

7



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## POLIMERIZACION DEL AGUARRAZ

T E S I S

Que para obtener el título de:  
INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n

JOSE AGUILAR ~~RINCON~~

CARLOS CAMACHO CAMACHO

LAURO LUIS CENTENO FUENTES

México, D. F.

1975



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.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1975  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC. MCT 8



**QUIMICA**

JURADO :

PRESIDENTE : PROF. JULIO TERAN ZAVALAETA.

VOCAL : PROF. ANTONIO REYES CHUMACERO.

SECRETARIO : PROF. FERNANDO ITURBE HERMAN.

1er. SUPLENTE : PROF. CARLOS CASTAÑEDA ESTRADA.

2er. SUPLENTE : PROFA. MARGARITA GONZALEZ TERAN.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:  
FACULTAD DE QUIMICA.

SUSTENTANTES :

AGUILAR RINCON JOSE  
CAMACHO CAMACHO CARLOS  
CENTENO FUENTES LAURO, L.

ASESOR DEL TEMA :

QUIMICO  
JULIO TERAN ZAVALAETA.

A MIS PADRES.  
POR SU ESTIMULO.

A MIS HERMANOS,  
FAMILIARES Y AMIGOS.

JOSE.

A MIS PADRES:  
PRUDENCIO Y MARIA TRINIDAD.  
CON CARINO Y AGRADECIMIENTO.

A MIS HERMANOS:  
MARIA ELENA  
RAUL  
ALICIA.

A MI TIO:  
SIXTO.

A MIS MAESTROS,  
FAMILIARES Y AMIGOS.

A BLANCA STELLA.

CARLOS.

A MIS PADRES  
CON GRATITUD Y AFECTO.

A MIS HERMANOS:  
HECTOR, IRMA, NORMA.

A MI TIA EGLANTINA,  
ASI COMO A MARGARITA  
POR SU CARINO Y APOYO  
QUE SIEMPRE ME BRINDARON.

A MIS MAESTROS, FAMILIARES  
Y AMIGOS, POR SUS ENSEÑANZAS  
Y AMISTAD.

A MIS AMIGOS:  
SERGIO YANES B.  
JAVIER YANES B.  
NICOLAS MENDEZ A.  
RICARDO GONZALEZ R.

LUIS.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO.

A LA FACULTAD DE QUÍMICA.

Agradecemos a las Instituciones su colaboración  
para llevar a cabo esta tesis.

División de Estudios Superiores de la Facultad  
de Química.

Facultad de Ciencias.

Instituto Van Deer Graff.

Instituto de Estudios Nucleares de la UNAM.

Instituto de Física.

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a los Profesores de la Facultad de Química y otras Instituciones, por la ayuda que nos brindaron para la realización de esta Tesis.

|           |   |
|-----------|---|
| Quim.     | Julio Terán Zavaleta.                       |
| M. en Q.N | Guillermina Burillo Amezcua.                |
| Dra.      | Graciela Chavéz Beltrán.                    |
| Fisico    | Javier Reyes Luján.                         |
| Dra.      | Rocío Pozas Horcasitas.                     |
| Ing.      | Fernando Iturbe H.                          |
| Dr.       | Helio Flores.                               |
| Dr.       | Cano (Subdirector del Instituto de Física). |

## INDICE

### CAPITULO I

Historia de los plásticos.  
Dificultad de polimerización.  
Condiciones experimentales de polimerización  
Catálisis.  
Catálisis por radicales libres  
Catálisis iónica.

### CAPITULO II

Generalidades.  
Antecedentes.  
Objetivo.

### CAPITULO III

Métodos y material utilizado.  
reacciones con óxidos y peróxidos.  
Reacciones con oxidantes  
Reacciones de reducción.  
Reacciones de vulcanización  
Copolímeros.  
Reacciones de halogenación  
Obtención de coloides en aguarraz.

polimerización por radiación.

Radiación Gamma.

Desarrollo experimental en la unidad Gammacell 200

Desarrollo experimental en la unidad Gamma Beam 650

Rayos X.

Irradiación con luz ultravioleta.

Irradiación con electrones.

Irradiación con Nitrato de Uranilo.

#### CAPITULO IV

Espectros de los polímeros obtenidos, resultados y aplicaciones.

Pruebas químicas.

Pruebas con radiación Gamma.

Obtención de coloides en agua.

Pruebas en el acelerador Van de Graff.

Pruebas con luz ultravioleta.

#### CAPITULO V

Conclusiones

Bibliografía.

CAPITULO I

## HISTORIA DE LOS PLASTICOS

Desde hace muchos siglos se conocían ya los plásticos, se tienen datos acerca de que los Sumerios confeccionaban artículos decorativos a base de resinas plásticas naturales. Los Egipcios conocían ya los procesos de laminados, los Fenicios fueron los primeros que utilizaron la breá cuya fuente eran los piros, la empleaban para rellenar las ranuras de sus embarcaciones de madera; En la edad media Marco Polo al regresar del Oriente llevó a Venecia expresiones de la cultura asiática, entre ellas se encuentran la seda y las lacas orientales; en los escritos del alquimista Español Armando Villanova y en los papiros del alquimista Brand se tienen referencias sobre las lacas. A la llegada de los Españoles a América se encontraron que los indios tenían ciertas lacas; pero a diferencia de las orientales que eran naturales estas eran confeccionadas a base de una sustancia de un insecto, es decir eran de origen animal.

En la edad moderna tres guerras y la crisis económica que existió dieron gran auge a la industria de los plásticos

Ya en la edad moderna John Wesley Hiatt descubrió el

celuloide, poco después Backeland sintetizó la Baquelita con la cual se empezaron a fabricar teléfonos, tasas, etc.

Al terminar la primera guerra mundial el conde de Chardonnets obtuvo la piroxilina ( di-nitro-celulosa ) que fue la primera fibra textil, a esta fibra se le llamó rayón; pero esta fibra tenía el inconveniente de ser inflamable, debido a esta causa se modificó a un derivado que fue el acetato de celulosa que ya no lo era.

De estos datos se deduce que los plásticos se conocían desde mucho tiempo atrás de nuestros días, que tenían ya muchas aplicaciones que ayudaron al desarrollo de la humanidad.

### IMPORTANCIA DE LOS PLASTICOS

Los polímeros ( sustancias macromoleculares ) tienen importancia fundamental para nuestra existencia y nuestra cultura. El cuerpo humano y todos los tejidos animales y vegetales y casi todas las sustancias constructivas de la naturaleza orgánica, como proteínas, madera, etc., consisten en materiales poliméricos o macro-moleculares.

Muchos minerales, como la Sílice, la porcelana, el vidrio, el papel, el caucho y los plásticos, son completa o sustancialmente poliméricos. Sin embargo, solo recientemente

te se ha reconocido que todas esas sustancias poseen un carácter común, a saber: que constan de moléculas muy grandes.

### DIFICULTAD DE LA POLIMERIZACION

Los problemas que se presentan para polimerizar uno o varios compuestos a la vez depende de la clase de compuestos de que se trate, de su estabilidad molecular, de las condiciones experimentales, etc.

### CONDICIONES EXPERIMENTALES DE POLIMERIZACION

Desde un punto de vista más práctico, se usan frecuentemente las condiciones experimentales como principio para clasificar los procedimientos de polimerización.

I) Polimerización en fase gaseosa a presión normal, reducida o elevada. El procedimiento más importante de éste tipo es la polimerización del etileno, que suele hacerse a presiones superiores a 330 atmósferas, entre 150 y 250°C.

II) Polimerización de uno ó más monómeros en fase líquida pura ( polimerización en masa ). Muchas polimerizaciones de tipo vinilo se realizan de esta manera, especialmente si se desea obtener trozos grandes, transparentes ( placas, barras, lentes, etc. ) del producto final.

Ejemplo: la formación de poliésteres y poliamidas.

III) Polimerización de uno ó más monómeros por dispersión

en forma de gotitas de diversos tamaños en un líquido no misible ( polimerización en suspensión, en perlas, glóbulos).

El estireno, el metacrilato de metilo y otros monómeros se polimerizan de esta manera para obtener gránulos de tamaño y calidad uniforme para el modelo por inyección y compresión.

IV) Polimerización de uno o varios monómeros en solución. Si el polímero es soluble en su propio monómero y el disolvente elegido para la reacción, el sistema se espesa a medida que prosigue la reacción.

Si el polímero es insoluble en los componentes líquidos se forma una lechada a medida que avanza la reacción y el polímero se deposita en forma de una masa pulvurulenta más o menos hinchada, el cloruro de vinilo, el acrílo nitrilo, el acetato de vinilo y otros monómeros se polimerizan y se copolimerizan por esta técnica.

### CATALISIS

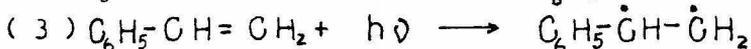
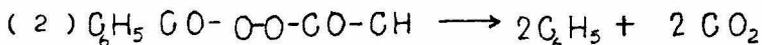
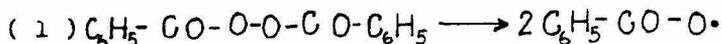
Los catalizadores desempeñan un papel importante en casi todas las reacciones de polimerización. La polimerización por adición puede acelerarse por tres medios que son: catálisis por radicales libres, por ión carbonio y por un carbanión

### CATALISIS POR RADICALES LIBRES

Iniciación de las cadenas de reacción por un radical libre. Los radicales libres iniciadores pueden producirse por descomposición de una molécula lábil por medio del calor, la luz o partículas elementales, ó formarse en el curso de una reacción química.

Forman radicales libres los peróxidos, como el peróxido de acetilo y el de benzoilo, etc.; las sustancias de este tipo no debieran llamarse en rigor catalizadores, pues toman parte permanentemente en la reacción y aparecen químicamente combinadas con las moléculas resultantes.

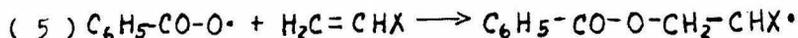
La palabra iniciador expresa mejor la función que desempeñan esas moléculas en una polimerización por adición, el mecanismo de su acción puede expresarse por las ecuaciones.



El iniciador se descompone en el curso de una reacción monomolecular, ya que por acción térmica a temperatura suficientemente elevada, ya que a temperaturas bajas como fotosensibilizador bajo la influencia de un fotón o una partícula elemental con un contenido de energía elevada, como un electrón un protón, una partícula alfa o un neutrón. La energía de activación para abrir la ligadura crítica en la molécula del iniciador, que suele ser una ligadura -O-O-, -C-N-,

ó -C-O-, asciende a 15.30 kilocalorias/mol.

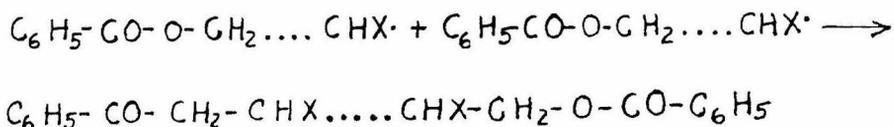
En consecuencia, hay iniciadores que actúan a temperaturas relativamente bajas, como ciertos hidroperóxidos y azodinitrilos alifáticos ( 40-50°C ), mientras que otros como los peróxidos o los azodiésteres alifáticos, necesitan temperaturas de 150-175°C. para descomponerse en radicales libres.



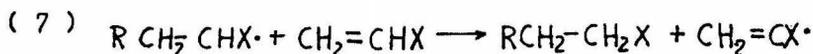
El radical libre producido en la reacción ( 1 ) ataca el enlace doble del monómero, se une a éste y produce el electrón no apareado en el otro extremo del aducto ( ecuación 5 )

Este proceso se llama reacción de propagación y consume las moléculas del monómero para formar macromoléculas (ecuación 6 ) dicho proceso se explica de la forma siguiente.

( 6 )



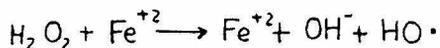
Otra interacción del radical libre al final de una cadena de crecimiento con una molécula de monómero en sustraer un átomo de hidrógeno de esta última y transferir el carácter de radical libre desde la cadena en crecimiento al monómero ( ecuación 7 ).



Este proceso se llama reacción de transferencia de cadena; se produce entre cadenas en crecimiento y moléculas del monómero, del polímero ya formado, del catalizador y el disolvente. Si dos extremos de la cadena de radical libre reaccionan entre sí, resulta un apareamiento de electrones solos por recombinación ó por desproporcionamiento.

Esto conduce a la terminación de la fase de propagación y termina la reacción de polimerización por la formación de macromoléculas estables. La cooperación de las tres reacciones 1,6 y 7 conduce a tiempos medios de vida libre para los extremos de cadena del tipo radical libre entre  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  segundos y a concentración de radical libre de  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  moles por litro.

Sí hay que producir radicales libres, a las temperaturas ordinarias o más bajas, se utiliza la interacción de los donadores de electrones, con Fe u otros agentes reductores, con aceptores de electrones, como  $H_2O_2$  u otros agentes oxidantes y se establece un sistema redox.



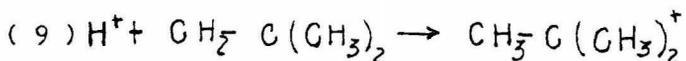
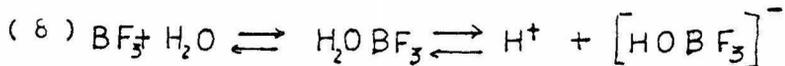
Queda una fuente pequeña, pero relativamente permanente, de radicales libre, que inician la polimerización, conforme a la reacción ( 1 ) a temperaturas bajas hasta  $-20^\circ C$ . Esta activación de la reducción tiene gran importancia práctica en la polimerización por emulsión, en la cual pueden evitarse muchas complicaciones trabajando a temperaturas ba-

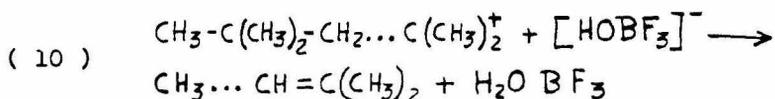
jas. Entre los sistemas redox de importancia práctica están los siguientes: bisulfitos sódico y persulfato potásico, hidroperóxido de cumeno y gluconato ferroso, ferricianuro de potasio y tiosulfato de sodio.

La iniciación por radical libre se utiliza en la polimerización en masa de estireno y metacrilato de metilo, en la copolimerización de cloruro de vinilo y acetato de vinilo

### CATALISIS IONICA

Tipo ión carbonio. Ciertos monómeros del tipo vinilo como el propileno, el isobutileno y casi todos los éteres de vinilo, no reaccionan a la iniciación de radicales libres, pero pueden iniciarse por catalizadores de tipo Friedel-Crafts, que producen protones por interacción con un cocatalizador. Los protones atacan al monómero para formar un ión carbonio que actúa como portador de la propagación. Un caso típico de polimerización iónica de esta índole es la formación de poliisobutileno, partiendo de isobutileno y bajo la influencia del trifluoruro de boro como catalizador y el agua como cocatalizador; puede representarse por las ecuaciones.





La interacción del catalizador y el cocatalizador produce protones ( ecuación 8 ) cuya concentración es controlada por un equilibrio que depende de la concentración de los reactantes y de la temperatura. Son catalizadores de este tipo el trifluoruro de boro, el cloruro de aluminio, el cloruro estánico y el bromuro de aluminio; cocatalizadores son el agua y el ácido acético. El protón se une al monómero y forma un ión carbonio ( ecuación 9 ), que propaga la cadena por adición subsiguiente del monómero. No es necesaria la formación de radicales libres por división de un par de electrones en este mecanismo para la iniciación o la propagación, pues el desplazamiento de un par de electrones dentro de la nube electrónica de partículas interactuantes es suficiente en este caso para provocar los cambios químicos que son necesarios para combinar las unidades monómeras y formar macromoléculas. Como consecuencia las energías de activación para la iniciación y la propagación son mucho menores aquí que en el mecanismo radical libre y se ha visto que la polimerización del tipo carbonio conduce a la formación rápida de moléculas grandes incluso a temperaturas bajas hasta  $-80^\circ\text{C}$ .

La terminación ocurre por la reacción del ión complejo negativamente cargado con el ión carbonio, y puede dar como resultado la formación de un grupo terminal ( ecuación

10 ), Esencialmente restaura la molécula del catalizador, y al fin incluso el complejo de catalizador y cocatalizador de modo que estos pueden atacar otro monómero e iniciar otro ciclo de reacción.

Tipo carbanión. Este mecanismo no se ha estudiado de una manera cuantitativa, pero es probable que la mayoría de las polimerizaciones que son iniciadas por el sodio y otros metales alcalinos pueden ser representadas por un esquema de este tipo.

CAPITULO II

GENERALIDADES .- ANTECEDENTES

Y OBJETO

Generalidades.

La materia prima que se utiliza para el desarrollo de esta tesis es el aguarraz, el cual tiene un sin número de fuentes entre las cuales se encuentran:

Aguarraz del Comercio. Este es la esencia de trementina, la cual tiene como componentes principales alfa y beta pinenos.

Las fuentes de las cuales se obtuvo el aguarraz fueron, el comercial de Tlapalería y el aguarraz de la fábrica de pinturas Sherwin Willians, obteniéndose los mejores resultados con éste último. Se empleó la fracción que destila entre 145.0-149.75°C, en ambas.

Para hacer clara la diferencia entre esencia de trementina, trementina y aceite de pino, es necesario hacer la definición de cada uno de ellos.

Trementina. Es la resina que fluye de las incisiones realizadas en la corteza de algunas clases de árboles.

Esencia de trementina. Es el aceite etéreo que se obtiene por la destilación de la trementina con vapor de agua

Aceite de Pino. Es el destilado proveniente de las destilación seca de la trementina.

La trementina proviene de los pinos ( picea excelsa ) en general, otros tipos de coníferas la contienen en cantidades insignificantes. En América del Norte, se obtienen de los pinos de los pantanos y del pino australiano así como del pino lobolly. En Francia, del pino marítimo y en la baja Austria, del pino negro.

Aguarraz del petróleo. Cuando el aguarraz se obtiene del petróleo, éste contiene el 95% de alfa pineno.

Aguarraz al sulfato. Este tipo de aguarraz es obtenido de forma diferente que el anterior y presenta diferentes características.

#### COMPOSICION DEL AGUARRAZ SEGUN LAS FUENTES:

El aguarraz es una mezcla de alfa y beta pineno, el porcentaje de cada uno de ellos depende de la fuente de que provenga.

Cuando la fuente es el pino, se obtiene 40% de alfa y 60% de beta.

Si la fuente es la pirólisis seca de la madera se obtiene 60% de alfa y 40% de beta pineno.

De los aceites esenciales del Pinus Heldreichii obtenidos por destilación se obtiene el 23.6% de alfa y menores cantidades de beta pineno.

Por análisis cromatográficos de los aceites esenciales

de los productos resinosos de la Galbanun Gun se encuentran los porcentajes siguientes; 7.3% de alfa y cantidades más pequeñas de beta pineno.

En los aceites esenciales de la Juniperus Pseudosabina se ha encontrado un porcentaje de 67% de alfa y 3.5% de beta pineno.

De los aceites esenciales de la Pinus Nigia, obtenidos por destilación fraccionada se obtiene el 69.3% de alfa y aproximadamente el 17.3% de beta pineno.

#### PROPIEDADES DEL AGUARRAZ.

Entre la propiedades del aguarraz se encuentran las siguientes:

El Aguarraz Puro es usado como disolvente de pinturas barnices, lacas, esmaltes, etc. La presencia de pineno en estos productos les dá buena estabilidad, buen flujo y mejora otras cualidades.

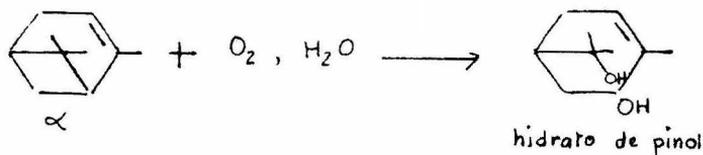
El Aguarraz es buen disolvente de muchas sustancias, especialmente de resinas. El aguarraz se disuelve de 5 a 12 partes en alcohol del 90%, en éter, sulfuro de carbono, gasolina.

Entre sus propiedades está la de fijar el oxígeno del aire dando así facilidad para su fijación en otras sustancias, por eso es necesario conservar bien cerrados los re-

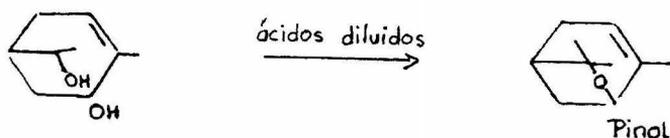
recipientes que lo contienen.

El alfa pineno es auto oxidable, toma primeramente la forma de un peróxido que posteriormente se descompone en un óxido sencillo con cesión de una parte de oxígeno. Si a la vez actuara la humedad, será el primer producto de oxidación el hidrato de pinol, que se separa en forma de cristales de la llamada esencia de trementina. Hirviendo el hidrato de pino se transformará en pinol, de acuerdo con el siguiente formulismo:

Reacción



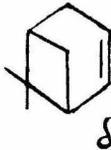
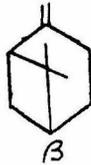
Reacción



Otras cualidades importantes son; tiene efectos de actividad repelente sobre los insectos, los policloro pinenos tienen efecto tóxico sobre peces tales como el salmón y propiedades insecticidas, produce también efectos tóxico en los arácnidos, hormigas, etc., muchos terpenos tienen estas cualidades.

### NOMENCLATURA.

La nomenclatura para los terpenos que forman parte del aguarráz es la siguiente:



Eucalypteno

Como el aguarráz forma parte de los terpenos, debido a esto se dará información de ellos un poco somera.

### TERPENOS.

El término terpeno es usado hoy en día para describir un compuesto el cual es un constituyente de un aceite esencial que contiene carbón e hidrógeno, o carbón, hidrógeno y oxígeno, y no es aromático en carácter.

Esta definición se extiende usualmente para incluir compuestos los cuales no son de ocurrencia natural, pero que están muy relacionados a los terpenos naturales. Los terpenos pueden ser acíclicos, en los cuales las cadenas de carbonos son ramificadas, ó cíclicos.

Los terpenos son invariablemente hidrocarburos, alcoholes, aldehidos, cetonas, óxicos, etc. ; y pueden ser só-

lidos o líquidos.

La separación de los terpenos naturales de los aceites esenciales es acompañada por una variedad de métodos.

Los hidrocarburos terpénicos, usualmente líquidos, pueden ser separados de los aceites esenciales por destilación fraccionada. Como muchos hidrocarburos terpénicos son sensibles al calor y al oxígeno. El fraccionamiento se efectúa, en la mayoría de los casos, en condiciones tales como vacío y en atmósfera de gas inerte.

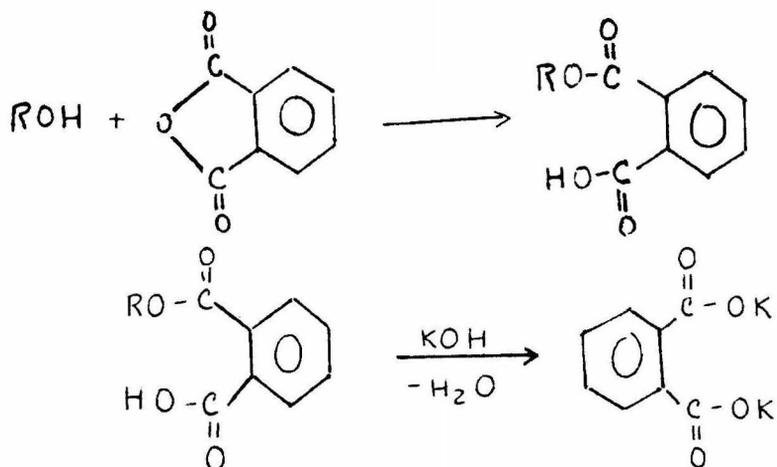
Muchas veces se requiere un eficiente sistema de fraccionamiento y es necesario un sistema de condensadores para evitar las pérdidas de los hidrocarburos volátiles.

En años recientes se ha usado destilación con vacío ultra-alto para separar terpenos de alto peso molecular.

Muchos terpenos son insaturados y son convenientemente separados de los aceites esenciales via sus productos aditivos cristalinos, que después son descompuestos, dando los hidrocarburos puros.

Los alcoholes terpénicos también pueden ser separados por destilación fraccionada.

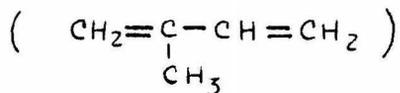
Un método químico común de separación consiste en tratar el aceite esencial con un exceso de anhídrido ftálico; los alcoholes primarios son convertidos a sus ftalatos ácidos, los alcoholes secundarios reaccionan más lentamente y los alcoholes terciarios son inapreciablemente afectados.



Aldehídos y cetonas son con frecuencia separados por destilación fraccionada.

#### NOMENCLATURA DE TERPENOS.

La clasificación principal de terpenos está basada en las unidades del isopreno ( número de unidades ), una unidad terpénica simple es igual a dos unidades isoprénicas.

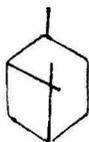


| Grupo          | No. de unidades isoprénicas | No. de átomos de Carbono |
|----------------|-----------------------------|--------------------------|
| monoterpenos   | 2                           | 10                       |
| sesquiterpenos | 3                           | 15                       |
| diterpenos     | 4                           | 20                       |

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| triterpenos   | 6 | 30 |
| tetraterpenos | 8 | 40 |
| politerpenos  | 8 | 40 |

Otra clasificación se basa en el número de anillos de carbono en el terpeno: Monoterpenos, por ejemplo; pueden ser acíclicos o monocíclicos.

La familia de monoterpenos bicíclicos se divide convenientemente en cinco grupos, entre los cuales se encuentra el grupo pinano, cuya fórmula es:



Pinano

Precisamente a este grupo pertenece el alfa pineno y su isómero el beta pineno.

#### DEFINICIONES GENERALES.

Plásticos: Son sustancias orgánicas polimerizadas, es decir, se obtienen combinando ciertos compuestos de la química del carbono y se transforman por medio del calor, presión ó catálisis en nuevos productos.

La clave de ésta transformación es la polimerización, ó

sea el proceso mediante el cual moléculas de una misma sustancia, ó de dos ó más sustancias, se enlazan entre sí, para formar moléculas muchísimo más grandes, que constituyen nuevas entidades químicas, prácticamente macromoleculares.

#### PLASTIFICANTE.

Plastificante o ablandador, es una sustancia, ó material incorporado a otro ( generalmente un plástico ó un elastómero ) para acrecentar su flexibilidad, distensibilidad y trababilidad ( mayor facilidad en la formación del polímero ). Un plastificante reduce la viscosidad de la sustancia derretida.

Un verdadero plastificante es un disolvente relativamente no volátil para una sustancia resinosa, que al mezclarse con ésta aumenta, como ya hemos mencionado, su flexibilidad, resistencia al choque y trabajabilidad.

#### ANTECEDENTES

Con anterioridad en el aguarraz se han hecho investigaciones, tanto de polimerización como de transformación de los isómeros a otros compuestos.

Aquí se mencionarán solamente algunos con el objeto de ilustrar y dar así una idea somera de dichos compuestos.

#### ISOMERIZACION DE BETA PINENO A ALFA PINENO.

Beta pineno se calienta con  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  durante 32 horas, para dar alfa pineno.

#### RESINAS.

Se obtienen copolímeros termoestables de cloruro de vinilo con alfa ó beta pineno.

Por medio de la cromatografía se demuestra que alfa metil estireno copolimeriza con el beta pineno y estireno formando di y tri polímeros. También polimerizan el beta pineno y estireno.

Después el di-polímero de beta pineno y estireno, con acetona, dá solamente una pequeña cantidad de beta pineno como homo-polímero, confirmando que beta pineno y estireno copolimerizan en meta xileno.

La cromatografía demuestra que cada copolímero contiene algo de homo-polímero.

Una resina ligeramente coloreada fue preparada por polimerización de una mezcla que contiene alfa pineno, ciclo pentadieno, usando como catalizador tri-cloruro de aluminio. La resina fue útil en la preparación de adhesivos a presión.

