a ser libre, Señor.

Oh Señor alguien, alguien,
¿Puede alguien encontrarme, alguien a quien amar?

(Freddie Mercury)

INDICE

1. Introducción	3
Objetivos	5
2. Antecedentes	6
2.1 . Definición y tipos de degradación	6
2.2 . Propiedades de los polímeros y principales factores degradantes	9
2.3 . Efectos degradantes	12
2.4 . Modos de degradación de polímeros	15
2.5 . Reacciones de degradación	17
2.6 . Aspectos generales de los mecanismos de degradación	19
3. Métodos de degradación	28
3.1 Degradación térmica	28
3.1.1 Definición	28
3.1.2 Métodos para la evaluación de resistencia de calor	31
3.1.3 Aspectos de los mecanismos	34
3.1.4 Características	36
3.1.5 Mecanismos	37
3.1.5.1 Depolimerización	37
3.1.5.2 Reacciones de sustitución	38
3.2 Degradación Mecánica	41
3.2.1 Definición	41
3.2.2 Aspectos de mecanismos	42
3.2.2.1 Consideraciones fenomenológicas	42
3.2.2.2 Pruebas para la ruptura de enlaces	44
3.2.3 Degradación de polímeros en solución	50
3.3 Degradación ultrasónica	54
3.3.1 Importancia de la degradación ultrasónica	55
3.3.2 Métodos experimentales	56
3.3.3 El mecanismo de degradación ultrasónica	57
3.3.3.1 Cavitación y efectos directos	57
3.4 Fotodegradación	59
3.4.1 Definición	59
3.4.2 Mecanismos de fotodegradación	63

3.5 Fotooxidación	65
3.5.1 Definición	65
3.5.2 Ejemplos de fotooxidación.....	68
3.6 Degradación química.....	68
3.6.1 Definición	68
3.6.2 La solvolisis.....	69
3.6.3 Caracterización de polímeros.....	72
3.6.4 Degradación ionica.....	73
3.6.5 Degradación selectiva	75
3.6.6 Degradación hidrolítica.....	76
3.7 Degradación por radiación de alta energía.....	77
3.7.1 Tipos de radiación y su pertinencia a la degradación del polímero.....	77
3.7.2 Absorción de la radiación.....	79
3.7.3 Reactivos intermediantes	79
3.7.4 Efectos de la radiación en biopolímeros.....	80
3.8 Degradación biológica.....	81
3.8.1 Definición	81
3.8.2 Modos de degradación biológica.....	84
3.8.3 La biodegradación en la estructura polimerica y sus efectos.....	87
3.8.4 Procesos degradativos.....	90
3.8.5 Métodos de medición de la biodegradación	91
3.9 Degradación ambiental.....	93
4. Aplicaciones.....	94
4.1 Los polímeros con la vida controlada	94
5. Conclusiones.....	97
6. Bibliografía.....	99
7. Apéndice I	104

En las pasadas dos décadas, se ha llevado a cabo una intensa investigación, sobre la degradación de plásticos comerciales, lo cual ha conducido al desarrollo de nuevos métodos de degradación e innumerables técnicas experimentales para la caracterización de productos degradables. Durante este periodo, ha habido adelantos considerables en algunos de los aspectos más importantes de la degradación de polímeros incluyendo los provocados por calor, luz, oxígeno, radiación de alta energía, fotooxidación y factores biológicos; así mismo se tienen informes que se han venido actualizando continuamente para tener aún mejor comprensión en este campo.

El progreso en el campo de degradación de polímeros, se debe también a los avances en varias técnicas analíticas que pueden estar disponibles para el desarrollo de instrumentos comerciales, técnicas como espectroscopia RMN, RSE, fotólisis con flama láser y análisis térmico de forma de ATG, ATD, CSD y AVT, y cromatografía de gases, y de permeación en gel, han tenido una especial efectividad.

Esto ha permitido conocer y mejorar los análisis, primero, para estudiar los cambios que ocurren en las estructuras de polímeros durante la degradación, ya que sus particularidades dificultan las caracterizaciones clásicas por métodos analíticos y segundo para el análisis de productos volátiles; el descubrimiento y análisis de muestras pequeñas cada vez es más frecuente lo que permite una mayor comprensión de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo durante la degradación.

A nivel mundial, recientemente el ambiente y todo lo relacionado con él están sujetos a un mayor interés público, como se sabe, los plásticos pueden usarse exitosamente y se les puede encontrar diferentes aplicaciones en embalajes, artículos caseros, edificios, construcciones, carreteras y autopistas, equipos aéreos, marinos, espaciales, militares, etc.

Es necesario considerar que existen dos factores que son diametralmente opuestos, por una parte se requiere una descomposición del plástico bajo una exposición normal a la intemperie en un tiempo relativamente corto de unas semanas. Por mucho, en el pasado, el problema principal de los plásticos era su estabilidad. Así que se desarrollaron diversas investigaciones y más aditivos para hacer a los polímeros inmunes a la degradación ambiental.

El presente trabajo tiene por objeto llevar a cabo un estudio comprensivo de los diferentes tipos de degradación y de las técnicas analíticas para la caracterización de productos. Así mismo se discuten los diferentes tipos de aditivos que se han empleado para la degradación de poliolefinas en general y polietileno, polipropileno, poliestireno y policloruro de vinilo en particular. Por lo anterior se han planteado los siguientes objetivos:

OBJETIVOS

- ⇒ Estudiar los diferentes tipos de degradación de polímeros, así como los factores principales que intervienen y los mecanismos de degradación que se presentan en cada caso.

- ⇒ Presentar los estudios más recientes sobre la degradación de polímeros, como son: degradación ultrasónica, termoquímica, biodegradación, etc.

2.1. DEFINICIÓN Y TIPOS DE DEGRADACIÓN

La degradación o envejecimiento de polímeros, se refiere a los cambios que sufren estos materiales en sus propiedades, al interaccionar con el medio ambiente.

La degradación, es un fenómeno que afecta el funcionamiento de los materiales plásticos en la vida cotidiana. Los efectos de la degradación se perciben desde el reactor utilizado para sintetizar el polímero, en el extrusor donde es procesado y durante su vida de servicio según su función; después en su deterioro cuando es reciclado o se descarga en el medio ambiente. Un conocimiento amplio de los fenómenos de degradación de los polímeros permite encontrar alternativas para mejorar el funcionamiento del producto en algunos casos y en otros desarrollar estabilizadores más eficientes, así como desarrollar productos con degradación controlada. para preservar el medio. La degradación es una espada de dos filos: tiene aspectos tanto dañinos como benéficos. Si no se verifica puede causar estragos en el comportamiento de los polímeros y sin un control puede ser un peligro en la seguridad Sin embargo, si es utilizada apropiadamente puede emplearse para producir nuevos y mejores materiales.

Con respecto a los materiales compuestos por macromoléculas sintéticas, el término degradación, se usa para denotar cambios en las propiedades físicas ocasionados por reacciones químicas que involucran la escisión de la estructura de la macromolécula, en los polímeros lineales, estas reacciones químicas conducen a una reducción en el peso molecular, es decir una disminución en la longitud de la cadena; como se muestra en la Fig. 2.1



Fig. 2 1 Escisión en la cadena principal

Cuando se consideran polímeros biodegradables, la definición de degradación se extiende para incluir cambios en las propiedades físicas, ocasionados no solamente por reacciones químicas sino también por fenómenos físicos que involucran una avería en las estructuras más ordenadas. En ambos casos el término degradación de polímero involucra un deterioro en el comportamiento de los materiales poliméricos y una pérdida de propiedades.

En los siguientes capítulos se van a tratar los principales aspectos que afectan a los polímeros degradables, en esta relación, debe indicarse que las alteraciones en las propiedades físicas son, sin lugar a duda, no solamente ocasionadas por la escisión en la cadena del polímero, sino que también son muy frecuentes y simultáneas las reacciones químicas que ocurren en los grupos laterales.

Las ramificaciones, es decir la formación de nuevos enlaces químicos en la cadena individual de las macromoléculas, pueden considerarse lo contrario que la degradación ya que conduce al aumento en el tamaño molecular, y ocasiona conversiones más altas, para ciertos tipos de superestructuras con propiedades físicas características.

La degradación de los polímeros es una modificación de la cadena principal o grupos ramificados como resultado de la ruptura de los enlaces primarios. Los cuales involucran escisión de la cadena, conduciendo a una reducción en el peso molecular, entrecruzamiento, etc. Y a un cambio en las propiedades del polímero o sistema polimérico debido a un cambio en la estructura química[1].

Un plástico degradable, es un polímero diseñado para experimentar un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas, resultando en la pérdida de alguna propiedad que puede cambiar y puede ser medida por alguna prueba estándar apropiada, para evaluar su aplicación en un periodo de tiempo dado que determina su clasificación.

La fragmentación de polímeros es una forma de degradación en la cual la molécula del polímero es segmentada en unidades de bajo peso molecular.

Existen diferentes maneras de clasificar los tipos de degradación de acuerdo a los factores que intervienen y se muestran a continuación:

La degradación natural, considera al polímero sometido a la influencia de los elementos naturales o bien toma en cuenta los efectos del uso o las condiciones de aplicación sobre su vida útil.

La degradación acelerada, consiste en someter al material polimérico a condiciones climatológicas diferentes para las que fue diseñado, la cual va a repercutir en su tiempo de vida útil.

La degradación artificial, es un caso muy particular de envejecimiento y consiste en aplicar al material en condiciones de exposición controlada y se realiza en equipos o cámaras que simulan un clima natural.

La degradación física, engloba a todos los fenómenos que interaccionan con los polímeros sin modificar la estructura química de los mismos, en este tipo de envejecimiento se consideran dos fenómenos: uno que implica transferencia de masa y otro en el que no la hay.

La *degradación química*, implica la modificación estructural del material polimérico expuesto a determinadas condiciones como pueden ser la luz, la temperatura en presencia o ausencia de oxígeno, los disolventes, los diferentes tipos de radiación y diversos microorganismos.

En la figura 2.2. se muestran los diferentes tipos de degradación que se pueden tener en los polímeros.

Métodos de Degradación

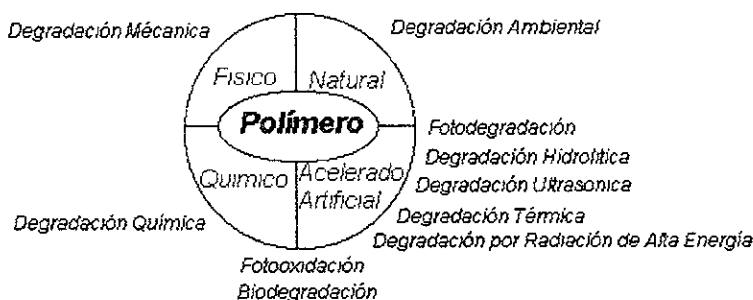


Fig. 2.2 Diagrama representativo de los métodos de degradación

2.2. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS Y LOS PRINCIPALES FACTORES DEGRADANTES.

Algunas de las propiedades que se deben tomar en cuenta de un polímero para llevar a cabo un método de degradación son las siguientes:

Estado Amorfo o Cristalino: Muchos polímeros son sólidos amorfos, es decir, tienen una estructura desordenada en la cual las cadenas están enrolladas al azar, esto facilita la difusión de gases atmosféricos, agua y sistemas enzimáticos dentro de la capa superficial de un polímero amorfo, en mucho mayor grado que el caso de un polímero cristalino.

Temperatura de transición vítrea (Tg): es la temperatura por encima de la cual el estado físico de la sustancia cambia del estado vítreo a estado tipo caucho, es decir, líquido sobrefundido solidificado. Cuando se produce la temperatura de transición vítrea todos los polímeros experimentan cambios similares en sus propiedades. La única diferencia es la temperatura a la que se produce este cambio. La Tg de un polímero depende de la flexibilidad de la cadena y de las interacciones entre cadenas. La flexibilidad de cadena va determinada por la estructura química del polímero, por ejemplo las cadenas formadas por enlaces C-C o C-O son flexibles. La rotación del enlace C-C esta limitada por la sustitución de grupos alquilo. A medida que el volumen del grupo sustituyente es mayor la cadena se hace menos flexible y la temperatura de transición aumenta, aunque también la Tg depende de la flexibilidad del sustituyente llegando a disminuir la Tg si el sustituyente es muy flexible.

Las interacciones entre las cadenas modifican la posibilidad de rotación alrededor del enlace. Así, las fuerzas intermoleculares como los enlaces tipo puente de hidrogeno dan lugar a cambios en la movilidad de los segmentos de la cadena polimérica. Algunos tipos de reacciones de degradación no proceden significativamente por debajo de la Tg, ya que las macromoléculas son "bloqueadas" en su movimiento al azar.

Grupos funcionales presentes: estas estructuras químicas específicas en la cadena del polímero, proveen sitios para reaccionar, ejemplo de grupos funcionales son los dobles enlaces C=C, grupos -OH y éster -CO-O-, enlaces carbonato -O-CO-O- y amidas -CO-NH-. Los polímeros que contienen enlaces éster amida pueden ser susceptibles a la hidrólisis, los que contienen -OH pueden sufrir deshidratación a temperaturas elevadas. Las estructuras que contienen el grupo carbonilo -CO- son además particularmente importantes como cromóforos, es decir, sitios en los cuales se absorbe cierto tipo de luz.

Presencia de hidrocarburos con átomos terciarios: los grupos $\equiv\text{CH}$ en polipropileno, poliestireno, poliacrilatos y otros polímeros, son susceptibles a cierto tipo de reacciones durante la degradación, en la cual los radicales libres están presentes. Considerando estos factores es posible predecir sitios de ataque, en reacciones tales como hidrólisis, examinando los grupos funcionales presentes, pero es mucho más difícil sacar patrones generales de degradación debido al calor y la luz. Las energías de unión dan una buena guía para los enlaces que pueden ser segmentados en primer lugar.

Para que ocurran las reacciones químicas, las moléculas reaccionantes necesitan chocar con energía suficiente y alcanzar la energía de activación. En las largas cadenas de una macromolécula, sin embargo, se tienen unidades repetidas en proximidades de alguna otra, esto trae como consecuencia que grupos funcionales adecuados en unidades adyacentes sean capaces de reaccionar o que la reacción proceda sistemáticamente a través de la cadena. Además, donde ocurren desviaciones de la estructura repetitiva, la estabilidad de una macromolécula puede agudizar la sensibilidad a la presencia de ciertas estructuras irregulares, las estructuras oxidantes, posiblemente introducidas son muy comunes y pueden ser sitios para degradaciones térmicas y fotolíticas. Los polímeros rara vez son usados en un estado puro y tanto las impurezas como los aditivos pueden tener un efecto profundo en la estabilidad de los mismos y en los patrones de degradación.

A continuación se enumeran los principales factores que alteran a las propiedades de un polímero, estos agentes degradantes van a jugar un papel importante en los métodos de degradación de polímeros y son:

Calor: muchos polímeros sufren degradación si la temperatura se incrementa convenientemente y la diferencia en estabilidad es considerable, esta puede depender de la historia de la muestra, su aspereza y en algunos casos, del peso molecular.

Luz: el espectro de energía radiante del sol que llega a la superficie de la tierra en verano se extiende a los 290 nm en la región del infrarrojo y el componente ultravioleta de esta radiación tiene la energía suficiente para romper los enlaces y causar degradación en muchos polímeros. Se presenta una mayor sensibilidad a radiaciones energéticas más alta tales como los rayos X y los rayos alfa.

Atmósfera: la degradación de polímeros puede también ocurrir por el ataque químico de los gases en la atmósfera. El caso más importante es el ataque por oxígeno, pero algunos gases agresivos tales como ozono, SO₂ y NO₂ pueden tener un efecto importante a bajas concentraciones. En situaciones comunes de degradación en el aire, la oxidación frecuentemente acompaña al efecto primario de la degradación inducida por el calor y la luz, especialmente en la superficie del polímero.

Hidrólisis: ciertos polímeros son susceptibles a este tipo específico de ataque químico, bajo condiciones adecuadas.

Biodegradación: muchos polímeros naturales y relativamente pocos polímeros sintéticos, son susceptibles al ataque por microorganismos, bajo condiciones apropiadas.

2.3. EFECTOS DEGRADANTES.

En los polímeros se pueden predecir muchos tipos de degradación a partir de las reacciones de los análogos de bajo peso molecular. Al considerar la respuesta de los polímeros predominantemente lineales, la degradación se puede clasificar según se afecte la cadena principal del polímero o las cadenas ramificadas. Algunos de los efectos degradantes son:

-
- ↔ Escisión o Rompimiento de la cadena
 - ↔ Depolimerización
 - ↔ Entrecruzamiento
 - ↔ Cambios de enlaces

Escisión De La Cadena: es un proceso mediante el cual los enlaces dentro de las moléculas del polímero se rompen al azar. Cada ruptura de un enlace crea otra molécula y baja el peso molecular promedio. Existen muchas fuentes de energía o agentes que pueden causar la escisión, el efecto acumulativo de varios agentes y la susceptibilidad del polímero parcialmente degradado que fomenta el ataque. Además del mecanismo de ataque, la escisión del enlace puede provenir de la exposición del polímero a esfuerzos cortantes durante la trituración y otros trabajos mecánicos. Los polímeros que contienen en la cadena un carbono completamente sustituido, a menudo sufren una escisión por oxidación o por exposición a la radiación ultravioleta o gamma, esto se debe a que cuando un electrón se deja sin acoplamiento en una estructura como el poliisobutileno, ocurren rearrreglos o transposiciones. Otras estructuras en que se favorece la escisión de la cadena son las del polipropileno, de los polisacaridos y de los polimetacrilatos.

Depolimerización: la depolimerización es un mecanismo vía radicales libres en el cual el polímero se revierte a monómero o monómeros, permitiendo disminuir el peso molecular. Algunos ejemplos comunes son las reacciones que se consideran en la formación del polímero, pero a la inversa. Con algunos sistemas, es posible la regeneración casi cuantitativa del monómero. De hecho la depolimerización se usa para recuperar monómeros a partir de los polímeros de desecho, cuando es económico hacerlo. Por ejemplo, el metacrilato de metilo se puede recuperar con buen rendimiento y con alta pureza del polímero a baja presión, alta temperatura y una fuente de radicales libres.

Entrecruzamiento: aunque es una reacción útil para producir un material ahulado dimensionalmente estable a altas temperaturas, el entrecruzamiento, puede tener consecuencias indeseables cuando ocurre después de que un material está en servicio. El módulo de Young aumenta, pero la capacidad para absorber energía llega a un máximo y después decrece. Un sistema de un polímero ahulado se vuelve frágil como resultado del entrecruzamiento. Otro patrón típico que acompaña al entrecruzamiento es la disminución en la compatibilidad, de manera que los plásticos exudan los plastificantes, se encogen y se deforman.

El polietileno es un ejemplo de entrecruzado deseable e indeseable. El polímero fundido a 150°C se puede mezclar con un peróxido que no se descomponga, alcanza una temperatura de "curado" aun más alta (250°C) y origina un producto terminado que es un polímero entrecruzado muy útil como aislante eléctrico.

Sin embargo, el mismo polietileno en forma de película expuesto a la intemperie puede sufrir un ataque lento por el oxígeno atmosférico en presencia de la luz solar. Aunque tiene lugar un entrelazado, está acompañado por la incorporación de oxígeno para dar grupos polares y escisión de la cadena. El resultado final es una película quebradiza, de fácil rasgado con pobres propiedades ópticas y eléctricas. El entrecruzamiento también puede inducirse por radiación gamma o por ases de electrones de alta energía.

Cambio De Enlaces: en la cadena principal del polímero se puede llevar a cabo cambios sin escisión o entrelazado. Cuando el policloruro de vinilo se calienta, por encima de 200°C, en ausencia de materiales estabilizantes, después de algunos minutos se desprende HCl. Aunque lo que sigue es la escisión y el entrecruzamiento, el efecto primario al calentar este polímero es la deshidrogenación que cambia la estructura de la cadena principal.

La estructura de cloruro de alilo que queda después de la eliminación de una mol de HCl, es más susceptible al ataque por radicales libres que el material completamente saturado. Lo que queda es una serie de dobles enlaces conjugados. Esta estructura es cromófora y altamente reactiva con sales metálicas y con el oxígeno.

2.4. MODOS DE DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO

La degradación del polímero es ocasionada principalmente por la escisión de enlaces en las reacciones químicas de las macromoléculas. Aunque no parece significativo, se decidió distinguir los diferentes modos de degradación de polímeros de acuerdo a razones prácticas, con este fin, se ha subdividido este amplio campo según sus diversos modos de iniciación. Y así se tienen efectos mecánicos, biológicos, térmicos, químicos, fotoquímicos y de radiación, dentro de la degradación de materiales poliméricos.

La degradación mecánica, generalmente se refiere a efectos macroscópicos debido a la influencia de esfuerzos cortantes. Además de las rupturas de las cadenas del polímero, las cuales juegan un papel importante en ciertas aplicaciones de los plásticos, debe también ser evidente, que la aplicación de esfuerzos durante el procesado de polímeros, va acompañado frecuentemente por la ruptura de enlaces en la cadena principal.

