

## COPOLIMERIZACIÓN DE POLI(METACRILATO DE METILO) SOBRE FIBRAS DE CELULOSA VÍA TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS

**Claudia Alicia Castillo Miranda<sup>1</sup>, Jesús Ángel Andrade Ortega<sup>2</sup>, José Luis Rivera Armenta<sup>1</sup>, Ana Beatriz Morales Cepeda<sup>1\*</sup>**

1) División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero. Rosas y Jesús U. S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero Tamaulipas, 89440, México. Correo electrónico: [abmoralesc@prodigy.net.mx](mailto:abmoralesc@prodigy.net.mx)

2) Universidad de Guadalajara, Departamento de madera, celulosa y papel. Guadalajara. Jalisco, México

*Recibido: Junio de 2008; Aceptado: Diciembre 2008*

### RESUMEN

El método de polimerización por radical controlada, en especial por transferencia de átomos (ATRP) es una herramienta versátil para la producción de polímeros con baja polidispersidad y peso molecular controlado. Empleando esta técnica, se copolimerizó el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) sobre fibras de celulosa. Para esto se utilizaron dos tipos de fibras de celulosa comerciales: *Kimberly Clark* (fibras largas de pino) y *Pondercel* (fibras cortas y largas), descartándose las de la marca *Pondercel* debido a las características físicas que presentó, mientras que para las *Kimberly Clark* se emplearon tres valores de gramaje y se varió la longitud de la cadena de PMMA (grado de polimerización (DP) de 50 a 300 unidades de monómero) con la finalidad de que el papel resultante sea hidrófobo. Las fibras de celulosa injertadas con PMMA se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo, medición de Ángulo de contacto, microscopia electrónica de barrido y rayos-X. Los espectros de Infrarrojo demostraron la presencia de los grupos funcionales correspondientes al PMMA. Las fibras de celulosa injertadas con PMMA con DP = 150 a 250, presentaron mejor comportamiento hidrófobo, lo cual fue confirmado por los resultados de medición de ángulo de contacto. Las micrografías electrónicas indican que el PMMA se encuentra sobre la superficie y las regiones intercelulares del papel. Los análisis de rayos-X para los copolímeros obtenidos indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa. Los porcentajes de injerto calculados muestran variación, apreciándose un valor máximo y posteriormente decrecen para el DP más alto. El grado de polimerización depende del gramaje de las láminas de fibras de celulosa debido a que a mayor gramaje mayor es el número de sitios activos para el injerto del metacrilato de metilo.

**Palabras claves:** Fibras de celulosa, copolimerización por injerto, gramaje, porcentaje de injerto.

### ABSTRACT

The controlled radical polymerization method, particularly for atom transfer (ATRP), is a versatile tool for the production of polymers with low polydispersity and controlled molecular weight. Using this technique, the poly(methyl methacrylate) (PMMA) was copolymerized on cellulose fibers. For this, two kinds of commercial cellulose fibers were used: *Kimberly Clark* (long pine fibers) and *Pondercel* (short and long fibers), ruling out the fibers from the *Pondercel* brand due to the physical characteristics that they presented; while for the *Kimberly Clark* fibers, three grammage values were used and the PMMA [degree of polymerization (DP) of 50 to 300 monomer units] chain length was varied with the purpose being that the resulting paper be hydrophobic. The cellulose fibers grafted with PMMA were characterized by infrared spectroscopy, contact angle measurement, scanning electronic microscopy, and X-rays. The

infrared spectra demonstrated the presence of the functional groups corresponding to the PMMA. The cellulose fibers grafted with PMMA with DP = 150 to 250, presented better hydrophobic behavior, which was confirmed by the contact angle measurement results. The electronic micrographs indicate that the PMMA is found on the surface and in the paper's intercellular regions. The X-ray analysis for the copolymers obtained indicates a penetration into the amorphous zones of the cellulose. The graft percentages calculated show variation, observing a maximum value and subsequently decreasing toward the highest DP. The polymerization degree depends on the grammage of the cellulose fiber laminas due to the fact that the greater the grammage is, the greater the number of active sites for methyl methacrylate grafting is.