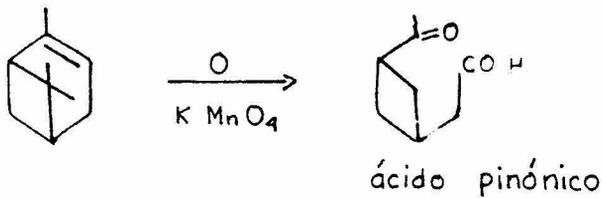
La polimerización de alfa o beta pineno, en un solvente inerte, fue realizada por medio de una mezcla de la solución alfa ó beta pineno en una solución de tricloruro de aluminio y haluro de trialquil silicón ( $\text{R}_3\text{Si X}$ ).

La solución de tricloruro de aluminio y haluro de trialkil silicón se verifica en xileno como solvente.

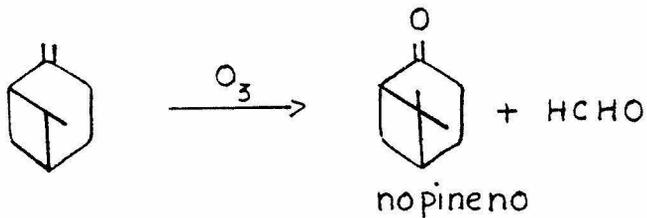
### REACCIONES

Entre las reacciones más conocidas de los componentes principales del aguarráz se encuentran las siguientes:

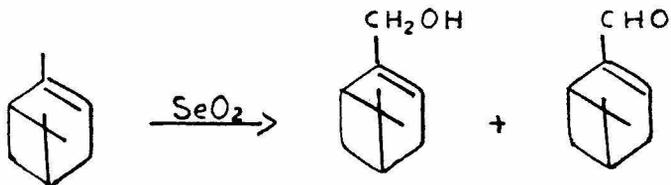
Reacción del alfa pineno con permanganato de potasio.



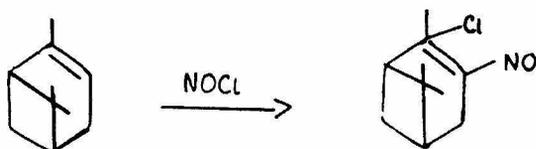
Reacción del beta pineno con ozono.



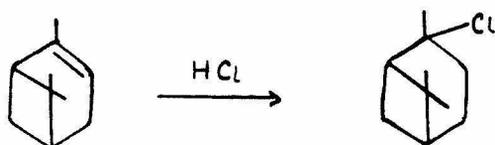
Reacción del alfa pineno con óxido de selenio.



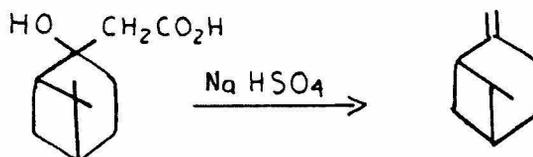
Reacción del alfa pineno con cloruro nitroso.



Reacción del alfa pineno con ácido clorhídrico.



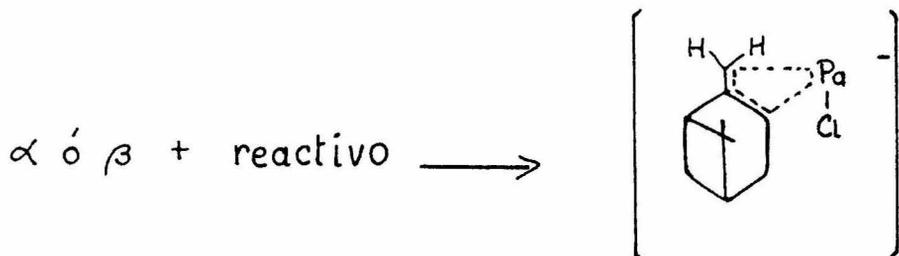
Obtención del beta pineno a partir de el hidroxi-ácido con sulfato ácido de sodio



El alfa y beta pineno reaccionan con el tetra cloro paldiato de sodio, para dar como producto un complejo, sin

que se realice ningún cambio en el esqueleto de la molécula inicial.

Reacción.



OBJETO.

El objeto de esta tesis es la de buscar las técnicas para poder llevar a cabo la polimerización del aguarráz, como: sus condiciones térmicas, los catalizadores más adecuados, etc., para obtener los polímeros; sin efectuar la optimización de ellos, es decir, no fue el interés nuestro buscar la combinación óptima de las condiciones de temperatura, concentración, presión, para obtener las mejores características de los polímeros.

El fin principal fue investigar la utilización del aguarráz como materia prima para la obtención de polímeros.

CAPITULO III

METODOS EXPERIMENTALES Y MATERIAL UTILIZADO.

Purificación del aguarráz por destilación: El aguarráz comercial para poder ser utilizado fue primeramente destilado, para eliminar las impurezas que pudiera tener.

La fracción utilizada fue obtenida entre 145.0 hasta 149.75°C ya que es el rango a que destilan los alfa y beta pinenos, de acuerdo con los cálculos hechos de los datos obtenidos en la literatura (I) construyéndose la gráfica mostrada en la fig. I.

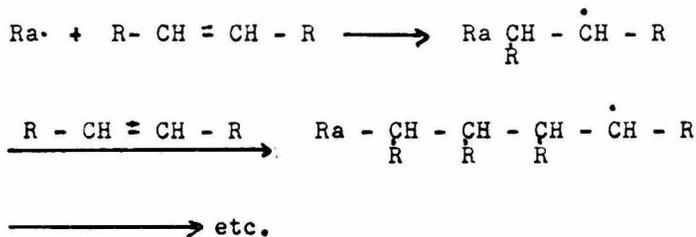
I.- Reacciones con peróxidos y óxidos.

El empleo de estas sustancias como catalizadores tuvo por objeto tratar de inducir la polimerización por medio de un mecanismo de radicales libres, cuya secuencia sería la siguiente:

a) Iniciación.

Formación de radical libre a partir de un óxido ó peróxido, Ra· ( radical libre ).

b) Propagación.



c) Terminación.





(tabla 2)- Pruebas de reflujo con divinil benceno, óxidos y peróxidos.

El empleo del divinil benceno tuvo por objeto ayudar a formar uniones con las moléculas de los  $\alpha$  y  $\beta$  pinenos.

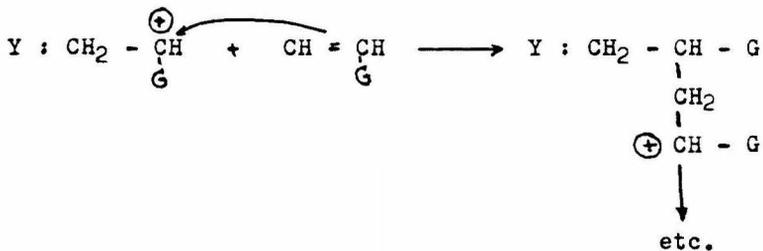
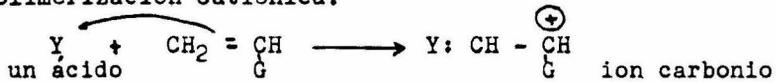
| prueba | catalizador                                | aguarraz<br>ml. | divinil bence<br>no ml. | temperatura<br>°C | tiempo<br>horas | observacio<br>nes   |
|--------|--|-----------------|-------------------------|-------------------|-----------------|---------------------|
| 2 - a  | peroxido de benzollo +<br>nattenato de Co. | 50              | 5                       | 147               | 15              | no hay re<br>acción |
| 2 - b  | vazo+nattenato de Co.                      | "               | "                       | "                 | "               | "                   |
| 2 - c  | tartrato de Na.y K.                        | "               | "                       | "                 | "               | "                   |
| 2 - d  | óxido de europio                           | "               | "                       | "                 | "               | "                   |
| 2 - e  | peroxido de benzoilo y<br>vazo             | "               | "                       | "                 | "               | "                   |



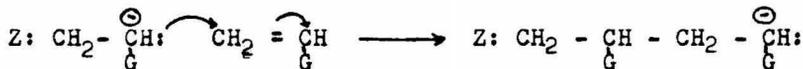
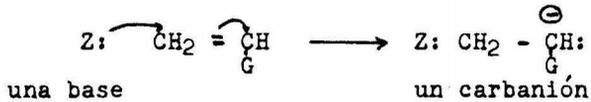
2).- Reacciones con ácidos y bases.

El motivo fundamental por el cual se llevaron a cabo pruebas para tratar de polimerizar el aguarráz con sustancias que tuvieran gran tendencia a ganar o ceder electrones, fue el de lograr la polimerización por medio de un mecanismo iónico del siguiente tipo :

Polimerización Catiónica.



Polimerización Aniónica



→ etc.

(tabla 3)- Reacciones con ácidos.

| prueba | concentración del ácido en agua % |    |   | temperatura | tiempo      | catalizador | observaciones   |
|--------|-----------------------------------|----|---|-------------|-------------|-------------|---|
|        |                                   |    |   |             |             |             |   |
| 3 - a  | 98                                | 50 | 5 | ambiente    | instantanea | $H_2SO_4$   | reacción espontanea, da origen a polímero negro.                                    |
| 3 - b  | "                                 | 40 |   | "           | "           | $HNO_3$     | reacción espontanea, da origen a polímero naranja.                                  |
| 3 - c  | 60                                | 20 |   | 65°C        | 8 dias      | HCl         | el aguarraz solo tomó una coloración amarilla, sin cambio apreciable de viscosidad. |

(tabla 4) Reacciones con bases.

Las bases utilizadas fueron NaOH y KOH en polvo para aumentar su superficie de contacto.

| prueba | aguarraz<br>(ml) | base | base<br>(g) | temperatura | tiempo<br>(horas) | observaciones  |
|--------|------------------|------|-------------|-------------|-------------------|--|
| 4 - a  | 50               | KOH  | 3           | reflujo     | 8                 | El aguarraz se tornó café rojizo, sin cambio apreciable de viscosidad. |
| 4 - b  | "                | KOH  | 15          | "           | "                 | " // "   |
| 4 - c  | "                | NaOH | 3           | "           | "                 | " // "   |
| 4 - d  | "                | NaOH | 15          | "           | "                 | " // "   |

(tabla 5) Reacciones con Ácidos de Lewis \*

| prueba | aguarraz<br>(ml) | catalizador  | catalizador<br>(g)   | temperatura | tiempo<br>(horas) | observacio<br>nes                          |
|--------|------------------|--|--|-------------|-------------------|--|
| 5 - a  | 50               | $\text{AlCl}_3$  | 2  | reflujo     | 12                | Se obtiene po<br>límero de co<br>lor verde |
| 5 - b  | "                | $\text{BF}_3$  | 5  | "           | "                 | Se obtiene po<br>límero de co<br>lor ambar |
| 5 - c  | "                | $\text{BF}_3$ ; $\text{AlCl}_3$                            | 5 ml. de $\text{BF}_3$<br>3 g. de $\text{AlCl}_3$                                    | "           | "                 | " " "                                      |
| 5 - d  | "                | $\text{BF}_3$ ; $\text{AlCl}_3$<br>$\text{Na}_2\text{O}_2$ | 5 ml. de $\text{BF}_3$<br>3 g. de $\text{AlCl}_3$<br>2 g. de $\text{Na}_2\text{O}_2$ | "           | "                 | " " "                                      |
| 5 - e  | "                | " "  | 5 ml. de $\text{BF}_3$<br>3 g. de $\text{AlCl}_3$<br>2 g. de $\text{NaO}$            | "           | "                 | " " "                                      |

\* En estas reacciones el procedimiento fue el siguiente ;

Se agregó el catalizador al aguarraz lentamente y con agitación en baño de hielo, ya que las reacciones son espontáneas y exotérmicas.

Una vez agregado el catalizador se mantuvo a reflujo durante 12 horas, al final de las cuales el aguarraz aumentó su viscosidad.

El líquido así obtenido se lavó con una solución acuosa de NaOH para neutralizar el exceso de catalizador y posteriormente con agua.

En las pruebas 5-d y 5-e se invirtieron el orden de agregación de los catalizadores, en la prueba 5-d se agregaron en el siguiente orden;  $\text{BF}_3$  ,  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  .

Observándose que en la prueba 5-d, el producto presentaba una mayor viscosidad que en la 5-e.

3 (tabla 6) Reacciones con oxidantes.

Con objeto de abrir la doble ligadura por medio de agentes oxidantes e intentar la formación de puentes de oxígeno, se llevaron a cabo las siguientes pruebas:

| prueba | aguarras<br>(ml.) | oxidante                                     | temperatu<br>ra | tiempo<br>( horas ) | observacio<br>nes   | oxidante<br>(g.) |   |    |
|--------|-------------------|--|-----------------|---------------------|---------------------|------------------|---|----|
|        |                   |  |                 |                     |                     | 3                | 5 | 10 |
| 6 - a  | 50                | $\text{KMnO}_4$<br>anhidro                   | reflujo         | 6                   | no hay re<br>acción | 3                | 5 | 10 |
| 6 - b  | "                 | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$<br>anhidro | "               | "                   | " " "               | "                | " | "  |
| 6 - c  | "                 | $\text{KMnO}_4$<br>agoso                     | "               | "                   | " " "               | "                | " | "  |
| 6 - d  | "                 | $\text{KMnO}_4$                              | "               | "                   | " " "               | "                | " | "  |

4 (tabla 7) Reacciones de reducción.

Estas reacciones tuvieron por objeto atacar la doble ligadura de los  $\alpha$  y  $\beta$  pinenos con un reductor fuerte como lo es el sodio.

| prueba | aguarraz<br>ml | catalizador<br>sodio (g.) | temperatura | tiempo<br>(horas) | resultado |
|--------|----------------|---------------------------|-------------|-------------------|-----------|
| 7 - a  | 50             | 5                         | reflujo     | 10                | negativo  |
| 7 - b  | "              | 10                        | "           | "                 | "         |
| 7 - c  | "              | 15                        | "           | "                 | "         |

5.- Vulcanización del Aguarraz ( Vulcanización en frío ).

Las reacciones entre halógenos y azufre proporcionan los reactivos necesarios para llevar a cabo la vulcanización en frío del aguarraz.

1) Reactivo formado con cloro y azufre.

El azufre y el cloro reaccionan exotérmicamente dando origen a un líquido de color rojo, de olor sumamente desagradable, el cual según algunos autores ( Bargalló, Química Inorgánica ) tiene la siguiente fórmula:



Preparación:

En una torre empacada con piedras de azufre, se hizo pasar una corriente de cloro el cual reaccionó espontánea y exotérmicamente con el azufre dando origen al reactivo antes mencionado.

2) Reactivo formado con bromo y azufre.

El bromo y el azufre reaccionan espontánea y exotérmicamente para dar origen a un compuesto café rojizo, de olor desagradable.

3) Reactivo formado con  $\text{I}_2$  y azufre.

El yodo y el azufre reaccionan al ser mezclados íntimamente ( en mortero ), para dar origen a un producto sólido ( polvo ) grisáceo. La reacción no es tan exotérmica como las dos anteriores.

a) Vulcanización con reactivo cloro - azufre.

Se trató a 50 ml de aguarraz con el reactivo cloro-azufre el cual se añadió gota a gota, dando origen a un producto sólido de punto de fusión muy bajo  $45^{\circ}\text{C}$  de color café oscuro. La reacción es exotérmica y espontánea, se utilizó 15 ml. de reactivo cloro - azufre.

b) Vulcanización con reactivo bromo - azufre.

Se hicieron reaccionar 50 ml de aguarraz con el reactivo preparado entre bromo y azufre ( 17 ml ) dando origen a un producto de color café cuya viscosidad era muy ligeramente superior a la del aguarraz solo, se agregó el reactivo gota a gota sobre el aguarraz, siendo la reacción exotérmica y espontánea.

c) Vulcanización con reactivo  $\text{I}_2$  - azufre.

A 50 ml de aguarraz se agregó el reactivo de yodo-azufre, dando origen a un producto sólido, negro.

## 6.- Copolímeros.

a) Copolímero de aguarráz y cloruro de metileno.

El aguarráz, se hizo reaccionar con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en cantidades equimolares, usando como catalizador  $\text{AlCl}_3$  y en baño maría a  $92^\circ\text{C}$ , durante 8 horas, para dar origen a dos productos, un sólido negro de punto de reblandecimiento de  $80^\circ\text{C}$  y otro líquido de color ámbar con propiedades de adhesivo.

b) Copolímero de aguarráz y divinilbenceno.

i.- Cantidades equimolares de aguarráz y divinilbenceno, fueron tratadas con  $\text{BF}_3$  como catalizador, para dar origen a un copolímero de color violeta y semisólido.

ii.- Si en lugar de usar  $\text{BF}_3$  como catalizador, se usa  $\text{AlCl}_3$ , se obtiene un copolímero de color negro y semisólido.

iii.- Si el catalizador usado es  $\text{FeCl}_3$ , el copolímero obtenido es un producto semisólido de color café oscuro.

En los tres casos el catalizador se adicionó lentamente y con agitación. Posteriormente se colocaron a reflujo durante 12 horas, obteniéndose así los productos antes mencionados.

c) Copolímero de aguarráz y metacrilato de metilo.

Aguarráz y metacrilato de metilo en cantidades equimolares, fueron polimerizadas usando  $\text{AlCl}_3$  como catalizador dando origen a un copolímero semisólido de color verde

oscuro.

Nota: Es importante hacer notar que en las reacciones a, b y c, el metacrilato y el divinilbenceno se utilizaron como catalizador inhibiente ( hidroquinona ), debido a que si éste se eliminaba, unicamente polimerizaba el metacrilato de metilo ó el divinilbenceno según el caso.

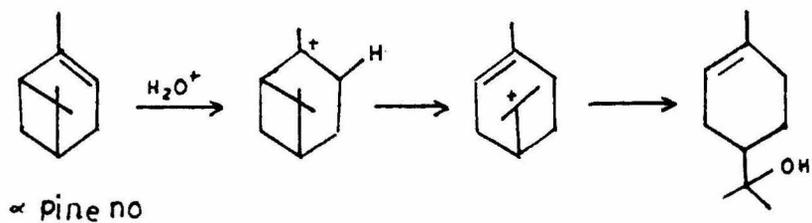
d) Copolímero de Terpeneol TDI

Un copolímero sólido ámbar, transparente, es posible prepararlo al hacer reaccionar: Terpeneol y TDI en presencia de oxilita como catalizador.

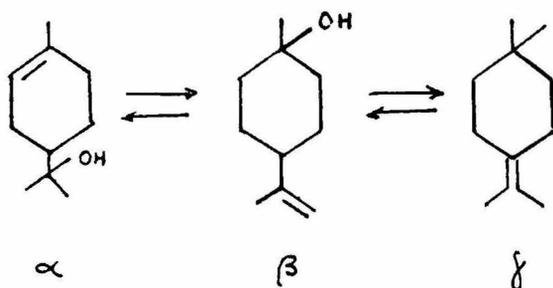
Procedimiento

4.5 ml de TDI fueron mezclados con 8 ml. de terpeneol y 10 mg de oxilita; dicha mezcla se calentó durante 3 horas a "Baño María", formándose un polímero semisólido ( adhesivo ) el cual endurece completamente, si se continúa el calentamiento en baño de aceite a 130°C durante 2 horas.

El terpeneol es un alcohol terpénico monocíclico que puede ser obtenido del aguarráz por medio de una hidratación con ácidos minerales diluidos, seguido de una destilación para separar el producto del resto de las sustancias la secuencia de reacciones es la siguiente:



del terpineol se conocen 3 isómeros que son los siguientes:



## 7.- Reacciones de Halogenación.

El aguarraz reacciona con los halógenos para dar los derivados halogenados respectivos. Se obtuvieron los derivados halogenados de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$ . En los tres casos las reacciones son exotérmicas y su coloración varió de café claro en el derivado clorado a café oscuro en el derivado bromado y negro en el derivado yodado.

### Procedimiento:

#### i) Derivado Clorado.

La reacción se llevó a cabo en una columna de absorción empacada con anillos raching e inundada de aguarraz a la cual se le hizo pasar una corriente de cloro. La reacción es exotérmica y espontánea y da como resultado un producto líquido de color café claro.

#### ii) Derivado Bromado.

En este caso se agregó bromo gota a gota al aguarraz reaccionando espontáneamente y en forma exotérmica para dar origen a un producto líquido de color café oscuro.

#### iii) Derivado Yodado.

Yodo elemental se agregó lentamente al aguarraz, reaccionando espontánea y exotérmicamente para dar como resultado un líquido de color negro.

En los tres casos la reacción se detuvo cuando al añadir el halógeno, este ya no reaccionó con el aguarraz

Vulcanización de Derivados Halogenados.

Los derivados halogenados son susceptibles de polimerizarse en frío por medio de una vulcanización en frío con el reactivo cloro-azufre cuya preparación se describió ya con anterioridad, dando origen a productos de color negro y semisólidos cuya viscosidad varía en relación directa con el peso molecular.

REACCIONES DE DERIVADOS HALOGENADOS CON CATALIZADORES  
FRIEDEL Y CRAFTS.

Los derivados halogenados reaccionan con catalizadores Friedel y Crafts para dar origen a adhesivos.

a) Así por ejemplo: Aguarraz clorado fue tratado con  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  agregados simultaneamente dando un producto semisólido color negro después de 16 horas de reflujo, el cual sirve como adhesivo.

b) Aguarraz a Reflujo.

Con objeto de observar el efecto producido por el oxígeno del aire cuando se llevaron a cabo las pruebas de polimerización en las que el aguarraz se colocó a reflujo durante un largo periodo de tiempo, se sometió el aguarraz a 16 horas de reflujo en presencia de aire observándose que solo hubo un cambio de color ya que se tornó ámbar, por otra parte su espectro de infrarrojo no mostró ningún cambio.

## 8.- Obtención de Coloides en Aguarraz

### FUNDAMENTO.

Con objeto de observar si el paso de una corriente de electrones era capaz de abrir las dobles ligaduras de las moléculas de aguarraz y de esta manera inducir su polimerización, se hicieron una serie de experiencias basadas en el método de Bredig, para la obtención de coloides en soluciones acuosas.

En esta serie de experiencias se usaron electrodos de diferentes metales, para ver si la desintegración de alguno de éstos ( los cuales deberían funcionar como catalizadores ) junto con el paso de la corriente inducían la polimerización.

### INTRODUCCION.

Los coloides de metales fueron preparados por el método de Bredig que se describe a continuación:

Emplea corriente eléctrica continua ( 110 volts y 10 amperes ), una resistencia de lámparas o líquida L, permite graduar la corriente entre 4 y 12 amperes; un amperímetro A, marca la intensidad de la corriente, en la cuba V, llena de agua muy pura y metida en baño de hielo, se sumergen los electrodos correspondientes interpuestos entre el reóstato y el amperímetro. Se sumergen en la cu-

ba, aislados por tubos de vidrio o goma, los electrodos a unos dos centímetros de la superficie y se les aproxima hasta uno o dos milímetros, para hacer saltar la chispa, observándose la formación de una nebulosidad. ( fig. 2 ).

Sí los electrodos son de plata, la solución así preparada se llama electrargol.

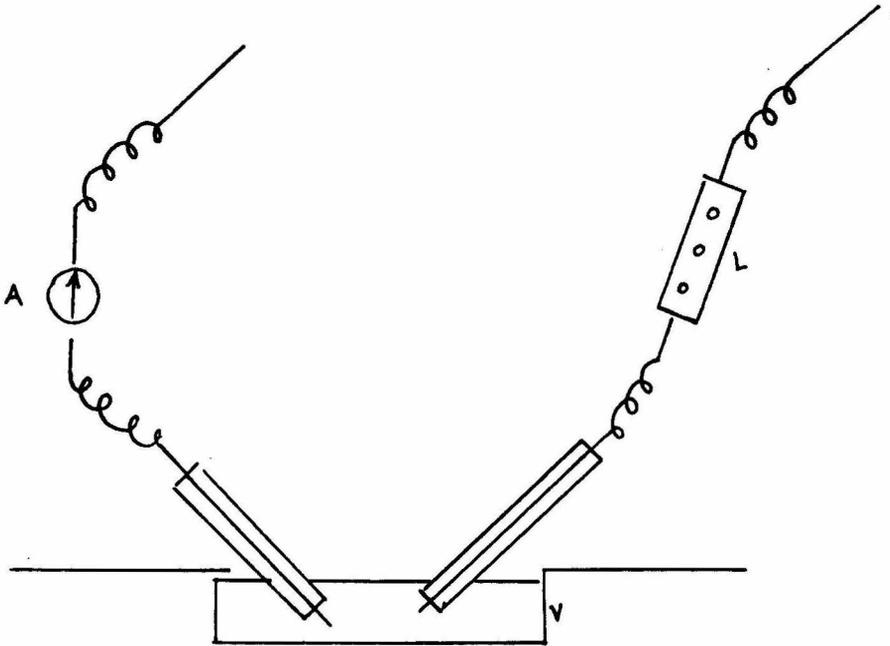


Fig. 2

## DISEÑO DEL EXPERIMENTO

Las experiencias se realizaron en el laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Química de la UNAM y los coloides se obtuvieron en una modificación del aparato presentado por el Dr. Budalles ( Fig. 3 ) para preparar coloides por el método de Bredig, y consiste en:

Un vaso de cristal tapado con un disco de madera, que sostiene los dos conductores y un refrigerante para condensar los vapores de aguarras que se producen al hacer saltar la chispa, el cual lleva en la parte superior una conexión al vacío.

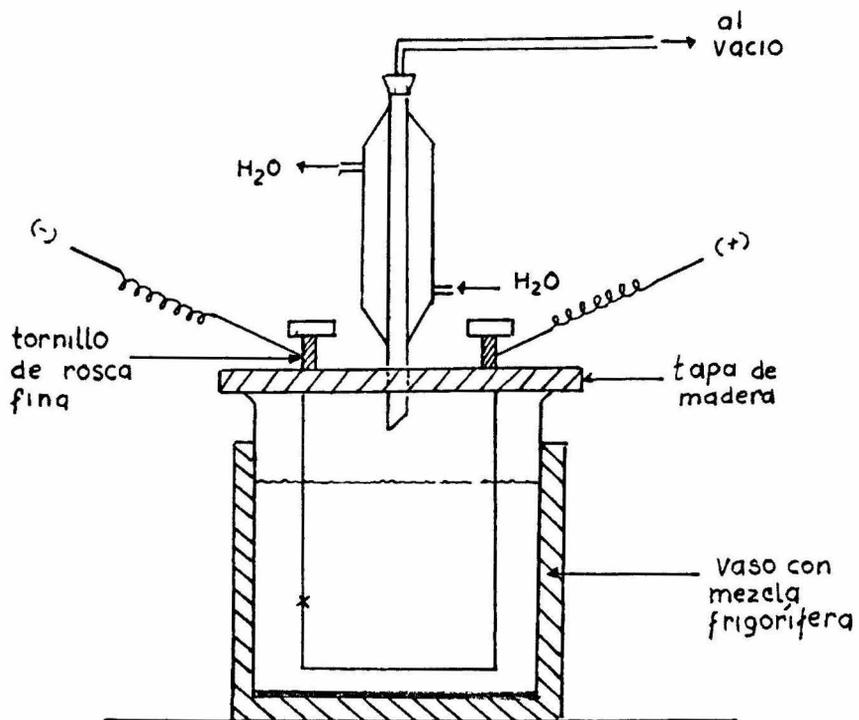


FIG. 3

el cátodo esta fijo a un tornillo de rosca muy fina para regular la distancia entre los electrodos.

