

104
2g



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DE COPOLIMEROS DE INJERTO DE
DMAPAA Y DMAPMAA EN POLIETILENO MEDIANTE
EL USO DE RADIACIONES IONIZANTES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARCO AURELIO OSEGUERA PERA



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

TESIS

COMPLETA

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Burillo Amezcua S. Guillermina

Vocal: Prof. Cabrera Mosqueda Luis

Secretario Prof. Martínez Castillo Trinidad

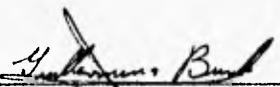
1er suplente Prof. Soberón Mobarak Martín Jesús.

2o suplente Prof. Castaño Meneses Víctor Manuel

Síto donde se desarrolló el tema:

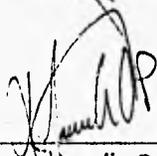
Instituto de Ciencias Nucleares U.N.A.M.

Asesor



Dra S. Guillermina Burrillo Amezcua

Sustentante



Marco Aurelio Oseguera Peña

ESTADO DE GUERRERO
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE CULTURA Y TURISMO

A mis Padres, Esteban y Cristina

Por la vida y por mi preparación y por todo el amor que me han dado.

A mis Hermanos, Joaquín, Felipe, Gerardo y Manuel

Por su incondicional ayuda y apoyo durante toda mi vida.

A Adriana

Por todo el amor que me has dado, por el amor y la confianza que hemos llegado a cultivar en nuestras vidas.
Te Amo.

A mis amigos:

J. Rommel, Jaime y Aarón
Por la amistad y por los grandes momentos

(4)

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Guillermina Burillo
Por la atinada dirección de este trabajo

A Epifanio Cruz, a la Dra. Margarita García, A la Maestra Leticia Baños y a la
Maestra Carmen Vázquez. Por su ayuda en la *realización de este trabajo*

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Guillermina Burillo
Por la atinada dirección de este trabajo

A Epifanio Cruz, a la Dra. Margarita García, A la Maestra Leticia Baños y a la
Maestra Carmen Vázquez. Por su ayuda en la realización de este trabajo

INDICE

Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Objetivos	5
Capítulo III. Generalidades	6
3.1 Polimerización	6
3.2 Copolimerización	14
3.3 Radiaciones ionizantes	20
3.4 Efecto de la radiación en los polímeros	25
3.5 Copolímeros de injerto	28
a) Radiación directa de un monómero sobre un polímero	28
b) Injerto sobre polímeros irradiados con formación de peróxidos	30
c) Injerto por preirradiación	32
d) Reticulación de dos polímeros diferentes	34
Capítulo IV. Parte experimental	36
4.1 Irradiador Gammabeam	37
4.2 Purificación de reactivos	37
4.3 Preparación de injertos	39
4.4 Purificación de injertos	40
4.5 Caracterización de injertos	40

Capítulo V. Resultados	42
5.1 Rendimientos de injertos	42
5.2 Energía de activación	49
5.3 Pruebas de hinchamiento	53
5.4 Análisis térmico y mecánico	55
5.5 Espectroscopia de infrarrojo	64
5.6 Microscopia electrónica de barrido y Rayos X	64
Capítulo VI. Conclusiones	69
Bibliografía	71

I. INTRODUCCION

Los polímeros son materiales que tienen que ver mucho con la vida de los seres humanos, ya que están presentes tanto en sistemas vivos, como en materiales necesarios para su desarrollo. La primera clasificación de los polímeros fue hecha en función de su comportamiento mecánico frente a los cambios de temperatura, como termoplásticos y termofijos. Los termoplásticos son aquellos polímeros que se pueden moldear, es decir, se pueden deformar con facilidad, cuando se someten a un incremento de temperatura. Los termofijos no se pueden moldear cuando se someten a incrementos de temperatura.

Un ejemplo típico es el hule natural (1). Durante mucho tiempo, el hule natural se conoció en estado termoplástico, el cual no era muy útil, pero en 1839 Charles E. Goodyear descubrió que mediante la reacción de este con azufre (el cual hoy se sabe que es un agente reticulante), se podía obtener un hule con características de un termofijo, de manera que este material cobró mayor interés desde el punto de vista comercial.

El desarrollo que se ha tenido en este siglo en polímeros ha abierto también el estudio y desarrollo de los copolímeros, los cuales son polímeros constituidos por más de una entidad monomérica. Así, si se mezclan y se hacen reaccionar⁽⁶⁾ monómeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinildieno se obtiene un material conocido como el warp, el cual se usa

como empaque para alimentos, tales como carnes, queso, frutas, etc. A este tipo de copolímeros se les llama copolímeros aleatorios o al azar. Mas recientemente, se han desarrollado otros tipos de copolímeros, tales como los copolímeros de bloque los cuales están constituidos por segmentos de cadenas poliméricas diferentes; Los copolímeros de injerto, los cuales están formados por una cadena de un tipo de polímero con ramificaciones de otro tipo de polímero.

La formación de copolímeros de injerto inducidos por radiación, resulta ser actualmente un método muy próspero para obtener materiales[7] con nuevas y mejores propiedades. Su estudio comenzó a extenderse por todo el mundo al principio de la década de 1960. Desde este período se han tenido avances muy significativos en este campo del conocimiento, algunos de los cuales se describen a continuación:

Se han estudiado los mecanismos y cinética para monómeros en fase líquida y gaseosa, así como los efectos de difusión y cinética . Se ha demostrado que la formación de copolímeros de injerto por radiación inducida presenta mecanismos de polimerización iónica y de radicales libres en coexistencia, y que su contribución depende de la naturaleza del monómero, presencia de disolventes e intensidad de dosis.

También se ha estudiado el efecto que tienen los disolventes, condiciones de irradiación y otros factores en la formación de copolímeros de injerto para una gran variedad de monómeros y de polímeros, así como la utilización de varios métodos para la preparación de injertos. Se ha estudiado el efecto que produce la adición de ciertas sustancias inorgánicas tales como la sílica gel, aerosil, etc.

Todos los avances que se han tenido en cuanto al conocimiento y a la

preparación de estos materiales han repercutido en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas importantes, tales como: fabricación de membranas para diálisis, hiperfiltración, etc. En cuanto al desarrollo de biomateriales; por ejemplo, la formación de prótesis con la resistencia mecánica adecuada para su uso en el cuerpo humano y con una superficie biocompatible resulta difícil, no obstante, la modificación de polímeros mediante la formación de injertos a nivel superficial, da muy buenos resultados empleando radiaciones ionizantes. En el campo de la industria textil, se ha encontrado que se pueden regular las propiedades hidrofílicas de los textiles, lo cual repercute en aspectos como el teñido y el lavado. También se han encontrado aplicaciones en el desarrollo de materiales absorbentes. Se ha mejorado la adhesión polimérica de ciertos materiales, como es la adhesión de polietileno en ciertos metales mediante el empleo de este método, se han hecho modificaciones al hule natural, obteniendo materiales con propiedades diferentes.

Sin embargo, de la misma forma que este método ha presentado grandes ventajas sobre otros, también tiene ciertas limitaciones (sobre todo desde el punto de vista económico). El costo del equipo resulta muy elevado con respecto al que se emplea utilizando otros métodos, y su operación e instalación es complicada.

Particularmente, se han hecho muchos trabajos sobre formación de injertos con ácido acrílico en polietileno PE por medio de radiaciones, también se tienen publicaciones sobre injertos de aminoalquileteres de ácido metacrílico (dimetilaminoetilmetacrilato, piperidimetilmetacrilato y bis-(dimetilamino) isopropil-metacrilato) en PE, con formación de aminas cuaternarias, y algunos trabajos sobre acrilamida en PE de alta y baja

densidad. Pero no se ha estudiado la formación de injertos de N,N-Dimetilaminopropilacrilamida y N,N-Dimetilaminopropilmetacrilamida en Polietileno.

En este trabajo se estudia la preparación de estos últimos injertos con la idea de formar un material capaz de formar sales con varios grupos funcionales, que además presente características físicas similares a las del polietileno.

II. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

Realizar mediante radiación gamma, la preparación de copolímeros de injerto de N,N-Dimetilaminopropilacrilamida y de N,N-Dimetilaminopropilmetacrilamida en polietileno de baja densidad por el método directo.

Determinar como influyen la temperatura de irradiación, la dosis total, el tipo de monómero, la intensidad de radiación y la concentración de monómero en el rendimiento de injerto

Caracterizar mediante Espectroscopía de infrarrojo con reflexión atenuada (FT-IR ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X algunos copolímeros de injerto obtenidos.

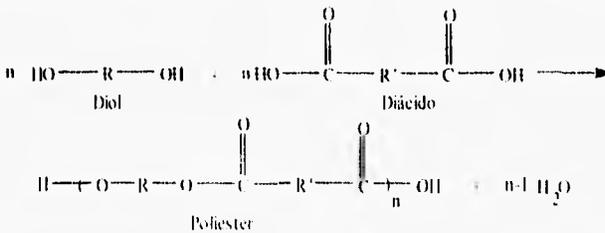
Determinar algunas propiedades fisicoquímicas para conocer el cambio de éstas con respecto al porcentaje de injerto obtenido en las muestras.

III. GENERALIDADES

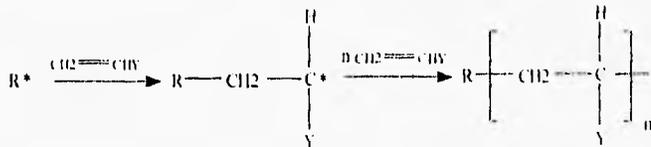
3.1 Polimerización:

Los polímeros pueden clasificarse de acuerdo a su composición química, como polímeros de adición o condensación, y de acuerdo al mecanismo de reacción por el cual fueron formados, como polímeros formados por reacción en cadena o por pasos.

Los polímeros de condensación son formados por moléculas que al combinarse, forman un polímero y otra molécula pequeña que normalmente es agua, ácido clorhídrico, amoníaco, etc. En este tipo de reacciones, la unidad repetitiva del polímero (monómero) no tiene la misma composición que la de los reactivos originales. Estas reacciones son llevadas a cabo por la interacción química de grupos funcionales diferentes. Ejemplo:



Los polímeros de adición son aquellos en los que no se forma otra molécula como subproducto, en este caso, el polímero tiene la misma composición que el monómero, el cual presenta dobles enlaces carbono-carbono es decir, contiene grupos vinilo.



En donde Y puede ser cualquier grupo sustituyente tal como un halógeno, un grupo alquilo, arilo, nitrilo, éter, ácido, etc. Los alquenos resultan muy importantes para la formación de este tipo de polímeros:

El etileno, por ejemplo⁽⁶⁾, polimeriza por adición de acuerdo al siguiente esquema de reacción, para lo cual se calienta manteniendo una presión de 1000 atm. en presencia de un peróxido orgánico:

(1)



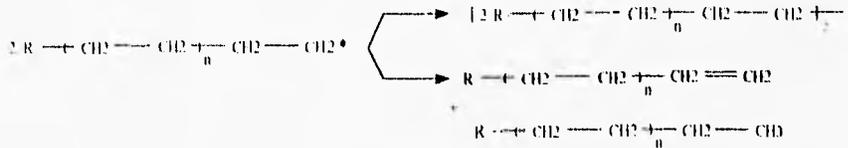
(2)



(3)



(4)



(Figura 3.1) Esquema de reacción de polimerización del etileno: (1) Se forma el radical R•, iniciador de la reacción. (2) Inicia la reacción con el etileno. (3) Se propaga la reacción. (4) En este paso se termina la reacción por recombinación de ramificaciones o por formación de un grupo terminal alqueno.

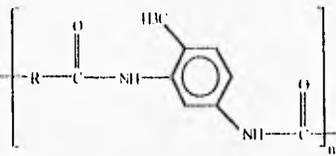
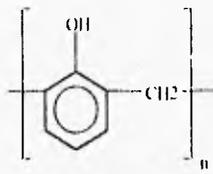
El polietileno útil debe tener un peso molecular sumamente alto. Se puede tener cierto control en el peso molecular del polietileno por medio de la concentración del iniciador. De manera tal que si se tiene una baja concentración inicial de radicales libres, esto permitirá que el tamaño de las cadenas pueda llegar a ser muy grande, y por lo tanto, que el polímero tenga una mayor densidad.

En las tablas 3.1 y 3.2 se muestran las estructuras de varios polímeros de adición y condensación de aplicación comercial importante[2.5].

Tabla 3.1 Algunos polímeros de Adición

NOMBRE	ESTRUCTURA	APLICACION COMERCIAL
Poliétileno de baja densidad LDPE	$\text{---}(\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2)\text{---}$	Utilización como empaque de productos, bolsas desechables, cinta para aislar electricidad
Poliétileno de alta densidad HDPE		Elaboración de partes automotrices, tanques y garrafones para almacenar productos químicos, botellas, tubería para instalaciones eléctricas, aislante de cables eléctricos, juguetes.
Polimetilmetacrilato Plexiglas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---})_n \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \text{ CH}_3 \end{array}$	Materiales con propiedades ópticas y mecánicas específicas, lentes, autopartes, adornos
Policloruro de vinilo	$\text{---}(\text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{Cl}}{\text{CH}})\text{---}_n$	Materiales con resistencia a esfuerzos, temperatura y ataque químico, tal como tubería y accesorios
Poli tetrafluoroetileno (Teflon)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---}(\text{C} \text{---} \text{C} \text{---})_n \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	Aplicaciones especiales como material resistente al ataque químico, utensilios de cocina, partes en automotores, máquinas fotocopadoras, sellador de conexiones de gas.

Tabla 3.2 Algunos polímeros de condensación

NOMBRE	ESTRUCTURA	APLICACION COMERCIAL
Poli(hexametilen adipamida) Nylon-6,6		Fibras textiles, hilos y cuerdas de gran resistencia a la tensión
Polietilen tereftalato PET		Fabricación de fibras textiles, películas, botellas para alimentos, etc.
Poliuretano		Fibras sintéticas, hule espuma, autopartes, material de empaque.
Fenol-formaldehido		Objetos moldeados, barnices y lacas, adhesivos

Existe otra clasificación de polímeros, en función del mecanismo de reacción de polimerización: Los polímeros de reacción por pasos o por etapas, y los polímeros por reacción en cadena. Aunque a menudo se relaciona polimerización por adición con reacción en cadena, y polimerización por condensación con reacción por pasos, suelen existir diferencias ya que ambas clasificaciones tienen bases diferentes. Por ejemplo, el polietileno puede ser sintetizado mediante el mecanismo por etapas y se conoce como polímero de adición, debido a la estructura que presenta

Si se llevara a cabo una polimerización por pasos, simultáneamente con una polimerización por reacción en cadena, se observarían algunas diferencias en el transcurso de la reacción:

Reacción en cadena

La concentración de monómero disminuye en forma proporcional al avance de la reacción

La formación de polímero de alto peso molecular es muy rápida y cambia muy poco en el transcurso de la reacción.