**Keywords:** cellulose fibers, graft copolymerization, grammage, graft percentages.

## 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de copolimerización injerto por modificación química a substratos poliméricos se ha aceptado como un método efectivo para obtener polímeros degradables a partir de recursos renovables, tales como fibras naturales. La modificación de celulosa por copolimerización injertada provee una significativa ruta para alterar las propiedades físicas y químicas. Las propiedades mejoradas incluyen resistencia al calor, elasticidad mejorada, resistencia a la abrasión y al uso, repelencia al aceite y al agua, capacidad de intercambio iónico y actividad antibacteriano [1]. La celulosa y los derivados de la celulosa constituyen excelentes materiales de membranas, solo que presentan desventajas tales como una resistencia mecánica baja, resistencia a las inclemencias muy pobre y biodegradación. La polimerización por radical por transferencia de átomos (ATRP) tiene gran poder sintético para controlar la arquitectura molecular de polímeros y es un método fuerte de producción de copolímeros injertos o bloque [2]. En este trabajo se sintetizaron copolímeros a partir de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y fibras de celulosa, utilizando la técnica de radicales vía transferencia de átomos y variando la cantidad de PMMA, con la finalidad de que el papel resultante sea hidrófobo, para esto se utilizaron dos tipos de fibras de celulosa. Posteriormente se realizaron pruebas para apreciar el comportamiento hidrófobo/hidrófilo y posteriormente se caracterizaron los productos obtenidos por la técnica de espectroscopia FTIR, medición de ángulo de contacto, microscopia electrónica de barrido (SEM) y rayos-X (DRX). Además se calcularon los porcentajes de injerto para los copolímeros sintetizados.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales y reactivos químicos.** Los reactivos químicos que se utilizaron están disponibles comercialmente: trietilamina ( $C_6H_2OH$ ) (Aldrich 99,5%), 2-bromoisobutirato de etilo (EBiB) ( $C_6H_{11}BrO_2$ ) (Fluka 98%), 2-dimetilaminopiridina (2DMAP) ( $C_7H_{10}N_2$ ) (Aldrich

97%), 1,1,4,7,10,10-hexametiltriethylentetramina (HMTETA) ( $C_{12}H_{30}N_4$ ) (Aldrich 97%), bromuro de cobre (I) (Cu(I)Br) (Fluka 98%), tetrahidrofurano (THF) ( $C_4H_8O$ ) (Grado HPLC, Aldrich), metacrilato de metilo (MMA) ( $C_5H_8O_2$ ) (Aldrich 99%), acetato de etilo ( $CH_3COOC_2H_5$ ) (Fluka 98%), diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) (Aldrich 99,6%), metanol (MeOH) ( $CH_3OH$ ) (Fermont 99,9%), agua ( $H_2O$ ) se utilizo agua destilada. Fibras de celulosa. Se utilizaron fibras de dos tipos de marca: *Kimberly Clark* y *Pondercel* (véase la Tabla 1).

Tabla 1. Características de la fibra de celulosa.

Parámetro	<i>Pondercel</i>	<i>Kimberly Clark</i>
Humedad (%)	6,0	7,0
Blancura % Iso	90,75	100
Grupos carboxílicos (meq./100 g)	13,0	12,9

**2.2. Modificación de la superficie de las fibras de celulosa (KCMOD) [3].** Para la deposición del iniciador sobre la superficie de la macromolécula, primeramente se corto un rectángulo de 2x1,5 cm de un papel filtro de fibra de celulosa, el cuál se peso, posteriormente se lavo con acetona y tetrahidrofurano (THF) antes de ser usado. Después el papel inmerso en THF se sometió a ultrasonido por 5 minutos. Entonces los grupos hidroxilo sobre la superficie del papel se hicieron reaccionar, sumergiendo este en una solución de tetrahidrofurano conteniendo 2-bromoisobutirato de etilo como iniciador para producir sitios polimerizables, trietilenamina (ligando) y 2-dimetilaminopiridina (2-DAP) como catalizador. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 24 horas, después de este tiempo se elimino el líquido sobrenadante de la mezcla reactiva y el material obtenido se lavo con diclorometano y metanol, al mismo tiempo de los lavados la muestra se somete a ultrasonido por 3 minutos en cada disolvente.

**2.3. Procedimiento para la inserción de MMA sobre las fibras de celulosa modificada [3].** Se realizó la síntesis del copolímero de poli(metacrilato de metilo) sobre las fibras de celulosa variando el grado de polimerización, el cual se propuso para los valores de 50, 100, 150, 200, 250 y 300. Se utilizo la ecuación (1) para obtener el grado de polimerización (DP) en las polimerizaciones vivientes:

$$DP = \frac{\text{moles de monómero}}{\text{moles de iniciador}} \quad (1)$$

El procedimiento para injertar el MMA sobre la celulosa modificada se llevo a cabo sumergiendo el papel modificado con iniciador, dentro de un vial con una mezcla de reacción conteniendo (dependiendo deseado del grado de polimerización deseado, véase Tabla 1) cantidades de MMA (monómero), Cu(I)Br (catalizador), 1,1,4,7,10,10-hexametiltriétilen tetramina (HMTETA) ligante (iniciador sacrificial), 2-etilbromoisobutirato (EBiB) (iniciador) y acetato de etilo (disolvente). El recipiente se selló con goma septum, se sometió a ultrasonido por 3 minutos, posteriormente se evacuó el oxígeno presente mediante vacío y se sometió a un flujo de N<sub>2</sub>, esta operación se repitió tres veces, la polimerización comenzó después de esto. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente por espacio de 18 horas. Después de cumplir el tiempo de reacción, se decanto el líquido sobrenadante y después los papeles fueron sujetos a lavados con THF y diclorometano para eliminar el catalizador. También fueron sometidos a ultrasonidos en combinación con los disolventes. Las muestras sintetizadas se secaron por 24 horas a 50°C para obtener el copolímero. Finalmente, se pesaron los papeles injertados con PMMA.

Tabla 2 Relaciones de reactivos utilizados para las copolimerizaciones realizadas a diferentes grados de polimerización (DP) para el papel *Kimberly Clark* de gramaje 100.

Sustancia	DP = 50	DP = 100	DP = 150	DP = 200	DP= 250	DP= 300
<b>Cu(I)Br/mmol</b>	0,7	0,35	0,233	0,175	0,14	0,116
<b>HMTETA/mmol</b>	0,7	0,35	0,233	0,175	0,14	0,116
<b>EBiB/mmol</b>	0,7	0,35	0,233	0,175	0,14	0,116
<b>MMA/mmol</b>	35	35	35	35	35	35
<b>Ac Et/mL</b>	1,43	1,36	1,34	1,32	1,31	1,31

**2.4. Técnicas de caracterización.** Los copolímeros sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, utilizando un espectrofotómetro IR marca *Perkin Elmer* modelo Spectrum One. Para medir el ángulo de contacto se empleo la técnica estandarizada TAPPI T458 cm-94, usando un equipo *Contact Angle System OCA* de *Dataphysics* con el software SCA20, para realizar esta técnica se uso agua destilada a temperatura ambiente en las determinaciones, la cual fue dosificada en forma automatizada por el equipo a través de una jeringa de 500 µL con un intervalo de dosificación de 11,1 µL/s, el cual genera gotas de 5,0 µL. Las micrográficas electrónicas de los materiales celulósicos se obtuvieron usando un

microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5300 LV. El equipo utilizado para el análisis de difracción de rayos-X fue un difractómetro marca *Bruker* AXS modelo D8 Advance, equipado con un cátodo de rayos-X de  $\text{CuK}\alpha 1$ , se investigó el intervalo de  $2\theta$  desde  $10^\circ$  hasta  $70^\circ$  usando una velocidad de barrido de  $60^\circ/\text{hr}$ .

Se determinó el porcentaje de cristalinidad correspondiente a las fases amorfas y cristalinas de la celulosa, esto mediante la fórmula (2) [4], donde  $A_c$  es el área cristalina y  $A_a$  es el área amorfa.

$$\% \text{ decristalinidad} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (2)$$

El porcentaje de injerto (%G) se determinó a partir del peso seco de la fibra original (papel) ( $w_1$ ) y el peso seco del copolímero sintetizado ( $w_2$ ), aplicando la ecuación (3)

$$\% \text{ de injerto (\% G)} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \quad (3)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las fibras de celulosa de *Pondercel* son la combinación de fibras, 80% fibra larga (de pino) y 20% de fibra corta; mientras que las fibras de *Kimberly Clark* están constituidas sólo por fibras largas (de pino). La unión entre fibras para formar una hoja se basa en la capacidad de estas fibras para formar enlaces de hidrógeno entre sí, lo que le confiere también la resistencia a esa red de fibras (lámina); en principio una fibra larga puede formar más enlaces de hidrógeno que una fibra corta y, por tanto, una lámina elaborada (en las mismas condiciones) sólo con fibras largas deberá ser más resistente que una con una mezcla de fibras largas y cortas. Ahora bien, dado que el contenido de grupos carboxilos es muy similar entre las fibras de *Kimberly Clark* y las de *Pondercel*, el grado de polimerización en ambas láminas fue igual. En este caso las reacciones de modificación sobre la superficie de la fibra se resultó una superficie hidrófoba, la fibra pierde su capacidad de formar enlaces de hidrógeno, en el caso de las laminas de *Pondercel* (mezcla de fibras largas y cortas) las fibras se separaron, por tanto se descartaron estas laminas. Los mejores resultados en apariencia de las muestras sintetizadas fueron las obtenidas con las fibras de celulosa de la marca *Kimberly Clark* (100% fibra larga), ya que no presentaron separación de fibras.