Se obtuvieron coloides de los siguientes elementos:

| ELEMENTO       | V(VOLTS) | I(AMPERES) | COLOR CHISPA   | CONCENTRACION /50ml. |
|----------------|----------|------------|----------------|----------------------|
| Ag             | 110      | 10         | blanca         | 0.6gr.               |
| Na             | 110      | 3          | blanca         | 2.0gr.               |
| Al             | 110      | 5          | blanca         | 1.0gr.               |
| Cu             | 110      | 8          | blanca         | 0.6gr.               |
| Pb             | 110      | 4          | blanca         | 2.0gr.               |
| Zn             | 110      | 10         | violeta        | 2.0gr.               |
| Sn             | 110      | 4          | amarilla-verde | 2.0gr.               |
| H <sub>2</sub> | 110      | 6          | azul           | 2.0gr.               |
| C              | 110      | 15         | amarilla       | 0.4gr.               |

Nota: Se efectua gran desprendimiento de energía, calienta y evapora el aguarras, temperatura de 70°C.

|    |    |    |        |        |
|----|----|----|--------|--------|
| Fe | 60 | 13 | blanca | 2.0gr. |
|----|----|----|--------|--------|

Nota: Voltaje más elevado ocasiona que la resistencia se ponga al rojo vivo. Se tienen que despegar los electrodos porque se unen con el paso de la corriente.

|    |     |    |                 |         |
|----|-----|----|-----------------|---------|
| Mg | 110 | 3  | verde-blanca    | 0.4gr.  |
| W  | 50  | 20 | amarilla-blanca | 0.3gr.  |
| Ta | 110 | 10 | blanca-amarilla | 0.25gr. |

Nota: Reacción exotérmica, se carboniza parte del aguarraz, es parecido al W.

|    |     |   |             |        |
|----|-----|---|-------------|--------|
| Au | 110 | 5 | blanca-azul | 0.4gr. |
|----|-----|---|-------------|--------|

Nota: Con explosiones se desprende el metal.

|    |     |   |                 |        |
|----|-----|---|-----------------|--------|
| Pt | 110 | 4 | blanca-amarilla | 0.2gr. |
|----|-----|---|-----------------|--------|

Nota: Se realiza con explosiones.

|                              |     |    |          |        |
|------------------------------|-----|----|----------|--------|
| Pd                           | 110 | 15 | blanca   | 0.2gr. |
| Ni-Co                        | 80  | 13 | blanca   | 0.4gr. |
| Ag(agua-<br>rraz<br>clorado) | 110 | 10 | blanca   | 0.2gr. |
| Na                           | 110 | 7  | amarilla | 1.0gr. |

Nota: Se llevó ha cabo en una solución de aguarraz clorado.

Los coloides expuestos a la luz ultravioleta la dispersan dando una coloración verde en un frasco ámbar.

#### RESULTADOS:

Aún cuando el salto del arco eléctrico ( flujo de electrones ) no lleva a ningún resultado positivo para la obtención de polímeros del aguarraz; es de suma importancia el hecho de poder obtener soluciones coloidales en sustancias orgánicas tales como el  $\alpha$ -y  $\beta$  pineno y puede hacerse extensivo a otras sustancias del tipo orgánico propicias

para hacer reacciones en ellas.

Nota: Las concentraciones fueron arbitrarias pero en todos los casos la concentración del elemento se puede llevar hasta la saturación.

Pruebas con peróxidos y calor.

Con objeto de investigar los efectos que tendría un calentamiento en los coloides obtenidos, estos se sometieron a un proceso de reflujo, en combinación con catalizadores y solos.

Reacciones.

1) Coloide de Na.

a) Coloide solo.

Produce una solución naranja, con un producto secundario que se deposita en el fondo del matrás, aunque tiene propiedades adherentes se produce en cantidades muy pequeñas.

b) Solución naranja + peróxido de benzoilo.

No produce ningún cambio.

2) Coloide de Al.

a) Coloide solo.

No se efectúa ningún cambio.

b) Coloide + peróxido de benzoilo.

No se produce ningún cambio.

3) Coloide Fe.

a) Coloide solo.

Reacción negativa.

b) Coloide - peróxido de benzolilo + Vazo.

Reacción negativa.

4) Coloide de plata Ag.

a) Coloide solo.

Reacción negativa,

b) Coloide + peróxido de benzoilo + Vazo + Acelerador  
de Co.

Reacción negativa

5) Coloide de Zn.

a) Coloide solo.

Reacción Negativa.

b) Coloide + peróxido de benzoilo + Vazo.

Reacción negativa.

Las reacciones se llevaron a una temperatura de  $145^{\circ}\text{C}$   
y a un tiempo de 8 horas.

Nota: Los demás coloides no dieron ningún resultado  
positivo.

## 9.- POLIMERIZACION POR RADIACION.

La serie de pruebas llevadas a cabo con diferentes tipos de radiación: luz ultravioleta, rayos X, rayos B y rayos  $\gamma$ . Tuvo por objeto inducir la polimerización por radiación.

Según ( 10 ), los procesos de polimerización inducidos por radiación, pueden efectuarse ya sea por mecanismo de radicales libres, dependiendo del sistema por polimerizar, como de las condiciones del mismo. Sin embargo, diversos estudios muestran que la polimerización de una gran mayoría de monómeros se llevan a cabo por mecanismos de radicales libres, apoyándose en los siguientes argumentos:

a) Reacciones clásicas de radicales libres se han iniciado por radiación.

b) Sustancias que inhiben las reacciones de radicales libres, también detienen la polimerización iniciada por radiación.

Cuando se tienen dos monómeros A y B en mezcla equimolecular y polimerizan juntos, se inicia la polimerización por radicales libres, se tiene un copolímero que contiene 50 % de cada uno de los monómeros. Cuando la polimerización comienza con iniciadores catiónicos o aniónicos; se tiene la polimerización rápida de A ó B con radiación, obteniéndose un copolímero que contiene el 50% de cada monómero.

d) La energía total de activación en la polimerización por radicales libres es positiva, lo cual también se obtuvo en la polimerización iniciada por radiación, en contraste con la polimerización iónica que generalmente exhibe valores muy bajos ó negativos de la energía total de activación.

9-1 .- Radiación Gamma.

| <u>Isótopo</u>                | <u>Vida Media</u> | <u>Tipo de energía (MeV)<br/>radiación principal<br/>emitida.</u>   |
|-------------------------------|-------------------|---|
| <u>Isótopos Naturales.</u>    |                   |   |
| Polonio 210                   | 138 días          | $\alpha$ 5.304 (100%)<br>$\gamma$ 0.8 (0.0012%)   |
| Radio 226                     | 1620 años         | $\alpha$ 4.777 (94.3%)<br>$\alpha$ 4.589 ( 5.7%)<br>$\gamma$ 0.188 ( 4.0%)<br>Más radiación de los<br>productos de desinte-<br>gración presentes. |
| Radón 222                     | 3.83 días         | Partículas $\alpha$<br>Más radiación de los<br>productos de desinte-<br>gración presentes.  |
| <u>Isótopos Artificiales.</u> |                   |   |
| Cesio 137                     | 30.0 años         | $\beta$ 1.18 (máx) 8%<br>$\beta$ 0.52 (máx) 92%<br>$\gamma$ 0.6616 82%  |
| Cobalto 60                    | 5.27 años         | $\beta$ 0.314 (máx)<br>$\beta$ 1.332<br>$\gamma$ 1.173  |
| Hidrógeno 3 (Tritio)          | 12.26 años        | $\beta$ 0.018 (máx)   |
| Fósforo 32                    | 14.22 días        | 1.710 (máx)   |
| Azufre 35                     | 87.2 días         | 0.167 (máx)   |

### Isótopos Radiactivos.

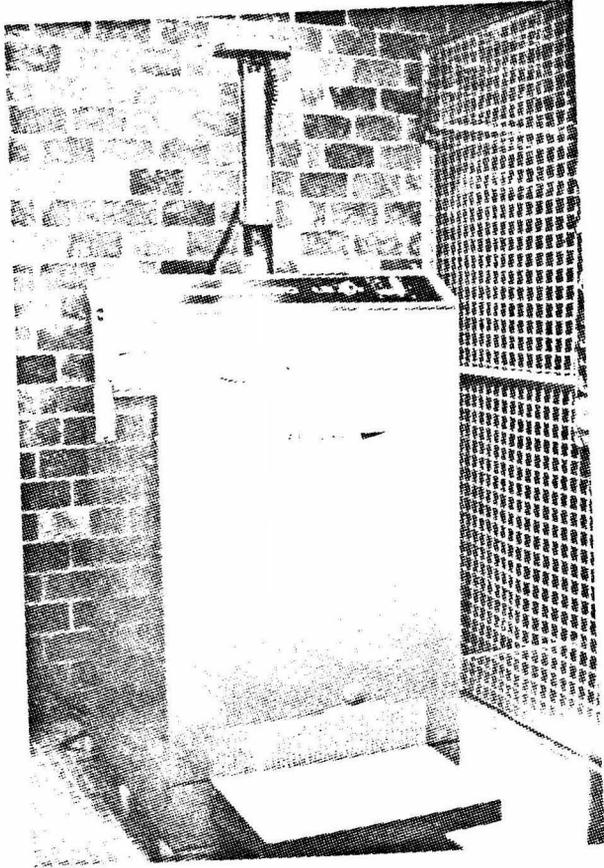
Los isótopos radiactivos naturales ó artificiales son fuentes de radiación alfa, beta, gamma.

Los isótopos radiactivos usados principalmente como fuentes de radiación son mostrados en la tabla anterior, basada en J.W.T. Spinks y R.J. Woods "An Introduction to Radiation Chemistry". J. Wiley. N.Y. 1964.

Entre los isótopos radiactivos, el cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) es el más empleado como fuente de radiación gamma.

Las irradiaciones realizadas en esta tesis con radiación gamma se llevaron a cabo en dos unidades, Gammabeam 650 y Gammacell 200.  
Gammacell 200.

Esta unidad es fabricada por la compañía Atomic Energy of Canada, Ltd. ( fig. 4 ) en este tipo de irradiador la fuente de cobalto 60 se localiza en el interior de un blindaje de plomo. La cavidad para la irradiación se localiza en un émbolo de acero inoxidable, que sube y baja, hasta la posición de la fuente accionado por un motor eléctrico. La cavidad tiene forma cilíndrica con las dimensiones: diámetro 8.8 cm , altura 14 cm. El émbolo tiene un orificio de 3 cm de diámetro, por medio del cual es posible introducir, cables o tubos delgados, para la irradiación de líquidos a flujo continuo o en dispositivos especiales. La unidad tiene controles para subir automáti-



51. 4

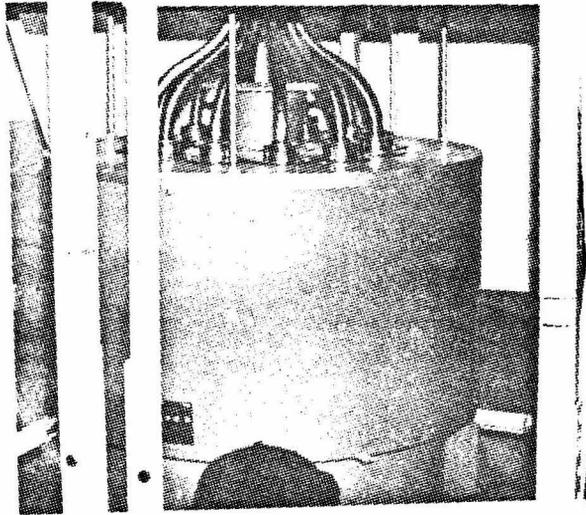
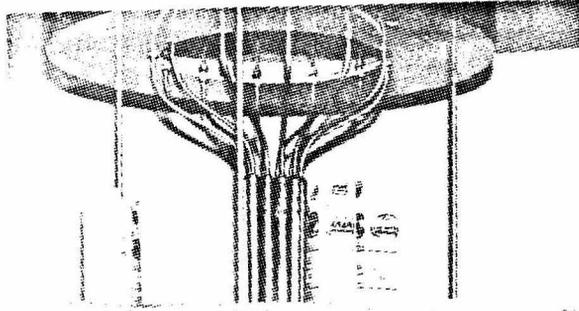
camente el émbolo después de irradiar un tiempo fijado ó en el momento deseado.

Las irradiaciones en este tipo de fuente se llevaron a cabo en el Centro de Estudios Nucleares de la UNAM. Gammabeam 650.

Este irradiador, también es fabricado por la compañía Atomic Energy of Canada Ltd. (fig.5). El cobalto 60 se localiza dentro de unas balas, en el interior de tubos huecos, que permiten que las balas sean subidas o bajadas mediante aire a presión, desde el blindaje de plomo hasta la posición de irradiación, en la parte superior de la unidad. Cada fuente puede subirse una a una, independientemente de las otras, de tal modo, que se pueden usar una ó doce fuentes.

Los tubos en la parte superior, tienen un mecanismo, que permite variar el diámetro entre ellos, de 11 a 80 cm.

En este irradiador se localizan dos áreas de irradiación, la primera llamada central, en la cual las muestras son colocadas, en el centro, rodeada de las fuentes. Para introducir las muestras en la parte central, dos de los tubos pueden girarse, dejando un espacio por donde introducir las muestras. La segunda área de irradiación es llamada panorámica, en la cual las muestras se colocan en cualquier posición dentro del cuarto donde se encuentra la unidad.



(tabla A).- Desarrollo Experimental.

En la unidad Gamma Cell 200 fueron irradiadas las siguientes muestras:

| prueba | muestra                             | catalizador                                     | tiempo<br>(horas) | dosis<br>(mequ-rads) | observaciones |
|--------|-------------------------------------|---|-------------------|----------------------|---------------|
| A - 1  | aguarraz                            |   | 72                | 17                   | no polimerizó |
| A - 2  | aguarraz<br>sherwin                 |   | "                 | "                    | " "           |
| A - 3  | aguarraz comer<br>cial sin destilar |   | "                 | "                    | " "           |
| A - 4  | aguarraz                            | peróxido de<br>benzoilo                         | "                 | "                    | " "           |
| A - 5  | "                                   | peróxido de benzoilo y<br>nattenoato de Vanadio | "                 | "                    | " "           |
| A - 6  | "                                   | vazo  | "                 | "                    | " "           |
| A - 7  | "                                   | peróxido de sodio                               | "                 | "                    | " "           |
| A - 8  | "                                   | peróxido de sodio y<br>nattenoato de vanadio    | "                 | "                    | " "           |
| A - 9  | "                                   | peróxido de burio                               | "                 | "                    | " "           |
| A - 10 | aguarraz sher<br>win sin destilar   | peróxido de benzoilo                            | "                 | "                    | " "           |
| A - 11 | " "                                 | vazo  | "                 | "                    | " "           |
| A - 12 | aguarraz                            | yodo  | "                 | "                    | " "           |
| A - 13 | "                                   | $AlCl_3$  | "                 | "                    | " "           |

tabla B-En la unidad Gamma beam 650 se realizaron las irradiaciones de las tablas B y C

NOTA: 5 - d = producto obtenido en la prueba 5 - d

y 5 - e = " " " " " " 5 - e

| prueba | muestra                              | catalizador  | razon de do<br>sis rad/seg. | dosis<br>mega rads | observaciones  |
|--------|--------------------------------------|--|-----------------------------|--------------------|--|
| B - 1  | 5 - d                                |  | 424                         | 10.40              | no polimerizó  |
| B - 2  | 5 - e                                |  | "                           | 7.63               | " "  |
| B - 3  | 5 - d                                | vazo + nftenato de vanadio   | "                           | 13.20              | " "  |
| B - 4  | con metacrilato<br>de metilo + 5 - d | vazo   | "                           | 6.60               | " "  |
| B - 5  | 5 - e                                | peroxido de benzoiilo y<br>nftenato de cobalto                     | "                           | 5.58               | " "  |
| B - 6  | 5 - d                                | " " "  | "                           | 10.40              | " "  |
| B - 7  | con urea y<br>5 - e                  | butanox 28 y VN <sub>3</sub> (catali<br>zador y acelerador de tipo | "                           | 13.20              | " "  |
| B - 8  | " " "<br>5 - d                       | comercial)   | "                           | 13.20              | " "  |
| B - 9  | divinil benceno<br>+ 5 - d           | Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                     | "                           | 5.58               | se forma un polímero<br>de aspecto ceroso que fun<br>de a 35°C |
| B - 10 | " "<br>+ 5 - e                       | "  | "                           | 7.63               |  |

tabla B.- Continuación

| prueba | muestra                     | catalizador   | razon de dosis rad/seg. | dosis mega rads | observaciones   |
|--------|-----------------------------|---|-------------------------|-----------------|---|
| B-11   | tri etilendi amina + 5-d    | butanox 28 y VN <sub>3</sub> (catalizador y acelerador de tipo comercial) | ..                      | 7.63            | no polimerizó   |
| B-12   | " " " " + 5-e               |   | ..                      | 5.58            | " "   |
| B-13   | divinil benceno + 5-d       | peróxido de benzoilo  | ..                      | 10.40           | se forma un polímero de aspecto ceroso que funde a 35°C |
| B-14   | metacrilato de metilo + 5-e | " " " " " + vazo  | ..                      | 6.60            |   |
| B-15   | 5-e                         | KMnO <sub>4</sub>   | ..                      | 7.63            | no polimerizó   |
| B-16   | 5-d                         | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                             | ..                      | 6.60            | " "   |
| B-17   | 5-d                         | Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y nattenato de vanadio                     | ..                      | 7.63            | " "   |
| B-18   | 5-e                         | " " " "   | ..                      | 5.58            | " "   |

tabla C-Tratamiento con partículas coloidales y radiación  $\gamma$ ,  
 en el Gamma beam 650.

| prueba | muestra  | catalizador<br>(coloides) | dosis<br>(mega-rads) | observaciones |
|--------|----------|---------------------------|----------------------|---------------|
| C - 1  | aguarraz |                           | 372.5                | no polimerizó |
| C - 2  | "        | cobre                     | "                    | " "           |
| C - 3  | "        | oro                       | "                    | " "           |
| C - 4  | "        | níquel - cromo            | "                    | " "           |
| C - 5  | "        | mercurio                  | "                    | " "           |
| C - 6  | "        | platino                   | "                    | " "           |
| C - 7  | "        | tungsteno                 | "                    | " "           |
| C - 8  | "        | magnesio                  | "                    | " "           |
| C - 9  | "        | hierro                    | "                    | " "           |
| C - 10 | "        | estaño                    | "                    | " "           |
| C - 11 | "        | tántalo                   | "                    | " "           |

tabla C.- Continuación

| prueba | muestra | catalizador<br>(coloides) | dosis<br>(mega-rads) | observaciones |
|--------|---------|---------------------------|----------------------|---------------|
| C - 12 | "       | carbón                    | "                    | " "           |
| C - 13 | "       | plomo                     | "                    | " "           |
| C - 14 | "       | plata                     | "                    | " "           |
| C - 15 | "       | paladio                   | "                    | " "           |
| C - 16 | "       | aluminio                  | "                    | " "           |
| C - 17 | "       | sodio                     | "                    | " "           |
| C - 18 | "       | plata                     | "                    | " "           |

En este caso se puede seleccionar el diámetro de las fuentes que se considere adecuado.

Las irradiaciones se llevaron a cabo en el Centro de Estudios Nucleares de la UNAM.

## 9-2 .- Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética, que se produce por efecto Bremsstrahlung. Este fenómeno se presenta cuando los electrones de alta energía, son desacelerados por el campo eléctrico de los núcleos de los átomos del material con el cual interacciona.

La energía de los rayos X se encuentra en el intervalo de cerca de cero hasta la energía de los electrones incidentes.

Un generador de rayos X, se compone y funciona esencialmente en la siguiente forma: Un filamento (1), alimentado por una fuente (2), que permite calentarlo al rojo, los electrones que se desprenden del filamento, son repelidos por el potencial negativo, proporcionado por una fuente de alto voltaje (3), chocan con un blanco (4) y producen rayos X en todas direcciones. Para permitir la aceleración de los electrones, tanto el filamento como el blanco, se encuentran en una cámara evacuada (5), en la figura 6 se indica un esquema de un tubo de rayos X.

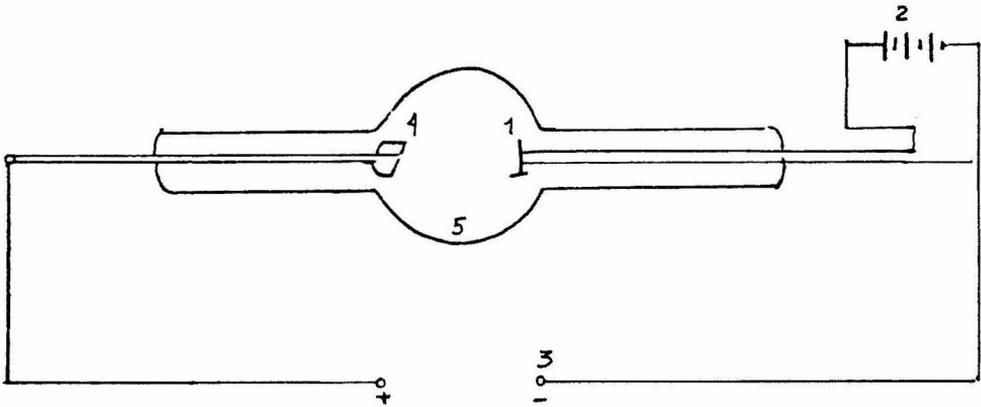


Fig. 6

Diseño de Irradiación.

Para el desarrollo de esta prueba se utilizó aguarras con peróxido de benzoilo y VAZO como catalizadores.

La irradiación se realizó con una lámpara de tungsteno de 40 kilovolts y 20 miliamperes, que cubría un rango de energías cuyas longitudes de onda comprendían desde  $0.128^{\circ}\text{A}$  hasta  $1.2154^{\circ}\text{A}$ , esta experiencia se llevó a cabo en el Instituto de Física de la UNAM. y la prueba duró 8 horas, sin obtener ningún resultado positivo.

9-3.- Luz Ultravioleta.

Se llevaron a cabo tres experiencias en esta región del espectro. La primera se llevó a cabo en el Departamento de Microbiología de la Facultad de Química. La fuente de energía fue un tubo General Electric de 15 watts, 110 volts y 30 amperes. Las muestras irradiadas son mostradas en la tabla D.

Dado que el experimento anterior se efectuó en tubos de ensaye, estos presentaban poca área de radiación de la muestra, para solucionar esto se propuso un equipo compuesto por una caja petric, sostenida por un recipiente hecho de un material plástico aislante en cuyo interior se le adicionó hielo seco. La distancia entre la muestra y la fuente fue de tres centímetros, la fuente fué una lámpara de mercurio y la duración del experimento fue de 10 horas y se llevó a cabo en la Facultad de Ciencias de la UNAM.

La muestra de aguarraz contenía como catalizadores peróxido de sodio y VAZO. La figura 7 muestra un esquema del dispositivo usado.

Una tercera prueba se efectuó en un equipo como el mostrado en la figura 8, en él se irradiaron muestras de aguarraz que contenían entre otros catalizadores, metales de tamaño coloidal, la tabla E muestra las características de esta irradiación.

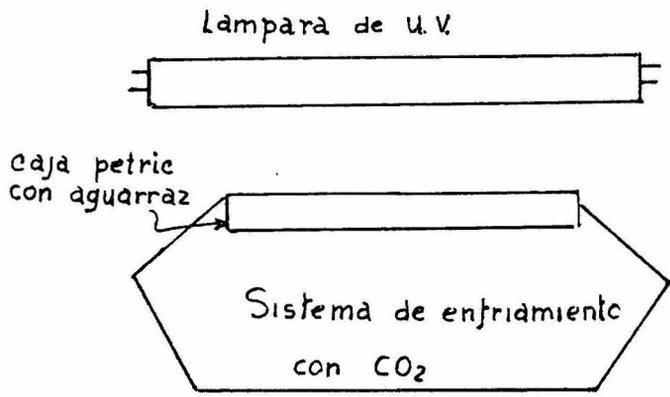


Fig. 7

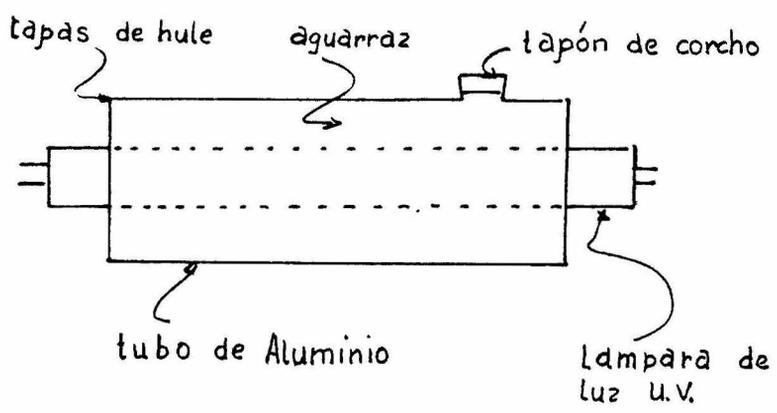


Fig. 8

tabla D- A=aguarraz 5 - e=producto obtenido en prueba 5 - e

| prueba | muestra                   | catalizador                    | tiempo (horas) | observaciones |
|--------|---------------------------|--------------------------------|----------------|---------------|
| D - 1  | aguarraz                  |                                | 8              | polimerizó    |
| D - 2  | " "                       | vazo + naftenato de vanadio    | "              | "             |
| D - 3  | " "                       | oxilita                        | "              | "             |
| D - 4  | " "                       | tri fluoruro de boro           | "              | "             |
| D - 5  | " "                       | tri cloruro de aluminio        | "              | "             |
| D - 6  | " "                       | oxilita + vazo                 | "              | "             |
| D - 7  | metacrilato de metilo + A | oxilita + naftenato de vanadio | "              | "             |
| D - 8  | divinil benzeno + A       | " " "                          | "              | "             |
| D - 9  | aguarraz                  | peróxido de benzoilo           | "              | "             |
| D - 10 | divinil benzeno + 5 - e   | tri cloruro de aluminio        | "              | "             |
| D - 11 | aguarraz                  | óxido de europio               | "              | "             |
| D - 12 | metacrilato de metilo + A | tri cloruro de aluminio        | "              | "             |
| D - 13 | divinil benzeno + A       | " " " "                        | "              | "             |
| D - 14 | " "                       | tri fluoruro de boro           | "              | "             |
| D - 15 | metacrilato de metilo + A | " " " "                        | "              | "             |

tabla E

| prueba | muestra  | catalizador   | tiempo | observaciones     |
|--------|----------|---|--------|-------------------|
| E - a  | aguarras | Ag.+ peroxido de benzoilo+va<br>zo+naftenato de cobalto | 20     | no hay cam<br>bio |
| E - b  | " "      | Cu.+ " " "<br>" " "                                     | "      | " " "<br>"        |
| E - c  | " "      | Mg.+ " " "<br>" " "                                     | "      | " " "<br>"        |

#### 9-4.- Irradiación con electrones.

##### Introducción.

La química de radiaciones es el estudio de las reacciones químicas inducidas por la radiación ionizante. Estas reacciones, que dependen de las sustancias y de las condiciones de irradiación, incluyen el rompimiento de enlaces, degradaciones, óxido-reducciones, etc.

Ciertos aspectos de los mecanismos de las reacciones inducidas por irradiación no son aún bien conocidos, sobre todo cuando se irradia con partículas cargadas, las que interaccionan con la materia produciendo ionización y excitación en su trayectoria. Las reacciones subsecuentes dependen básicamente de la densidad de estos eventos.

El estudio de los procesos fundamentales en la química con radiaciones se ha incrementado considerablemente debido a la aplicación de varios procesos a escala industrial en varios países, y también a potencialidad de otros procesos en desarrollo, en la industria química de polímeros, petroquímica, etc.

##### Características del haz de electrones.

Cuando el haz de electrones deja la extensión evacuada del acelerador y sale a la atmósfera, a través de la ventana delgada de titanio, interacciona con las moléculas del aire perdiendo su energía a medida que avanza. El e-

fecto principal es la dispersión que sufre el haz, aumentando su diámetro de unos cuantos milímetros a varios centímetros. Por lo tanto es necesario tomar en cuenta esta variación del diámetro para colocar las muestras en el lugar apropiado.

#### Desarrollo experimental.

#### Materiales.

Para el desarrollo de estas pruebas se usó aguarraz de las mismas características de las pruebas anteriores, en las siguientes combinaciones.

9-4a.- Aguarraz mas Tri Fluoruro de Boro.

9-4b.- Aguarraz mas Oxilita.

9-4c.- Aguarraz más Vazo más Peróxido de benzoilo.

#### Diseño de irradiación y dosimetría.

Las irradiaciones se realizaron con electrones de 1 Mev. de energía (E), usando el acelerador de electrones Van derGraff del Instituto de Física de la UNAM. Fueron irradiadas muestras de 20 ml en presencia de aire, en recipientes de vidrio agitándolas para homogenizar el tratamiento. En la siguiente figura se muestra un esquema del dispositivo de irradiación.