(Fig. 3.1)

La mezcla de reacción contiene solamente monómero, muy pocos radicales y polímero de alto peso molecular

Reacción por etapas

El monómero desaparece casi al principio de la reacción.

El peso molecular del polímero aumenta en forma gradual durante el avance de la reacción.

La mezcla de reacción contiene una distribución dada de especies presentes (monómero, dímero, trímero, etc.)

Estas diferencias permiten suponer que en las reacciones por cadena, existe un radical que propaga la reacción en forma inmediata como se muestra en la figura 3.2, mientras que en la polimerización por etapas, el crecimiento del polímero es debido a la interacción de moléculas de tamaño intermedio. Esto explica porqué se alcanzan altos pesos moleculares hasta que se tiene un gran avance en la reacción, y que en la polimerización por cadena desde el inicio se tienen altos pesos moleculares.

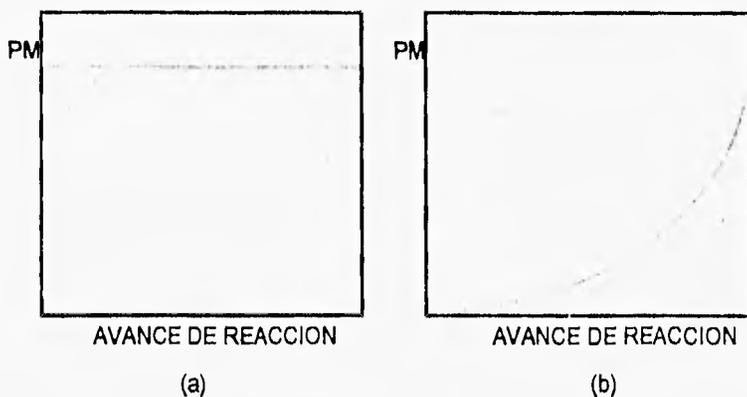


Figura 3.1 Peso molecular del polímero con respecto al avance de la reacción (a) polimerización por cadena (b) polimerización por etapas.

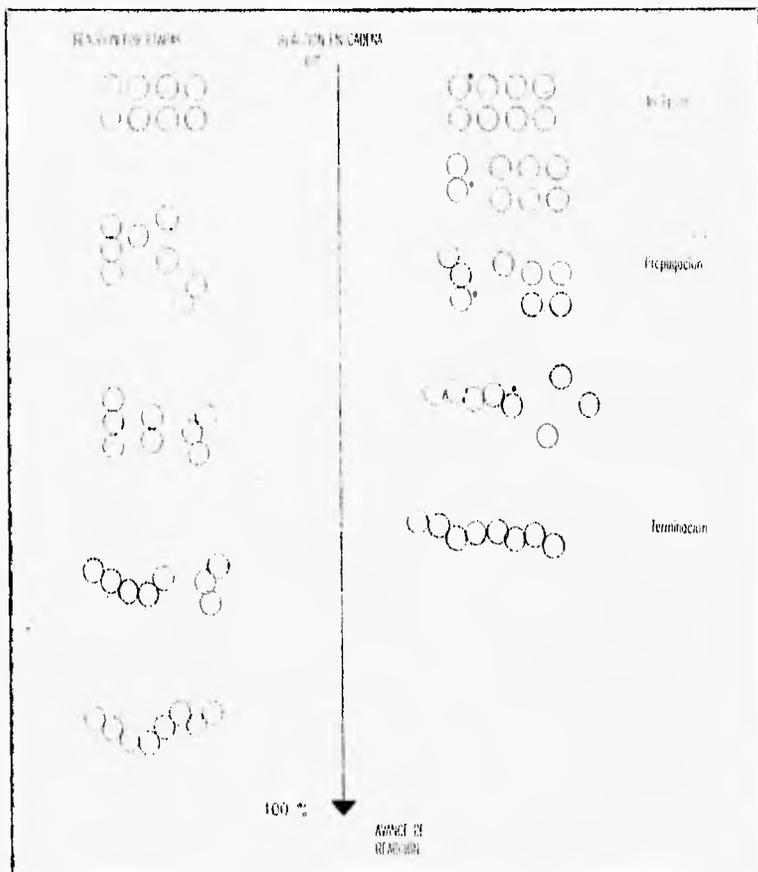


Figura 3.2 Comparación entre una polimerización por pasos y una polimerización por reacción en cadena

3.2 Copolimerización

En la polimerización, la reacción se lleva a cabo por un solo monómero, no obstante, es posible tener reacciones de adición con dos o más monómeros, con la idea de obtener copolímeros que presenten propiedades intermedias a las de cada homopolímero. Los copolímeros resultantes de estas reacciones pueden ser preparados mediante radicales libres o por iniciadores iónicos.

Cuando se realiza una adición con dos monómeros A y B (en el más simple de los casos) se puede^[3] obtener una variedad de estructuras de copolímeros, que dependerán esencialmente de la cinética involucrada en las reacciones de adición. Existen cinco tipos generales de estructuras de copolímeros:

1) Copolímeros aleatorios: Los monómeros A y B se propagan de forma irregular en la cadena.

ABBABAABBBBBABA

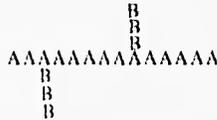
2) Copolímeros alternantes: Cada monómero se distribuye homogéneamente en la cadena.

ABABABABABABAB

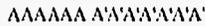
3) Copolímeros de Bloque: La cadena polimérica está formada por secciones de polímero A y secciones de polímero B

AAAAAAAAABBBBBBBB

4) **Copolímeros de Injerto:** Son formados cuando un monómero B se adiciona a la cadena principal de un homopolímero A



5) **Copolímero de Esterobloque:** Esta estructura es formada por bloques de homopolímeros A y A' en donde A y A' presentan tacticidad diferente.



En la mayoría de los casos, la composición de un copolímero difiere de la composición inicial de monómeros que lo integran, es decir, en mezclas de cantidades equimolares de los monómeros A y B se obtienen copolímeros con composiciones no equimolares. [4] Este hecho fue observado desde 1939 por Staudinger cuando en mezclas equimolares de acetato de vinilo y cloruro de vinilo obtuvo varios productos en el transcurso de la reacción con relaciones de cloruro de vinilo - acetato de vinilo de 9:3, 7:3, 5:3 y 5:7. Este tipo de resultados, dio origen a un mecanismo de copolimerización, en el cual se considera que en un sistema de dos componentes se pueden tener cuatro reacciones de adición[4]:

Reacción	Velocidad
$ \text{M}_1^{\cdot} + \text{M}_1 \longrightarrow \text{M}_1^{\cdot} $	$ k_{11} [\text{M}_1^{\cdot}] [\text{M}_1] $
$ \text{M}_1^{\cdot} + \text{M}_2 \longrightarrow \text{M}_2^{\cdot} $	$ k_{12} [\text{M}_1^{\cdot}] [\text{M}_2] $
$ \text{M}_2^{\cdot} + \text{M}_2 \longrightarrow \text{M}_2^{\cdot} $	$ k_{22} [\text{M}_2^{\cdot}] [\text{M}_2] $
$ \text{M}_2^{\cdot} + \text{M}_1 \longrightarrow \text{M}_1^{\cdot} $	$ k_{21} [\text{M}_2^{\cdot}] [\text{M}_1] $

siendo M_1' y M_2' dos especies propagantes diferentes localizadas al final de la cadena.

De estas cuatro reacciones se puede escribir que:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1'] [M_1] + k_{21}[M_2'] [M_1] \quad (3.1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1'] [M_2] + k_{22}[M_2'] [M_2] \quad (3.2)$$

Dividiendo 3.1/3.2 se obtiene

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1'] [M_1] + k_{21}[M_2'] [M_1]}{k_{12}[M_1'] [M_2] + k_{22}[M_2'] [M_2]} \quad (3.3)$$

Considerando que la concentración de M_1 y M_2 son constantes, es decir, que la rapidez de formación de M_1 es igual a la rapidez de formación de M_2 se puede escribir la siguiente ecuación:

$$k_{12}[M_1'] [M_2] = k_{21}[M_2'] [M_1] \quad (3.4)$$

de 3.3 y 3.4 se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1 \left(\frac{k_{11}[M_1']}{k_{12}[M_1']} + 1 \right)}{M_2 \left(\frac{[M_1']}{[M_2']} + \frac{k_{22}}{k_{21}} \right)} \quad (3.5)$$

y si se definen

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

como las relaciones de reactividad y multiplicando la ec. 3.5 por $[M_2] / [M_2]$ se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (3.6)$$

La ecuación 3.6 se conoce como la ecuación del copolímero y describe el cambio de concentración de un monómero con respecto al otro, en términos de variables medibles.

Con las relaciones de reactividad de las especies que se propagan, se puede saber que tipo de polímero esperar para dos monómeros dados, es decir, se puede saber si se espera obtener un copolímero alternante, aleatorio, de bloque, etc. Si se introduce un balance de materia en función de las concentraciones de los monómeros en la mezcla de reacción y en el copolímero obtenido a cualquier instante se obtiene la siguiente expresión:

$$F_i = \frac{r_i f_i + f_i f_2}{r_i f_i + 2f_i f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3.7)$$

Donde F_i es la fracción molar del monómero i en el polímero que se forma en cualquier instante y f_i es la fracción molar del monómero i en la mezcla de alimentación.

De esta forma, se puede saber qué concentración se debe mantener en la mezcla de reacción para obtener el producto con la composición deseada.

La determinación experimental de las relaciones de reactividad se puede hacer si la ecuación 3.6 se escribe como línea recta con r_1 y r_2 como x y y . Se obtienen al menos tres series de datos y se resuelven simultáneamente, en la zona donde se intersectan las tres rectas se tienen los valores de r_1 y r_2 .

Con la ecuación del copolímero se puede determinar la composición media del copolímero en cualquier instante, sin embargo, existen variaciones estadísticas. Si se tiene una mezcla de monómeros M_1 y M_2 con $r_1 > 1$ no se va a encontrar todo el copolímero con una secuencia $M_1M_1M_1M_2$, sino que existirá alguna fracción de secuencia $M_1M_1M_2$ o $M_1M_1M_1M_1M_2$. Por otra parte, tampoco se va a encontrar que todas las macromoléculas son iguales en composición. Stockmayer (1945) encontró que la composición del copolímero para cada macromolécula presenta una distribución Gausseana.

La ecuación del copolímero se cumple para gran cantidad de pares de monómeros^[5], pero presenta valores muy diferentes de r_1 y r_2 dependiendo del modo de iniciación, así por ejemplo, para un par de monómeros de Estireno (M_1) - Metacrilato de metilo (M_2) se tiene una r_1 de 0.52 y una r_2 de 0.46 cuando la reacción es iniciada por radicales libres, y se tiene una r_1 de 10.0 y una r_2 de 0.1 cuando la reacción es catiónica, y $r_1=0.1$ y $r_2=6.0$ cuando la reacción es aniónica. Por radicales libres se obtiene un copolímero 1:1 cuando la alimentación es equimolar, lo cual no sucede en la copolimerización iónica, en donde se obtienen copolímeros ricos en algún componente. Esta característica selectiva de la copolimerización iónica, y la

baja cantidad de monómeros que pueden ser iniciados por este tipo de iniciación limita su uso práctico con respecto a la copolimerización por radicales.

Para cualquier tipo de iniciación las velocidades de iniciación son independientes de las velocidades de crecimiento y terminación y de la ausencia o presencia de inhibidores, siempre que no interfiera con los radicales. También se ha encontrado que el tipo de iniciador no afecta el tipo de cambio que presentan los radicales a lo largo de la reacción. Sin embargo, en condiciones de reacción donde se requiere iniciar a las reacciones de terminación de los radicales, algunos iniciadores de copolimerización se han encontrado que son más efectivos que otros para iniciar a las reacciones de terminación de los radicales. En condiciones de reacción donde se requiere iniciar a las reacciones de terminación de los radicales, algunos iniciadores de copolimerización se han encontrado que son más efectivos que otros para iniciar a las reacciones de terminación de los radicales.

baja cantidad de monómeros que pueden copolimerizar por este tipo de iniciación limita su uso práctico con respecto a la copolimerización por radicales.

Para cualquier tipo de iniciación las relaciones de reactividad son independientes de las velocidades de iniciación y terminación y de la ausencia o presencia de inhibidores o agentes de transferencia de cadena. También se ha encontrado que no se ven afectadas por la temperatura, el cambio que presentan con respecto a la temperatura es muy bajo. Sin embargo las condiciones de reacción afectan en algunos casos a las relaciones de reactividad. Se han observado ciertas desviaciones en copolimerizaciones en fase heterogénea, o en mezclas viscosas, o en aquellas que involucran la combinación de un monómero polar con uno no polar, pero se puede inferir que en esencia, el problema es de tipo difusional.

3.3 Radiaciones ionizantes

El núcleo de cualquier especie atómica queda definido por valores específicos del número atómico Z y del número de masa A .



Núcleos atómicos del mismo elemento [13,15] pero con número de masa diferente son llamados isótopos, por ejemplo el ${}_{17}\text{Cl}^{37}$ y ${}_{17}\text{Cl}^{35}$, el primero contiene 17 protones y 20 neutrones y el segundo contiene 17 protones y 18 neutrones. Los núcleos atómicos que tienen mismo número de masa pero diferente número atómico son llamados isóbaros. Los isótonos son especies que contienen el mismo número de neutrones pero diferente número de masa, por ejemplo: ${}_{14}\text{Si}^{30}$ y ${}_{15}\text{P}^{31}$. Especies nucleares que tienen el mismo número de masa y el mismo número atómico pero que se encuentran en diferente estado de energía, se denominan isómeros.

Algunos átomos tienen la propiedad de emitir radiaciones en virtud de la inestabilidad de su núcleo, para convertirse en átomos con núcleos más estables. Mediante experimentos con campos magnéticos se encontraron tres tipos de radiación en las emisiones atómicas de sustancias naturales.

- a) Rayos alfa, con carga positiva y con una carga aproximadamente cuatro veces mayor a la del protón.
- b) Rayos beta, son haces de electrones.
- c) Rayos gamma, no posee carga eléctrica y son similares a los rayos X.

Los rayos gamma presentan las mismas propiedades que los rayos X, pero los rayos gamma son emitidos directamente de núcleos de isótopos radiactivos (naturales o artificiales), mientras que los rayos X son resultado de la desaceleración que sufren electrones al chocar con otras partículas,

transformando esa pérdida de energía cinética en emisión de fotones, es decir radiación .

Los rayos gamma de la mayoría de los núcleos son emitidos a muchas frecuencias discretas (Tabla 3.3), sin embargo, existen algunos isótopos que emiten un espectro muy simple de rayos gamma, tal es el caso del Cobalto-60, que da dos líneas de igual intensidad a 1.17 y 1.33 MeV.