La degradación biológica, es un tipo de degradación química fuertemente relacionada a un ataque microbiano, debido a que los microorganismos producen una gran variedad de enzimas que son capaces de reaccionar con polímeros naturales y sintéticos. El ataque enzimático al polímero es un proceso químico inducido por los microorganismos a fin de obtener alimento (el polímero sirve como una fuente de carbón). Dicho ataque a los polímeros ocurre sobre una amplia gama de temperaturas.

La degradación térmica, se refiere al caso cuando el polímero a altas temperaturas, comienza a experimentar cambios químicos sin la introducción de otros compuestos. frecuentemente es difícil distinguir entre la degradación térmica y la termoquímica.

La degradación química, se refiere en un sentido estricto, exclusivamente a procesos que se inducen bajo la influencia de agentes químicos - ácidos, bases, solventes, gases reactivos, etc. -, al ponerse en contacto con los polímeros. En muchos casos, se observa una mayor degradación, debido, al efecto de altas temperaturas ya que para algunos procesos, la energía de activación es alta.

La degradación de polímeros por inducción de luz o fotodegradación, se refiere a los cambios físicos y químicos ocasionados por la irradiación de luz ultravioleta o visible a polímeros, con el fin de que el sustrato absorba la radiación y sea la degradación más efectiva. Así, la existencia de grupos cromóforos, en las macromoléculas (o en los aditivos) es un requisito previo para el inicio de reacciones fotoquímicas. Generalmente, de los grupos cromóforos en la fotoquímica absorben en la gama de UV (es decir a longitudes de onda mayores a 400 nm). Así la importancia de la fotodegradación de polímeros deriva, por lo tanto, del hecho de que la porción ultravioleta del espectro de luz del sol puede ser absorbido por diversos materiales poliméricos. Por lo cual los procesos fotoquímicos resultantes pueden conducir a un deterioro severo en las propiedades.

La degradación por radiación de alta energía, tales como la radiación electromagnética (rayos X, rayos γ) o la radiación de partículas (rayos α , electrones rápidos, neutrones, productos de fisión nuclear) no son específicas con respecto a la absorción, sin embargo la existencia de grupos cromóforos no cumplen el requisito previo como en el caso de la fotodegradación donde todas las partes de la molécula son capaces de actuar recíprocamente con la radiación. El alcance y carácter de los cambios químicos y físicos depende de la composición

química del material irradiado y de la naturaleza de la radiación. La radiación de alta energía, ocasiona alteraciones en materiales poliméricos, que son importantes para su uso en campos de alto flujo de radiación, por ejemplo: en reactores nucleares. Un gran conjunto de aplicaciones son útiles en base a la absorción de la radiación de alta energía ocasionada por la generación reactiva de agentes intermedios (iones y radicales libre) en el sustrato. Así, las irradiaciones de alta energía es un método bastante general y aplicable para la iniciación de reacciones químicas que ocurren por medio de mecanismos de radicales libres o iónicos.

2.5. REACCIONES DE DEGRADACIÓN.

La degradación de los polímeros es un proceso que ocurre por la ruptura de la cadena principal o la de los enlaces de los grupos laterales, los tipos de degradación más importantes son:

1. *Degradación al azar*, es un proceso caracterizado por la ruptura del enlace de la cadena principal en la forma aleatoria. Por ejemplo, un polímero con la siguiente estructura, figura 2.3:

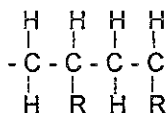


Fig. 2.3.

que tiene hidrógenos terciarios, tiene una notable tendencia a degradarse al azar. Por ejemplo: el polipropileno que es más degradable que el polietileno de alta densidad.

2. *Degradación de los enlaces débiles*, el caso clásico es cuando las cadenas poliméricas contienen un carbono cuaternario, por ejemplo, en el polimetil metacrilato, en donde al calentarlo se logra casi el 100 % de recuperación del monómero (en atmósfera inerte), al no existir hidrógenos laterales en la cadena se evita la formación de agua.

⇒ Proceso de depolimerización. Es un proceso inverso al de la polimerización. Consiste en las siguientes etapas:

- a) Inicio en el final de la cadena
- b) Degradación
- c) Terminación de segundo orden, ya sea por desproporción y/o combinación

En este tipo de degradación, la depolimerización ocurre principalmente en macromoléculas con una estructura como la que se muestra en la figura. 2.4.

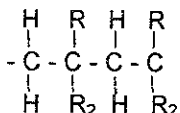


Fig. 2.4.

Es importante aclarar que en la depolimerización, la reacción se produce en cadena, en tanto que en la degradación al azar y en la de enlaces débiles es una reacción en etapas.

Los procesos tanto de depolimerización como de degradación al azar, pueden ocurrir al someter a la acción del calor, luz o radiaciones ultrasónicas, una muestra polimérica, en cuyo caso recibe el nombre de degradación térmica, fotodegradación y degradación radiactiva, respectivamente.

También existe la degradación mecánica que se produce por la acción de esfuerzos cortantes, vibraciones ultrasónicas, por congelación rápida y repetida del disolvente de una solución de polímeros, agitación a una alta velocidad.

La degradación química, que se origina por la acción de agentes químicos y, por último, la biodegradación que se produce por la acción de enzimas, bacterias, hongos

Se pueden dar varios ejemplos de la aplicación práctica de la depolimerización, tales como modificaciones de polímeros, preparaciones de materiales carbonáceos, síntesis o recuperación de fragmentos poliméricos, tratamiento de basura, entre otros.

Para la degradación al azar en los polímeros se tiene una expresión que se denomina Grado de Degradación (α), el cual se define como la fracción de la cantidad total de UERS (unidad estructural de repetición) en la muestra del polímero y se representa por la ecuación 2.1:

$$\alpha = \bar{S} / (Dp_0 - 1) \quad \text{Ecu. 2.1.}$$

Donde:

\bar{S} : Es el número promedio de los enlaces de la cadena principal que han sido rotos en un tiempo x determinado.

Dp_0 : Es la longitud original de la cadena por el grado de polimerización de la muestra del polímero monodisperso

Si Dp_0 Es grande, la ecuación se reduce a $\alpha = \bar{S} / Dp_0$

En muchos casos un proceso de entrecruzamiento al azar, ocurre simultáneamente con una ruptura de la cadena al azar.

2.6. ASPECTOS GENERALES DE LOS MECANISMOS DE DEGRADACIÓN

Esta sección se ocupa de los aspectos generales de las reacciones químicas, ocurridas durante la degradación de macromoléculas. Como se ha explicado anteriormente, las reacciones químicas pueden ocurrir debido a diversos factores con diferentes modos de iniciación mecánica, las reacciones por radicales libres pueden distinguirse como reacciones iónicas y como un estado electrónicamente excitado, sin embargo, las diferencias cinéticas son más importantes y, por lo tanto, las reacciones de degradación se clasifican como reacciones en cadena a pasos.

En este tipo de reacciones, el valor de la constante de reacción es directamente proporcional al valor de iniciación. Los ejemplos típicos se dan en la tabla 2.1. Hay reacciones fotoquímicas donde un enlace en una cadena principal se rompe por absorber un fotón, como en el caso de polímeros de cetonas. Los otros ejemplos pertenecen a los ataques enzimáticos, tal como la reacción de amilasa con el almidón. Si una molécula de amilasa interactúa recíprocamente con amilosa en el almidón, se rompe un enlace de glucogeno por el ataque.

Tipo de la reacción	Proceso	Modo de iniciación
Paso simple en la reacción	Reacciones Norrish tipo II en polímeros cetonas	Fotoquímico
	Solvencia de enlaces esteres Ataque enzimático de enlaces peptide y glucoside	Químico Biológico
Reacción en cadena	Autooxidación	Térmico Fotoquímico
	Depolimerización de poliolefinas	Mecánico, Químico Térmico "Puro" A temperatura elevada También mecánico Fotoquímico etc.
	Eliminación de HCl Desde policloruro de vinilo	Térmico

Tabla 2.1 Ejemplos típicos de las reacciones en cadena y paso único que ocurren durante la degradación de polímeros.

El aspecto característico de las reacciones en cadena es la propagación de los procesos, una vez comenzado. En otras palabras, la reacción de iniciación rinde productos que son por sí mismos capaces de experimentar reacciones espontáneas con moléculas intactas. Bajo la iniciación continua, el coeficiente de reacción se acelera, es decir la conversión aumenta exponencialmente con el tiempo de reacción. Este se indica en la Fig. 2.5, donde la gráfica muestra durante una reacción fotoquímica la captación de oxígeno vs. el tiempo de irradiación. A veces las reacciones prolongadas, ocasionan una autoaceleración que comúnmente es seguida por una etapa de autoretardación, por ejemplo, la

concentración en el interior de una muestra o en la inhibición de la propagación de productos en una reacción ocasiona el agotamiento de O_2 . La importancia de las reacciones en cadena deriva del hecho que la longitud cinética de la cadena, enumera los pasos de propagación, comenzados por una reacción única de iniciación, y es frecuentemente más alta. Esto implica una multiplicación de procesos venenosos, por ejemplo, en las degradaciones oxidativas y de depolimerización.

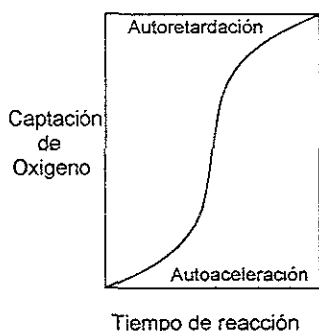


Fig. 2.5. Autooxidación de polímero. Representación esquemática de captación de oxígeno en función del tiempo de reacción

En lo que se refiere a la conversión, los procesos a pasos obviamente, son menos importantes que las reacciones en cadena. Y deben señalarse, que las conversiones bajas pueden ocasionar cambios pronunciados en los entrecruzamientos, especialmente si la escisión en la cadena principal se lleva a cabo sobre polímeros lineales, cuyas propiedades físicas son muy dependientes del peso molecular promedio. Por ejemplo: los polímeros de hidrocarburos de una serie homóloga experimentan una escisión en la cadena principal. La fracción de unidades repetitivas afectadas τ es del orden de 10^{-4} , corresponden a una conversión de 10^{-2} %. Como se muestra en la tabla 2.2, el grado inicial de polimerización DP_0 en esta etapa de conversión disminuye en un 50% cuando $DP_0 = 10^4$, mientras que el cambio correspondiente a este es mínimo es de 0.1% cuando $DP_0 = 10$.

τ (a)	α (b)	DP_o (c)	DP_E (d)	% Cambio de DP_o (e)
10^{-4}	1	10^4	5×10^3	50
10^{-4}	10^{-1}	10^3	9.09×10^2	9.1
10^{-4}	10^{-2}	10^2	9.9×10^1	1
10^{-4}	10^{-3}	10^1	9.99	0.1

Tabla 2.2. El cambio relativo del grado inicial de polimerización durante la escisión en la cadena principal a conversión constante

⇒ Autooxidación

Entre los ejemplos presentados en la tabla 2.1. la preeminencia debe ser dada a las reacciones oxidativas en cadena, o autooxidativas, que proceden por mecanismos de radicales libres. Dado que los radicales libres se generan en muchas reacciones de iniciación y porque ellos son más susceptibles de reaccionar con el oxígeno molecular, la autooxidación, en polímeros es un fenómeno bastante general. Es, por ello, apropiado discutir estos mecanismos, aquí con algún detalle. La tabla 2.3. presenta la llamada autooxidación "básica" la cual se ha propuesto para la oxidación de hidrocarburos y otros polímeros[2].

Desde la generación de macroradicales, la reacción de iniciación (a), dada en la tabla 2.3. que pertenece al caso especial donde el área de las macromoléculas es atacada en la zona de peso molecular bajo, la liberación de radicales, tiene que ser enfatizada, sin embargo, los grupos hidróperóxidos se forman en el paso de la propagación. En matrices rígidas, es decir en polímeros sólidos, los pasos consecutivos de propagación serán probables para proceder en la vecindad cercana del uno al otro o parejas intramoleculares

$R^* + PH$	\rightarrow	$RH + P^*$	Iniciación	(a)
$P^* + O_2$	\rightarrow	$P-O-O^*$		(b)
$P-O-O^* + PH$	\rightarrow	$P-O-O-H + P^*$	Propagación	(c)
$P^* + P^*$	\rightarrow	Productos		(d)
$R^* + P^*$	\rightarrow	Productos		(e)
$R^* + P-O-O-$	\rightarrow	Productos	Terminación	(f)
$P^* + P-O-O-$	\rightarrow	Productos		(g)
$2P-O-O^*$	\rightarrow	$2P-O + O_2$		(h)

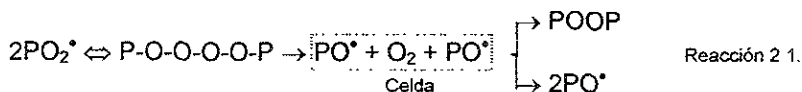
Tabla 2.3 El mecanismo de oxidación de radical libre en la escisión de la cadena principal de polímeros lineales.

R^* : El peso molecular alto o bajo libera radicales, generados por la descomposición del polímero o un aditivo

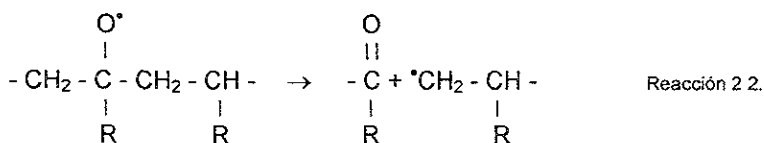
PH: Macromoléculas

La descomposición de los grupos vecinos de hidropéroxido en los subsiguientes procesos de degradación (de tipo termólisis, fotólisis) pueden dar origen a mecanismos bimoleculares específicos.

Con respecto a las reacciones de terminación, se debería anotar esas reacciones de combinación que involucran radicales peroxi (las reacciones (f) a (h) en la tabla 2.3.) se ha encontrado que, para que ocurran en forma efectiva sobre las matrices del polímero a la temperatura del sitio en algunos casos, los grupos de peróxido pueden formarse a consecuencia de reacciones "celda"



Radicales oxil $PO\cdot$ pueden jugar también un papel dañino respecto a las propiedades físicas, cuando se rompe la cadena principal (escisión - β) ocurre:



Lo cual se expresa:



Donde F_1 y F_2 denota fragmentos,

Los procesos de fragmentación, según la reacción 2.3, compite con la abstracción de hidrógeno:



Según Geuskens y David[3], en poliestirenos, la importancia de la reacción 2.3, parecida a la reacción 2.4, aumenta significativamente, cuando la temperatura aumenta de 20 a 100 °C, la reacción 2.3. es más difícil que ocurra en la matriz rígida.

⇔ Sitios de ataque al azar

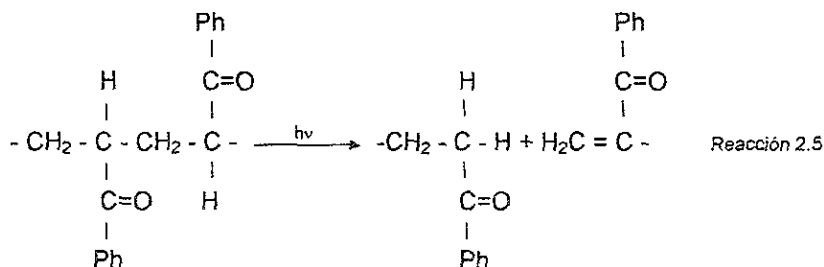
Para las reacciones de degradación de polímeros la pregunta que cabe es: ¿las macromoléculas contienen sitios que son preferidos o exclusivamente atacados durante el tratamiento químico o físico?.

Naturalmente, el sitio específico de ataque es de esperar, si las macromoléculas poseen un enlace único o unos grupos funcionales que sean atraídos al contacto con un reactivo capaz de reaccionar únicamente con esos grupos funcionales particulares. Este tipo de ataque es bastante importante en polímeros que contienen porciones pequeñas de impurezas incorporadas químicamente en sus cadenas o grupos laterales.

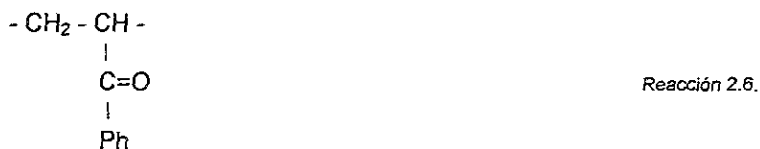
Frecuentemente, la pregunta propuesta no puede contestarse directamente, especialmente con homopolímeros lineales, es decir polímeros que consisten químicamente de estructuras o unidades repetidas idénticas, frecuentemente es difícil deducir si la probabilidad de que alguna sea implicada en una reacción química es igual para todas ellas en la cadena, y, por lo tanto, si estas

macromoléculas expuestas al azar a la degradación están sometidas seguramente a un tratamiento químico o físico.

Un ejemplo típico de un proceso aleatorio es la escisión fotolítica de la cadena principal, de polímeros de cetonas, tal como la poli(fenilvinil cetona), en un proceso de Norrish II:



La unidad repetitiva corresponde a la estructura



La irradiación de luz con longitud de onda de 300-370 nm, hace que los grupos carbonilo actúen como cromóforos y, si las muestras de polímero son suficientemente delgadas permiten que haya una absorción al azar sobre una distribución homogénea en la escisión de la cadena principal.

Situaciones similares se encuentran en muchos otros casos, donde la degradación de la cadena principal es inducida por la absorción de luz, debido a la radiación de alta energía o por medio de ataques por agentes químicos.

La escisión en la cadena principal no al azar se ha observada con homopolímeros lineales sometidos a esfuerzos mecánicos: las porciones centrales de las cadenas de polímeros son mucho más probables para experimentar escisión en la cadena principal que en otras partes de la macromolécula.

Además, los procesos no aleatorios ocurren en copolímeros en bloques, los cuales consisten en bloques largos de unidades repetidas A, conectados por segmentos cortos de unidades repetidas B, con él siendo exclusivamente atacados en forma posterior.

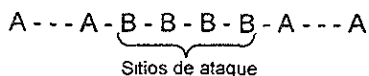


Fig 2.6.

Es interesante notar que el ataque enzimático rara vez procede accidentalmente. Normalmente, el ataque es bastante específico y, frecuentemente, determinado por la conformación de la macromolécula atacada. En estas conexiones, -endo y -exo- por enzimas, donde el ataque a macromoléculas lineales o ramificadas se pueden distinguir[4]

Probablemente los problemas más intrigantes en lo que concierne a procesos no aleatorios de degradación son llamados "enlaces débiles", que son principalmente identificados con impurezas, incorporada químicamente en la macromolécula. Las terminales olefinicas insaturadas, contenidas en muchos polímeros vinílicos lineales, se presentan como un ejemplo típico. Frecuentemente la concentración de enlaces débiles es difícil ya de detectar por métodos analíticos usuales. Sin embargo, las investigaciones, de degradación a inducido cambios del peso molecular sobre su distribución (PMD), y se ha dado a conocer información sobre la ocurrencia de procesos no aleatorios debido a la presencia de enlaces débiles. Este método sofisticado, ha permitido obtener valores altamente confiables para la determinación de rendimientos correctos para la escisión de la cadena principal, lo cual se discutirá en la próxima sección.

La fuerte interrelación entre los diversos modos de la degradación de polímero debe enfatizarse; frecuentemente, en las circunstancias que predominan o que permiten la ocurrencia simultánea de los diferentes procesos de degradación. Los ejemplos típicos son:

- a) Los efectos ambientales, que involucran la acción simultánea de luz UV, oxígeno y emisiones atmosféricas nocivas.

- b) El deterioro oxidativo de termoplásticos y polímeros durante su procesamiento, que es en base a la acción simultánea de calor, oxígeno y fuerzas mecánicas.

3.1. DEGRADACIÓN TÉRMICA.

3.1.1. DEFINICIÓN

Las macromoléculas al igual que las moléculas orgánicas de bajo peso molecular (conformadas esencialmente de carbón, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) son comúnmente estables a temperaturas que oscilan de 100° a 200°C, y en casos especiales a mayores temperaturas. Si la temperatura es igual o mayor a 1000°C las moléculas orgánicas se descomponen en fragmentos pequeños (radicales libres, iones libres, H₂, CO, etc.).

Por lo tanto los polímeros constituidos de macromoléculas orgánicas, deben ser distinguidos de los materiales inorgánicos (por ejemplo ciertos metales y una variedad de silicatos) que son resistentes a temperaturas cercanas a los 2000° o 3000°C.

La alta sensibilidad térmica de las sustancias orgánicas, deriva del hecho que las moléculas se componen de átomos unidos totalmente por enlaces covalentes. La fortaleza de estos enlaces tiene también un limite. Debido a que las energías de disociación de enlaces sencillos en el estado de excitación es del orden de 150-400 kj por mol a 25°C. algunos valores típicos de enlaces sencillos se mostraran mas adelante.