La figura 9 muestra un esquema del dispositivo empleando electrones con una energía de 1 Mev. que salen de la extensión evacuada del Acelerador (I) a través de una ven-

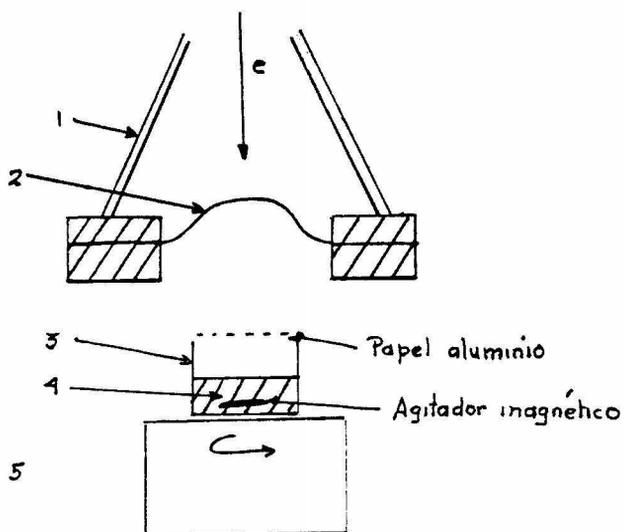


FIG 9

tana de titanio (2) de 60 micras de espesor e inciden sobre la muestra de aceite (4) contenida en un recipiente de vidrio (# 3). Para homogenizar la irradiación se agita la muestra con un agitador magnético (5).

Se irradiaron 3 muestras de aguarras las cuales fueron observadas continuamente por medio de un circuito cerrado de TV. desde el cuarto de control del acelerador.

El cálculo de la dosis para cada una de las muestras se realizó de acuerdo con el artículo sobre el estudio de

aceites irradiados con electrones de I Mev. ( Rev. de la Sociedad de Química de México.)

Radioquímica Estudio de Aceites Irradiados con Electrones de I Mev. septiembre - octubre 1971 ).

Se utilizó la tesis siguiente: Montiel C. R. Radiolisis del N Heptano. Tesis profesional de la Facultad de Ciencias de la UNAM. 1970.

A continuación daremos una breve explicación de la dosimetría en nuestros experimentos.

Un experimento significativo en química con radiaciones requiere de una medida de la cantidad de energía que la muestra absorbe y la determinación de los cambios químicos que ocurren. No es de sorprender que una medida cuidadosa de la dosis absorbida de la radiación es a menudo tan difícil de hacer como determinar el tipo de cambio químico sufrido.

- 1) Naturaleza y geometría de la fuente.
- 2) Naturaleza y geometría de la muestra.
- 3) Las condiciones físicas bajo las cuales la irradiación se lleva a cabo.

Las dificultades que se originan por la naturaleza de las fuentes son generalmente problemas debidos a fuentes mixtas de radiación, lo cual en nuestro caso no fue considerado, ya que los electrones usados son monoenergéticos.

Otras dificultades encontradas pueden ser: irradiación de muestras heterogéneas o mezclas de diversos compuestos, e irradiaciones llevadas a cabo a temperaturas o presiones altas.

Hay varios métodos bien conocidos para determinar la dosis absorbida. Entre éstos se incluyen algunas reacciones químicas que han sido calibradas por métodos absolutos.

Para nuestro experimento usamos una solución acuosa ácida de sulfato ferroso, llamada dosímetro de Fricke. La dosis (D) fue determinada con la relación siguiente:

$$D = 2.74 \times 10^4 (D.O)^{\text{rads}}$$

dónde D.O es la densidad óptica de la solución irradiada con respecto a la no irradiada.

Se realizaron varias irradiaciones de muestras de la solución, en las mismas condiciones a las cuales se irradiaran las muestras de aguarraz, para obtener un valor promedio de la dosis.

La D. O. de las soluciones irradiadas fue determinada espectrofotométricamente, a una longitud de onda de 305 mμ. Los valores de la dosis, y de la razón de dosis obtenidos, aparecen en las columnas correspondientes de la

tabla I.

TABLA I. DOSIMETRIA CON SOLUCION DE FRICKE

| Muestra | Dosis<br>M-rads $10^6$ | Tiempo<br>Irradia-<br>ción | Corriente<br>del haz de<br>electrones<br>( $\mu A$ ) | Rad/Seg.<br>Rad | D.O.<br>(305 $\mu\mu$ ) |
|---------|------------------------|----------------------------|--|-----------------|-------------------------|
| 1       | 0.890                  | 5                          | 5  | 356             | 0.325                   |
| 2       | 0.876                  | 5                          | 5  | 350.4           | 0.295                   |
| 3       | 0.808                  | 5                          | 5  | 323.2           | 0.295                   |
| 4       | 0.890                  | 5                          | 5  | 356             | 0.325                   |
| 5       | 0.822                  | 5                          | 5  | 328.8           | 0.300                   |
| 6       | 1.739                  | 10                         | 5  | 347.8           | 0.635                   |
| 7       | 1.70                   | 10                         | 5  | 340.2           | 0.621                   |
| 8       | 1.646                  | 10                         | 5  | 329.2           | 0.601                   |
| 9       | 1.657                  | 10                         | 5  | 331.4           | 0.605                   |
| 10      | 1.657                  | 10                         | 5  | 331.4           | 0.605                   |

$$RD_d = 339.36 \frac{\text{rad}}{\text{s}, \mu\text{a}}$$

El promedio de la razón de dosis para la solución de Fricke fue de 339.36 rad/Seg. por  $\mu A$  de corriente del haz de electrones.

Ahora, la razón de dosis para los aceites ( $RD_m$ ) fue empleando la relación propuesta por Spinks y Woods.

Donde  $RD_d$  es la razón de dosis para la solución de Frickes  ${}_mS_m$  y  $S_d$  son los poderes máxicos de frenamiento de los aceites y del dosímetro respectivamente. La cantidad  $S$ . está dada por la expresión : (2).

$$RD_m = ( {}_mS_m / {}_mS_d ) RD_d \quad (1) \text{ Spinks Woods.}$$

$${}_mS_d = - ( dE/dX ) \times l/p \quad (2)$$

siendo  $( dE/dX )_{col}$ , la pérdida de energía debida a colisiones inelásticas entre los electrones incidentes y el material de los poderes máxicos de frenamiento de los aceites y del dosímetro, 3.63 y 1.95 MeV  $cm^2/g$  respectivamente el valor de la razón de dosis para los aceites  $RD_m$  es de 0.31.5 rad/s por unade corriente del haz de electrones.

Los cálculos se basaron en la rutina sugerida por Montiel.

La diferentes dosis se dan variando el tiempo de irradiación, manteniendo a las mismas condiciones de operación el acelerador.

#### CALCULO DEL VALOR DE $( - dE/dX )_{COL}$ .

Para lograr un mejor entendimiento de este cálculo se da una pequeña explicación en la siguiente sección.

## INTERACCIÓN DE ELECTRONES CON LA MATERIA.

El propósito es revisar algunos aspectos de las diferentes formas de interacción de la radiación con la materia, en particular la interacción de electrones.

En general, los electrones pierden energía al interactuar con la materia en varias formas, de las cuales las más importantes son:

- a) Pérdida de energía por emisión de radiación electromagnética.
- b) Pérdida de energía por colisiones elásticas con los electrones de los átomos del material irradiado.

La importancia relativa de estos procesos varía con las energías de los electrones incidentes y con la naturaleza del material absorbedor; por ejemplo la forma más importante de pérdida de energía de electrones de altas energías es por emisión de radiación electromagnética y a bajas energías por colisiones inelásticas y por dispersión elástica.

**Dispersión elástica.** Las partículas cargadas se dispersan por el campo coulombiano de los núcleos atómicos en particular los electrones sufren este tipo de dispersiones elásticas en materiales de número atómico alto cuando inciden a baja energía.

**Colisiones inelásticas.** A través de interacción cou-

lombiana, con los electrones del material, las partículas cargadas, en particular los electrones, pierden su energía provocando ionización y excitación en los átomos del material irradiado.

Bethe derivó la siguiente expresión para la pérdida de energía de los electrones por ionización y excitación.

$$\begin{aligned}
 - (dE/dX)_{col.} &= (2 \pi N e^4 Z / MoV^2) \left[ \ln(Mo V^2 E / 2 I^2) - \right. \\
 & \left. (2 \sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + 1/8 \right. \\
 & \left. (1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 \right] \quad \left[ \text{erg/ cm.} \right]
 \end{aligned}$$

donde:

V = Velocidad del electrón en cm/seg.

$\beta = V/C$

$\bar{I}$  = Potencial de excitación para átomos del material frenado en Erg.

Mo = Masa en reposo del electrón en g.

C = Velocidad de la luz en cm / seg.

Z = Número atómico del material.

N = Número de átomos por  $\text{cm}^3$  en el material.

e = Carga del electrón en unidades electrostáticas.

La cantidad  $- (dE/dX)$  col. es conocida como " Pérdida de energía específica " ó " Poder de frenamiento ".

De lo anterior puede observarse que la forma de pérdida de energía de los electrones con energía de 1.0 MeV. es principalmente por ionización y excitación.

En el cálculo de la dosis absorbida se emplea el "Poder másico de frenamiento " mS definido por:

$$\text{mS} = - (dE/dX) \text{ col.} \times l/\rho$$

A continuación se presenta el cálculo de los poderes másicos de frenamiento para el aguarraz y la solución de Fricke, empleada como dosímetro secundario.

Para calcular los valores de los poderes másico de frenamiento del aguarraz y de la solución de Fricke, se considera el poder másico de frenamiento de la solución de Fricke igual al del agua, y se toman las siguientes reacciones.

$$N = f(A/M) a$$

donde:

$N$  = Número de átomos por centímetro cúbico.

$A$  = Número de Avogadro  $6.025 \times 10^{23}$  molécula/gr. mol.

$a$  = Número de átomos en cada molécula.

$M$  = Peso molecular del compuesto.

$$\bar{Z} = \frac{aZ_A + bZ_B + \dots}{a + b + \dots}$$

donde:

$Z$  = Número atómico efectivo del compuesto.

$Z_A$  = Número atómico del elemento A en el compuesto.

$a, b$  = Número de átomos del elemento A ó B en la molécula.

El valor de  $I$  puede calcularse de la reacción que propone Melms.

$$\bar{I} = 13.6 \bar{Z}$$

CALCULOS



$a = 10$  = Carbones  $Z_A = 6$

$b = 16$  = Hidrógenos  $Z_B = 1$

$$\bar{Z} = \frac{6 \times 10 + 16 \times 1}{10 + 16} = \frac{76}{26} = 2.94$$

$$\bar{I} = 13.6 \bar{Z} = 13.6 \times 2.94 = 39.8 \text{ eV}$$

$$\bar{I} = 39.8 \text{ eV} \times 1.6 \times 10^{-2} (\text{erg/ eV}) = 6.36 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

$$N = \rho (A/M) a$$

$$a = 26 \quad A = 6.025 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{gr. mol}} \quad M = P.M = 136$$

$$\rho_{15^\circ\text{C}} = 0.86477$$

$$N = \frac{0.86477 \times 6.023 \times 10^{23} \times 26}{136} = 1 \times 10^{23}$$

Usando la fórmula de Bethe

$$\beta^2 = 0.8794 \quad E = 1.0 \text{ MeV.}$$

$$\rho^4 = 532.60 \times 10^{-40} \text{ ( e.v.c. )}^4 \quad \text{MoV}^2 = 719.07 \times 10^{-19} \text{ (ergs)}$$

$$E = 1.0 \text{ MeV.} \quad \text{MoV}^2 E = 1151.95 \times 10^{-15} \text{ (ergs)}$$

$$\bar{I}^2 = 38 \times 10^{-22}$$

$$2 \bar{I}^2 (1 - \beta^2) = 2 \times 38 \times 10^{-22} \times 0.1206 = 911 \times 10^{-24}$$

$$\frac{\text{MoV}^2 E}{2 \bar{I}^2 (1 - \beta^2)} = \frac{1151.95 \times 10^{-15}}{911 \times 10^{-24}} = 1.26 \times 10^{-19}$$

$$\ln 1.26 \times 10^9 = 20.9$$

$$- \left( \frac{dE}{dX \text{ col}} \right) = 1.359 \times 10^{-7} \left[ 20.9 - (2 \sqrt{0.1206} - 1.8794) 0.3010 + 0.1206 \right]$$

$$+ \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1 - 0.8794})^2 \left[ \frac{\text{ergs}}{\text{cm}} \right] = 2.9 \times 10^{-7}$$

$$mSm = 29 \times 10^{-7} \times 1 = 33.6 \times 10^{-7} \frac{\text{erg c.m}^2}{\text{seg}}$$

$$mSm = 33.6 \times 10 \frac{\text{erg cm}^2}{\text{seg}}$$

$$\frac{33.6 \times 10 \frac{\text{erg cm}^2}{\text{seg}}}{1.6 \times 10^{14} \frac{\text{erg}}{\text{e.v.}}} = 2.09 \text{ m.e.v.} \frac{\text{cm}^2}{\text{SEG}}$$

$$- \left( \frac{dE}{dx} \right)_d = 1.95 \text{ Mev cm}^2/\text{g}$$

$$\rho_d = 1.0 \text{ g/cm}^3$$

$$mS_d = 1.95 \text{ Mev cm}^2/\text{gr} \times 1.0 \text{ gr/cm}^3$$

$$mS_d = 1.95 \frac{\text{Mev}}{\text{cm}}$$

$$RD_m = \frac{2.09 \times 3393.6}{1.95} \frac{\text{rad}}{\text{seg}}$$

$$\text{Corriente} = 10 \mu \text{ A}$$

$$RD_m = \frac{3.65 \times 10^3 \text{ rad}}{\text{seg}}$$

Dosis en Rads

Cada muestra se irradió 2 horas 4 minutos.

2 horas 4 minutos = 7440 seg.

$$\text{DOSIS} = 3.65 \times 10^3 \times 7.440 \times 10^3 = 27.156 \times 10^6 \text{ rad.}$$

$$\text{DOSIS} = 27.156 \text{ M rad.}$$

## II.- Irradiación con (Nitrato de Uranilo).

---

### DISeÑO EXPERIMENTAL.

Dado que el nitrato de uranilo no es soluble en aguarraz se tuvieron que buscar solventes comunes a ambas sustancias.

Los solventes encontrados, que son misibles con el aguarraz y en los que el nitrato de uranilo presentó mayor solubilidad fueron:

Utilizando estos solventes se llevaron a cabo, en cada uno de ellos las siguientes reacciones.

- i) Aguarraz con Naftenato de Vanadio.
- ii) Aguarraz con péroxido de sodio, y naftenato de cobalto
- iii) Aguarraz con catalizador Vazo y naftenato de cobalto.
- iv) Aguarraz con butanox 28 (catalizador comercial) y  $VN_3$  (acelerador comercial).
- v) Aguarraz con peróxido de benzoilo, peróxido de sodio y naftenato de vanadio.
- vi) Aguarraz con peróxido de sodio, catalizador Vazo y naftenato de cobalto.
- vii) Aguarraz ( previamente tratado con  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Na_2O_2$
- viii) Aguarraz con nitrato de uranilo sin solvente común.

El volumen de aguarraz fue de 5 ml, la cantidad de  $U_2$ trato de uranilo varió de 5, 8, 12 y 15 g. la cantidad de

catalizador o acelerador también varió de 200, 100 y 50 mg. En cada una de las experiencias antes mencionadas.

Sin embargo en ningún caso se observó el menor indicio de polimerización.

CAPITULO IV

## Espectros de los Polímeros Obtenidos, Resultados y Aplicaciones

---

Los polímeros obtenidos en esta tesis se tienen en su gran mayoría en muy pequeñas cantidades debido a que se llegó a ellos por medio de reactivos de los que se disponía en forma limitada como por ejemplo:  $\text{BF}_3$  o bien por medio de radiación como por ejemplo: rayos  $\gamma$ , la cual se usó de una manera también limitada. Ante ésto, los polímeros se reportan por medio de sus espectros de infrarrojo, el cual es una huella característica de cada uno de ellos, Por medio de dichos espectros es posible observar que las reacciones se llevaron a cabo en las dobles ligaduras del aguarráz y los principales grupos que forman los polímeros.

Sin embargo, no es posible saber que tan completa fue la reacción ni tener una idea clara de la estructura del polímero.

A continuación se presentan los infrarrojos de cada uno de los diferentes polímeros obtenidos y los principales grupos observados.

Es importante hacer notar que los diferentes ensayos realizados con fines de polimerización dieron origen a diversos tipos de productos, no necesariamente polímeros los cuales pueden tener diversos usos.

A.- PRUEBAS QUIMICAS.

De los productos obtenidos por medios puramente químicos tenemos los siguientes:

a) Polímero obtenido en prueba 5-d. El cual tiene uso de impregnador de madera ( se absorbe en ella ) y se hace a base de aguarraz exclusivamente.

b) Aguarraz vulcanizado en frío con reactivo cloroazufre ( prueba 5-a ). El cual puede ser utilizado como adhesivo.

c) Aguarraz Halogenado. El aguarraz halogenado, tanto clorado, bromado ó yodado es posible usarlo como insecticida ( pruebas 7i, 7ii, 7iii ). Dentro de los cuales destaca el clorado para este uso.

d) Copolímero de aguarraz y cloruro de metileno.

La fase líquida de la reacción entre el aguarraz y el cloruro de metileno dá origen a un adhesivo de color ámbar, ( prueba 6-a ).

e) Copolímero Aguarraz - Divinil benceno con  $\text{BF}_3$  como catalizador. Se usa como pegamento y barniz ( prueba 6-bi ).

f) Copolímero Aguarraz - Divinil benceno con  $\text{AlCl}_3$  como catalizador. Se usa como adhesivo ( prueba 6-b ii ).

g) Copolímero de Aguarraz y Metacrilato de metilo. El cual dá origen a un adhesivo ( prueba 6-c ).

h) Copolímero Terpeneol - TDI con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  como catali-

zador, Siendo un copolímero de color ámbar sólido, transparente ( prueba 6-d ).

i) Polímero de Aguarraz Clorado. Polímero de color negro semisólido ( similar al chapopote ), fue obtenido, al tratar el aguarraz clorado con catalizadores Friedel-Crafts. Uso: adhesivo. ( prueba 7-a ).

j) Copolímero Aguarraz - Divinil benceno con  $FeCl_3$  como catalizador. Da origen a un polímero café oscuro, semisólido. Usos: barniz, pegamento de madera, madera-vidrio y papel. (prueba 6-b-iii).

ESPECTROS DE POLIMEROS OBTENIDOS POR MEDIO QUIMICO.

Muestra: Aguarraz Utilizado.

| Frecuencia  | Unión responsable.                                |
|-------------|---|
| 3000 - 2700 | $\text{CH}_3-$ , $-\text{CH}_2-$                  |
| 3050 - 3010 | $>\text{C} = \text{C} <$                          |
| 1475 - 1300 | $-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}} - \text{H}$ |
| 790         | $>\text{C} = \text{C} <$                          |

Muestra: Polímero obtenido en la (prueba 5-d).

| Frecuencia  | Unión responsable.                                |
|-------------|---|
| 3050 - 3010 | No aparece la banda ∴ no hay<br>dobles ligaduras. |
| 3000 - 2700 | $\text{CH}_3-$ , $-\text{CH}_2-$                  |
| 1475 - 1300 | $-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}} - \text{H}$ |

Muestra: Aguarraz Vulcanizado en frío, con mezcla Cloro-Azufre, (prueba 5-a).

| Frecuencia  | Unión responsable.                                |
|-------------|---|
| 3050 - 3010 | No aparece la banda ∴ no hay<br>dobles ligaduras. |
| 3000 - 2700 | $\text{CH}_3-$ , $-\text{CH}_2-$                  |
| 1475 - 1300 | $\text{C} - \text{H}$                             |
| 500 - 400   | $\text{S} - \text{S}$                             |
| 700 - 500   | $\text{C} - \text{S}$                             |

Muestra: Copolímero de Divinil benceno + Aguarraz, con  $\text{BF}_3$

como catalizador, (prueba 6-b-i).

| Frecuencia  | Unión responsable.   |
|-------------|--|
| 3100 - 3050 | C - H aromático  |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> -   |
| 1620 - 1480 | Aromático  |
| 1475 - 1300 | - $\overset{\overset{ }{\text{C}}}{\underset{\underset{ }{\text{C}}}{\text{C}}}$ - H |

Muestra: Aguarráz a reflujo, (prueba 7-b).

| Frecuencia  | Unión responsable.   |
|-------------|--|
| 3050 - 3010 | >C = C<  |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> -   |
| 1680 - 1620 | >C = C<  |
| 1475 - 1300 | - $\overset{\overset{ }{\text{C}}}{\underset{\underset{ }{\text{C}}}{\text{C}}}$ - H |
| 790         | H unido a doble ligadura.  |

Muestra: Copolímero Divinil benceno + Aguarráz + AlCl<sub>3</sub>,  
(prueba 6-b-ii).

| Frecuencia  | Unión responsable.   |
|-------------|--|
| 3100 - 3000 | >C = C<  |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> -   |
| 1600        | Esqueleto del anillo aromático.  |
| 1475 - 1300 | - $\overset{\overset{ }{\text{C}}}{\underset{\underset{ }{\text{C}}}{\text{C}}}$ - H |
| 1000 - 650  | Ar - H   |

No reacción el anillo aromático.

Muestra: Copolímero Aguarráz + Metacrilato de metilo + AlCl<sub>3</sub>  
(prueba 6-c ).

| Frecuencia | Unión responsable. |
|------------|--------------------|
|------------|--------------------|

|             |                            |
|-------------|----------------------------|
| 3050 - 3010 | $>C = C<$                  |
| 3000 - 2700 | $CH_3-$ , $-CH_2-$         |
| 1750 - 1735 | R - COOR                   |
| 1300 - 1475 | $- \overset{\cdot}{C} - H$ |

Muestra: Polímero No. 17 formado por la fase líquida de la reacción entre Aguarraz +  $CH_2Cl_2$  +  $AlCl_3$  + Alcanfor, (prueba 6-a ).

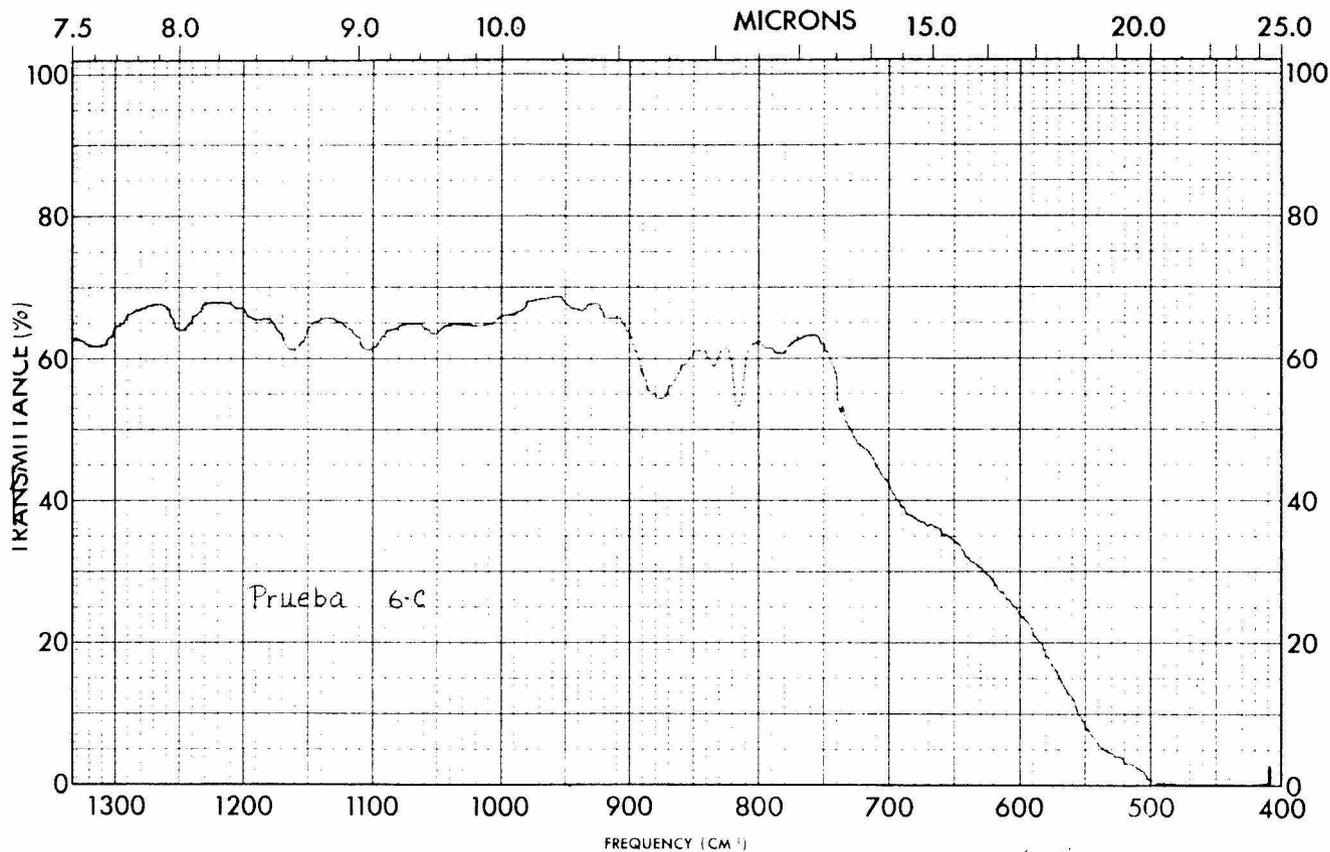
| Frecuencia  | Unión responsable.         |
|-------------|----------------------------|
| 3000 - 2700 | $CH_3-$ , $-CH_2-$         |
| 1475 - 1300 | $- \overset{\cdot}{C} - H$ |

Muestra: Copolímero de Aguarraz + Divinil benceno +  $FeCl_3$  (prueba 6-b-iii).