Tabla 3.3. Isótopos^[9] que emiten radiación gamma a diferentes energías

ISOTOPO	ENERGÍA DE RADIACION GAMMA EMITIDA
Co60	1.17
	1.33
Cs137	0.561 a
	0.794
Ba137	0.67
Ta182	0.066
Ir192	0.15 a
	0.65

Por radiaciones ionizantes se entienden aquellas que pueden producir iones en un medio compuesto por elementos comunes tales como el aire o agua, esto implica que la energía de radiación debe ser mayor que los potenciales de ionización del N₂, O₂, y/o H₂O, es decir de 10 a 15 eV, esto define el límite inferior del rango de energía que cubren las radiaciones ionizantes. No obstante, la energía necesaria para producir un ion,

dependerá también del orbital, del cual sea expulsado el electrón, y puede variar desde unos cuantos eV para electrones de valencia o alejados del núcleo, hasta varios cientos de eV para electrones de orbitales internos. La energía^[10] promedio E_1 requerida para ionizar un átomo se puede estimar con la siguiente función:

$$E_1 = \left\{ \begin{array}{ll} 19.0 \text{ eV} & Z = 1 \\ (11.2 + 11.7 Z) \text{ eV} & 2 \leq Z \leq 13 \\ (52.8 + 8.7 Z) \text{ eV} & Z > 13 \end{array} \right\} \quad (3.8)$$

Las radiaciones ionizantes se dividen en dos grupos:

1) Radiaciones que consisten en partículas cargadas, como electrones, partículas alfa o protones, las cuales pueden ionizar moléculas por medio de colisiones e interacciones coulombicas.

2) Radiaciones sin carga, tales como rayos X o rayos gamma capaces de liberar electrones secundarios, los cuales, posteriormente, producen la mayoría de las ionizaciones y excitaciones. Por ejemplo, un electrón secundario liberado por una radiación de 1.33 MeV de rayos gamma de una fuente de Cobalto-60 puede producir 40,000 pares de iones.

Cuando los electrones interactúan con los materiales, pierden energía por dos mecanismos. Dando energía cinética a los electrones del átomo y mediante la emisión de fotones como rayos X.

Las radiaciones disipan su energía cuando pasan a través de la materia, esta energía es transferida a las moléculas, átomos o partículas subatómicas en la mayoría de las ocasiones por tres mecanismos (Figura 3.3).

Efecto fotoeléctrico: Los fotones incidentes en los núcleos atómicos transfieren toda su energía a electrones externos, misma que se manifiesta en estos como energía cinética, por lo cual son liberados del núcleo atómico.

Efecto Compton: Los fotones transfieren solamente parte de su energía a electrones externos, adquiriendo energía cinética necesaria para ser liberados. El fotón se desvía de su trayectoria original con una energía menor.

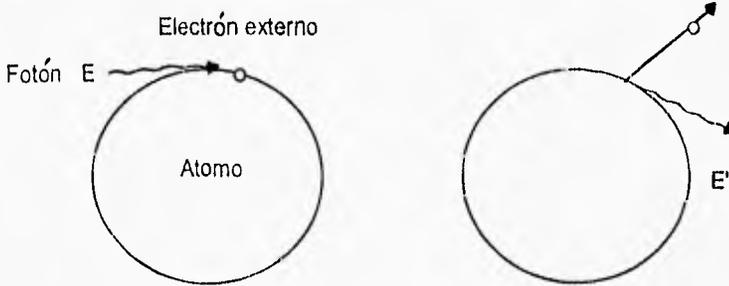


Figura 3.3 <Efecto Compton de un fotón incidente en un átomo donde E es la energía inicial del fotón y E' es la energía final del fotón y con energía cinética del electrón $T=E-E'$ >

Producción de pares: Fotones de mayor energía que la de dos electrones pueden producir espontáneamente un par electrón-positrón en el campo de un átomo. El electrón y el positrón transfieren su energía cinética y se desaceleran, posteriormente se enlazan formando un sistema electrón-positrón.

El Curie es una unidad de radiactividad definida por la rapidez de desintegración de un elemento en consideración, un Curie es la cantidad de material radiactivo que se desintegra a una rapidez de 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo, es decir, la misma rapidez de 1g de radio.

La unidad del Becquerel también se define como las desintegraciones por segundo que se presentan en un material radiactivo y $1 \text{ Bq} = 1$ desintegración nuclear por segundo.

Estas unidades no tienen aplicación en el estudio del efecto de la radiación en los polímeros debido a que no describen la energía absorbida por los materiales.

El Roentgen es la cantidad de rayos X o gamma que producen en 1 cm^3 de aire a 0°C y una presión de 760 mm Hg una conductividad de 1 e.s.u. Esta es una unidad de exposición y tampoco se usa cuando nos referimos a dosis absorbida.

La energía absorbida por unidad de masa de material, también llamada dosis absorbida D, se define como

$$D = de / dm$$

donde de es la energía promedio absorbida por un material de masa dm, la naturaleza diferencial de esta definición implica que la dosis absorbida D puede ser definida en cualquier punto del material y que es una cantidad microscópica.

La unidad de dosis absorbida es el Gray (Gy), donde 1Gy es 1Joule de energía absorbida por 1Kg de material.

$$1\text{Gy} = 100 \text{ rad}$$

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg} / \text{g} = 6.25 \text{ eV} / \text{g}$$

3.4 Efecto de la radiación en los polímeros

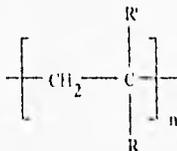
Cuando un polímero es sometido a radiaciones de alta energía este presenta formación de iones y de moléculas excitadas, posteriormente se rompen los enlaces químicos de los polímeros, lo que da origen a fragmentos de moléculas. Los radicales formados reaccionan para producir moléculas nuevas con estructuras químicas diferentes. El polímero irradiado puede presentar ruptura de enlaces entre átomos de la cadena principal (degradación) o ruptura en enlaces entre átomos que no son de la cadena principal, para dar origen a nuevos enlaces (reticulación).

En aquellos polímeros que reticulan, el peso molecular aumenta con respecto a la dosis, por lo que otras propiedades físicas que dependen del peso molecular también se ven muy afectadas por la dosis de radiación, por ejemplo: en el polietileno a una dosis de 20 kGy aumenta el punto de ablandamiento de 90° C a 250° C y disminuye notablemente su solubilidad en solventes usuales.

[10] En las reticulaciones pueden darse varias combinaciones. De esta forma se conoce: la reticulación entre dos polímeros diferentes, la reticulación con un solo polímero, la reticulación entre un solo polímero unidos por un monómero diferente y finalmente, la reticulación de un polímero unido por un agente reticulante inorgánico.

Los polímeros que tienen átomos de carbono tetrasustituidos en su cadena principal sufren degradación, es decir se fragmentan en especies mas pequeñas, tal es el caso del politetrafluoroetileno, el cual se degrada rápidamente en presencia de oxígeno. El polimetilmetacrilato resiste dosis elevadas sin degradarse pero finalmente se fragmenta.

Se ha observado que los polímeros con tendencia a ser degradados presentan la estructura:



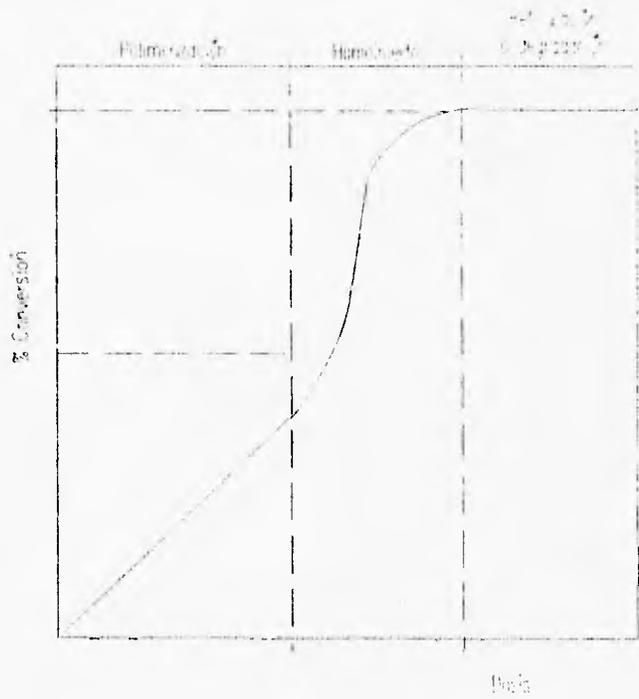
donde R y R' son ramificaciones que producen un esfuerzo estérico que debilita los enlaces de la cadena principal, dando origen a la degradación, también se ha observado que muchos de los polímeros que se degradan bajo radiación ionizante tienen valores bajos de entalpías de polimerización.

La degradación de polímeros se lleva a cabo de manera que no solamente se dan fragmentos más pequeños, también existen recombinaciones entre moléculas que dan lugar a cadenas ramificadas.

En términos generales se puede decir que el efecto que tienen las radiaciones ionizantes en los polímeros son las de causar excitación y formar iones o radicales que posteriormente conducen a reacciones que pueden originar reticulaciones, degradaciones y/o combinaciones de ambas. El cambio producido en la estructura molecular de los polímeros conduce a cambios en sus propiedades químicas y físicas

Si a un monómero puro se le aplica una dosis determinada de radiación^[9] se observará inicialmente una formación de homopolímero (figura 3.4) hasta que se tenga una conversión de un 100%, y si posteriormente se continúa irradiando, se puede tener una reticulación o una degradación dependiendo de la naturaleza del polímero.

Figura 3.4 Efecto de la radiación en un monómero



3.5 Copolímeros de Injerto

Un copolímero de injerto está constituido por polímeros diferentes, de manera que si se tiene un injerto formado por los polímeros de A y de B, el copolímero tendrá propiedades similares a las de cada entidad polimérica.

Los copolímeros de injerto pueden ser preparados por métodos químicos convencionales o mediante el empleo de radiaciones ionizantes. Este último método es de gran importancia para los químicos de los polímeros debido a algunas ventajas que ofrece con respecto al otro, tales como que no es selectivo en la formación de sitios activos, con lo cual se pueden obtener mejores rendimientos y materiales más homogéneos.

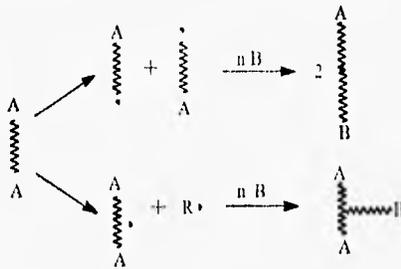
Existen cuatro métodos usuales en la preparación de injertos por radiación^[9], los cuales involucran la formación de radicales libres, sin embargo también se pueden tener reacciones de condensación en donde están presentes grupos reactivos que son introducidos por radiación. Por ejemplo, OH, C=O ó COOH se forman en muchos polímeros por irradiación en presencia de aire; Cl y Br se pueden introducir al polímero por irradiación en presencia del halógeno correspondiente. También es posible obtener injertos por medio de formación de iones irradiando a bajas temperaturas.

Estos cuatro métodos son los siguientes:

a) **Radiación directa de un monómero sobre un polímero**

Este es el método más simple para la preparación de injertos con radiación. La mayoría de las polimerizaciones inducidas por radiaciones se llevan a cabo por el mecanismo de radicales libres, que se forman en la radiólisis de las moléculas. Si se irradia un sistema compuesto de un

polimero A en presencia de un monómero B, el producto que se obtiene será un injerto o un bloque dependiendo de la naturaleza del polimero. Si se trata de un polimero que reticula al ser sometido a radiaciones ionizantes, se tendrá un injerto, pero si el polimero se degrada, entonces se tendrá un copolimero de bloque. En este trabajo se utiliza polietileno de baja densidad, del cual se sabe que reticula al ser irradiado.



También se produce homopolimero mediante los radicales formados con el monómero B. En la preparación de injertos, se trata de evitar la formación de homopolimero ya que esto conduce a una disminución del rendimiento de la reacción y a problemas secundarios en la purificación del injerto obtenido.

En base a estudios cinéticos de la formación de radicales libres en sistemas monómero-polimero bajo irradiación, se ha encontrado que la formación de injerto se favorece cuando la producción de radicales libres es mayor en el polimero que en el monómero. También se pueden obtener rendimientos grandes de injerto en sistemas donde la formación de radicales libres es mayor en el monómero que en el polimero manejando bajas concentraciones de monómero, lo cual se logra si se irradia un polímero

ligeramente humedecido en una disolución de monómero, o mediante el empleo de sales de Mohr¹⁸¹, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y FeSO_4 las cuales funcionan como inhibidores únicamente en las reacciones de homopolimerización.

El número de radicales libres formados por 100 eV de radiación absorbida (G_R) es un parámetro con el que se puede estimar si se va a obtener injerto entre una mezcla determinada monómero-polímero y con qué eficiencia, suponiendo que la presencia del polímero no afecta al monómero ni viceversa, lo cual no ocurre siempre.

Cuando la presencia de un componente afecta al otro en la formación de radicales libres, es decir, cuando existe transferencia de energía entre componentes, los valores de G_R cambian, de manera que existe la posibilidad de que se forme más homopolímero o más injerto.

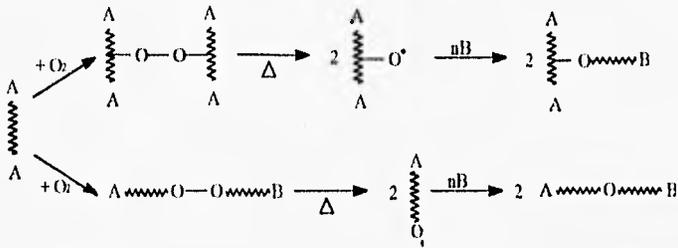
El número y longitud de las ramificaciones producidas en injertos por este método dependen de la dosis total, de la intensidad de radiación, de la concentración del monómero, temperatura de radiación y viscosidad de la disolución.

Cuando se producen injertos con muy alto rendimiento, y se continúa irradiando, se generan sitios activos en las ramificaciones que conducen a la formación de copolímeros injertados y reticulados. Esta situación también se presenta cuando la G_R del polímero injertado excede ampliamente a la G_R del polímero original.

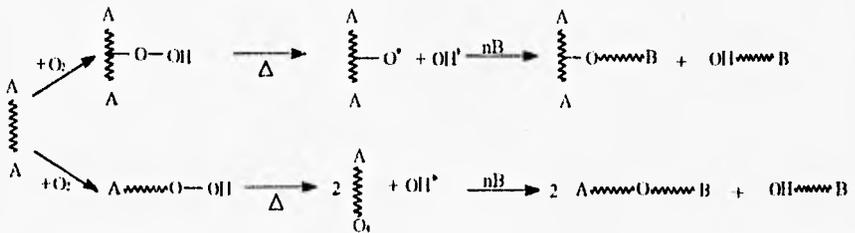
b) Injerto sobre polímeros irradiados con formación de peróxidos

Si se irradia un polímero en presencia de oxígeno para formar un peróxido, el cual puede presentar dos estructuras diferentes dependiendo de la reacción que se lleve a cabo, y posteriormente mediante calor y la

presencia del monómero B se lleva a cabo una reacción por radicales libres se obtiene un copolímero de injerto o de bloque.



