

Degradación de polímeros por radiación

Juan Pablo Chávez Granados.

ABSTRACT

Los polímeros son de los materiales más utilizados en la vida cotidiana pero con ellos viene una problemática la cual viene derivada de su degradación debida a la radiación ultravioleta, la cual afecta sus propiedades mecánicas y químicas, debido a esto se ha buscado la forma de obtener una forma viable de estudiar la degradación polimérica mediante la simulación computacional.

KEYWORDS

Polímeros, Degradación, Simulación, Radiación UV

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son conocidos como macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de toda una cadena.¹ Este nombre viene dado desde la época de la Grecia antigua donde la palabra *poli* significa muchos y la palabra *meros* significa partes.² De esta definición se puede deducir que son moléculas de gran tamaño las cuales deben sus propiedades al ordenamiento de todas sus partes. Dos características de gran importancia en los polímeros son la estructura química y el patrón de distribución de la masa molar, donde la estructura química relaciona; 1.- la naturaleza de las unidades repetitivas, 2.- La naturaleza de los grupos terminales, 3.- la composición de las posibles ramas y entrecruzamientos y 4.- la naturaleza de los defectos en la secuencia estructural.

Estas propiedades se ven afectadas por factores como el tiempo, la temperatura y/o la radiación electromagnética.³ De estos factores uno de los más importantes es la radiación electromagnética y en específico la radiación ultravioleta, la cual tiene una longitud de onda que se encuentra de 10 a 400 nm, esta radiación se recibe debido a la exposición prolongada a los rayos solares, esto se puede apreciar en la figura 1.

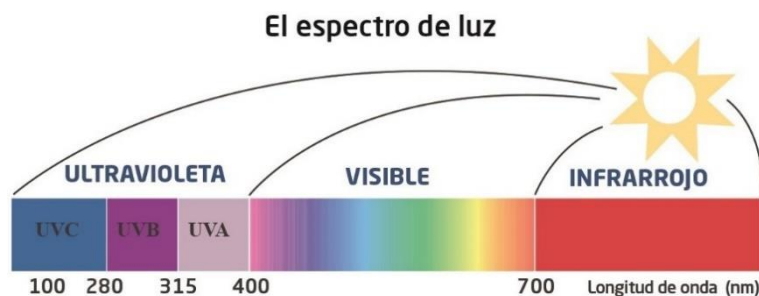


Fig. 1. Espectro electromagnético.⁴

La radiación absorbida por los polímeros tiene una energía suficientemente alta para degradarlos haciendo que éstos pierdan sus propiedades mecánicas, como la resistencia, ductilidad, elongación y tiendan a fragilizarse.⁵

Por eso es importante determinar u obtener modelos que repliquen el comportamiento de los polímeros al ser expuestos a la radiación ultravioleta.

SIMULACIÓN Y RESULTADOS

Para realizar la simulación de la degradación de los polímeros se realizaron varios modelos, uno para en el cual se encuentra la estructura del polímero, uno donde se puede observar la forma en que se encuentran direccionados los enlaces del polímero y el tipo de enlace existente en él, y un modelo más para relacionar la energía necesaria para romper un tipo de enlace específico.

El modelo que relaciona la energía para romper los enlaces con el tipo de enlace se presenta en el cuadro 1, donde cada tipo de enlace tiene una energía característica.

Cuadro 1. Energías para cada tipo de enlace.⁶

<i>Tipo de enlace</i>	<i>Energía de enlace (KJ/mol)</i>
<i>CO</i>	361
<i>CH</i>	416
<i>CC</i>	349
<i>CCl</i>	340
<i>CF</i>	485
<i>CN</i>	307
<i>OH</i>	464
<i>C₂O</i>	732
<i>C₂C</i>	612
<i>C₃C</i>	835

Estas energías son importantes dentro del modelo ya que a partir de éstas se busca una probabilidad con la que se puede degradar el polímero, esta probabilidad incrementa con la disminución de la energía de enlace, mientras más pequeña sea la energía de enlace la probabilidad de degradación del polímero será mayor, mientras que la probabilidad degradación será menor si la energía de enlace es grande.

