



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

2500  
2500  
2500

ACRILAMIDA

QUÍMICA

TESIS PROFESIONAL

BRISEIDA MONTPELLIER Y MONTES DE OCA

MEXICO, D. F.

1972

541



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE:	Ing. HECTOR SOBOL ZASLAV.
VOCAL:	Dr. HELIO FLORES RAMIREZ.
SECRETARIO:	Dr. ENRIQUE CAMPOS RAMIREZ.
1er. SUPLENTE:	Dr. JOSE J. MORALES ROMAN.
2do. SUPLENTE:	Ing. FERNANDO ITURBE HERMANN.

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA: Biblioteca de la Facultad de Química, Biblioteca del Instituto de Química, U.N. A.M.

SUSTENTANTE: BRISEIDA MONTPELLIER Y MONTES DE OCA.

ASESOR DEL TEMA: Dr. HELIO FLORES RAMIREZ.

Con todo cariño a mi Padre.

## C O N T E N I D O .

### I.- CAPITULO PRIMERO.

Introducción.	1
Síntesis de la acrilamida.	1
Constantes Físicas.	5
Propiedades espectroscópicas.	7
Solubilidad.	9
Estabilidad.	9
Propiedades químicas.	11
Hidrólisis.	11
Formación de sales.	11
Deshidratación.	13
Formación de esteres.	13
Acetilación.	14
Reacciones con compuestos hidroxilados.	14
Reacciones con amoníaco y aminas.	16
Reacción con mercaptanos.	18
Reacciones con sulfuro de sodio.	18
Reacción con bisulfito de sodio.	18
Reacción con tiurea.	19
Reacción con ácido tiofosfórico.	19
Reacción con ditiocarbamato.	20
Reacción de nitrocompuestos.	20

Reacción con acetato de vinilo.	21
Reacción con acrilonitrilo.	21
Reacción con aldehidos.	21
Reacción con cetonas.	24
Hidrodimerización.	25
Formación de poliamidas.	26
Reacción de Diels-Alder.	26
Reacciones diversas.	27

## II.- CAPITULO SEGUNDO.

Propiedades de la poliacrilamida.	30
Temperatura de transición vítrea.	31
Solubilidad.	33
Reacciones químicas del Polímero.	36
Aldehidos.	36
Acidos.	38
Degradación térmica.	39
Catiónes polivalentes.	39
Radiación.	40
Reacciones de productos insolubles.	40
Derivados iónicos.	41
Hidrólisis.	41
Sulfometilación.	41
Degradación de Hofmann.	42
Reacción de Mannich.	42
Etoxilación.	43
Polimerización en solución.(liquida.)	44

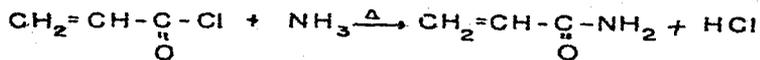
Polimerización en emulsión.	50
Polimerización en estado sólido.	52
Copolimerización.	54
III.- CAPITULO TERCERO.	
Usos y aplicaciones de la poliacrilamida.	59
Aplicaciones científicas de la acrilamida.	59
Aplicaciones Industriales de la acrilamida.	60
Aplicaciones científicas de la poliacrilamida.	61
Aplicaciones industriales de la poliacrilamida.	61
Resinas modificadas.	62
Resinas curadas.	62
Interpolímeros.	62
Copolimerizaciones con acrilamida.	63
Copolimerizaciones Injertadas.	64
IV.- Conclusiones.	65
V.- Bibliografía.	67

C A P I T U L O P R I M E R O .

## I N T R O D U C C I O N .

### Síntesis de la acrilamida.

La acrilamida ( propenamida, amida del ácido propenoico) se conoce desde 1893, cuando fué sintetizada - por Moureu, quien escogió como reactivos el cloruro del ácido acrílico y el amoníaco.<sup>1</sup>



Posteriormente se han reportado una gran -- cantidad de métodos para su fabricación industrial que van desde la pirólisis de la 2-acetoxipropionamida<sup>2</sup> hasta la hidratación del acrilonitrilo,<sup>3-11</sup> siendo esta última, la ruta principal para obtenerla comercialmente.

