

INVESTIGACION DE LOS RADICALES LIBRES INDUCIDOS
POR RADIACION EN EL POLIETILENO

M.H. de Pahissa, L.C. Tramontini y L.C. de Ferraro
(C.N.E.A.)

La irradiación del polietileno bajo ciertas condiciones, conduce a materiales de características especiales, apto para su utilización en distintas áreas específicas. Particularmente, la formación de un reticulado intramolecular (entrecruzamiento), mejora notablemente algunas de sus propiedades como por ejemplo, la resistencia al calor, a la tensión, condiciones de memoria, aislación eléctrica etc.

Para lograr las condiciones ideales para su obtención, es necesario profundizar el conocimiento de los mecanismos básicos de las reacciones que en él ocurren.

Los efectos de la radiación en compuestos orgánicos pueden ser muy complejos, dependiendo de la naturaleza química del producto irradiado y de las condiciones de irradiación.

En la etapa intermedia de irradiación, entre la interacción primaria de la radiación con la materia y los productos finales, se producen radicales libres. La naturaleza y las reacciones de los radicales libres pueden estudiarse de manera bastante satisfactoria, aunque es difícil dilucidar como se forman. Se han empleado varios métodos físicos y químicos para detectarlos, pero sin duda, el que ofrece más ventajas actualmente es el espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica. Por un lado, la sensibilidad de detección en la fase condensada es mucho mayor que la de otros métodos, ya que puede detectarse 10^{12} electrones no apareados por gramo de sustancia. Por otro lado, puede obtenerse información de la naturaleza de los radicales y de los orbitales moleculares ocupados por los electrones no apareados, parámetros que se deducen de la estructura hiperfina del espectro. Estas características, no solamente permiten la identificación de los diferentes radicales presentes en el sistema en estudio, sino que hacen viable la determinación de la velocidad de la reacción y es posible, por lo tanto, estudiar concentraciones dinámicas.

Las mediciones por EPR se basan en la interacción del spin del electrón no apareado no sólo con el campo magnético externo, sino también con campos magnéticos internos, particularmente aquellos debidos al campo magnético de los núcleos de la misma molécula.

La señal de resonancia representa un cambio en la absorción total de energía suministrada por un generador de microondas. La intensidad de la señal está dada por el área total bajo la curva de resonancia y a partir de ésta área se determina la concentración de centros paramagnéticos en la muestra.

El método de determinación de radicales libres se basa en comparar la muestra en estudio con una conocida, conteniendo una cantidad determinada de sustancia paramagnética. En este trabajo se usó como señal de referencia la producida por una muestra de carbón que contenía $5,97 \times 10^{19}$ spines/gramo.

El equipo empleado fue un espectrómetro E-4 EPR que opera en un rango de frecuencias de 8.8 a 9.6 GHz, con un campo mag-

nético de 250 a 6000 G y con una intensidad de campo de modulación de 5 mG a 40 G pico a pico.

Las muestras se prepararon en tubos de cuarzo de diseño adecuado y de uso común en equipos de RPE. Dado que el cuarzo irradiado introduce una señal que se superpone con la señal en estudio, es necesario eliminarla. Para ello se flamean los tubos, una vez evacuados e irradiados, invirtiéndolos y cuidando de no quemar la muestra. Las muestras en estudio fueron tratadas en un molinillo especial para conseguir un grano adecuado que no se adhiera a las paredes del tubo, que al ser flameado produciría una señal de carbón ya imposible de eliminar.

Las irradiaciones se realizaron al vacío pues la presencia de O_2 reduce drásticamente la concentración de los radicales libres formados, por degradación oxidativa.

Las mediciones a baja temperatura se realizaron con el accesorio de temperatura variable E-257 que posee el equipo.

PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias se llevaron a cabo, empleando dos tipos de polietileno, uno de alta densidad y otro de baja densidad, llamado duretileno "2020" natural.

