

200
mes



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**INJERTO DE ACIDO ACRILICO EN POLICARBONATO
BISFENOL - A MEDIANTE RADIACION**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
PATRICIA GARCIA VAZQUEZ



MEXICO, D. F.

1999.

**TESIS CON
FALTA DE PAGOS**

274496



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. S. Guillermina Burillo Amezcua
VOCAL: Prof. Carlos Guzmán de las Casas
SECRETARIO: Prof. Roustam Aliev
1er. SUPLENTE: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
2º. SUPLENTE: Prof. Ma. del Pilar Carreón Castro

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES
U.N.A.M.**

ASESOR DEL TEMA: 

Dr. Roustam Aliev

SUSTENTANTE: 

Patricia García Vázquez

Dedicatorias

A mis padres

Ma. Isabel y Ranulfo [†] Por apoyarme siempre, por sus sabios consejos, por cuidarme tanto, y por su cariño.
Con amor, gratitud y admiración, porque por ustedes he llegado hasta aquí.

Papi, tu recuerdo siempre estará conmigo, gracias por todo...

A mis hermanos

Por ser un ejemplo para mí de superación y perseverancia.
Además de ser mis amigos son como unos padres para mí.
Los quiero mucho.

A mis abuelitos

Por brindarme su cariño y estar a mi lado cuando más los he necesitado.

A mis tíos y primos

Por que de alguna manera siempre me han apoyado.
Pero en especial a mis tíos Ma. Concepción y Nicolás Parra por su valiosa ayuda y apoyo incondicional en los momentos más difíciles que he vivido junto con mi familia. Gracias.

A mis demás familiares

Por contar con ustedes para todo.

A mis amigos de la Facultad de Química

Por compartir conmigo gratos momentos durante la carrera y haber creado un ambiente familiar en la que fue como nuestra segunda casa.

A mis amigos del laboratorio de macromoléculas

Por haber hecho grata mi estancia en este instituto.

A Maribel y Juan

Por estar a mi lado en las buenas y en las malas sin pedir nada a cambio y brindarme siempre su confianza.

A mis demás amigos

Por todo el cariño que me han brindado.

A Jimmy

Mi gran amigo
Donde quiera que estés...
Siempre te recordaré.

A Quique

Mi inspiración...
Por ti pude llevar a cabo este trabajo así como muchas otras cosas más.
Te amo.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por abrirme sus puertas para mi formación profesional.

A la Facultad de Química

Por su enseñanza académica y el desarrollo personal que en ella adquirí.

Al Instituto de Ciencias Nucleares

Por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo.

A la Dra. Guillermina Burillo

Por integrarme a su equipo de trabajo y por su apoyo.

Al Dr. Roustam Aliev

Por su asesoría en esta tesis y compartir sus conocimientos conmigo.

Al M. En C. Emilio Bucio y el Sr. Saúl Trujillo Arias

Por su apoyo y ayuda en el laboratorio de macromoléculas.

A la Dra. Ma. del Pilar Carreón

Por su apoyo en la obtención de los espectros de infrarrojo y TGA, además por su amistad.

Al Sr. Salvador Ham

Por ayudarme en la elaboración de las ampolletas.

A Epifanio Cruz y Francisco García

Por sus atenciones en la fuente de radiación.

A Antonio Ramírez

Por su colaboración en el área de computo.

A la Srita. Bertha Milla

Por su apoyo en el área administrativa.

A Carmen Vázquez del Instituto de Investigaciones en Materiales

Por la obtención de los DSC.

Toda nuestra ciencia,
comparada con la realidad
es primitiva e infantil...
y sin embargo es lo más preciado
que tenemos.

ALBERT EINSTEIN
(1879-1955)

RESUMEN

El policarbonato (PC) bisfenol A es un polímero hidrofóbico con buena estabilidad térmica y propiedades mecánicas, pero no es estable en muchos solventes orgánicos. La introducción de algunos grupos funcionales en el PC vía injerto por radiación es una perspectiva para inmovilización de diferentes compuestos; el injerto puede mejorar la hidrofilidad de la superficie del PC y algunas otras propiedades. Además, el injerto por radiación puede acompañarse por procesos de entrecruzamiento dando como resultado un mejoramiento en la resistencia química de este polímero.

El efecto de la radiación ionizante en las propiedades del policarbonato bisfenol A ha sido investigado por varios autores [1-5], así como el injerto de ácido acrílico en diferentes polímeros por el método de preirradiación [6-9]. Además se le han encontrado numerosas aplicaciones a los polímeros injertados con poliácido acrílico [10].

El injerto de ácido acrílico en policarbonato bisfenol A, fue llevado a cabo mediante el método de preirradiación oxidativa, en soluciones de agua, acetona, y mezcla acetona-agua; y por el método directo en fase líquida a partir de solución acuosa y en fase vapor en soluciones de acetona. Se investigó el efecto de la dosis de irradiación, temperatura y concentración de monómero en el valor de injerto obtenido, así como la hidrofilidad y reticulación en el policarbonato modificado que se obtuvo.

Se hicieron pruebas de caracterización para las muestras modificadas por medio de espectroscopía de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

ÍNDICE

Objetivo	1
Introducción	2
Abreviaturas y simbología	4
CAPÍTULO 1 Generalidades	
1.1 Polímeros	6
1.1.1 Definición	7
1.1.2 Clasificación de los polímeros	6
1.1.3 Morfología de los polímeros	10
1.2 Copolímeros	11
1.2.1 Copolimerización	11
1.2.2 Clasificación de los copolímeros	13
1.2.3 Copolímeros de injerto	14
1.3 Radiactividad y química de radiaciones	15
1.3.1 Radiactividad	15
1.3.2 Tipos de radiación ionizante	23
1.3.3 Unidades de radiación	24
1.3.4 Fuentes de radiación ionizante	26
1.3.5 Interacción de la radiación con la materia	27
1.3.6 Dosimetría	33
1.4 Química de radiaciones en macromoléculas	35
1.4.1 Conceptos básicos	35
1.4.2 Transformaciones de los polímeros por radiación	37
1.4.3 Métodos de copolimerización de injerto	42
1.5 Policarbonato Bisfenol A y Ácido acrílico	50
CAPÍTULO 2 Métodos de Caracterización	
2.1 Métodos de caracterización	54
2.1.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	54
2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	55
2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	56

CAPÍTULO 3 Experimentación

3.1 Método de preirradiación en aire	58
3.2 Método directo (fase líquida)	61
3.3 Método directo (fase vapor)	61
3.4 Caracterización	63

CAPÍTULO 4 Resultados

4.1 Método de preirradiación en aire	66
4.2 Método directo (fase líquida)	72
4.3 Método directo (fase vapor)	73
4.4 Caracterización	75

CAPÍTULO 5 Análisis de resultados

5.1 Método de preirradiación en aire	82
5.2 Método directo (fase líquida)	88
5.3 Método directo (fase vapor)	90
5.4 Caracterización	92

CAPÍTULO 6 Conclusiones

6.1 Método de preirradiación en aire	96
6.2 Método directo (fase líquida)	97
6.3 Método directo (fase vapor)	98

APÉNDICE	99
-----------------	----

BIBLIOGRAFÍA	101
---------------------	-----

Objetivo:

Iniciar la investigación básica del injerto de Ácido Acrílico (AcA) en películas de Policarbonato (PC) Bisfenol A por medio de radiación ionizante (γ), para establecer las condiciones y parámetros para trabajar con este sistema, pues hasta la fecha no se han encontrado publicaciones acerca de la modificación del PC vía injerto por radiación.

INTRODUCCIÓN

En el mercado mundial existe gran diversidad de materiales poliméricos que cubren diversas necesidades, pero cada día se busca sintetizar nuevos materiales o modificar los ya existentes, para aplicaciones más específicas.

Debe tomarse en cuenta la posibilidad de modificar las características de los polímeros mediante mezclado con determinados aditivos u otros polímeros, así como la preparación de copolímeros.

La copolimerización de injerto es un método para modificar las propiedades de polímeros, entre ellas, mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas, permeabilidad a gases y vapores, resistencia química, adherencia, hidrofiliidad, etc., así como la introducción de algunos grupos funcionales para inmovilización de diferentes compuestos químicos.

Una vía para llevar a cabo la copolimerización de injerto es el uso de radiación ionizante, la cual juega el papel de iniciador en este proceso, produciendo cationes reactivos, aniones y radicales libres. Además puede participar en procesos de polimerización, entrecruzamiento y degradación, permitiéndonos obtener materiales con nuevas propiedades.

El uso de radiación ionizante permite eliminar la necesidad de agentes iniciadores y catalizadores, proporcionándonos así productos que son seguros, prácticos y benéficos.

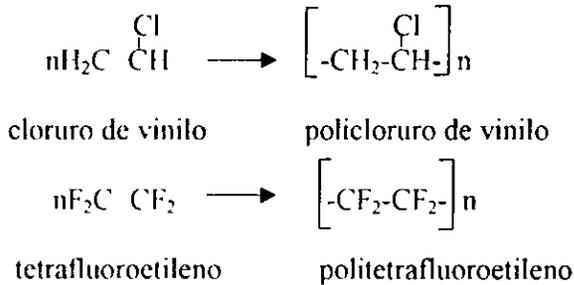
Algunas aplicaciones exitosas incluyen procesos para terminados textiles, manufactura de polietileno injertado con ácido acrílico (el cual tiene una alta adherencia con el aluminio), y la producción de membranas de intercambio iónico. Un área de gran interés que está en crecimiento actualmente es la preparación de materiales biocompatibles (para construcción de órganos artificiales, implantes, prótesis, etc.), así como la inmovilización de componentes bioactivos (anticuerpos, antibióticos, agentes anticancerígenos, enzimas, hormonas, etc.).

Abreviaturas y Simbología

PC	Policarbonato
AcA	Ácido acrílico
PAcA	Poliácido acrílico
γ	Radiación gamma
^{60}Co	Radioisótopo cobalto-60
	Radiación
IR	Infrarrojo
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
ATR	Reflectancia total atenuada
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea

Capítulo 1

GENERALIDADES



1.1.2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se pueden clasificar de distintas formas: por su origen, estructura, comportamiento térmico, mecanismo de polimerización, configuración de la cadena, aplicación, por consumo o volumen, etc.

Por comportamiento térmico

Termoplásticos. Son polímeros que pueden ser procesados más de una vez, los cuales se reblandecen y fluyen bajo calentamiento y pueden ser transformados en cualquier forma deseable, estabilizándose con un posterior enfriamiento. Este ciclo se puede repetir, permitiendo el reciclamiento de los artículos termoplásticos. Este comportamiento es una consecuencia de la ausencia de entrecruzamientos químicos en estos polímeros, lo cual permite fundirlo.

Termofijos. Estas resinas consisten en una mezcla reactiva con componentes de bajo peso molecular, las cuales reaccionan bajo calentamiento y entonces se transforman a partir de un fluido en un material

Ramificados. La cadena polimérica tiene unida en varios puntos centrales moléculas monoméricas formando ramificaciones a lo largo de ella. Las ramificaciones pueden ser largas o cortas Fig. 1 (A) y (B). Cuando las ramificaciones son extensas el polímero puede tener una estructura dendrítica, en donde las ramificaciones tienen a su vez otras ramificaciones, es decir, ramificaciones ramificadas Fig. 1 (C). La presencia de ramificaciones tiene un efecto importante en muchas de las propiedades del polímero, como lo es el decremento de la cristalinidad.

Entrecruzados. Se forman cuando se unen cadenas ramificadas formando una especie de red, la cual puede ser de distintos tamaños dependiendo del método de entrecruzamiento empleado y de las condiciones, pudiéndose obtener polímeros ligeramente o altamente entrecruzados. [13]

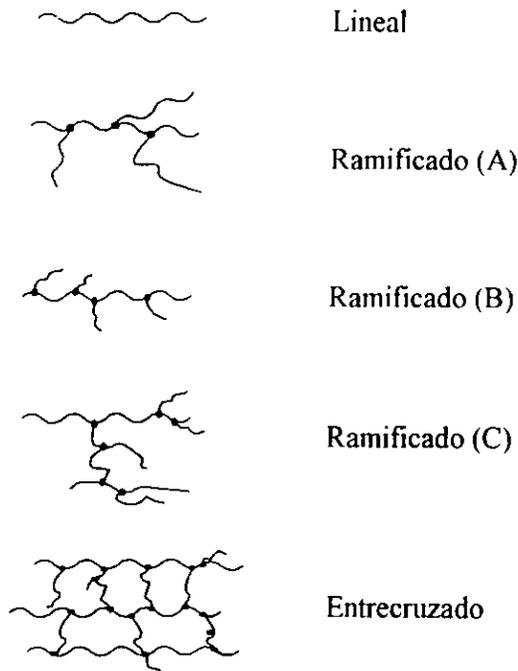


Fig. 1 Clasificación de los polímeros

1.1.3 Morfología de los polímeros

El orden en los polímeros en el estado sólido está relacionado con la presencia de estructuras regulares (cristales) y depende de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Las cadenas moleculares se entrelazan de una forma completamente desordenada, constituyendo lo que se denomina una *matriz amorfa*, o se empaqueta ordenadamente, formando *zonas cristalinas*.

Las zonas cristalinas, dispersas en la matriz amorfa, son agrupaciones ordenadas de tramos de cadenas macromoleculares, que quedan paralelas unas a otras, aunque con grandes imperfecciones, denominadas *cristalitas*. La proporción de la masa del polímero que se encuentra así agrupada con respecto a la masa total se designa como grado de cristalinidad.

Generalmente y siempre que no haya impedimentos espaciales coexisten zonas cristalinas y amorfas en los polímeros formándose millares de pequeñas "islas" de regiones cristalinas rodeadas o no por material amorfo (Fig. 2), pudiendo estar presentes las mismas moléculas en ambas fases.



Fig. 2 Morfología de los polímeros
(modelo folded chain lamella)

La cristalinidad tiene su origen en las atracciones entre moléculas. Cuando el polímero no contiene grupos laterales grandes, las cadenas quedan muy cercanas entre sí y las fuerzas de atracción son más intensas. Cuando sucede esto, las cadenas orientadas quedan fijas en sus posiciones, esto es, cristalizadas, también se favorece cuando los grupos laterales tienen tacticidad (están ordenados regularmente), de igual manera cuando existen dipolos o se forman puentes de hidrógeno. Por el contrario cuando se tienen grupos sustituyentes voluminosos (ó ramificaciones) se dificulta el ordenamiento de las cadenas, más aún cuando la sustitución provoca una asimetría estructural (isómeros atácticos). De esto se deduce que los polímeros lineales pueden cristalizar con más facilidad que los ramificados.

El grado de cristalinidad, la forma y tamaño de los cristalitos dependen del proceso de transformación al que ha sido sometido, tanto en lo que se refiere a la velocidad de evaporación del disolvente, si se parte de una disolución, como a la velocidad de eliminación de calor, cuando se enfría el material fundido, y de la existencia de tensiones mecánicas que orientan las cadenas moleculares en una o varias direcciones. [13, 14, 15]

1.2 Copolímeros

1.2.1 Copolimerización. Consiste en la formación de macromoléculas a partir de dos o más monómeros de estructura química diferente, cuya naturaleza va a depender de:

- a) La naturaleza de los monómeros.
- b) De las concentraciones relativas de los monómeros presentes.

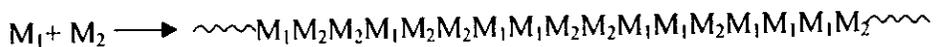
- c) De la distribución de las secuencias, es decir, de la forma en la que se unan los monómeros durante el proceso de polimerización.

Por estos motivos, la técnica de copolimerización constituye el método ideal para obtener polímeros que presenten determinadas características físicas y químicas, útiles para aplicaciones específicas deseadas.

Se conocen innumerables copolímeros industriales en los que se ha logrado modificar sustancialmente su estabilidad, características mecánicas, térmicas, ópticas, químicas, etc.

Los copolímeros juegan un papel muy importante en los polímeros de origen natural, especialmente en el caso de los polisacáridos y proteínas, en los que sus propiedades dependen de cómo se establecen las secuencias de los azúcares y aminoácidos. [16]

El proceso de copolimerización puede representarse de la siguiente manera:



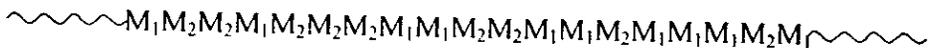
El copolímero formado está compuesto por unidades monoméricas M_1 y M_2 distribuidas al azar o de forma regular dependiendo de la estructura de los monómeros utilizados, tipo de iniciación empleada, disolvente, temperatura, etc.

Las reacciones de copolimerización pueden ser multicomponentes. Un copolímero formado por dos monómeros se denomina bipolarimero o copolímero. cuando son tres terpolimero, etc.

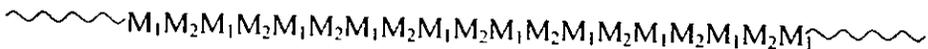
La posibilidad de formar copolímeros con estructura química heterogénea permite obtener determinadas propiedades, variando la composición de los distintos monómeros, lo que no se consigue mezclando dos homopolímeros, por lo que es importante mencionar que un copolímero no es una mezcla de éstos.