El punto de partida es común en varios procesos en los cuáles se hace reaccionar el acrilonitrilo -- con ácido sulfúrico y agua a 100°C. durante una hora, para obtener el sulfato de acrilamida. Posteriormente todos estos procesos difieren en la forma de obtener el monómero -

sólido y sin reacciones secundarias.

En cada proceso se han escogido condiciones de tiempo, temperatura, concentración, inhibición, pH, etc para evitar mermas, aumentar el rendimiento y evitar las reacciones secundarias, que pueden ser una hidrólisis hasta el ácido acrílico, polimerización y formación de aductos de acrilamida-amoníaco.

Entre las variaciones para la obtención del monómero de acrilamida sólido, existen cuatro procesos diferentes y que a continuación se describen:

a).- El sulfato de acrilamida se trata con hidroxido de calcio para obtener sulfato de calcio y la acrilamida en solución acuosa, de aquí se cristaliza obteniendola pura y cristalina. <sup>12,13</sup>

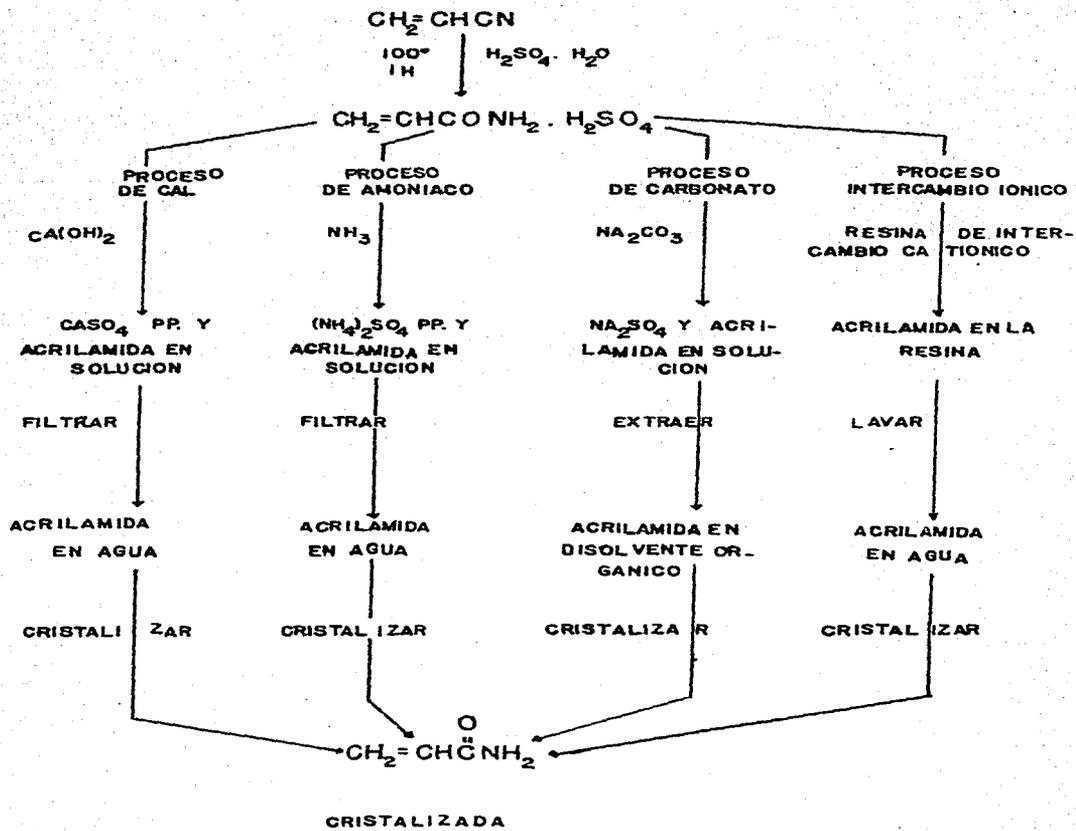
b).- Otro de los procesos es tratando el sulfato de acrilamida con amoníaco, para obtener el sulfato de amonio como precipitado y la acrilamida en solución, se filtra y del filtrado se recrystaliza obteniendose pura. <sup>12,6,14,15</sup>

