Degradación de polímeros por radiación

Juan Pablo Chávez Granados.

ABSTRACT

KEYWORDS

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

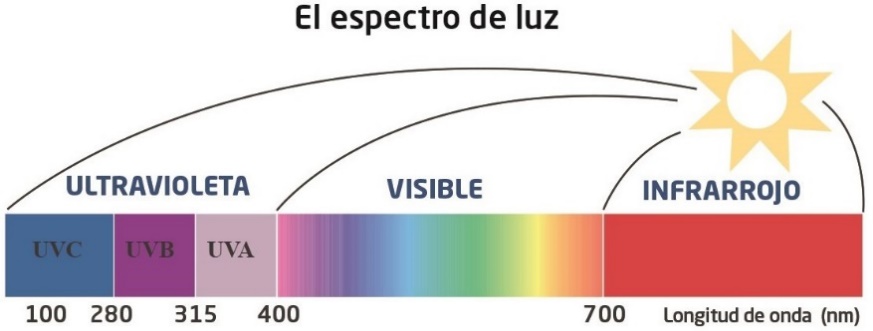


Fig. 1. Espectro electromagnético.

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.4

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.

|  |  |
| --- | --- |
| Tipo de enlace | Energía de enlace |
| CO | 361 |
| CH | 416 |
| CC | 349 |
| CCl | 340 |
| CF | 485 |
| CN | 307 |
| OH | 464 |
| C2O | 732 |
| C2C | 612 |
| C3C | 835 |

Cuadro 1. Energías para cada tipo de enlace.5

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.

C:\Users\Pablo\Desktop\moleculas.tif

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

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.

1. [**setwd**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/setwd.html)("C:/Users/Pablo/Desktop/sim/Proyecto final")
2. grupos <- [**read.csv**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/utils/html/read.csv.html)("P1.modelo",  header =  FALSE, stringsAsFactors = [**T**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/T.html))
3. cantidad <- [**dim**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/dim.html)(grupos)[1]
4. enlaces <- [**read.csv**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/utils/html/read.csv.html)("enlaces1.modelo",  header =  FALSE, stringsAsFactors = [**F**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/F.html))
5. numero <- [**dim**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/dim.html)(enlaces)[1]
6. enlaces$estado = [**rep**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/rep.html)(TRUE, numero)
7. enlaces$prob <- [**rep**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/rep.html)(0, numero)

En este fragmento de código se define la ubicación de donde se tomarán los modelos para realizar la simulación, así mismo se crean vectores a partir de la lectura de los modelos de los polímeros y de los enlaces.

1. #####Cálculo de probabilidad de rotura
2. energias <- [**read.csv**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/utils/html/read.csv.html)("energias.modelo",  header =  FALSE, stringsAsFactors = [**T**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/T.html))
3. #####

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. [**for**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/for.html) (i **in** 1:[**length**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/length.html)(enlaces$V1)){ # para cada enlace
2. tipo <- enlaces$V3[i] # consultar que tipo es
3. e<-energias[energias$V1 == tipo,]$V2 # consultar la energia correspondiente al tipo
4. enlaces$prob[i]<- 100/e # calcular una probabilidad a partir de la energia
5. }
6. [**for**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/for.html) (paso **in** 1:100) { # para cada paso de la simulacion
7. roturas = 0 # nuevas roturas
8. **[for](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/for.html)** (pos **in** 1:numero) { # para cada enlace
9. **[if](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/if.html)** (enlaces$estado[pos]) { # que no este roto aun
10. [**if**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/if.html) (**[runif](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/stats/html/runif.html)**(1) < enlaces$prob[pos]) { # se determina si hay rotura
11. enlaces[pos,]$estado = FALSE # si se rompe, se anota ese enlace como roto
12. [**cat**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/cat.html)("rot", pos, "\n")
13. roturas = roturas + 1
14. }
15. }
16. }
17. [**if**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/if.html) (roturas > 0) { # si hubo roturas
18. pedazos = **[seq](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/seq.html)**(1, cantidad) # cada grupo al inicio se supone que este solo
19. **[for](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/for.html)** (pos **in** 1:numero) { # se considera para cada enlace
20. **[if](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/if.html)** (enlaces$estado[pos]) { # si sigue intacto
21. g1 = pedazos[enlaces$V1[pos]] # sacamos cual pedazo conecta
22. g2 = pedazos[enlaces$V2[pos]] # con cual otro pedazo
23. menor = [**min**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/min.html)(g1, g2) # para nombrar esa combo con el menor de los dos
24. mayor = **[max](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/max.html)**(g1, g2) # reemplazando los nombres que tienen el mayor
25. pedazos[pedazos == pedazos[mayor]] = pedazos[menor] # con el menor
26. }
27. }
28. [**cat**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/cat.html)("ped", pedazos, "\n")
29. tam = **[numeric](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/numeric.html)**() # sacamos los tamanios de los pezados
30. **[for](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/for.html)** (g **in** 1:cantidad) { # viendo para cada grupo
31. [**t**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/t.html) = [**sum**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/sum.html)(pedazos == g) # cuantos grupos estan en el pedazo nombrado por el
32. **[if](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/if.html)** ([**t**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/t.html) > 0) { # si hay alguien, quiere decir que corresponde a un pezado
33. tam = [**c**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/c.html)(tam, [**t**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/t.html)) # se contabiliza el tamanio de ese pedazo en el vector
34. }
35. }
36. **[print](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/print.html)**(**[table](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/table.html)**(tam)) # se imprime la tabla de frecuencias de los tamanios de los pedazos
37. }
38. [**if**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/if.html) (roturas > 0 && [**sum**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/sum.html)(enlaces$estado) == 0) { # todo ya esta roto
39. **[cat](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/cat.html)**("pas", paso, "\n") # se imprime en cual paso concluyo el proceso
40. [**break**](http://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/base/html/break.html) # y ya no se realizan mas pasos ya que todos los enlaces ya estan rotos
41. }
42. }

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.

CONCLUSIONES

REFERENCIAS

1 https://www.losadhesivos.com/definicion-de-polimero.html

2 Raimond B. Seymur, 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 www.quiminet.com/articulos/conozca-los-estabalizadores-uv-2717058.htm

5 http://ccfib.mcu.es/patrimonio/docs/MC/POLYEVART/FactrespXIReinaSof.pdf

6