1.2.2 Clasificación de los copolímeros

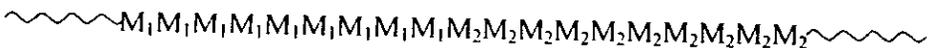
Copolímeros estadísticos o al azar. En este tipo de copolímeros las unidades estructurales se disponen al azar unas respecto a las otras, originando estructuras del tipo:



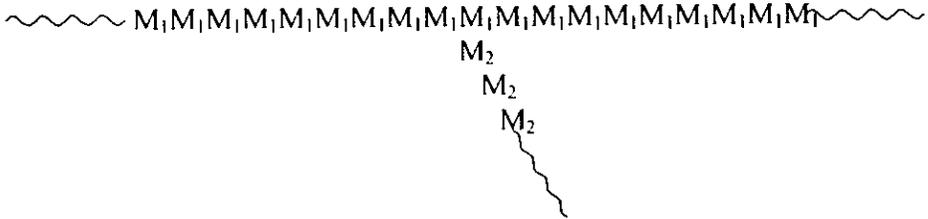
Copolímeros alternantes. Estos copolímeros contienen las dos unidades monoméricas en cantidades equimolares en una distribución regular alternada:



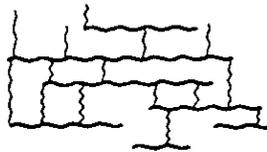
Copolímeros de bloque. Son copolímeros lineales con una o más secuencias largas ininterrumpidas de cada especie monomérica:



Copolímeros de injerto. Son copolímeros ramificados, los cuales están formados por una columna de un monómero en la cual están adheridas una o más cadenas laterales del otro monómero: [13]



Copolímeros de red. Surgen como una derivación de los copolímeros de injerto, obteniéndose un arreglo, en el cual se forman enlaces o puentes entre polímeros de injerto, equivalente a un entrecruzamiento en un homopolímero. El resultado es un copolímero entrecruzado:



1.2.3 Copolímeros de injerto

La probabilidad de encontrar secuencias largas de un monómero en un copolímero ordinario al azar es muy pequeño. Los métodos para obtener copolímeros con largas secuencias de monómero son de gran interés, ya que proporcionan polímeros con propiedades ampliamente diferentes a las de los copolímeros al azar.

Polímeros con largas secuencias de dos monómeros pueden dar dos arreglos de cadenas: copolímeros de bloque y copolímeros de injerto.

La *copolimerización de injerto* resulta de la formación de un sitio activo en un punto de una molécula polimérica, quedando expuesto a un segundo monómero. La mayoría de los copolímeros de injerto se forman por polimerización por radicales libres. La mayor reacción de activación es la de transferencia de cadena al polímero. En muchos casos la reacción de transferencia involucra la extracción de un átomo de H. La radiación UV ó ionizante, así como iniciación redox, entre otros métodos, también pueden usarse para producir radicales poliméricos que conducen a la formación de copolímeros.

1.3 Radiactividad y química de radiaciones

1.3.1 Radiactividad

La radiactividad fue descubierta en 1896 por Henri Bequerel, como una consecuencia directa del descubrimiento de los rayos X por Röntgen algunos meses antes. Bequerel estaba trabajando con una sal de uranio, cuando encontró que emitía radiaciones similares a los rayos X, con un considerable poder de penetración. El término radiactividad aparece un año después en una publicación por Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la peblenda, un mineral que contenía radio y uranio. Desde entonces las radiaciones, los materiales que las emiten y sus aplicaciones han sido continuamente estudiadas, dando lugar a la creación de nuevas disciplinas científicas: Radioquímica, Química de Radiaciones,

Química Nuclear, Física Nuclear, Ingeniería Nuclear, Medicina Nuclear, Radiobiología, etc.

Las ciencias nucleares se complementan una a otra y sus aplicaciones resultan interdisciplinarias en un gran número de casos.

La materia es *radiactiva* cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o sólo energía, y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. Este es un proceso espontáneo y al azar, independiente de factores externos. La probabilidad de que un núcleo radiactivo particular emita partículas o rayos en la unidad de tiempo adoptado, es independiente del destino de núcleos vecinos y del estado químico de los átomos o de sus condiciones físicas.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de cuatro especies principalmente: partículas α , partículas β , neutrones y rayos γ .

Partículas α . Consisten en 2 neutrones asociados con 2 protones. Pueden considerarse como núcleos de átomos de helio, y tienen una masa de 4 u.m.a (unidad de masa atómica).

1 u.m.a es equivalente a 1/12 de la masa del átomo de $^{12}\text{C} = 1.66043 \times 10^{-24}\text{g}$

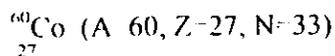
Partículas β . Son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón, aprox. $1/1832$ de la del protón y $1/1834$ del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece 1 unidad.

Neutrones. Son partículas sin carga con masa de aproximadamente 1 uma, por tanto, los núcleos perdiendo neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.

Rayos γ . Son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos x, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidas por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. A los rayos γ se les puede llamar fotones al considerarlos como paquetes de energía con valor constante, emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

Núclido. Es un átomo con una constitución nuclear característica, es decir, un número atómico determinado igual al número de protones (designado por Z), y un número de masa específico igual al número de protones más neutrones (designado por A). Por lo tanto el número de neutrones (N) es la diferencia entre el no. de masa y el no. atómico $N = A - Z$.

Una forma simple de indicar las características de cada núclido, consiste en colocar el no. de masa y el no. atómico a la izquierda del símbolo del elemento en cuestión:



Isótopos. Son los núclidos que tienen el mismo valor de no. atómico (Z), pero diferentes valores de no. de masa (A) y de no. de neutrones (N). Por ejemplo ${}^{31}_{15}\text{P}$ y ${}^{32}_{15}\text{P}$, que difieren en un neutrón, siendo el primero un isótopo inerte que forma el 100% del fósforo en la naturaleza y el segundo un isótopo radiactivo, es decir, un radioisótopo.

Como el número atómico Z determina la identidad de los elementos, los diversos isótopos que los forman difieren sólo en el no. de masa A , por lo que resulta suficiente para identificarlos mencionar sólo este último. Por ejemplo ${}^{59}\text{Co}$ (inerte, 100% del Co que existe en la naturaleza) ó ${}^{60}\text{Co}$ (radioisótopo, producido por irradiación neutrónica del elemento natural).

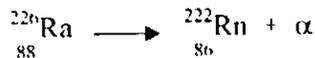
Radiactividad y no. de masa. La radiactividad que existe en la naturaleza es producida principalmente por elementos muy pesados, con gran no. de

protones y neutrones que representan un gran no. de masa. La relación N/Z es igual o casi igual a 1 para los elementos ligeros y es >1 para los elementos pesados. Cuando la relación natural N/Z es rota se tiene un exceso de neutrones o protones, emitiéndose partículas β^- o β^+ respectivamente tendiéndose a restablecer el valor natural de N/Z .

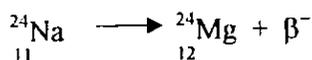
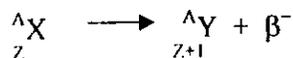
Tipos de decaimiento radiactivo

El decaimiento radiactivo es la desintegración de núcleos radiactivos emitiendo radiaciones para que los núclidos alcancen su estabilidad.

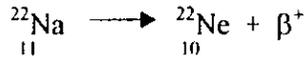
Emisión α . En general, sólo los isótopos de los elementos más pesados con $Z > 82$ emiten partículas α para conseguir su estabilidad, perdiendo 2 unidades en carga y 4 en masa:



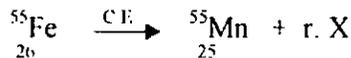
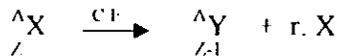
Emisión β^- . Como se mencionó anteriormente los núclidos con un exceso de neutrones emiten partículas β^- o negatrones convirtiendo neutrones en protones para aproximarse al valor N/Z que les da estabilidad:



Emisión β^+ . Los núclidos con exceso de protones emiten partículas β^+ o positrones, convirtiendo protones en neutrones:



Emisión de rayos X. Puede suceder que un protón en exceso tome un electrón orbital, generalmente de la capa K, la más próxima al núcleo, para transformarse en neutrón; la órbita vacía es ocupada por un electrón de una órbita exterior emitiendo un rayo X. Este proceso es llamado *captura electrónica* (C.E.):



Emisión γ (transición isomérica). Es el proceso por el cual un núclido emite un rayo γ , permaneciendo con igual no. atómico y no. de masa, pero en un nivel de energía inferior. El núclido tiende a la estabilidad valiéndose de un reacomodo de las partículas subnucleares, cambiando así su nivel de energía. Los núclidos que se encuentran en un estado de excitación y necesitan emitir energía en forma de radiación γ para alcanzar su estabilidad son llamados núclidos en estado metaestable:



Puede ocurrir que un rayo X o γ interactúe con un electrón orbital de las capas K o L comunicándole su energía y lanzándolo del átomo, con lo que se emite un electrón (e^-) en vez de radiación electromagnética. Este proceso es llamado *conversión interna* y los electrones lanzados se identifican como *electrones Auger* o *por conversión*, según hayan sido lanzados por un rayo X o γ .

Esquemas de decaimiento. A fin de representar las pérdidas de energía y los cambios de no. atómico que resultan del decaimiento radiactivo, han sido creados esquemas o diagramas llamados de desintegración o decaimiento. En estos diagramas diferentes pasos o niveles de energía son representados por líneas horizontales. La caída de un nivel a otro por decaimiento radiactivo es indicada como sigue:

- a) Caídas verticales representan el decaimiento por medio de radiación γ , cuando tiene lugar la transición isomérica.
- b) Movimientos a la derecha representan un avance en cargas positivas cambiando a un elemento de mayor no. atómico por emisión de partículas β^- .
- c) Movimientos a la izquierda indican una pérdida de carga positiva, cambiando a un elemento de menor no. atómico por emisión de partículas α o β^+ , o bien captura electrónica con emisión de rayos X. [17]

Ejemplo:

Cobalto-60

Decae a níquel-60 por negatrones de 0.314 MeV, emitidos por más del 99% de los átomos, el 0.01% emite negatrones de 1.488 MeV. El níquel-60 excitado alcanza su estado base por emisión de 2 rayos γ de 1.173 MeV y 1.332 MeV (Fig. 3).

Vida media 5.24 años.

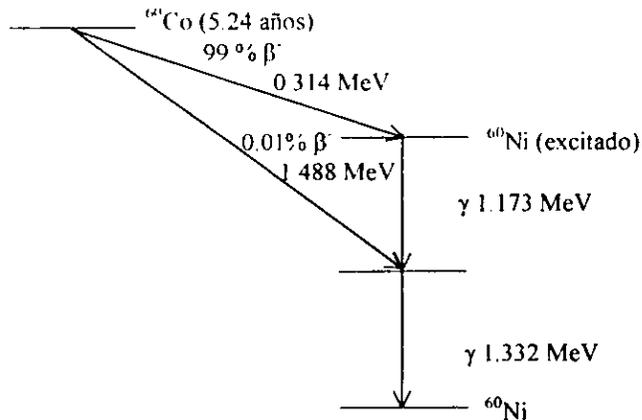


Fig. 3 Esquema de decaimiento del ^{60}Co

1 Megaelectronvoltio (MeV) se define como 1 millón de veces la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 Voltio.

1.3.2 Tipos de radiación ionizante

Las radiaciones ionizantes se dividen en forma general en dos tipos: radiación fotónica y corpuscular. También se les conoce como radiaciones de alta energía.

Radiaciones fotónicas ó electromagnéticas. Usadas en la Química de altas energías, son los rayos X y rayos γ . En la Química de Radiaciones en polímeros se usa generalmente radiación fotónica con energía de partícula de $10^3 - 10^6$ eV. Esta radiación se puede caracterizar mediante la energía del fotón E (en eV) y la longitud de onda λ (en nm):

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

donde:

$$h \text{ (constante de Planck)} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c \text{ (velocidad de la luz)} = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Radiación corpuscular. Incluye flujos de partículas cargadas, electrones, protones, iones multicargados, y neutrones acelerados, así como isótopos radiactivos que emiten radiación corpuscular en forma de partículas α (núcleos de He) y partículas β (electrones).

En la Química de Radiaciones en polímeros, la radiación de neutrones (o mezcla de neutrones + γ) generalmente no es usada porque induce radiactividad por reacciones nucleares.

Los tipos de radiación ionizante usadas en la Química de Radiaciones en polímeros son la radiación γ y electrones acelerados. Estos tipos de radiación causan esencialmente las mismas transformaciones en los sistemas poliméricos irradiados, y las consecuencias de su efecto no dependen de la naturaleza de la radiación. La única diferencia entre estos dos tipos de radiación es la profundidad de penetración y el rendimiento radioquímico G , donde G se define como el número de moléculas transformadas, por cada 100 eV de energía absorbida

1.3.3 Unidades de Radiación

En la evaluación del grado e intensidad de radiación en Química de radiaciones se usan los conceptos de dosis (dosis de absorción y dosis de exposición), e intensidad de dosis.

La **Dosis de exposición** de la radiación fotónica o simplemente dosis de exposición es medida en Roentgens (R).

1 Roentgen es la cantidad de rayos X o radiación γ (con una energía de partícula de más de 3MeV) que pasa continuamente a través de 1cm^3 de aire seco atmosférico a condiciones normales de presión y temperatura (0.001293 g) que genera 2.08×10^{19} pares de iones

En un gramo de aire 1 R corresponde a 87.7 erg ó 5.5×10^{13} eV

El equivalente de energía de 1 R en aire es 5.5×10^7 MeV/g

En unidades del S.I. $1\text{R} = 2.58 \times 10^{-4}$ C/kg

La **Dosis de absorción** ionizante (dosis de absorción o dosis D) es la energía absorbida de la radiación ionizante por unidad de masa de material. Las unidades son el rad y el Gray.

1 **rad** es la dosis de radiación que resulta de la absorción de 100 ergios por gramo de material. En esta forma, iguales intensidades de radiación en un campo dado pueden proporcionar diversas cantidades de energía a 1 gramo de diferentes materiales, según sea su densidad o capacidad para absorber radiaciones.

El **Gray** (S.I.) es la cantidad de radiación absorbida que disipa 1 J de energía por kg de material, y es la unidad que se usa actualmente.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} = 0.01 \text{ MGy}$$

El rango de dosis usada en Química de Radiaciones en polímeros es de 10^{-10} - 10^6 Gy.

La **Intensidad de dosis de radiación** ionizante absorbida o simplemente intensidad de dosis de radiación, es la velocidad a la cual energía es transferida a un material por medio de radiación. La unidad en el S.I. es el Gy/s.

$$1 \text{ rad/s} = 0.01 \text{ Gy/s}$$

$$1 \text{ Mrad/h} = 10 \text{ kGy/h}$$

$$1 \text{ W/kg} = 1 \text{ Gy/s}$$

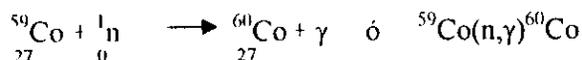
1.3.4 Fuentes de radiación ionizante

Las fuentes de radiación ionizante usadas en Química de Radiaciones en polimeros son las fuentes de radiación gamma y los aceleradores de electrones.

Fuentes de radiación γ

El ^{60}Co , y menos frecuentemente, el ^{137}Cs son usados como radionúclidos en la química de radiaciones como fuentes de radiación γ . La vida media del ^{60}Co es de 5.3 años y presenta energías fotónicas de 1.33 - 1.17 MeV. La vida media del ^{137}Cs de 30 años (con una energía fotónica de 0.66 MeV).

La formación del radionúclido ^{60}Co a partir del isótopo natural ^{59}Co toma lugar en los canales de un reactor nuclear de acuerdo con la siguiente reacción:



Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos γ pueden penetrar más de 300 mm. [18]

Aceleradores de electrones

Entre las fuentes de radiación ionizante, los aceleradores de partículas han sido exitosamente usados en la Química de Radiaciones en polímeros.

Una ventaja de los aceleradores de electrones es su mayor seguridad (cuando son desconectados la radiación es segura). La corriente de un haz de electrones determina la intensidad de dosis absorbida, la cual es varios órdenes de magnitud más alta que la de radiación γ de fuentes de radionúclidos. Los aceleradores son muy usados en procesos de modificación de polímeros inducidos por radiación (entrecruzamiento, curado e injerto), y con menor frecuencia en polimerización.

La principal limitación del uso de aceleradores de partículas cargadas es la pequeña longitud de la trayectoria del electrón en un medio condensado: alrededor de 0.5 cm/MeV. Como resultado, la radiación es absorbida por el medio, el polímero (o el monómero) y las paredes del reactor. De aquí que estas instalaciones son convenientes para procesos que ocurren en capas delgadas.

1.3.5 Interacción de la radiación con la materia

Cuando una sustancia es sometida a una alta energía de radiación, la absorción es independiente de su naturaleza, y la energía absorbida es directamente proporcional al número total de electrones por unidad de volumen de la sustancia sometida a radiación.

En un vacío perfecto, las radiaciones continuarían moviéndose indefinidamente, pero en un medio sólido, líquido o gaseoso, todas las formas de radiación pierden energía y acaban por ser absorbidas. La energía transferida a la materia origina diversos eventos de ionización con los átomos que la constituyen, según el tipo de radiación y cantidad de energía disipada, lo que hace posible la detección de las radiaciones.

Cuando electrones de alta energía se mueven a través de un material, su energía es perdida por la emisión de radiación electromagnética y la interacción coulombica con los electrones del material irradiado, causando ionización y excitación de átomos y moléculas.

Desde el punto de vista físico, la interacción de radiaciones de alta energía con la materia depende de la energía de los fotones y el no. atómico del elemento. Dependiendo de estos factores uno de los tres siguientes mecanismos puede prevalecer: *el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton, y el efecto de producción de pares.* [18, 19]

Efecto fotoeléctrico

El principal proceso de interacción a bajas energías del fotón es el efecto fotoeléctrico, en el cual el fotón interacciona con el absorbedor, transfiriendo su energía total $h\nu$ a un electrón de la corteza atómica. Se emplea una pequeña parte para el desprendimiento del electrón del átomo y el resto aparece como energía cinética del electrón liberado (fotoelectrón). La relación se puede representar como la ecuación de Einstein (Fig. 4):

$$E_e = h\nu - E_a$$

donde:

E_e = Energía del fotoelectrón

$h\nu$ = Energía del rayo γ absorbido (fotón)

E_a = Energía de amarre del electrón lanzado

Después de que el fotoelectrón es emitido, el vacío es ocupado por un electrón de una capa vecina, y electrones son sucesivamente transferidos del orbital exterior al interior vacante. Estos electrones van acompañados de emisión de fotones de característica fluorescente (radiación de rayos X), o en vez de ésta un electrón es expulsado de las capas exteriores sin radiación intermedia (efecto Auger).