c).- El tercer proceso consiste en tratar el sulfato de acrilamida con carbonato de sodio para que reaccione y nos dé sulfato de sodio y acrilamida, ambos se obtienen en solución acuosa. Después se extrae la acrilamida con un di-

solvente orgánico, y de ahí se recristaliza para obtenerla pura y cristalina.<sup>12,16</sup>

d).- El último de los procesos es mediante resinas de intercambio iónico. Se pasa el sulfato de acrilamida por una resina de intercambio catiónico y de esta manera tendremos a la acrilamida en la resina, que luego se lavará con agua, quedándonos lista para la recristalización.<sup>12,17</sup>

El diagrama 1 hará más fácil la comprensión de los procesos.



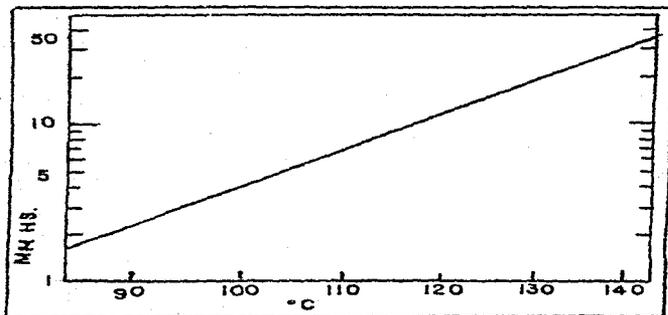
Constantes físicas de la acrilamida. 18

La acrilamida cuya fórmula química es  $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ , es un sólido blanco cristalino, con un peso molecular de 71.08 y un punto de fusión de  $84.6 \pm 0.03^\circ\text{C}$ .

Presión de vapor:

	<u>presión</u> <u>mm.-Hg.</u>	<u>temp.</u> <u>°C.</u>
Sólido	0.14	40
	0.21	50
Líquido	ver la gráfica 1	

gráfica # 1



PRESION DE VAPOR DE ACRILAMIDA

Punto de ebullición:

<u>presión</u> <u>mm.Hg.</u>	<u>temp.</u> <u>°C.</u>
2	87
5	103
10	116.5
25	125

Densidad aparente:

1.122 g/cc. a 30°C.

Contenido de humedad en el equilibrio:

0.0017 lbs.de agua/lb de acrilamida seca a 22.8°C. y 50% H.R. (promedio de tamaño de partícula 45 mesh.)

Propiedades ópticas:

sistema cristalino:

monoclínico y triclínico.

estado habitual del cristal:

delgado en forma de escamas.

Indices de refracción:

Nx  
Ny  
Nz

1.460(calculado)  
1.550± 0.003  
1.581± 0.003

Birefringencia:

Nz-Nx

0.121

Angulos ópticos axiales:

2E  
2V

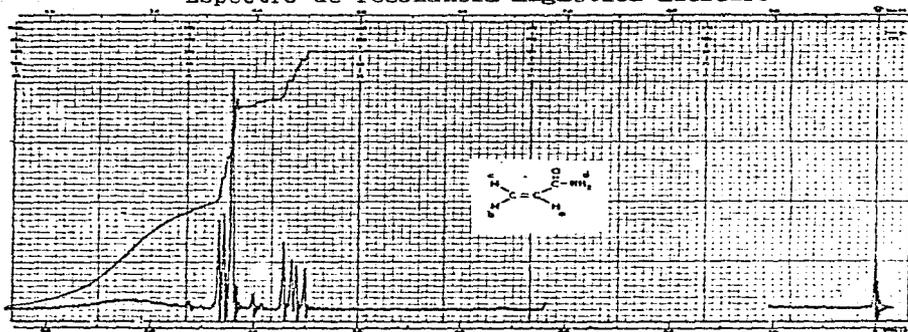
98°  
58°  
( - )