El valor promedio de energía térmica a temperatura ambiente corresponden a $kT=2.4$ KJ/mol. Así la escisión de enlaces no es factible a temperaturas ordinarias, ni siquiera a temperaturas de unos ciento de grados. Hay que considerar, sin embargo, que en sistemas condensados la energía vibratoria se disipa más rápidamente entre todas las moléculas y todos los enlaces. Si la energía de distribución es Maxwelliana, una fracción de los enlaces, en algunas moléculas, estará con una alta excitación vibratoria, estado que corresponde a energías significativamente más altas que la energía promedio. Esta fracción de enlaces excitados aumenta con la temperatura. Podría entonces ocasionalmente suceder que se alcance un nivel repulsivo de energía, es decir que ocurra la fractura del enlace.

Comúnmente, la absorción de suficiente energía cuántica que excede la energía de disociación, puede solo ocurrir a temperaturas superiores a 400° a 600°C . El craqueo térmico de cadenas cortas de hidrocarburos ocurre, mejor a temperaturas altas y por lo tanto también se espera la conversión degradativa de la mayoría de los polímeros. A temperaturas inferiores o menores (150° a 300°C), la escisión de enlaces son menos frecuentes. Sin embargo, ellos pueden iniciar reacciones químicas (por ejemplo oxidaciones) que proceden más rápidamente a estas temperaturas que a la temperatura ambiente. Frecuentemente, las conversiones importantes pueden lograrse, por lo tanto, a temperaturas ligeramente elevadas, especialmente si las reacciones químicas proceden por un mecanismo de reacción en cadena.

Concluyendo, es de resaltar que la escisión de los enlaces químicos bajo la influencia de calor es el resultado de vencer energías de disociación de enlaces. Por lo que a temperaturas altas, estos procesos ocasionan descomposición rápida de polímeros. Las reacciones químicas pertinentes pueden ser iniciadas por estos rompimientos de enlace, o su ocurrencia llega a ser importante cuando las energías de activación se sobrepasan, es decir debido al aumento de la velocidad de reacción.

La degradación térmica de polímeros, es un tema importante porque cubre un gran campo, que toca desde el desarrollo de polímeros termoresistentes, ablación, problemas de estabilización de polímeros. Los procedimientos de descomposición, tal como la termólisis y la pirólisis, han atraído una mayor atención y se utilizan para el análisis de polímeros. En este enfoque falta suponer la degradación térmica de polímeros.

Muchos polímeros pueden ser degradados químicamente por influencia del calor. La degradación térmica se caracteriza por la ruptura de enlaces químicos. Una vez que los enlaces químicos empiezan a romperse se crean cadenas reactivas y radicales libres, y la degradación puede proceder por escisión aleatoria o depolimerización.

El mecanismo de degradación dominante puede depender significativamente de la estructura y composición, incluyendo el tipo de grupos presentes en la cadena, de los defectos en la estructura y de la presencia de aditivos o impurezas. En algunos casos la degradación solo comienza como resultado de la ruptura del primer enlace. El primer enlace roto usualmente es el más débil en el polímero.

Esto da por resultado la producción de radicales libres a través de la cadena principal del polímero, lo cual causa que la macromolécula se divida en pequeñas moléculas volátiles, y así se tiene:

- a) *Escisión aleatoria*: La degradación térmica de la cadena principal ocurre por escisión aleatoria de enlaces. Los segmentos de cadena más cortos resultantes de la escisión, continúan degradándose por ruptura al azar de enlaces adicionales.

b) *Depolimerización*: Es el proceso contrario a la formación de la cadena polimérica. La descomposición inicia en la cadena y puede llegar a producir monómeros.

c) *Eliminación de ramificaciones*: Es un proceso en dos etapas en el cual la cadena del polímero es primero despojada de átomos o moléculas unidas a la cadena principal, dejando una cadena insaturada. Este polieno sufre entonces otras reacciones que incluyen escisión, aromatización y carbonización.

3.1.2. MÉTODOS PARA LA EVALUACIÓN DE RESISTENCIA DE CALOR

Se han desarrollado una gran variedad de métodos a fin de investigar la estabilidad térmica de los plásticos. Estos métodos incluyen las medidas de propiedades físicas, así como también la detección de cambios químicos. Además, se han introducido métodos especiales para determinar la degradación en función de la temperatura y del tiempo de exposición a temperatura constante[5].

Los métodos físicos conciernen al estudio de las transiciones o cambios de fase (transiciones cristalograficas, fusión, transición vítrea) ocasionadas por cambios en la estructura morfológica. Estas transiciones pueden ser detectadas por medio de la dependencia de la temperatura de ciertas propiedades físicas tal como índice de refracción, volumen específico, calor específico, la conductancia de calor, la constante dieléctrica, etc. Al trazar estas propiedades vs. temperatura, se evidencian las transiciones.

La distorsión de plásticos al calor, que se correlaciona a la temperatura de transición vítrea (T_g) de polímeros amorfos y a la temperatura de fusión (T_m) de polímeros cristalinos, se determina comúnmente por procedimientos como son la temperatura de VICAT y la temperatura de MARTENS o temperatura de distorsión por calor. Otra manera de estudiar la degradación es el análisis térmico

Hoy, el análisis térmico se efectúa comúnmente con la ayuda de equipos comercialmente disponibles que permiten la investigación del comportamiento térmico de polímeros. Las técnicas más importantes son el análisis térmico diferencial (ATD) y la calorimetría de barrido (CSD). El ATD es una técnica en que la diferencia de temperatura ΔT , entre una muestra y un material de referencia inerte, se registra en función de la temperatura. Los resultados típicos se muestran en la Fig. 3.1. donde la transición vítrea y la fusión pueden conocerse. Los valores de ΔT o son positivos o negativos, dependiendo si la transición es exotérmica o endotérmica.

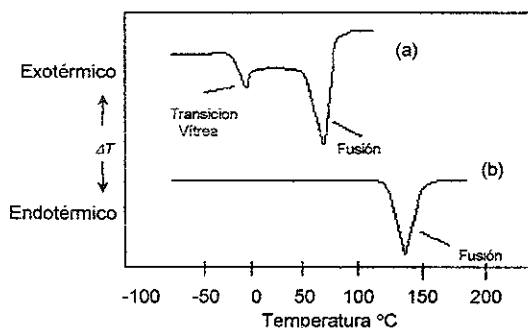


Fig. 3 1. Resultados típicos obtenidos por el análisis térmico diferencial (ATD)
(a) Neopreno W, (b) Polietileno.

El CSD, es una técnica que permite evaluar la transferencia de calor (dq/dt) en función del tiempo. El procedimiento usado es parecido al ATD.

La capacidad para determinar la cantidad de energía térmica es útil para una gran variedad de aplicaciones (por ejemplo, la determinación de calor de fusión, el calor específico en función de la temperatura, el grado de cristalinidad, etc.). El CSD puede servir también como una herramienta de investigación, acerca de la estabilidad oxidativa de polímeros como se muestra en la Fig. 3.2, donde la curva 1 se registró con una muestra de polietileno y sin aditivos y las curvas 2 y 3 corresponden a polietileno con diferentes antioxidantes. Así el CSD, es apropiado para investigar los cambios en propiedades físicas y los cambios químicos.

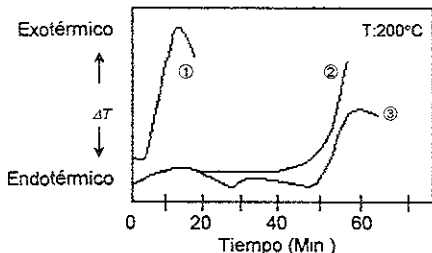


Fig. 3.2. Resultados típicos obtenidos por el diferencial calorimetrico de barrido: Sin polietileno (1) y con diferentes antioxidantes, (2) y (3). Las muestras se calentaron a 200°C en la presencia de N₂. Postenormente se adicióno O₂.

La aplicación técnica de los plásticos a altas temperaturas requiere de pruebas especiales que se llevan acabo sobre largos períodos. La resistencia a la tensión y al impacto se prueba comúnmente en plásticos usados en la construcción. En ciertos compuestos se mide la resistencia a la flexión, en adhesivos la resistencia cortante y en fibras la tenacidad, la elongación, y el módulo elástico[6].

Los cambios químicos que ocurren a altas temperaturas pueden ser detectados en casos especiales por el CSD. Sin embargo, hay técnicas más importantes, mismas que se mencionan a continuación:

- a) Análisis termogravimetrico (ATG), que esta basado en la determinación de la perdida de peso de la muestra en función de la temperatura debido a la formación de productos volátiles. La pérdida de peso a temperatura constante se mide frecuentemente en función del tiempo por determinaciones graficando los cambios en las presiones de vapor. El inicio de la degradación se caracteriza por la temperatura en que los cambios de presión en un sistema cerrado llegan a ser detectables El ejemplo típico se muestra en la Fig. 3.3.
- b) Análisis de volatilización térmica (AVT), el cual se basa en atrapar los productos gaseosos seguido, por su caracterización por los métodos usuales (Espectroscopia UV e IR, etc. análisis elemental). La espectroscopia de masas se ha usado exitosamente con AVT para estudiar la degradación de polímeros.

Los productos volátiles de descomposición son ionizados y son detectados e identificados según su valor m/e (relación masa carga), dentro de un espectrómetro de masas. La ionización se logra ya sea por el impacto de electrones (SME) o por la ionización de campo (FIMS). El AVT es útil para estudiar la estructura de polímeros y la composición de copolímeros.

- c) Análisis de residuos no volátiles (determinación de peso molecular y distribución de peso molecular, análisis por IR, UV etc.)

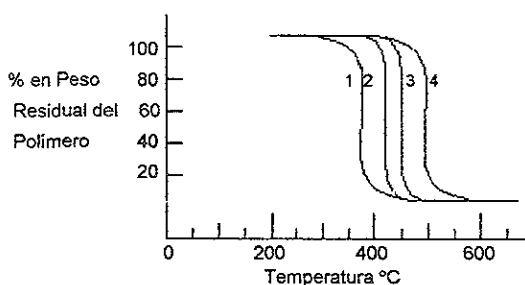


Fig. 3.3. Resultados típicos obtenidos por análisis termogravimétrico. del trazo de la fracción de polímeros residuales vs. Temperatura.
(1) Polihexafluoropropileno, (2) Polipropileno, (3) Polietileno, (4) Politetrafluoroetileno

3.1.3. ASPECTOS DE LOS MECANISMOS

Los cambios químicos, que ocurren durante el tratamiento térmico de polímeros pueden ser caracterizados por los siguientes fenómenos: los enlaces químicos en la cadena principal y en las laterales se rompen como se evidencia por la disminución del peso molecular y el desprendimiento de productos gaseosos de bajo peso molecular, respectivamente.

Típicamente las reacciones intramoleculares son de reacciones de ciclización y de eliminación. En el caso de polímeros lineales, el entrecruzamiento intermolecular puede ocurrir como es indicado por un aumento del peso molecular. Los polímeros lineales del tipo poliolefinas, frecuentemente se descomponen formando cantidades grandes de monómeros

Este proceso, que es el más importante a altas temperaturas, se conoce como "depólimerización". Desde el punto de vista cinético la depólimerización procede como una reacción en cadena. La fuerte dependencia de cada temperatura de la velocidad de depólimerización es debida principalmente a un aumento en el valor de iniciación y también en cierto grado debido a un aumento de la longitud cinética de cadena con el aumento de la temperatura. La Fig. 3.4. muestra en una forma general las reacciones discutidas antes. Aparte de la depólimerización, otros procesos, tales como reacciones de transferencia de radicales, pueden proceder también como reacciones en cadena a elevadas temperaturas[7].

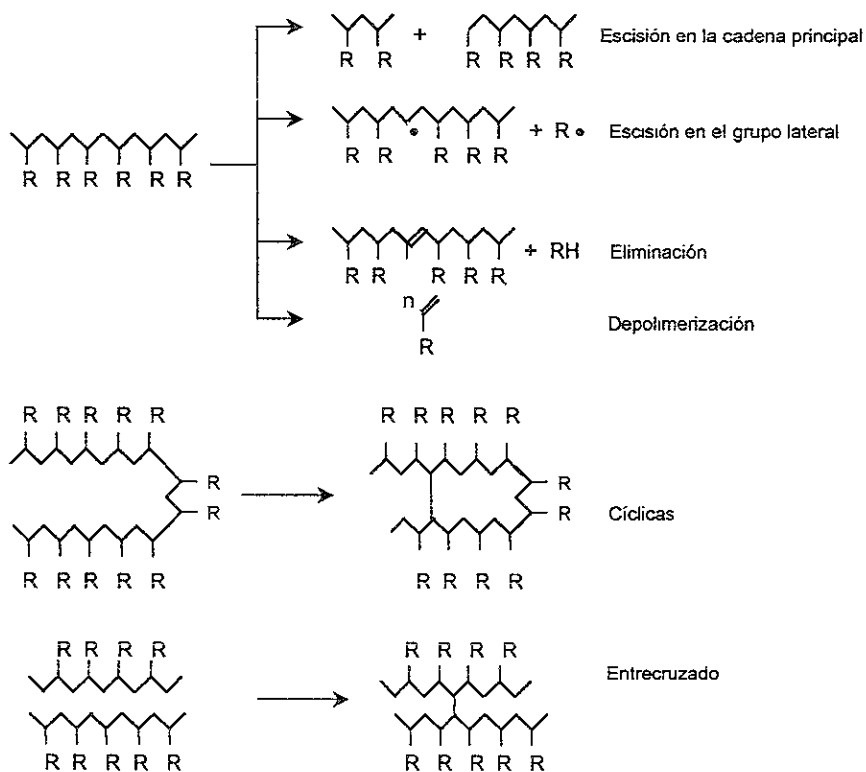


Fig 3.4. Representación esquemática de las reacciones que ocurren durante la degradación térmica de polímeros

Con respecto al mecanismo de degradación térmica la pregunta más importante concierne, por supuesto, a los procesos de iniciación, sin considerar, si son seguidos por reacciones en cadena o de pasos. La escisión de enlaces químicos bajo la influencia de calor, son más bien no especificados en contraste por ejemplo, con rupturas de enlaces fotolíticos.

3.1.4. CARACTERÍSTICAS

Como la expresión lo sugiere, la degradación térmica es aquella que se origina por efectos térmicos y se le puede clasificar en dos grupos.

1. Depolimerización o reacciones con ruptura de cadena
2. Reacciones de sustitución o sin ruptura de cadenas

Las reacciones de depolimerización están caracterizadas por etapas intermedias de la reacción, los productos son similares al material original en el sentido de que las unidades monoméricas son aún distinguibles en las cadenas. Nuevos tipos de grupos terminales pueden aparecer o no, dependiendo de la naturaleza de los procesos de ruptura. Los productos finales serán monómeros o muy cercanos a éstos.

Por otro lado, la principal característica de las reacciones de sustitución es que los sustituyentes unidos a la cadena polimérica principal son modificados o eliminados (parcial o totalmente). Así, la naturaleza química de la unidad de repetición en la estructura molecular cambia. Si surgen productos volátiles, serán químicamente diferentes al monómero. Es importante notar, que la estructura química de la unidad de repetición juega un papel fundamental en la estabilidad o en la degradación térmica de un polímero.

Se ha demostrado por ejemplo, que la sustitución por flúor y la introducción de estructuras anilladas dentro de la cadena principal, le confieren estabilidad térmica al polímero.

3.1.5. MECANISMOS

3.1.5.1. DEPOLIMERIZACIÓN

Una gran variedad de polímeros de adición se depolimerizan térmicamente, dentro del significado que implica este término. Sin embargo, cuando estas reacciones fueron estudiadas en detalle, se observó un comportamiento muy diferente. El poli(metacrilato de metilo) representa un extremo con una conversión casi cuantitativa a monómero, y una tendencia a conservar el peso molecular en su valor original, habiendo solo una pequeña pérdida por concepto de volatilización. El polietileno representa el otro extremo, dado que origina fragmentos olefinicos de cadena larga y pocos monómeros, mientras que el peso molecular decrece rápidamente y existe una mínima volatilización.

Estos dos extremos y todos los comportamientos intermedios, actualmente son descritos en términos de una reacción en cadena de radicales libres. Esta reacción comprende las siguientes etapas:

- a) Iniciación: que es la ruptura de la cadena para formar radicales; puede ocurrir en cadenas terminales, en impurezas contenidas en la estructura o aleatoriamente a lo largo de la cadena.
- b) Depropagación: proceso por el cual se produce el monómero; es el reverso exacto de la propagación en la reacción de polimerización.
- c) Transferencia: reacciones en las que los radicales de cadenas larga, atacan a otras cadenas (intermoleculares) o así misma (intramoleculares).
- d) Terminación: reacción en la cual los radicales son destruidos.

En general, la importancia de la depropagación y de la transferencia depende principalmente de dos factores la reactividad del radical degradante del polímero y la disponibilidad de átomos reactivos (usualmente átomos de hidrogeno) en la estructura polimerica. Ambos factores son claras funciones de la estructura molecular del plástico.

Las características de la depolimerización de una variedad de polímeros, han sido investigadas por Wall, Madorsky y colaboradores[8], los cuales encontraron correlaciones cuantitativas interesantes entre la estructura polimerica y la naturaleza de las reacciones de depolimerización. Un resumen de sus experimentos se puede observar en la tabla 3.1.

3.1.5.2. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN

Las reacciones de depolimerización se definen así mismas como el rompimiento progresivo de la cadena principal. De ahí que en los polímeros de adición, entre otros, la estructura principal usualmente esta constituida por enlaces C-C, por lo que puede ser utilizado un mecanismo simple.

Los sustituyentes pueden modificar estas reacciones profundamente, pero permanecen las características esenciales en la ruptura de la cadena principal. Las reacciones de sustitución dependen predominantemente de la naturaleza química de los sustituyentes. Estas reacciones ocurrirán en cualquier sistema dado, solo si ellas pueden ser iniciadas a temperaturas más bajas que aquellas a las cuales los enlaces de la cadena principal son rotos.

Así, las reacciones de sustitución se realizan a temperaturas relativamente bajas. La depolimerización térmica rara vez tiene lugar por debajo de 200°C; las reacciones de sustitución, si es que se llevan a cabo, son muy rápidas a esta temperatura.

Finalmente, es importante notar que los procesos de oxidación térmica, son acelerados por trazas de metales de transición, dado que inducen a la descomposición de hidroperóxidos.

Polimero	Rendimiento a monómero, %	Características de rapidez	Rapidez a 350°C % V/m
Poliestireno	42	Máx. a 40%	0.24
Poli(m-metilostireno)	52	Máx. a 20-25 %	0.90
Poli(α -deuterostireno)	70	Máx. a 20-25 %	0.27
Poli(β -deuterostireno)	42	Máx. a 20-30 %	0.14
Poli(α -metilostireno)	100	Máx. a 20-25 %	230
Polivinilciclohexano	0(6% de productos volátiles a 20°C)	Continuamente decreciendo	0.45
Poli(metacrilato de metilo)	100	Continuamente decreciendo	5.5
Poli(acrilato de metilo)	Minimo(CO ₂ y metanol volátiles a 20°C)	Máx. a 20 %	10
Polimetileno	Despreciable(3% de volátiles a 20°C)	Máx. a 20 %	0 004
Poli(etileno)	Despreciable (3% de volátiles a 20°C)	Continuamente decreciendo	0 008
Polipropileno	2(14% de volátiles a 20°C)	Continuamente decreciendo	0.069
Polibencilo	0(7% de volátiles a 20°C, benceno y tolueno principalmente)	Máx. a 20-30 %	0 006
Poliisobutileno	32	Continuamente decreciendo	2.4
Polibutadieno	1.5	Máx. a 15-25 %	0.6
Poliisopreno sintético	12	Indeterminado	Indeterminado
Poliisopreno trans	19	Indeterminado	Indeterminado
Poliisopreno cis	21	Indeterminado	Indeterminado
Politetrafluoroetileno	100	Continuamente decreciendo	0 000002
Poli(trifluoroetileno)	0(decoloración)	Continuamente decreciendo	0.046
Policlorotrifluoroetileno	28	Máx. a 20-25 %	0.044
Poli(fluoruro de vinilo)	0(decoloración)	Indeterminado	Indeterminado
Poli(α , β , β -trifluoroestireno)	74	Continuamente decreciendo	2.4
Polixilileno	0(3.6% de xileno volátil a 20°C)	Máx. a 40-50 %	0.002
Poli(óxido de etileno)	3.9(9.7% de volátiles a 20°C)	Máx. a 10-15 %	Indeterminado
Poli(óxido de propileno) atáctico	13% de volátiles a 20°C	Continuamente decreciendo	Indeterminado
Poli(óxido de propileno) isotáctico	20% de volátiles a 20°C	Máx. a 10-15 %	Indeterminado

Tabla 3.1. Datos experimentales de depolimerización (V/m = volatilización por minuto)

La degradación térmica se presenta en casos donde se eleva la temperatura entre 100° y 500°C y la fotoquímica resulta de la exposición directa del material a la radiación solar.

En muchas macromoléculas, su inestabilidad térmica y fotoquímica constituye una limitación importante para su aplicación y se ha llegado a la conclusión que dicha inestabilidad es consecuencia de reacciones secundarias que se producen durante el proceso de polimerización. Aumasson reporta que en los casos de cloros alílicos y terciarios, enlaces dobles terminales, grupos β -cloro alílico entre otros formados durante la polimerización provocan o son la causa de una degradación, principalmente en el PVC.