La absorción fotoeléctrica es más característica para elementos pesados, y los electrones expulsados son generalmente de los niveles K y L. [20]

Efecto Compton

En este fenómeno se hace presente la propiedad corpuscular del cuanto γ , y se considera que toma lugar con la participación de electrones libres.

El fotón (rayo γ) tiene una mayor energía que en el caso previo y no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor

oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes comunicarles su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación (Fig. 4):

$$E_{g2} = E_{g1} - E_a$$

donde:

E_{g2} Energía del rayo dispersado

E_{g1} Energía del rayo incidente

E_a = Energía de amarre del electrón lanzado

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico.

El efecto Compton predomina sobre un rango pequeño de energías de fotón cercanas a 1 MeV para materiales con un no. atómico alto, pero sobre un rango mucho más amplio de energías para materiales de bajo no. atómico.

Producción de pares

Cuando la energía del fotón incidente (rayo γ) es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce 2 partículas β , una negativa y otra positiva. Como 2 masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas [$2(E + mc^2)$, $2mc^2 = 2 \times 0.51 = 1.02$ MeV]. Si la energía del rayo γ inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro

electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora 2 fotones (rayos γ) de 0.51 MeV cada uno, esto se conoce como proceso de aniquilación, el cual puede ser considerado como el inverso de la producción de pares (Fig. 4).

Este proceso es típico de elementos pesados y su importancia en la Química de Radiaciones en polímeros es generalmente insignificante.

La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton. [17]

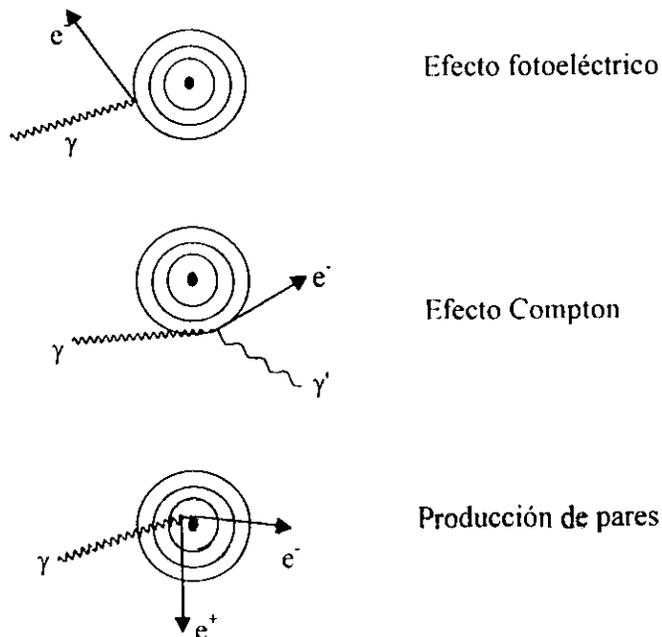


Fig. 4 Interacción de la radiación con la materia

Procesos de la radiación química

Primarios. Son procesos de ionización y excitación de moléculas al ser sometidas a irradiación, dándose el rompimiento de enlaces químicos con la formación de iones y radicales. Las moléculas excitadas, es decir con exceso de energía (electrónica, vibracional, rotacional, etc.) pueden transferirla a otras moléculas, conduciendo a subsecuentes actos de excitación y ionización de moléculas vecinas. Inmediatamente después de esto, la energía almacenada en las moléculas puede degenerar en energía vibracional o calor que incrementa la temperatura de la matriz.

Secundarios. Estos procesos resultan de la interacción entre fragmentos activados de moléculas unos con otros y con las moléculas que no fueron sometidas a radiación, donde la energía inicialmente absorbida es redistribuída teniendo una gran variedad de transformaciones de radicales, iones y moléculas excitadas, determinando así la estructura de los productos finales de las transformaciones por radiación.

Efectos reversibles e irreversibles de la radiación

Efectos reversibles

Este fenómeno es típico en los polímeros. Los cambios en las propiedades desaparecen después de que la radiación se detiene. Los cambios reversibles están relacionados con la presencia de productos primarios de la interacción de la radiación con la materia en el polímero irradiado (o material polimérico). Se reducen a (1) la aparición de conductividad eléctrica

inducida y (2) incremento de la velocidad de deslizamiento en el campo de radiación.

Estos efectos principalmente dependen de la intensidad de dosis absorbida, y realmente pertenecen al campo de la Física de Radiaciones de polímeros.

Efectos irreversibles

Los cambios irreversibles en las propiedades se mantienen aún después del cese de la radiación. Este es el resultado de transformaciones químicas ocurridas después de que las reacciones en el espécimen irradiado se detienen.

Estos cambios incluyen: polimerización, injerto, entrecruzamiento, degradación, ruptura de enlaces, oxidación, cambios en insaturación (desaparición y formación de enlaces C-C), ciclización, isomerización y amorfización (con menor frecuencia, cristalización).

Estos efectos se determinan principalmente por la dosis absorbida y menos extensamente por la intensidad de dosis, sin embargo es necesario tomar en cuenta ambos parámetros en investigaciones teóricas y en aplicaciones industriales.

1.3.6 Dosimetría

El principio de la dosimetría de radiación se basa en el hecho de que iguales cantidades de energía del mismo tipo de radiación producen cambios iguales en sistemas similares bajo las mismas condiciones.

Los métodos dosimétricos se dividen en directos e indirectos. En los primeros la dosimetría involucra la exposición de un detector (solución de reactivos químicos, película, etc.) y el análisis cuantitativo de la transformación química por radiación mediante un método apropiado: espectrofotométrico, electroquímico, polarimétrico, cromatográfico, etc.

Dentro de los métodos directos, se encuentran los métodos químicos donde el *dosímetro de Fricke* es el más utilizado. Este método consiste en la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a sulfato férrico, donde los iones ferrosos en solución acuosa son oxidados por irradiación ($\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\gamma} \text{Fe}^{3+}$), formándose iones férricos con pico de absorción a 304-305 nm. Por medición de la densidad de transmisión óptica (absorbancia) a esa longitud de onda, y conociendo su absorptividad molar (coeficiente de extinción molar ϵ) de iones férricos a 304 nm ($\epsilon = 2174\text{-}2195 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ a 25°C), además del rendimiento radioquímico de iones férricos ($G = 15.5$ iones/100 eV para radiación γ de ^{60}Co), la dosis absorbida D en Grays en la solución puede determinarse con la siguiente ecuación:

$$D = 2.797 \times 10^2 (A - A_0)$$

Donde A es la densidad óptica de la solución irradiada y A_0 es la densidad óptica de la solución inicial. [18]

1.4 Química de radiaciones en macromoléculas

Los principales problemas que considera la Química de radiaciones en macromoléculas son: polimerización, modificación polimérica por injerto, entrecruzamiento, ciclización de macromoléculas y degradación, resistencia a la radiación de materiales poliméricos, preparación de materiales compuestos y procesos industriales en la preparación y modificación de polímeros mediante radiaciones ionizantes.

La aplicación de la Química de radiaciones ionizante se ha extendido más y más cada año. La radiación hace posible por un lado iniciar o reforzar varios procesos, principalmente procesos en cadena, y por otro lado cambiar las propiedades de compuestos y materiales irradiados. El alcance de información en el campo de la Química de radiaciones se ha incrementado y continúa ascendiendo rápidamente.

1.4.1 Conceptos básicos

La *Química de Radiaciones en polímeros* es un campo interdisciplinario entre la química de polímeros y Química de radiaciones.

La *Química de polímeros* es la ciencia de la formación, estructura y transformación de macromoléculas.

La *Química de Radiaciones* es la ciencia de los fenómenos químicos ocurridos en sistemas que han absorbido radiación ionizante. Esta radiación con una energía de más de 10 eV comienza la ionización de las moléculas de la sustancia a través de la cual pasa.

Entonces, la *Química de Radiaciones en polímeros* es una ciencia que investiga el efecto de la radiación ionizante en sistemas monoméricos o poliméricos y las transformaciones que ocurren durante este proceso.

Las bases de la polimerización inducida por radiación fueron sentadas en los años 40 por los investigadores franceses M. Margat y A. Chapiro. El trabajo de Chapiro en la polimerización inducida por radiación y modificación de macromoléculas por injerto fué una considerable contribución a la teoría de la Química de Radiaciones en polímeros.

Los clásicos documentos del científico inglés A. Charlesby son de gran importancia para el entendimiento de la acción de la radiación ionizante. El es justamente considerado el fundador de la Química de Radiaciones en polímeros.

La evolución de las fuentes de radiación ionizante ha recorrido desde emisiones α y β de radionúclidos a fuentes de poder gamma, aparatos de rayos X, hasta modernos aceleradores de electrones de alto voltaje.

Campos de estudio de la Química de Radiaciones en polímeros

1) Polimerización inducida por radiación: Formación de polímeros mediante irradiación ionizante de monómeros.

2) Transformaciones químicas por radiación en sistemas poliméricos

a) Copolimerización de injerto inducida por radiación: Es la modificación de polímeros y materiales poliméricos mediante injerto de monómeros.

- b) Entrecruzamiento inducido por radiación: Formación a partir de oligómeros o polímeros lineales o ramificados de sistemas entrecruzados tridimensionales (vulcanizado, recubrimientos, etc.) y la ciclización de macromoléculas.
- c) Radiólisis de polímeros principalmente para degradación y rompimiento de cadenas por la acción de radiación ionizante.
- d) Procesos de transformación de polímeros análogos (o reforzamiento) mediante radiación ionizante.

3) Protección de polímeros contra la radiación y su resistencia a ésta.

De aquí que mediante el uso de radiación ionizante es posible sintetizar, modificar, entrecruzar o degradar polímeros.

1.4.2 Transformaciones de los polímeros por radiación

La radiación ionizante conduce a la formación de muchos intermediarios reactivos en los polímeros: radicales libres, iones y moléculas excitadas. Ellas son las fuentes de otras transformaciones químicas, conduciendo a cambios fundamentales en la estructura química y de aquí, en las propiedades de los polímeros. En particular, se forman entrecruzamientos inter e intramoleculares; se rompen enlaces en la cadena principal y en los grupos laterales; y ocurren reacciones de injerto, oxidación, etc. Grupos vinilo, vinileno, y vinilideno se forman y descomponen; también toman lugar la isomerización (incluyendo isomerizaciones cis-trans) y ciclizaciones. El grado de estas transformaciones depende de la naturaleza del polímero y de las condiciones del tratamiento antes y después de la

irradiación. El control correcto de estos factores hace posible que ocurran modificaciones útiles de los polímeros y sistemas poliméricos.

Modificación. Es el cambio efectuado en las propiedades del polímero, es decir, la introducción de nuevas propiedades al polímero inicial. Las modificaciones pueden ser estructurales y químicas.

Modificación estructural. Consiste en la transformación de la estructura supramolecular de los polímeros con la retención de la estructura química de macrocadenas.

Modificación química. Es la formación de un sistema de enlaces covalentes entre las macrocadenas o la introducción dentro de las macromoléculas iniciales de fragmentos de otra naturaleza química unidos por enlaces químicos.

Se sabe que las radiaciones ionizantes conducen a la formación de polímeros o a su degradación. Cuando se usan para injerto, pueden ocurrir simultáneamente entrecruzamiento o degradación.

Para predecir el comportamiento de los polímeros con cadenas alifáticas expuestos a radiación ionizante, es usada una regla empírica. De acuerdo con esta regla, los polímeros del tipo $\sim\text{CH}_2\text{-CHR}\sim$, es decir, polímeros que contienen un átomo de H por cada átomo de C, predominantemente sufren entrecruzamiento, mientras que para los polímeros del tipo $\sim\text{CH}_2\text{-CRR}'\sim$, (es decir, que contienen átomos de C cuaternarios) y polímeros del tipo

$\sim\text{CX}_2\text{-CX}_2\sim$ (donde X es un halógeno), predominan los procesos de degradación.

Ejemplos de polímeros que predominantemente sufren entrecruzamiento y degradación:

Entrecruzables

Poliétileno
 Polipropileno
 Poliestireno
 Policloruro de vinilo
 Poliácido acrílico
 Poliacrilatos
 Hule natural
 Poliamidas
 Poliuretanos
 Polialquilsiloxanos
 Poliésteres

Degradables

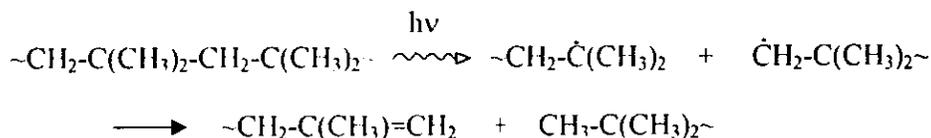
Politetrafluoroetileno
 Poliisobutileno
 Policloruro de vinilideno
 Poliácido metacrílico
 Polimetacrilatos
 Polimetacrilamida
 Polimetacrilonitrilo
 Hule butil
 Polietiléntereftalato
 Celulosa y sus derivados

Para algunos polímeros (PVC, PP, PET, etc.) son posibles ambas transformaciones. Ciertas condiciones existen para el predominio de cada uno.

Se debe tomar en cuenta la energía de formación (disociación) de los enlaces C-C (350 kJ/mol) y C-H (415 kJ/mol). Comparando las energías de

enlace es posible asumir una alta probabilidad de ruptura de la cadena principal, como la extracción de átomos de hidrógeno. Como resultado de la energía de radiación, los enlaces C-C y C-H se rompen simultáneamente. En el caso de polímeros entrecruzables, un considerable número de enlaces C-C rotos se recombinan otra vez y como resultado predominan los enlaces C-H rotos.

En los polímeros degradables, la rápida recombinación de cadenas terminales rotas es estéricamente impedida. Como resultado de la desproporción, los radicales poliméricos son estabilizados con la formación de 2 grupos estables terminales. De aquí que la degradación es permanente. Así, para el isobutileno tenemos:



La existencia de impedimentos estéricos en polímeros degradables es también confirmada por los bajos valores del calor de polimerización calculados sin tomar en cuenta factores estéricos.

Las teorías o hipótesis disponibles no nos permiten predecir para todos los polímeros el camino predominante de las transformaciones inducidas por radiación, entrecruzamiento o degradación, en base a su estructura.

Modificación de polímeros por copolimerización de injerto

La copolimerización de injerto es una modificación química que involucra la formación de estos polímeros de cadenas ramificadas consistentes de monómeros de otro tipo. Los polímeros iniciales (o materiales) usados para la modificación por injerto son llamados sustratos o soportes.

Los copolímeros de injerto combinan las propiedades características de los correspondientes homopolímeros, mientras que los copolímeros al azar generalmente manifiestan un promedio de las propiedades de ambos homopolímeros. [18]

La copolimerización de injerto puede ocurrir no sólo con un monómero, sino también con dos o más. En la práctica, el método de radiación química para iniciación es frecuentemente un método más fácil para preparar copolímeros de injerto que el usual método químico.

El método de radiación química es más universal porque puede usarse para generar cualesquiera centros activos, y preparar combinaciones deseadas de polímeros y materiales poliméricos para cualquier sustrato. Tanto la copolimerización de injerto en la superficie como en la parte interna del polímero se puede llevar a cabo exitosamente por este método. Otras ventajas de la polimerización inducida por radiación (ausencia de la operación de remoción de catalizador, la posibilidad de que se lleve a cabo el proceso sobre un amplio rango de temperatura, la simplicidad para controlar la velocidad de polimerización por intensidad de dosis, etc.) son también proporcionadas por el injerto. [21]

1.4.3 Métodos de copolimerización de injerto

Método directo. En esta técnica el monómero, el cual puede ser un gas, vapor, líquido, o solución, es irradiado en contacto con el polímero en aire, o mejor, en una atmósfera inerte o vacío. El polímero es generalmente irradiado en contacto con el monómero en exceso, pero son posibles algunas variaciones, por ejemplo, el polímero puede ser impregnado con monómero antes de la irradiación.

En la polimerización de injerto por radicales, la irradiación produce macroradicales $P_A\cdot$, en el polímero P_A y estos inician la polimerización del monómero B para dar un polímero injertado P_A-P_B . La irradiación también puede generar radicales $B\cdot$ del monómero, iniciando la polimerización que da lugar al homopolímero -BBBBB-; radicales de bajo peso molecular formados por radiólisis del polímero pueden también iniciar la homopolimerización. La homopolimerización es una de las principales desventajas del método directo, y como el homopolímero generalmente es un producto indeseable varias técnicas son usadas para reducir o eliminar su formación.

El injerto puede incrementarse si el polímero es tratado antes de la irradiación hinchándolo con una solución de monómero en un solvente, haciendo su estructura más libre, favoreciendo así, la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte interna del polímero.

La formación de homopolímero durante el injerto puede ser reducido agregando un inhibidor para el monómero, escogiendo un compuesto que es

soluble en el monómero pero que no puede penetrar en el polímero (para evitar el decremento tanto de la homopolimerización como del injerto). Sales de Cu(II) y Fe(II) son frecuentemente usadas para este propósito, actuando como secuestradores redox.