- Experiencia 1. Irradiación de 5 muestras de polietileno de baja densidad a temperatura ambiente, a 0,5; 5; 20; 44 y 70 Mrads, respectivamente, estudiando posteriormente su evolución temporal.
- Experiencia 2. Irradiación de 5 muestras del mismo polietileno, a la temperatura de N_2 líquido, a 1,3; 5 ; 20 y 44 Mrad, registrando sus variaciones con la temperatura a $-180^\circ C$, $-100^\circ C$ $-50^\circ C$, $0^\circ C$ y $20^\circ C$.
- Experiencia 3. Se determinó el decaimiento a través del tiempo de la intensidad de la señal de la experiencia N°2.
- Experiencia 4. Efecto de la acción del aire sobre muestras de polietileno de baja densidad, inmediatamente después de extraído el material de la cámara de irradiación. Para ello se procedió a abrir el tubo y realizar sucesivas determinaciones de la señal, a través del tiempo, a temperatura ambiente.
- Experiencia 5. Estudio análogo a la experiencia N°1, con polietileno de alta densidad, irradiado a 5, 20 y 44 Mrads.
- Experiencia 6. Estudio cualitativo del grado de cristalinidad del polietileno, a través de un tratamiento térmico, previo a la irradiación. Para ello se trató una muestra de polietileno de alta densidad 43 horas a $175^\circ C$ y se enfrió rápidamente a $-70^\circ C$ y $-180^\circ C$; otra del mismo polietileno, 5 horas a $175^\circ C$, 22 horas a $110^\circ C$ y un enfriamiento posterior, lento, a temperatura ambiente; finalmente una muestra de baja densidad se trató durante 5 horas a $175^\circ C$, 22 horas a $110^\circ C$ enfriandose lentamente a temperatura ambiente.

Resultados

La forma del espectro del polietileno irradiado cambia con la dosis de irradiación, velocidad de dosis, tratamiento por calor, etc. Los radicales libres formados son por lo menos dos, bajo las condiciones experimentales estudiadas: y el radical alilo $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ y el alilo $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Estudios realizados a muy alta dosis² (1000 Mrads) han comprobado la existencia de radicales de doble ligadura conjugada que dan un espectro de una línea.

A grandes dosis de irradiación y a baja velocidad de dosis, la concentración de radicales de larga vida es mayor que la de los de corta vida. Además, a medida que aumenta la dosis, los picos se hacen más pronunciados, aunque disminuye su definición con respecto a la estructura hiperfina.

En la tabla 1 se observan el número de picos encontrados, su variación con la dosis y la distancia pico a pico (separación de estructura hiperfina) de cada uno.

Obviamente hay una superposición de radicales, que se evidencia aún más a través de las Figuras 1 y 2, por la distinta forma en que decae la concentración de spines. Se puede afirmar, en principio, que hay dos tipos de radicales superpuestos, sin duda uno de ellos es el radical alilo. Es evidente, además que la definición de los picos va disminuyendo con la dosis, siendo mayor en el polietileno de alta densidad

Tabla 1

PEBD (T=25°C)		
DOSIS (Mrad)	Nº de picos	Separación EHP (Gauss p. ap.)
5	7	13
20	5	12
44	3	11
70	3	10.5
PEBD (T=-130°C)		
DOSIS (Mrad)	Nº de picos	Separación EHP (Gauss p. ap.)
5	5	26
20	5	14
44	3	12
70	1	11
PEAD (T=25°C)		
DOSIS (Mrad)	Nº de picos	Separación EHP (Gauss p. ap.)
5	9	27
20	7	20
44	7	17.4

Las Figuras 1 y 2 muestran el decaimiento de la concentración de radicales libres (al vacío) a la temperatura ambiente y a -180°C . Se ha graficado log. de la concentración en función del tiempo, ya que los puntos medidos responden a una ecuación de tipo exponencial, tratándose de una reacción de 1^{er} orden.

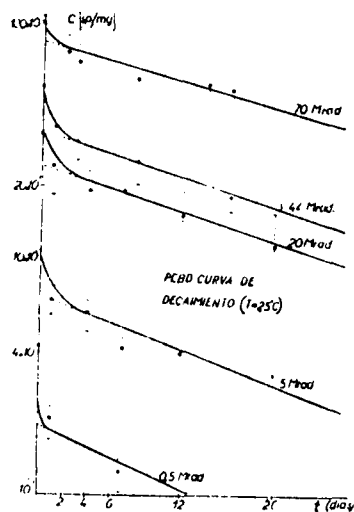


Figura 1

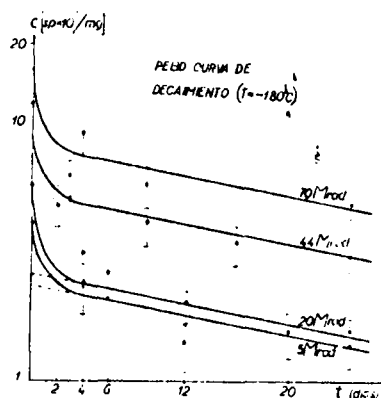


Figura 2

Los valores asumidos por la constante de velocidad de reacción para 25°C y -180°C son:

$$K (25^{\circ}\text{C}) = 4.63 \times 10^{-7} \text{seg}^{-1}$$

$$K (-180^{\circ}\text{C}) = 2.53 \times 10^{-7} \text{seg}^{-1}$$

El valor prácticamente constante de K con la dosis, explica la dificultad de la migración de los radicales a lo largo de la cadena, debida, principalmente, al entrecruzamiento producido por la radiación. Aún así, la migración se acrecienta a medida que aumenta la temperatura, como lo señalan los valores de K , que indican una variación entre 25°C y -180°C .