A través de varios estudios en PVC, sé penso que la inestabilidad de este debería estar relacionada con algún aspecto de la estructura del polímero, por lo que se consideran dos factores determinantes en los polímeros: peso molecular y tacticidad

De una serie de trabajos preliminares se ha obtenido que la estabilidad es independiente del peso molecular, dentro de un determinado intervalo; en cambio, los polímeros que contienen secuencias tácticas, ya sea iso o sindiotácticas, son menos estables y dan lugar a polímeros más largos que los polímeros atácticos, es decir, los llamados polímeros Bernovillianos.

A partir de estas evidencias preliminares se han obtenido estudios concluyentes sobre la dependencia entre tacticidad, reactividad química, degradación térmica y fotoquímica y en forma más reciente sobre la dilatación de algún polímero.

3.2. DEGRADACIÓN MECÁNICA

3.2.1. DEFINICIÓN

La degradación mecánica de polímeros en su sentido más amplio comprende los fenómenos de fractura así como los cambios químicos inducidos por esfuerzos mecánicos. A causa de su estructura química macromolecular, los plásticos poseen en muchos aspectos propiedades físicas únicas, que permiten su aplicación como materias primas para diferentes propósitos. No obstante, existe un límite de carga, por ejemplo los plásticos de ingeniería tienen que tener en cuenta la capacidad de carga y el hecho que bajo esfuerzo mecánico permanente, los materiales plásticos podrían exhibir un comportamiento completamente diferente al encontrado en metales y otras materias primas inorgánicas.

En el pasado, los fenómenos súbitos de fatiga y agrietamiento o fallas, resultado de los cambios morfológicos -deformaciones, rupturas y fisuras- se han tratado predominantemente en base a la naturaleza física del desarrollo de defectos. Recientemente se le ha puesto atención a los cambios químicos inducidos en polímeros bajo la influencia de esfuerzos mecánicos. Tales cambios se documentan en un gran número de artículos y en algunas monografías recientemente publicadas[9-10]. Mientras que la Mecanoquímica no es seguramente un nuevo campo químico, ha surgido como un nuevo método que parece tener aplicaciones interesantes. Y se trata, en este capítulo de aclarar el papel de los cambios químicos en el desarrollo de fallas físicas y averías mecánicas.

Antes de discutir varios aspectos importantes de la degradación mecánica de polímeros, se debe indicar que bajo la influencia de esfuerzos mecánicos los materiales orgánicos de bajo peso molecular se comportan de manera muy diferente a los polímeros. Normalmente, ellos no experimentan cambios químicos si son sometidos a esfuerzos. Las uniones de las moléculas de bajo peso molecular, responden a la tensión aplicada, por la ruptura de fuerzas

intermoleculares (físico) resultando, macroscopicamente, deformados en la forma de las muestras y microscópicamente, en un desplazamiento de moléculas. Así, bajo la influencia de esfuerzos cortantes, las interacciones intermoleculares entre ciertas moléculas en ciertos sitios de la muestra se desorganizan y se establecen nuevas interacciones después del desplazamiento. Esto es cierto no solamente para el estado líquido sino también para el estado sólido. El rompimiento de cristales o especímenes amorfos de compuestos de bajo peso molecular generalmente no conducen a la formación de radicales libres, indicadores de la escisión de enlaces químicos. Por otra parte, los radicales libres se detectan generalmente en polímeros después del tratamiento mecánico que indica rupturas de enlaces químicos.

Por lo anterior es evidente que la degradación mecánica de polímeros tiene que ser observada no solamente desde el punto de vista físico del ingeniero en plásticos, sino también desde la vista del químico. En las siguientes secciones esta situación que involucra mecanismos de degradación mecánica, incluyendo degradación ultrasónica, serán discutidas. Subsecuentemente se discutirán, varios tipos de aplicaciones que demuestran la importancia general de los cambios químicos en polímeros inducidos mecánicamente.

3.2.2. ASPECTOS DE MECANISMOS

3.2.2.1 CONSIDERACIONES FENOMENOLOGICAS

Una gran variedad de aplicación de cargas o esfuerzos en polímeros tienen que ser consideradas con respecto a la degradación mecánica. Por ejemplo en el caso de polímeros puros -es decir sistemas que consisten casi exclusivamente de macromoléculas- se tienen procesos de maquinado -agitación, molienda, trituración, masticación, procesado en extrusores etc.- y procesos de modificación -cortado, perforado, etc.- Son deformaciones que se imponen frecuentemente a polímeros cuando los artículos plásticos se someten a esfuerzos de tensión o corte.

En todos estos casos los enlaces químicos de las cadenas de polímeros pueden romperse. El alcance de esta escisión que ocurre en los enlaces, depende fuertemente del estado del material polimérico. Ya que los materiales consistentes en macromoléculas lineales se pueden presentar en tres estados que pueden distinguirse: un estado sólido (vítreo o cristalino), un estado ahulado (viscoelástico) y un estado fundido (elastoviscoso). Estos estados corresponden a ciertas regiones de temperatura con amplias regiones de transición como, el caso de plásticos termofijos, es decir en un sistema macromolecular entrecruzado, no existe el estado fundido, al sobre calentar, estos materiales permanece en estado ahulado hasta su temperatura de descomposición.

La importancia del estado puede inferirse a partir de lo siguiente: La energía mecánica transferida al sistema polimérico puede disiparse por medio de procesos de relajación de manera inofensiva, es decir, sin inducir cambios químicos.

En contraste con esos procesos de relajación, las rupturas de enlaces químicos pueden ocurrir. Obviamente, la probabilidad para que los enlaces se rompan debe aumentar cuando se impide la relajación, es decir, se romperán más enlaces al aumentar la rigidez del material. Sin embargo, como se verá más adelante, se tienen que considerar los factores adicionales en mezclas de polímeros y compuestos de bajo peso molecular. Así, aún macromoléculas iguales en soluciones diluidas se degradan bajo la influencia de esfuerzos, por ejemplo, por alta velocidad de agitación y sobre todo cuando fluyen a través de capilares.

Aparentemente no existe un mecanismo simple aplicable a reacciones químicas inducidas por esfuerzos. Parece ser que diferentes mecanismos de escisión de enlaces dependen del estado del polímero y del modo de cómo se aplica la carga. En polímeros sólidos planos la fractura de los huecos puede dar lugar a la ruptura de enlaces químicos. En polímeros ahulados, fundidos o en la solución, los enredos inter e intra cadena pueden ocasionar estiramiento en las macromoléculas, resultando eventualmente en la escisión de enlaces.

En la actualidad parece que la deformación es el requisito previo para la ruptura de enlaces en cadena de polímeros, sin considerar el estado del material, es decir la ruptura del enlace ocurre cuando suficiente energía se une en un segmento de la macromolécula a consecuencia de la distribución no uniforme de tensiones internas.

Por lo tanto, parece razonable que durante la formación de un plano de fractura, por ejemplo, en moléculas sólidas de polímeros en los cuales el deslizamiento de las macromoléculas no es posible, que las tensiones generadas ocasionen rupturas de enlaces.

3.2.2.2. PRUEBAS PARA LA RUPTURA DE ENLACES.

Existen tres tipos de métodos para estudiar la escisión de enlaces químicos, el enfoque más directo se efectúa por resonancia de spin electrónico (RSE); este permiten la detección y en muchos casos, también la identificación de los radicales libres generados por la ruptura de enlaces en las cadenas principales o en los grupos laterales. La determinación de pesos moleculares provee otro camino, quizás menos elegante, para demostrar la ruptura de cadenas ya que el peso molecular del polímero disminuye como resultado de la degradación en la cadena principal. Finalmente, un método más indirecto para la confirmación de rupturas de enlaces son métodos químicos.

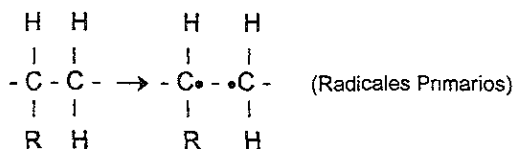
El espectro RSE de diversos macroradicales libres producidos sobre polímeros sometidos a altos esfuerzos han sido recopilados por diferentes autores[11-12]. Ya que frecuentemente, los radicales generados directamente por la escisión de la cadena principal pueden ser detectados. Los ejemplos típicos se muestran en la Tabla 3.2.

Polímero	Macrorradicales
Polietileno	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}\cdot \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
Polipropileno	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{H} \quad \text{CH}_3 \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}\cdot \quad \cdot\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
Polivinilalcohol	$ \begin{array}{c} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}\cdot \quad \cdot\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} $
Politetrafluoroetileno	$ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}\cdot \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} $
Polimetilmetacrilato	$ \begin{array}{c} \text{H} \text{CH}_3 \quad \text{H} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}\cdot \quad \cdot\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{R} \quad \text{H} \quad \text{R} \\ \\ \text{CH}_3 \text{H} \text{CH}_3 \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \cdot \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \text{R} \quad \text{H} \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{R}:\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array} $

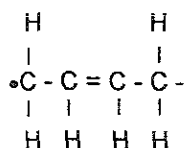
Tabla 3 2. Macrorradicales típicos generados por la inducción mecánica de la escisión de cadenas principales a 77 K

Los radicales se produjeron a 77 K, al moler el material en un molino de bolas en ausencia de oxígeno. Al sobre calentar las muestras o permitiendo O₂ u otros reactivos, entrar al sistema, se observaron cambios importantes en el espectro RSE, indicando procesos de reestructuración de los radicales o reacciones, con las sustancias agregadas.

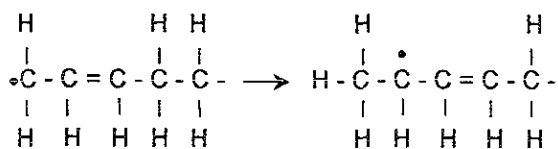
En muchos casos resulto imposible identificar uno o ambos radicales primarios generados por la ruptura de la cadena principal.



Porque estos radicales son sumamente inestables aún a 77 K. Por ejemplo, en el caso del polibutadieno, el espectro RSE de radicales primarios. Puede no ser detectado, ya que se convierte fácilmente en un radical secundario por el corrimiento de un átomo de hidrógeno.



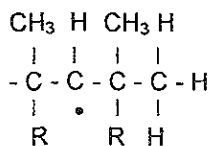
PB - I•



PB - I•

PB - II•

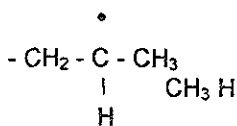
El radical PB - II puede ser identificado, similarmente, el radical:



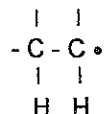
Puede identificarse como un radical secundario en el caso de PMMA (véase tabla 3.2.)

Generalmente, reacciones de radicales primarios o secundarios con el oxígeno molecular u otros reactivos pueden detectarse más fácilmente. En la Fig. 3.5a se muestra el espectro RSE obtenido con polipropileno después de pulverizado en molino de bolas a 77 K en vacío.

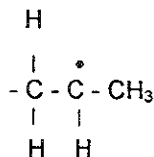
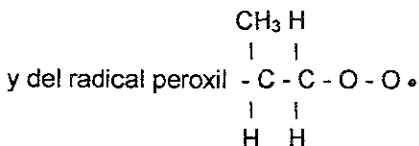
Se ha interpretado como resultando la superposición de un octeto debido al radical



y un cuarteto debido al radical



El espectro obtenido después de poner las muestras en contacto con O₂ (ver Fig. 3.5b) indica la coexistencia de los radicales



Los cambios en pesos moleculares inducidos por esfuerzos, se estudiaron sistemáticamente en soluciones de polímeros. En investigaciones tempranas sobre propiedades relativas al peso molecular se registraron -por ejemplo, la viscosidad intrínseca- en función del tiempo de tratamiento mecánico, solo recientemente se han estudiado cambios en la distribución de los pesos moleculares directamente. Los resultados típicos se ponen de manifiesto en la Fig. 3.6. y Fig. 3.7. La disminución del peso promedio molecular de poliestireno en función del tiempo de exposición ultrasónica, se muestra en la Fig. 3.6. La irradiación se efectuó en dos diferentes concentraciones del polímero, siendo la degradación mayor en la solución más diluida.

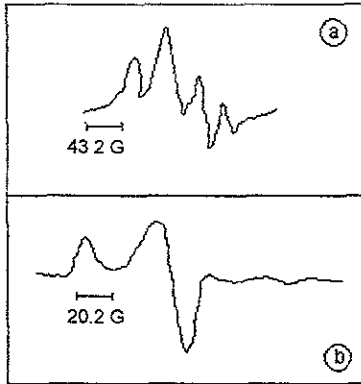


Fig. 3.5. La prueba para radicales libres generada por el molino de bolas al polipropileno a 77 K. (a) RSE del espectro observado después de molerlo en vacío, (b) RSE del espectro observado después de traer las muestras en contacto con el oxígeno.

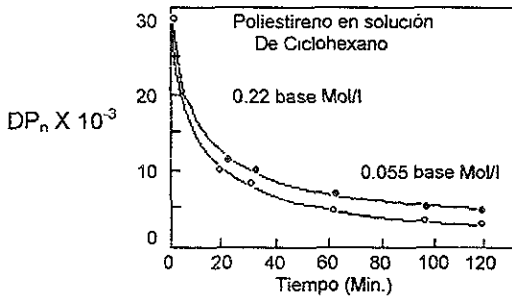


Fig. 3.6 La escisión de la cadena principal por ultrasonido del poliestireno en N_2 saturado solución de ciclohexano a 60°C y a dos concentraciones diferentes (como se indica sobre el diagrama) Peso molecular numero promedio (por osmometría) vs. El tiempo de tratamiento ultrasónico

La Fig. 3.7. muestra curvas de distribución de pesos moleculares de poliisobuteno, obtenidas después de la extrusión del polímero en un reómetro capilar a 80 °C. Los esfuerzos de corte causan una degradación que ocasiona que disminuya el peso molecular promedio y la distribución en pesos molecular se hace estrecho. ($M_{W,0}=1.8M_{n,0}$; después de 10 pasadas $M_W=1.5M_n$). Estos ejemplos demuestran que la escisión mecánica en la cadena principal es, en este caso, un proceso no aleatorio. Se ha mostrado en muchos estudios de degradación mecánica de macromoléculas lineales, que la probabilidad para la ruptura de la cadena principal es más alta alrededor de la mitad de la misma.

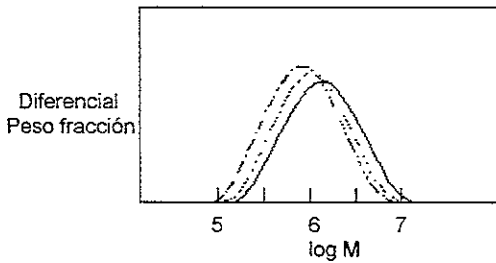
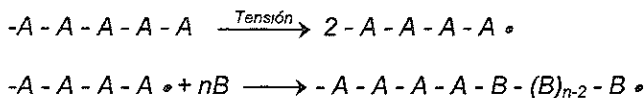


Fig. 3.7. Degradación cortante de polisisobuteno. Cambia en PMD durante la extrusión repetida de polisisobuteno en un reómetro capilar a 80°C. El número de pasos son: (—) 0; (· · ·) 5, (---) 10.

Un fenómeno asociado a lo anterior es la variación del grado de polimerización. Como se muestra en la Fig. 3.6, el peso molecular promedio cambia exponencialmente con el tiempo de aplicación de los esfuerzos y se aproxima a un valor límite a tiempos largos de tratamiento. Se asumió, por lo tanto, que la estabilidad de la cadena aumenta cuando disminuye su longitud. Esto implica trazos de \overline{DP}_n o $(\overline{DP}_n)^{-1}$ vs. El tiempo de tratamiento aunque no conduzcan inmediatamente a los rendimientos de la escisión en la mecanoquímica de enlaces comparables, por ejemplo, con los rendimientos cuánticos como es el caso fotoquímico de la cadena principal. Con respecto al estudio de la escisión de la cadena principal, utilizando determinaciones de pesos moleculares, se puede concluir que, en la actualidad, se tiene una carencia de experimentaciones apropiadas que permiten interpretaciones cuantitativas directas de los resultados. Sin embargo, sobre una base cualitativa, puede ser bastante claro inferir, a partir de un gran número de determinaciones de pesos moleculares en polímeros, que bajo la influencia de tensión los enlaces químicos se rompen.

El grande número de patentes y artículos, dedicados al campo todavía creciente de iniciación de reacciones químicas generadas por tensión o reactivos intermediarios, pueden tomarse como prueba de la ruptura química de enlaces. Aquí, sin embargo, la atención es enfocada solo aún ejemplo que es típico de los procesos de la mecanoquímica. Esto se refiere a la formación de copolímeros en

bloques por medio de macrorradicales (- AAAAA -) que reaccionan con un monómero *B* cuando el polímero (- AAAAA -) se somete a esfuerzos, en presencia del monómero:



Se acepta generalmente que la escisión homolítica de enlaces ocurre en polímeros bajo tensión que conduce a la formación de radicales libres. La escisión heterolítica de enlaces, conduce a macroiones, por lo cual se ha demostrado con sólidos inorgánicos por ejemplo, silicatos y asbesto. La formación de intermediarios iónicos en polímeros orgánicos sintéticos inducidos por esfuerzos.

3.2.3. DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS EN SOLUCIÓN

Las reacciones a inducidas tensiones pueden ocurrir si las soluciones de polímeros se someten por agitaciones rápidas, sacudidas violentas, flujos turbulentos o tratamientos ultrasónicos.

Un gran número de polímeros lineales sintéticos y naturales han sido investigados en solución en diversos solventes, por ejemplo, poliestireno, poli- α -metilestireno, polimetilmetacrilato, poliisobuteno, polivinilacetato, poli(óxido de etileno), poliacrilamida, polivinilpirrolido, polivinilalcohol, ADN, poli(ácido L-glutámico) y poli-L-tirosina. El tema se ha revisado recientemente por Casale y Porter[13].

Para estudios sistemáticos, de reacciones de ruptura inducidas por tensión frecuentemente, se ha forzado a las soluciones poliméricas a fluir en tubos capilares o en viscosímetros rotacionales. Para estudios de agitación a altas velocidades, se han utilizado homogeneizadores. Aunque la mayoría de los estudios apuntan a la detección de la escisión en la cadena principal, desafortunadamente pocos investigadores intentaron la determinación directa de

estas rupturas. Las determinaciones de viscosidad intrínseca comúnmente sirvieron para estudiar el efecto de la concentración, el tipo de solvente, el esfuerzo de corte, tensión y la temperatura sobre la degradación del polímero. En la actualidad se tiene que la dependencia general de degradación bajo esfuerzo cortante, sobre estos parámetros no es bien entendida, ya que los resultados obtenidos en diferentes laboratorios en los que se usan diferentes instrumentos, en muchas ocasiones son muy variables.

A bajas concentraciones y al mantener una tensión cortante constante, el alcance de degradación es mayor a la concentración más baja, para poliisobuteno, polimetilmetacrilato y policaprolactama. Esto podría ser debido a que el enredo intermolecular llega a ser menos importante, cuando la concentración disminuye. El enredo intermolecular puede diluir en solución proveer modos más rápidos de excitación, es decir la disipación de la energía puede ser facilitada y, así, el alcance de degradación podría reducirse. Esta observación ha sido corroborada por el hallazgo que, en el caso de poli- α -metilestireno en solución, la degradación es independiente de la concentración del polímero bajo una concentración crítica (0.15 g/l en este caso).

En soluciones concentradas el entrelazamiento intermolecular juega un papel bastante importante en lo que respecta a que las macromoléculas se abstienen de responder como una unidad a las fuerzas cortantes y, por lo tanto, el enlace C-C en la cadena principal se desgarran o rompe. Fukutomi [14], contribuyó al estudio de los problemas de la dependencia de concentración de degradación cortante mediante un cuidadoso análisis CPG de poli- α -metilestireno degradado en soluciones de tolueno fluyendo a través de un capilar, encontró que la PMD, se vuelve más estrecha cuando el peso molecular promedio disminuye debido a la degradación continua de la cadena principal. Siguiendo la teoría de Simha[15], la probabilidad de escisión de una unidad base (expresada como una constante de reacción k) se calcula en función de la ubicación en la cadena. Y puede verse que, a longitudes grandes de la cadena, k es más alta al centro de las cadenas y

disminuye con la distancia creciente desde el centro. Así, el carácter no aleatorio de la escisión en la cadena principal es evidente. Además, que la degradación aleatoria en la cadena principal aumenta cuando decrece la longitud de la cadena. En otras palabras, para cadenas más cortas la probabilidad para rupturas en medio de la cadena es mucho menor que para cadenas más largas.

El análisis de resultados obtenido a concentraciones más altas (hasta 3 g/l) da a revelar lo siguiente: cuando la concentración de polímero aumenta, el valor de la constante k llega a ser generalmente menor y mucho menos dependiente de la ubicación de la unidad respectiva de base en la cadena. Esto implica que el rompimiento aleatorio de la cadena se aproxima cuando la concentración del polímero aumenta.