Método de preirradiación sin aire. En esta técnica el polímero es irradiado en ausencia de aire (es decir a vacío o bajo una atmósfera de gas inerte) y el monómero también desgasificado (deaereado) se pone en contacto con el polímero irradiado. El injerto se lleva a cabo por macroradicales atrapados en el polímero irradiado, y la homopolimerización casi no ocurre. Mientras que la ausencia de homopolimerización es una ventaja, las desventajas de este método son la posible degradación del polímero, su dependencia significativa de la temperatura, la dependencia con la cristalinidad del polímero (la concentración de macroradicales atrapados es generalmente mayor en polímeros cristalinos que en amorfos), y un comparativo bajo grado de injerto.

Método de preirradiación en aire. Esta técnica también involucra la preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno, convirtiéndose de esta manera los macroradicales en peróxidos e hidroperóxidos. Cuando el polímero irradiado es posteriormenete calentado en presencia de monómero (pero en ausencia de aire), los peróxidos (PO_2P) e hidroperóxidos (PO_2H) se descomponen:



para dar macroradicales ($\text{PO}\cdot$) que sirven de sitios activos para la polimerización de injerto. Los hidroperóxidos son más activos que los dialquilperóxidos, los cuales requieren una alta temperatura para descomposición. Los peróxidos e hidroperóxidos pueden iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a luz UV.

Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado por un considerable tiempo antes de injertarlo. La desventaja de esta técnica es que los hidroxil-radicales ($\cdot\text{OH}$) inducen la homopolimerización del monómero. Esto puede evitarse por adición de compuestos de metales de transición que suprimen la formación de radicales hidroxil, por ejemplo, agregando compuestos de Fe(II) , los cuales reaccionan con los hidroperóxidos para dar radicales alcoxi pero no forman radicales hidroxil: [10]



Mecanismo de la copolimerización de injerto

Aunque en principio la copolimerización de injerto puede proceder por el mecanismo de radicales libres e iónico, bajo las condiciones generalmente seleccionadas para el injerto, el mecanismo más comúnmente usado es el de radicales libres.

Mecanismo de injerto por radicales libres. En el caso del método directo el injerto procede de acuerdo a la figura 5.

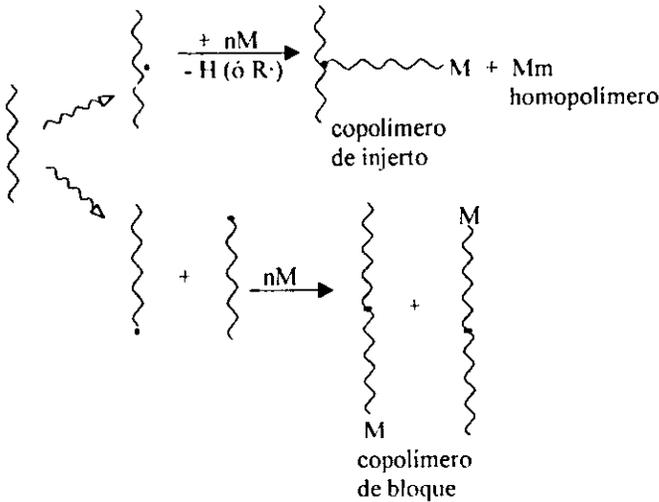


Fig 5 Mecanismo de injerto por radicales libres

Es generalmente fácil evitar que la reacción conduzca a copolímeros de bloque porque se necesitan más altas dosis para degradación que para la extracción de hidrógeno como un grupo de átomos de la cadena principal, y pequeñas dosis de absorción son siempre empleadas para injerto.

De manera simultánea, el monómero M sufre radiólisis y se forma el homopolímero M_m :



Si el injerto es llevado a cabo por el método de preirradiación en un medio inerte o bajo vacío, los radicales del polímero son estabilizados e injertados. El monómero debe ser adicionado al sustrato polimérico tan pronto como

sea posible después del proceso de irradiación para garantizar un máximo de retención de radicales acumulados en el curso de irradiación.

Si el sustrato sufre preliminarmente irradiación en aire, el injerto procede sobre los grupos peróxido generados durante la irradiación del polímero (Fig. 6a). En este caso, la homopolimerización virtualmente no ocurre, excepto en el caso de transferencia de cadena al monómero o iniciación térmica.

Si los hidroperóxidos se forman durante la peroxidación del polímero, el proceso ocurre de acuerdo a la Fig. 6b.

En la degradación térmica de una molécula de hidroperóxido, generalmente se forman una molécula de copolímero injertado y una molécula de homopolímero.

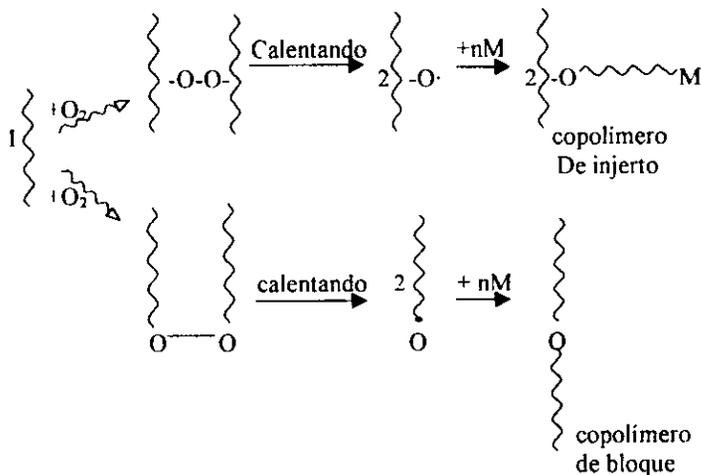


Fig. 6a Mecanismo de injerto por el método de preirradiación en aire

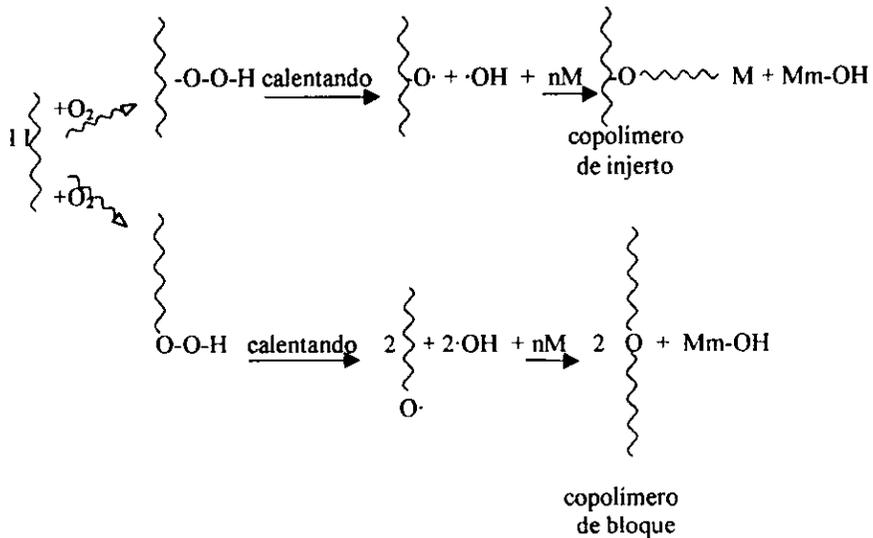


Fig. 6b Mecanismo de injerto por el método de preirradiación en aire

Dependiendo de la solubilidad del polímero, la difusión del monómero dentro del polímero, y la intensidad de dosis de radiación absorbida, el injerto puede ocurrir en la superficie del polímero o en toda la parte interna de éste. De aquí que, el injerto en la superficie y en el volumen del polímero pueden ser distinguidos

Como se muestra en la Fig. 7(a) la película de polímero es hinchada en un monómero o su solución. Después de la difusión completa del monómero y su distribución uniforme en todo el volumen de la película, el sistema es expuesto al proceso de radiación. Las cadenas son injertadas del monómero sobre el polímero, formándose el copolímero de injerto, simultáneamente se forma el homopolímero en la solución.

La Fig. 7(b) muestra el injerto en la superficie, para lo cual la película del polímero se coloca en el monómero o su solución y se hincha parcialmente antes de ser irradiado. El copolímero de injerto es formado sólo en la capa superficial, mientras que la parte interior permanece intacta. El espesor de la capa injertada puede ser controlada por el tiempo de hinchamiento preliminar o por la intensidad de dosis.

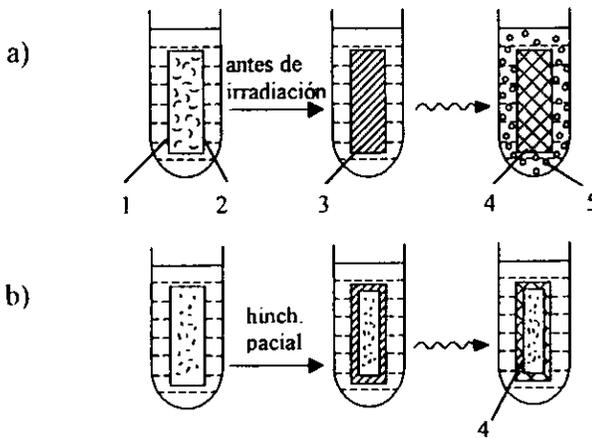


Fig. 7 Injerto en el volumen (a) e injerto en la superficie (b) de un monómero en una película polimérica en solución de monómero. (1) Solución de monómero, (2) película polimérica, (3) difusión completa del monómero dentro de la película, (4) copolímero de injerto, (5) Homopolímero.

Es necesario evitar la formación de puentes entre los homopolímeros por entrecruzamiento directo o vía unidades de cadenas de monómero, ya que las propiedades de un polímero reticulado son muy distintas a las de un injertado. Esto se puede lograr usando bajas intensidades lo cual favorece la polimerización comparada con el entrecruzamiento. [22]

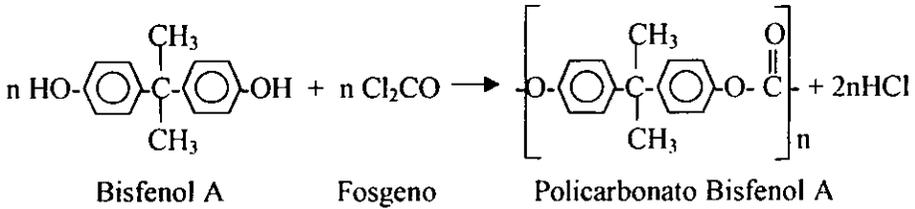
Injerto en fase gaseosa

El injerto en fase gaseosa se puede llevar a cabo tanto por el método directo como por el de preirradiación. En este caso la alta selectividad del injerto está asegurada, y la formación de homopolímero se reduce a un mínimo porque la masa del monómero gaseoso es pequeña, y la energía es principalmente absorbida por el sustrato sólido. Una de las ventajas del injerto en fase gaseosa es la posibilidad de retención de la estructura morfológica del sustrato ya que el proceso se desarrolla principalmente en la superficie. Esto es particularmente importante para la modificación de cristalinos, fibras altamente orientadas y películas donde las propiedades debido a la estructura supramolecular del sustrato polimérico deben ser retenidas y, al mismo tiempo, nuevas propiedades deben ser dadas por el injerto (adhesivas, eléctricas, y otras propiedades).

La eficiencia del injerto es determinada por la existencia de enlaces químicos entre el sustrato y las cadenas injertadas.

1.5 Policarbonato Bisfenol A y Ácido Acrílico

Policarbonatos. Son poliésteres lineales del ácido carbónico y dioles aromáticos, siendo el más utilizado el *policarbonato de bisfenol A*, obtenido por condensación de éste con fosgeno en medio alcalino:

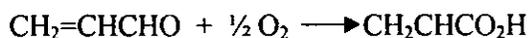


- El polímero industrial es amorfo, y presenta buenas propiedades ópticas. Por su grado de transparencia tiene una permeabilidad a la luz de 89% en el rango del visible.
- Su peso molecular es de 22000 a 32000.
- Tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 149°C.
- Exhibe una notable estabilidad térmica. Comienza a deformarse entre 135 y 143°C. Su descomposición comienza arriba de los 350°C y pierde compuestos volátiles arriba de los 400°C.
- Presenta buenas propiedades mecánicas. Se vuelve frágil a -100°C y mantiene resistencia arriba de 120°C.
- Es un polímero hidrofóbico y es estable en soluciones acuosas orgánicas e inorgánicas de ácidos, bases débiles, sales y oxidantes.
- Es insoluble en agua, alcoholes, ácidos orgánicos, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos.
- Se disuelve en cloroformo, diclorometano, cis-1,2-dicloroetano, tetracloroetano, cloruro de metileno, piridina, m-cresol, ciclohexanona.

- ❑ Es menos soluble en dioxano, tetrahidrofurano y dimetilformamida.
- ❑ Agentes de hinchamiento incluyen: benceno, clorobenceno (el cual lo disuelve a altas temperaturas), acetato de etilo, acetona, acetonitrilo y tetracloruro de carbono.
- ❑ Su permeabilidad a los gases es baja.
- ❑ Presenta buena estabilidad a alta energía de radiación. Su peso molecular decrece a la mitad a partir de dosis de 300 a 400 kGy, y sus propiedades mecánicas cambian esencialmente a partir de dosis de 1000 kGy.
- ❑ Usos: Por las propiedades mencionadas anteriormente el Policarbonato de Bisfenol A tiene diversas aplicaciones: faros de automóviles, cascos y lentes de seguridad, binoculares, componentes de microscopios, ventanas, domos, botellas transparentes y contenedores, discos compactos de audio digital, protectores para computadoras, etc. [25,26]

Ácido Acrílico

- › El proceso más económico para la manufactura del ácido acrílico (ácido propenóico), está basado en la oxidación del propileno en dos pasos: el primero da acroleína y el segundo el ácido acrílico:



Propiedades del Ácido Acrílico

Propiedad	Valor
Peso Molecular	72.06
Punto de fusión (°C)	13.5
Punto de ebullición(°C)	141
Densidad (g/cm ³)	1.045
Viscosidad (cP)	1.25
Solubilidad en agua	Miscible

- ▷ El ácido acrílico y sus ésteres son principalmente usados para preparar polímeros y copolímeros.
- ▷ Está comercialmente disponible con una pureza alrededor del 98% y generalmente contiene de 100-200 ppm de monometil éter hidroquinona, o fenotiazina como inhibidor de polimerización.
- ▷ Presenta un relativo alto punto de congelamiento y polimeriza fácilmente, pero no a temperatura ambiente.
- Los polímeros lineales de ácido acrílico pueden prepararse por medio de radicales libres, al igual que para otros monómeros vinílicos.
- ▷ Puede polimerizar en soluciones acuosas y no acuosas, por exposición a luz UV, luz visible en presencia de un fotosensibilizador, o por exposición a radiación ionizante. [25]

Capítulo 2

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Métodos de Caracterización

La caracterización fisicoquímica sirve para conocer la estructura, propiedades químicas y físicas de un polímero, lo cual nos permite seleccionar las condiciones más adecuadas de proceso y uso, además en cuanto a la investigación se refiere, nos permite verificar y explicar resultados obtenidos en la experimentación.

La caracterización de macromoléculas comprende diferentes métodos y técnicas de evaluación de parámetros. Entre estos métodos se encuentra la espectroscopía de infrarrojo (IR), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), los cuales se usaron en el presente trabajo.

2.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Es un método usado en la investigación de la estructura de los compuestos y el análisis de sus grupos funcionales. Este método se apoya en la interacción de la radiación electromagnética de infrarrojo (IR) con la materia, donde ciertas longitudes de onda corresponden a la energía de transición entre varios estados vibracional-rotacionales, siendo la intensidad de absorción una función del número de onda o la longitud de onda. Así, cuando se hace pasar en forma continua un haz de luz infrarroja a través de una muestra, algunas frecuencias se absorben, mientras otras se transmiten. Los efectos provocados por la absorción de luz infrarroja, se asocian con cambios moleculares en el movimiento vibracional de la molécula.

En el espectro producido, grupos específicos de átomos en la molécula dan bandas características de absorción, por lo que de esta manera pueden identificarse. La intensidad de absorción es una medida de la concentración de un grupo, por lo que puede ser usada para análisis cuantitativos. También se usa para determinar el grado de orden en las macromoléculas, grado de cristalinidad y grado de orientación en películas y fibras. [23]

La espectroscopía de infrarrojo es generalmente dividida en tres regiones:

Infrarrojo cercano	14000 a 4000 cm^{-1}
Infrarrojo medio	4000 a 200 cm^{-1}
Infrarrojo lejano	200 a 10 cm^{-1}

Para la caracterización de polímeros se utiliza mucho más la región del infrarrojo medio, ya que en esta zona se obtienen las señales de mayor longitud y además se cuenta con una gran cantidad de información disponible.

2.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los polímeros sufren cambios en función de la temperatura, los cuales se pueden detectar por medio de DSC, la cual es una técnica en donde a la diferencia en el flujo de calor de una muestra y una referencia se le hace seguimiento en función del tiempo o la temperatura, programándose la temperatura de la muestra en una atmósfera específica. La corriente eléctrica utilizada es medida en forma precisa, así puede obtenerse la capacidad calorífica de la muestra y los cambios que ocurren en función del tiempo o temperatura.

En la Fig. 8 se puede observar la curva característica correspondiente a este tipo de análisis para un polímero.