signo óptico

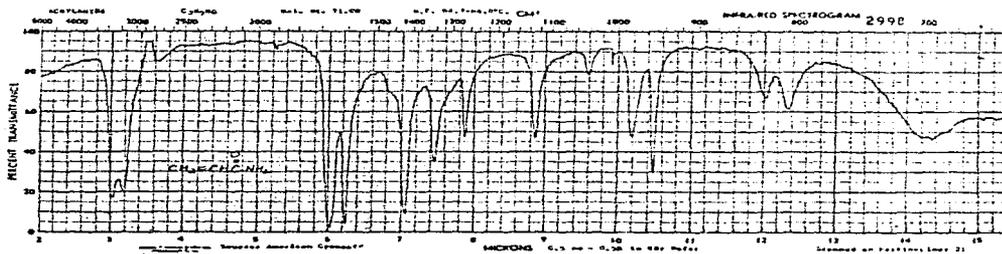
+ Humedad relativa.

Propiedades espectroscópicas.

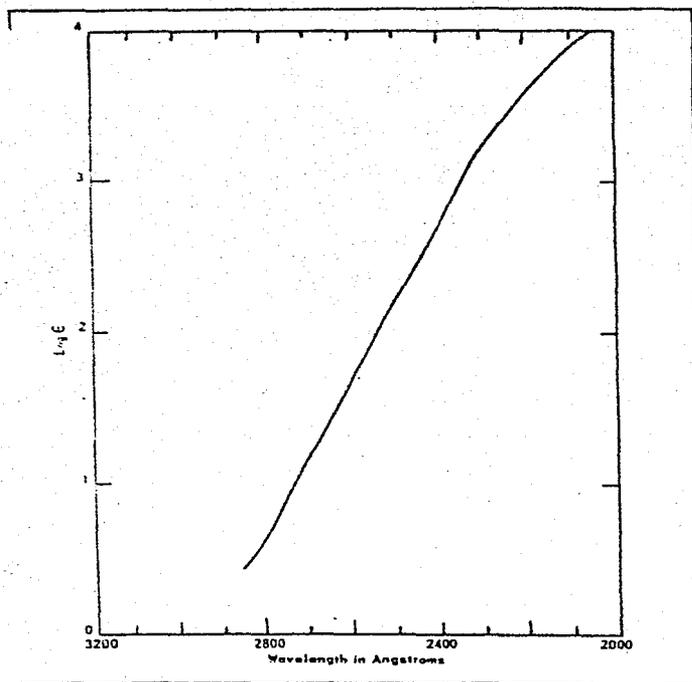
Espectro de resonancia magnética nuclear.<sup>19</sup>



Espectro de Infrarrojo.<sup>20</sup>



Espectro de absorción ultra-violeta de acrilamida  
en agua.<sup>18</sup>



Solubilidad.

solvente	g/100ml.			
	solvente a 30°C.	25°C.	50°C.	
	(18)	(12)	(12)	(12)
acetonitrilo.	39.6			
acetona.	63.1	44.12		
benceno.	0.346	0.28		
eter etilen gli				
col monobutílico.	31.0			
1,2-dicloroetano.	1.50			
cloroformo.	2.66	4.0		
dimetil formami				
da.	119.0			
dimetil sulfoxi	124.0			
do.				
dioxano.	30.0	30.0		
etanol.	86.2	74.0		
acetato de eti-				
lo.	12.6	12.5		
heptano.	0.0068	0.03		
metanol.	155.0	110.0		
piridina.	61.9			
agua.	215.5		204.0	426.0
tetracloruro de				
carbono.	0.038			

Estabilidad<sup>12,18.</sup>

Comparada la acrilamida con otros monómeros vinílicos, esta tiene una buena estabilidad térmica y no polimeriza a temperatura ambiente. Una muestra de acrilamida se almacenó durante tres semanas a 50°C. y no presen-

tó evidencia de polimerización, solo se notó un ligero color amarillento sobre el monómero. Otra muestra de acrilamida que se mantuvo a 80°C. durante 24 horas, tampoco dio indicios de polimerización aún cuando esta temperatura esta ligeramente abajo del punto de fusión.

También se ha probado la estabilidad de la acrilamida a la luz. Se ha expuesto en celdas de vidrio a la luz de una lámpara de sol General Electric durante 40 - horas, a una distancia de 6 pulgadas. Los resultados obtenidos indican una polimerización mínima.