El segundo modelo o modelos se utiliza para describir la estructura del polímero en cuestión, para la simulación se utilizaron los polímeros más utilizados comúnmente llamados o conocidos como *commodities*, estos son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el polovinil acetato (PVA), el polimetil metacrilato (PMMA), entre otros. Las moléculas de estos polímeros se pueden apreciar en la figura 2.

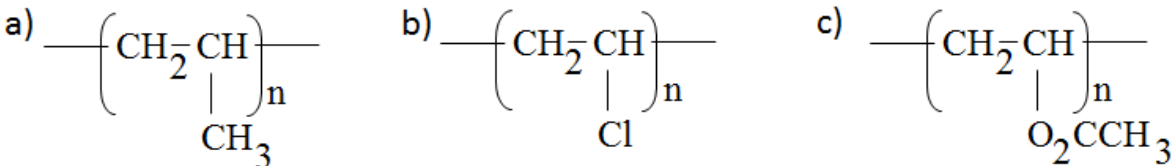


Fig. 2. Moléculas poliméricas de a) PP, b) PVC, e c) PVA.

Basados en los puntos anteriores se planteó el código necesario para poder realizar la simulación de la degradación de los polímeros por radiación, el código se muestra a continuación.

En este fragmento de código se define la ubicación de donde se tomarán los modelos para realizar la simulación, así mismo se crean factores para desarrollar la cadena principal del polímero, y un factor para agregar distintas adiciones a la cadena principal, también se genera una variable n que sirve para establecer la longitud de la cadena principal.

1. `setwd("C:/Users/Pablo/Desktop/sim/Proyecto final")` # definir donde guardar trabajo
2. `n<-53` # definir longitud de cadena
3. `a <- factor(1:2, labels=c("CH2", "CH"))` # factor para enlaces cc de cadena principal
4. `cadena <- matrix(data=a, nr=n, nc=1)` # matriz de datos de carbonos
5. `### adiciones`
6. `b<- factor(1:2, labels=c("NA", "O2CCH3"))` # factor para adiciones de grupos funcionales
7. `adiciones <- matrix(data=b, nr=n, nc=1)` # matriz de datos para adiciones
8. `c<- data.frame(cbind(cadena, adiciones))`
9. `### Guardado del polimero`
10. `write.table(c, file = "P1.modelo", append = FALSE, quote = TRUE, sep = ",", eol = "\n", na = "NA", dec = ".", row.names = FALSE, col.names = FALSE, qmethod = c("escape", "double"))` # escritura y guardado de tabla de adiciones

Se generó un modelo para establecer como se enlaza la cadena principal y esta a su vez se enlaza con las adiciones, además de agregar dos factores para la adición del tipo de enlace de la cadena principal y el tipo de enlace de las adiciones.

```

1. f<-factor(1, labels=c("CC")) # CADENA PRINCIPAL ENLACES CC
2. g <- matrix(data=f, nr=n, nc=1) # matriz de datos de enalce CC
3.
4. ### tipo de enlace de las adiciones
5. h<-factor(1:2, labels=c("NA", "C1")) #adiciones
6. i <- matrix(data=h, nr=n, nc=1)
7.
8. tipo <- data.frame(cbind(d, g, i))# matriz de enlaces con su respectivo
   tipo de enlace
9.
10.    ### Guardado para los enlaces del modelo
11.    write.table(tipo, file = "enlaces3.modelo", append = FALSE, quote
   = TRUE, sep = ",",
12.    eol = "\n", na = "NA", dec = ".", row.names = FALSE,

```

```
13. col.names = FALSE, qmethod = c("escape", "double")) #
    escritura y guardado de tabla de adiciones
```