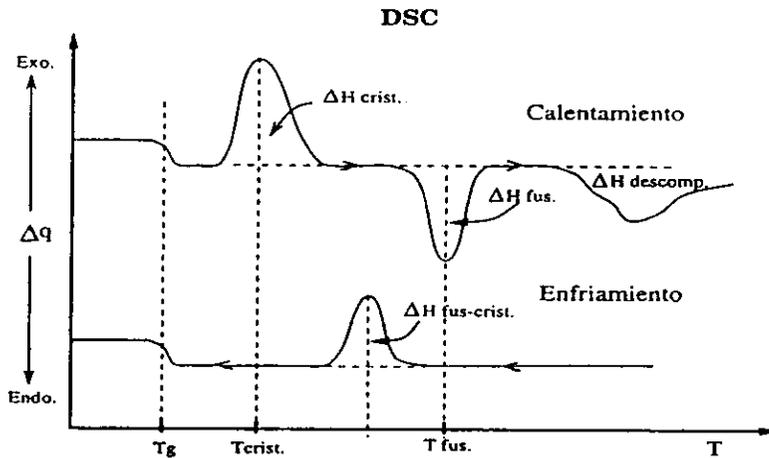


Fig. 8 Curva característica de un DSC

2.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica para evaluar la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmica o dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y se varía el tiempo de calentamiento y la atmósfera de prueba; en el segundo, la temperatura se va aumentando y se varía la rapidez de calentamiento o el perfil de incremento (generalmente lineal), así mismo es posible cambiar la atmósfera. La técnica se aplica principalmente para conocer la estabilidad térmica de la muestra, así como la determinación de compuestos volátiles y cinéticas de reacción. [15]

Capítulo 3

EXPERIMENTACIÓN

Experimentación

La experimentación consistió en llevar a cabo el injerto de ácido acrílico en películas de policarbonato vía radiación ionizante por medio de 3 métodos:

1. Método de preirradiación en aire.
2. Método directo en fase líquida.
3. Método directo en fase vapor.

En el primer método se injertó el ácido acrílico a partir de solución acuosa, en acetona y en mezcla agua-acetona. En el segundo método se usó solamente solución acuosa de ácido acrílico, y en el tercero se usó solución en acetona.

Las películas modificadas se caracterizaron haciéndoles pruebas de hidrofiliadad y entrecruzamiento, análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

3.1 Método de Preirradiación en aire

- ◆ Se usaron películas comerciales de policarbonato (PC) Goodfellow Cambridge Limited (England), con un espesor de 250 μm . Además se prepararon películas con espesores de 50-60 μm y 60-120 μm mediante evaporación, a partir de una solución al 5% de este polímero en

diclorometano en cajas de petri, expuestas a temperatura ambiente por 1 día y se secaron a vacío durante 2-3 días para remover el solvente residual.

Pruebas de hinchamiento

- ◆ Se hicieron pruebas de hinchamiento (por método gravimétrico) a temperatura ambiente y a 80°C, en las siguientes soluciones:

AcA puro

50%* AcA en agua

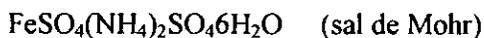
50% AcA en acetona (Baker reactivo analítico)

50% AcA, 25% agua y 25% acetona

*Nota: Este y todos los demás porcentajes mencionados posteriormente están dados en peso (w/w).

El AcA se purificó previamente mediante destilación a presión reducida para remover el inhibidor así como otras impurezas.

Para evitar la formación de homopolímero a la temperatura de 80°C se usó inhibidor:



Procedimiento de Injerto

- ◆ Las películas de PC se irradiaron en aire dentro de una fuente de radiación y de ^{60}Co (Gammabeam 651 PT de 60 000 Curies).

Intensidad de dosis $I = 9\text{kGy/h}$

Dosis de absorción D : de 50 a 200 kGy

- ◆ Las muestras irradiadas se colocaron dentro de unas ampollas de vidrio Pyrex y se les agregó las siguientes soluciones:

50% AcA en acetona con/sin inhibidor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.02 - 0.2%)

50% AcA en agua con inhibidor (sal de Mohr, 0.5 - 0.25%)

Soluciones de AcA-agua-acetona a diferentes concentraciones de AcA y agua con inhibidor (sal de Mohr, 0.1%).

- ◆ Las ampollas se desgasificaron en una línea de vacío mediante repeticiones consecutivas de congelamientos y descongelamientos con nitrógeno líquido, para eliminar el oxígeno. Finalmente las ampollas se sellaron.
- ◆ Una vez desgasificadas las ampollas, se dejaron reposar a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento (hinchamiento constante).
- ◆ Las ampollas se colocaron en un baño térmico a temperaturas desde 60°C a 85°C durante tiempos de 1 a 10 h.
- ◆ Las muestras se lavaron con agua durante 1 ó 2 días para remover el homopolímero depositado en la superficie.

- ◆ Posteriormente, las muestras se secaron a vacío durante 2 ó 3 días hasta tener un peso constante.
- ◆ Finalmente la capa injertada se determinó gravimétricamente como un % en peso.

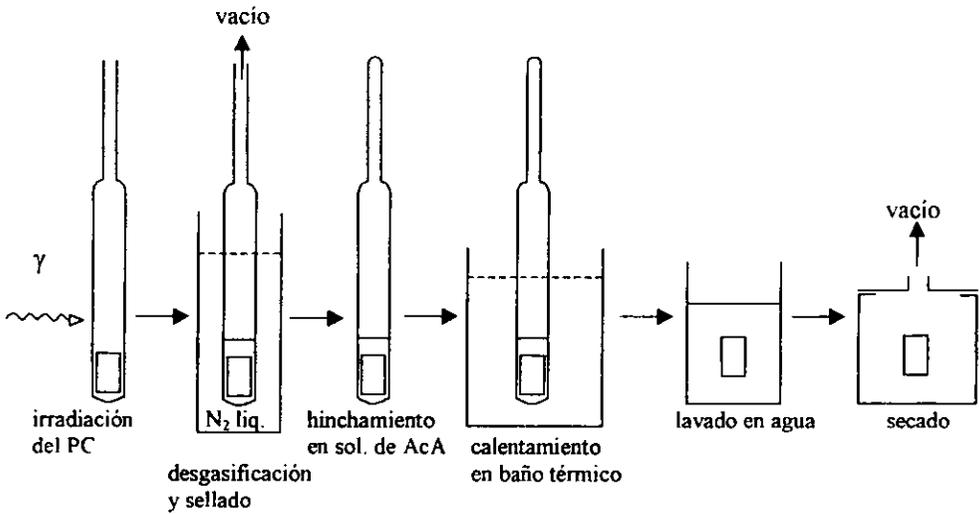
3.2 Método Directo (Fase Líquida)

- ◆ Se usaron películas de PC comerciales de 250 μm de espesor.
- ◆ Se colocaron las películas en una solución acuosa de AcA al 50% dentro de las ampollitas.
- ◆ Se utilizó sal de Mohr como inhibidor a diferentes concentraciones.
- ◆ Se desgasificaron y se dejaron reposar hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento.
- ◆ Se irradiaron a una intensidad de dosis de 2.9 kGy/h. Con dosis de 5-6 y 20 kGy.

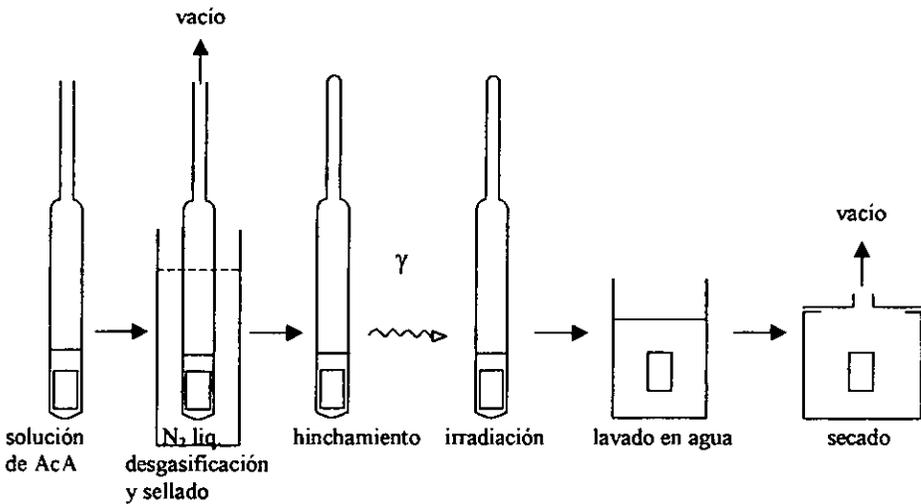
3.3 Método Directo (Fase Vapor)

- ◆ Se usaron películas comerciales de PC de 250 μm de espesor.
- ◆ Las películas se colocaron en contacto con los vapores de una solución de acetona-AcA al 50%, usando ampollitas de dos bulbos.
- ◆ Se usó como inhibidor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- ◆ Se desgasificaron y se dejaron reposar hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento.
- ◆ Se irradiaron a dosis entre 15 y 100 kGy.
- ◆ Intensidad de dosis usadas: 4.4 y 5.2 kGy/h.

En la figura 9 se muestran de manera esquemática los métodos de injerto por radiación utilizados.

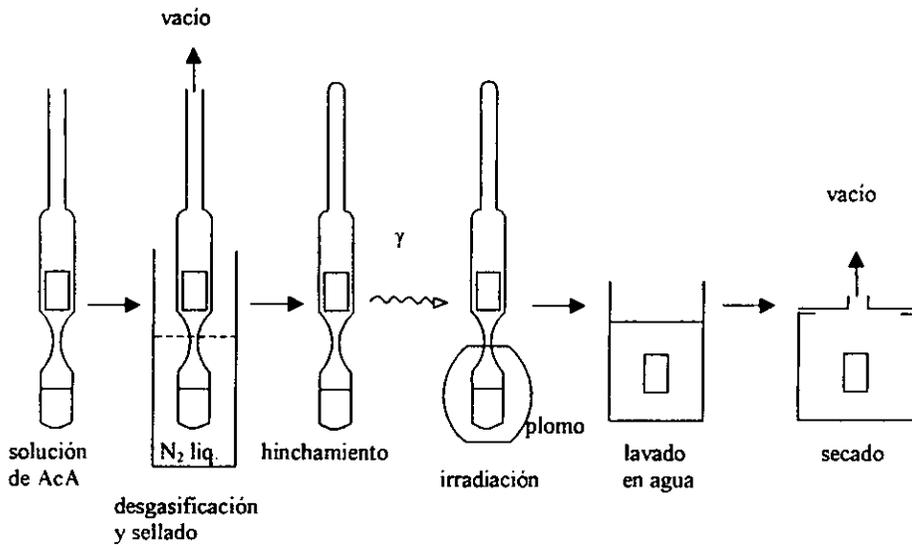


Método de Preirradiación en aire



Método Directo (Fase Líquida)

Fig.9 Métodos de Injerto



Método Directo (Fase Vapor)

Fig. 9 Métodos de Injerto

3.4 Caracterización

Hidrofilidad

- ◆ Las películas injertadas se introdujeron en agua destilada a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento.
- ◆ Se calculó el porcentaje de hinchamiento gravimétricamente.

% Gel

- ◆ El PC sin injertar se introdujo en diclorometano hasta disolución.
- ◆ Las muestras injertadas se introdujeron en diclorometano por 24 hrs.

- ◆ Los residuos insolubles se secaron a vacío durante 2 ó 3 días para remover completamente el solvente.
- ◆ La fracción en gel se determinó en referencia al peso de la muestra injertada.

Espectroscopía de Infrarrojo

El análisis de IR de reflectancia total atenuada (ATR) de la superficie de las películas de PC se llevó a cabo con el espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer con un aditamento ATR (modelo PARAGON 500), usando un cristal de ZnSe con el cual tuvo contacto la superficie de las muestras, y la radiación de IR penetró en las películas a una profundidad de 5 μ m. Se analizaron las muestras iniciales, irradiadas (150 kGy) en aire e injertadas con PAcA (7.5%) en solución agua-acetona.

Análisis Térmico (DSC y TGA)

Las muestras usadas para este análisis fueron: PC inicial, irradiado (150 kGy) en aire e injertado con PAcA (17%) en solución de acetona. Se emplearon para este fin el DSC 910 y TGA 951 de Du Pont Instruments; las muestras de 6.5 – 11 mg para DSC y de 12 – 14 mg para TGA fueron calentadas bajo una atmósfera de nitrógeno a una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

Capítulo 4

RESULTADOS

4.1 Método de Preirradiación en aire

Hinchamiento en el equilibrio

En la siguiente tabla se muestra el porcentaje de hinchamiento en el equilibrio del PC para distintas composiciones de solventes y en monómero puro.

Solución	Temperatura	Tiempo (h)	Hinchamiento (%)
AcA puro	Ambiente	1	45
50% AcA 50% acetona	Ambiente	0.5	37
50% AcA 50% agua	Ambiente	24	0.3 – 0.5
50% AcA 50% agua 0.1% sal de Mohr	80°C	10	0.3 – 0.5
50% AcA 25% acetona 25% agua	Ambiente	24	1 – 2
50% AcA 25% acetona 25% agua 0.1% sal de Mohr	80°C	5	12

Tabla 1

Hinchamiento del PC en AcA a distintas composiciones de solventes

Hinchamiento (%)