Para apreciar el comportamiento hidrófilo/hidrófobo se agregó una pequeña gota de

agua destilada a cada una de las muestras de celulosa copolimerizadas con el MMA. En la Tabla 3 se observa en general que el tiempo de permanencia de la gota del líquido colocado sobre la superficie incrementa con el grado de polimerización. Respecto a la variación del gramaje y el mismo grado de polimerización no se ve afectado simbólicamente. El grado de polimerización depende del gramaje de las láminas de fibras de celulosa debido a que cuanto mayor es éste más elevado es el número de sitios activos para la inserción del metacrilato de metilo. En la Figura 1 se aprecia la repelencia al agua de las muestras sintetizadas, ya que la gota del líquido se mantiene sobre la superficie en un tiempo determinado.

Tabla 3. Resultados de las pruebas de repelencia al agua de los copolímeros sintetizados.

Muestra	Gramaje	DP	Tiempo minutos	Comportamiento
KC50	100	50	10	Hidrófilo
KC100	100	100	10	Hidrófilo
KC150	100	150	15	Hidrófilo
KC200	100	200	30	Hidrófobo
KC250	100	250	40	Hidrófobo
KC300	100	300	40	Hidrófobo
KC60150	60	150	35	Hidrófobo
KC60200	60	200	25	Ligeramente hidrófobo
KC60250	60	250	35	Hidrófobo
KC60300	60	300	45	Hidrófobo
KC120150	120	150	35	Hidrófobo
KC120200	120	200	35	Hidrófobo
KC120250	120	250	30	Ligeramente hidrófobo
KC120300	120	300	50	Hidrófilo

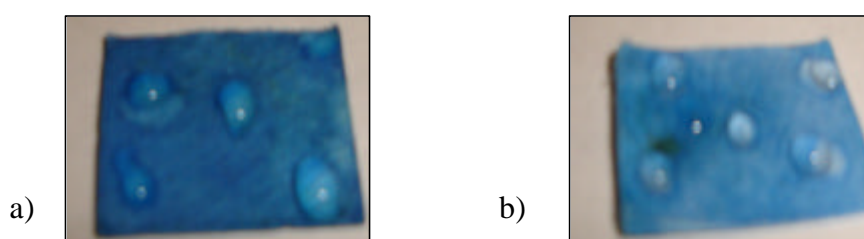


Figura 1. Imagen que muestra la hidrofobia del papel (gramaje 100) injertado con PMMA: a) para DP = 200 y b) para DP = 250.

Mediante espectroscopia de infrarrojo se detectó la incorporación del monómero

metacrilato de metilo en los copolímeros sintetizados (véase la Figura 2), observándose principalmente la banda del grupo carbonilo C=O cerca de los  $1.719\text{ cm}^{-1}$ , también apreciamos son: disminución de intensidad del pico correspondiente a los grupos OH en  $3.333\text{ cm}^{-1}$ , aparecen la banda alrededor de  $2.950\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen principalmente a los grupos metilos ( $-\text{CH}_3$ ), también se aprecia que el pico a  $1.427\text{ cm}^{-1}$  aumenta su intensidad por el aumento del estiramiento asimétrico los grupos  $\text{CH}_2$  que están presentes en la estructura del MMA, con la aparición de picos pequeños a  $750$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  se corrobora la presencia de más de cuatro grupos metilo en la estructura de los copolímeros de fibra de celulosa injertados con PMMA, por lo que se considera que la cadena injertada es larga según Rivera [5]. Coskun y Mürsit [6] observaron similar comportamiento en la injercción de acrilatos y estireno en la celulosa vía ATRP donde la inserción de metacrilato de metilo se reconoce por medio de los espectros de FTIR, los estiramientos de los grupos carbonilos C = O a  $1.750\text{ cm}^{-1}$  aunque esta banda disminuye al aumentar el tamaño del acrilato (anillos aromáticos). El caso de la inserción de estireno en la celulosa no se realiza debido al impedimento de este para alcanzar los centros activos de la celulosa y la baja polaridad del estireno.