En esta parte del código se genera la simulación, pero se inicia con la asignación de variables y creación de columnas, así como la lectura de los modelos generados con el código anterior.

```
1. setwd("C:/Users/Pablo/Desktop/sim/Proyecto final") # definir donde
  guardar trabajo
2. grupos <- read.csv("ejemplo.modelo", sep="", header = FALSE,
  stringsAsFactors = T)
3. cantidad <- dim(grupos)[1]
4. enlaces <- read.csv("ejemplo1.modelo", sep="", header = FALSE,
  stringsAsFactors = F)
5. enlaces$estado = rep(TRUE, cantidad)
6. enlaces$estado1 = rep(TRUE, cantidad)
7. enlaces$V2[cantidad] = NA
8. enlaces$estado[cantidad] = NA
```

Se crea un vector para tomar la información del modelo de las energías de enlace, de este modo se pueden hacer los cálculos para la probabilidad de degradación del polímero.

```
1. #####Cálculo de probabilidad de rotura
2. energias <- read.csv("energias.modelo", header = FALSE,
  stringsAsFactors = T)
```

El último código hace un ciclo donde selecciona cada enlace del modelo de enlaces, genera un vector tipo, el cual genera una columna donde nos dice el tipo de enlace y ayuda en la siguiente etapa del código donde se consulta la energía correspondiente al tipo de enlace, después se genera una columna donde se establece la probabilidad de degradación de acuerdo a la relación de la energía de enlace. Posteriormente genera otro ciclo para cada paso de la simulación, y se genera otro ciclo para cada posición de cada enlace, se aplica una condición donde se determina si hay degradación, si las degradaciones son mayores a cero, si existe degradación en el polímero, luego se hace un algoritmo de donde se mide la longitud de los pedazos que siguen intactos o que se cortaron, de esta manera también se visualiza cuantos grupos hay en el pedazo, en el último pedazo del código existe una condición donde si la degradación es mayor a cero e igual a la suma total de los enlaces rotos, nos dice que todo está roto, y se imprime el paso en el que se terminó de degradar el polímero y una tabla de frecuencias de los tamaños de los pedazos degradados del polímero. Además de agregar una función para no tomar en cuenta las celdas marcadas con caracteres NA.

```
1. for (i in 1:cantidad){ # para cada enlace
2.   if(is.na(enlaces$V4[i])) {
3.     enlaces$estado1[i] = NA
4.   }
5. }
6. enlaces$prob <- rep(0, cantidad)
7. enlaces$prob1 <- rep(0, cantidad)
8. aux = sum(!is.na(enlaces$V4))
9. total = cantidad + aux
10. #####
11. for (i in 1:cantidad){ # para cada enlace
```

```

12.     if(!is.na(enlaces$V2[i])) {
13.         tipo <- enlaces$V3[i] # consultar que tipo es
14.         e<-energias[energias$V1 == tipo,]$V2 # consultar la energia
           correspondiente al tipo
15.         enlaces$prob[i]<- 100/e # calcular una probabilidad a partir
           de la energia
16.     }
17.     if(!is.na(enlaces$V4[i])) {
18.         tipo <- enlaces$V4[i] # consultar que tipo es
19.         e<-energias[energias$V1 == tipo,]$V2 # consultar la energia
           correspondiente al tipo
20.         enlaces$prob1[i]<- 100/e # calcular una probabilidad a partir
           de la energia
21.     }
22. }
23.
24. for (paso in 1:500) { # para cada paso de la simulacion
25.     roturas = 0 # nuevas roturas
26.     for (pos in 1:cantidad) { # para cada enlace
27.         if(!is.na(enlaces$V2[pos])) {
28.             if (enlaces$estado[pos]) { # que no este roto aun
29.                 if (runif(1) < enlaces$prob[pos]) { # se determina si hay
           rotura
30.                     enlaces[pos,]$estado = FALSE # si se rompe, se anota
           ese enlace como roto
31.                     #cat("principal", pos, "\n")
32.                     roturas = roturas + 1
33.                 }
34.             }
35.         }
36.         if(!is.na(enlaces$V4[pos])) {
37.             if (enlaces$estado[pos]) {
38.                 if (runif(1) < enlaces$prob1[pos]){
39.                     enlaces[pos,]$estado1 = FALSE
40.                     #cat("adicion", pos, "\n")
41.                     roturas = roturas + 1
42.                 }
43.             }
44.         }
45.     }
46.     if (roturas > 0) { # si hubo roturas
47.         pedazos = seq(1, (2*cantidad)) # cada grupo al inicio se
           supone que este solo
48.         for (pos in 1:cantidad) { # se considera para cada enlace
49.             if(!is.na(enlaces$V2[pos])) {
50.                 if (enlaces$estado[pos]) { # si sigue intacto
51.                     g1 = pedazos[enlaces$V1[pos]] # sacamos cual pedazo
           conecta
52.                     g2 = pedazos[enlaces$V2[pos]] # con cual otro pedazo
53.                     menor = min(g1, g2) # para nombrar esa combo con el
           menor de los dos
54.                     mayor = max(g1, g2) # reemplazando los nombres que
           tienen el mayor
55.                     pedazos[pedazos == pedazos[mayor]] = pedazos[menor] #
           con el menor
56.                 }
57.             }