Con respecto al poder del solvente, hay indicios que la escisión de la cadena principal a inducida tensión ocurre más eficientemente en solventes pobres que en buenos solventes. Para polímeros en solución, la dependencia de degradación apenas se ha investigado. En varios casos se encontró sobre la velocidad de corte que la degradación aumenta. Una reducción en el peso molecular ocurre frecuentemente cuando los polímeros están sujetos a la acción de fuerzas mecánicas. En soluciones poliméricas por ejemplo, se ha observado que la degradación de este tipo puede ser causada por vibración, molienda, agitación de alta velocidad, flujo turbulento o durante la condensación.

Cuando el flujo turbulento causa la degradación mecánica, esta puede medirse por la disminución de la viscosidad de la solución, pero es necesario ser cuidadoso en la interpretación de los resultados experimentales observados, ya que en algunas ocasiones los cambios de viscosidad pueden ser el resultado de la dispersión de agregados moleculares. Tal es el caso del efecto de tixotrópico que usualmente es reversible, en contraste con la degradación, en la cual ocurren rompimientos permanentes de la cadena principal.

Estos efectos ilustran el extremo cuidado que se debe tener, cuando las soluciones poliméricas se manipulan, especialmente en cuantificaciones de tipo molecular. En polímeros sólidos se ha observado un rompimiento similar en la estructura molecular durante la molienda del polímero. Es difícil cuantificar exactamente estas reacciones; sin embargo trabajos a bajas temperaturas y a menores velocidades de corte, han eliminado estas posibilidades de interpretaciones erróneas por muchos investigadores.

Bueche, de acuerdo con su teoría de corte, indica que en una cadena complicada la resistencia a la tensión alcanza un máximo en el centro de dicha cadena; por lo tanto el corte no es al azar. Existe una estrecha relación entre la formación de radicales y la ruptura de la cadena, según Johnson y Price.

Otros investigadores encontraron que la dependencia de la temperatura con la rapidez de degradación, proporciona importantes evidencias de la naturaleza de este proceso degradativo[16].

La espectroscopia por resonancia ha demostrado gráficamente que el estiramiento, la trituración, la molienda y cualquier tipo de esfuerzo mecánico aplicado a polímeros, produce radicales libres como resultado de la fractura en la cadena principal, incluso en ausencia de oxígeno.

A temperatura baja, los radicales provenientes de la ruptura de la cadena principal son detectados claramente; bajo calentamiento, el ataque al polímero conduce además a reacciones de ruptura a través de la transposición de los radicales.

En presencia del oxígeno, ocurre una conversión cuantitativa de macroalquilo a radicales peroxil. Así, el trabajo mecánico genera primero a los radicales y luego una oxidación

Los efectos combinados de torsión, tiempo y temperatura, en un proceso de degradación mecánica, repercuten sustancialmente en la subsecuente estabilidad térmica y fotoestabilidad de muchos polímeros tales como el PVC, polietileno de baja densidad, poliestireno de alto impacto, etc.

En algunos casos es difícil separar los efectos degradativos del calor y del trabajo mecánico. Estudios de cromatografía en la degradación del polietileno de baja y alta densidad, bajo condiciones de alto esfuerzo cortante, indican que muchos de los cambios en la distribución del peso molecular y en la ramificación de la cadena, resultan de una degradación térmica o termooxidativa.

Por el contrario, la orientación del polipropileno sólido bajo condiciones de alto esfuerzo cortante, altas velocidades de estiramiento y bajas temperaturas, produce oxidación directamente como un resultado del proceso de corte.

También la estabilidad a la luz ultravioleta que normalmente posee el polímero, es marcadamente reducida por orientación, otra vez bajo condiciones de alto esfuerzo cortante.

3.3. DEGRADACIÓN ULTRASÓNICA

La exposición prolongada de una solución macromolecular a la radiación ultrasónica produce una reducción de la viscosidad de la disolución. Debido a la inducción, por parte de la radiación de un proceso degradativo en el polímero. Esta degradación se observa tanto en vacío como en el aire, incluso con presiones superiores a la normal. Estos procesos degradativos, se producen tanto en presencia de cavitación -formación de espacios vacíos dentro de un líquido-. La onda de ultrasonido forma torbellinos en la masa del fluido, que en ciertos puntos, hacen que disminuya la presión por debajo de la presión de vapor y se forman burbujas. Se ha inducido que la degradación del polímero, se produce como resultado del aumento de fuerzas de fricción entre las pequeñas y móviles

moléculas de disolvente y las más grandes y menos móviles, moléculas del polímero. En este tipo de degradación algunos factores que la afectan son: frecuencia de la onda, disolvente, temperatura, naturaleza de la fase gaseosa y su presión de vapor, la presión externa, la intensidad de la radiación, el grado de polimerización y la concentración de polímero.

3.3.1 IMPORTANCIA DE LA DEGRADACIÓN ULTRASÓNICA

Si los polímeros en la solución, se someten a la influencia de ondas ultrasónicas, en forma continua, la degradación en la cadena principal ocurre. Con la ayuda de energía mecánica de ondas de ultrasonido que pueden dispersarse convenientemente el polímero, en la solución. Parece además, que la velocidad y reproductibilidad de la degradación de un polímero en la cadena principal puede ser lograda por este método más eficientemente que por agitación rápida y por flujo capilar.

Debido a la capacidad de inducir rupturas en la cadena principal y dado que la cavitación es un requisito previo para la excitación mecánica de las macromoléculas en la solución, la degradación ultrasónica se trata aparte. La técnica de generar ultrasonido se ha desarrollado en gran manera durante las décadas pasadas. En la actualidad los generadores ultrasónicos están disponibles comercialmente o se pueden armar fácilmente. Con la ayuda de estos generadores, muestras de polímeros de alto peso molecular pueden convertirse en materiales de bajo peso molecular.

Otra aplicación concierne la producción de fracciones de polímeros con distribuciones estrechas PMD. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones de la técnica de degradación ultrasónica, se ha utilizado ampliamente en los campos de bioquímica y biología molecular donde el ultrasonido es comúnmente empleado para la ruptura de células y tejidos. El campo de degradación ultrasónica de polímeros en la solución es reciente[17].

3.3.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las ondas ultrasónicas se generan usualmente con la ayuda de vibradores que actúan como osciladores, piezoeléctricos. Para la generación de ultrasonido de alta intensidad, se han utilizado el cuarzo, el bariuro el titanato y adelante zirconato/titanato como osciladores piezoeléctricos. Las aleaciones de níquel y hierro/cobalto se usan para osciladores. Dependiendo de la frecuencia del material, hasta el 90% de la energía eléctrica aplicada puede convertirse en energía ultrasónica. Pudiendo alcanzar intensidades de hasta 500 W/cm^2 . Con frecuencias de oscilación de 20 kHz hasta 1 MHz, correspondientes a longitud de onda en el agua de 7.5 a 0.15 cm. Debido a la atenuación fuerte de olas transversas de líquidos, las olas longitudinales solo son funcionales con respecto a la instalación de cambios químicos.

En la figura 3.8. (a) y (b) se muestra un esquema típico para el estudio de degradación de polímeros. El transductor (vibrador) está en ambos casos en acto directo con un líquido eléctricamente aislante. En la Fig. 3.8. (b) el transductor se sumerge en la solución de polímero donde se hace fluir mediante los brazos laterales.

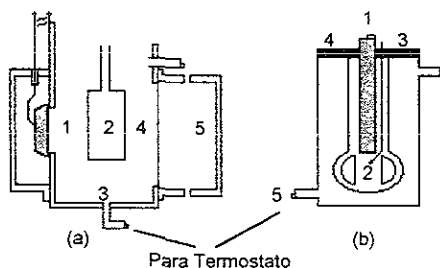


Fig 3.8. El dispositivo experimental para el estudio de degradación ultrasónica de polímeros en solución.

- (a) La estructuración con el transductor separada desde la célula de muestreo
(1) el vibrador, (2) prueba célula (vaso), (3) parafin petróleo, (4) membrana, (5) amortiguador
(b) La estructuración con el transductor que se sumerge en la solución de polímero
(1) el vibrador, (2) la solución de polímero, (3) termo acopla, (4) tapa de portada, (5) conexión al termostato

3.3.3. EL MECANISMO DE DEGRADACIÓN ULTRASÓNICA

3.3.3.1. CAVITACIÓN Y EFECTOS DIRECTOS.

Al exponer un líquido saturado con aire u otro gas, a la irradiación ultrasónica, se producen burbujas pequeñas, un fenómeno relacionado con la cavitación. Cuando el líquido se expone a ondas ultrasónicas de alta intensidad expande y da origen a una presión negativa que ocasiona que el gas disuelto forme burbujas. Suponiendo una intensidad de 10 W/cm^2 y frecuencia de 0.5 MHz, la amplitud de desplazamiento se estima como $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}$ que corresponde a una presión de 5.4 bar. Sobre esta base se concluyó que el inicio de la cavitación corresponde a una presión de cavitación de 1 bar.

Es de resaltar que la cavitación genuina puede ocurrir solo a amplitudes de presión por encima de 100 bar, un valor más alto que el que se tiene con los generadores ultrasónicos utilizados comúnmente. Por lo tanto, el uso del término cavitación para la formación y colapso de burbujas inducido por ultrasonido en líquidos que contienen gases disueltos es algo incorrecto.

Una acción directa de ondas ultrasónicas sobre macromoléculas en solución por medio de cavitación genuina puede excluirse. Además, las antiguas concepciones que suponen otros modos de acción directa, no explican en general los hallazgos experimentales. Por lo tanto, en la actualidad, la acción directa se considera que juegan un papel menor durante la ruptura de cadenas principales inducidas por ultrasonido.

La importancia de la presencia de gas para la generación de las rupturas de enlaces han sido claramente demostradas. Los resultados típicos se ponen de manifiesto en la Fig. 3.9, que muestra que el poliestireno experimenta escisión en la cadena principal solo en presencia de aire y no en una solución degasificada. La formación de burbujas es más bien un proceso complicado que no se discutirá. Se debe notar que hay una fase de nucleación donde se forman pequeñas burbujas que se combinan para dar lugar a burbujas más grandes.

Lo anterior lleva un periodo relativamente largo, durante el cual el tamaño y la geometría de las burbujas cambia (las cavidades oscilantes), antes de romperse eventualmente. El colapso adiabático de una burbuja de gas da origen a una onda de presión, -onda de choque-. Se ha mostrado que la onda de choque, de contorno aproximadamente esférico, se radian desde la burbuja al momento de implosión. Se cree que la ruptura en la cadena principal de las macromoléculas es inducida por esta onda de choque, que se supone ocasionan una compresión rápida con la expansión subsecuente del líquido.

A nivel molecular, esto implica un rápido movimiento de moléculas del solvente en el que las macromoléculas que están embebidas en el mismo no pueden ajustar. Así, la fricción que se genera ocasiona deformaciones y eventualmente la ruptura de la macromolécula. Por otra parte la acción de las ondas de choque, el colapso de burbujas de cavitación crea perturbaciones pronunciadas en el líquido. El gradiente de velocidad posterior genera los campos de flujo, es decir induce corriente no homogéneas de las moléculas de solventes. Si una macromolécula, o parte de ella, se ubicó en una región de un gradiente de alta velocidad y si se deforma lo suficiente, las fracturas de la cadena llegan a ser factibles.

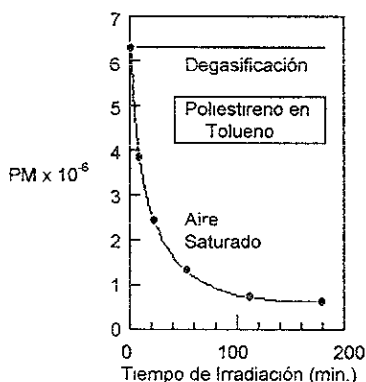


Fig 39 Degradación Ultrasónica de poliestireno en tolueno solución a temperatura ambiente. Peso molecular promedio Vs Tiempo de irradiación. Concentración del polímero. 1%; Frecuencia 0.4 Mhz; Intensidad 50 W

3.4. FOTODEGRADACIÓN

3.4.1. DEFINICIÓN

La fotodegradación es el proceso por el cual la luz solar afecta a las sustancias poliméricas y otros compuestos orgánicos reduciendo principalmente, el peso molecular de los mismos, lo que ocasiona que estos pierdan sus propiedades físicas y mecánicas de una manera irreversible, lo cual se manifiesta en: decoloración, formación de grietas y ampollas sobre la superficie, fragilidad, pérdida de propiedades de resistencia, incremento en la conductividad eléctrica, etc.

Existen dos tipos de fotodegradación de polímeros:

1. *Fotodegradación directa*, que se produce cuando la macromolécula absorbe directamente luz y se forman, mediante fotoexcitación, radicales libres.
2. *Fotodegradación inducida*, cuando la degradación de las macromoléculas es iniciada por radicales libres que han sido formados por las fotodescomposición de moléculas de bajo peso molecular, es decir, sensibilizadores.

Es así que la fotodegradación despertó interés desde el momento en que hacen su aparición los plásticos comerciales. Sin embargo, las primeras investigaciones referentes a la fotodegradación tenían como propósito su inhibición, debido a los efectos indeseables que causa -y aun lo hace- en diversos plásticos y pinturas de uso externo[18].

De esta manera surge la estabilización de sistemas poliméricos, en la cual los aditivos químicos actúan como absorbentes de luz ultravioleta y como antioxidantes, principalmente.

La fotodegradación depende marcadamente de la presencia de grupos funcionales fotoquímicamente activos, así como de las estructuras que forman los peróxidos. La eficiencia por su parte, depende de los mecanismos involucrados en la fotodegradación de la naturaleza de los plásticos y de la intensidad de la fuente luminosa, etc.

Aunque los componentes visibles y ultravioleta de la luz solar fueron pronto reconocidos como un importante factor causante del deterioro en los plásticos, el interés temprano, por este fenómeno no contribuyo mucho al conocimiento fundamental de los efectos químicos de la luz.

La mayoría de los polímeros contienen solamente enlaces C-C, C-H, C-O, C-N, C-Cl, los cuales no absorben luz de longitud de onda mayor de 190 nm.

Las características generales de la degradación en los polímeros puede resumirse en la tabla 3.3:

Tipos de reacción	Puntos de inicio	Estructura típica de los polímeros	Productos	Pérdida de prod. Volátiles	Disminución de peso molecular
Depolimerización	Fin de la cadena	Polímeros vinílicos, 1.1 disustituidos	Monómeros	Rápida	Lenta
Degradación al azar	Puntos al azar	Polímeros de condensación o en polímeros vinílicos no sustituidos o monosustituidos	Productos de mezclas diversas	Lenta	Rápida
Degradación en los enlaces débiles	Enlaces débiles	Polímeros Naturales	Productos de mezclas diversas	Lenta	Rápida

Tabla 3.3 Características de la degradación en los polímeros

Sin embargo, cuando los polímeros contienen grupos cromóforos tales como C=N, CONH₂, C=C, C=O, pueden absorber luz con longitudes de onda entre 250-400 nm o mayores.

Una condición necesaria para la disociación de un enlace en radicales libres es la excitación de la molécula por la absorción de luz de suficiente energía. En la tabla 3.4, se dan los valores de energía de disociación de enlace para diferentes tipos de enlaces químicos.

Enlaces químicos	Energía de disociación (Kcal/mol)
C - H Primario	99
C - H Secundario	85
C - H Alílico	77
C - C	83
C = C	143
C ≡ C	191
C - Cl	78
C ≡ N	191
C - O	186
O = O	66

Tabla 3.4. Energía aproximada para la disociación de varios enlaces químicos

La distribución de energías del espectro solar en el espacio, abarca longitudes de onda comprendidas entre 200 y 250 nm, sin embargo la mayor parte de las radiaciones de longitudes de onda inferiores a 290 nm. son absorbidas por la atmósfera terrestre, aproximadamente el 10% de la luz solar en la superficie de la tierra es luz ultravioleta (UV), 50% es visible, y alrededor del 40% es luz infrarroja (IR). Esta absorción de las radiaciones de longitud de onda más corta del espectro electromagnético solar es debida a la capa de ozono, lo que hace que solo una pequeña fracción de las radiaciones de longitud de onda más corta alcance la superficie de la tierra.

Los enlaces en las macromoléculas tienen energías entre 300 y 500 KJ/mol. la radiación visible e infrarroja son suficientes para romper tales enlaces, pero la parte de la luz ultravioleta (UV) que alcanza la superficie de la tierra tiene un rango de 240-400 nm y posee la energía adecuada para romper los enlaces C-C, C-O y C-Cl pero no para los enlaces C-H, C-F

La fotodegradación es debida a la absorción de la energía en unidades discretas por grupos funcionales específicos (cromóforos), que están presentes en la cadena del polímero. Cuando el cromóforo recibe un fotón. Lo absorbe, y el repentino flujo de energía rompe los enlaces químicos, desmembrando el polímero. El que en una cadena de polímeros existan grupos capaces de absorber en la región ultravioleta, puede ser debido a que de forma voluntaria hayan sido introducidos con tales fines o bien porque se hayan formado indeseablemente durante su síntesis o transformación. Estos cromóforos incluyen grupos tales como: carbonilo, peróxidos, hidroperóxidos, etc. Algunos ejemplos de polímeros que absorben luz a través de unidades cromóforas que forman parte de la estructura de la cadena principal son los poliésteres aromáticos, poliétersulfonas, policarbonatos, poliamidas aromáticas y poliuretanos.

Cuando existen grupos cromóforos y están presentes otras moléculas como aditivos o impurezas capaces de absorber luz ocurre la degradación del polímero. Las impurezas que contienen grupos cromóforos, introducidas durante la polimerización, el procesado o el almacenamiento, incluyen entre otras cosas a: residuos de catalizador, trazas de disolvente, compuestos de la atmósfera urbana contaminada y smog, enlaces insaturados (C=C), trazas de metales y óxidos metálicos.

Algunos polímeros que no contienen un cromóforo en la estructura repetida son sin embargo inestables ante la luz solar, a menos que se protejan con la adición de fotoestabilizadores. Estos polímeros incluyen PVC, polipropileno, hule natural, poliamidas y polipeptidos. La explicación es la presencia de algún grupo carbonilo en las cadenas formado como resultado de la oxidación.

Para favorecer la fotodegradabilidad, también se suele incorporar enlaces débiles en las cadenas de los polímeros, de manera que se rompan al exponerlos a la luz, o implantar otros aditivos que como el grupo carbonilo atacan a los polímeros después de absorber la luz[19].

3.4.2. MECANISMOS DE FOTODEGRADACIÓN

Cuando son expuestos a la radiación de la luz ultravioleta, polímeros que contienen grupos carbonilos o hidroperóxidos, se observa que sufren reacciones fotoquímicas de las cuales resulta una división en la cadena principal.

Estos grupos químicos absorben radiación en la región de 290 nm, ligeramente superiores a la más corta longitud de onda ultravioleta al alcance de la superficie terrestre.

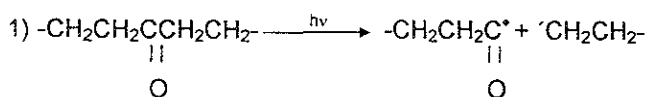
Los grupos carbonilo e hidroperóxido, generalmente se desarrollan en polímeros, como resultados de la oxidación del polímero durante el proceso de la degradación ambiental.

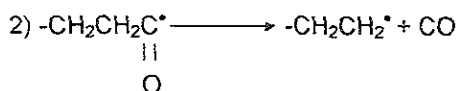
Una de las técnicas frecuentemente utilizadas para el mejoramiento de la fotodegradabilidad de polímeros tales como poliolefinas, es adicionar catalizadores y prooxidantes, los cuales estimularán la formación de carbonilos e hidroperóxidos, que conduce a las reacciones de degradación.

Otra alternativa es introducir grupos cetónicos dentro del polímero, por copolimerización, con monómeros tales como monóxido de carbono y alquil o aril vinilcetonas.

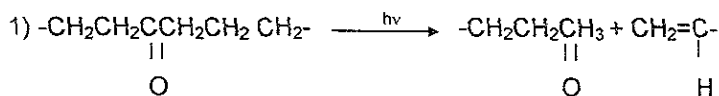
Los polímeros que contienen en su estructura grupos cetónicos, sufren división de cadena por mecanismos de Norrish I y Norrish II, los cuales se ilustran a continuación:

Reacción de Norrish tipo I





Reacción de Norrish tipo II



Ambas reacciones de Norrish, producen división en la cadena principal, sobre todo cuando el grupo cetónico está en la cadena principal como en los copolímeros etileno-monóxido de carbono.

Para estos copolímeros, la reacción de Norrish tipo I representa cadenas divididas a temperatura ambiente y 50 % a 120°C.

La reacción de Norrish tipo II, es independiente de la temperatura y de la concentración de oxígeno, arriba de la temperatura de transición vítrea (T_g), del polímero.

La división fotoquímica de copolímeros que contienen grupos cetónicos en cadenas laterales, como por ejemplo polietileno-coetilvinilcetona y poliestireno-co-fenilvinilcetona, también sufren las reacciones de Norrish I Y II. El rendimiento para la reacción de Norrish II, depende de la longitud de la cadena y del lugar en que se encuentra el grupo carbonilo de la cetona; es decir si se encuentra en la cadena principal o en la cadena lateral del polímero.