Las soluciones de la acrilamida pueden estabilizarse agregandoles el complejo Cupferron-Fe(II)(sal ferrrosa de N-nitroso fenil hidroxilamina), nitrato de sodio, ferrocianuro de potasio<sup>21</sup>, un agente quelante como el EDTA, butilato de hidroxianisol, ó monosulfito de tetrametil tiurano. También se pueden estabilizar soluciones de acrilamida que contengan sales, aún cuando se encuentren a temperaturas elevadas,<sup>22</sup> por medio de la adición de Fe, complejos de cianógeno, ó tiocianógeno.

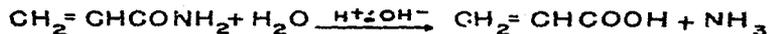
### Propiedades químicas.

#### Reacciones del monómero.

Este compuesto es un monómero que en condiciones adecuadas es muy reactivo, se polimeriza y copolimeriza fácilmente. Generalmente se espera que reaccione en el grupo amino y en la doble ligadura. A continuación se verán precisamente esas reacciones.

#### Hidrólisis<sup>18</sup>

La hidrólisis de la acrilamida catalizada - tanto en medio básico como en medio ácido, nos da el ácido acrílico.

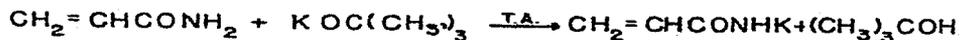


#### Formación de sales<sup>18</sup>

La acrilamida reacciona con el ácido sulfúrico concentrado para dar el sulfato de acrilamida.



Las sales de metales alcalinos de la acrilamida, pueden prepararse bajo condiciones especiales. Así como por ejemplo: el N-potasio acrilamida, el cual se obtiene tratando la acrilamida con el alcóxido de potasio.

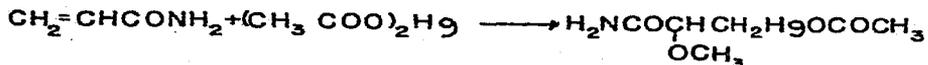


La correspondiente N-sodio acrilamida se prepara más fácilmente con sodamida sobre amoníaco líquido.

Cuando se pone a reflujo el óxido de mercurio con un exceso de acrilamida en etanol durante 90 minutos, se se obtiene N,N'-mercuribisacrilamida, con un rendimiento de 23%. Este compuesto se polimeriza ó copolimeriza fácilmente.

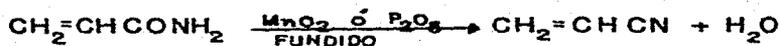


La acrilamida puesta a reflujo durante 18 - horas con acetato mercuríco y ácido acético glacial, nos produce un rendimiento del 22% de 3-acetoximercuri-2-metoxipropionamida.



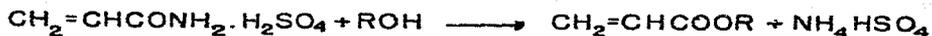
### Deshidratación<sup>18</sup>

La acrilamida puede convertirse a acrilonitrilo, mediante el tratamiento con  $MnO_2$  fundido a  $500^\circ C.$  ó con pentóxido de fósforo.



### Formación de esteres<sup>18</sup>

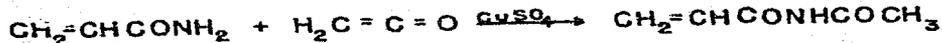
El sulfato de acrilamida, se prepara a partir del acrilonitrilo ó acrilamida y ácido sulfúrico concentrado. Cuando se hace reaccionar con alcoholes nos produce esteres del ácido acrílico.



El rendimiento obtenido del ester es de 90%. En algunos casos se forma la N-alquil-β-alcoxi-propionamida por la adición del alcohol a la doble ligadura, este compuesto es un subproducto.

### Acetilación<sup>18</sup>

La N-acetil acrilamida de punto de fusión - 200° F. se prepara por la reacción de la acrilamida con ceto en solución de eter bajo la presencia de sulfato de cobre como catalizador.