```

```

58.         if(!is.na(enlaces$V4[pos])) {
59.             if (enlaces$estado1[pos]) {
60.                 g1 = pedazos[enlaces$V1[pos]] # sacamos cual pedazo
conecta
61.                 g2 = pedazos[cantidad + enlaces$V1[pos]] # con cual
otro pedazo
62.                 menor = min(g1, g2) # para nombrar esa combo con el
menor de los dos
63.                 mayor = max(g1, g2) # reemplazando los nombres que
tienen el mayor
64.                 pedazos[pedazos == pedazos[mayor]] = pedazos[menor] #
con el menor
65.             }
66.         }
67.     }
68. }
69. # cat("ped", pedazos, "\n")
70. tam = numeric() # sacamos los tamanios de los pedazos
71. for (g in 1:(2*cantidad)) { # viendo para cada grupo
72.     if (g <= cantidad || !is.na(enlaces$V4[g - cantidad])) {
73.         # print(g)
74.         t = sum(pedazos == g) # cuantos grupos estan en el pedazo
nombrado por el
75.         if (t > 0) { # si hay alguien, quiere decir que corresponde
a un pezado
76.             tam = c(tam, t) # se contabiliza el tamaño de ese pedazo
en el vector
77.         }
78.     }
79. }
80. if (sum(tam) != total) {
81.     print("ERROR")
82.     print(sum(tam))
83. }
84. intactos = sum(enlaces$estado,
na.rm = TRUE) + sum(enlaces$estado1, na.rm = TRUE)
85. if (roturas > 0 && intactos == 0) { # todo ya esta roto
86.     cat("pas", paso, "\n") # se imprime en cual paso concluyo el
proceso
87.     break # y ya no se realizan mas pasos ya que todos los
enlaces ya estan rotos
88. }# else {
89.     # print(table(tam)) # se imprime la tabla de frecuencias de
los tamanios de los pedazos
90.     #}
91. }
92. # print("final")
93. print(table(tam)) # se imprime la tabla de frecuencias de los
tamanios de los pedazos

```

Por último se genera los gráficos con el siguiente fragmento de código.

```

1. plot((order(tam)), main= "Polivinil Acetato", xlab="Tiempo de
degradaci\u00f3n (a\u00f1os)", ylab="Degradaci\u00f3n",
2.     xlim=c(0, 30), ylim=c(0, 30), pch=16, col="blue",
3.     bty="l", tcl=-.25, las=1, cex=1.5)

```

Esto además sirvió para generar los gráficos que se muestran a continuación en la figura 3, la cual es una gráfica de tiempo de degradación contra la degradación del polipropileno, del polivinil cloruro y del polivinil acetato, donde se puede observar como el tiempo de degradación es diferente para cada polímero, además de esto se nota que todos los polímeros presentan un máximo de degradación y posteriormente las zonas de la cadena que no han terminado de degradarse comienzan a romperse con el paso del tiempo, esto puede ser debido a las diferentes probabilidades de degradación que manejan los distintos tipos de enlace y a la presencia de zonas del polímero que no se degradan tan fácilmente con ciertas longitudes de onda.