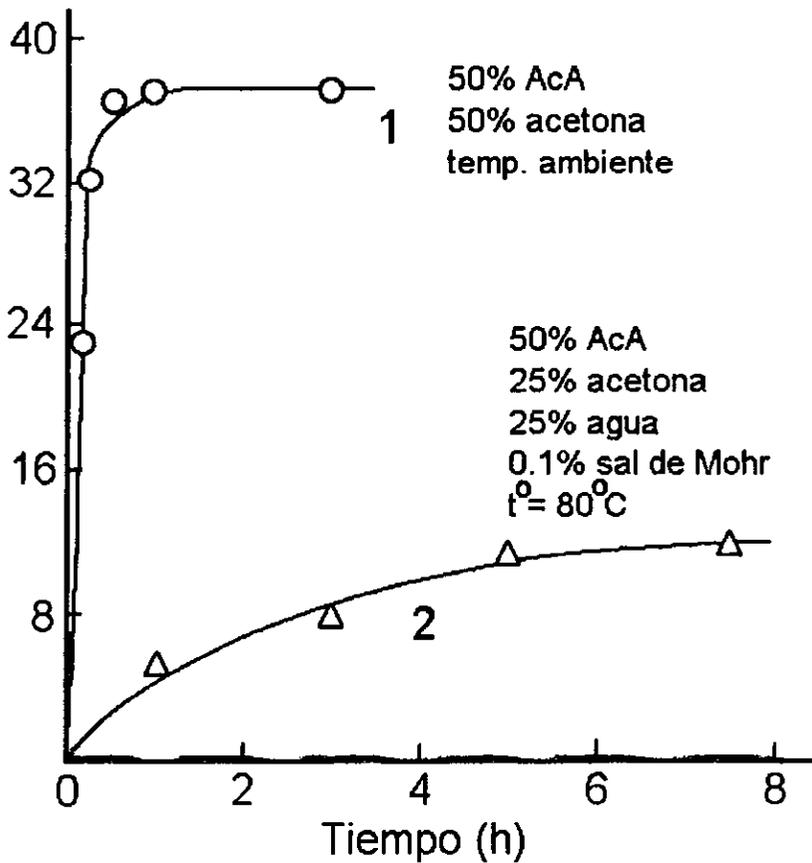


Figura 10

Injerto en función de la dosis y temperatura

Solución 50% AcA, 50% acetona

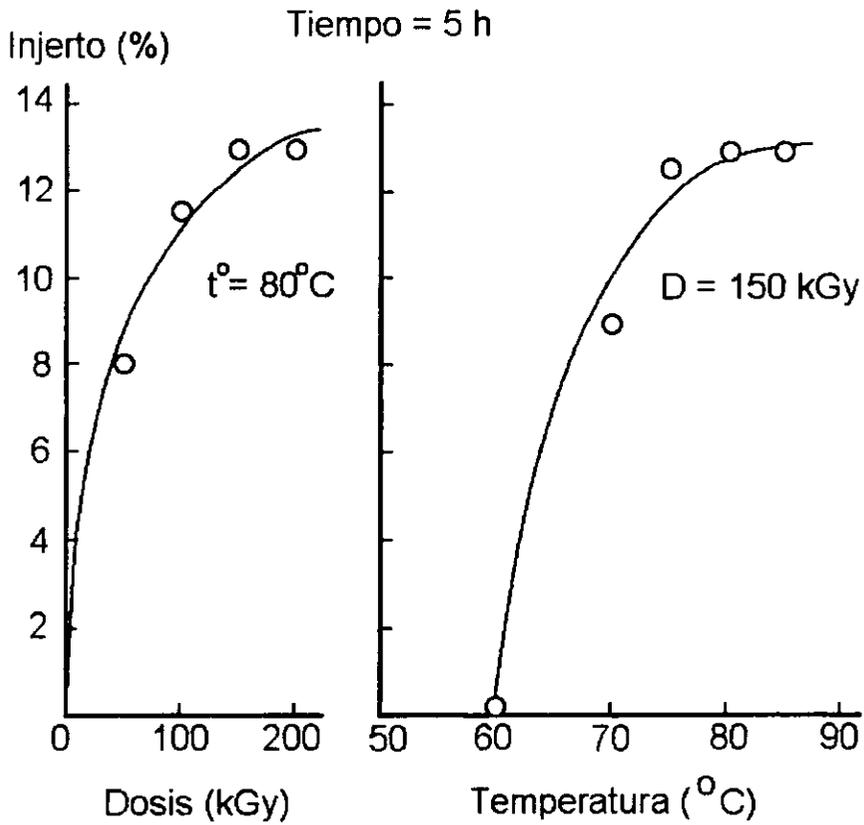


Figura 11

Cinética de injerto a diferentes composiciones de AcA – Solventes

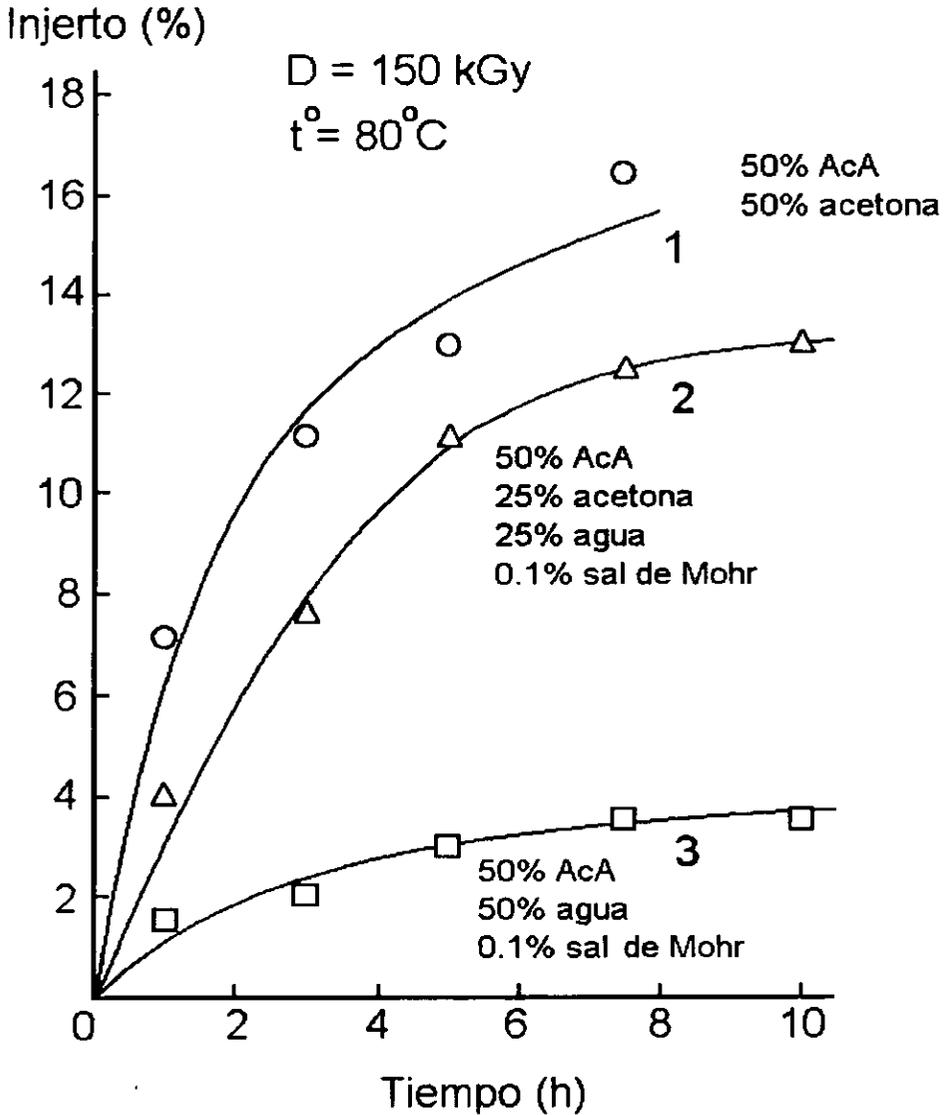


Figura 12

Cinética de injerto en PC de distintos espesores

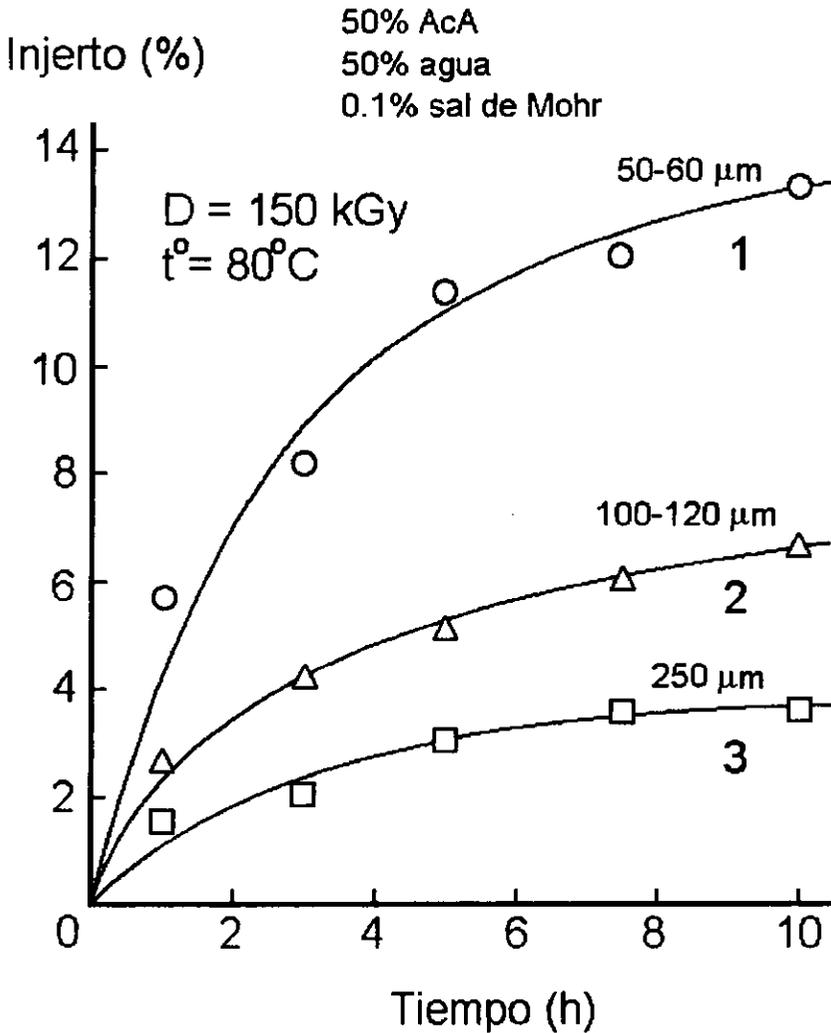


Figura 13

Injerto en función de la concentración de AcA en la mezcla agua-acetona

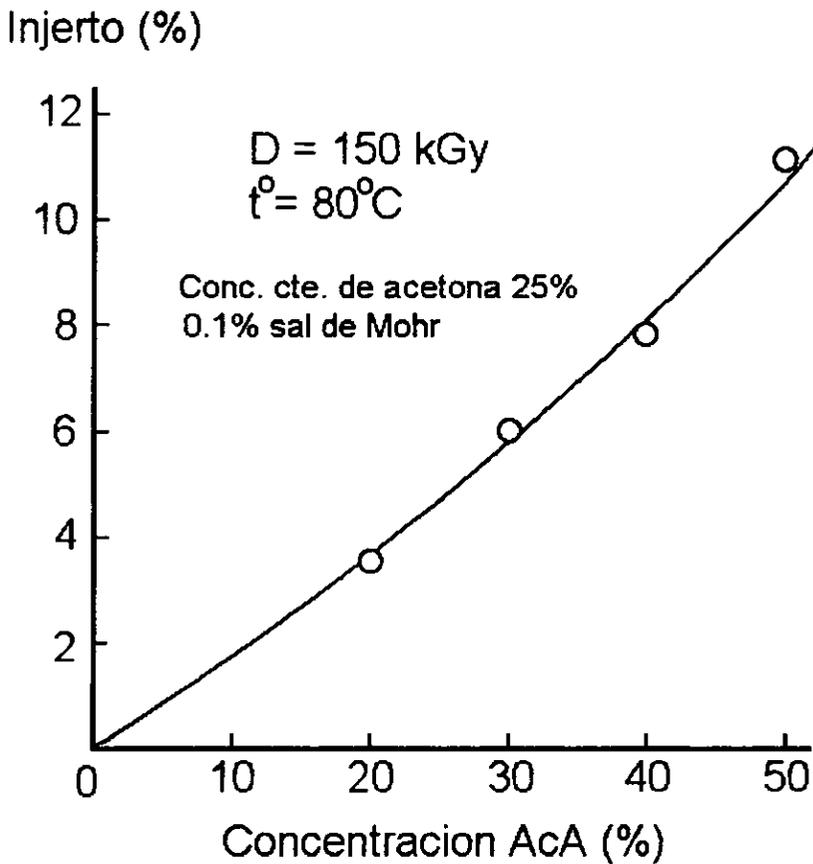


Figura 14

4.2 Método Directo (fase líquida)

Injerto a partir de solución acuosa

Conc. de inhibidor (%)	Dosis (kGy)	Injerto (%)
0.25 – 0.5	> 20	0 – 0.5
0.1	5 – 6	Nulo
0.15	20	1 – 2 (1 ^{er} injerto)
0.15	20	4 – 5 (2 ^o injerto)
0.15	20	7 – 8 (3 ^{er} injerto)

Tabla 2

4.3 Método Directo (fase vapor)

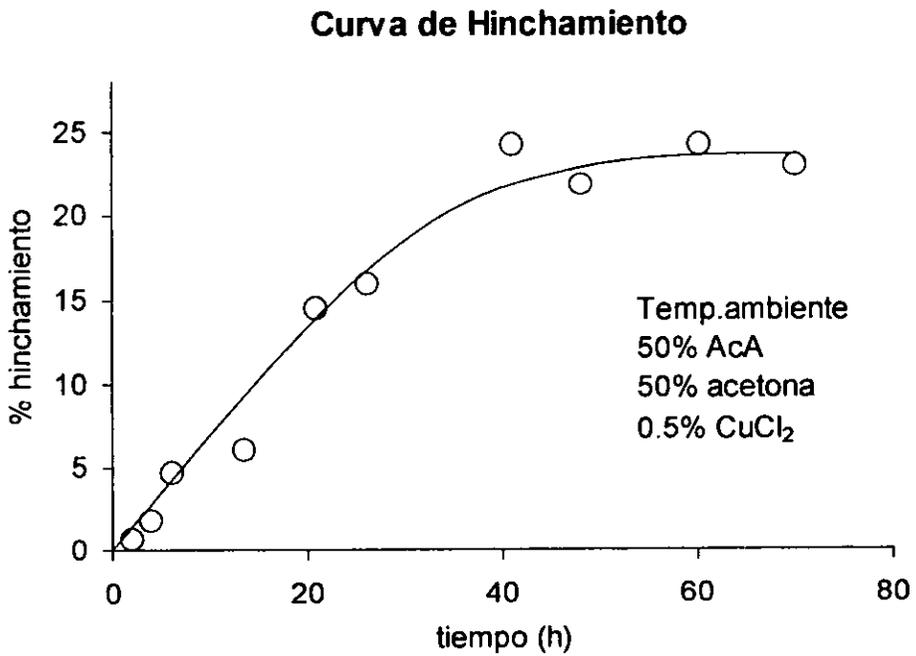


Figura 15

Injerto en función de la dosis de irradiación

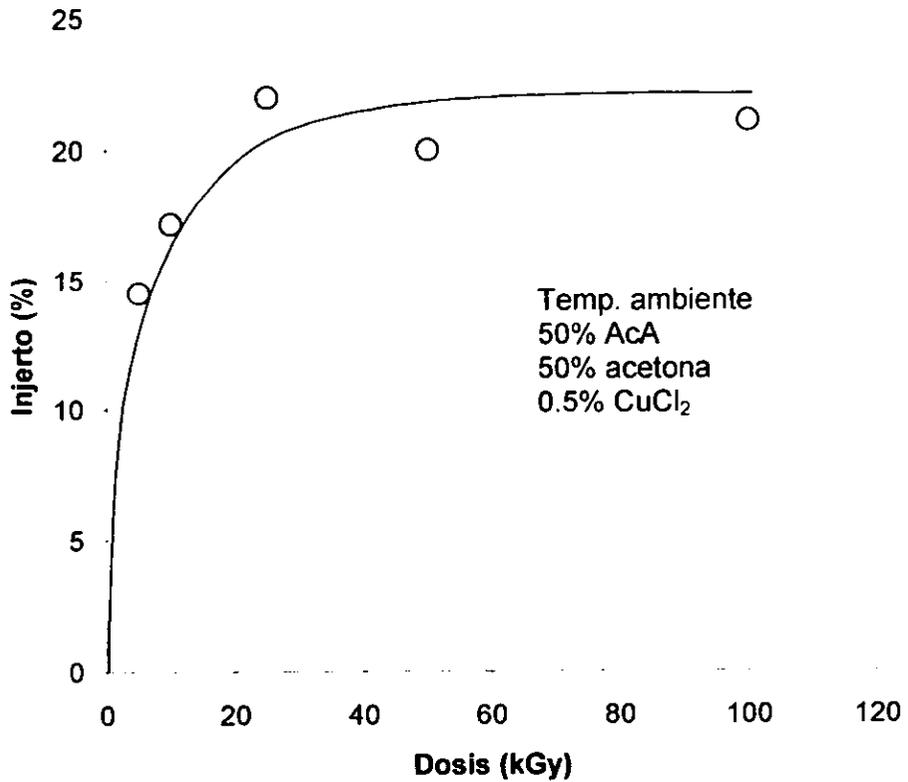


Figura 16

4.4 Caracterización

Hinchamiento en agua del PC injertado

Condiciones de injerto:

- 1 50% AcA, 25% acetona, 25% agua, 0.1% sal de Mohr
- 2 50% AcA, 50% agua, 0.1 sal de Mohr
- 3 50% AcA, 50% acetona

Hinchamiento (%)

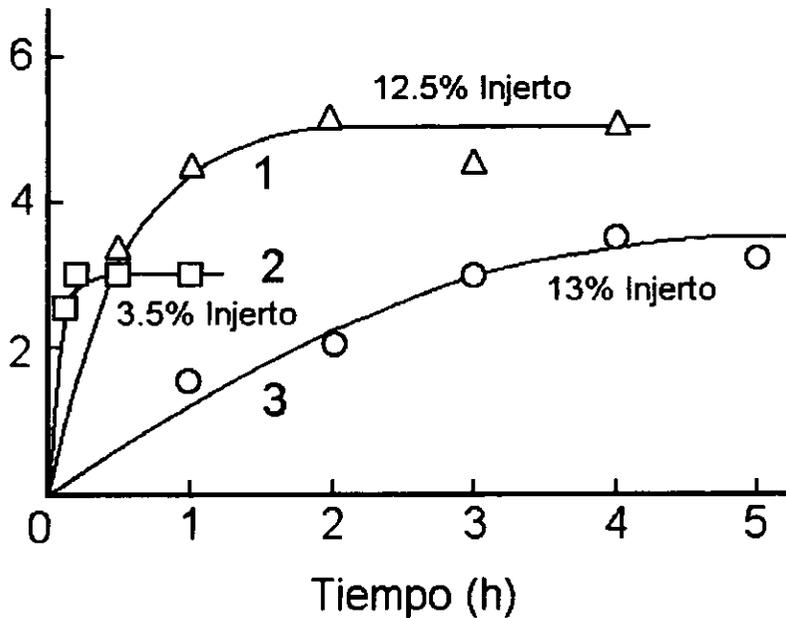


Figura 16

Hidrofilidad del PC injertado

Composición Monómero-solvente (%)	Contenido de PAcA en PC (%)	Tiempo de Hinch. (h)	Hinch. en el equilibrio (%)	Razón molar Agua:PAcA
AcA-50 Acetona-50	13.0	4.0	3.5	1.1
AcA-50 Acetona-25 Agua-25	12.5	1.0	5.0	1.7
AcA-50 Agua-50	3.5	0.17	3.0	3.2

Tabla 3

Entrecruzamiento del PC injertado con PAcA

Fraccion gel (%)

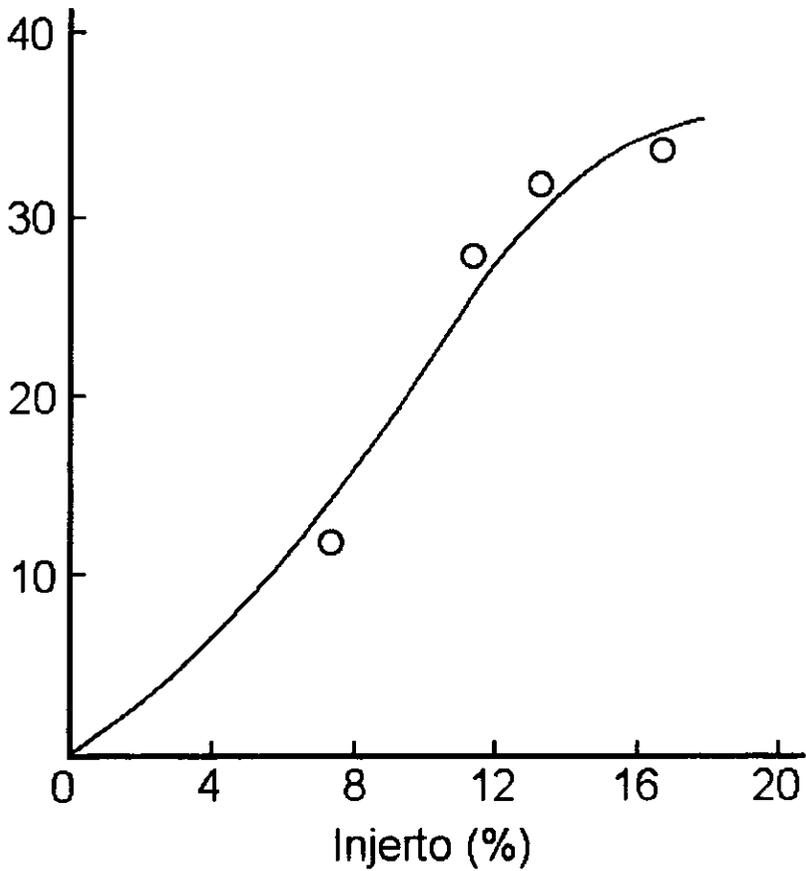


Figura 18

Comparación de espectros de infrarrojo (FT-IR ATR) del PC inicial, irradiado e injertado