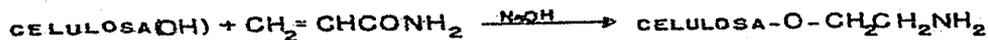
### Reacciones de compuestos hidroxilados<sup>18</sup>

La acrilamida reacciona con fenoles y alcoholes alifáticos para dar buenos rendimientos de  $\alpha$ -ariloxy y  $\alpha$ -alcoxi propionamidas.

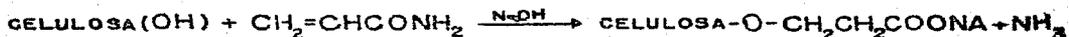


La reacción homogénea del alcohol polivinílico con la acrilamida en presencia de hidróxido de sodio da éter polivinilcarbamoilético.

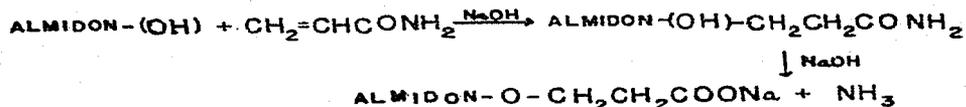
Los grupos oxidrilos de la celulosa reaccionan con la acrilamida para dar productos de bajo grado de sustitución. Esta reacción se lleva a cabo también con fibras de algodón.



La celulosa y la hidroxietil celulosa al reaccionar con la acrilamida en presencia de hidroxido de sodio, sobre un disolvente inerte dan origen a éteres carboxietílicos de celulosa, alcalinos y solubles en agua.



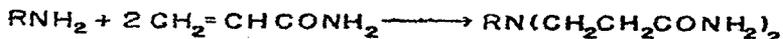
Cuando la reacción se lleva a cabo en hidróxido de sodio acuoso con una temperatura de 10 y 40°C. se obtienen éteres de celulosa con ambos grupos, carboxietílicos y carbamoiletílicos. Similarmente el almidón<sup>23</sup> reacciona con la acrilamida para formar ( en presencia de alcalis) carbamoiletil almidón el cual es soluble en agua fría. Tal y como con la celulosa también se pueden preparar los éteres carboxietílicos correspondientes.



El almidón también puede modificarse con N-metilolacrilamida, N-N'-metilen-bis-acrilamida, ó N-metilolacrilamida hecho " in situ", a partir de la acrilamida y el formaldehído.

Reacción con amoniaco y aminos. <sup>18</sup>

La acrilamida se une a los hidrógenos activos de estos compuestos. Las  $\alpha$ -(alquilamino)-propionamidas pueden prepararse haciendo reaccionar aminos alifáticas — primarias ó secundarias con acrilamida <sup>25</sup>.

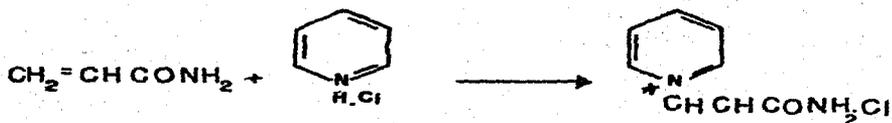


Se puede obtener un tricompuesto con amonio. La acrilamida reacciona con el amoniaco acuoso concentrado a 10-20°C. para dar 90% de rendimiento del compuesto  $\alpha, \alpha, \beta$  nitrilotripropionamida.



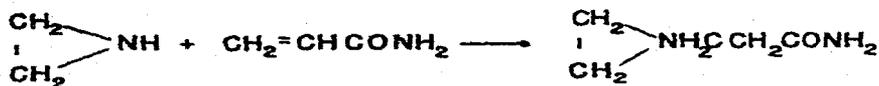
El clorhidrato de piridonio reacciona con la acrilamida para dar cloruro de 1-( $\alpha$ -carbamoyl-etil)piridonio, y haciendo reaccionar acrilamida con piperidina, —

nos dá β-piperidinopropionamida.

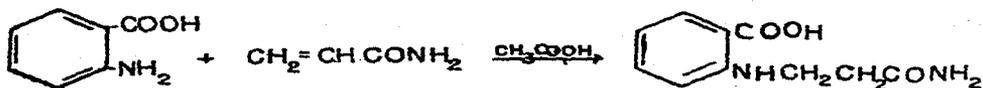


La acrilamida reacciona también con morfolina para dar β-morfolinopropionamida.