También en este caso, la formación de un bloque o un injerto dependerá de la naturaleza degradante o reticulante del polímero. Una ventaja fuerte de este método es que no se forma homopolímero, sin embargo, se pueden formar hidroxiperóxidos los cuales conducen a la formación de homopolímero:



De lo anterior se observa que la cantidad molar de homopolímero formado es igual a la cantidad molar de injerto. Este efecto se puede evitar mediante un sistema REDOX en el que Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} de acuerdo a la siguiente reacción:



En este caso, la eficiencia y rendimiento de injerto depende de la cinética de la formación de peróxidos por radiación, y esta formación de peróxidos depende de la influencia de sustancias que la promuevan o la inhiban, la dosis de radiación y la intensidad de radiación. Se ha encontrado que la formación de radicales aumenta a medida que aumenta la dosis total de radiación, hasta un límite en el que se llega al estado estacionario no importando el mecanismo de formación de radicales (reacción en cadena o por combinaciones entre radicales). El número de peróxidos formados en el polímero determina el número de ramificaciones de injerto que se van a producir, de modo que por medio de la dosis, se puede controlar la cantidad de peróxidos formados y el número de ramificaciones de injerto producidas.

La concentración de peróxidos en el polímero afecta a la rapidez de reacción entre el monómero y el polímero, de manera que la longitud de la ramificación depende de la concentración de peróxidos en el polímero, es decir, de la dosis de radiación. Sin embargo, éste no es el único factor que afecta la longitud de las ramificaciones, la temperatura de reacción y la concentración del monómero tienen influencia en la reacción, de esta forma, es posible contrarrestar los efectos que pudiera tener la dosis de radiación en la longitud de las ramificaciones controlando concentración del monómero y la temperatura de reacción.

c) Injerto por preirradiación

La presencia de radicales fijos se ha observado en muchos polímeros irradiados, en estos lugares (sitios activos) se inicia la reacción de copolimerización, de modo que si un polímero preirradiado en atmósfera inerte o en vacío, en el cual se han formado radicales, se pone en contacto

con un monómero B (figura 3.5), se tendrá una difusión de B en A. En este proceso, el monómero B alcanza los sitios activos y de esta forma se inicia la reacción de acuerdo a la reacción que ocurre en la radiación directa de un monómero sobre un polímero, con la diferencia de que aquí no se forma homopolímero.

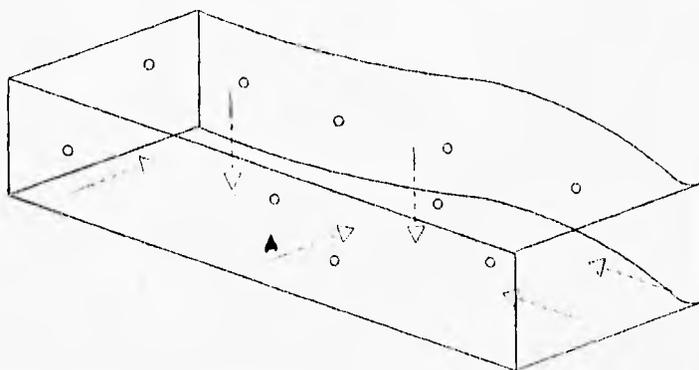


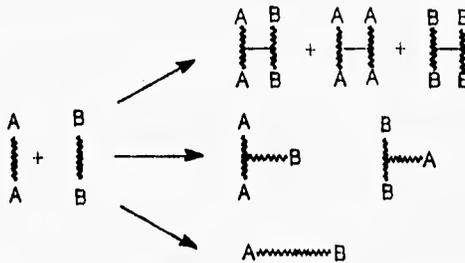
Figura 3.5 <Difusión del monómero A en el polímero B preirradiado, en el cual se formaron sitios activos>

El tiempo de vida de los radicales es limitado, así es que se obtiene un rendimiento más grande de injerto cuando la difusión se lleva a cabo rápidamente después de la irradiación. Con este método también se pueden preparar injertos a nivel superficial cuando la difusividad del monómero en el polímero es muy baja.

La producción de injertos por este método da mejores resultados cuando el polímero es irradiado en su estado cristalino.

d) Reticulación de dos polímeros diferentes

Cuando se mezclan y se irradian directamente dos polímeros diferentes A y B, se forman radicales libres en cada uno y se lleva a cabo una reacción en cadena, que puede originar un copolímero de injerto.



En este caso se obtiene una mezcla de copolímero reticulado con homopolímero de A y B reticulados, si los polímeros originales son reticulantes. Cuando un polímero reticula y el otro se degrada se forma un copolímero injertado. Si los dos polímeros originales se degradan, entonces se forma un copolímero de bloque.

Este método resulta complicado en cuanto a su aplicación ya que requiere un contacto muy fuerte entre los polímeros, es decir, se requiere que estén bien mezclados, lo cual en muchas ocasiones resulta difícil. El mezclado de los polímeros se hace mecánicamente, de preferencia a temperaturas altas, cuando son sólidos, aunque también se puede encontrar un disolvente común para ambos polímeros. El rendimiento de injerto depende de la naturaleza de los polímeros, si se mezcla un polímero que reticula con uno que se degrada, es posible tener un rendimiento grande.

El rendimiento de injerto se expresa como la relación entre el peso del injerto y el peso del polímero original, o en términos de porcentaje de injerto por medio de la siguiente expresión:

$$R = 100 \left(\frac{P_f - P_i}{P_i} \right) \quad (3.9)$$

donde R es el rendimiento en %, P_i es el peso inicial del polímero (antes de formar injerto) y P_f es el peso del polímero injertado. La eficiencia de injerto se define como la relación entre la cantidad de monómero injertado entre la cantidad total de monómero:

$$\eta = 100 \left(\frac{M_g}{M_t} \right) \quad (3.10)$$

en donde η es la eficiencia en porcentaje, M_g es la masa de monómero injertado y M_t es la masa total de monómero.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Las actividades realizadas en este trabajo se pueden agrupar en cuatro etapas que son. (1) Preparación de reactivos, en la cual se purifican y se acondicionan los reactivos para abatir el error intrínseco en toda experimentación. (2) Formación de copolímeros de injerto. Esta etapa comprende el establecimiento de las condiciones de reacción (concentración de monómero, temperatura, intensidad de radiación, dosis, etc.). (3) Purificación de injertos. En el proceso de irradiación se llevan a cabo reacciones paralelas que dan origen a la formación de homopolímero, el cual se debe separar del injerto obtenido para tener resultados objetivos. (4) Caracterización de injertos. Las muestras de injerto obtenidas, es decir, el producto ya purificado, son caracterizadas para determinar algunas de sus propiedades y como cambian con respecto a diversas condiciones de reacción.

Sin embargo, previamente a estas actividades se intentó la preparación de injertos por el método de preirradiación, pero no se lograron buenos rendimientos. Se utilizó el método de irradiación directa para llevar a cabo este trabajo, por ser el que mejores rendimientos dio. La formación de injertos (desde su preparación hasta su purificación) y parte de la caracterización se realizó en el Instituto de Ciencias Nucleares. Las pruebas mecánicas y térmicas, así como los Rayos X, se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M., la microscopía electrónica de barrido se realizó en el Instituto de Física de la U.N.A.M.

4.1 Irradiador Gammabeam

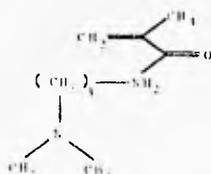
Se utilizó el irradiador Gammabeam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la U.N.A.M., [12] el cual se opera de manera remota a través de una consola y una llave clave. Las fuentes inicialmente contaban con una actividad de 1831 TBq, las cuales se almacenan en una alberca de agua purificada, y son movidas por medio de un sistema de aire comprimido. La configuración del irradiador es un arreglo de nueve fuentes que forman dos líneas perpendiculares. La dosis total puede regularse seleccionando el número de fuentes y sus alturas con respecto del cuarto de irradiación.

Las especificaciones de los servicios del irradiador son:

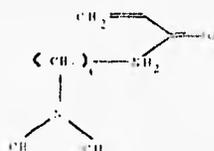
Potencia eléctrica	3 kVA, 115/230 V, 60 Hz
Llenado de alberca	22.3 m ³
Ventilación	30.8 m ³
Compresor de Aire	4.08 atm
Planta de luz	220 V, 66 Amp

4.2 Purificación de reactivos

Los monómeros utilizados, N,N-Dimetilaminopropilacrilamida DMAPAA y N,N-Dimetilaminopropilmetacrilamida DMAPMAA, con las siguientes fórmulas moleculares:



N,N-Dimetilaminopropilacrilamida
DMA PAA



N,N-Dimetilaminopropilmetacrilamida
DMA PMAA

fueron destilados a baja presión (aproximadamente 0.025 mm Hg) para evitar reacciones de polimerización, esto se hizo como se ilustra en la figura 3.6.

El polietileno de baja densidad, suministrado por PEMEX, se cortó en tiras de 5cm x 1cm, y se lavaron con metanol para eliminar posibles impurezas orgánicas presentes en la superficie del polietileno. El lavado de muestras consiste en dejar las tiras de polietileno dentro de un vaso de precipitados con metanol y en agitación constante por un periodo de 1 hora, después se pasa a otro vaso de precipitados, nuevamente, con metanol puro por un tiempo de 1 hora, y finalmente se secan las tiras a vacío y se guardan en un lugar limpio y cerrado.

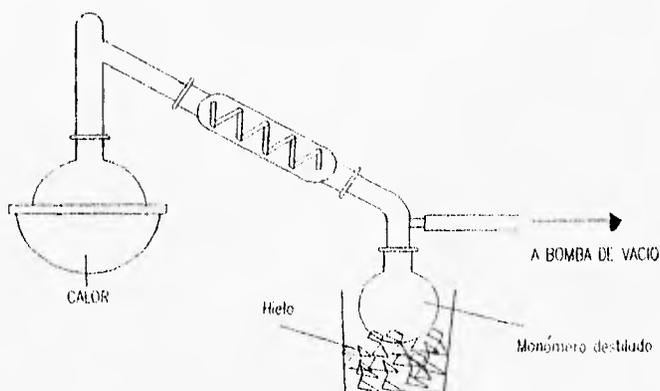


Figura 3.6 Arreglo experimental para la destilación de los monómeros. La línea que va a la bomba de vacío, previamente pasa por una trampa de N_2 líquido

4.3 Preparación de injertos

Dos tiras de polietileno de 5cm x 1cm y una disolución de DMAPP o DMAPMAA en 1,4-Dioxano como disolvente se introducen en una ampolleta de vidrio, la cual se fabrica soldando un llenzo de tubo de vidrio con un tubo de ensaye (Figura 3.7). Las tiras de polietileno se pesan y se marcan previamente para tener bien identificada cada una, tanto el nombre como el peso de cada tira se registran en una bitácora. Después, se desgasifica la muestra, es decir, se eliminan los gases disueltos en la mezcla monómero-polímero y se sella la ampolleta a vacío.

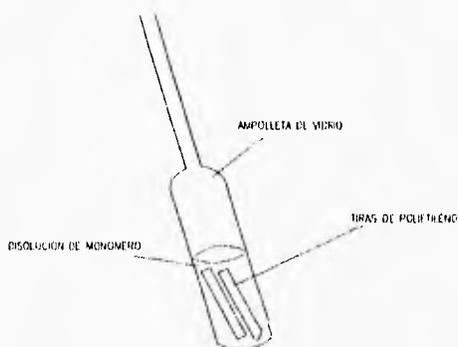


Figura 3.7 Ampolleta de vidrio con la disolución de monómero en 1,4-Dioxano y las tiras de polietileno.

La ampolleta se mete al irradiador, en donde recibe una dosis determinada de radiación, a una intensidad de radiación y temperatura determinadas, las condiciones utilizadas también se registran en la bitácora. Se trabajó con tres intensidades de radiación, las cuales se obtuvieron mediante dosimetría utilizando el método de Fricke.

4.4 Purificación de injertos

Como se mencionó anteriormente, la preparación de injertos por el método directo, involucra reacciones de homopolimerización, lo cual hace necesario que después de irradiarse la muestra tenga que separarse el homopolímero del injerto, lo cual se logra dejando en agitación hasta peso constante las películas injertadas en 1,4-Dioxano para que se disuelva el homopolímero formado. En la mayoría de los casos se alcanzó el peso constante entre 24 y 48 horas cambiando 2 o 3 veces el 1,4-Dioxano. Los injertos obtenidos se almacenaron para pruebas posteriores. El rendimiento del injerto se calcula con la ecuación 3.9 en base a los datos obtenidos.

4.5 Caracterización de injertos

Para la caracterización de los injertos obtenidos, se realizó Espectroscopia en infrarrojo con Reflexión Atenuada (ATR), Microscopia electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos-X (R-X), pruebas mecánicas (DSC y DMA) y análisis térmico (TGA y TMA), a algunas muestras.

Espectroscopia en infrarrojo con reflexión total atenuada: La absorción de luz infrarroja produce cambios en las vibraciones moleculares, esta absorción de energía es característica de los enlaces químicos para diversas longitudes de onda. Cuando se mide la cantidad de energía absorbida en función de la longitud de onda, se puede identificar que grupos funcionales están presentes en la sustancia que se analiza. Esta técnica se puede aplicar a materiales en forma de película con un dispositivo de

reflexión total atenuada ATR. Se utilizó el Infrarrojo marca Perkin-Elmer 1600 FTIR, con ATR para películas y con un poder de penetración de 8 a 10 micras.

Microscopía Electrónica de Barrido: Se tomaron micrografías de las superficies de algunas películas injertadas con un Microscopio Electrónico de Barrido JOEL modelo JSM-5200 para observar la estructura microscópica de los injertos obtenidos.

Difracción de Rayos-X: Por medio de esta técnica se obtiene información sobre la cristalinidad de los materiales, la cual afecta a las propiedades mecánicas de los polímeros. Se obtuvo la cristalinidad que presentan algunas películas injertadas por medio de un difractómetro marca Siemens modelo D-500, con radiación de $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.5406 Å .

Análisis mecánico y térmico: Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de marca TA Instruments modelo 2910 a una velocidad de 10°C/min. En varias películas injertadas también se realizaron análisis termogravimétricos (TMA) con un TA Instruments modelo 2940 y análisis dinámico mecánico (DMA) con un TA Instruments, modelo 933.

V. RESULTADOS

5.1 Rendimientos de Injertos

A continuación se presentan los resultados de los rendimientos de injerto, los cuales fueron calculados con la ec. 3.9 y obteniendo un valor promedio con el par de películas dentro de cada ampollita.