Para estructuras con el grupo carbonil en la cadena principal, tal como el di-n-butilcetona o polietileno-co.monóxido de carbonato, el rendimiento decrece de 0.11 a 0.025.

Para metil o fenil alquicetonas el rendimiento es casi independiente del incremento del grupo alquil en la longitud de la cadena.

3.5. FOTOOXIDACIÓN

3.5.1. DEFINICIÓN

Debido a que la fotooxidación es una de las partes esenciales de la fotodegradación, se considera conveniente analizarla en forma separada y más detallada. Por ello cuando una molécula absorbe luz, es activada hacia un estado excitado electrónicamente, del cual la energía puede entonces ser disipada por un proceso fotoquímico o por ambos.

Usualmente los radicales libres son generados por transición de especies en un proceso fotolítico. Cuando en la atmósfera de reacción tenemos oxígeno, este reacciona rápidamente con los radicales libres. Con lo cual podrían ser formados radicales peróxido en lugar de los productos generados en ausencia de O_2 . Un fenómeno interesante en la oxidación fotolítica de un polímero es la adición durante la propagación de grupos cromóforos. Estos grupos pueden dar lugar a la iniciación de nuevas cadenas reaccionantes durante una prolongada irradiación y así un rápido deterioro del polímero. Debido a un proceso fotoquímico o fotofísico o ambos[20].

Oxidación de polímeros: La oxidación de los polímeros puede realizarse a través del oxígeno molecular, atómico y del ozono.

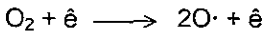
Oxígeno molecular: Este se caracteriza porque en su estado basal tiene dos electrones no apareados, por lo que se le denomina birradicales ($:\ddot{O}\cdot - \cdot\ddot{O}:$) o simplemente oxígeno molecular (O_2), el cual es estable y un radical selectivo.

El oxígeno molecular existe como triplete (3Σ) detectado por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y dada su naturaleza de birradical reacciona fácilmente con otros radicales orgánicos o poliméricos, lo que da lugar a lo que se conoce como radical peroxipolimérico ($POO\cdot$) cuya ecuación de formación se puede expresar de la siguiente manera:

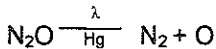


Oxígeno atómico: Existe como átomos separados no apareados en el mismo nivel energético. Por esta razón es altamente paramagnético y puede fácilmente con otros radicales detectarse por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). el oxígeno no atómico puede generarse por dos métodos.

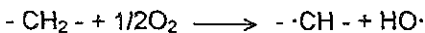
1) Descarga eléctrica en oxígeno molecular, de acuerdo a la siguiente reacción:



2) Fotodescomposición de N_2O por luz ultravioleta en presencia de Hg, de acuerdo a:



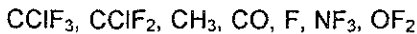
El oxígeno atómico es muy reactivo y se puede fácilmente extraer un hidrógeno de los grupos metileno presentes en algunos tipos de polímeros:



Ozono: es un gas azul con olor característico e inestable cuya fórmula es O_3 , su estructura molecular es la de un ángulo de aproximadamente $116^\circ 49'$, en la cual un átomo de oxígeno central es equidistante a los otros átomos de oxígeno.

El ozono condensa a 112°C como un líquido oscuro, en este estado es fácilmente explosivo. Otra característica de ozono son sus bandas de absorción características en el espectro infrarrojo (IR), el visible y el ultravioleta (UV).

El ozono líquido es miscible en todas proporciones en los siguientes compuestos:

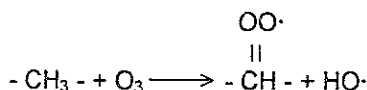


Y poco soluble en agua, especialmente a bajas temperaturas.

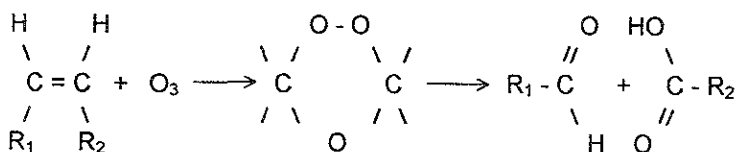
El ozono se puede producir por descarga eléctrica en un flujo de oxígenos en un aparato que se conoce como ozonificador.

El ozono reacciona fácilmente con los polímeros de las siguientes maneras:

- 1) Por absorción de hidrógeno de grupos metileno de la cadena polimérica de acuerdo a la siguiente reacción:

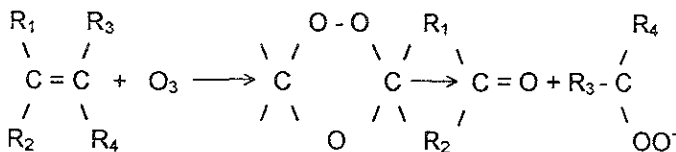


- 2) Por reacción con dobles enlaces en polímeros insaturados de acuerdo a las siguientes reacciones:



OSONIDO

La naturaleza del disolvente que interviene en la reacción determina la naturaleza de los productos de la ozonólisis, así se tiene que en los disolventes hidrocarbonados no polares se formarán los ozónidos (intermedios de reacción); en disolventes más polares se producirá una mezcla de ozónidos, peróxidos aldehidos y ácidos. En disolventes reactivos, el ozónido se transforma en cetona y "switterion" de acuerdo a la siguiente reacción:



"SWITTERION"

3.5.2. EJEMPLOS DE FOTOOXIDACIÓN

Oxidación del poliestireno: Esta reacción ocurre en presencia de aire o por la exposición a la luz ultravioleta o bien a elevadas temperaturas.

Oxidación de silicones: En el caso de los silicones fluidos, la presencia de aire ocasiona un entrecruzamiento que incrementa su viscosidad, el proceso se inicia por el ataque del oxígeno a los grupos metilo.

Oxidación de nylon: La oxidación de nylon, como en los otros casos, puede ocurrir por exposición de este material a la luz ultravioleta, aire o temperatura arriba de 20°C. La oxidación origina que el nylon se vea afectado en sus propiedades mecánicas (disminución) y se decolora.

Oxidación de elastómeros: El caso clásico es la degradación del hule natural o el polisopreno hule sintético, en donde por acción del ozono se logra la destrucción total de los dobles enlaces. Esta técnica es muy útil para determinar mecanismos de reacción de copolímeros ramificados. El hule puede ser ramificado con monómeros como estireno o metil metacrilato, si se desea conocer el peso molecular de dichas ramificaciones, basta con destruir el hule con ozono.

3.6. DEGRADACIÓN QUÍMICA

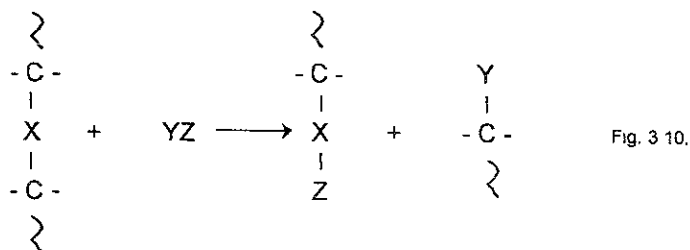
3.6.1. DEFINICIÓN

La degradación química involucra el efecto de un agente químico como un ácido, una base, disolventes orgánicos, gases reactivos, etc. En contacto directo con el polímero. La ruptura del polímero puede ser observada en algunos casos a altas temperaturas, por ser la energía de activación muy alta para este proceso.

Es muy difícil distinguir entre la degradación térmica y la degradación termoquímica. La primera se considera cuando el polímero puro empieza a tener cambios químicos causados por altas temperaturas. Mientras que la segunda se presenta cuando además de alta temperatura se tienen presentes compuestos químicos. En la mayoría de los casos los compuestos poliméricos no son puros, tienen elementos ajenos como aditivos, que son adicionados para dar ciertas características al polímero; a estos compuestos químicos son a los que hace referencia la degradación termoquímica, y son estos mismos, los que provocan que la temperatura de degradación sea más elevada que la necesaria para degradar un polímero puro[2]. El punto básico en referencia a la degradación química es la solvolisis.

3.6.2. LA SOLVOLISIS

La solvolisis tiene como objetivo principal el rompimiento de enlaces C-X donde X puede ser O, N, P, S, Si, o un halógeno. La solvolisis con agentes, tales como agua, alcoholes, amoníaco, etc., rompen la cadena principal del polímero. Una reacción común de solvolisis es la hidrólisis, donde uno de los productos de degradación es el agua. Los polímeros solubles en agua sucumben fácilmente a la hidrólisis, mientras que los polímeros insolubles al agua se degradan solo superficialmente. En la figura 3.10. se muestra una reacción típica.



Existen diferentes tipos de agentes químicos que pueden atacar a los polímeros. Esta es una de las aplicaciones más prácticas para el estudio de contaminantes atmosféricos desde el punto de vista de la corrosión. Otros agentes

que pueden degradar los polímeros incluyen ozono, ácidos, álcalis, y halógenos. Los contaminantes atmosféricos, tal como dióxido de nitrógeno (NO_2) y dióxido de sulfuro (SO_2), casi siempre reaccionan con polímeros en la presencia de aire en su exposición a la intemperie. Simultáneamente la escisión y entrecruzamiento ocurren cuando los polímeros no saturados con partes lineales accesibles, reaccionan con el O_2 . El ozono es otro contaminante atmosférico, que puede degradar polímeros, como la goma natural, por la oxidación de sus enlaces dobles. Las llantas de automóvil comúnmente tienen antiozonantes que saturan la goma a fin de inhibir su degradación prematura.

Los principales contaminantes que afectan a los polímeros son:

- a) Ozono: Esta molécula se forma en presencia de dióxido de azufre, luz solar y oxígeno. El efecto deteriorante del ozono en sustancias poliédricas, causa escisión de la cadena y entrecruzamiento del polímero. Una exposición prolongada a bajas concentraciones de ozono en la atmósfera, (0-10 ppm) o una concentración por encima de 100 ppm, en los contaminantes atmosféricos durante el almacenamiento, tienen importantes efectos sobre la estabilidad térmica y fotoestabilidad de muchos polímeros. Por ejemplo la exposición de poliestireno a ozono produce peróxidos, especies cétonicas, ácidos carboxílicos y radicales libres.
- b) Dióxido de nitrógeno: Muchos reactivos con hidrocarburos adecuados eliminan preferencialmente átomos terciarios de hidrógeno, produciendo una escisión y/o entrecruzamiento de los polímeros. El dióxido de nitrógeno en ausencia de oxígeno o condiciones anaerobias se obtiene por esta vía. El efecto del dióxido en presencia del oxígeno (aire) sobre los polímeros, es incrementar la velocidad de escisión en la cadena principal.

Los polímeros solubles en agua (por ejemplo la mayoría de los polisacáridos) son más fácilmente hidrolizables. Por otra parte, los polímeros insolubles se atacan más lentamente. En este caso la reacción se restringe a la superficie y la capacidad de adsorber el agua por el polímero.

La cristalinidad y entrelazado ejerce una fuerte influencia en la conformación, como se planteará más adelante. Generalmente, el mecanismo que predomina en los medios neutro o ácido difiere de los medios alcalinos, como se demuestra en el caso de enlaces éster, a pH < 7, la hidrólisis se inicia por un proceso de protonación que es seguido por la adición de H₂O y el rompimiento del enlace éster, algunos ejemplos típicos se presentan en la tabla 3.5.

Cadena principal de enlaces	Productos de la Hidrólisis	Ejemplos
Bajo ataque $\begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-C-O-C- \\ \quad \quad \\ \quad \quad O \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-OH + HO-C- \\ \quad \quad \\ \quad \quad O \end{array}$	Poliéster
Acido éster carboxílico $\begin{array}{c} O(-) \\ \\ -O-P-O-C- \\ \quad \\ \quad \quad O \end{array}$	$\begin{array}{c} O(-) \\ \\ -O-P-OH + HO-C- \\ \quad \\ \quad \quad O \end{array}$	Acido nucleico (DNA, etc.)
Acido éster fosfórico $\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-OH + HO-C- \\ \quad \end{array}$	Poliéter, Polisacaridos (Celulosa, Amilosa, etc.)
Eter, Glicoside $\begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-C-N-C- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad O \quad H \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C-OH + H_2N-C- \\ \quad \quad \\ \quad \quad O \end{array}$	Poliámidas, Proteínas, Polipeptidos
Amide (peptide) $\begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-O-C-N-C- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad O \quad H \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-OH + CO_2 + H_2N-C- \\ \quad \quad \end{array}$	Poliuretanos
Uretano $\begin{array}{c} \quad \\ -Si-O-Si- \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \\ -Si-OH + HO-Si- \\ \quad \end{array}$	Polidialkilsiloxanes
Siloxano		

Tabla 3.5 Ejemplos típicos de hidrólisis de polímeros lineales.

Mecanismos más complicados se esperan para la degradación alcalina de otros polímeros. Vollmert ha indicado, por ejemplo, que en el caso de polisacaridos (celulosa, etc.) la hidrólisis alcalina es precedida por un proceso oxidativo que genera grupos carbonilo sobre las unidades de glucosa.

Conjuntamente con la solvolisis, se tienen procesos hidrolíticos de degradación inducidos por ataque microbiano de polímeros. En este caso, el rompimiento hidrolítico es acompañado comúnmente por acciones enzimáticas. Hay, sin embargo, casos donde el metabolismo microbiano causa cambios en el pH con el consecuente rompimiento hidrolítico de enlaces sensibles en las cadenas principales o en los grupos laterales.

Hay tres aspectos interesantes en lo que concierne a las reacciones de solvolisis, como son: la caracterización de polímeros, la estabilidad de artículos plásticos y aplicaciones comerciales (incluyendo reciclado).

3 6.3. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

Un método clásico para la caracterización de compuestos orgánicos, consiste específicamente en convertir o partir de grupos característicos, con el fin de obtener compuestos simples que pueden ser identificados fácilmente y que sean receptivos a la determinación cuantitativa. La solvolisis es un método estándar importante, que se ha aplicado exitosamente para la caracterización de polímeros desde un principio en estos estudios sistemáticos en el campo de las macromoléculas. El desarrollo del método recibió ímpetu por el advenimiento de nuevos métodos de separación analítica, principalmente los diversos tipos de cromatografía, combinados con técnicas modernas de detección, tales como espectrometría de masas.

La tarea de las técnicas solvolíticas es romper todos los enlaces susceptibles para fragmentar las macromoléculas en sus componentes, lo que permite la determinación cuantitativa de la composición del polímero. Y así se tienen aplicaciones que incluyen la determinación de la composición de los poliésteres, resinas alquílicas, poliuretanos. Un poliuretano, por ejemplo, puede componerse de 4,4'-difenilmetano disocianato, poli(etilenglicol adipato) y 1,4-butanodiol. El contenido de ácido adipico, el etilenglicol y 1,4-butanodiol puede determinarse después de la solvolisis. Otro ejemplo es el de resinas alquídicas las cuales son compuestas de glicerina y diversos ácidos dicarboxílicos. Otro estudio importante es la degradación iónica.

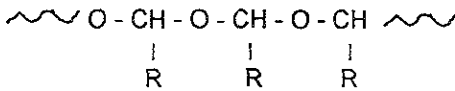
3.6.4. DEGRADACIÓN IÓNICA

Las reacciones iónicas también juegan un papel importante en la degradación química. Progresos notables se han hecho recientemente en lo que concierne a evidenciar ambos para los procesos iónicos. Por lo tanto, es apropiado dedicar esta sección a la discusión de casos típicos. Uno de estos es la hidrólisis ácida. Los ejemplos adicionales, seleccionados para esta discusión, son (a) la degradación alcalina de polisacáridos, (b) la degradación ácida de polialdehídos, (c) la degradación catiónica de poli(sulfuro de propileno) y de poliésteres.

a) La degradación alcalina de polisacáridos ha sido tema de varios estudios durante las pasadas décadas. La degradación "Unzipping" procede como un "cierre" esta reacción, también llamada "degradación terminal", inicia la reacción, a la unidad reductora de base terminal, involucran la liberación de unidades terminales que además son modificadas con los ácidos sacáricos, por ejemplo en la formación de residuos de álcali - estable, el ácido meta-sacárido (MSA). Alternativamente las macromoléculas son descompuestas totalmente. Según un mecanismo propuesto por Lai y Sarkanen[21].

El número de las unidades de "Unzipping" en la glucosa corresponden a 40-70 en el caso de la celulosa (reacción heterogénea) o de varios cientos en el caso de amilosa. En el último caso el efecto está limitado esencialmente a los puntos de carbonos de la ramificación en las posiciones 2 o 3.

b) En la degradación ácida de polialdehidos con la siguiente estructura general



Se siguen los siguientes pasos sucesivos. El paso inicial ocasiona escisión en la cadena principal. En el siguiente paso ocurre la depolimerización. Un polímero típico que presenta este comportamiento es el poliacetaldehido (R = CH₃), cuya degradación en solución es diluida en acetato de etilo en la presencia de ácido acético es investigada por Delzenne y Smets[22]. Las energías de activación para los dos procesos se determinaron sobre 84 KJ/mol (rompiendo la cadena principal) y sobre 10KJ/mol para la depolimerización. Un comportamiento análogo se encontró para el poliformaldehido y poli-1,3-dioxolane.

c) El politiopropileno, o poli(sulfuro de propileno), degrada rápidamente si se usa tritiloxonium tetrafluoroborate (TEFB). La disminución en el peso molecular PM puede determinarse por cromatografía de permeación en gel (CPG). Por ejemplo la reacción fue llevada a 20°C en CH₂Cl₂. En la primera etapa el peso molecular promedio disminuyó. Finalmente se forma una mezcla de compuestos de bajo peso molecular, que comprende tetrameros cíclicos y pentameros, algunos isómeros de 3,6-dimetil-1,2,5- tritiepiano y propeno.

Así mismo se puede considerar dentro de la biodegradación a la degradación selectiva como un estudio muy útil

3.6 5. DEGRADACIÓN SELECTIVA

La acción selectiva de agentes químicos sobre polímeros comprende dos aspectos: uno que trata con la morfología de los polímeros rígidos y el otro con el ataque específico de sitios de las macromoléculas.

La oxidación selectiva de polímeros parcialmente cristalinos, tal como polietileno y polipropileno isotáctico, resultan sumamente útiles para el análisis cuantitativo de la textura de estos polímeros.

Muchos polímeros cristalizan por un mecanismo de cadena plegada como se muestra en la Fig. 3.11. La fase amorfa puede consistir de macromoléculas físicamente absorbidas sobre la superficie de los cristales individuales que consisten regularmente de cadenas plegadas, y/o de lazos fijos que se forman si la entrada adyacente se impide durante el proceso de cristalización. Los cristalitas pueden estar unidos por moléculas que entran en mas cristales diferentes[23-24].

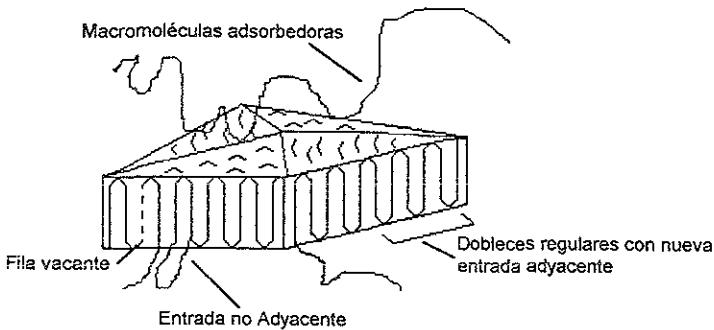


Fig. 3 11 ilustración esquemática de un solo cristal de polímero en contacto con la estructura en la fase amorfa

Desde hace 30 años, las técnicas químicas fueron usadas exitosamente para el análisis de la celulosa, por hidrólisis ácida. De esta manera los polímeros cristalinos podían segregarse desde porciones amorfas. Luego Palmer y Cobbold

descubrieron que el ácido nítrico fumarico preferentemente ataca a las regiones amorfas (entre las laminillas cristalinas) en el polietileno. Como la reacción no es restringida a la superficie de los especímenes, las laminillas cristalinas pueden separarse para el estudio adicional a partir de muestras relativamente grandes utilizando tratamientos con ácido nítrico fumarico. Este método se ha utilizado ampliamente para el estudio de polímeros parcialmente cristalinos.

Algunos polímeros típicos y diversos métodos selectivos de degradación se han usado para investigar la naturaleza de la estructura del doblado, y particularmente la naturaleza de la superficie del doblado en cristales sencillos.

3.6.6. DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA

La vía hidrolítica consiste en la ruptura de enlaces químicos por acción del agua. La degradación hidrolítica causa escisión en la cadena principal de los polímeros debido a unidades funcionales interrelacionadas, siendo posible en polímeros sintéticos conteniendo enlaces éster, amida, uretano, carbonatos y en polímeros tales como polisacáridos naturales y proteínas. En las cadenas ramificadas, la hidrólisis avanza a una rápida pérdida de propiedades físicas, como resultado de una segmentación de las mismas. Debido al carácter hidrófobo de muchos polímeros, la hidrólisis, puede proceder lentamente.