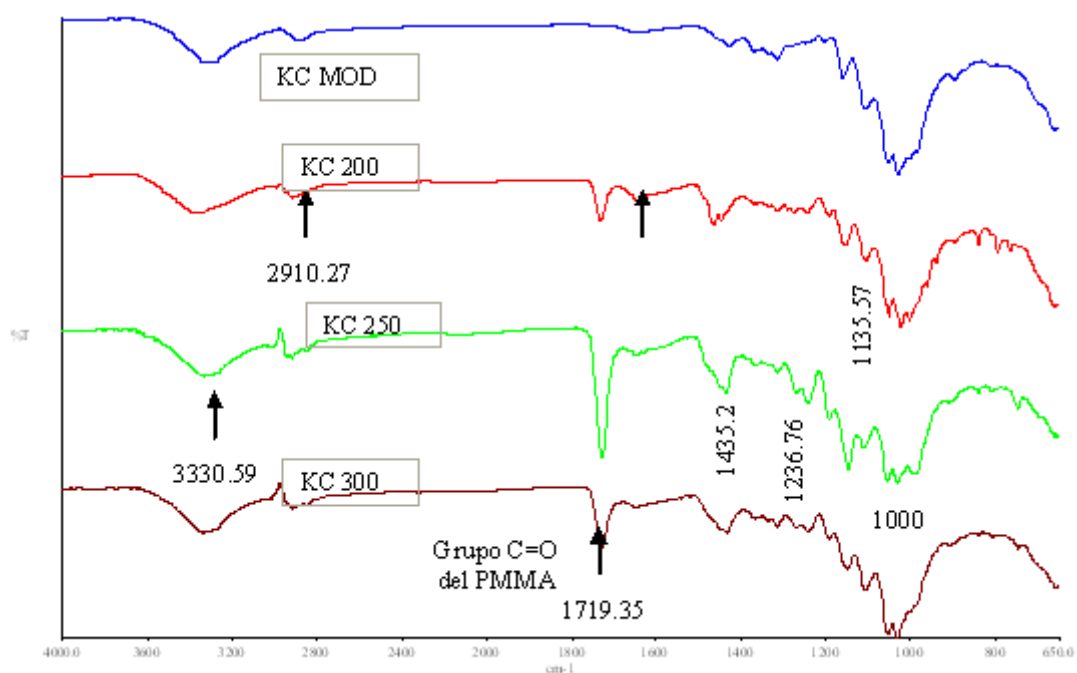


Figura 2. Espectro infrarrojo del papel modificado gramaje 100 y de los copolímeros sintetizados para DP's de 200, 250 y 300.

En la Tabla 3 se aprecian los valores de los ángulos de contacto del agua destilada sobre los copolímeros de fibras de celulosa injertado con PMMA para los tres gramajes



utilizados, se observan que el ángulo de contacto de aumenta conforme se incrementa el DP para el PMMA. De acuerdo a estos resultados se determina que para DP's de 50 y 100, los copolímeros sintetizados son hidrófilos y se consideran hidrófobos para el gramaje de 100 g/cm<sup>2</sup> los de DP's 150, 200 y 300, para el gramaje 60 g/cm<sup>2</sup> los de DP's 150 y 250, mientras que para el gramaje de 120 g/cm<sup>2</sup> los de DP's 200 y 250.

Tabla 3. Ángulo de contacto de los copolímeros KC-g-PMMA sintetizados.

Copolímero	$\theta$
KC50	64°
KC100	71°
KC150	93°
KC200	110°
KC250	75°
KC300	104°
KC60150	92°
KC60250	102°
KC120150	65°
KC120200	92°
KC120250	91°

El ángulo de contacto formado entre la gota de líquido y la superficie del copolímero se observa en los fotogramas de la Figura 3, los cuales corresponden a superficies hidrófobas ya que son mayores de 90°.

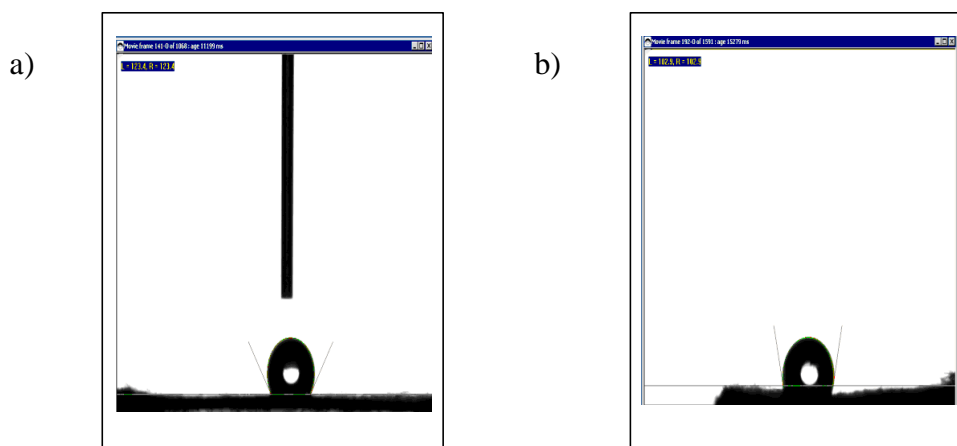


Figura 3. Fotogramas que muestran la formación de un ángulo mayor a 90° entre el papel (gramaje 100) injertado con PMMA y una gota de agua: a) para DP = 200 y b) para DP = 300.