Los tiempos de semidesaparición calculados fueron los siguientes:

$$t_{1/2}(25^{\circ}\text{C}) = 17 \text{ días}$$

$$t_{1/2}(-180^{\circ}\text{C}) = 31 \text{ días}$$

Los tiempos de semidesaparición no dependen la concentración inicial para reacciones de primer orden.

Las Figuras 3 y 4 indican la variación de la intensidad de la señal con la dosis a distintos tiempos post-irradiación y a distintas temperaturas. De dichas curvas puede obtener-

se el rendimiento de los radicales libres "G". G se define como el número de radicales que reaccionan por 100 eV energía introducida.

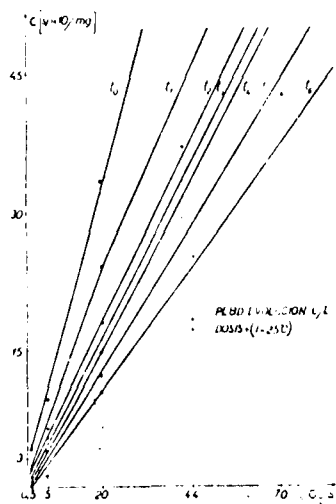


Figura 3

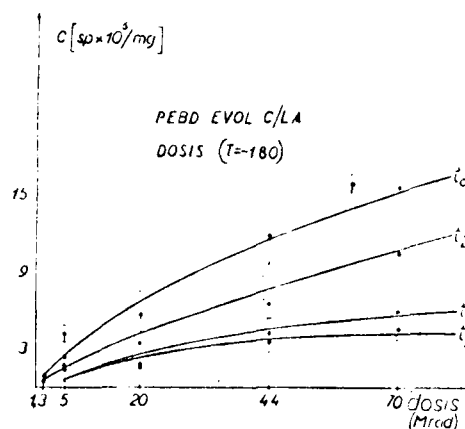


Figura 4

$$G_{RL} (25^{\circ}\text{C}) = 2.7 \text{ spines/100 eV}$$

$$G_{RL} (-180^{\circ}\text{C}) = 0.7 \text{ spines/eV}$$

Es interesante acotar que la experiencia 3 se realizó no sólo para estudiar la cinética de la reacción, sino también en un intento de separación de los radicales en estudio, ya que si se mide la señal para el instante inicial t_0 se obtendrá la concentración de los radicales alquilo más los radicales alilo.

Relacionando estos valores, se obtiene la concentración de los radicales alquilo. La Figura 5 muestra la evolución de la concentración de radicales libres del polietileno de baja densidad con respecto a la dosis, a distintas temperatura. Se observa una disminución en el rendimiento de radicales libres a medida que la temperatura disminuye.