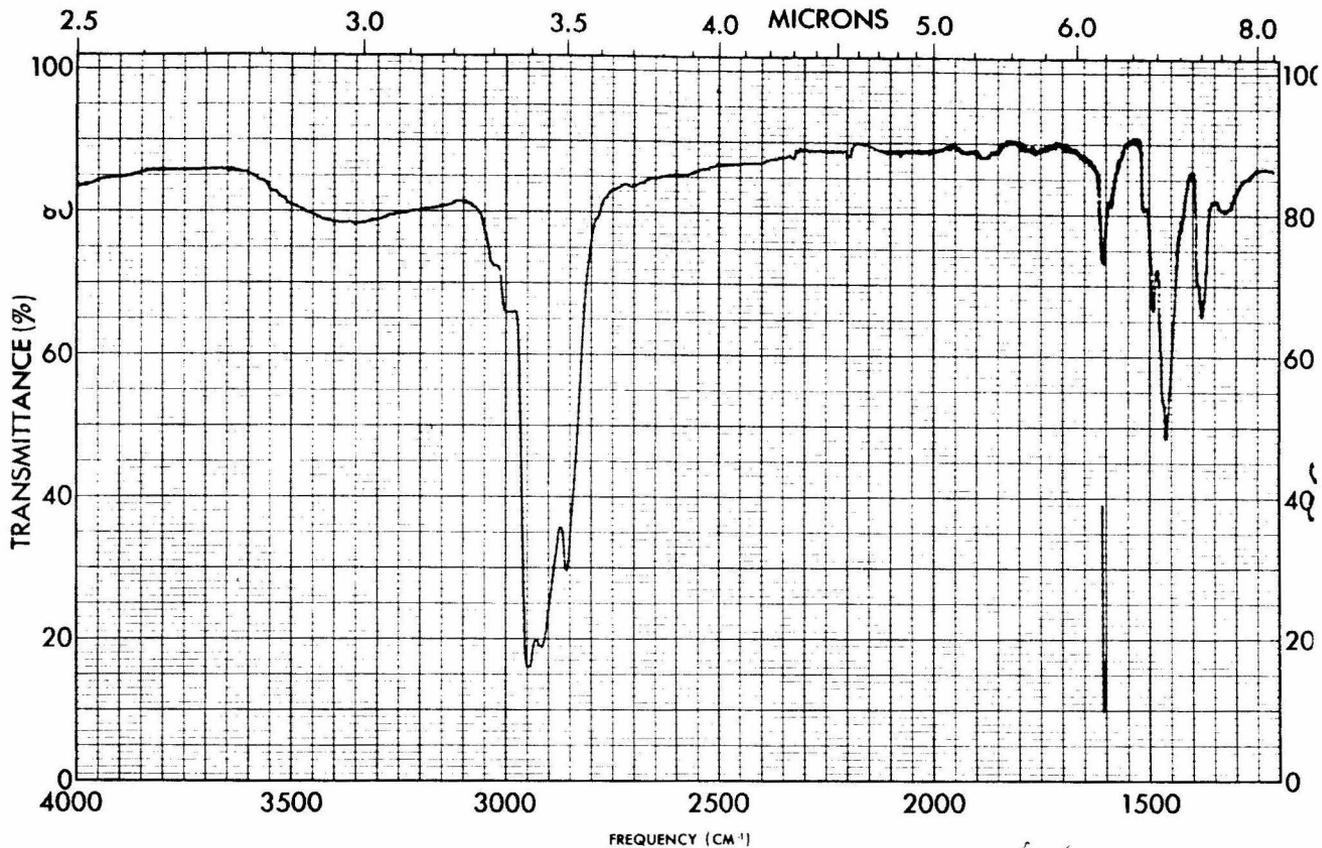
| Frecuencia  | Unión responsable                      |
|-------------|--|
| 3300 - 2900 | $>C = C \overset{H}{\curvearrowright}$ |
| 3000 - 2700 | $CH_3-$ , $-CH_2-$                     |
| 1675 - 1500 | $>C = C<$                              |
| 1475 - 1300 | $- \overset{\cdot}{C} - H$             |
| 1000 - 650  | $>C = C \overset{H}{\curvearrowright}$ |

Muestra: Copolímero de Terpeneol + TDI +  $Na_2O_2$  como catalizador (prueba 6-d).

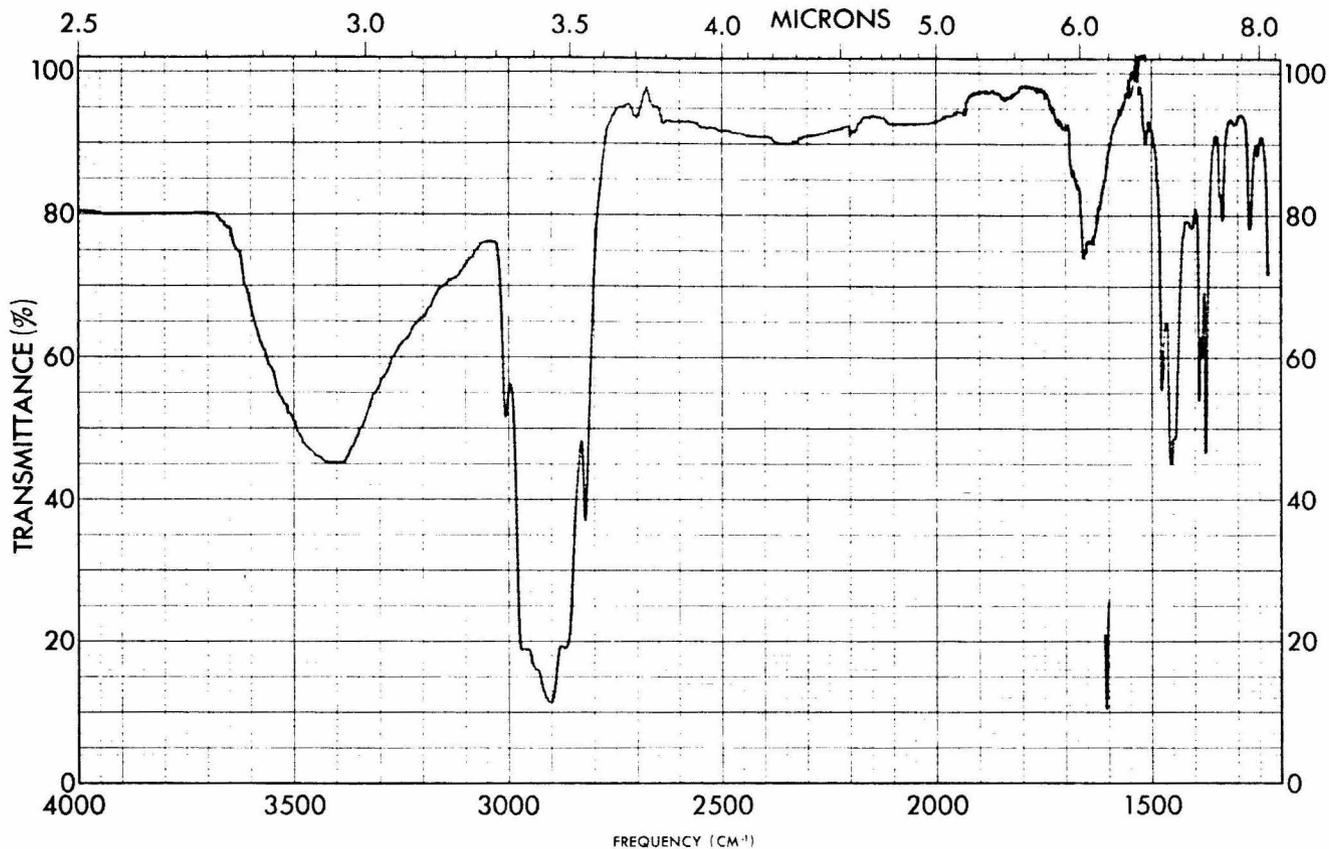
| Frecuencia  | Unión responsable.                            |
|-------------|---|
| 3750 - 3000 | - OH  |
| 3300 - 2900 | $>C = C \overset{H}{\curvearrowright}$        |
| 3000 - 2700 | $CH_3-$ , $-CH_2-$ , $- \overset{\cdot}{C}H-$ |
| 1675 - 1500 | $>C = N-$                                     |
| 1475 - 1300 | $CH_3-$ , $-CH_2-$ , $- \overset{\cdot}{C}H-$ |



|                          |                        |                        |                      |
|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| SAMPLE                   | CURVE NO. <i>126-5</i> | SCAN SPEED <i>1000</i> | OPERATOR             |
| ORIGIN <i>Carla B...</i> | CONC.                  | SLIT <i>h</i>          | DATE <i>30/01/55</i> |
| SOLVENT                  | CELL PATH              | REMARKS <i>Prueba</i>  |                      |
|                          | REFERENCE <i>...</i>   |                        |                      |



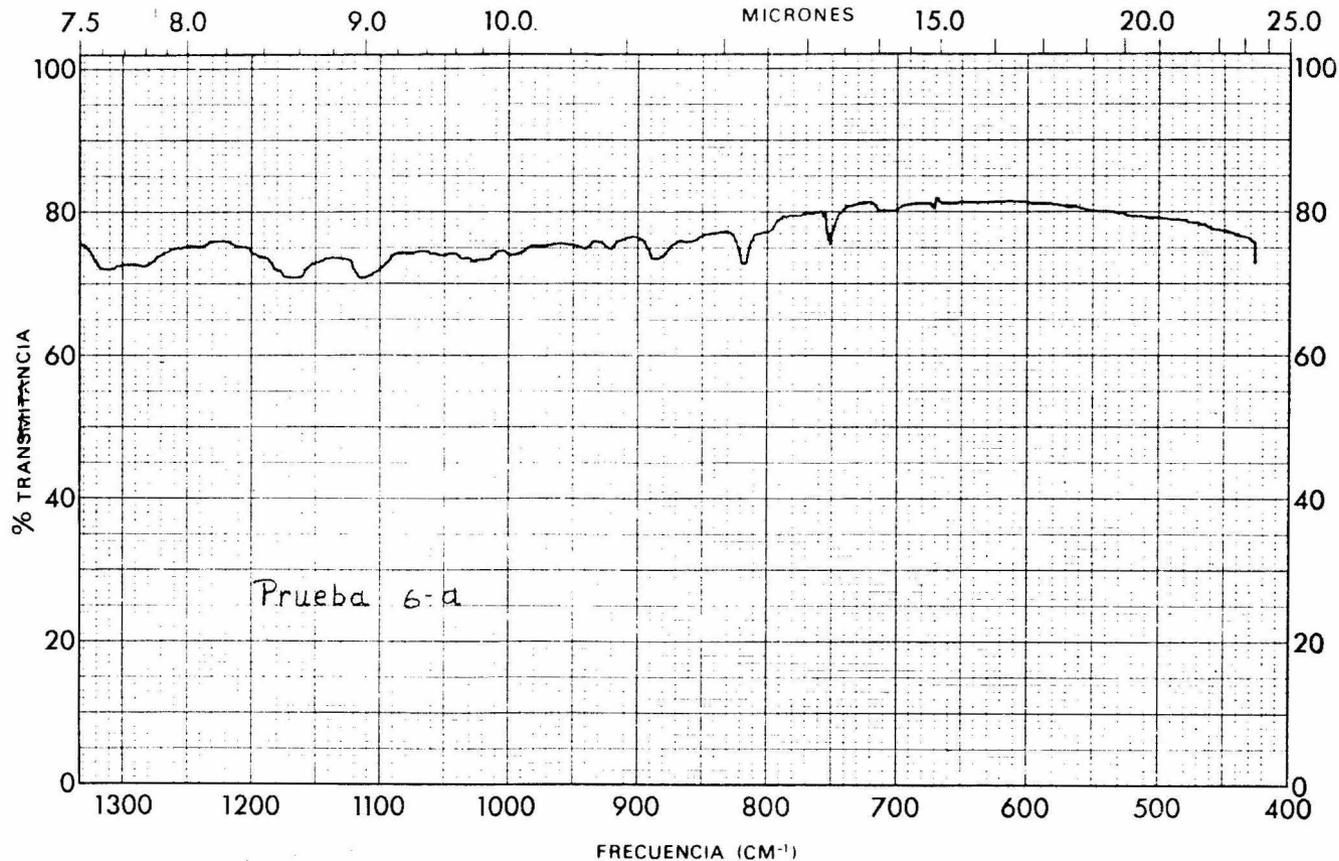
|                                |                        |                            |                |
|--------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------|
| SAMPLE <u># 1</u>              | CURVE NO. <u>12671</u> | SCAN SPEED <u>fast</u>     | OPERATOR _____ |
| ORIGIN <u>Walter Chemicals</u> | CONC. _____            | SLIT <u>1</u>              | DATE _____     |
| SOLVENT _____                  | CELL PATH _____        | REMARKS <u>for library</u> |                |
|                                | REFERENCE <u>see</u>   |                            |                |



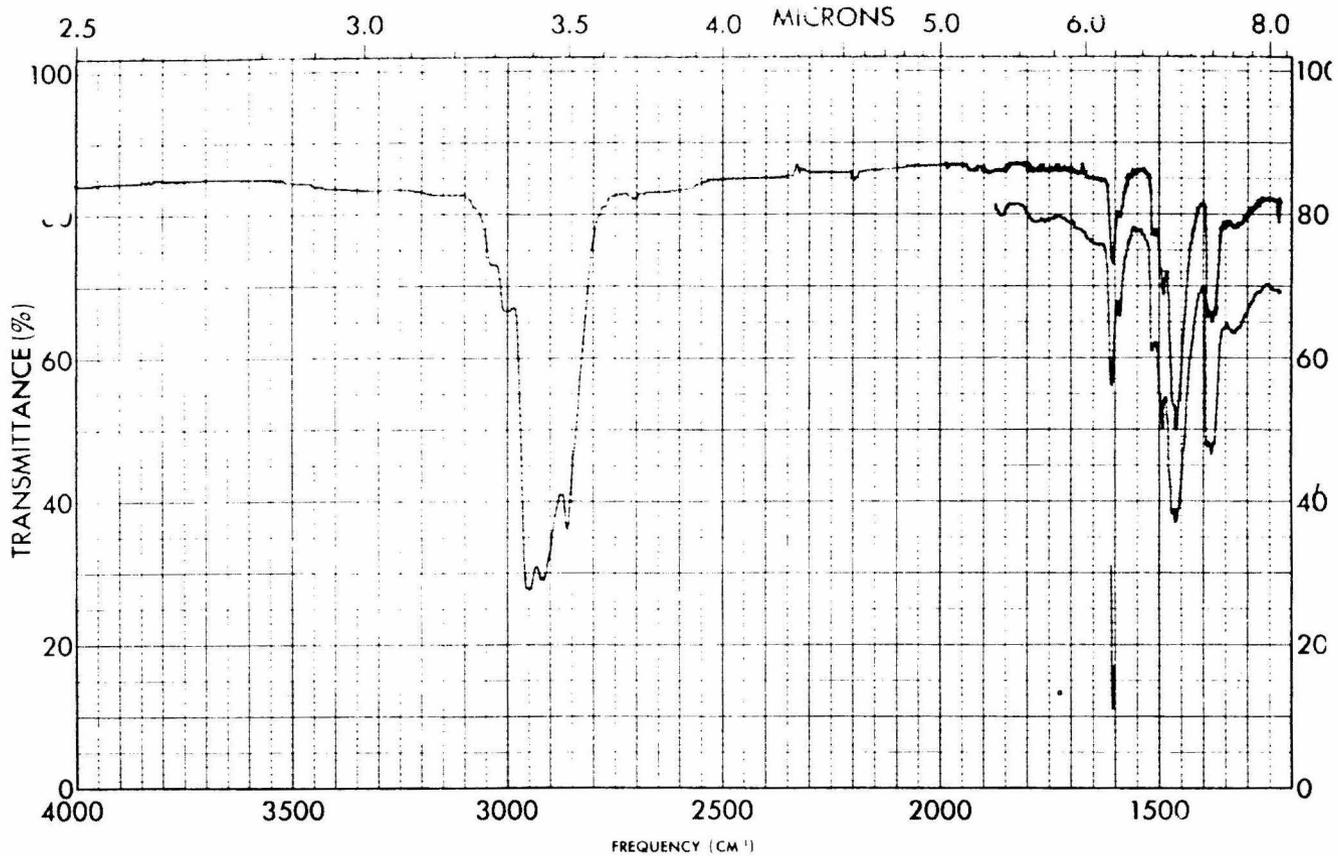
|                       |                 |                  |                |
|-----------------------|-----------------|------------------|----------------|
| SAMPLE _____          | CURVE NO. _____ | SCAN SPEED _____ | OPERATOR _____ |
| <i>Agua a Reflejo</i> | CONC. _____     | SLIT _____       | DATE _____     |
| ORIGIN _____          | CELL PATH _____ | REMARKS _____    |                |
| SOLVENT _____         | REFERENCE _____ | _____            |                |

PART NO. 337-1203

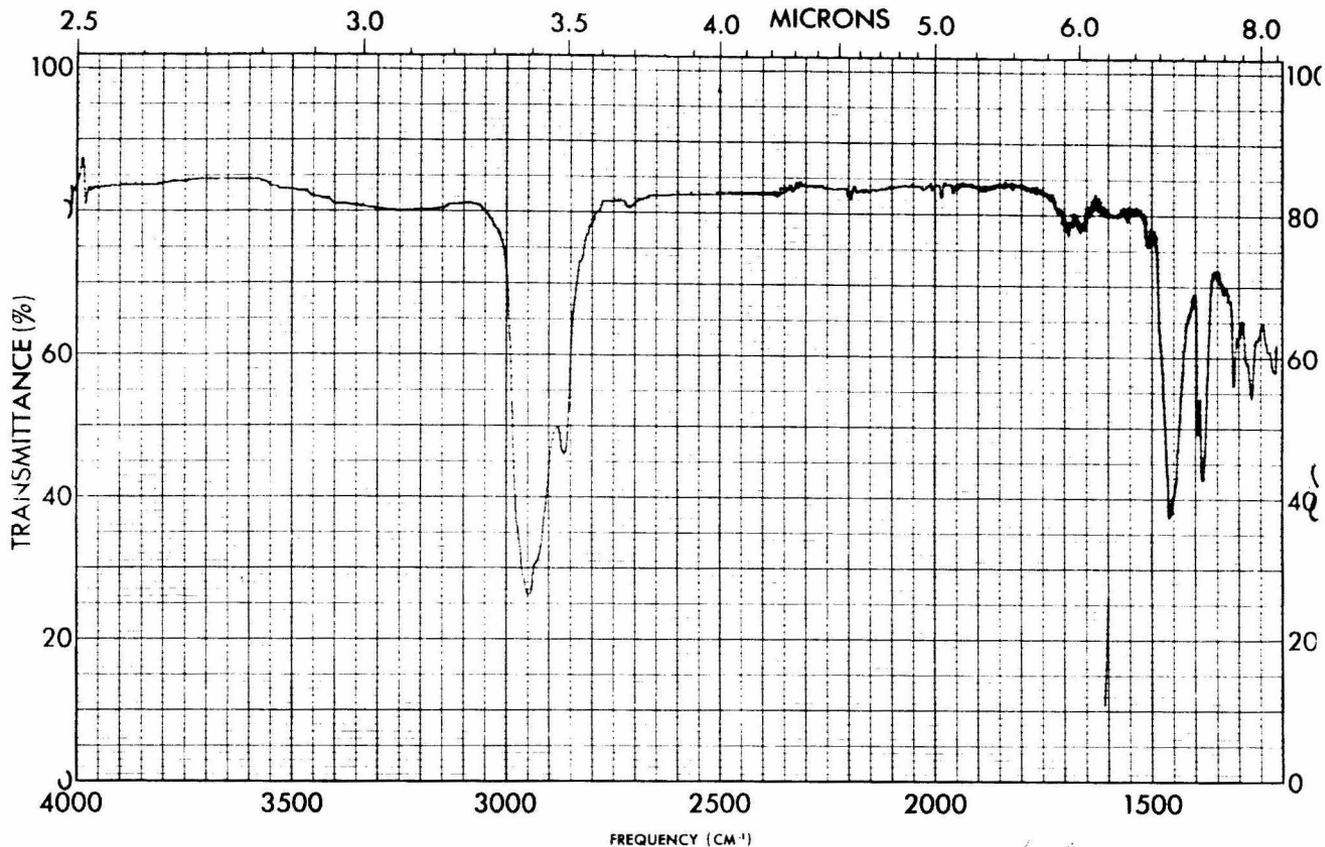
PERKIN-ELMER®



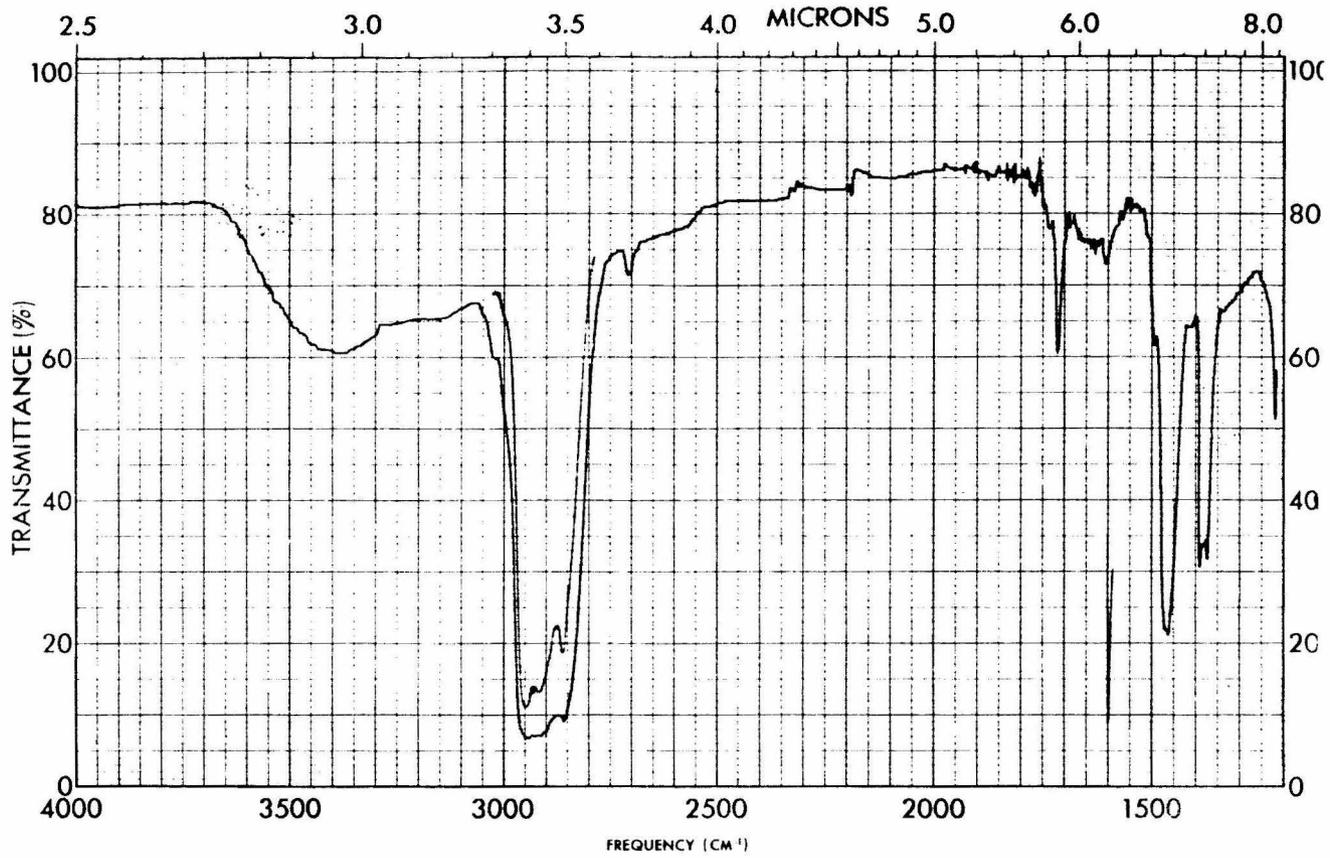
|                     |                          |                            |                     |
|---------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------|
| MUESTRA <u>7/12</u> | CURVA Nº <u>15-108</u>   | VEL DE BARRIDO <u>2-1'</u> | OPERADOR <u>Co</u>  |
| ORIGEN              | CONC.                    | RENDIJA                    | FECHA <u>2/1/74</u> |
| SOLVENTE            | ESPOSOR DE CELDA         | COMENTARIOS                |                     |
|                     | REFERENCIA <u>15-108</u> |                            |                     |



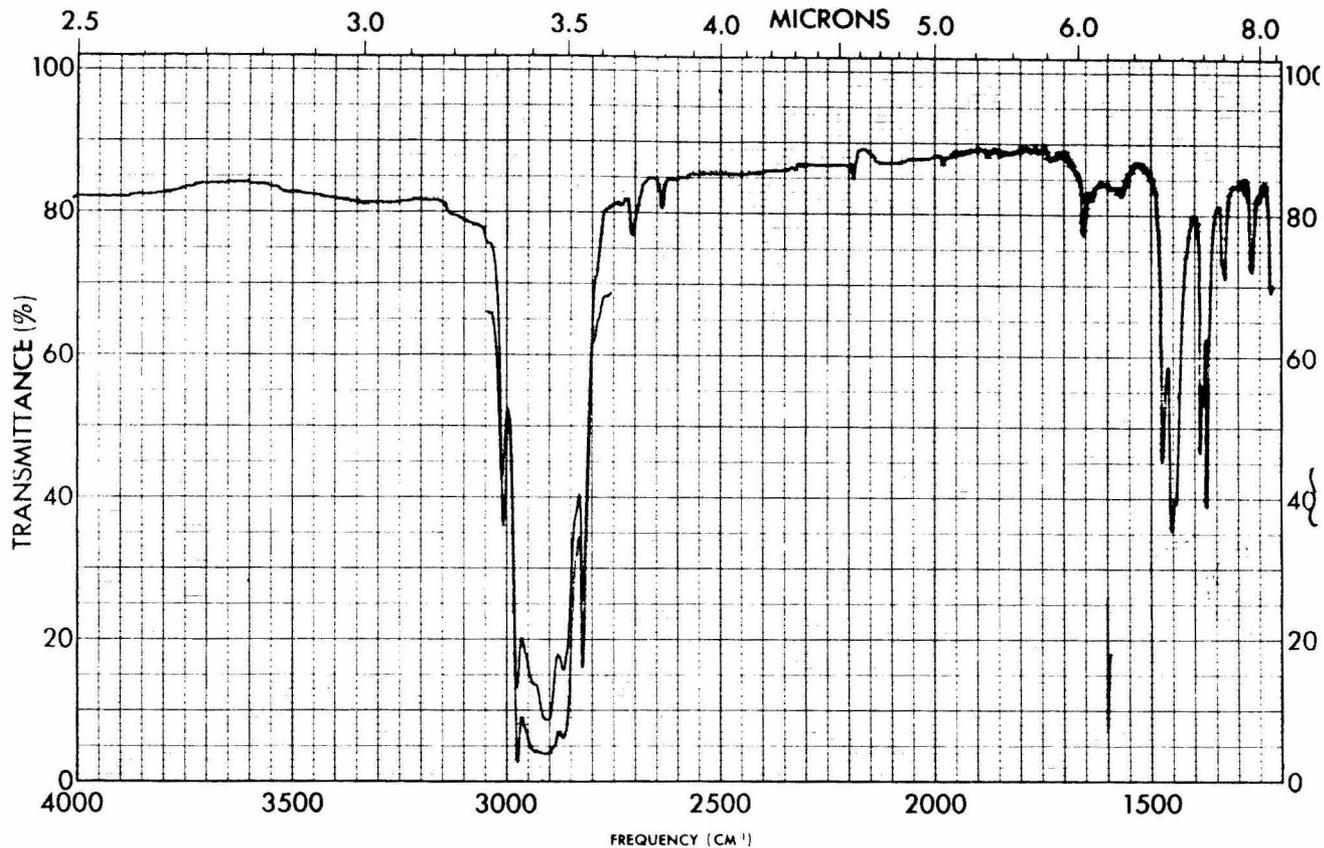
|               |                 |                  |                |
|---------------|-----------------|------------------|----------------|
| SAMPLE _____  | CURVE NO. _____ | SCAN SPEED _____ | OPERATOR _____ |
| _____         | CONC. _____     | SLIT _____       | DATE _____     |
| ORIGIN _____  | CELL PATH _____ | REMARKS _____    |                |
| SOLVENT _____ | REFERENCE _____ | _____            |                |