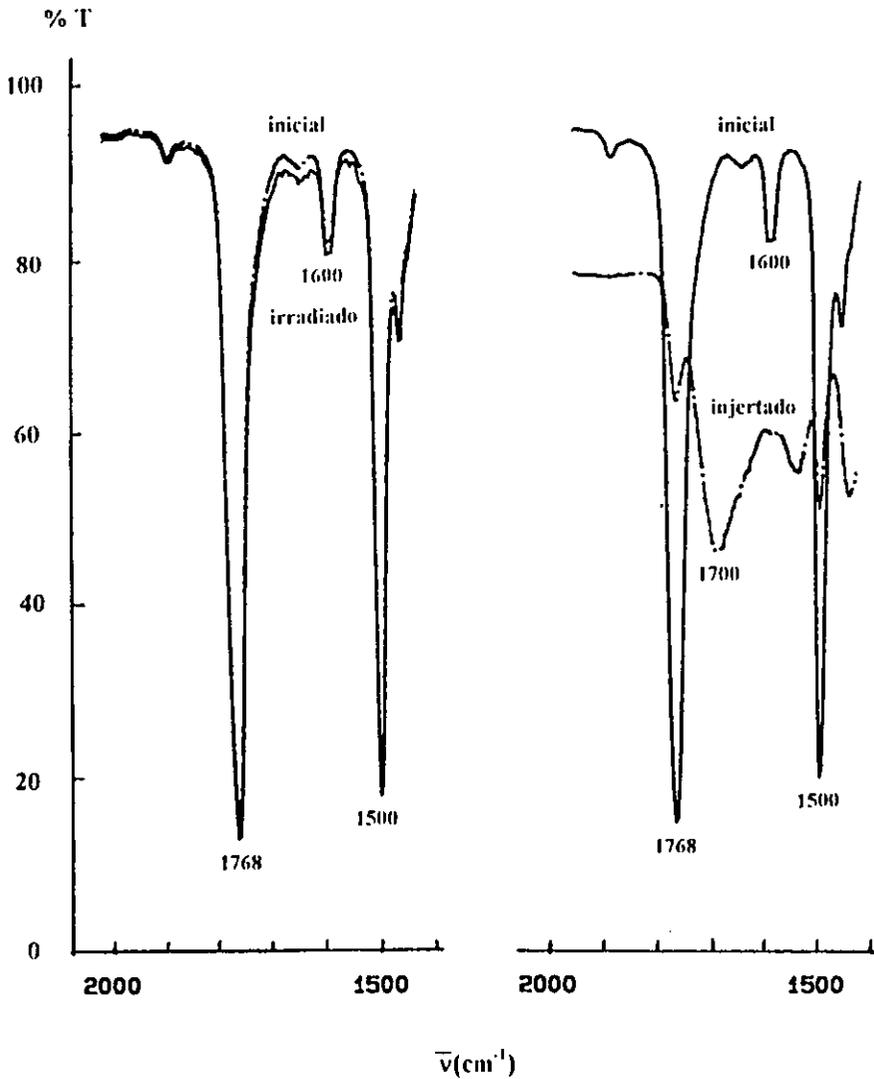
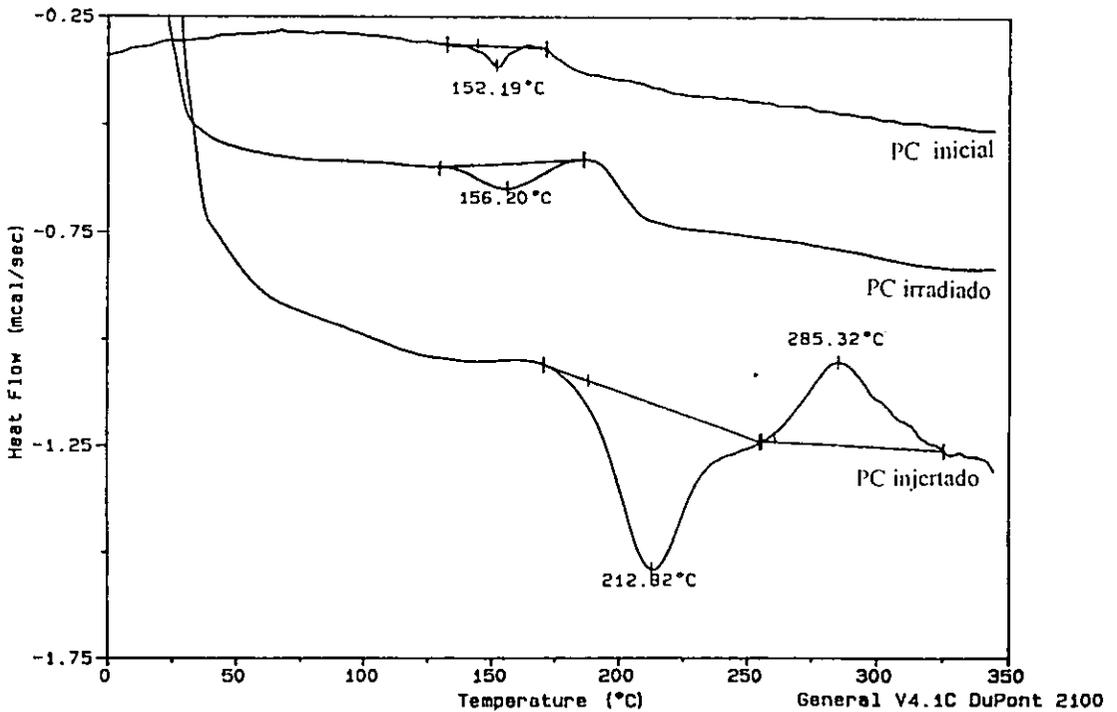


Figura 19

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

DSC



**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Figura 20

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Sample: PC-BISFENOL A GRAFTED
Size: 12.1690 mg
Method: G.B.
Comment: ATM DE N2 10°C/MIN.

TGA

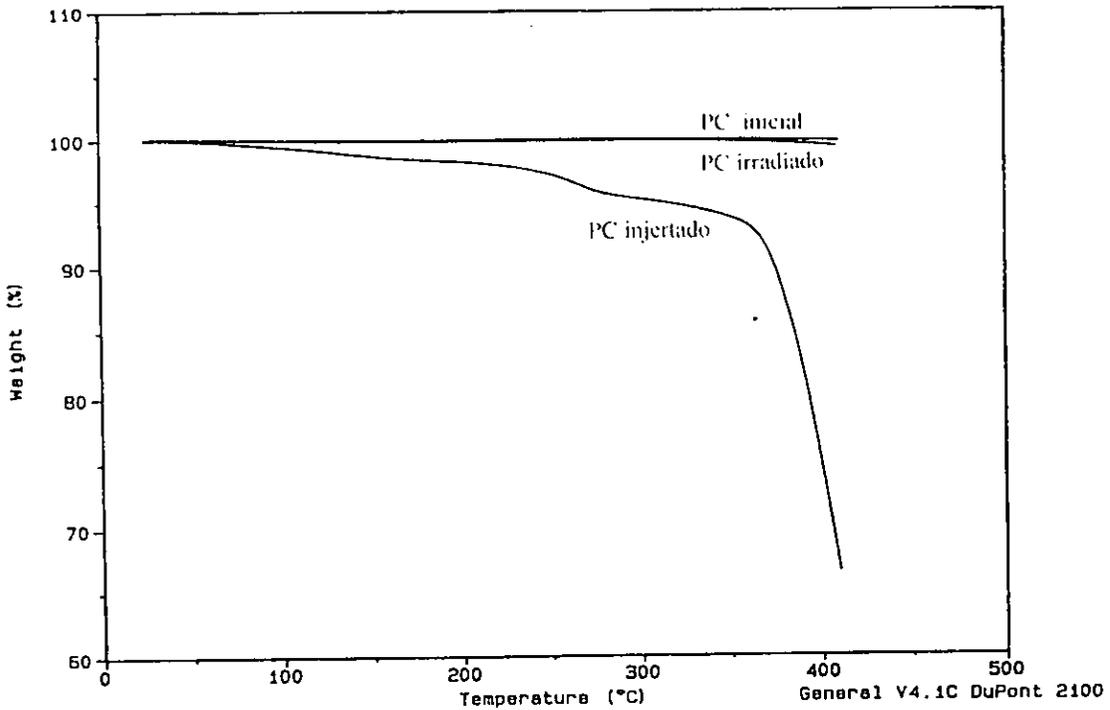


Figura 21

Capítulo 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Método de Preirradiación en aire

Injerto a partir de la solución de AcA en acetona

El hinchamiento del polímero en solución de monómero juega un papel muy importante, debido a una mejor difusión de las moléculas de monómero dentro de la matriz del polímero hinchado hacia los centros activos para la iniciación del injerto, los cuales se forman por este método por descomposición térmica de peróxidos e hidroperóxidos en el polímero irradiado. El hinchamiento del PC en AcA puro es bueno, en el equilibrio se alcanzó un 45% para 1 h (Tabla 1).

A pesar de que el hinchamiento en AcA puro es bueno, prácticamente no se ha usado puro porque presenta una fuerte homopolimerización, además la sal de Mohr así como otros inhibidores son insolubles en este monómero.

El hinchamiento del PC en acetona es bueno, además el $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (inhibidor) es soluble en este solvente

El hinchamiento al equilibrio de las películas de PC en solución de 50% de monómero en acetona alcanzó un 37% a temperatura ambiente por 30 min. (Fig 10).

El decremento en la concentración de AcA y un alto contenido de acetona hace frágil al PC, especialmente al usar elevadas temperaturas, las cuales se usan en este método.

La irradiación de las películas de PC en aire a dosis entre 200 – 250 kGy no condujeron a un incremento en su fragilidad, pero se hicieron amarillentas y perdieron su transparencia.

El calentamiento a 80°C durante 5 horas de las muestras irradiadas a 150 kGy, con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como inhibidor a concentraciones de 0.05 – 0.2%, no produjo injerto ni homopolimerización, sin embargo, para una concentración de inhibidor de 0.02% sí se observó injerto junto con una parcial homopolimerización.

La ausencia de injerto puede ser explicada por el buen hinchamiento del PC en solución de monómero y por el contacto efectivo de los iones Cu^{2+} con los radicales formados dentro del polímero irradiado cuando es sometido a calentamiento en el baño térmico. El Cu^{2+} inhibe efectivamente la homopolimerización iniciada por los radicales OH, producto de descomposición de los hidroperóxidos formados al irradiar las películas en aire.

La homopolimerización causada por los radicales OH fue acompañada de una homopolimerización térmica de este monómero a 80°C. La contribución del último efecto probablemente se debió a la baja concentración de inhibidor.

Es posible injertar AcA en películas de PC sin usar CuCl_2 , aunque el proceso de injerto es complicado por homopolimerización en este caso. En la Fig. 11 se observa que el injerto máximo se obtuvo para una dosis de 150 kGy y una temperatura de 80°C.

La dependencia del injerto con la temperatura se puede explicar por la ausencia de macrorradicales atrapados dentro del PC amorfo irradiado, y el proceso de injerto se inició únicamente con productos de descomposición térmica de peróxidos e hidroperóxidos.

Los valores de injerto se incrementan con un tiempo de calentamiento mayor a 7.5 horas (Fig. 12 curva1), pero se presenta obstrucción debido al homopolímero de AcA.

Cabe mencionar que las muestras de PC injertadas en esta solución se hicieron amarillentas, frágiles, y además se deterioró su transparencia.

Injerto a partir de solución acuosa de AcA

El PC es un polímero fuertemente hidrofóbico y su hinchamiento en agua y 50% de AcA fue muy bajo (0.3 – 0.5%) tanto a temperatura ambiente (24 horas) como por calentamiento a 80°C (10 h), a esta última temperatura se adicionó sal de Mohr para evitar la homopolimerización térmica del AcA.

La Fig. 12 curva 3 muestra que el contenido de PAcA (poliácido acrílico) injertado no excedió de 3 – 4% después del calentamiento de las películas de PC en la solución de monómero por un largo tiempo. Es posible asumir que el injerto se formó en una delgada capa superficial del PC por una baja difusión del monómero en la película. La dependencia del valor de injerto con el espesor de la película confirma esta aseveración (Fig. 13).

El papel que juegan los iones Fe^{2+} (sal de Mohr) en el injerto de AcA a partir de soluciones acuosas es esencial tanto para la homopolimerización como para el injerto, ya que ambos pueden ser anulados en presencia de este inhibidor como se observó en el caso de la solución AcA-acetona en presencia de CuCl_2 . Al usar una relativa baja concentración de sal de Mohr (0.1%), ésta condujo a una baja homopolimerización pero también a bajos valores de injerto. Un incremento en la concentración de inhibidor a 0.25% resultó en un decremento efectivo de la homopolimerización, pero consecuentemente, a un aproximado doble decremento del injerto.

Se sabe que el PAcA en solución acuosa forma complejos con diferentes iones metálicos [24]. En nuestro caso, el homopolímero de PAcA forma complejos con los iones Fe^{2+} , lo que hace que su difusión en la capa injertada consistente de PC y macromoléculas de PAcA sea difícil y conduce a un decremento de concentración de iones Fe^{2+} en esta capa. Al mismo tiempo hay poco excedente de AcA en solución debido a una débil homopolimerización, y pequeñas moléculas de monómero se mueven a través de la capa injertada a una baja profundidad y reaccionan con los radicales formados en la matriz del PC al calentarla.

La efectividad del injerto no es alta debido a una baja difusión de las moléculas de monómero dentro del polímero y por la presencia de alguna parte del inhibidor en la capa injertada. Un incremento en la concentración de inhibidor conduce a un bajo contenido o ausencia de complejos PAcA-Fe^{2+} , y por una alta concentración de iones Fe^{2+} en la capa superficial del PC que afecta esencialmente inhibiendo el proceso de injerto.

El injerto a partir de soluciones acuosas no hizo frágil al PC. Las muestras con injerto de 5 – 6% fueron transparentes, pero un contenido mayor de PAcA deterioró su transparencia.

Injerto a partir de soluciones de AcA en la mezcla agua-acetona

El hinchamiento de las películas de PC en la solución de composición: 50% AcA, 25% acetona, 25% agua fue muy bajo (1 – 2%) a temperatura ambiente por 24 h, pero el hinchamiento al equilibrio del 12% se alcanzó después de someter a calentamiento las muestras en esta solución a 80°C por 5 h. (Tabla 1).

El injerto a partir de la solución AcA-agua-acetona fue más efectivo en comparación con la solución AcA-agua (Fig 12). La dependencia del injerto con la concentración de monómero se determinó en este caso (Fig 14), los cambios en la concentración de monómero se hicieron a expensas del contenido de agua a una concentración constante de acetona (25%).

La difusión de AcA dentro de la matriz polimérica se incrementa a altas concentraciones de monómero conduciendo a una mayor efectividad del injerto. El uso de soluciones con una alta concentración de AcA y un bajo contenido de agua fue difícil debido a que la sal de Mohr no se disuelve.

La transparencia de las películas se deterioró después del injerto, pero la fragilidad fue menor en comparación con el injerto a partir de las soluciones AcA-acetona.

Propiedades del PC modificado

El tiempo de hinchamiento hasta el equilibrio de las muestras de PC modificado en agua depende esencialmente de las composiciones usadas de monómero-solventes: 10 min., 1 h y 4 h para el injerto de AcA a partir de soluciones en agua, acetona y la mezcla agua-acetona, respectivamente (Fig. 17).

El tiempo de hinchamiento, el valor de hinchamiento al equilibrio y la razón molar agua:PAcA (Tabla 3) indica una diferente distribución del PAcA injertado en las muestras modificadas. Estos datos así como la dependencia del espesor de injerto en las películas (Fig. 13) confirma la localización de PAcA en una muy delgada capa superficial del PC cuando se injertó AcA a partir de solución acuosa. Pero el injerto a partir de soluciones de acetona y acetona-agua resultó ser probablemente un gradiente de distribución de PAcA injertado a través del espesor de las películas.

Se observó entrecruzamiento únicamente en el caso de injerto a partir de soluciones AcA-acetona (Fig. 18). Un rendimiento relativamente bajo de fracción gel puede explicarse tal vez por una destrucción parcial del PC a una dosis de 150 kGy, y una baja densidad de entrecruzamientos que da como resultado la ruptura de algunos fragmentos de PC a partir del polímero entrecruzado y su transición en fracción sol. Es posible asumir que las cadenas de PAcA injertadas se distribuyeron en la matriz de PC más o menos uniformemente, porque las películas injertadas prácticamente no cambiaron su forma en diclorometano durante 24 h.

La ausencia del efecto de entrecruzamiento después de injertar AcA a partir de solución acuosa y a partir de la solución agua-acetona indica la formación de cadenas de PAcA injertadas en una delgada capa superficial del PC o en un área cercana a la superficie a una baja profundidad, y no se formaron entrecruzamientos en el volumen del polímero.

5.2 Método Directo (fase líquida)

Injerto a partir de solución acuosa

Ha sido mostrado que el injerto de AcA a partir de solución acuosa en películas comerciales de PC (250 μm de espesor) por el método de preirradiación condujo a bajos valores de injerto (3 - 4%), el cual puede explicarse principalmente por una baja difusión del monómero a partir de esta solución al interior del polímero. Además, las muestras se hicieron amarillentas a la dosis de 150 kGy usada en este método. Al mismo tiempo el AcA injertado a partir de solución acuosa, en comparación con la solución de acetona o la mezcla agua-acetona, no produjo fragilidad en el PC ni deterioro en su transparencia, lo cual es importante para aplicaciones prácticas del PC modificado.

Este método generalmente requiere bajas dosis, los radicales libres se forman tanto en la matriz polimérica como en las cadenas injertadas durante la irradiación, lo que algunas veces acelera el injerto. Pero el injerto por el método directo se acompaña de la homopolimerización del monómero, porque éste es irradiado también en el proceso de injerto, por lo que una

óptima concentración de inhibidor juega un papel muy importante en este método.