Tabla 5.1 Rendimientos de injerto

Condiciones:

T=23°C,

Mon: DMAPAA

I=5.1 kGy/h

Conc. 20/80

Muestra	I ₃₆	I ₃₇	I ₁₂	I ₁₀	I ₁₁	I ₁₃
Rendimiento prom. %	4	24.3	25.1	21.5	23.2	24.0
Dosis total kGy	7	25	50	100	150	200

Condiciones:

T=23°C,

Mon: DMAPAA

I=5.1 kGy/h

Conc. 30/70

Muestra	I ₃₈	I ₆	I ₃	I ₈	I ₇
Rendimiento prom. %	11.8	28.4	36.9	41.5	38.0
Dosis total kGy	7	50	100	150	200

Condiciones:

T=23°C,

Mon: DMAPAA

I=1.62 kGy/h

Conc. 30/70

Muestra	I ₃₉	I ₁₄	I ₁₅	I ₁₆
Rendimiento prom. %	8.22	33.8	45.3	46.2
Dosis total kGy	7	39	100	150

Condiciones:

T=23°C,

Mon: DMAPMAA

I=1.62 kGy/h

Conc. 30/70

Muestra	I ₂₃	I ₂₁	I ₁₈	I ₁₉	I ₂₀
Rendimiento prom. %	4	24.3	25.1	21.5	23.2
Dosis total kGy	7	25	50	100	150

Condiciones:

T=48°C,

Mon: DMAPMAA

I=1.62 kGy/h

Conc. 30/70

Muestra	I ₃₄	I ₃₁	I ₃₅	I ₃₂
Rendimiento prom. %	94.8	227.0	258.0	259
Dosis total kGy	8.4	25	37	100

Condiciones:

T=35°C,

Mon: DMAPMAA

I=1.62 kGy/h

Conc. 30/70

Muestra	I ₃₀	I ₂₈	I ₂₉	I ₃₃
Rendimiento prom. %	44.7	137.0	148.0	231.0
Dosis total kGy	10	25	50	100

Condiciones:

T=23°C,

Mon: DMAPAA

I=0.15 kGy/h

Conc. 30/70

Muestra	I ₄₀	I ₄₁	I ₄₂
Rendimiento prom. %	11.5	18.7	25.5
Dosis total kGy	8.3	50	110

En donde T es la temperatura de irradiación; Mon. se refiere al monómero utilizado, en ambos casos se utilizó como solvente el 1,4-Dioxano; I es la intensidad de radiación en kGy/h; Conc. X/Y se refiere a la concentración, es decir, X volumen de monómero diluido en Y cantidad de disolvente.

Con los resultados anteriores se construyen gráficas del rendimiento de injerto en función de la dosis total, manteniendo constantes tres variables y comparando una variable.

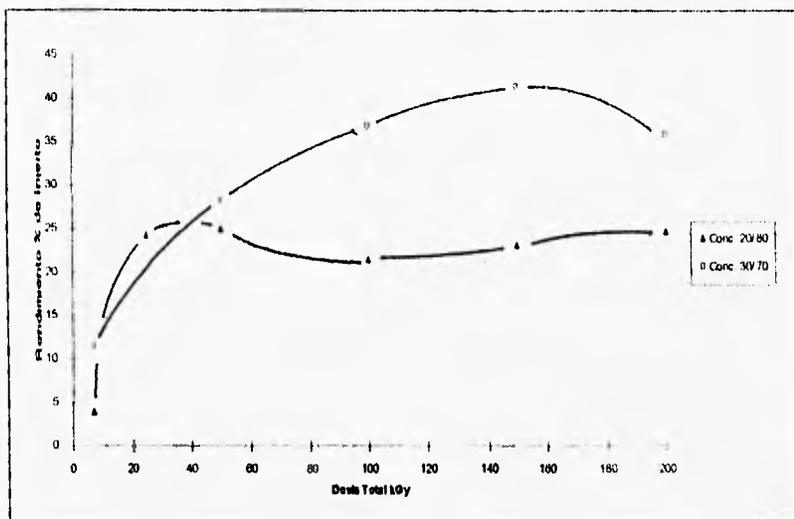


Figura 5.1 Rendimiento de injerto a I=5.1 kGy/h , T=23° C y monómero DMAPAA

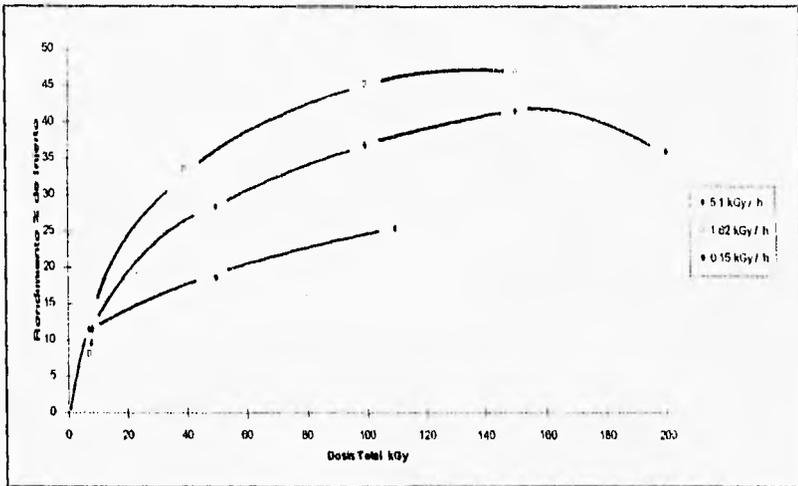


Figura 5.2 Rendimiento de injerto a Concentraci3n 30/70, T=23°C y mon3mero DMAPAA

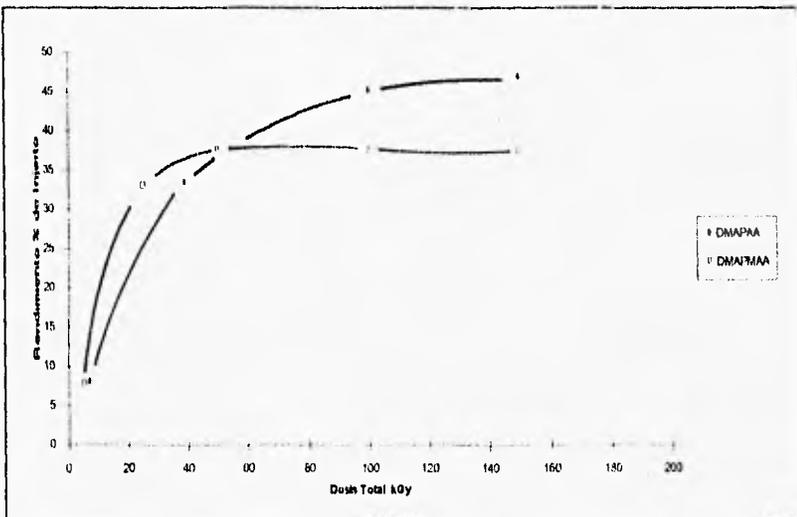


Figura 5.3 Rendimiento de injerto a I=1.62 kGy/h , T=23°C y concentraci3n 30/70

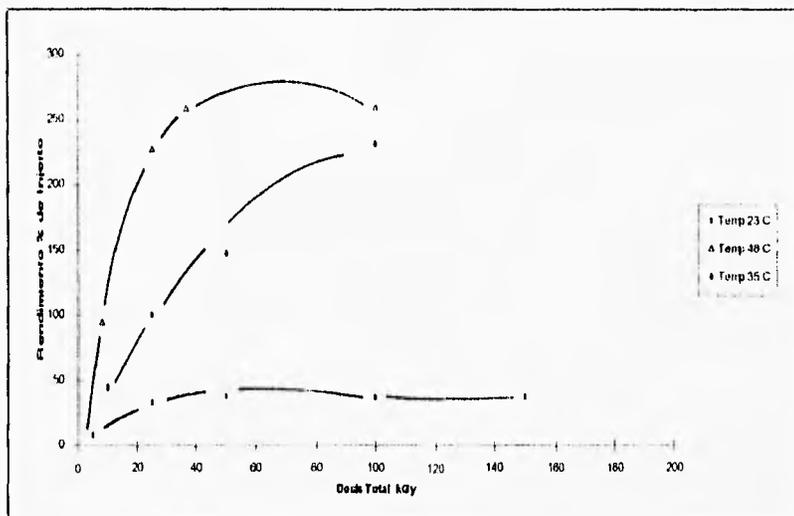


Figura 5.4 Rendimiento de Injerto a $I=1.62$ kGy/h, Concentración 30/70, monómero DMAPMAA

En todos los casos se observa que el rendimiento aumenta con respecto a la dosis, salvo a dosis mayores de 150 kGy (figura 5.1 y 5.2) en donde se aprecia una disminución del rendimiento, originado posiblemente porque a esas dosis se produce una degradación en las ramificaciones injertadas.

De la figura 5.1 se puede ver que se obtienen mejores rendimientos cuando se trabaja a concentraciones mayores de monómero, sin embargo, cuando se trabaja a una concentración de 50/50, se obtiene una gran cantidad de homopolímero, el cual resulta muy tardado y problemático separar del injerto obtenido, por lo que trabajar con una concentración de 30/70 resulta conveniente por obtener buenos rendimientos de injerto y por no presentar limitaciones prácticas.

Se observa también de la figura 5.2 que a mayor intensidad el rendimiento de injerto aumenta hasta llegar a una intensidad óptima, después disminuye a mayores intensidades, lo cual se debe a que se favorece la formación de homopolímero a mayor concentración de radicales es decir, la velocidad de polimerización es mayor que la de difusión de las cadenas en crecimiento en la matriz polimérica.

A dosis menores de 50 kGy se obtienen mejores rendimientos cuando se utiliza la DMAPMAA, pero a mayores dosis, se obtienen mejores rendimientos con DMAPAA. (figura 5.3), esto se debe a que el DMAPMAA posee un carbono tetrasustituido en su cadena principal, en el cual se favorece la degradación.

El rendimiento de injerto también aumenta con respecto a la temperatura, la temperatura afecta de manera muy irregular en la formación de injertos. La viscosidad del monómero se reduce cuando aumenta la temperatura, pero por otro lado las reacciones de transferencia de cadena aumentan con respecto a la temperatura, de la misma manera que se incrementa la etapa de propagación, por lo que puede esperarse una disminución o un aumento de formación de injerto con respecto a la temperatura.

En este caso se observó un aumento, lo cual quiere decir que los efectos sobre la viscosidad, la difusión y la velocidad de reacción de propagación fueron mayores que los efectos sobre la velocidad de transferencia de cadena, de recombinación de radicales primarios y efecto gel (reticulación de las cadenas).

Debido a la relación directa que guarda la temperatura con la rapidez de reacción y debido también a que a mayores temperaturas se favorece la

difusión del monómero DMAPMAA en el polímero LDPE. Ambos aspectos favorecen el rendimiento de injerto.

La dosis de radiación está directamente relacionada con el tiempo de reacción. Si la intensidad de radiación es constante, se puede decir que el tiempo de reacción es:

$$t = \frac{Dt}{I} \quad (5.1)$$

donde I es la intensidad de radiación en kGy/h, Dt es la dosis total en kGy y t es el tiempo de reacción.

Tabla 5.2 Rendimiento vs. tiempo para injertos a T=23,48 y 35° C

Y conc. 30/70, DMAPMAA, I=1.62 kGy/h (=0.162 Mrad/h)

	Dosis total kGy	Tiempo $t = \frac{D_i}{I}$ Horas	Rendimiento %
T = 23 ° C	5	3.1	7.5
	25	15.4	33.1
	50	30.9	37.6
	100	61.7	37.6
	150	92.6	37.5
T = 48 ° C	8.4	5.2	94.8
	25	15.4	227.0
	37	22.8	258.0
	100	61.7	259.0
T = 35 ° C	10	6.2	44.7
	25	15.4	100.0
	50	30.9	148.0
	100	61.7	231.0

5.2 Energía de activación

Si con los datos de la tabla anterior, se hace una gráfica log-log de rendimiento vs. tiempo, se obtiene una línea aproximadamente recta donde la pendiente es la velocidad o rapidez de formación de injerto $v=dc/dt$.

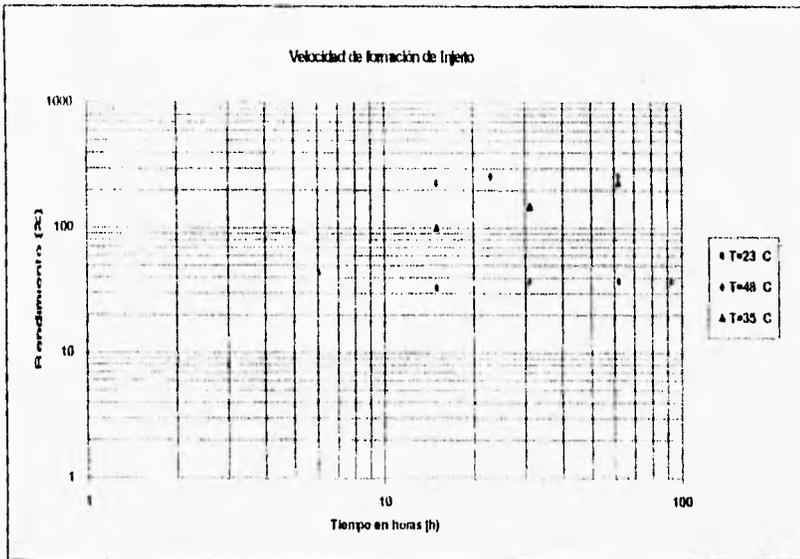


Figura 5.5 Rendimiento vs. tiempo, datos de la tabla 5.2

Haciendo un análisis de regresión lineal para cada línea obtenida en la gráfica se obtienen los siguientes resultados

Tabla 5.3, Resultados de Regresión lineal

LINEA	PENDIENTE m (%/h)	CORRELACION r
T = 23° C	0.53	0.8896
T = 35° C	3.48	0.9948
T = 48° C	5.51	0.8683

Con m para las curvas a diferente temperatura se puede construir una gráfica de $\log m$ vs. $1/T$ (en $^{\circ}K$) donde $\log m = \log v$, y de la pendiente de esta línea se obtiene la energía de activación de la reacción de copolimerización:

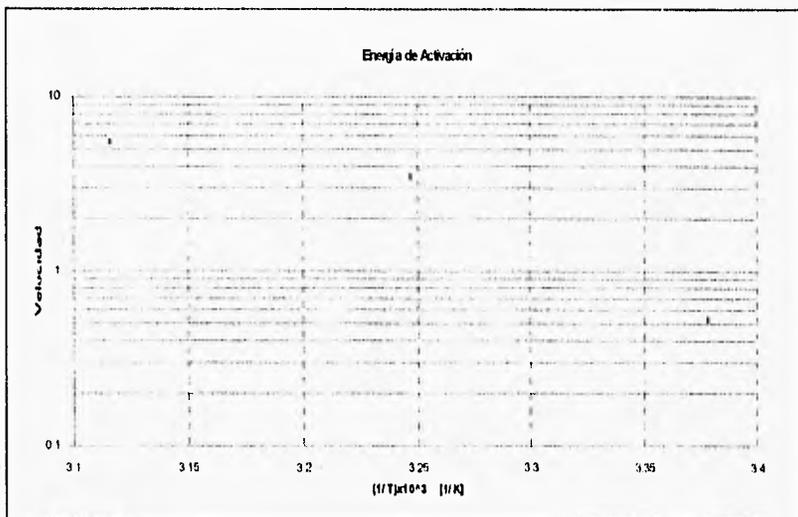


Figura 5.6 Velocidad vs. T^{-1} K con datos de la tabla 5.3

Nuevamente, haciendo una regresión lineal con los datos de las gráficas se obtiene la pendiente m_1 , y la ordenada al origen b :

Tabla 5.4 Regresión lineal, de figura 5.6

Pendiente m_1	-4,376.65
Ordenada al origen b	14.48
Correlación r	0.8979

de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\log v = b + m \left(1 / T \right) \quad (5.1)$$

Dado que la relación entre la constante de velocidad y la temperatura obedece a la ecuación de Arrhenius^[17],

$$k = A e^{-E/RT} \quad (5.2)$$

donde A es el factor de Frecuencia y E es la energía de activación y bajo la suposición de que la concentración de monómero permanece constante durante la reacción, lo cual no ocurre en todos los casos debido a la formación de homopolímero, puede escribirse:

$$-\frac{dc}{dt} = \phi e^{-E/RT} \quad (5.3)$$

en donde ϕ es una constante que contiene al factor de Frecuencia y a la concentración de reactivos que afectan a la ecuación cinética (se está suponiendo que tales reactivos no presentan efecto significativo en la velocidad de reacción, lo cual es aceptable dadas las correlaciones obtenidas). Reacomodando la ecuación anterior se obtiene que:

$$\log v = \log \phi + \frac{0.4343 - E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.4)$$

Igualando término a término con la ecuación 5.2, y con $R=1.987 \text{ cal /mol } ^\circ\text{K}$ se obtiene la energía de activación $E=8.679 \text{ Kcal/mol}$

5.3 Pruebas de hinchamiento

Las pruebas de hinchamiento realizadas a películas injertadas presentan un valor de hinchamiento alcanzado en el equilibrio, con estos valores se puede construir una gráfica de hinchamiento en porcentaje contra Rendimiento en porcentaje.

Tabla 5.5 Pruebas de hinchamiento

Rendimiento %	Hinchamiento %
8.2	3.4
11.8	1.8
21.5	5.4
24.3	6.5
24.8	9.4
28.4	11.5
36.0	17.2
37.0	21.5
37.7	21.0
41.5	22.5
45.3	28.9
46.2	27.0
94.8	88.0
100.0	80.0
148.0	85.0
206.5	100.6
227.0	91.2
231.0	93.4
259.0	109.1

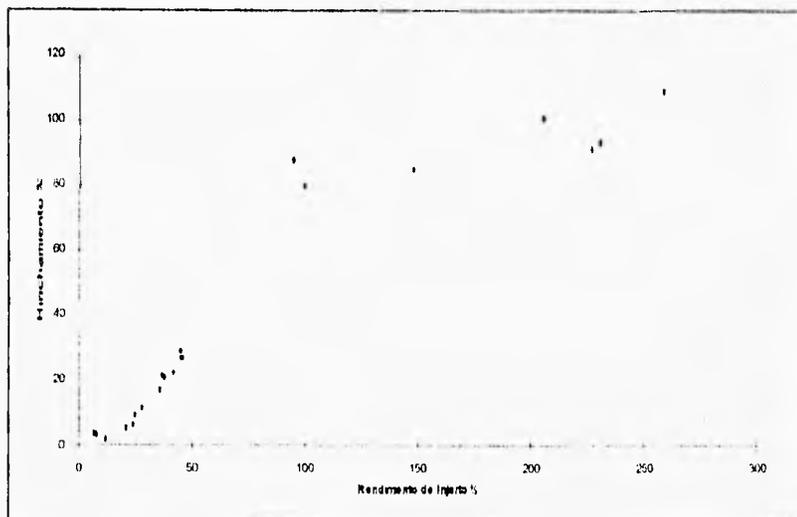


Figura 5.7 Hinchamiento en el equilibrio para muestras con diferentes rendimientos de injerto DMAPAA y DMAPMAA

En ambos monómeros se observa que el hinchamiento, es decir, la difusión del metanol en el injerto aumenta con respecto al porcentaje de injerto. De aquí que se puede esperar que al llevar a cabo la formación de sales orgánicas con los injertos obtenidos, se tendrán mejores condiciones de reacción con polímeros que presentan un injerto de 80%, valor en el que tiende a llegar a un límite el hinchamiento.

Se observó en la mayoría de las películas que el hinchamiento de equilibrio se alcanza a los 10 minutos de estar en contacto la película injertada con el solvente, por lo cual se espera que la difusión no afecte a la formación de la sal.

5.4 Análisis térmico y mecánico.

Las pruebas de DSC dan la curva completa de fusión del material, la temperatura de fusión, y el calor latente de fusión. No obstante que además se puede calcular la pureza de los materiales, porcentaje de cristalinidad, etc. En este caso, para fines de Caracterización, solamente se considera la temperatura de fusión.

En la siguiente figura se muestra una gráfica, obtenida de las pruebas de DSC realizadas a algunas películas injertadas, solo se muestra una y los resultados de las otras pruebas.

Sample: I-13 20 MRADS , 24.8% graft
Size: 2.4000 mg
Method: LUIS F. DEL CASTILLO
Comment: ATM N2 VEL. CAL.5°C/MIN

DSC

File: C: I-13-20.005
Operator: C.VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 28-Mar-95 13:16

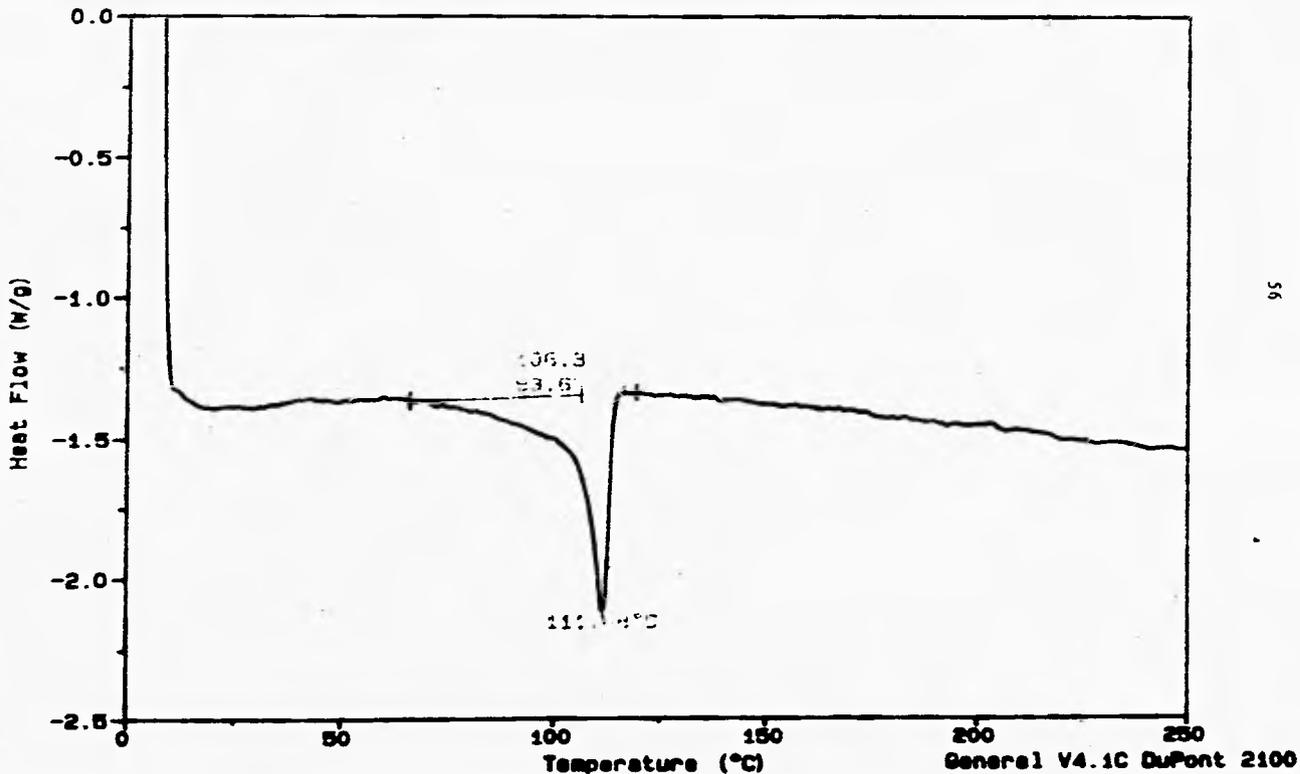


Figura 5.8 Calorimetria Diferencial de Barndo

De la figura 5.8 puede leerse la temperatura de fusión de la muestra, en la siguiente tabla se presentan los valores de las temperaturas de fusión.

Tabla 5.7 De las gráficas de DSC

Muestra	% Injerto	T fusión °C
PE puro	0.00	113.35
1-13	24.8	111.68
1-8	36.95	110.73
1-30	44.65	113.00
1-16	46.20	113.48
1-28	100.00	113.77

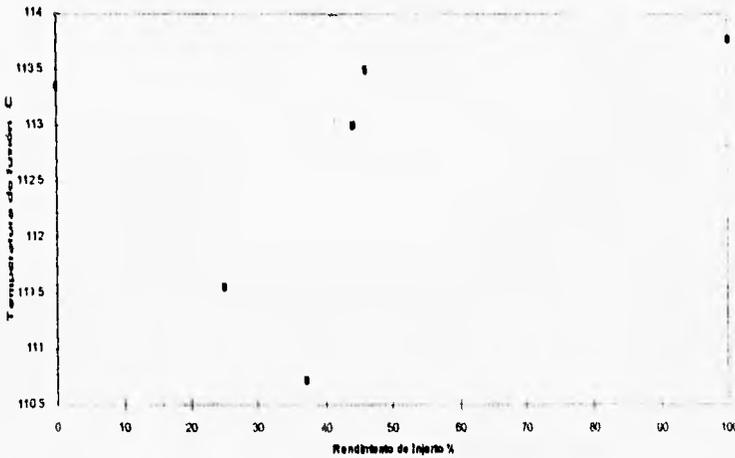


Figura 5.9 Temperatura de Fusión de injertos de DMAPAA y DMAPMAA vs. Rendimiento.

Al dibujar gráficas de las temperaturas de fusión en función de los rendimientos de injerto, se observa un comportamiento irregular, esto puede atribuirse al cambio en las condiciones de reacción. Así que al cambiar la temperatura de irradiación, se origina un cambio en la estructura de las ramificaciones dando origen a reticulaciones entre ramificaciones, y no obstante la composición del injerto, este cambio estructural conduce a cambios en propiedades físicas tales como punto de fusión y calor latente de fusión. Se observa también un cambio brusco debido al cambio de monómero, el primer punto corresponde a PE puro, los siguientes dos puntos corresponden a DMAPAA y los tres últimos a DMAPMAA.

Los análisis termogravimétricos TGA y termomecánicos TMA realizados a algunas películas injertadas muestran el cambio de peso de las muestras analizadas por descomposición con respecto a la temperatura y el cambio en las dimensiones de las muestras con respecto a la temperatura, la información anterior es útil para la selección de materiales en función del uso que vayan a tener, así como para el diseño de materiales. De aquí que estas pruebas revelan cuales son las limitaciones desde el punto de vista práctico de los materiales obtenidos.

El análisis dinámico-mecánico DMA proporciona información sobre el módulo de flexibilidad y amortiguamiento (disipación de energía) de los materiales, con esta técnica se puede definir dureza y amortiguamiento vibracional y acústica de los materiales.

En las siguientes páginas se muestran gráficas obtenidas de los análisis termogravimétrico, termomecánico y dinámico-mecánico.