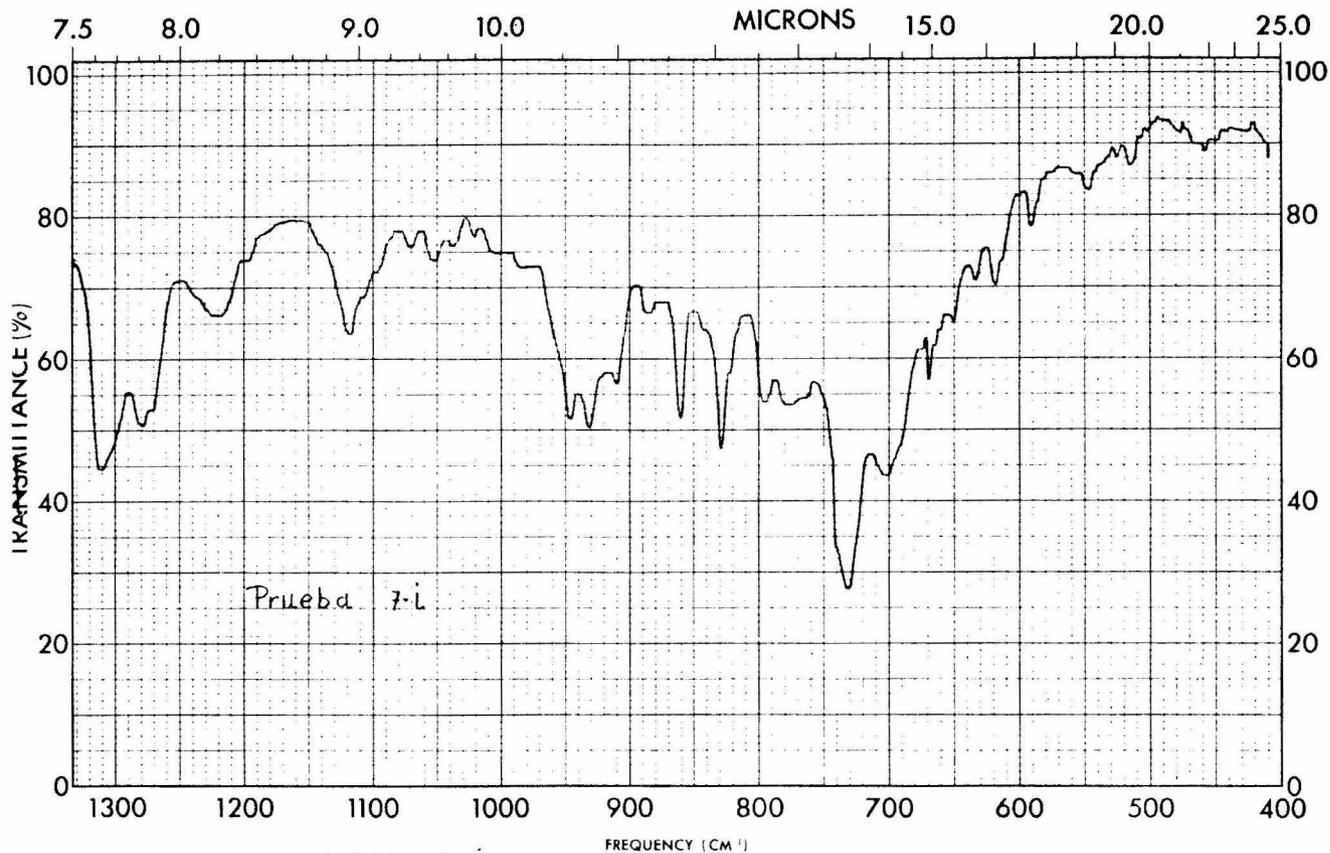
|                             |                        |                           |                     |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|
| SAMPLE <u>H 7</u>           | CURVE NO. <u>12627</u> | SCAN SPEED <u>fast</u>    | OPERATOR _____      |
| ORIGIN <u>Carlo Bianchi</u> | CONC. _____            | SLIT <u>L</u>             | DATE <u>10/6/72</u> |
| SOLVENT _____               | CELL PATH _____        | REMARKS <u>for record</u> |                     |
|                             | REFERENCE <u>oil</u>   |                           |                     |



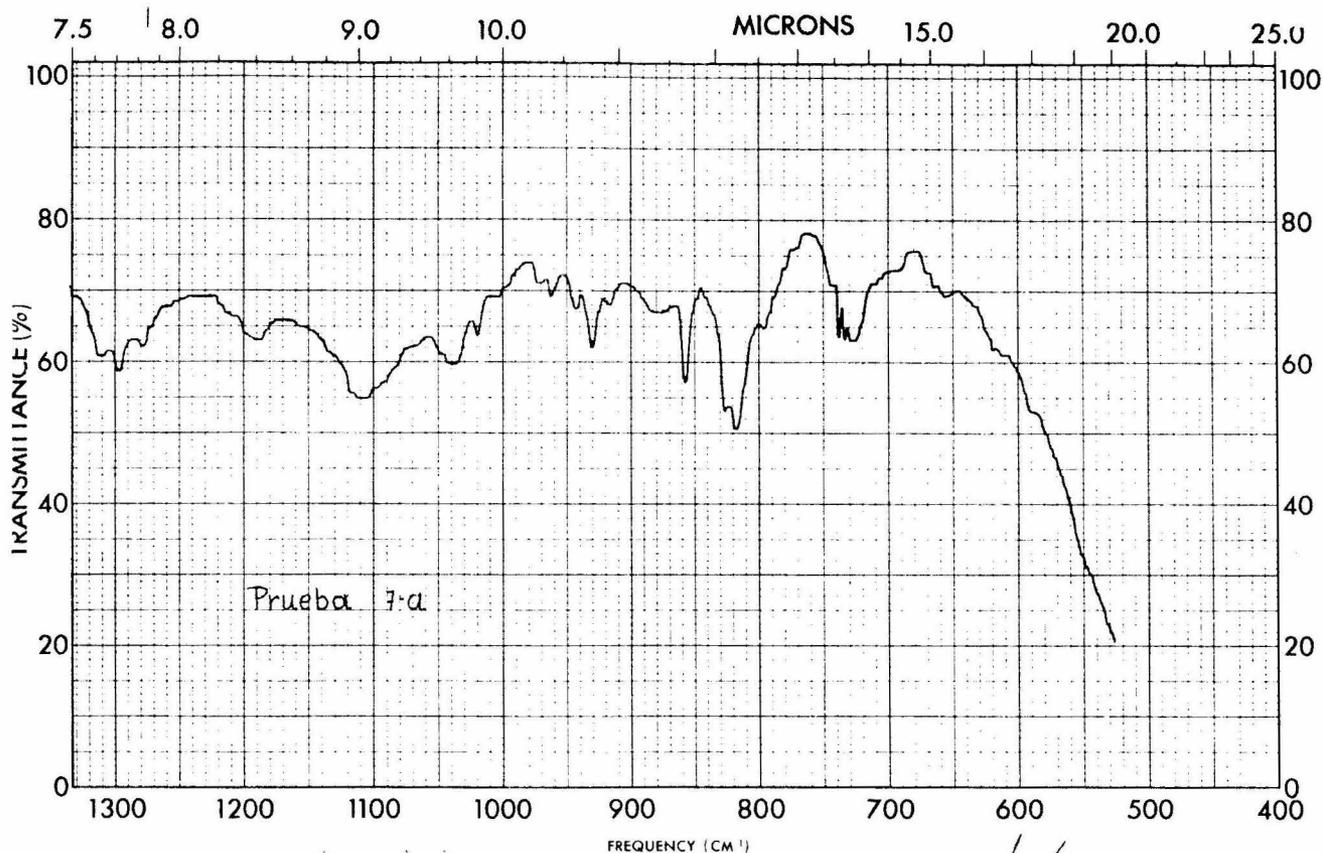
|               |                 |                  |                |
|---------------|-----------------|------------------|----------------|
| SAMPLE _____  | CURVE NO. _____ | SCAN SPEED _____ | OPERATOR _____ |
| _____         | CONC. _____     | SLIT _____       | DATE _____     |
| ORIGIN _____  | CELL PATH _____ | REMARKS _____    |                |
| SOLVENT _____ | REFERENCE _____ |                  |                |



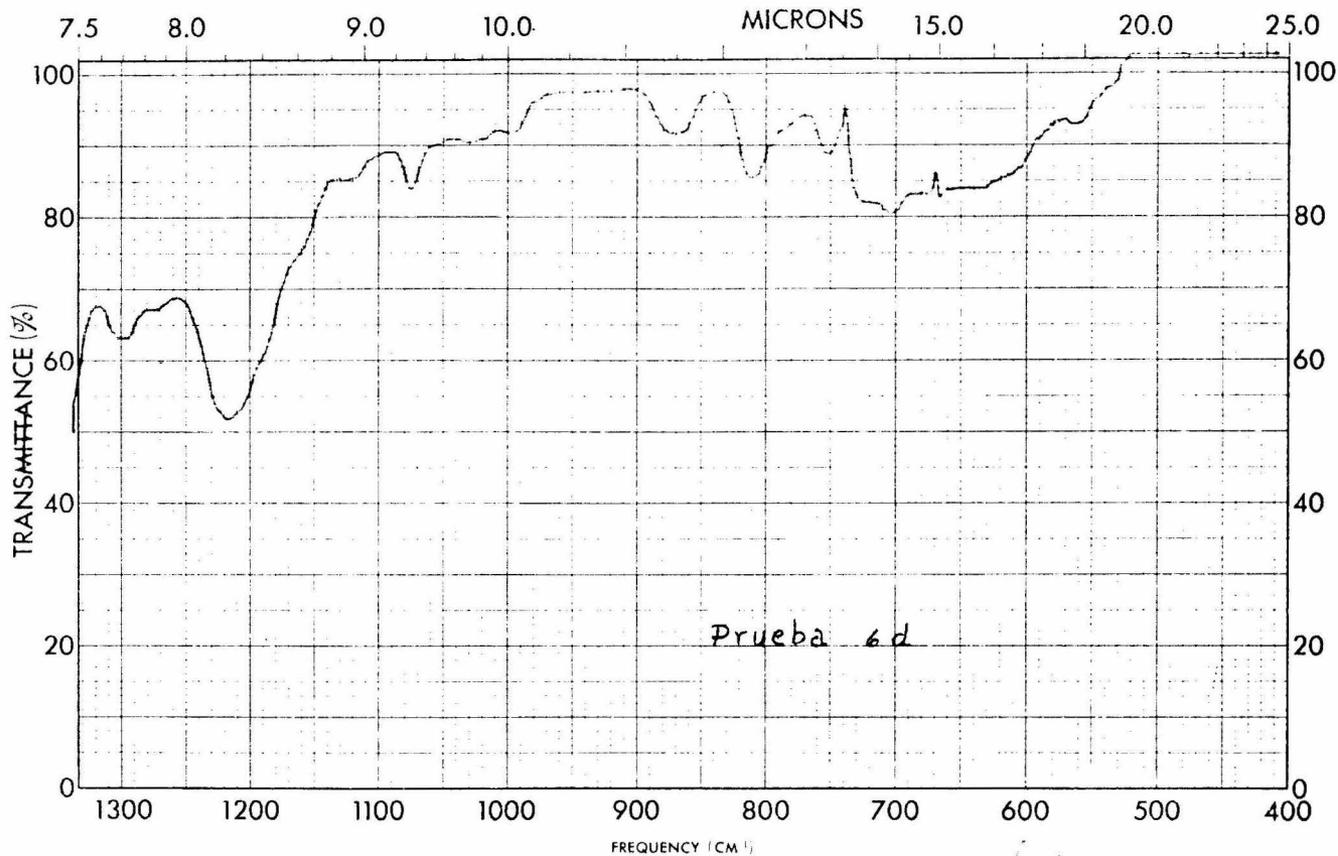
|               |                 |                  |                |
|---------------|-----------------|------------------|----------------|
| SAMPLE _____  | CURVE NO. _____ | SCAN SPEED _____ | OPERATOR _____ |
| _____         | CONC. _____     | SLIT _____       | DATE _____     |
| ORIGIN _____  | CELL PATH _____ | REMARKS _____    |                |
| SOLVENT _____ | REFERENCE _____ | _____            |                |



|               |                 |                  |                |
|---------------|-----------------|------------------|----------------|
| SAMPLE _____  | CURVE NO. _____ | SCAN SPEED _____ | OPERATOR _____ |
| ORIGIN _____  | CONC. _____     | SLIT _____       | DATE _____     |
| SOLVENT _____ | CELL PATH _____ | REMARKS _____    |                |
|               | REFERENCE _____ |                  |                |



|                             |                        |                       |                       |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| SAMPLE <i>H. 3</i>          | CURVE NO. <i>12632</i> | SCAN SPEED <i>GEN</i> | OPERATOR              |
| ORIGIN <i>Carla Damaski</i> | CONC. <i>-</i>         | SLIT <i>1</i>         | DATE <i>09/21/73</i>  |
| SOLVENT                     | CELL PATH <i>-</i>     | REFERENCE <i>air</i>  | REMARKS <i>Prueba</i> |



|                                   |                         |                          |                     |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------|
| SAMPLE <u>I</u>                   | CURVE NO. <u>127.14</u> | SCAN SPEED <u>Fast</u>   | OPERATOR <u>CEH</u> |
| <u>Copolimer de Ag. rme - TDI</u> | CONC. _____             | SLIT <u>6</u>            | DATE <u>2/12/53</u> |
| ORIGIN <u>Central Research</u>    | CELL PATH _____         | REMARKS <u>1.2.6.1.2</u> |                     |
| SOLVENT _____                     | REFERENCE <u>2.1.2</u>  |                          |                     |



## B.- PRUEBAS CON RADIACIÓN $\gamma$

Dentro de las pruebas con radiación se lograron obtener solo copolímero, fundamentalmente a base de agarraz, previamente tratado con catalizadores Friedel y Crafts y posteriormente irradiados.

Los cuales tienen un aspecto ceroso y de color blanco.

a) Copolímero de prueba (B-9) el cual sirve como grasa para sellar juntas de vidrio.

b) Copolímero de prueba (B-10) el cual sirve como grasa para sellar juntas de vidrio.

c) Copolímero de prueba (B-13).

Uso: grasa para sellar juntas de vidrio.

d) Copolímero de prueba (B-14).

Uso: grasa para sellar juntas de vidrio.

ESPECTROS DE COPOLIMÉROS OBTENIDOS CON RADIACION  $\gamma$

Muestra: Copolímero de 5-d + Divinil benceno + Oxilita.

( prueba B-9 )

| Frecuencia  | Unión Responsable.   |
|-------------|--|
| 3100 - 3000 | H unido a C insaturado ( hay doble ligadura )  |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - ; -CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ - H                           |
| 1475 - 1300 | CH <sub>3</sub> - ; -CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\text{C}}\text{-H}$<br>( hidrógeno unido a C saturado) |
| 1620 - 1480 | esqueleto del anillo aromático.  |

Muestra: Copolímero de 5-e + Divinil benceno + Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

( prueba B-10 )

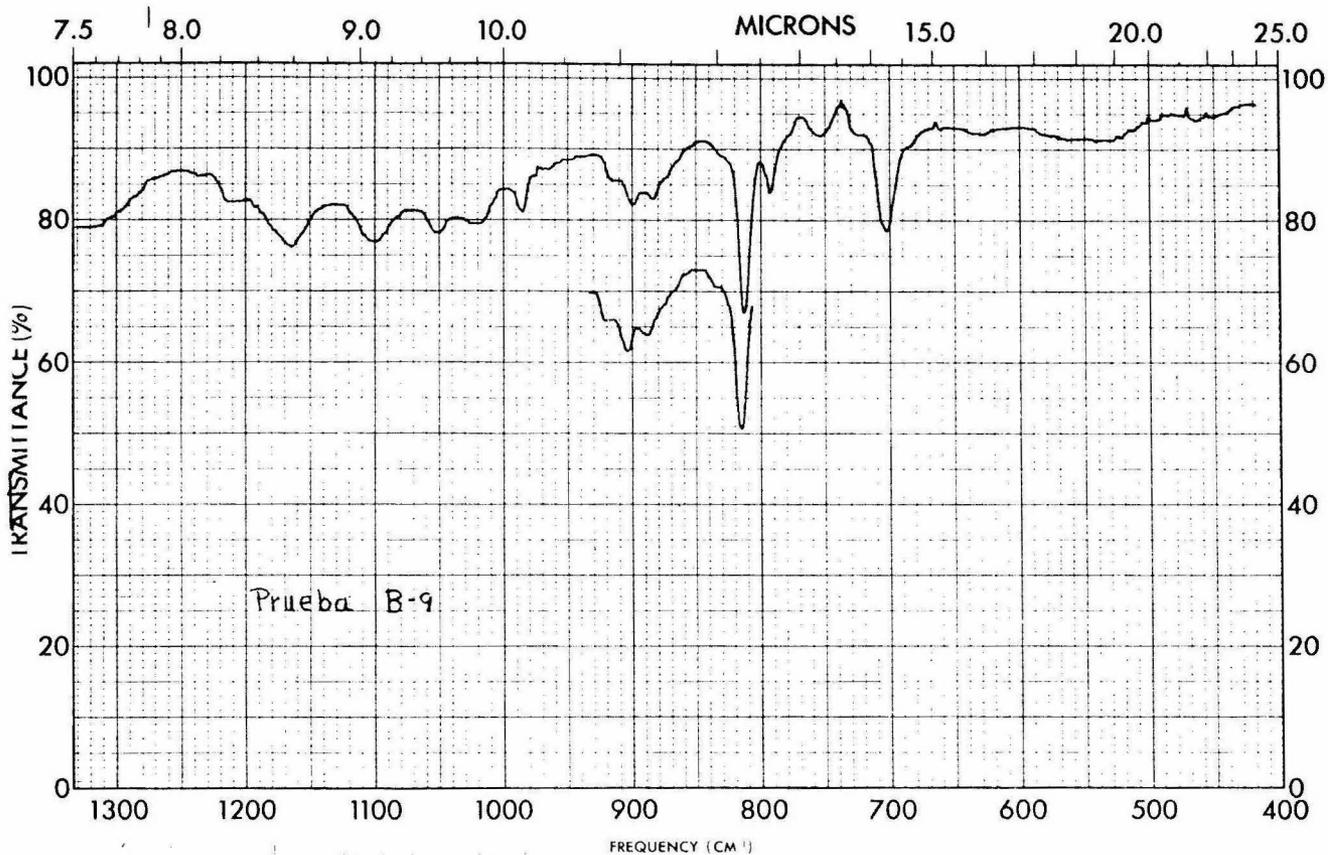
| Frecuencia  | Unión Responsable.  |
|-------------|---|
| 3100 - 3000 | No hay bandas      No hay doble ligadura.                               |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - ; -CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\text{C}}\text{-H}$ |
| 1475 - 1300 | CH <sub>3</sub> - ; -CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\text{C}}\text{-H}$ |

Muestra: Copolímero de 5-d + Divinil benceno + Peróxido de benzoilo.      ( prueba B-13 )

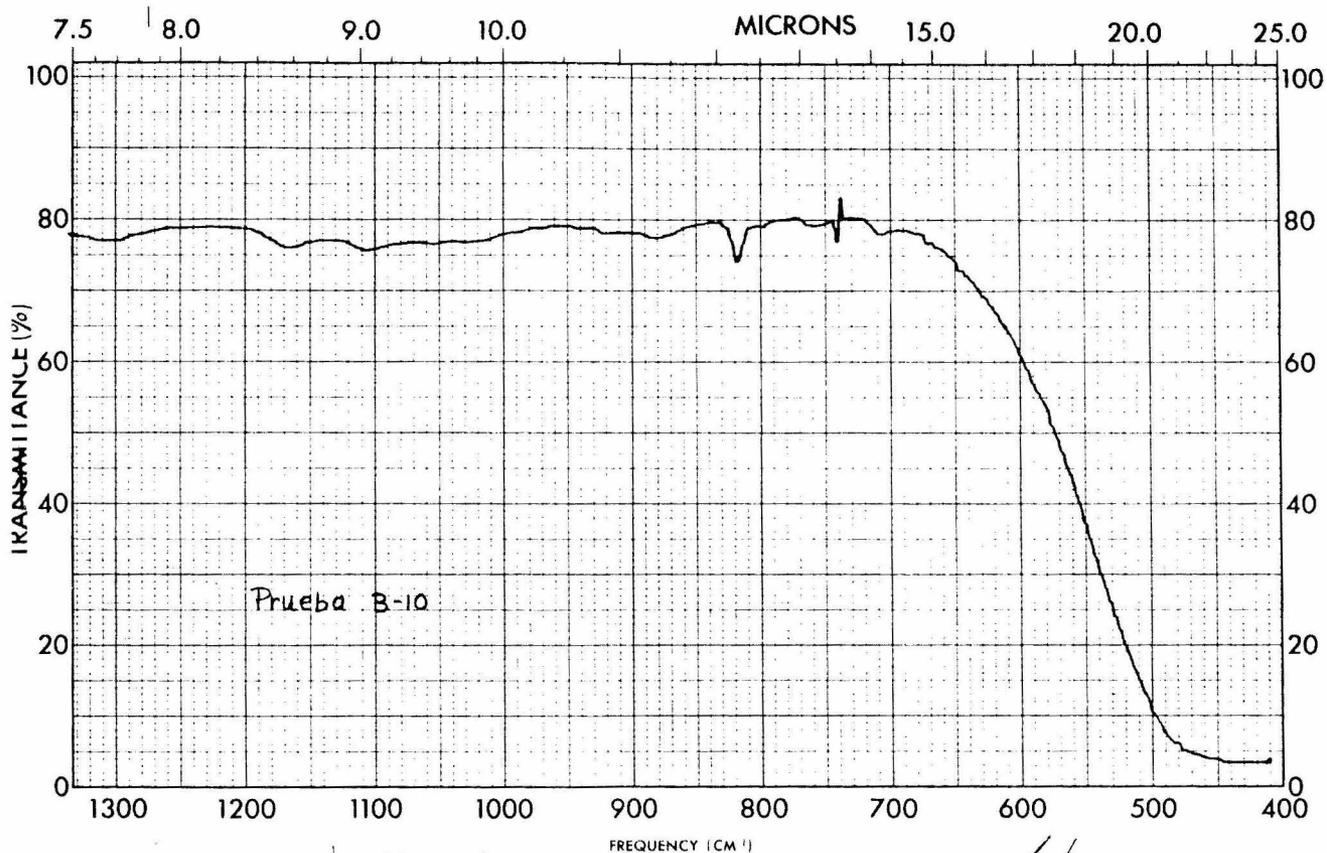
| Frecuencia  | Unión Responsable.  |
|-------------|---|
| 3100 - 3000 | No aparecen bandas      no hay doble ligadura.                          |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - ; -CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\text{C}}\text{-H}$ |
| 1475 - 1300 | CH <sub>3</sub> - ; -CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\text{C}}\text{-H}$ |

Muestra: Copolímero 5-e + Metacrilato de metilo + Catalizador vazo + peróxido de benzoilo. ( prueba B-14 )

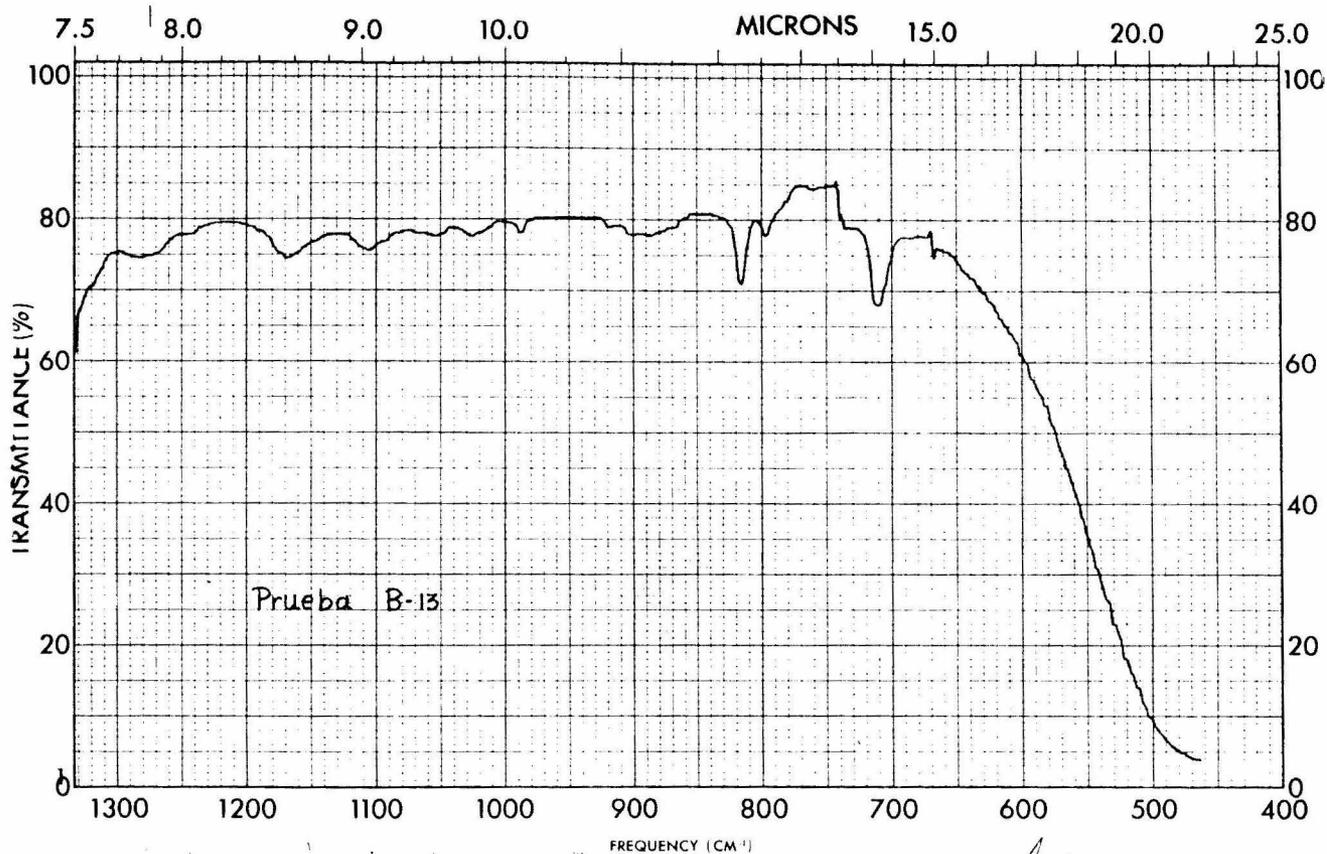
| Frecuencia  | Unión Responsable.  |
|-------------|---|
| 3050 - 3010 | $\text{>C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}$ (hidrógeno unido a C insaturado)                           |
| 3000 - 2700 | $\text{CH}_3-$ ; $-\text{CH}_2-$ $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$                                   |
| 1750 - 1735 | R - COOR  |
| 1475 - 1300 | $\text{CH}_3-$ ; $-\text{CH}_2-$ $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$<br>(hidrógeno unido a C saturado) |



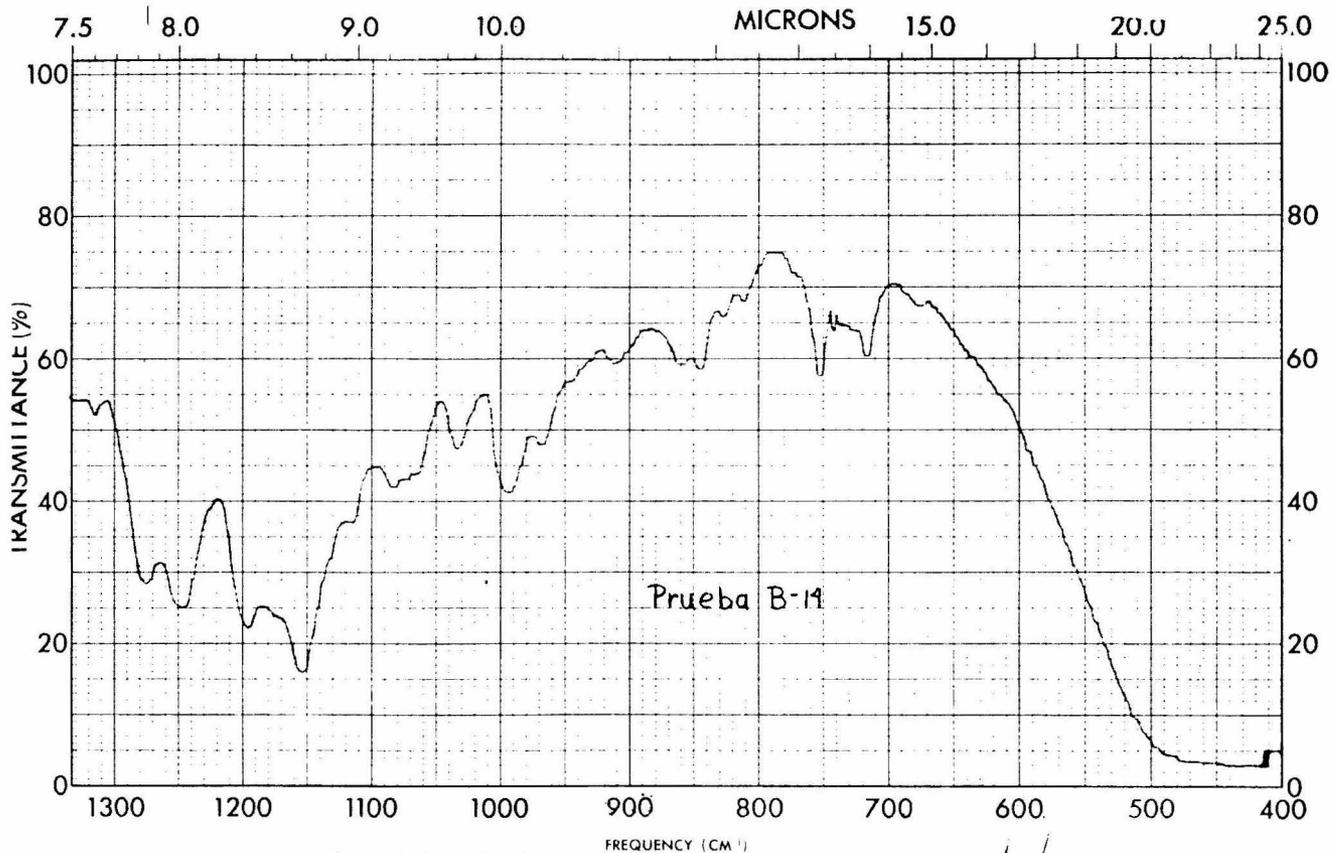
|               |                 |                     |                |
|---------------|-----------------|---------------------|----------------|
| SAMPLE _____  | CURVE NO. _____ | SCAN SPEED <u>6</u> | OPERATOR _____ |
| ORIGIN _____  | CONC. _____     | SLIT <u>6</u>       | DATE _____     |
| SOLVENT _____ | CELL PATH _____ | REMARKS _____       |                |
|               | REFERENCE _____ |                     |                |



|                        |                 |                 |          |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| SAMPLE #10             | CURVE NO. 12579 | SCAN SPEED fast | OPERATOR |
| ORIGIN Carlos Cisneros | CONC.           | SLIT 1          | DATE     |
| SOLVENT                | CELL PATH       | REMARKS         |          |
|                        | REFERENCE one   |                 |          |



|                       |                 |                  |                |
|-----------------------|-----------------|------------------|----------------|
| SAMPLE # 14           | CURVE NO. 12678 | SCAN SPEED Fast  | OPERATOR etc   |
| ORIGIN Carlos Camacho | CONC. —         | SLIT 6           | DATE 27 Feb 73 |
| SOLVENT               | CELL PATH —     | REMARKS pre-oxid |                |
|                       | REFERENCE ure   |                  |                |



|                                |                         |                         |                |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| SAMPLE <i>Carb. #5</i>         | CURVE NO. <i>12-671</i> | SCAN SPEED <i>fast</i>  | OPERATOR _____ |
| ORIGIN <i>Carb. (Amesbury)</i> | CONC. _____             | SLIT <i>1</i>           | DATE _____     |
| SOLVENT _____                  | CELL PATH _____         | REMARKS <i>película</i> |                |
|                                | REFERENCE <i>air</i>    |                         |                |

C.- Otención de Coloides en Aguarraz.