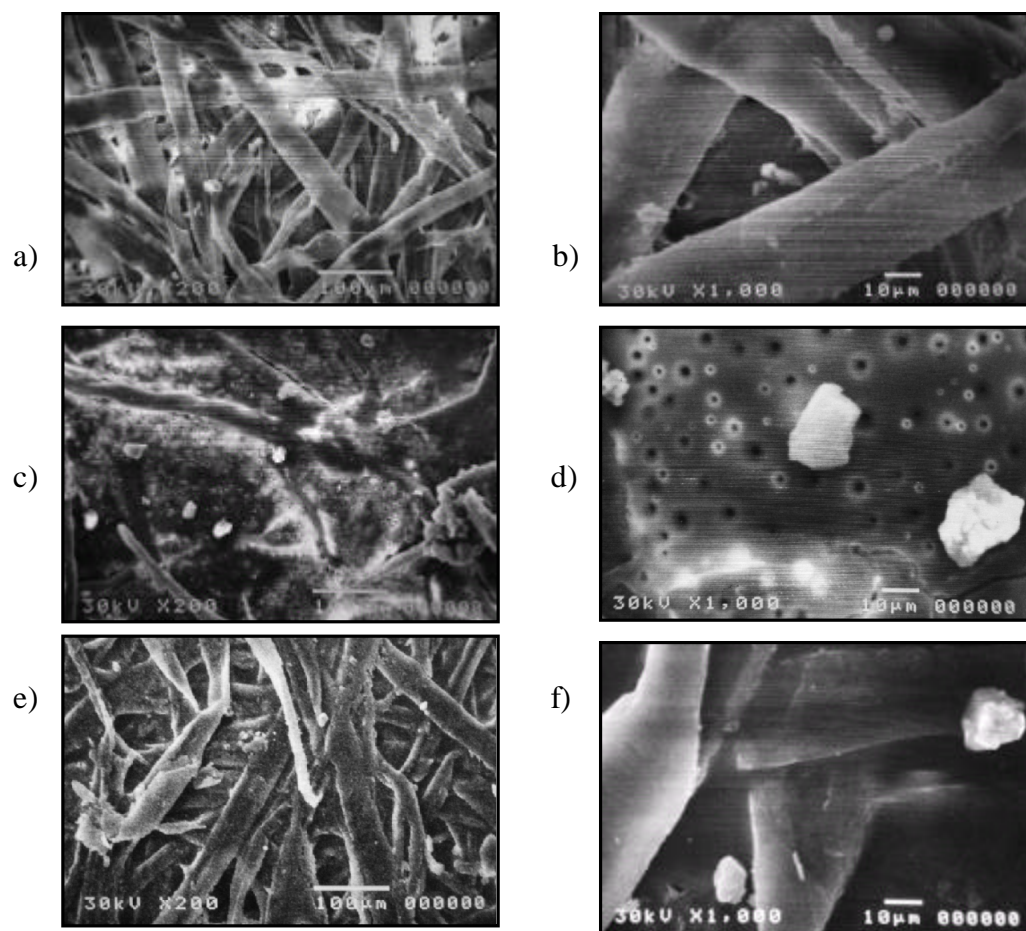


Figura 4. Micrografías de las copolímeros: KC200 gramaje 100 a) 200X, b) 1000X; KC60150, c) 200X d) 1000X y KC120 a) 200X y b) 1000X.

La morfología y la estructura superficial de la fibra de celulosa con injerto se observó utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 4 se muestran las micrografías que corresponden a los copolímeros sintetizados KC200, KC60150 y KC120 a ampliaciones de 200 y 1000X cada uno. En productos de celulosa injertados con metil metacrilato, las fibras están recubiertas o entrelazadas por depósito del polímero sintético, la superficie de las fibras de materiales injertados, no está recubierta de forma uniforme (véase Figuras 4a, 4c y 4e) esto concuerda con *Román et al.* [7], además se observó la incorporación del PMMA en forma de esferas de variación de 2,5 a 0,5  $\mu\text{m}$  (Figuras 4b, 4d, 4f). La distribución del injerto sobre las fibras celulósicas no es homogénea, pero la presencia del polímero sintético modifica la textura del papel y las propiedades superficiales, entre otras características.