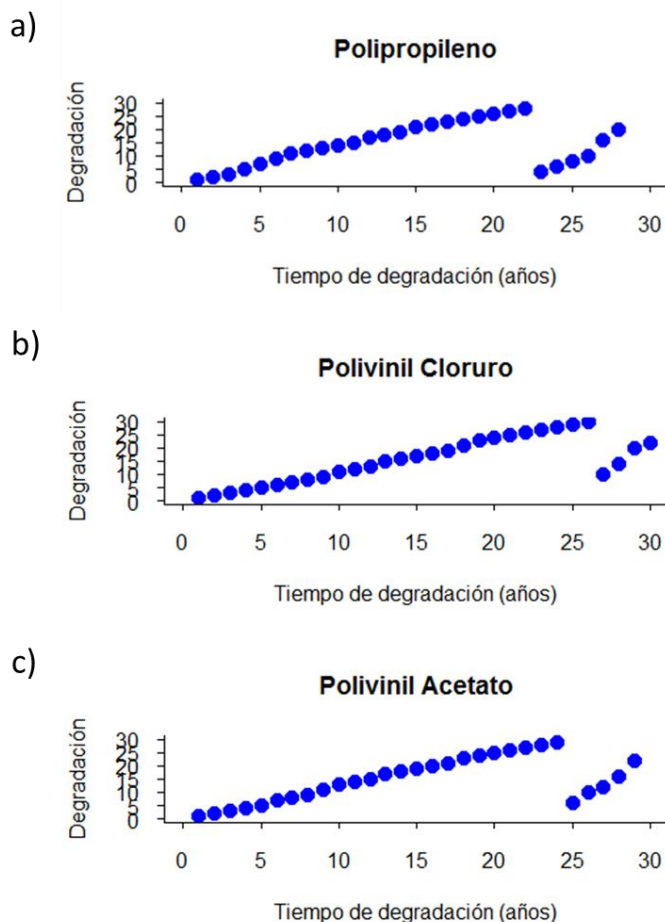


Fig. 3. Gráficas de tiempo de degradación contra degradación del a) PP, b) PVC e c) PVA.

CONCLUSIONES

De este trabajo se puede concluir que el utilizar una simulación para la degradación de los polímeros puede ser de gran utilidad para conocer la vida y durabilidad de los polímeros al ser expuestos a la radiación ultravioleta, además de ofrecer una aproximación viable a lo que puede ser la degradación ya que este es un proceso un tanto azaroso debido a la naturaleza amorfa de los polímeros. También se puede concluir que la degradación puede llevarse a cabo en varias etapas debido al rompimiento de la cadena en varias secciones que pueden romperse al mismo tiempo o en diferentes tiempos.

TRABAJO A FUTURO

Desarrollar modelos más complejos de polímeros que tengan multienlaces, agregar temperatura de degradación al modelo, además de la viscosidad.

REFERENCIAS

- 1) *Polímeros, definición y clasificación*. Recuperado de <https://www.losadhesivos.com/definicion-de-polimero.html>
- 2) Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher, (1995), *Introducción a la química de los polímeros*, Ed. Reverté.
- 3) James E. Mark, *Physical properties of polymers Handbook*, (2nd ed.), Ed. Springer.
- 4) *Efectos de la radiación UV en los ojos y diferentes tipos de daño que puede causar*. Imagen recuperada de <https://www.jnjvisioncare.es/education/uv-and-contact-lenses/uv-damange>
- 5) *Conozca los estabilizadores de UV*. Recuperado de www.quiminet.com/articulos/conozca-los-estabalizadores-uv-2717058.htm
- 6) Margarita San Andrés, Ruth Chércoles, José Manuel de la Roja, Marisa Gómez, (2010), *Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados*. Recuperado de <http://ccfib.mcu.es/patrimonio/docs/MC/POLYEVART/FactrespXIReinaSof.pdf>