59

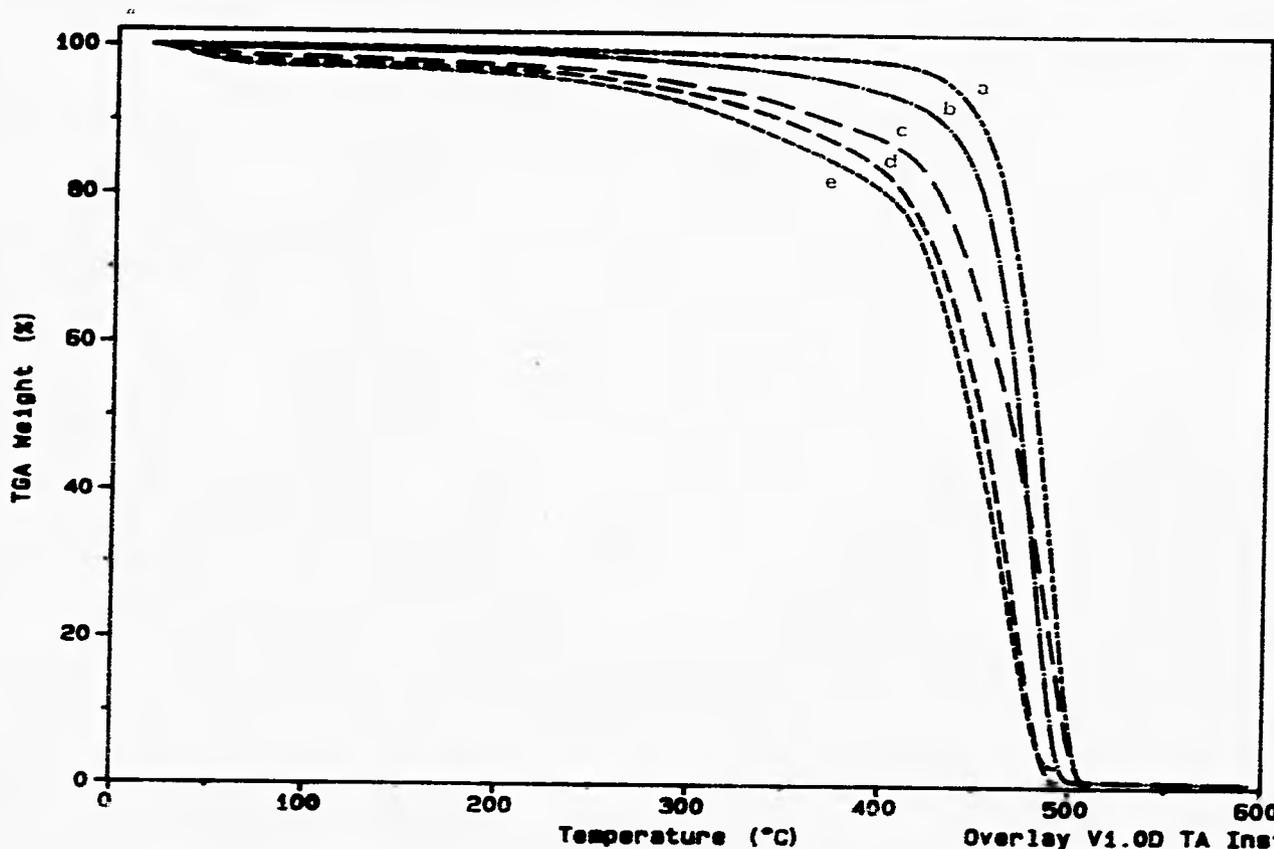


Figura 5.10 Analisis Termogravimétrico

Sample: I-20 68 0305

Size: 9.3310 mm

Method: G. BURILLO

Comment: ATM DE N2 VEL.DE CAL. 5°C/MIN F=0.05 N

TMA

File: A: I-20-68.034

Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS

Run Date: 28-Jan-96 17:56

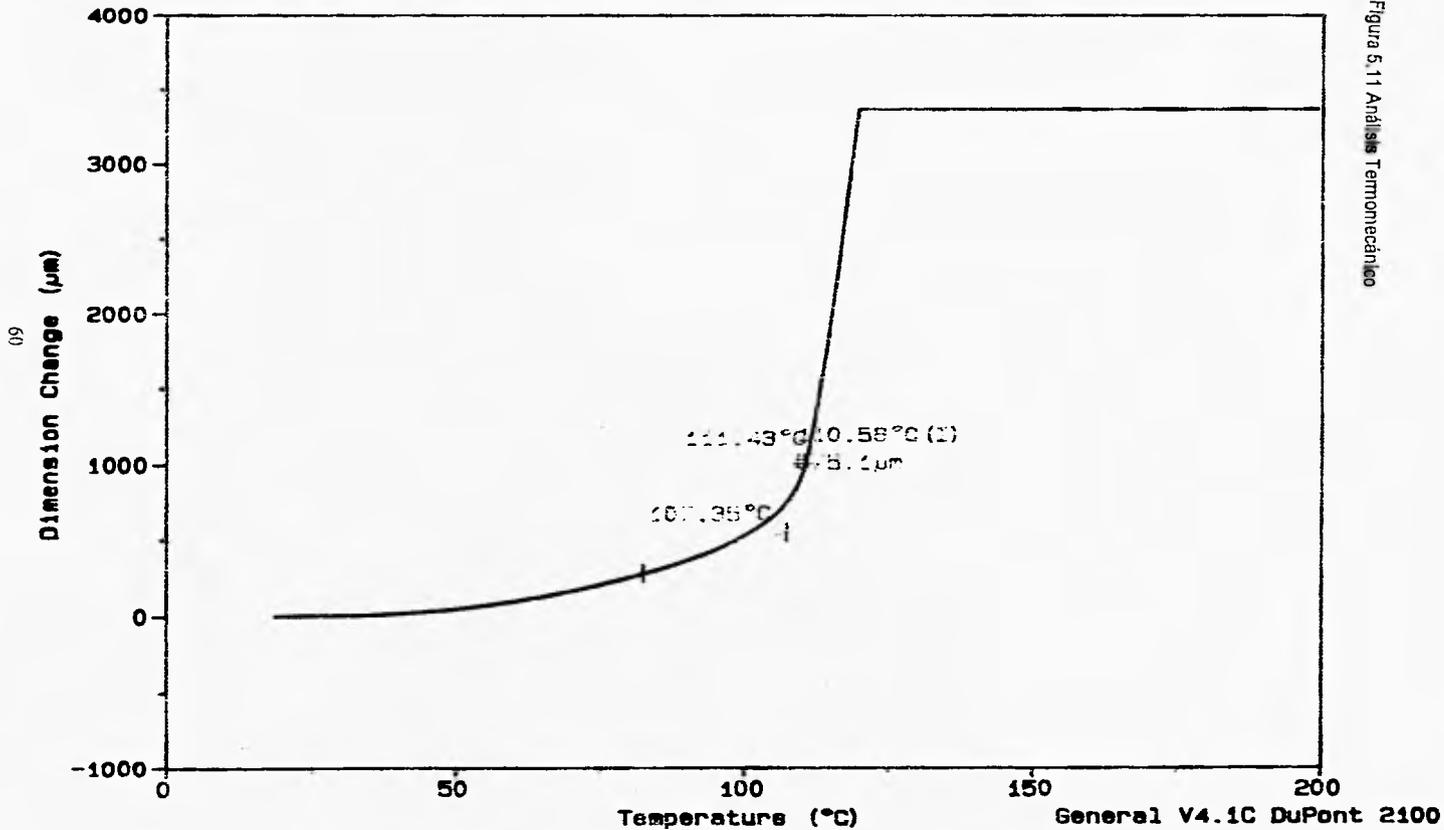


Figura 5.11 Analisis Termomecánico

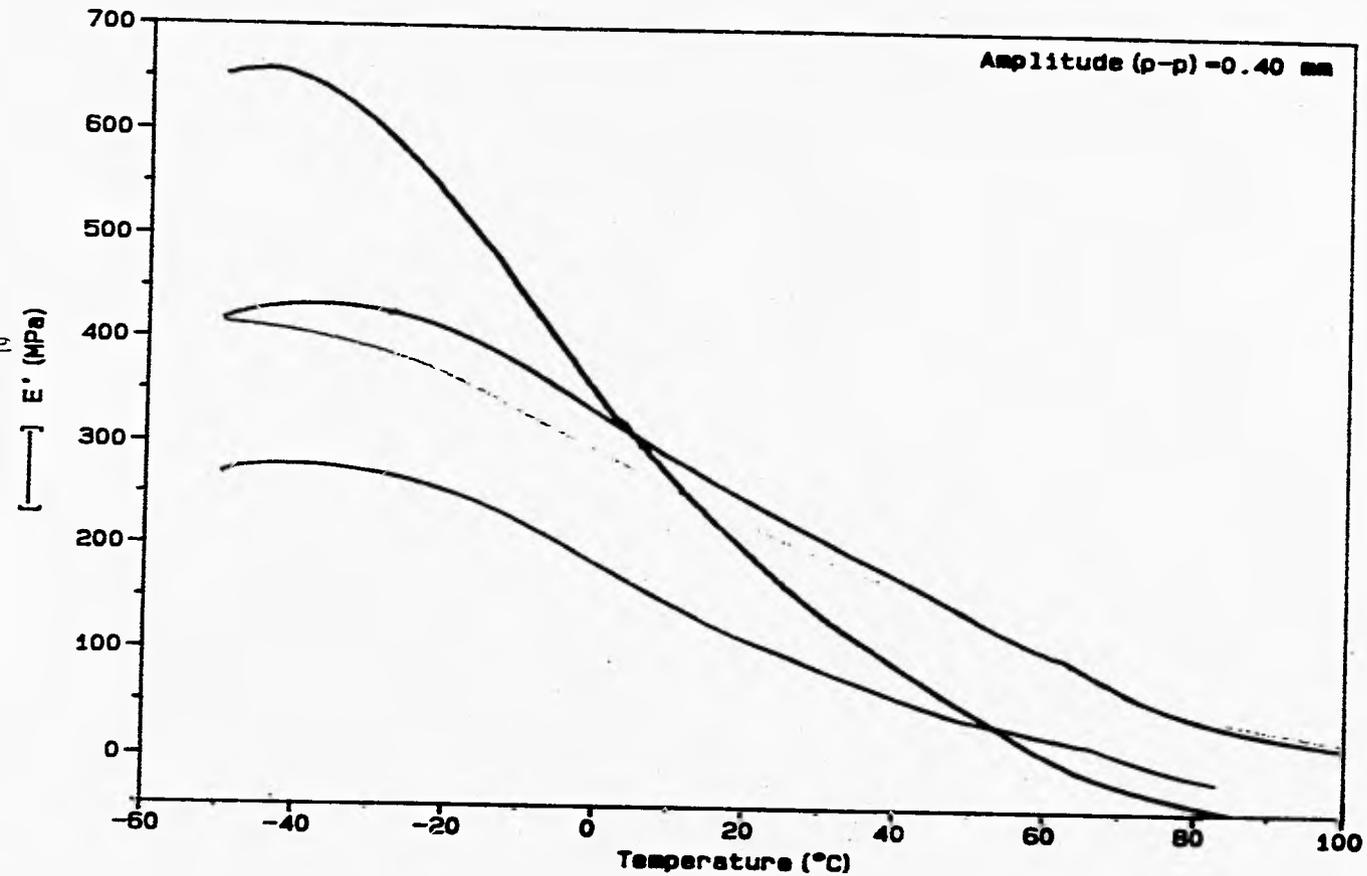


Figura 5.12 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

La figura 5.10 muestra la temperatura de descomposición para varias muestras con diferentes porcentos de injerto.

Tabla 5.8 Datos de TGA

CONDICIONES	MUESTRA	RENDIMIENTO %	T DESCOMP. °C
	PE		489
I=1.6 kGy/h, DMAPAA	I-45	8.22	460
I=1.6 kGy/h, DMAPAA	I-15	45.3	450
I=1.6 kGy/h, DMAPAA	I-16	46.2	456
T=23 °C, DMAPAA	I-14	231.0	445

De la tabla 5.8 se observa que la temperatura de descomposición disminuye con respecto al rendimiento. La temperatura de descomposición que se tiene para polietileno de baja densidad puro es de 489 °C.

La figura 5.11 muestra el cambio dimensional de la muestra con respecto a la temperatura, para el resto de las muestras solo se presentan las temperaturas de deformación en la tabla 5.9.

Tabla 5.9 Datos de TMA

CONDICIONES	MUESTRA	RENDIMIENTO %	T deformación °C
Polietileno puro	-	-	92.49
T=23 °C, DMAPMAA	I-23	7.9	105.02
T=23 °C, DMAPMAA	I-18	37.8	108.4
T=35 °C, DMAPMAA	I-30	44.7	77.69
T=35 °C, DMAPMAA	I-28	100.0	110.65

Los datos de TMA muestran los cambios en las dimensiones que se presentan con respecto a la temperatura, para varias películas injertadas. De aquí que se pueden observar dos líneas, una que corresponde a películas formadas a 35 °C y la otra a películas formadas a 23 °C, ambas presentan comportamientos diferentes, lo cual significa que estructuralmente ambos grupos de polímeros son diferentes, debido al efecto que presenta la temperatura en la formación de reticulaciones entre ramificaciones, teniendo influencia en la estructura final del material.

En la gráficas de DMA se muestra la variación del módulo de Young con respecto a la temperatura para una muestra injertada y para polietileno puro, en donde la muestra injertada presenta mayor elasticidad que el polietileno puro a temperaturas abajo de 0° C y ligeramente menores a temperaturas arriba de los 40° C, lo cual puede deberse a que la difusión del monómero en el polietileno provoca la formación de ramificaciones en la parte interna del polietileno, disminuyendo de esta manera, la cristalinidad del material. En los materiales no cristalinos se presenta la isotropía,

fenómeno en el cual el módulo de elasticidad es el mismo sin importar la orientación del material.

5.5 Espectroscopía de infrarrojo

Se practicó espectroscopía de Infrarrojo con reflexión atenuada (FTIR-ATR) a una muestra de monómero DMAEMA y a una polibola injertada, de la bibliografía se consultó el espectro típico del polietileno de baja densidad, encontrando que presenta bandas anchas a 2912 y 2946 cm^{-1} y a 1470 a 1462. El espectro del injerto presenta las bandas características del polietileno y del monómero DMAEMA, esto indica que ambos compuestos están presentes en el injerto.

5.6 Microscopía electrónica de barrido y *Figura 7*

La figura 5.10 es una fotografía superficial realizada por microscopía electrónica de barrido de un injerto con 40% de DMAEMA en PEG, en la cual se conserva una fase formada por micropartículas de 5 a 15 μm de diámetro en arreglos que tienden a ser lineales.

Los polímeros son materiales que presentan una gran elasticidad y una tenue estructura de red que con esta ayuda se les da la elasticidad, en una red que mantiene constante con respecto a su estructura, y que se fortalece con el tiempo y con el uso de los materiales, y que se fortalece con el tiempo y con el uso de los materiales.

fenómeno en el cual el módulo de elasticidad es el mismo sin importar la orientación del material.

5.5 Espectroscopía de infrarrojo

Se practicó espectroscopia de Infrarrojo con reflexión atenuada (FTIR-ATR) a una muestra de monómero DMAPMAA y a una película injertada, de la bibliografía se consultó el espectro típico del polietileno de baja densidad, encontrando que presenta bandas anchas a 2912 y 2945 cm^{-1} y a 1470 a 1462. El espectro del injerto presenta las bandas características del polietileno y del monómero DMAPMAA, esto indica que ambos compuestos están presentes en el injerto.

5.6 Microscopía electrónica de barrido y Rayos X

La figura 5.10 es una fotografía superficial, realizada por microscopía electrónica de barrido de un injerto con 48% de DMAPMAA en LDPE, en la cual se observa una fase formada por microesferas de 5 a 15 μm de diámetro en arreglos que tienden a ser lineales.

Los polímeros son materiales que presentan una fase cristalina y una fase amorfa, de manera que con esta prueba se ve que la cristalinidad de una película injertada disminuye con respecto al polietileno solo, debido a que las ramificaciones de injerto, y posiblemente las reticulaciones producen un desorden en el arreglo cristalino del polietileno puro.