Esas pruebas no condujeron a la obtención de ningún polímero, sin embargo se pueden considerar de importancia desde el punto de vista de obtención de partículas de metal finamente divididas ( de tamaño coloidal ) las cuales pueden ser de utilidad en reacciones donde se requiera hacer reaccionar alguna sustancia con algún metal ya que al tener dimensiones de coloide este último presenta una gran área de contacto.

D.- Pruebas en el Acelerador Van de Graff.

Espectros de las Muestras Irradiadas:

Aguarraz con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Es posible observar de la gráfica las mismas bandas que las que se pueden ver en el espectro del aguarraz utilizado. Por lo que no hubo cambio apreciable.

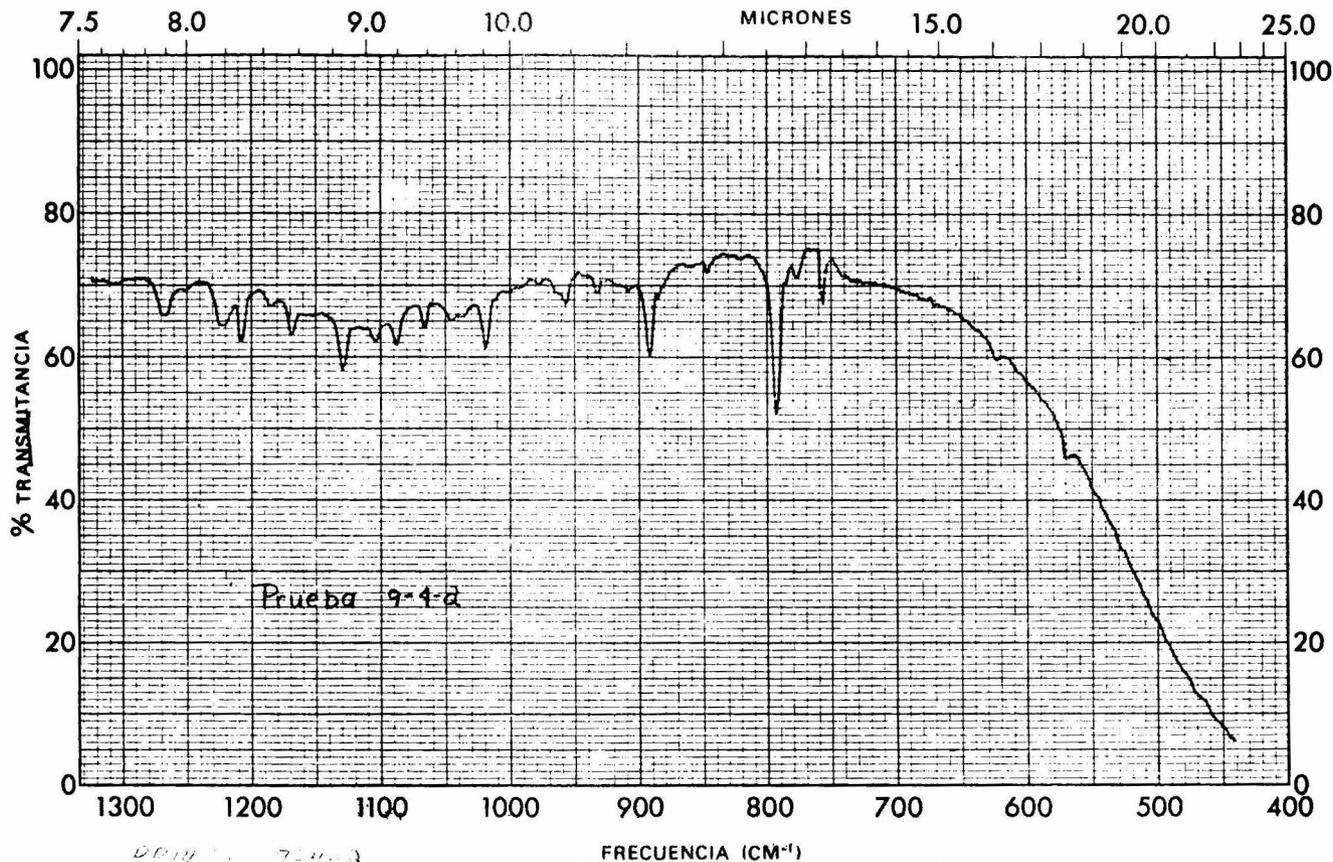
Aguarraz con  $\text{BF}_3$

Se observan las mismas bandas que las del espectro del aguarraz utilizado; por lo que no hubo reacción.

Nota: En este caso la cantidad de  $\text{BF}_3$  utilizado fue pequeña ( 1 ml. de solución eterea en 20 ml. de aguarraz ) en comparación con la concentración empleada en otras pruebas donde utilizado el mismo catalizador se obtuvo polímero.

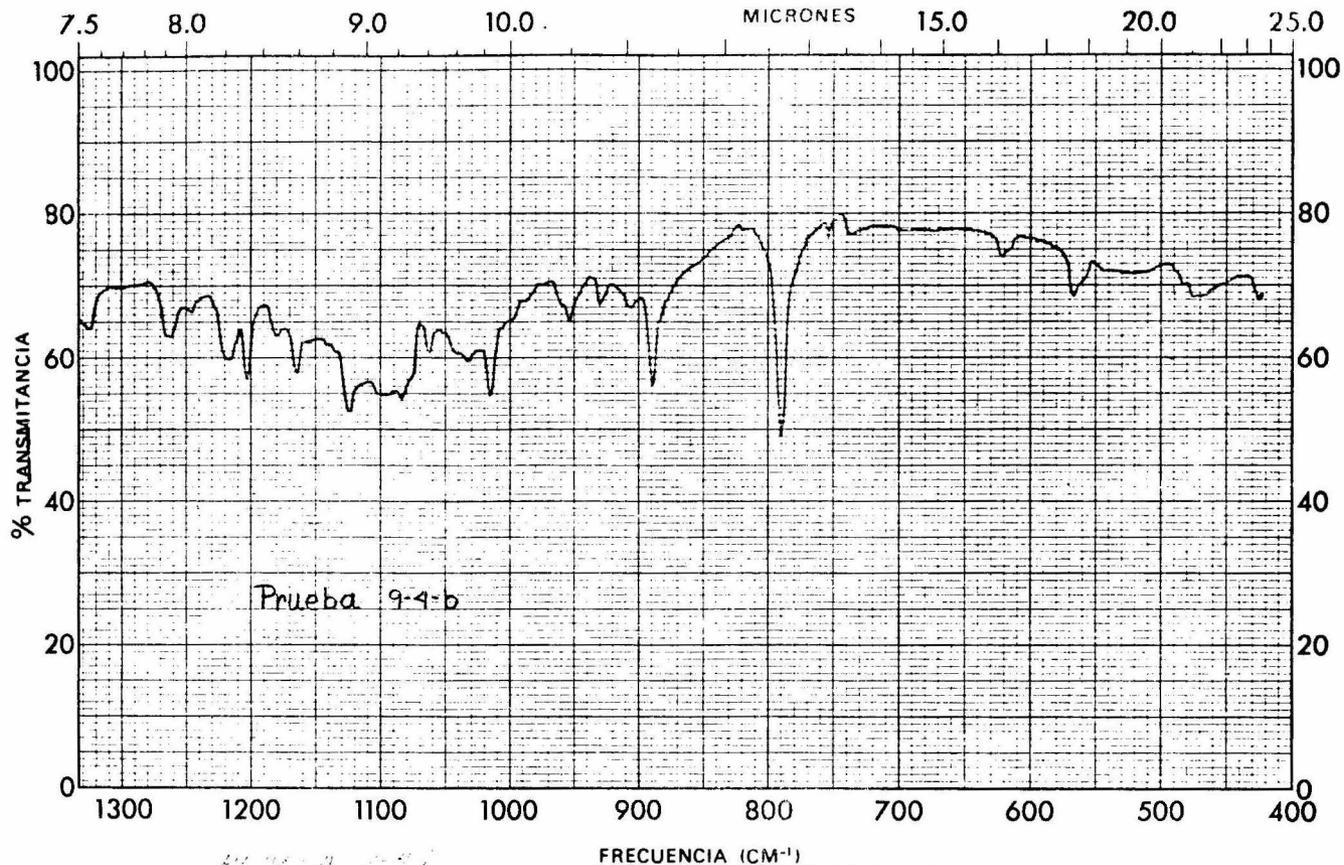
Aguarraz + Peróxido de benzoino y Vazo ( catalizador )

Aparecen además de las mismas bandas que las observadas en el espectro del aguarraz utilizado, bandas debidas a los catalizadores, por lo que no hubo reacción.

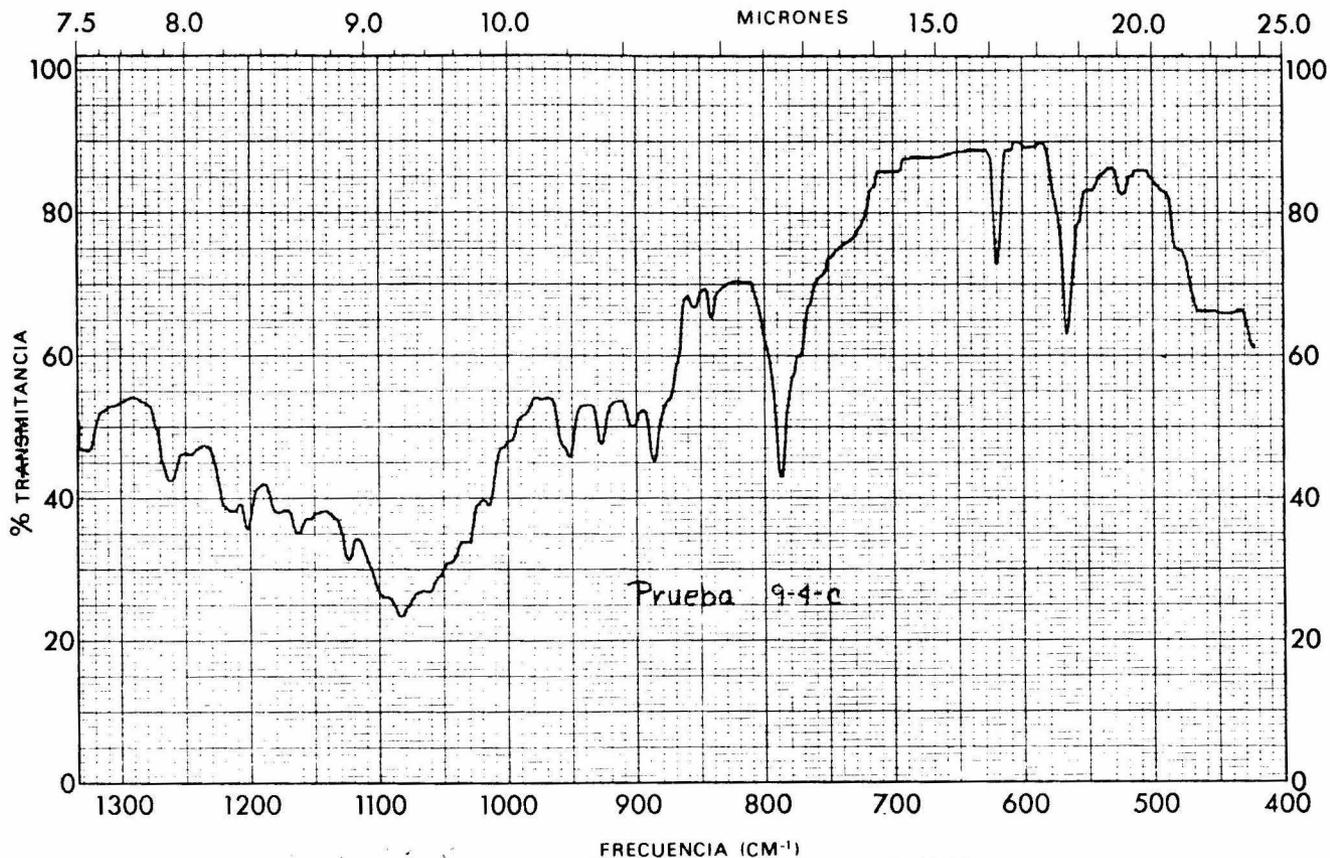


**ASE**

|                               |                        |                                |                      |
|-------------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------|
| D.D.14 7-4-73                 |                        |                                |                      |
| MUESTRA <u>BF<sub>3</sub></u> | CURVA NO <u>14613</u>  | VEL. DE BARRIDO <u>rap. d.</u> | OPERADOR _____       |
| ORIGEN <u>Cortes Caucho</u>   | CONC. _____            | RENDIJA <u>1)</u>              | FECHA <u>18-2-74</u> |
| SOLVENTE _____                | ESPOSOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____              |                      |
|                               | REFERENCIA <u>110</u>  | <u>Van der Graff</u>           |                      |



|                               |                        |                                 |                      |
|-------------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>N.A. Co</u>        | CURVA Nº <u>14612</u>  | VEL. DE BARRIDO <u>1 cm/min</u> | OPERADOR _____       |
| ORIGEN <u>Carlos Carrasco</u> | CONC. _____            | RENDIDA <u>N</u>                | FECHA <u>13 E-74</u> |
| SOLVENTE _____                | ESPOSOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____               |                      |
|                               | REFERENCIA <u>lit</u>  | <u>Van de Graff</u>             |                      |



|                                   |                        |                            |                      |
|-----------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>Poncho de Beanales</u> | CURVA Nº <u>14611</u>  | VEL DE BARRIDO <u>1000</u> | OPERADOR _____       |
| <u>VAZG</u>                       | CONC. _____            | RENDIJA <u>N</u>           | FECHA <u>12-5-74</u> |
| ORIGEN <u>Carter Comacho</u>      | ESPOSOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____          |                      |
| SOLVENTE _____                    | REFERENCIA <u>etc</u>  | <u>Van de Graff</u>        |                      |

E.- Las Muestras Irradiadas con luz ultravioleta, dieron origen a los productos:

---

a) Polímero (D-1) obtenido a base de aguarraz exclusivamente de color amarillo claro transparente que puede ser utilizado como adhesivo.

b) Polímero (D-2) obtenido a partir de Aguarraz más catalizador vazo más Naftenato de vanadio; de color café transparente.

c) Polímero (D-3) obtenido de Aguarraz + oxilita; semi-sólido de color café claro y opaco.

Uso: barniz y pegamento.

d) Polímero (D-4) obtenido a base de Aguarraz  $\text{BF}_3$  como catalizador; líquido, viscoso, de color café oscuro opaco.

e) Polímero (D-5) obtenido de Aguarraz +  $\text{AlCl}_3$ . Líquido viscoso de color amarillo claro, transparente.

Uso: adhesivo.

f) Polímero (D-6) obtenido de Aguarraz + metacrilato más Oxilita más catalizador vazo.

g) Polímero (D-7) obtenido de Aguarraz más Metacrilato más Oxilita más Naftenato de vanadio. Se formaron dos fases de producto semi sólido, una de color amarillo claro translúcido y otra de color vino, translúcido.

Uso: Barniz y pegamento.

h) Polímero (D-8) a base de Aguarraz más Divinil ben\_

ceno más Oxilita más Naftenato de vanadio. Barra sólida de color canela translúcida.

i) Polímero (D-9) a base de Aguarraz más Peróxido de benzolito. Líquido viscoso de color amarillo claro y transparente.

Usos: adhesivo.

j) Polímero (D-10) a base de polímero obtenido en la prueba 5-e más Catalizador vazo. Líquido viscoso. ámbar transparente.

Usos: impregnador de maderas.

k) Polímero (D-11) a base de Aguarraz más  $\text{EuO}$ . Líquido viscoso de color amarillo claro y transparente.

Usos: impregnador de maderas.

l) Polímero (D-12) a base de Aguarraz más Metacrilato de metilo más  $\text{AlCl}_3$ . Semi sólido de color vino transparente.

Usos: Barniz y pegamento.

ll) Polímero (D-13) a base de Aguarraz más Divinil benceno más  $\text{AlCl}_3$ . Semi sólido de color ámbar transparente.

Usos: barniz, y pegamento.

m) Polímero (D-14) a base de Aguarraz más Divinil benceno más  $\text{BF}_3$  Semi sólido.

n) Polímero (D-15) a base de Aguarraz más Metacrilato más  $\text{BF}_3$ . Líquido viscoso de color café translúcido.

Usos: adhesivo.



ESPECTROS DE POLIMEROS OBTENIDOS CON LUZ ULTRAVIOLETA

( En el laboratorio de Microbiología ).

Pruebas con Luz Ultravioleta.

Muestra : Polímero No. 1

Aguarraz solo. (Prueba D-1).

| Frecuencia  | Unión responsable.   |
|-------------|--|
| 3300 - 2900 | C=C-H ( hidrógeno unido a C insaturado )                                     |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> - ( H unido a C saturado ).             |
| 1900 - 1600 | C=O  |
| 3010 - 3050 | $\begin{array}{c} \text{---C}=\text{C---} \\   \quad   \end{array}$ H vinilo |
| 1475 - 1300 | $\text{>C-H}$ (Vibración de deformación).                                    |

Es posible observar que la reacción no fue completa ya que aparecen dobles ligaduras en el espectro. Por otra parte se observan también bandas de enlaces carbono - oxígeno por lo que es posible se formaron puentes de oxígeno.

Muestra : Polímero 2

Aguarraz + Cat. Yazo + Naftenato de vanadio (prueba D-2).

| Frecuencia  | Unión Responsable.   |
|-------------|--|
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> - (H unido a C saturado). |
| 1900 - 1600 | C = O ( del catalizador ).                                     |
| 1475 - 1300 | $\text{>C-H}$ ( H unido a C saturado ).                        |

3000 - 3700 -OH

La reacción fue completa como indica la no aparición de bandas de dobles ligaduras.

Muestra : Polímero 3.

Aguarraz + Oxilita. (Prueba D-3).

3700 -3000 -OH (del catalizador).

3000 -2700  $\text{CH}_3-$  ,  $-\text{CH}_2-$

1675 -1500  $\text{>C} = \text{C}<$

1475 -1300  $\text{>C} - \text{H}$  ( Vibraciones bending ).

Reacción incompleta como lo indica la banda 1675 - 1500

Muestra : Polímero 4.

Aguarraz +  $\text{BF}_3$  (Prueba D-4).

Frecuencia Unión Responsable.

3000 - 2700  $\text{CH}_3-$  ,  $-\text{CH}_2-$

1475 - 1300  $\text{>C}-\text{H}$  (Vibración bending).

Nota: No aparecen bandas de dobles ligaduras.

Muestra : Polímero 5.

Aguarraz +  $\text{AlCl}_3$  (Prueba D-5).

3300 - 2900  $\text{>C} = \text{C}<^{\text{H}}$

3000 - 2700  $\text{CH}_3-$  ,  $-\text{CH}_2-$

1900 - 1650  $\text{C} = \text{O}$

1475 - 1300  $\text{>C}-\text{H}$  (Vibración bending).

3040 - 3010  $\text{>C} = \text{C}_\backslash - \text{H}$

Reacción incompleta aparece banda de doble ligadura.

Muestra : Polímero 6.

Aguarraz + Oxilita + Cat. Vazo (Prueba D-6).

| Frecuencia  | Unión Responsable.                      |
|-------------|---|
| 3750 - 3000 | -OH                                     |
| 3000 - 2700 | -CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> - |
| 1630 - 1575 | -N = N -                                |
| 1475 - 1300 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> -  |

No aparecen bandas de dobles ligaduras.

Muestra : Polímero 7.

Aguarraz + Metacrilato + Oxilita + Naftenato de Vanadio  
(Prueba D-7).

| Frecuencia  | Unión Responsable.                     |
|-------------|--|
| 3000 - 3750 | -OH (Bandas del catalizador).          |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> - |
| 1900 - 1650 | C = O (bandas del Metacrilato).        |
| 1475 - 1300 | >C-H                                   |

No aparecen bandas de doble ligadura.

Muestra : Polímero 9

Aguarraz + Peróxido de benzolillo (Prueba D-9).

| Frecuencia  | Unión Responsable.                     |
|-------------|--|
| 3700 - 3000 | -OH                                    |
| 3300 - 2900 | >C = C <sup>H</sup>                    |
| 3000 - 2700 | CH <sub>3</sub> - , -CH <sub>2</sub> - |
| 1475 - 1300 | >C - H                                 |

Existen bandas de dobles ligaduras, por lo tanto la reacción fue incompleta.

Muestra : Polímero 11.

Prueba 5-e + Cat. Vazo (Prueba D-10).

Frecuencia Unión responsable.

3000 - 2700 CH<sub>3</sub>- , -CH<sub>2</sub>-

1475 - 1300 >C-H

No aparecen bandas de dobles ligaduras.

Muestra : Polímero 12.

Aguarraz + EuO (Prueba D-11).

Frecuencia Unión responsable.

3700 - 3000 -OH

3300 - 2900 >C = C<sup>H</sup>

3000 - 2700 CH<sub>3</sub>- , -CH<sub>2</sub>-

1650 - 1900 Banda de EuO

1475 - 1300 >C-H

Reacción incompleta ya que hay bandas de dobles ligaduras.

Muestra : Polímero 13.

Aguarraz + Metacrilato + AlCl<sub>3</sub> (Prueba D-12).

Frecuencia Unión responsable.

3700 - 3000 -OH

3300 - 2900 No se observa.

3000 - 2700 CH<sub>3</sub>- , -CH<sub>2</sub>-

1900 - 1650 C - O

1475 - 1300 >C-H

Muestra : Polímero 14.

Aguarraz + Divinil Benceno + AlCl<sub>3</sub> (Prueba D- 13).

| Frecuencia  | Unión responsable.                    |
|-------------|---------------------------------------|
| 3300 - 2900 | $\text{>C=C<}$                        |
| 3000 - 2700 | $\text{CH}_3\text{- , -CH}_2\text{-}$ |
| 1680 - 1620 | $\text{>C = C<}$                      |
| 1475 - 1300 | $\text{>C - H}$                       |
| 1000 - 650  | $\text{>C = C<}^{\text{H}}$           |

En este caso no es posible saber si todas las dobles ligaduras del aguarraz reaccionaron o sí la reacción fue incompleta debido a las dobles ligaduras de los anillos aromáticos del divinil benceno, los cuales presentan bandas que quedan sobrepuestas a las bandas de dobles ligaduras del aguarraz; sí dichas bandas existen.

Muestra : Polímero 15

Aguarraz + Divinilbenceno +  $\text{BF}_3$  (Prueba D- 14)

| Frecuencia  | Unión Responsable                      |
|-------------|--|
| 3300 - 2900 | $\text{>C = C<}$                       |
| 3000 - 2700 | $\text{-CH}_3\text{- , -CH}_2\text{-}$ |
| 1675 - 1500 | $\text{>C = C<}$                       |
| 1475 - 1300 | $\text{>C - H}$                        |
| 1000 - 650  | $\text{>C = C<}$                       |

Las mismas conclusiones de espectro anterior corresponden a éste.

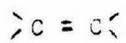
Muestra : Polímero 16.

Aguarraz + Metacrilato +  $\text{BF}_3$  (Prueba D-15).