La Figura 5 corresponde a los difractogramas para las fibras de celulosa en forma de papel modificadas de gramaje 60 (KC60MOD) (véase la Figura 5a) y al copolímero sintetizado del mismo gramaje, pero con un DP de 150 (KC60150) (véase la Figura 5b). Al

observar ambas figuras, se aprecia que el grado de cristalinidad disminuye conforme se incorpora el PMMA, ya que es un material amorfo.

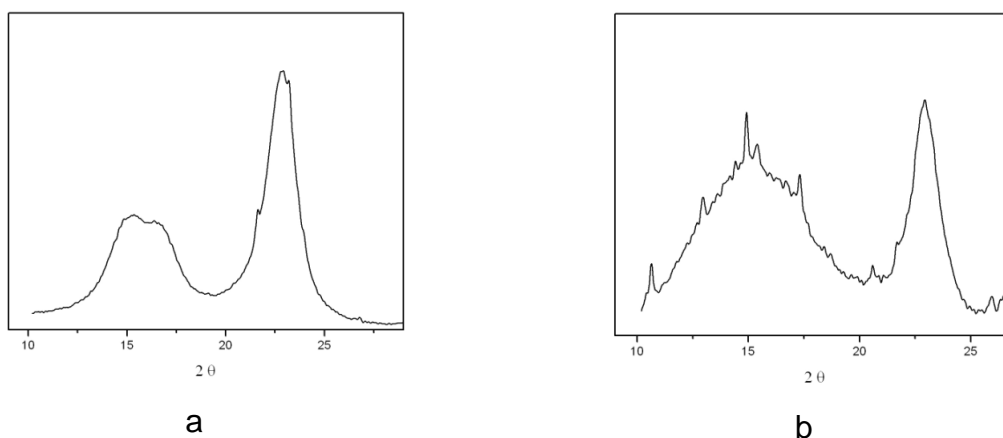


Figura 5. Difractogramas de a) papel modificado gramaje 60 y b) copolímero KC60150.

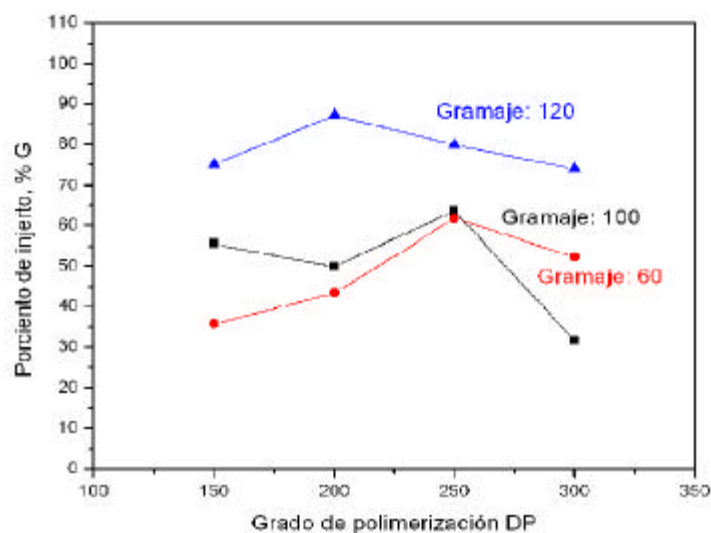


Figura 6. Variación del porcentaje de injerto con el grado de polimerización para los tres gramajes utilizados en la copolimerización.

Para corroborar esto, se calcularon los porcentajes de cristalinidad en función de las áreas de las regiones amorfa y cristalina, para obtener el porcentaje de cristalinidad, el cual disminuye 28%. Este resultado es similar con los obtenidos por *Cervantes* [8], quien reportó un injerto máximo de entre 11 y 26% de material sobre la celulosa. Por lo que, los análisis de rayos-X indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa, de esta manera la estructura de la fibra se ve ligeramente alterada por el PMMA injertado.