Ciertos factores pueden afectar el grado de hidrólisis de un polímero, tales como: el espesor de la película, morfología (cristalinidad, orientación), humedad relativa, concentración del catalizador ácido, constante dieléctrica del polímero, autocatálisis de grupos funcionales dentro del polímero, orientación molecular sin formación de cristales, tipo y número de grupos ionizantes o grupos funcionales, electrostática y efecto estérico, absorción de agua en el polímero y conformación de la cadena. Las condiciones húmedas y un pH menor de 7 favorece este tipo de degradación[25].

El ataque por agua puede ser rápido si la temperatura es considerablemente alta; el ataque por ácidos depende de la fuerza del ácido y de la temperatura. La degradación bajo influencia de sustancias básicas depende de la penetración del agente; el amoníaco y las aminas pueden causar más degradación que otras bases más fuertes, tales como la sosa cáustica, la cual principalmente ataca la superficie.

La región amorfa es atacada primero y más rápidamente; pero las regiones cristalinas no están libres de un ataque. La importancia de los estudios hidrolíticos radica en la caída de propiedades físicas, por ejemplo la resistencia de tensión en el polímero, durante su procesado o en su uso final.

3.7. DEGRADACIÓN POR RADIACIÓN DE ALTA ENERGÍA

3.7.1. TIPOS DE RADIACIÓN Y SU PERTINENCIA A LA DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO

La importancia de los efectos de la radiación de alta energía sobre polímeros no es tan obvia como el de los otros modos de degradación. Por lo tanto, parece ser apropiado comenzar con una descripción breve de los tipos de radiación conjuntamente con aplicaciones pertinentes en el campo de degradación de polímero.

El término de alta energía (o ionizante) comprende toda clase de radiación electromagnética o electrones (partículas) la radiación tiene quantum o energía cinética apreciablemente más altas que las energías de disociación de enlaces. Los modos de radiación electromagnética, como lo son rayos γ y rayos X, se describen a continuación. Los rayos γ son generados por reacciones nucleares, que frecuentemente proceden rápidamente. Hay un número de reacciones nucleares "lentas" que son interesantes y pueden usarse como fuente de rayos γ . Las fuentes γ "duraderas" tienen un núcleo radioactivo por ejemplo ^{60}Co y ^{137}Cs tienen vida media de 5.26 años y 30.2 años respectivamente. ^{60}Co emite dos fotones de 1.1 y 1.3 MeV, y ^{137}Cs emite fotones de 0.6 MeV.

Los rayos X son producidos por electrones acelerados permitiendo golpear blancos seleccionados. Por medio de esto, se forma un espectro continuo, como resultado de la interacción del núcleo atómico y el blanco con los electrones rápidos. Además, se genera una radiación característica, si un electrón de una de las corazas interiores, es expulsado por el impacto de un electrón rápido y el electrón es reemplazado por un electrón extraño desde una órbita exterior, la energía emitida por el fotón corresponde a la diferencia de energías entre las dos órbitas[26].

La degradación radiactiva puede afectar a los polímeros de dos maneras, una mediante la escisión y otra por entrecruzamiento. La radiación fotoquímica, tal como la luz a 2800 angstroms, tiene la capacidad para romper enlaces de C-C e instiga a ambos a la escisión y al entrecruzado. La radiación más fuerte, tal como alta energía de electrones, rayos X, y los rayos γ pueden iniciar la formación de radicales que puede insaturar al químico a la escisión y al entrecruzamiento de la cadena. El predominio de una masa entrecruzada o un revoltijo de peso molecular disminuido dependen principalmente del grado de entrecruzamiento.

Hay dos de tipos de degradación radiactiva, la fotólisis, y la radiólisis. La fotólisis ocurre bajo la influencia de radiación fotoquímica, en la longitud de onda luminosa de 100 a 10,000 angstroms que imparte energía en la gama de 100 a 1000 kcal/mol. La degradación de la cadena del polímero por este método se debe a la absorción de energía en unidades discretas de la energía por grupos funcionales específicos que están sobre la cadena. La radiólisis ocurre bajo la influencia de radiación iónica, como lo son los rayos X, emisión de electrones, y rayos γ .

Los radicales formados por un rayo que golpea al azar a un átomo en particular inicia una transferencia de energía. La presencia de radicales iniciadores insaturados en el químico provocan ruptura de la cadena y el entrecruzamiento, así como también fragmentos volátiles que inician la formación de más radicales libres.

3.7.2. ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN

La radiación de alta energía se absorbe no específicamente, es decir no hay cromóforos para rayos γ o electrones rápidos. La absorción, la radiación electromagnética de alta energía y la radiación de partículas rápidas por la materia ocurre por medio de interacciones con ambos, con el núcleo de los átomos y con las nubes electrónicas que los rodean.

Las interacciones de la radiación incidente con los núcleos atómicos pueden ser despreciables si los fotones o energías cinéticas, son inferiores a 10 MeV y si el material irradiado consiste solamente de núcleos ligeros. En polímeros orgánicos, que consisten esencialmente de C, O, H, N, S, P, este es, el caso.

Si los rayos γ o los rayos X actúan recíprocamente con electrones en orbitales atómicos o moleculares, existen tres procesos posibles: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton, y la formación de par, su importancia relativa depende de la energía del fotón y del número atómico de los núcleos así como también de la densidad electrónica del sistema irradiado. En los tres casos electrones secundarios son expulsados, los cuales comúnmente poseen suficiente energía cinética para inducir ionizaciones adicionales o excitaciones electrónicas en las moléculas de los alrededores[27].

3.7.3 REACTIVOS INTERMEDIANTES

La interacción de la radiación ionizante con la materia se puede activar por, iones, radicales y las moléculas electrónicamente excitadas que se generan. Todas estas especies son inestables, es decir ellos son más o menos reactivos hacia moléculas intactas. La porción abrumadora de productos estables se forman por medio del proceso radical-radical o ion-ion (neutralización).

La evidencia para especies transitorias ha sido obtenida por técnicas parecidas para eso se usaron estudios de fotodegradación. Aparte de irradiaciones estacionarias a bajas temperaturas, las técnicas de radiolisis han probado ser útiles para detectar especies transitorias y para seguir a las reacciones cinéticas. El método de resonancia de rotación de electrones es una herramienta muy valiosa para detectar e identificar macrorradicales libres, en forma segura en sistemas rígidos, es decir a temperaturas mayores a T_g , los cuales tienen vida de varias semanas o meses. Con la ayuda del espectroscopio UV de absorción, las reacciones de macrorradicales pueden ser seguidos en sistemas transparentes.

3.7.4. EFECTOS DE LA RADIACIÓN EN BIOPOLIMEROS

Los biopolimeros, sometidos a la radiación de alta energía, experimentan cambios químicos con la consecuente pérdida parcial o total de su funcionalidad biológica. Es bastante frecuente, en las macromoléculas biológicas que estas deban funcionar como una unidad entera, un cambio químico en una porción pequeña del esqueleto del polímero o en una cadena lateral puede ser catastrófico. Esta situación predomina, por ejemplo, en el caso de ácido desoxirribonucleico (ADN), el peso molecular que puede ser sumamente alto (10^8 - 10^9). Es decir una pequeña conversión química afecta una fracción grande de macromoléculas. Así, se entiende, por qué las dosis mortales (requeridas para matar el 50% de una población dentro de 30 días después de la exposición) para especies altamente organizadas son menores a 10^3 rad (para seres humanos 500 rad y para ranas y pollos 700 rad).

El ADN consiste de una doble hélice. La rotura de una de las hebras puede distinguirse de la rotura de la doble hélice, las cuales pueden romperse en sitios opuestos. A temperatura ambiente, la distancia crítica, h_{crit} , entre las roturas va de 10-15 unidades, una gran porción de las roturas de una sola cadena no resultan en rotura, de la hélice y puede, por lo tanto, ser sujeta a procesos enzimáticos de

reparación. Se ha encontrado que al irradiar ADN en soluciones diluidas, en vitro, muestra que el número de roturas en las dobles hélices es proporcional al cuadrado de la dosis absorbida. Sin embargo, al irradiar ADN "in situ", en bacteriophages y en células, el número de las roturas de la doble hélice aumenta de modo lineal con la dosis absorbida, demostrando, que el mecanismo en vivo no corresponde al mecanismo que predomina en soluciones diluidas en vitro. El anterior mecanismo esencialmente se basa en efectos de la radiación indirecta, es decir la radiación inducida causa cambios químicos en el ADN, ocasionados por el ataque de especies reactivas que surgen de la radiolisis del agua, como se ve en la figura 3.12.

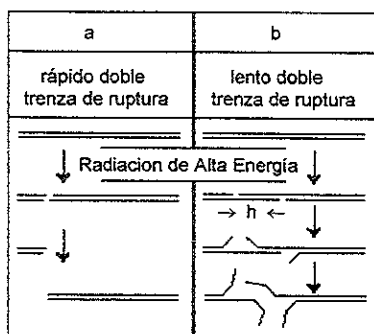


Fig. 3 12. Escisión en la cadena principal sobre el ADN.

3.8. DEGRADACIÓN BIOLÓGICA

3.8.1. DEFINICIÓN

La biodegradación o degradación biológica, esta estrechamente relacionada con la degradación química, solo que la primera involucra un ataque microbiano en vez de un ataque por agentes químicos. Los microorganismos producen una gran variedad de enzimas las cuales son capaces de reaccionar con polímeros naturales y algunos sintéticos. El ataque de las enzimas al polímero es un proceso el cual es inducido por los microorganismos en el grado de obtención de alimentos, ya que el polímero le sirve como una fuente de carbón. Este ataque

ocurre en un amplio intervalo de temperaturas, siendo las temperaturas óptimas inferiores a 60° o 70°C.

La biodegradación de los compuestos se puede llevar a cabo a través de microorganismos. Si los grupos funcionales de los compuestos no sufren mucho por el medio en el que son depositados, entonces es posible para las enzimas catalizar reacciones específicas en los compuestos. Estas atracciones existentes de una enzima hacia su nuevo sustrato es llamado biodegradación fortuita.

Si los microorganismos, los cuales hacen esta degradación fortuita pueden usar la energía liberada y siempre pueden usar al carbón de las cadenas para crecer, la degradación continuara como un proceso natural.

Si los microorganismos no pueden extraer energía y reducir la fuerza de las reacciones, estos solo podrán efectuar la degradación del compuesto a través del uso adicional de carbón y de energía tomada del medio ambiente.

La biodegradación de un sustrato no desarrollado, en presencia de un sustrato desarrollado o en otro compuesto biodegradable llamado cosustrato se ha denominado cometabolismo. El término inicial de cooxidación fue establecido para aquellas reacciones que no son de oxidación pero que se llevan a cabo de esta forma, es decir en la presencia de un sustrato diferente al que se lleva a cabo la reacción. La presencia o ausencia del sustrato durante la reacción no es necesaria.

Los sustratos endogenos de la célula pueden hacerse cargo de suministrar la energía necesaria. Al paso de una reacción catalizada por una enzima es llamada una transformación, una reacción inicial no metabólica parece tomar lugar en los compuestos si el paso inicial ocurre por una enzima relativamente no especificada, por lo que la acumulación de los productos pueden ser acumulados a niveles tóxicos.

La degradación del producto puede ser a través de una segunda especie hasta que finalmente resulte un producto completamente utilizado como fuente de energía. Por lo que se puede decir que el proceso de biodegradación se lleva a cabo con mayor probabilidad si intervienen diferentes tipos de microorganismos dentro de una comunidad que estén presentes dentro de una sola especie.

Bajas velocidades de crecimiento de algunas enzimas pueden ofrecer oportunidades nuevas para la degradación. La biodegradación análoga en el medio ambiente puede ser inducida por las enzimas necesarias que enriquecen los microorganismos capaces de degradar a los contaminantes orgánicos en el medio ambiente.

El cometabolismo a sido estudiado en poblaciones de cultivos microbiales puros y en mezclas en aguas negras, sólidos y sedimentos orgánicos, en los pesticidas Propaclor, Alacloro y Cicloatos. Estos tres herbicidas no fueron degradados en aguas negras ni en aguas dulces. La conversión de los productos orgánicos pueden ser detectados por los resultados que se tengan del cometabolismo: la adición de los compuestos orgánicos y de glucosa en las aguas negras dan como resultado un incremento en el número de bacterias con lo que se aumenta la degradación. Se pueden obtener bacterias que no utilizan al compuesto como fuente energética, lo que ha sugerido que la presencia de los tres sustituyentes del átomo de nitrógeno en dichos compuestos aumente su resistencia a la degradación.

Unas pruebas de la estimación del papel del cometabolismo en la oxidación biológica de la degradación de compuestos fueron realizadas por Venkataramani y Ahlert, usando un agua residual industrial muy contaminada. Para el análisis de los datos obtenidos desarrollaron un modelo, el cual acopla el cometabolismo y el metabolismo celular[28].

La biodegradación de polímeros naturalmente es familiar a todos en forma de degradaciones incompletas tales como el de combustibles basado en el petróleo, y degradaciones completas en proteínas y lípidos, para propósitos nutritivos.

Desafortunadamente para los defensores del medio ambiente, los polímeros hechos por el hombre son teóricamente biodegradables pero esencialmente inertes. La degradación microbiana se ha encontrado que parece ser efectiva en polímeros de bajo peso molecular, mientras las matrices de macromoléculas se ven apenas afectadas.

Los productos naturales que son particularmente susceptibles al ataque biológico son:

Plásticos Industriales - hidrolisables por bacterias y hongos.

Goma Natural - parcialmente consumible por microorganismos de suelo.

Almidón - degradado fácilmente por bacterias y hongos.

Celulosa - atacada por agentes biológicos, mediante hidrólisis enzimática.

3.8.2. MODOS DE DEGRADACIÓN BIOLÓGICA

Se han buscado recientemente alternativas para poder mejorar la degradación de tipo biológica a través de métodos nuevos los cuales se trataran a continuación, mencionando los modos más empleados.

Degradación Enzimática: Las enzimas se involucran principalmente en el modo químico de la degradación de polímeros, perteneciendo a la descomposición de polímeros. Las especies altamente organizadas han evolucionado y tienen enzimas que pueden descomponer polímeros naturales (tales como las proteínas) en sus sistemas digestivos, los procesos de degradación han llegado a ser altamente específicos y no operan hacia sustratos de diferente naturaleza química.

La degradación Enzimática ocurre por un proceso catalítico, la conformación molecular es muy importante a la especificidad de la enzima, y la enzima puede desactivarse, muy rápidamente al variar el pH, la temperatura, o el solvente. Algunas enzimas requieren que otras enzimas (las co-enzimas) estén presentes a fin de ser efectivas, en algunos casos forman asociaciones complejas en donde las co-enzimas actúan como un donante o aceptador para un grupo específico[29]. En la tabla 3.6. se muestra una compilación de varias enzimas típicas, junto con sus substratos poliméricos.

	Enzimas	Polímero	Actividad
Carbohidrases	Amilasa	Amilose	Bacteria, Malta, Páncreas
	Fosforilaza	Amilose, Amilopeptina	Bacteria, Levadura, Animales, Plantas,
	Celulosa lisozima	Celulosa Polisacáridos En la pared celular	Bacteria, Hongos Secreciones del cuerpo Clara del huevo
Proteasas	Pepsina	Proteínas	Mucosa gástrica
	Tripsina	Proteínas	Páncreas
	Carboxi- Peptidasa	Proteínas	Bacteria, Páncreas
Esteresases	Ribonucleasas	Acido ribonucleico (RNA)	Bacteria, Plantas, Bazo, Páncreas
	Deoxiribo- Nucleasas	Desoxirribonucleico	Bacteria, Páncreas
	Fosfodi- Esteresases	Acido (DNA) Acido nucleico (DNA, RNA)	Veneno de serpientes, Mucosa intestinal, Células con leucemia, Bazo

Tabla 3.6. Enzimas capaces de desgarrar o romper la cadena principal en los polímeros naturales

En polímeros sintéticos, las enzimas tienden a atacar solo a los extremos de la cadena, el proceso es bastante lento. Frecuentemente, las enzimas se designan según su modo de acción. De hidrólisis, por ejemplo, son enzimas catalizadoras por hidrólisis en los enlaces de éster -, éter -, o amida (peptidos).

La Degradación Microbiana: Los microorganismos, tales como hongos y las bacterias, degradan polímeros al ingerir las moléculas de carbón que son el esqueleto del polímero. Puede ser en ambiente aeróbico (hongos) o anaeróbico (hongos y bacterias). Debido a la hidrofobicidad de muchos plástico, sin embargo, las condiciones óptimas de crecimiento -agua y luz- se encuentran rara vez y los microorganismos comúnmente atacan solo superficialmente; en la tabla 3.7. se muestran microorganismos típicos:

Hongos	Aspergillus niger, Aspergillus flavus, Chaetomicum globosum, Penicillium funiculosum, Pullularia pullulans
Bacteria	Pseudomonas aeruginosa, Bacillus cereus, Corynoformes bacterium, Bacillus sp
Actinomycetes	Streptomycetaceae

Tabla 3.7 Los microorganismos típicos empleados para las pruebas de biodegradabilidad en la síntesis de polímeros

La microbiología ha tenido como propósito obtener un alto crecimiento y rendimiento de la biomasa producida por los microorganismos, a partir del estudio de las propiedades químicas y físicas de los microorganismos, por lo que empezaron a desarrollar bacterias por métodos genéticos para así poder obtener agentes activos utilizables farmacéuticamente, como lo son las hormonas.

El objetivo de la biotecnología en el campo de la degradación microbial se enfoca principalmente al proceso de degradación de residuos para que sean inertes al medio ambiente, claro que estos no pueden ser aprovechados en procesos posteriores. Se han realizado esfuerzos en desarrollar degradación en medios acuosos debido a que los residuos producidos (materiales sólidos y gaseosos) son incompatibles con el medio acuoso. Debido a que la degradación es impedida por la cantidad y calidad de los residuos liberados, por lo tanto, se requiere el enriquecimiento del medio a través de la adición de una población de microorganismos que descompongan los residuos.

Algunos microorganismos son termofilicos, es decir ellos proliferan a temperaturas altas (40°-70°C) con un aumento optimo creciente a 50°-55°C, aún más alto a 50°-70°C, las temperaturas que frecuentemente predominan en pilas de composteo. Además, los microorganismos termofilicos juegan un papel importante en la descomposición del material plástico en bioreactores. La tabla 3.8. contiene una lista de microorganismos que prolifera a temperaturas superiores a 60°C

	Especies	Crecimiento optimo en la temperatura (°C)
Bacillus	Calidolactis	60 - 65
	Pepo	60
	Therminalis	60 - 65
	Thermodiastaticus	65
	Tostus	60 - 70
Actinomyces (Streptomyces)	Nondiastaticus	65
	Spinosporus	60 - 65
	Thermodiastaticus	65
	Thermofuscus	60
	Thermophilus	60
Hongos: Thermoascus Thermoidium	Aurantiacus	60
	Sulfureum	60

Tabla 3.8. Una selección de microorganismos termofilicos, aerobios que existen en el suelo y se proliferan o multiplican a temperaturas arriba de 60°C

3.8.3. LA BIODEGRADACIÓN EN LA ESTRUCTURA POLIMERICA Y SUS EFECTOS

Las macromoléculas naturales como la celulosa o las proteínas, son generalmente degradadas en sistemas biológicos por medio de hidrólisis seguida de oxidación. Por esto no es sorprendente el hecho de que la mayoría de los polimeros biodegradables contengan enlaces hidrolizables entre las cadenas polimericas, como las amidas, los esterres, las ureas y los uretanos.

Debido a que la mayoría de las reacciones catalizadas por enzimas ocurren en medio acuoso, el efecto del carácter hidrofílico - hidrofóbico de los polímeros sintéticos afecta considerablemente la biodegradabilidad. Un polímero que contenga tantos segmentos hidrofóbicos como hidrofílicos, parece presentar mayor biodegradabilidad, que aquellos polímeros que contengan solamente estructuras hidrofóbicas o hidrofílicas.

Con el objeto de aumentar la biodegradabilidad de un polímero sintético por acción de catálisis enzimática, la cadena polimérica deberá de ser lo suficientemente flexible para poder embonar con el sitio activo de la enzima. Esto explica por que los poliésteres alifáticos que son muy flexibles, sean fácilmente degradados en sistemas biológicos, mientras que el poli(tereftalato de etileno), que es muy rígido, es generalmente considerado bioinerte.

Una de las principales diferencias entre las proteínas y los polímeros sintéticos, consiste en que las proteínas no presentan unidades repetitivas equivalentes a lo largo de la cadena polipeptídica. Es muy probable que esta propiedad contribuye a la facilidad de biodegradación de las proteínas. Los polímeros sintéticos, por otro lado, generalmente presentan unidades repetitivas cortas, y esta regularidad favorece a los grupos hidrolizables para que sean inaccesibles para las enzimas. Podemos esperar que los polímeros sintéticos que presenten unidades repetitivas muy grandes, sean susceptibles a ser biodegradados.

La degradación química de muestra polimérica semicristalina, promueve ciertos cambios estructurales, durante la degradación, la cristalinidad de la muestra se incrementa rápidamente al principio, disminuyendo esta velocidad a medida que la cristalinidad se aproxima al 100%. Esto se atribuye a la desaparición de las porciones amorfas de la muestra.