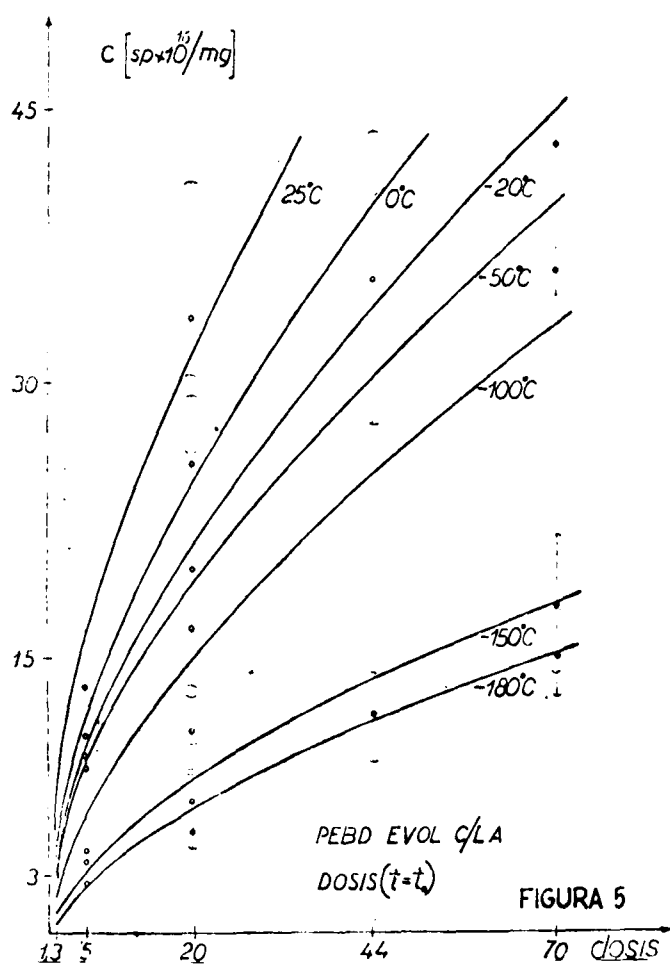


FIGURA 5

Las Figuras 6 y 7 permiten observar el efecto del O_2 del aire sobre los radicales, con la consiguiente formación de radicales de tipo peróxido. Se observa que la señal se convierte en una línea asimétrica, característica de dichos radicales, decreciendo rápidamente hasta desaparecer en pocos minutos.

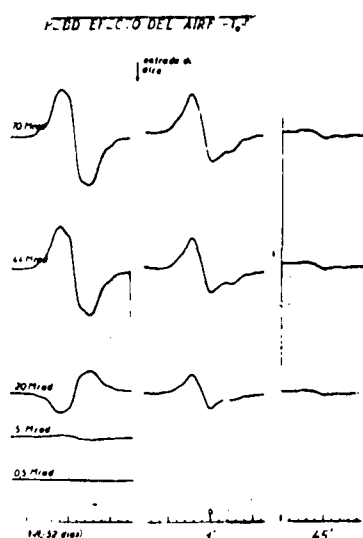


Figura 6

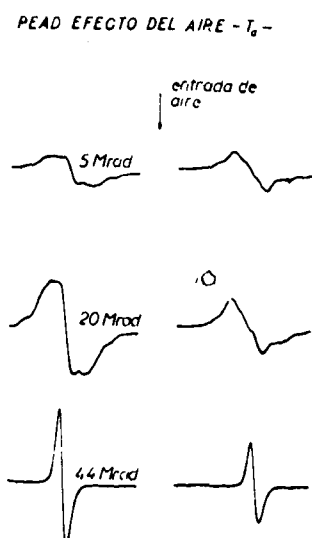


Figura 7

La Figura 8 es el resultado del tratamiento pretérmico mencionado. Como se observa se logra un espectro puro de 6 líneas, coincidente con el radical alquilo.

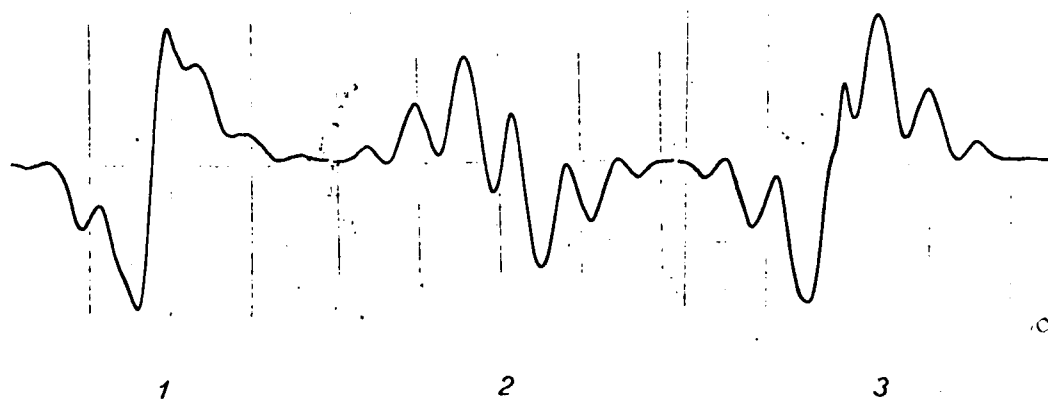


Figura 8

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos puede concluirse que:

- a.- Durante la irradiación del polietileno se producen radicales libres, existiendo por lo menos dos especies, una de vida corta y otra de vida larga.
- b.- Durante la irradiación, los radicales libres reaccionan entre sí, produciendo entrecruzamiento, con lo cual, el polímero

se convierte en una red tridimensional responsable de sus nuevas propiedades.

- c.- Los radicales alquilo serían aparentemente los causantes del entrecruzamiento, dado que los radicales alilo persisten durante más tiempo, no reaccionando entre sí.
- d.- Para favorecer la producción de radicales alquilo es conveniente irradiar a alta velocidad de dosis o en vacío para evitar la degradación oxidativa así como someter al polímero a un tratamiento pretérmico previo a la irradiación. También puede contemplarse la posibilidad de agregados que desplacen la reacción hacia la formación del radical alquilo, como puede ser el empleo de monómeros bifuncionales o el añadido de negro de humo.