Los resultados de porcentajes de injerto para los copolímeros sintetizados (véase la Figura 6), fueron diferentes, atendiendo a las condiciones del proceso de polimerización,

característica de la celulosa y a la heterogeneidad del sistema. Los porcentajes de injerto con valores desde 38,86% hasta 61,785 se alcanzaron para los copolímeros sintetizados de gramaje 60, para los de gramaje 100 van desde 31,66% hasta 107,6% y para el gramaje 120 los porcentajes de injerto no muestran mucha variación, ya que los valores oscilan entre 73,94% y 87,33%. Los porcentajes del injerto se incrementan al aumentar el grado de polimerización, alcanzándose un máximo a un DP de 200 para el gramaje 60, dos máximos a DP's de 100 y 250 para el de 100 y un máximo a un DP de 250 para el gramaje 120, posteriormente, el grado de injerto disminuye. Los resultados concuerdan con los espectros infrarrojos mostrados anteriormente de los copolímeros sintetizados con diferentes DP's, en los cuales se visualiza gráficamente por el pico del C = O del PMMA, la cual está ausente en el sustrato celulósico sin injertar y en los copolímeros sintetizados hay ligera variación a medida que el DP aumenta, pero no se aprecia una relación proporcional, lo que si se concluye es que existe un límite máximo para la densidad de las cadenas de PMMA.

#### 4. CONCLUSIONES

Es posible sintetizar copolímeros en injerto de PMMA sobre fibras de celulosa en forma de papel marca *Kimberly* por la técnica ATRP, obteniendo una buena apariencia física: papel filtro rectangular con superficie homogénea, tonalidad azul intenso (resultado de los reactivos utilizados en la copolimerización) y ligera variación en rigidez en su textura (propiedad debida al monómero de MMA). A través de las pruebas de comportamiento hidrófilo/hidrófobo se aprecia para los tres tipos de gramaje utilizados, que al incrementar el grado de polimerización del injerto (entre 150 y 250) se tiene un mejor carácter hidrófobo en el papel injertado. Pero llega un momento donde al continuar aumentando el DP, el carácter hidrófobo ya no aumenta y en ocasiones hasta se pierde. Mediante FTIR-ATR se confirma la obtención de copolímeros injerto de MMA en fibras de celulosa (papel filtro) marca *Kimberly Clark* para los gramajes de 100, 60 y 120. Esto debido que al comparar los espectros de las muestras modificadas (sin injerto) con la sintetizadas (injertadas) se aprecian las diferencias (respecto a los grupos funcionales) mencionadas en la literatura consultada, sobre todo que en los copolímeros obtenidos se identifica claramente en el número de onda correspondiente un pico atribuible al grupo C = O característico del MMA, lo cual comprueba la presencia de este en la estructura del papel. La determinación del ángulo de contacto formado en la superficie de las fibras de celulosa copolimerizadas, confirma que el carácter hidrófobo de las muestras varía con el DP de los injertos de PMMA y que para DP entre 150-250 el ángulo de contacto

indica que se logró el objetivo. Las micrografías por SEM indican que el PMMA se encuentra sobre la superficie y las regiones intercelulares del papel (fibras de celulosa). Los análisis de DRX para los copolímeros obtenidos indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa, el grado de cristalinidad de la celulosa disminuye al aumentar el grado de polimerización del PMMA injertado. Los porcentajes de injerto calculados muestran un punto máximo y posteriormente decrecen para el DP más alto.

**Agradecimientos.** *Claudia Castillo* agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el la beca otorgada (beca No. 200191). A la Universidad Tecnológica de *Altamira* por los análisis de FTIR, en especial a la *Ing. Lourdes Vázquez Castro*.

#### REFERENCIAS

1. Wang JS, Matyjaszewsky K "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process", *J. Macromolecules*, **28(23)**, 7901 (1995)
2. Matyjaszewsky K, Xia JH, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
3. Carlmark Anna y Malmström Eva E "ATRP grafting from cellulose fibers to create block-copolymer grafts", *Biomacromolecules*, **4**, 1740 (2003)
4. Singh OK, Ray AR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 869 (1997)
5. Rivera Armenta José Luis, Tesis de Maestría en Tecnología del Petróleo y Petroquímica, "Estudio del efecto de la concentración de monómero, iniciador y temperatura sobre la copolimerización injerto de fibra de henequén y metacrilato de metilo", pag. 52-54, 62. Mayo de 1999.
6. Coskun Mehmet, Mursit Temûz Mehmet "Grafting studies onto cellulose by atom-transfer radical polymerization", *Polymer International*, **54**, 342 (2005)
7. Román Aguirre M, Márquez Lucero A, Zaragoza Contreras EA "Elucidando la copolimerización de injerto del metacrilato de metilo en fibras de madera", *Carbohydrate polymers*, **55**, 201 (2004)
8. Cervantes López José Luis. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química: "Copolimerización en injerto de poli(metacrilato de metilo) sobre celulosa y CMC modificadas vía polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)", División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de *Ciudad Madero*, pag. 26-28. Junio 2006