Los microorganismos producen enzimas extracelulares que promueven la biodegradación en las zonas amorfas antes que en las zonas cristalinas. Esta selectividad se atribuye al arreglo desordenado de las regiones amorfas que permiten la penetración de las enzimas dentro del polímero. El tamaño, forma y número de cristales tienen un gran efecto en la movilidad de la cadena polimérica de las regiones amorfas, lo que controla la velocidad de degradación[30].

Se han propuesto análisis para explicar el mecanismo de degradación en las zonas cristalinas de un polímero sintético. Además para determinar un estudio cuantitativo de la degradación microbiana se utilizan técnicas de cromatografía de permeación en gel (CPG).

El efecto de entrecruzamiento sobre la cristalinidad y sobre la biodegradación de polímeros sintéticos, ha sido igualmente estudiado. El entrecruzamiento de películas poliméricas, generalmente es acompañado por una reducción en la cristalinidad de la muestra. Este entrecruzamiento puede ser inducido por radiación de rayos gamma o por entrecruzamiento térmico con peróxido de benzoilo como iniciador.

Generalmente debido a que la radiación gamma provoca una ruptura en las cadenas poliméricas apareciendo fragmentos de bajo peso molecular, provoca que se reduzca el entrecruzamiento en los estudios de biodegradación. Así, el entrecruzamiento que limita la movilidad de las cadenas poliméricas y la accesibilidad de las enzimas hacia el polímero, afectan sustancialmente la degradabilidad de las muestras poliméricas.

A pesar de que existen numerosos estudios sobre como es que el peso molecular modifica el proceso de biodegradación en los polímeros, la mayoría de los problemas reportados acerca del proceso de biodegradación son atribuidos a

diferencia en cristalinidad e hidrofiliicidad - hidrofobicidad de las muestras polimericas que presentan pesos moleculares diferentes.

3.8.4. PROCESOS DEGRADATIVOS

Los procesos biodegradativos están sujetos a la inhibición, por una variedad de agentes y a la interacción de estos con las enzimas microbianas. Aditivos, impurezas y aun productos intermedios de la biodegradación, pueden retardar o prevenir este proceso degradativo. Algunos polímeros nuevos han sido preparados por modificación química de los polímeros naturales.

Dado que la degradación puede ser iniciada en la superficie, el estado de subdivisión del plástico es un factor importante. La naturaleza semicristalina de los plásticos, tiende a limitar la accesibilidad a las regiones amorfas, donde la degradación es más efectiva. Los polímeros naturales son más susceptibles a biodegradarse que los polímeros sintéticos.

En general, los polímeros sintéticos que pueden biodegradarse, son aquellos que contienen en su cadena molecular principal, especies químicas especificadas que promueven la biodegradación. Los poliesteres alifaticos y poliuretanos que son biodegradables, contienen en su estructura molecular grupos éster. Otros materiales sintéticos como el polivinilacetato, las poliamidas, las resinas fenol-formaldehídicas, las resinas melamina-folmaldehídicas, son medianamente biodegradables. Los polímeros naturales modificados, tales como el rayón, acetato de celulosa, nitrato de celulosa y celulosa de hidroxipropilo, son totalmente biodegradables[31].

Actuales observaciones de la biodegradación de plásticos, informan que esta se debe al ataque microbiano que sufren las impurezas de bajo peso molecular. Un caso bien estudiado es el PVC plastificado; es el plastificante, no el

polímero, el que sufre la biodegradación. La biodegradabilidad es inversamente proporcional al peso molecular del material plástico. Por ejemplo, en el polietileno y parafinas análogas, solo las moléculas con un peso molecular debajo de 500, son susceptibles a la degradación por hongos. Una de las consecuencias de la relación biodegradabilidad/peso molecular, es que una previa degradación química (con pérdida de peso molecular) incrementara la biodegradación.

Otra consecuencia, es que en un plástico con una amplia distribución de peso molecular, la rapidez de biodegradación decrecerá tanto como sean consumidas las moléculas de bajo peso molecular. La biodegradación es inhibida por la ramificación de la cadena molecular. La cadena ramificada en materiales tales como el polipropileno y poliestireno, es parcialmente responsable de su resistencia a la biodegradación.

Los copolímeros de bloc biodegradables, han sido preparados por depolimerización de triacetato de celulosa, seguida por una reacción con diisocianatos a una combinación de los mismos. Similarmente, el almidón y glicósidos han sido utilizados en la síntesis de poliuretanos. Las películas biodegradables han sido preparadas a partir de amilosa reticulada e injertada.

3.8.5. MÉTODOS DE MEDICIÓN DE LA BIODEGRADACIÓN

Uno de los puntos importantes a tratar es el de los diferentes tipos de métodos que se utilizan para la evaluación de degradabilidad de polímeros, mismos que se mencionan a continuación:

Método de inhumación y recuperación: Este método puede ser llevado a cabo, bajo condiciones de laboratorio o en medio natural. Uniformizando el tamaño de las muestras, son enterradas en una mezcla de partes iguales de arena, tierra de jardín y lama, en un recipiente el cual permanece con un alto porcentaje de humedad y alejado de la luz solar. Las pruebas en el exterior proporcionan un

medio característico para estudiar la rapidez de degradación en condiciones naturales, las cuales incluyen la presencia de microbios nativos. La inoculación del suelo con organismos de prueba normalmente no prospera, debido a que la población de microorganismos nativos evita el establecimiento de nuevos organismos. Las muestras recuperadas de la inhumación pueden ser examinadas y determinarse las pérdidas de peso o el deterioro de las propiedades mecánicas.

Método del Plato de Petri: Una muestra del polímero es depositada en el plato Petri junto a un solvente para moldeado o de función. El plato es secado y pesado previamente. Los nutrientes del agar son vertidos sobre el polímero, el cual es entonces inoculado e incubado. Después de un periodo de prueba (3-4 semanas), el agar y el cultivo son lavados y los platos se secan y se pesan de nueva cuenta para determinar pérdidas de peso, por diferencia.

Método de placa: la muestra del polímero es finalmente esmerilada y suspendida en un frasco de agitación que contiene un caldo de nutrientes el cual ha sido inoculado con bacteria seleccionada e incubada en presencia de aire. Las cuentas de placa se llevan a cabo en alícuotas removidas a intervalos, en un procedimiento similar al ejecutado en los análisis sanguíneos. No es usual utilizar cultivos de hongos dado que sufren un crecimiento bastante irregular, por lo que se utilizan exclusivamente cultivo de bacterias.

Método de zona clara: el polímero es finamente pulverizado, es suspendido en un medio nutriente y colocado en un plato Petri. Después de la inoculación y de la incubación de la suspensión son observadas colonias de células creciendo en el gel si el polímero ha sido asimilado. En algunos casos la zona clara puede ocurrir en los alrededores de la colonia, lo que indica que el polímero en la vecindad de la colonia ha sido asimilado por esta después de la degradación, por enzimas extracelulares.

3.9. DEGRADACIÓN AMBIENTAL

Todos los polímeros sujetos a exposiciones prolongadas a la atmósfera se degradan de diferente manera, dependiendo de su composición. El desgaste atmosférico implica la acción individual o una combinación de varios factores ambientales tales como: calor, luz, radiación ionizante, oxígeno, ozono, humedad, lluvia, viento, polvo, bacterias y contaminantes químicos. Las extrusiones múltiples o el reciclado de desperdicios baja la estabilidad del polímero aumentando la degradación debido al desgaste atmosférico, el cual ocasiona una superficie frágil en muchos polímeros, los cuales se fracturan fácilmente causando una ruptura en el material entero[32].

4.1. LOS POLÍMEROS CON LA VIDA CONTROLADA

En esta sección se van a presentar las aplicaciones más generales actualmente empleadas en el campo referido a la degradación de polímeros, con el objetivo de mantener un mejor conocimiento de esta herramienta, así como el uso adecuado que se debe tener con el manejo de los polímeros.

Una gran parte del problema de temporadas festivas en áreas de recreación tales como playas, consiste de sustancias poliméricas, mayormente materiales de empaque (recipientes y botellas vacías o plástico, etc.). Estos artículos, que botan negligentemente, y exponen frecuentemente una resistencia importante para ser atacados por microorganismos y por la irradiación de la luz del sol. No pueden ser degradados sencillamente, y generan un contaminante para el medio. Hay casos adicionales, especialmente en lo que concierne a diversas aplicaciones en la agricultura y jardinería (por ejemplo plásticos pajotes sobre campos vegetales), donde sería altamente deseable tener procedimientos disponibles de polímero de descomposición baratos y confiables. La fotodegradación, por la luz del sol es muy conveniente para este fin. Y se puede hacer mención o énfasis en los métodos fotoquímicos para la descomposición destinada de polímeros, no olvidando considerar los métodos basados puramente por ataque microbico.

Esencialmente, hay dos métodos que se han desarrollado para controlar y predecir la vida del plástico:

-
- a) Introducción de grupos cetonas en polímeros.
 - b) La acción demorada agregando fotoactivadores.

Así mismo las fotoresistencias permite usar tecnologías para la producción de dispositivos electrónicos estatales sólidos, tales como los circuitos integrados, que fuertemente dependen de polímeros orgánicos apropiados que siendo resistentes a ataques por agentes guardados. En otras palabras, son materiales orgánicos resistentes usados en la fabricación de dispositivos microelectronicos para proteger substratos durante el grabado. La resistencia actúa de un modo positivo sobre la irradiación, resultando un aumento en su solubilidad, y actuando en un modo negativo, resultando insolubilización. La fotoresistencia se usa en combinación con las máscaras que permiten que la exposición del material resista a unas áreas desprotegidas. Resistir la acción positiva puede ser lograda para usar polímeros que experimentan escisión en la cadena principal sobre la irradiación. Y viceversa, si la acción negativa resiste usualmente con base en intermoleculas entrecruzadas. Otras aplicaciones que cubren este estudio sin duda alguna son: la descomposición del libre residuo con la ayuda de láseres, la emisión de electrones y litografía de rayos X, electrones y rayos X resistentes en microelectronicos.

Sobre la década pasada, las radiaciones de altas energía se han aplicado exitosamente en un campo resistente. Principalmente, hay dos modos de acción de la radiación de alta energía resistente, como en el caso de la fotoresistencia, es decir la acción positiva y negativa. Sin embargo, la emisión de electrones y rayos X o la radiación synchrotron se han usado. Según Bowden y Thompson, hay dos áreas específicas de aplicaciones de electrones dirigidos: la generación de modelos primarios y la escritura directa, en que la configuración de circuito se inscribe en la oblea. Con la ayuda del control computarizado, la onda de electrones puede dirigirse muy cabalmente y reproducirse sobre el área de blanco. Ejemplos claros son: los rayos X resistentes en la microscopía de contacto, los lubricantes sólidos, bloques e injertos de copolimerización y química del plasma.

Durante dos décadas, las técnicas de plasma se han usada al alcance creciente por químicos para iniciar reacciones químicas. Una fracción segura de estas actividades se ha dedicado a polimerizaciones de plasma y a la modificación de superficies de polímeros convencionales con la ayuda del plasma de gas inerte.

Un plasma consiste comúnmente de una mezcla gaseosa de electrones, iones, moléculas excitadas, radicales libres, átomos y fotones, que se empotran en el volumen de moléculas intactas. La plasma se genera comúnmente en sistemas de descarga de resplandor, que opera o con o sin electrodos.

Las aplicaciones de degradación cubren una gama amplia desde la síntesis de nuevos polímeros hasta los efectos venenosos. Es por ello que se ponen de manifiesto ejemplos típicos. La importancia general de la escisión por tensión inducida en la cadena principal combina las reacciones subsiguientes de oxidación en el procesamiento de polímeros termoplásticos. Así también se dedican a los casos más especiales en lo que concierne a acciones venenosas y de tensión.

Finalmente, los aspectos benéficos se presentan al negociar con el masticado y la mecanoquímica. De lo cual podemos mencionar los puntos más importantes que se manejan, como son: Alteraciones químicas de polímeros por tensión inducidas, Índice de viscosidad por arrastre y reductores mejorados, por congelación y derretido, masticado de goma natural y sintética, síntesis en bloques e injertos en copolímeros por mecanoquímica, etc.

Sin embargo, el uso que se le pueda dar a la degradación va a estar expuesto principalmente, de acuerdo a los tipos de materiales que se quieran degradar, así también a la cantidad o volumen que se vaya a tratar. Cada tipo de degradación ocupa una gran gama de factores para que puedan actuar adecuadamente y sobre todo con la eficiencia necesaria, para ello se deben considerar los diferentes criterios o estudios que permitan seleccionar el tipo de método de degradación adecuado a emplear.

En base a las investigaciones realizadas, se tiene que el estudio de la degradación surge debido a la necesidad de proteger en un principio a los polímeros, de ataques atmosféricos, con el fin de contrarrestar las agresiones que propicia el ambiente sobre el material, por ello se desarrollaron los aditivos que complicaron el trabajo de degradación, ya que permiten prolongar la vida de uso del polímero.

Sin embargo la utilización de los polímeros ha aumentado considerablemente en los últimos años, dada su fácil obtención y los bajos costos que tienen en comparación con materiales de origen natural; así como su diversidad de usos.

Y es por ello que la necesidad de estudiar la degradación de polímeros, toma una nueva dirección, ya que ahora se necesita reducir la cantidad de desechos que se generan por el uso de los materiales poliméricos y su poca compatibilidad con el ambiente.

Así, varios autores direccionarán sus estudios a esta extensa rama, donde se trabaja sobre los polímeros más comunes y de mayor uso (polietileno de tereftalato, polietileno de alta densidad, policloruro de vinilo, polietileno de baja densidad y polipropileno), empleando las nuevas técnicas analíticas y los estudios sobre mecanismos de reacciones.

Con esto se puede decir, que lo que se viene persiguiendo es encontrar un método de degradación con una eficiencia mayor a la que la mayoría de ellos ofrecen, es importante no perder de vista que cada método depende del tipo de material polimérico que se vaya a tratar, así como de conocer el volumen de materia a degradar y el costo que involucra la degradación.

Debido a los avances que se han venido teniendo, se ofrecen nuevas propuestas en el ámbito de la degradación, que permiten innovar nuevos modelos y descubrir nuevos factores que afecten al polímero, sobre todo con la eficiencia requerida y con base a las investigaciones que se han realizado, la selección del método de degradación a emplear será más fácil de determinar.

-
-
- [1] Miguel Uribe Velasco Y Pierre Y. Mehrenberger
"Los Polímeros Síntesis, Caracterización, Degradación y
Reología" Instituto Politécnico Nacional 1996. México.
- [2] Kirk, Enciclopedia de Ingeniera
Química, Vol. 19, 1997.
- [3] G. Geuskens and C. David, Pure and Appl. Chem
Vol. 51 No. 233.
- [4] W. Schnabel; "Polymer Degradation" Principles and
Practical Applications; Hanser Muncer, España 1981.
- [5] Gómez Sainz Amado, Vicente Luis Martín; Estudio del Envejecimiento
de Películas Termoplásticas con aditivos Vítreos; Rev. de Plásticos
Modernos; No. 422, Agosto 1991.
- [6] Barman, Bhajendra N. Lubr Eng, Vol. 50
No. 5, 1994.
- [7] Glass, J. E., Swift, Graham,
American Chemical Society, 1996.
- [8] S. L. Madorsky "Thermal Degradatio of Organic
Polymers", Polym. Rev 7, Interscience, New York.

-
- [9] Seymour R. B., Avances en la Tecnología de los Polímeros Degradables, Rev. de Plásticos Modernos, No. 427, 1992
- [10] H. H. Kausch, "Polymere Fracture", Vol. 2 Of "Polymers, properties and applications", Springe-Verlang, Berlin-Heindelberg-New York.
- [11] Instruction Book; Scaning. Electron Microscope. Jeol JSM-T20; JEOL/JEOL Technics, Tokyo, Japan 1989.
- [12] J. P. Sohma and M. Sakaguchi "E.S.R. Studies on Polymer Radicals Produced By Mechanical Destion And Their Reactivity", Adv. Polym. Sci. 20.
- [13] A. Casale and R. S. Porter, "Polymer Stress Reactions", Vol. 1 and 2, Academic Press, New York.
- [14] T. Fukutomi, M. Tsukada, T. Kakura and T. Noguchi, Polymer J. 3.
- [15] R. Simha, J. Appl. Phys.
- [16] Naitove M. H. Plast. Technology Vol. 36 No. 12 1990, Plast. Technology Vol. 37 No. 1 1991.
- [17] Fleming, Hans-Curt. Polymer Degradation and stability (Polym Degradation Stab), Vol. 59, No. 1-3, Marzo 1998.

-
- [18] Millan J. Y Martínez G. Papel de los Defectos Conformacionales en la Degradación Térmica y Fotoquímica. Aportaciones recientes Rev. de Plásticos Modernos No. 403, Enero 1990.
- [19] Ikada, E; Tsutsui, K. Memoirs of the Faculty Of Engineering, Kobe University (Japan), Vol. 42, Noviembre 1995.
- [20] L. J. Taylor, J. W. Tobias; Accelerated Photo-Degradation; Journal Of Applied Polymer Science; Vol. 26; 1992.
- [21] Yuan-Zong Lai and K. V. Sarkanen, J. Polym Sci. Symposium 28.
- [22] G Delzenne and G. Smets, Makromol. Chem. 23
- [23] Tillinger, Richard; De Wilde, Bruno; De Baere, Luc. Polym Mater Sci Eng Proc Acs Div Polym Mater Sci Eng., Acs, Book and Journal Division, Washington, DC(USA) 1992, Vol. 67. pp 359-360.
- [24] Albertsson, Ann-Christine; Karlsson; Sigbritt Polym Mater Sci Eng Proc Acs Div Polym Mater Sci Eng., Acs, Book and Journal Division, Washington, DC(USA) 1992, Vol. 67. pp 296-297.
- [25] Wu, Chi; Gan, Zhihua. Polymer, Vol. 39, No. 18, Agosto 1998.
- [26] Kaczmarek, H. Polymer (UK), Vol 37, No. 2, Enero 1996.

-
- [27] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering Of X Rays*, Willey and Sons, Vol. 19, 1997.
- [28] *Enviromental*, "Special Methods In Microbial Degradation", 1995, Ed. Wiley and Son.
- [29] Walter, Torsten; Augusta, Josef; Mueller, Rolf-Joachim; Widdecke, Hartmut; Klein, Joachim. *Enzyme and Microbial Technology (Enzyme Microb Technol)*, Vol. 17, No. 3, 1995.
- [30] Solaro, Roberto; Corti, Andrea; Chiellini, Emo. *Journal Of Enviromental Polymer Degradation, (J Environ Polym Degrad)*, Vol. 6, No. 4, Octubre 1998.
- [31] Imman S. H., Gordon S. H., Niño K. A. "Starch Degradation", *Encyclopedia Of Polymer*, 1996
- [32] Lacosta Berna J. M. *El Envejecimiento Ambiental de los Materiales Poliméricos 1a. Y 2a. Parte*, Rev. de Plásticos Modernos No. 415, Enero 1991, No. 416, Febrero 1991.
- [33] Wright-Patterson AFB, *Engineered Materials Abstracts, Polymers*, No. 15 Octubre 1987.
- [34] Corrado Perrone; *Biodegradabilidad; Siempre de Moda; Tecnología del Plástico*; Ed. 31, 1993

-
- [35] Bardon, JP; Cabala, R; Chambaudet, A;
Jaffiol, F. Nucl. Instrum. Phys. Res. B,
Vol. B32, No. 1-4, Mayo 1988.

WEB SIDE

[I] Marzo 1998

⇒ <http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/03/002.html>

[II] Abril 1999

⇒ <http://www.134.84.209/annrpt/1999/research/value4.html>

⇒ <http://www.webmaster@gaia.bae.umn.edu.html>

⇒ <http://wwwchemistry.mcmaster.ca/gallery/brook/bio.html>

⇒ http://www.bioengineering_abstracts/wais/idstmp/ctx.html

[III] Septiembre 2000

⇒ http://www.fanr.uni.edu/fanr/fapc/degradable_plastic.html

⇒ <http://www.martech-reports.com/MarketTR/biopolymers.html>

⇒ http://www.ibaw-ev.de/eng/seiten/recovery_certificatin.html

⇒ <http://www.denison.edu/chem/journal/scottv1n1.html>

7. ABREVIATURAS EMPLEADAS.

Abreviatura	Significado
ADN	Acido de desoxirribonucleico
ARN	Acido ribonucleico
ATG	Análisis termogravimetrico
AVT	Análisis de volatilización térmica
CPG	Cromatografía de permeación en gel
CSD	Calorimetria de barrido
FIMS	Campo ionizado
IR	Infrarrojo
MSA	Acido meta-sacarido
PM	Peso molecular
PMD	Distribución de peso molecular
PVC	Policloruro de vinil
RMN	Espectroscopia de resonancia magnética
RPE	Resonancia paramagnetica electrónica
RSE	Resonancia de spin electrónico
SME	impacto de electrones
TEFB	Tetrafluoroborato
Tg	Temperatura vitrea
Tm	Temperatura de fusión
UERS	Unidad estructural de repetición
UV	Ultravioleta