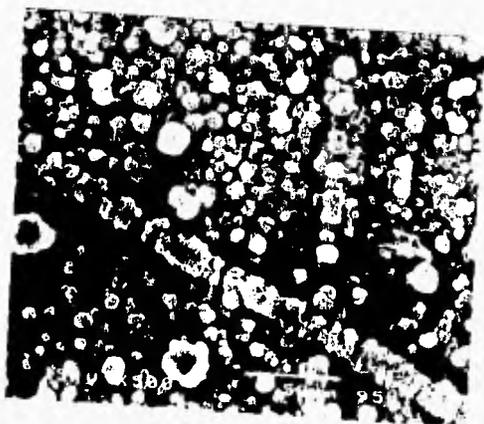
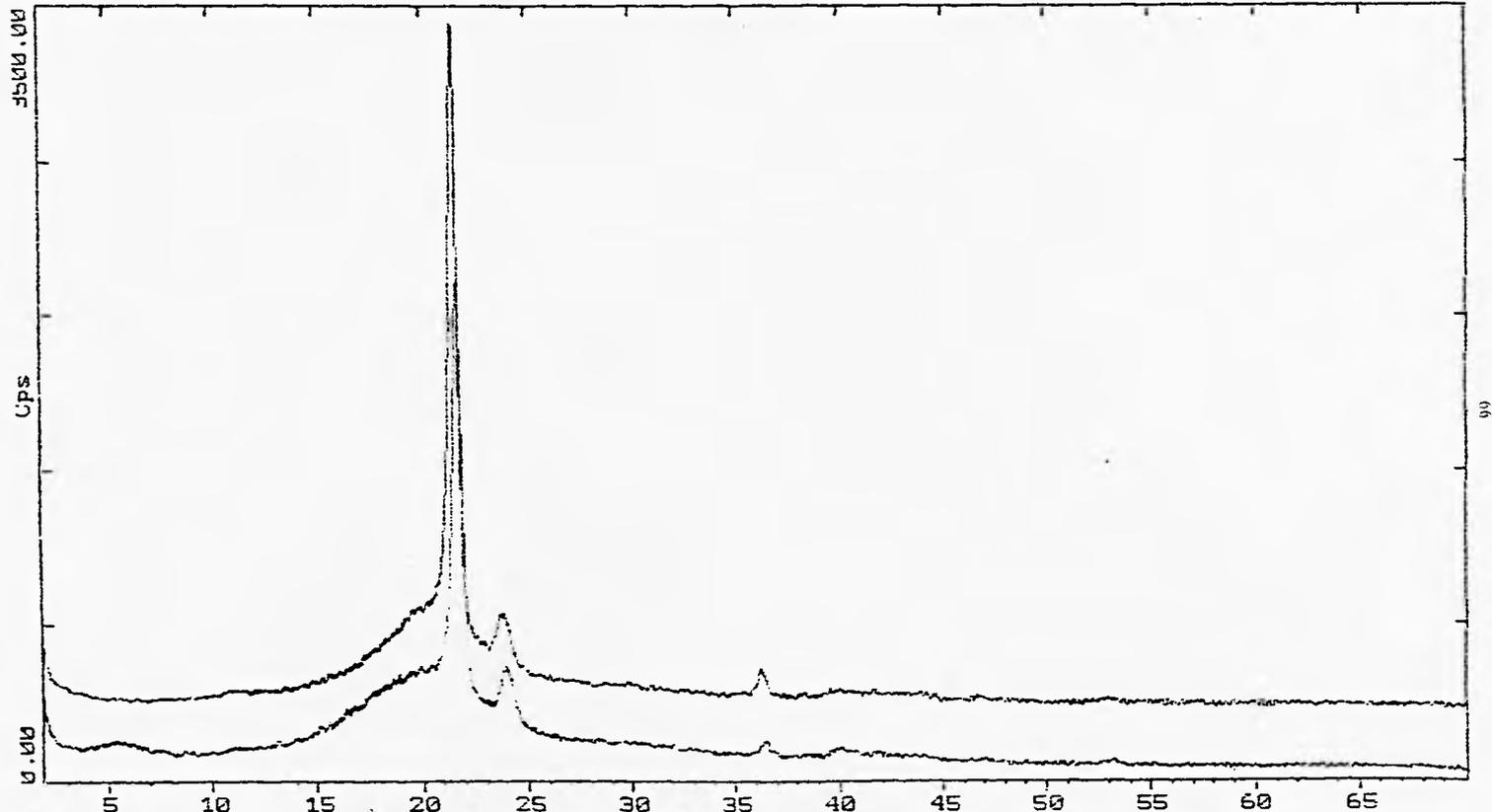
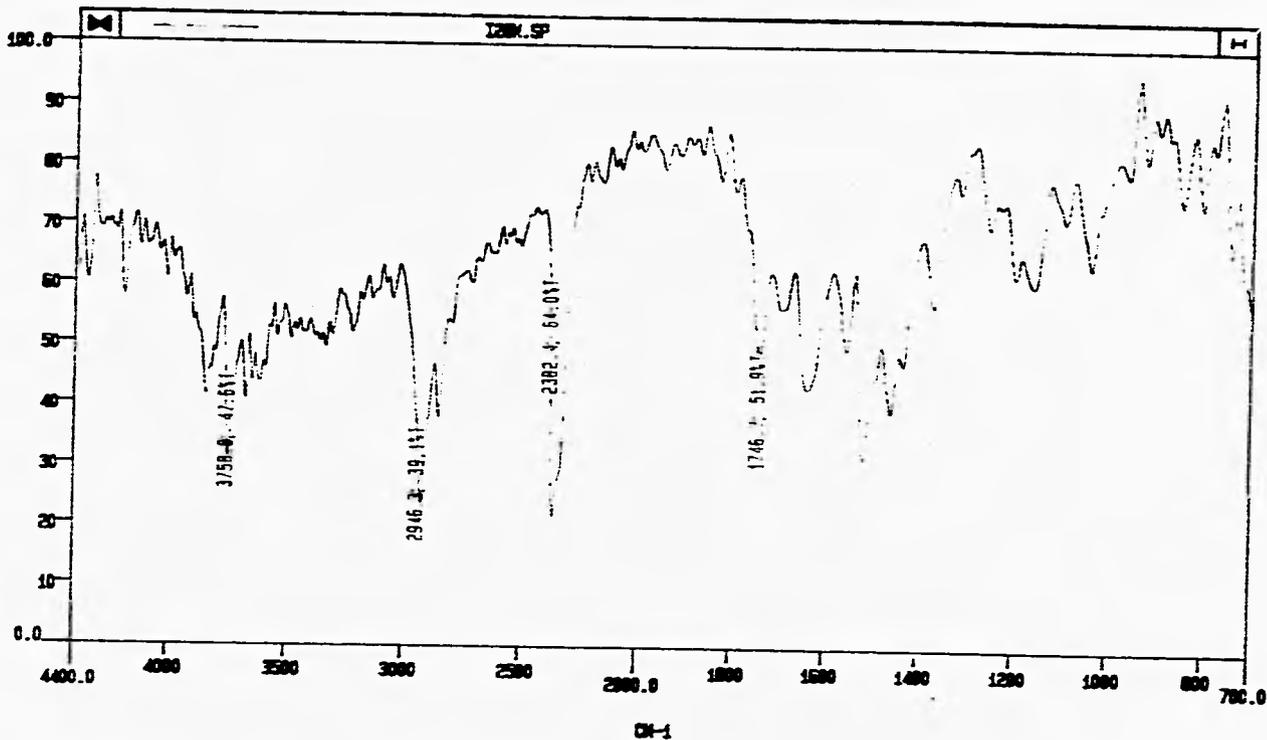


Figura 5.10 Fotografía de muestra injertada en microscopio electrónico de barrido



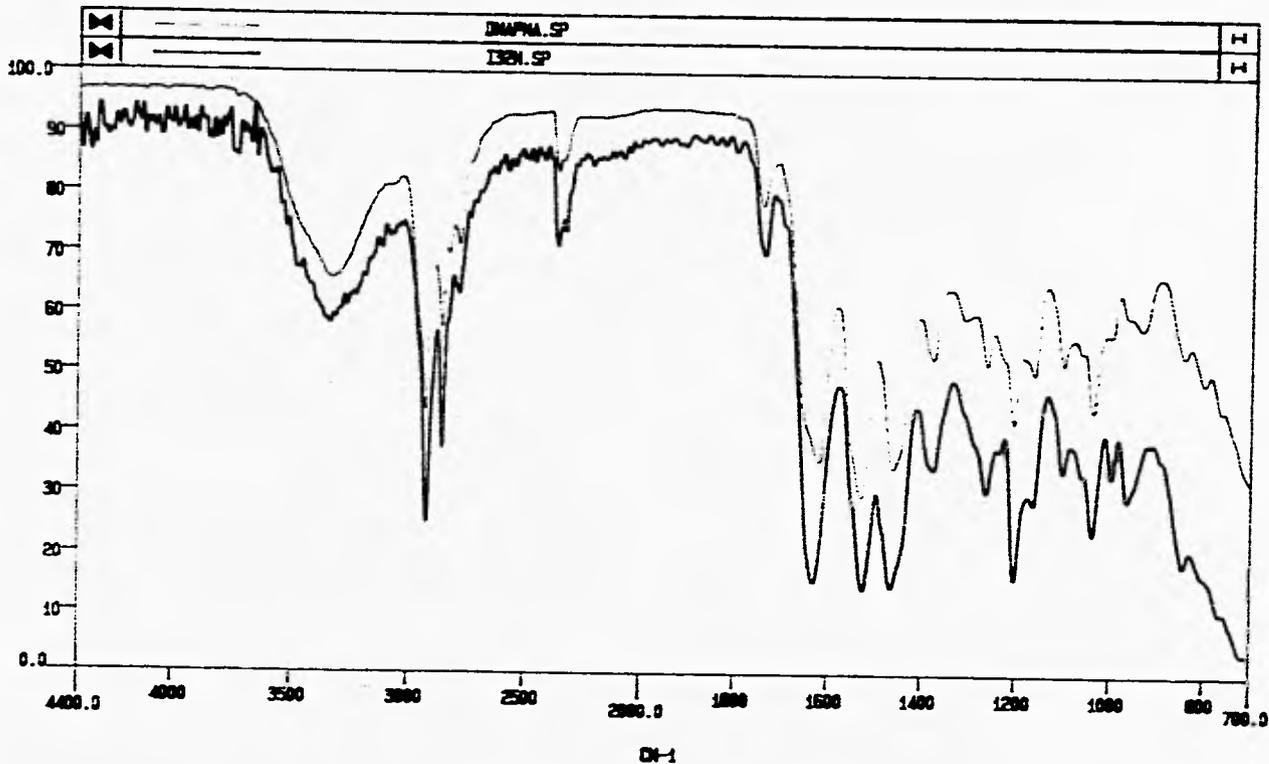
USERDATA\NPE-1.RAW PE (OT) 9.3e. 38 0.210ds WL: 1.5406Ao TC : Room
USERDATA\NPE-1.RAW PE (IT) 0.1e. 38 0.210ds WL: 1.5406Ao TC : Room

BT



67

P-E 1600 Filename: I28M.SP Date: 95/10/04 Time: 10:58:03.00
Scan: 16 Resolution: 4.00 Operator:
Sample: I-28



ST

89

P-E 1890
Scan: 16
Sample:

Filename:
Resolution: 4.00

Date: 95/10/04 Time:
Operator:

VI. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la preparación de copolímeros de injerto de Dimetilaminopropilacrilamida y Dimetilaminopropilmetacrilamida en PE por el método directo, variando la temperatura, la dosis total, la intensidad de radiación y la concentración de monómero, obteniendo injertos con rendimientos diferentes.

Se observó un aumento generalizado del rendimiento con respecto a la temperatura y también un aumento en el rendimiento con respecto a la dosis total, pero una disminución en el rendimiento cuando se incrementa la intensidad de radiación arriba de 1.6 kGy/h.

Se determinó la energía de activación en base a ajustes lineales que se hicieron a los rendimientos obtenidos a diferentes temperaturas encontrando una energía de activación de 8.679 Kcal /mol, lo cual nos indica que este es un mecanismo fácil de efectuarse.

Se encontró que la temperatura es un factor que tiene gran influencia en el rendimiento y estructura de los injertos ya que afecta tanto a aspectos físicos a través de la difusión, viscosidad y energía cinética como a aspectos químicos en velocidades de reacción de propagación, de transferencia de cadena, de iniciación y de terminación.

La temperatura de fusión disminuye con respecto al rendimiento en injertos con DMAPAA y presenta un ligero aumento con injertos de DMAPMAA.

De la misma forma, la temperatura de descomposición disminuye con respecto al rendimiento, para injertos de DMAPAA. De lo anterior se puede observar que los injertos presentan temperaturas de descomposición intermedias a las del PE y a las del DMAPAA.

También se observaron tendencias diferentes en los cambios dimensionales para injertos del mismo monómero, preparados a las mismas condiciones pero a temperaturas diferentes (a 23 °C y a 35 °C).

Se estudió el comportamiento mecánico de algunas películas injertadas observando que la elasticidad de injertos de DMAPMAA aumenta con respecto a la del polietileno en el sentido de que presenta menor rigidez que el polietileno puro a bajas temperaturas, pero a temperaturas superiores a los 40 °C el polietileno es más elástico que los injertos. También se encontró que la elasticidad de los copolímeros de injerto varía menos que la del polietileno con respecto a la temperatura.

No es conveniente obtener rendimientos mayores a 100%, debido a que sus propiedades mecánicas son pobres.

Por medio de espectroscopia en infrarrojo con reflexión atenuada FTIR-ATR se encontró a nivel superficial la presencia de los dos polímeros, polietileno y DMAPMAA para un injerto de 44% de rendimiento.

Finalmente, se obtuvo una fotografía de una muestra con 48% de injerto por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, en la cual se observa una fase formada por microesferas de 5 a 15 μm de diámetro en arreglos que tienden a ser lineales.

BIBLIOGRAFIA

1. Stephen L. Rosen. "Fundamental Principles of polymeric materials" John Wiley & Sons 1991
2. G.S. Misra, "Introductory Polymer Chemistry" John Wiley & Sons 1993
3. J.M.G. Cowie " Polymers: Chemistry & Physics of modern materials" Edinburgh 1991
4. Billmeyer F.W. Jr. " Ciencia de los Polimeros" Ed. Reverté 1975
5. Odian G. " Principles of Polimerization" John Wiley & Sons 1993
6. T.W. Graham Solomons. " Fundamentos de Química Orgánica" Limusa 1990
7. V. Ya. Kavanov, et al. " Present status and Development trends of radiation-induced Graft polymerization" Radiat. Phys. Chem Vol 37, No. 2. 1991
8. Malcom P. Stevens. "Polymer Chemistry, an introduction" Oxford University Press 1990
9. Chapiro Adolphe. "Radiation Chemistry of polymeric systems" Interscience-Publishers 1962
10. D.W. Clegg & A.A. Collyer "Irradiation effects on polymers" Elsevier Applied Science 1991
11. Wilson, Joseph E. "Radiation Chemistry of monomers, polymers and plastics" M. Dekker 1974
12. Cruz Zaragoza E., Rangel J. "Sistemas de Seguridad y Dosis en el Irradiador Gamma de la U.N.A.M." Sociedad Nuclear Mexicana, I.P.N. 1994
13. Bolt, Robert O; Caroll James G. "Radiation Effects on Organic Materials" Academic Press, New York, 1963

- 14 Adolf Jean Pierre, Guillaumont Robert, "Fundamentals of radiochemistry"
CRC Press Inc. 1993
- 15 Navarrete Manuel, Cabrera Luis. "Introducción al estudio de los
radioisótopos" 1993
- 16 Nielsen Lawrence E. "Mechanical Properties of polymers and composites"
Vol 1. Marcel Dekker Inc. New York, 1974
- 17 Smith J.M "Ingeniería de la Cinética Química" CECSA ,México D.F., 1986