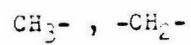
| Frecuencia | Unión responsable. |
|------------|--------------------|
|------------|--------------------|

- 24 -

3040 - 3010



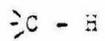
3000 - 2700

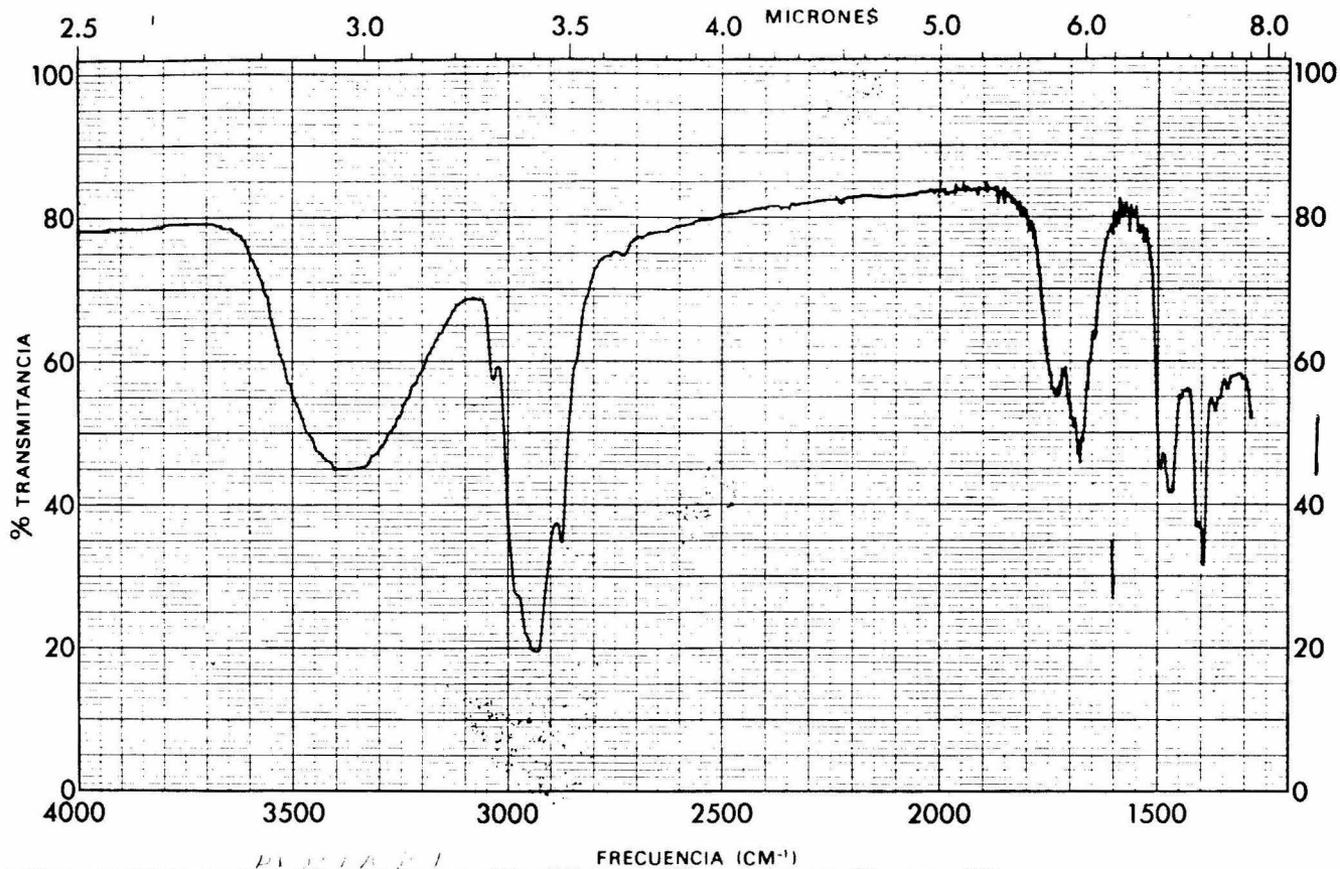


1900 - 1650



3475 - 3300



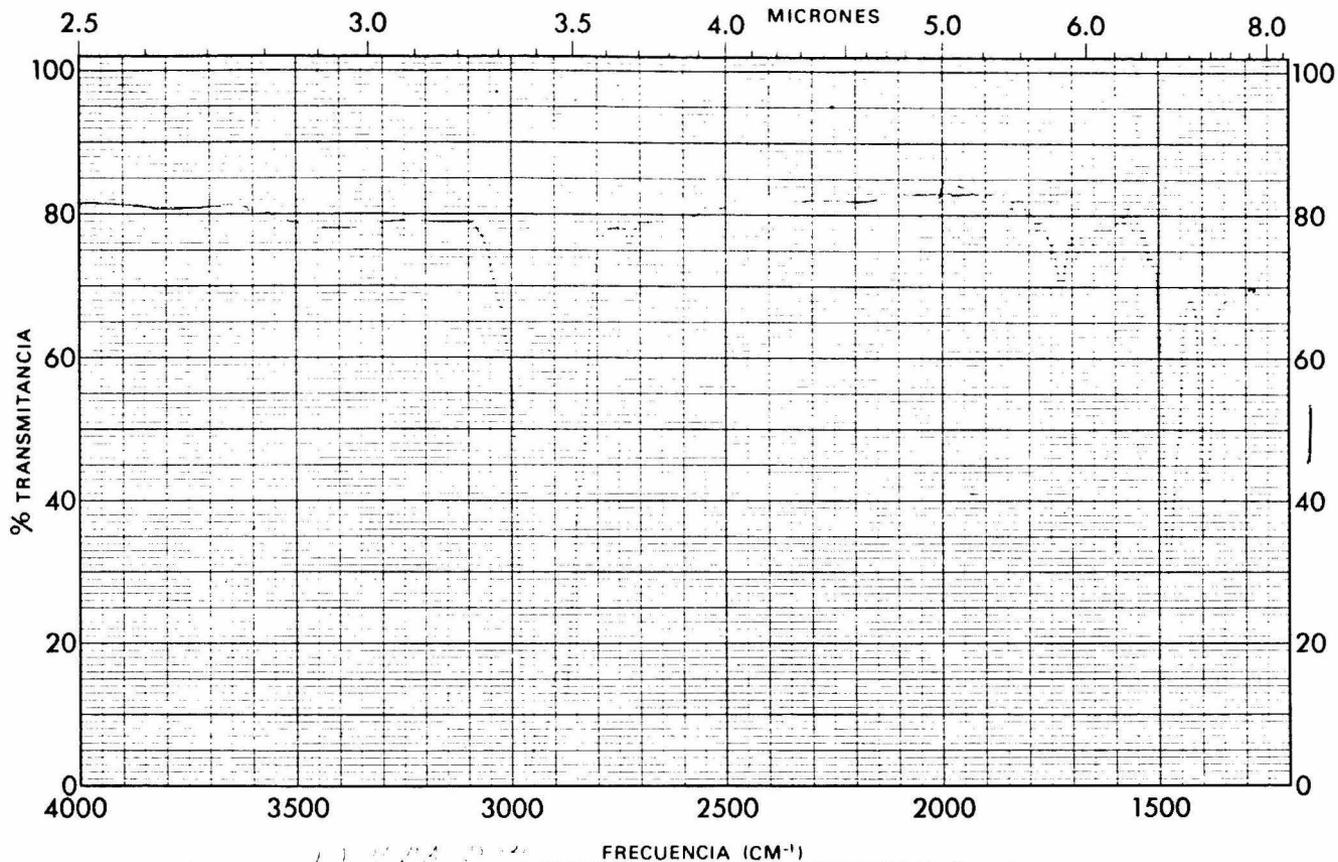


|                            |                             |                          |                      |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>71</u>          | CURVA Nº <u>15.127</u>      | VEL. DE BARRIDO <u>2</u> | OPERADOR <u>1</u>    |
| ORIGEN <u>gelatina</u>     | CONC. <u>1</u>              | RENDIJA <u>1</u>         | FECHA <u>1/10/50</u> |
| SOLVENTE <u>cloroformo</u> | ESPESOR DE CELDA <u>0.5</u> | COMENTARIOS <u>1</u>     |                      |
|                            | REFERENCIA <u>2</u>         |                          |                      |



|                              |                        |                       |                     |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| MUESTRA <i>Polimeros H-1</i> | CURVA N° <i>15515</i>  | VEL. DE BARRIDO _____ | OPERADOR <i>SL</i>  |
| ORIGEN _____                 | CONC. _____            | RENDIJA _____         | FECHA <i>4/6/71</i> |
| SOLVENTE _____               | ESPESOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____     |                     |
|                              | REFERENCIA _____       |                       |                     |



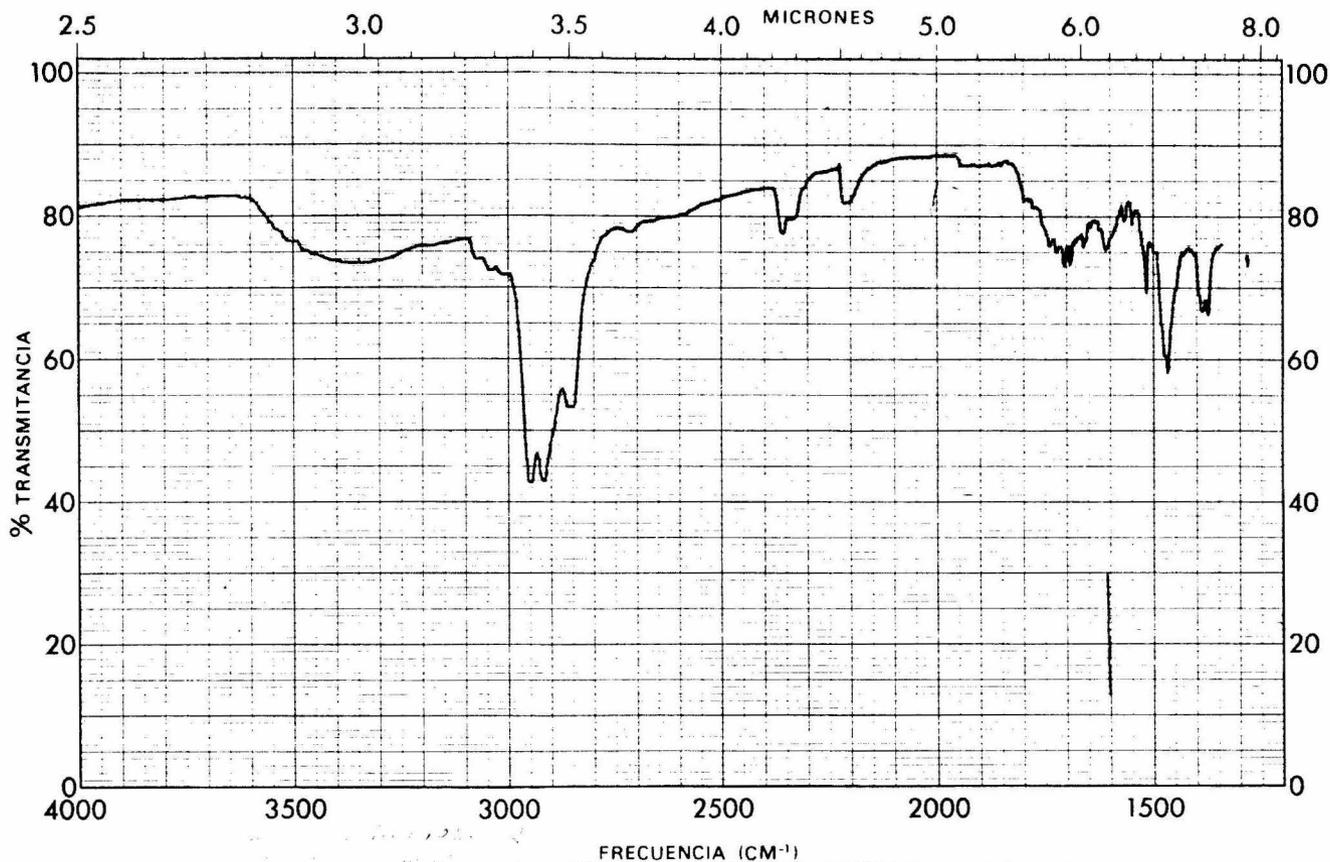


|                       |                          |                       |                |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| MUESTRA <u>13.3-6</u> | CURVA N° <u>13.3-6</u>   | VEL. DE BARRIDO _____ | OPERADOR _____ |
| ORIGEN _____          | CONC. _____              | RENDIJA _____         | FECHA _____    |
| SOLVENTE _____        | ESPESOR DE CELDA _____   | COMENTARIOS _____     |                |
|                       | REFERENCIA <u>13.3-6</u> |                       |                |

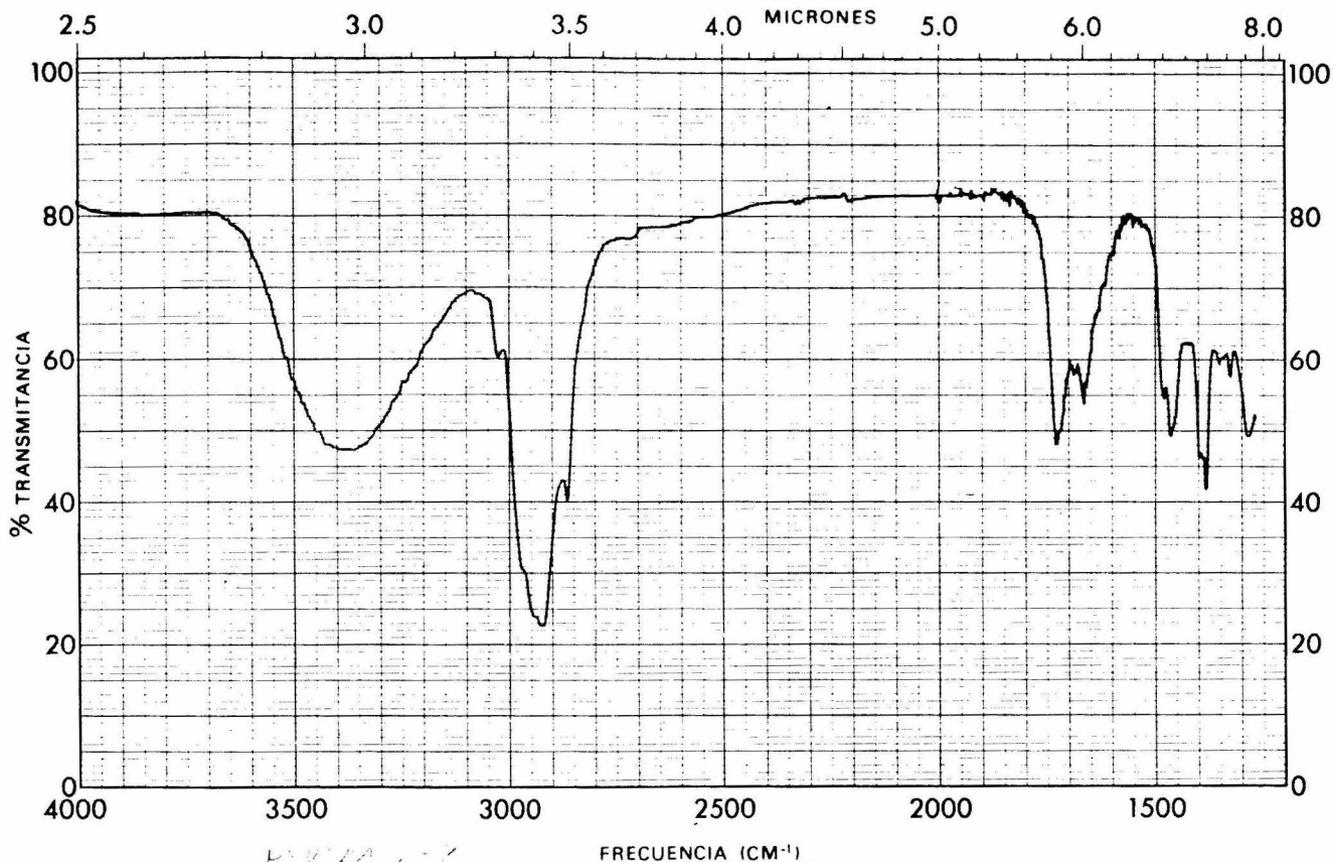






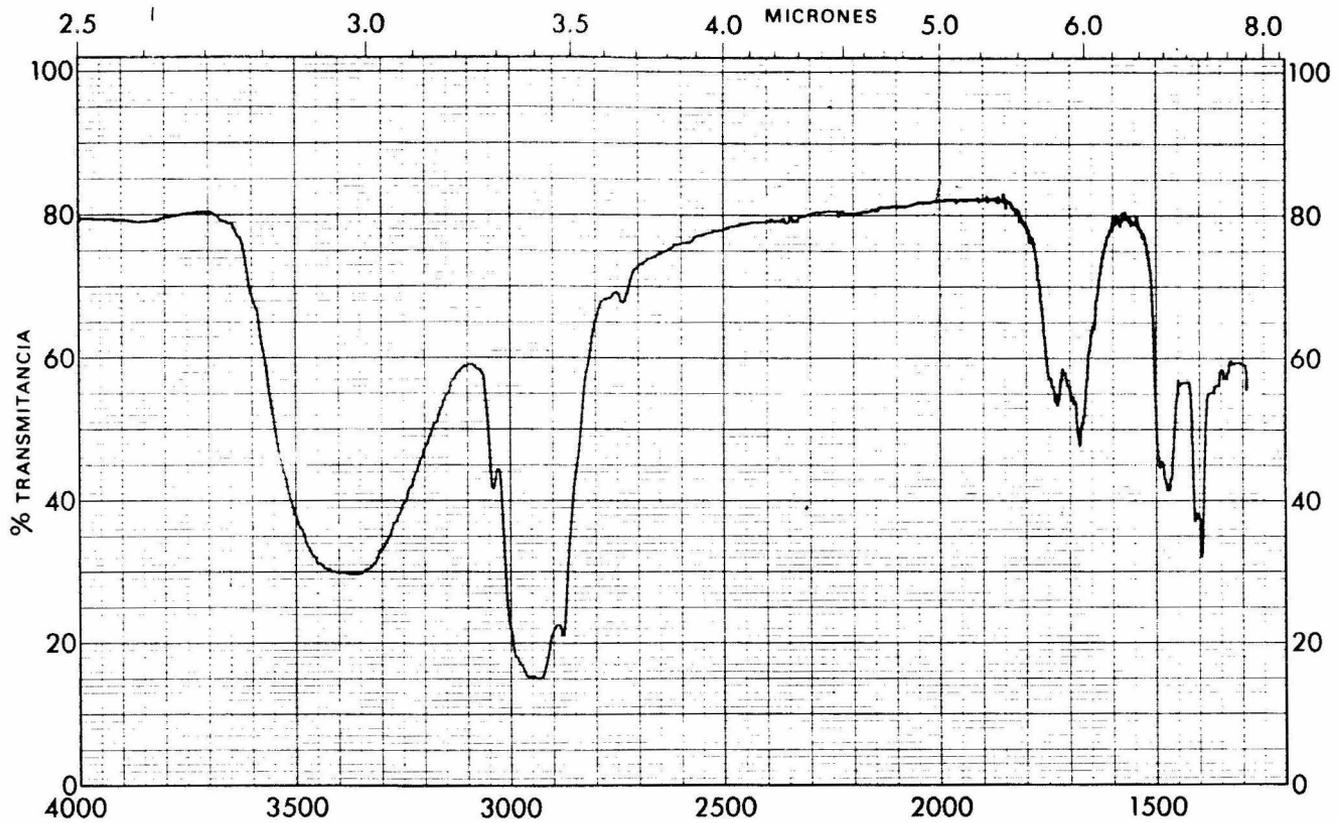


|                             |                        |                           |                      |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>propileno</u>    | CURVA Nº <u>16443</u>  | VEL DE BARRIDO <u>6.2</u> | OPERADOR <u>cas</u>  |
| ORIGEN <u>Carbón activo</u> | CONC. _____            | RENDIJA <u>IV</u>         | FECHA <u>4-18-74</u> |
| SOLVENTE _____              | ESPESOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____         |                      |
|                             | REFERENCIA <u>6020</u> |                           |                      |



|                           |                             |                          |                      |
|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|
| MUESTRA <i>Poliolefin</i> | CURVA N° <i>10300</i>       | VEL. DE BARRIDO <i>2</i> | OPERADOR <i>...</i>  |
| ORIGEN <i>*</i>           | CONC. <i>...</i>            | RENDIJA <i>...</i>       | FECHA <i>2/20/74</i> |
| SOLVENTE <i>...</i>       | ESPESOR DE CELDA <i>...</i> | COMENTARIOS <i>...</i>   |                      |
|                           | REFERENCIA <i>...</i>       |                          |                      |

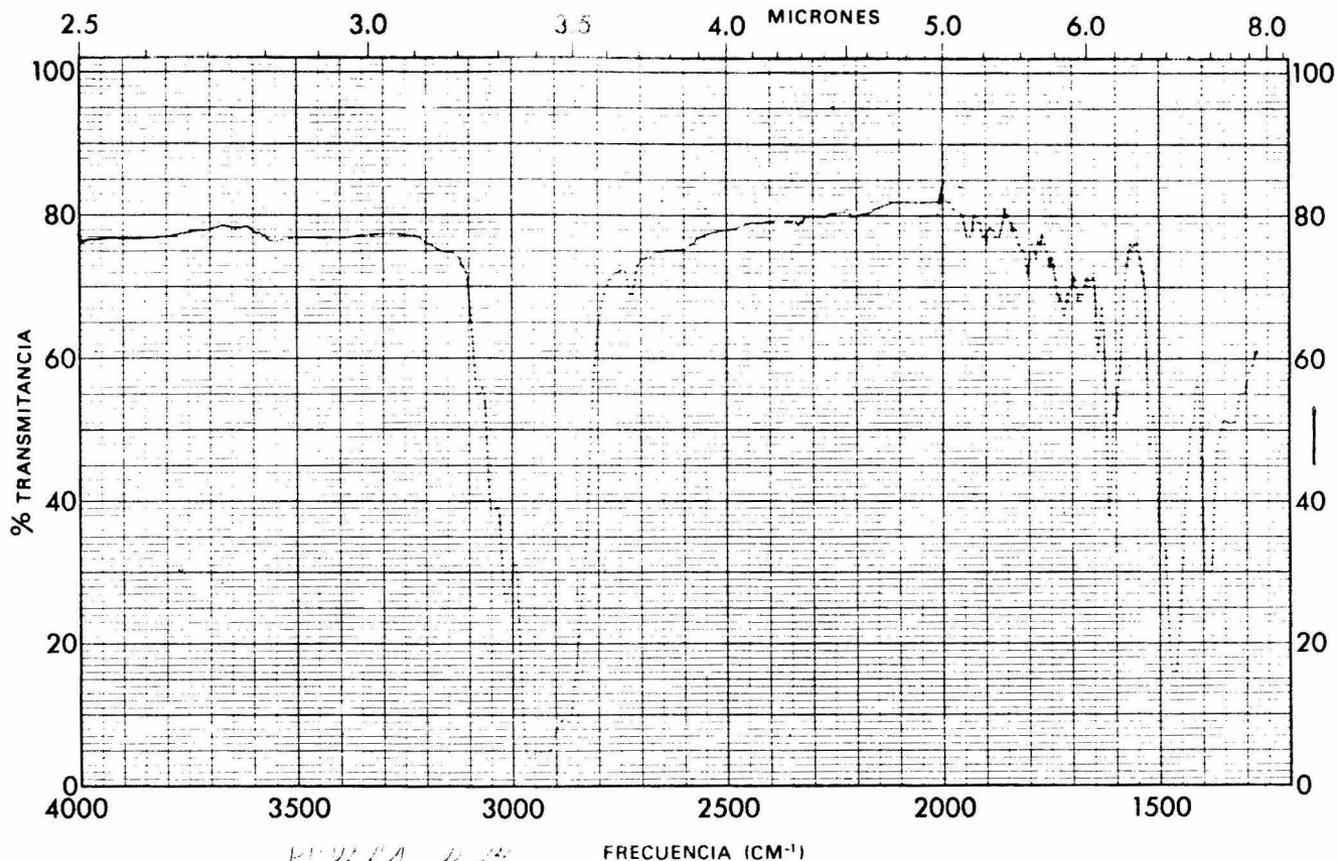




|          |                  |                 |          |
|----------|------------------|-----------------|----------|
| MUESTRA  | CURVA Nº         | VEL. DE BARRIDO | OPERADOR |
|          | CONC.            | RENDA           | FECHA    |
| ORIGEN   | ESPEJOR DE CELDA | COMENTARIOS     |          |
| SOLVENTE | REFERENCIA       |                 |          |







MUESTRA 11-15 CURVA N° 15-15

|                      |                        |                       |                |
|----------------------|------------------------|-----------------------|----------------|
| MUESTRA <u>11-15</u> | CURVA N° <u>15-15</u>  | VEL. DE BARRIDO _____ | OPERADOR _____ |
| ORIGEN _____         | CONC. _____            | RENDIJA _____         | FECHA _____    |
| SOLVENTE _____       | ESPESOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____     |                |
|                      | REFERENCIA <u>2-5</u>  |                       |                |



## CAPITULO V

## C O N C L U S I O N E S

1.- El aguarraz es una sustancia susceptible de formar polímeros y copolímeros por diferentes métodos.

2.- De los productos obtenidos, en ésta tesis, la gran mayoría son; semisólidos o líquidos viscosos, cuyo principal uso es el de barniz, adhesivo, pegamento, impregnador de madera. Su color oscila desde el amarillo claro, ámbar café, hasta el negro.

3.- Dentro de las otras entidades químicas, con las cuales es capaz de reaccionar, para dar origen a copolímeros, destaca el divinil benceno, con el cual dá una serie de copolímeros de diferentes características, dependiendo del método de obtención.

4.- A partir del aguarraz es posible obtener otras sustancias, que sean capaces de polimerizarse, como es el caso del terpineol.

5.- Dentro de los métodos de polimerización ensayados, destaca por sus resultados, la irradiación con luz ultra violeta.

6.- Es posible obtener soluciones coloidales, en sustancias orgánicas; por la realización de reacciones químicas, con partículas de tamaño coloidal.

7.- Dentro de los catalizadores empleados en las reacciones de polimerización por medios químicos, destacan los

ácidos de Lewis.

8.- Como todos los trabajos que se desarrollan en un campo nuevo, desconocido en su mayor parte, se pueden mejorar con el desarrollo de estudios más profundos, realizando experiencias más completas y complicadas. Hemos puesto nuestra humilde colaboración para el desarrollo de nuevas fuentes de materias primas, para la industria de los plásticos, la cual hasta ahora se abastece fundamentalmente, de los productos derivados del petróleo, cuyo costo tiende a aumentar cada vez más.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Allen.  
Organic Electrode Processes.  
Ed. Reinhold.  
N.Y. (1958).
- 2) Beiser, Arthur.  
Concepts of Modern Physics.  
Mc. Graw Hill Book Co.  
N.Y. (1963).
- 3) Cotter, R. & Matzner, M.  
Ring Forming Polymerization.  
Ed. Academic.  
N.Y. (1969).
- 4) Creswell C, J.  
Spectral Analysis of Organic Compounds.  
2a. Ed.  
Ed. Burgess.  
Minneapolis (1972).
- 5) Estudio de Aceites Irradiados con Electrones de  
1 Mev. Acevedo. R., D. y Menchaca. S. Boletín  
de la Fac. de Ciencias de UNAM. (1973).
- 6) Eyre & Spottiswoode.  
Dictionary of Organic Compounds.  
LTD Publishers.  
(1965).
- 7) Fiesser & Fiesser.  
Organic Chemistry.  
2a. Ed.  
Ed. Mc. Graw Hill.  
N.Y. (1969).

- 8) Introducción a la Física de la Radiobiología,  
Flores Horcasitas, J. & Reyes Luján, J. Folleto  
de la Fac. de Ciencias de UNAM. (1973).
- 9) Loyola, V.  
Apuntes sobre Química Nuclear y Radioquímica  
Universidad Autónoma de Querétaro.  
(1974).
- 10) Miall.  
Diccionario de Química.  
2a. Ed.  
Ed. Atlante.  
Mex. (1953).
- 11) Milazzo, G.  
Electrochemistry.  
Ed. Elsevier.  
Hoand, (1963).
- 12) Nakanishi, K.  
Infrared Absorption Spectroscopy Practical.  
Ed. Holden-day.  
U.S.A. (1962).
- 13) Perry J. H.  
Chemical Engineers Hand Book.  
3a. Ed.  
Ed. Mc. Graw Hill.  
N.Y. (1950).
- 14) Othmer, Kirk.  
Encyclopedia of Chemical Technology.  
2a. Ed.  
Ed. John Wiley & Sons.  
N.Y. (1968).
- 15) Grial, R.  
Preparación de Productos Químicos y Químico.Farmau-  
céticos.  
Ed. Atlante.  
Mex. (1946).
- 16) Sykes, P.  
Mecanismos de Reacción en Química Orgánica.  
2a. Ed.  
Ed. M. Roca.  
España (1971).

- 17) Silverstein, B.  
Spectrometric Identification of Organic Compounds  
2a. Ed.  
Ed. John Wiley.  
N.Y. (1963).
- 18) Terán Zavaleta, J.  
Apuntes de Plásticos y Silicones I y II.  
Cursos de la Fac. Química de la UNAM.  
Mex. (1971).
- 19) Van Winkle.  
Distillation  
Ed. Mc. Graw Hill.  
N.Y. (1967).
- 20) Villareal, E.  
Elementos de Electroquímica Formativa.  
Ed. Libros de México  
México, (1970).
- 21) Weidner & Sells.  
Elementary Modern Physics.  
2a. Ed.  
Ed. Allyn & Bacon.  
U.S.A. (1968).

22) Chemical Abstracts.

Polymer Isobutylene-Styrene. 74 52k (1971).

Rearrangement of by Irradiation with Gamma Rays.  
72 100905d (1970).

Thermal Isomerization of Pinene. 72 100902a (1970)

Pinene Polymer with in-mentha-I,8 diene and ( g )  
p. mentha-I,8 diene. 71 92264f (1969).

Polymers with phenol. 71. 50956c (1969).

Polymer with methyl styrene 111865s (1970).

Polymer with styrene 111865s (1970).

Polymers 13516j, 22278k, 22283h, 44750k, 101434m  
111865s (1970).

Polymer with Chloroethylene 133412u (1971).