Las muestras de PC se colocaron en una solución acuosa de 50% de AcA con sal de Mohr como inhibidor, desgasificadas e irradiadas a una intensidad de 2.9 kGy/h. Cuando se usó una concentración de sal de Mohr de 0.25–0.5% y una dosis arriba de 20 kGy, la homopolimerización de AcA fue baja y prácticamente hubo ausencia de injerto (0 - 0.5%), lo cual puede ser explicado por dos razones: baja difusión del monómero y una efectiva inhibición del injerto a esta concentración de inhibidor. Un decremento en la concentración de inhibidor a 0.1% condujo a una fuerte homopolimerización del monómero a dosis de 5 – 6 kGy sin injerto. A partir de estos resultados se puede decir que la efectividad del injerto por este método a partir de solución acuosa requiere relativamente altas dosis y bajas concentraciones de inhibidor, pero bajo estas condiciones el proceso es complicado por la homopolimerización del monómero.

Después de experimentos adicionales el siguiente procedimiento fue propuesto para injerto de AcA en PC por el método directo:

- 1) Injerto a partir de solución acuosa de 50% de monómero, 0.15% de sal de Mohr, y $D = 20$ kGy.

Bajo estas condiciones el valor de injerto fue de 1 – 2% y el proceso se acompañó de homopolimerización.

2) Injerto a partir de esta solución a la misma concentración de inhibidor y misma dosis en el PC modificado que se preparó en la primera etapa.

El injerto adicional fue de 3% y hubo homopolimerización. Probablemente, en este caso el injerto se llevó a cabo parcialmente en las cadenas de PAcA injertadas en la primera etapa, debido a la penetración de las moléculas de monómero en la capa superficial injertada ligeramente hidrofílica.

La repetición de este procedimiento una vez más, dió un total de injerto de 7 – 8% a una dosis total de 60 kGy (tabla 2). Debe enfatizarse que se obtuvo un alto valor de injerto a menor dosis, en comparación con el método de preirradiación, sin ningún cambio visual en el PC inicial incluyendo cambio en su color.

5.3 Método Directo (fase vapor)

Injerto a partir de solución de acetona

En este método el injerto se llevó a cabo a partir de los vapores de AcA disuelto en acetona, se optó por este solvente, ya que como se vió en el método de preirradiación, la acetona es un buen agente de hinchamiento. En este caso las películas de PC se hinchan indirectamente pues no se ponen en contacto directo con el monómero líquido sino con sus vapores, entonces el hinchamiento se da por la adsorción de éstos. No se usó solución de AcA en agua debido a que el hinchamiento en este solvente es mínimo aún

calentando (método de preirradiación), en fase vapor el hinchamiento es prácticamente nulo, pues el agua es un solvente no volátil, y además el PC es altamente hidrofóbico.

El máximo hinchamiento al equilibrio que se obtuvo a temperatura ambiente para la solución de AcA con 50% de acetona y 0.5% de CuCl_2 como inhibidor fue de 24% (Fig. 15) para un tiempo de 40 h.

El injerto se realizó a partir de ésta solución a temperatura ambiente a una intensidad de dosis $I = 4.4$ y 5.2 kGy/h a dosis de $5 - 100$ kGy. El injerto máximo que se alcanzó fue de $20 - 22\%$ para una dosis de 25 kGy (Fig. 16)

A pesar de haber obtenido un alto valor de injerto por este método, las muestras se deformaron, se hicieron amarillentas, frágiles y perdieron su transparencia, además el tiempo de hinchamiento hasta alcanzar el equilibrio es muy alto (40 h), por lo que no creemos que sea conveniente usarlo para injertar AcA en PC.

Además no se puede disminuir la concentración de acetona, debido a que se tiene que disminuir también la concentración de inhibidor (CuCl_2), y en pruebas previas se observó que al hacerlo, había una fuerte homopolimerización del monómero al ser irradiado, impidiendo una buena efectividad del injerto.

5.4 Caracterización

Espectroscopía de Infrarrojo

Se analizaron las muestras iniciales, irradiadas (150 kGy) en aire e injertadas con PAcA (7.5%) en solución acuosa por el método directo.

La Fig. 19 muestra que el espectro del PC inicial e irradiado es prácticamente el mismo. Absorbancias a 1500 y 1600 cm^{-1} son típicas para hidrocarburos aromáticos (vibraciones de encogimiento C=C), pero la absorbancia a 1768 cm^{-1} se puede atribuir a grupos ester del PC. El espectro del PC inicial y modificado es muy diferente (Fig. 19). Las bandas a 1500 y 1768 cm^{-1} son menores (pequeñas) y la banda a 1600 cm^{-1} no aparece en este espectro y la nueva absorbancia cerca de los 1700 cm^{-1} apareció debido a la presencia del injerto de PAcA (grupos carboxil). Los cambios en las intensidades de las bandas del PC son explicadas por un decremento en la concentración de este polímero en la capa examinada. Es notorio que el injerto de PAcA en nuestra película fue bajo (7.5%) pero el cambio realmente esencial en el espectro testifica la localización de PAcA en una fina capa superficial del PC donde la concentración de PAcA es alta. El desplazamiento vertical en el espectro del PC modificado es explicado con el cambio en su densidad óptica después del injerto con PAcA.

Tratamos de analizar el espectro de IR del PC modificado con el mismo valor de injeto pero donde el PAcA fue distribuido en el volumen del PC (injerto a partir de solución de AcA en acetona). En este caso, es posible esperar cambios en la intensidad de las bandas de absorbancia del PC y

PAcA en comparación con una superficie injertada a partir de una solución acuosa de monómero, debido a la diferente concentración de PAcA en la capa superficial. Pero las muestras injertadas estaban rugosas evitando un contacto satisfactorio con el cristal de ZnSe y obtención del espectro.

Análisis Térmicos (DSC y TGA)

Las muestras usadas para este análisis fueron: PC inicial, irradiado (150 kGy) en aire e injertado con PAcA (17%) en solución de acetona.

Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)

Las curvas de DSC del PC inicial e irradiado son muy cercanas y presentan picos endotérmicos a 152°C y 156°C, los cuales se pueden atribuir a la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual se reporta de 149°C [25]. El PC bisfenol A tiene una T_g cercana a los 150°C y por ser un polímero amorfo no tiene un punto de fusión definido sino un amplio rango de temperatura de fusión.

La curva de DSC para el PC injertado con PAcA presentó dos picos en otro rango de temperatura: uno endotérmico a 213°C y otro exotérmico a 285°C. La aparición de estos picos puede explicarse por transformación del PAcA injertado, se sabe que el proceso de deshidratación del PAcA con la posterior formación del anhídrido comienza a una temperatura alrededor de los 200°C, por lo que el pico endotérmico a 213°C se puede atribuir a la formación del anhídrido. El pico exotérmico a 286°C puede ser explicado por el proceso de cristalización del anhídrido de PAcA.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El PC inicial e irradiado tienen las mismas curvas de TGA y no se encontró pérdida en peso, esto indica ausencia de descomposición térmica arriba de los 400°C. Pero la curva para el PC injertado muestra una diferencia con el PC puro, un pequeño cambio en el peso arriba de los 350°C se puede explicar por pérdida de moléculas de agua de las cadenas de PAcA en el proceso de deshidratación.

Se observa una intensa descomposición térmica del PAcA a altas temperaturas (350 – 400°C). La diferencia entre el valor de injerto (17%) y pérdida en peso en este análisis (25%) se puede relacionar con una distribución no uniforme del PAcA en la película de PC, ya que se usó un pequeño fragmento de la muestra para el análisis de TGA, así que ésta puede tener diferente contenido de PAcA a partir de esta concentración promedio.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Conclusiones

6.1 Método de Preirradiación en aire

- ❖ Las condiciones adecuadas de injerto para este método son:

Conc. De monómero = 50%

Dosis = 150 kGy

Temperatura = 80°C

- ❖ La efectividad del injerto y ubicación de las cadenas de PAcA injertadas en una capa superficial o en el volumen del PC, así como la fragilidad y transparencia de las películas injertadas, depende básicamente de las composiciones usadas de monómero – solvente.
- ❖ El hinchamiento del polímero en solución de monómero juega un papel muy importante, debido a una mejor difusión de las moléculas de monómero dentro de la matriz del polímero hinchado hacia los centros activos para la iniciación del injerto.
- ❖ Las muestras injertadas presentan diferente hidrofiliidad dependiendo de la composición monómero – solventes.
- ❖ Se observó entrecruzamiento únicamente en el caso de injerto a partir de soluciones AcA – acetona, debido a una distribución uniforme de PAcA en la película de PC.

- ❖ El injerto de AcA en PC a partir de solución acuosa sólo se dió en la superficie, lo cual se puede confirmar por:
 - a) La dependencia del injerto con el espesor de la película.
 - b) Por el valor más alto de la razón molar de agua:PAcA en las pruebas de hidrofiliadad.
 - c) La ausencia de entrecruzamiento.
 - d) El espectro de IR – ATR de la superficie del PC injertado vs transmitancia.

6.2 Método Directo (Fase líquida)

- ❖ Se obtienen injertos más altos a partir de soluciones acuosas por este método que por el método de preirradiación en aire, y además a dosis de irradiación más bajas.
- ❖ El injerto a partir de estas soluciones no hizo frágil al PC, y no se deterioró su transparencia en comparación con el método de preirradiación en aire, lo cual es importante para aplicaciones prácticas.
- ❖ El injerto se dio en la superficie de las películas ya que el agua no es un buen agente de hinchamiento como lo es la acetona.

6.3 Método Directo (Fase Vapor)

- ❖ El injerto se dio en el volumen de las películas de PC debido al alto hinchamiento que proporcionó la acetona, permitiendo una buena difusión del monómero hacia el interior de las películas.
- ❖ A pesar de haber obtenido altos injertos, este método no es conveniente para injertar AcA a partir de solución de acetona, por la deformación que sufren las películas, cambio de color, pérdida de su transparencia, además de volverse frágiles.

APÉNDICE

Fuente de radiación gamma

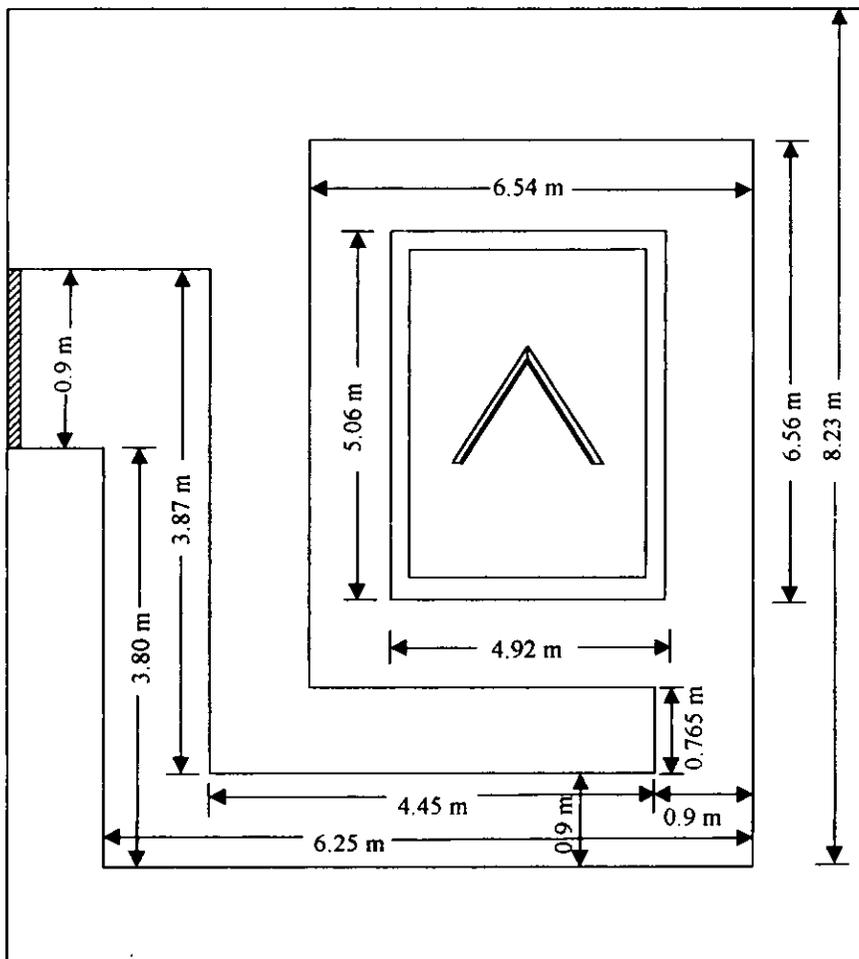


Fig. 22 Vista superior del Gammabeam 651-PT

Partes del irradiador

De acuerdo a la siguiente figura tenemos:

- 1) Barras de isótopo ^{60}Co
- 2) Alberca
- 3) Consola de control
- 4) Laberinto
- 5) Cámara de radiación
- 6) Laberinto
- 7) Cuarto de motores
- 8) Extractor
- 9) Cuarto de compresores

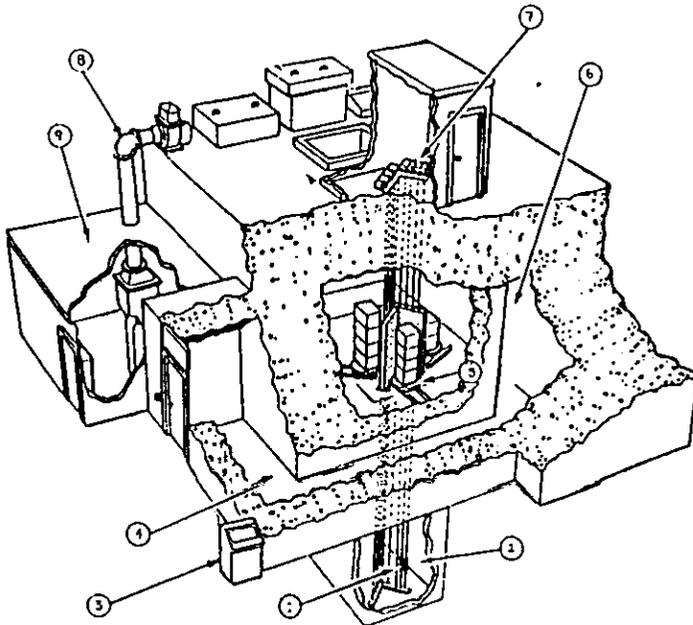


Fig. 23 Irradiador semi industrial tipo alberca Gammabeam 651-PT
de Atomic Energy of Canadá Limited.

Bibliografía

1. Golden J.H., Hammant B.L. and Hazell E.A. *J. Polym. Sci.*, **A2**, 4787, (1964).
2. Acierno D., La Mantia F.P., Spadaro G., Titomanlio G. And Calderaro E. *Radiat. Phys. Chem.*, **17**, 31, (1981).
3. Kalkar A.K., Kundagol S., Chand S. And Chandra S. *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 435, (1992).
4. Güven O., Alacakir A. and Tan E. *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 307, (1997).
5. Shamshad A., Rashid M. And husain A. *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 307, (1997).
6. Ishigaki I., Sugo T., Senoo K., Okada T., Okamoto J. and Machi S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1033 y 1043, (1982).
7. Ellinghorst G., Niemöller A. and VierKotten D. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 635, (1983).
8. Gupta B.D. and Chapiro A. *Eur. Polym. J.*, **25**, 1137 y 1145, (1989).
9. Yang J. and Hsiue G. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 221, (1996).
10. Woods, R. J. and Pikaev, A., *Applied Radiation Chemistry*, a Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc.; U.S.A., (1994).
11. Rodriguez, F. *Principles of polymer systems*, Hemisphere 3^a ed., New York, (1989).
12. GerChalla, *Polymer Chemistry an Introduction*, Ellis Horwood limited, 1^a pub., Great Britain, (1993).
13. Odian, G., *Principles of Polymerization*, Wiley Interscience, 3^a ed., U.S.A., (1991).
14. Ramos C., M.A., *Ingeniería de los materiales plásticos*, Ediciones Díaz de Santos, S.A.; Madrid, (1988).

15. Angulo, J. L., *Caracterización Físicoquímica de Polímeros*, 1ª ed., Edit. Limusa grupo Noriega editores, México, (1994).
16. Katime, I. A., *Química Física Macromolecular*, Servicio editorial Universidad del país Vasco, Bilbao, (1994).
17. Navarrete, M. y Cabrera, L., *Introducción al estudio de los Radioisótopos*, Porcia editores, S.A. de C.V., 2ª ed., México, (1993).
18. Ivanov, V. S., *Radiation Chemistry of Polymers*, Utrechtthe Netherlands VSP, USSR, (1992).
19. Chi-Ming Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Publications, Inc.; Germany, (1994).
20. Mohler, H., *Reacciones Químicas bajo irradiación*, Urmo, Bilbao, (1970).
21. Chapiro, A., *Radiation Chemistry of polymeric systems*, Interscience publishers, Great Britain, (1962).
22. Charlesby, A., *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, Great Britain, (1960).
23. Bikales, N. M., *Characterization of polymers*, John Wiley & Sons, Inc.; U.S.A., (1971).
24. Tropsha Ye.G., Polinskii A.S., Yaloslavov A.A., Pshezhetskii V.S. and Kabanov V.A., Study of complexing of polyacrylic acid with Cu^{2+} and Fe^{3+} ions. *Polym. Sci. USSR*, **28**, 1527, (1986).
25. Mark H.F., Gaylord N.G. eds., Bikales N.M. executive ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Edit. Board, Interscience Publishers John Wiley & Sons, Inc., Vol. 10 New York, (1969).
26. Mark H.F. ed., Kroschwitz J.I. ed. In chief, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Edit. Board A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Vol. 1 y 11 New York, (1985).