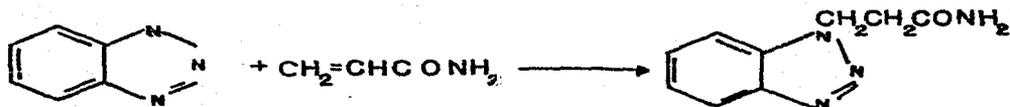
La carbamoiletilación de la etilenimina con acrilamida nos dá β-etiliminopropionamida.



El ácido antranílico reacciona con la acrilamida en presencia del ácido acético para dar ácido N-β-carbamoiletilantranílico.



El benzotriazol reacciona con la acrilamida para dar la 1-( $\alpha$ -carbamioetil)-1-H-benzotriazol.



Reacciones con mercaptanos<sup>18</sup>.

La acrilamida reacciona con mercaptanos a temperatura ambiente, sobre dioxano en la presencia de  $\alpha$ -toxido de sodio para dar la  $\alpha$ -alquil-tiopropionamida.



Reacciones con sulfuro de sodio.<sup>18</sup>

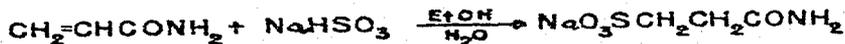
Cuando una solución de sulfuro de sodio y a crilamida acuosa se agita a temperatura ambiente se obtiene  $\alpha, \alpha'$ -tiobispropionamida que es insoluble en agua, con un excelente rendimiento.



Reacciones con bisulfito de sodio.<sup>18</sup>

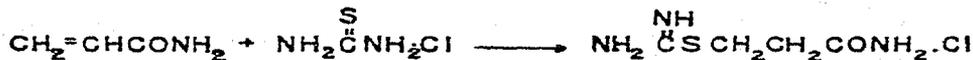
Si se pone a reflujo la acrilamida y el bisulfito de sodio por espacio de una hora, en solución acuosa

sa de etanol, se obtiene un buen rendimiento de  $\beta$ -sulfopropionamida de sodio.



Reacción con tiurea<sup>18</sup>

Adicionando a la acrilamida clorhidrato ó - bromhidrato de tiourea y p-toluensulfonato obtendremos la sal de S-( $\alpha$ -carbamoiletíl)isotiurea.



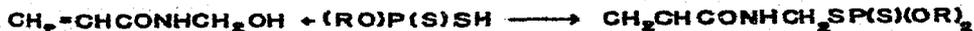
Reacciones con ácido tiofosfórico<sup>18</sup>

La acrilamida reacciona con una variedad de ácidos O,O-dialquilditiofosfórico para dar  $\beta$ -(O,O-dialquilditiofosfato)-propionamida.



Los reactivos se calientan a 65°C. por espacio de 1-2 horas y se dejan en reposo a temperatura ambiente durante 1-2 días. Se obtienen rendimientos excelentes. La N-metilacrilamida puede reaccionar también con el ácido O,O-dialquilditiofosfórico, para dar el ácido S-acrilo-

amidometilditiofosfórico triéster.

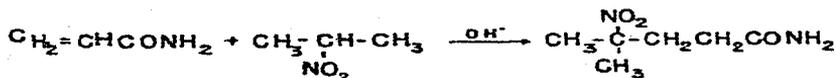
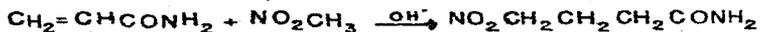


Reacción de ditiocarbamato.<sup>18</sup>

La acrilamida reacciona con ditiocarbamato de amonio para dar 2-carbamioiletilditiocarbamato, y @, @; tio bispropionamida.

Reacción de nitrocompuestos.<sup>18</sup>

La acrilamida reacciona con nitrometano en presencia de alcalis para dar  $\gamma$ -nitrobutiramida. De la misma forma el 2-nitropropano nos origina  $\gamma$ -metil- $\gamma$ -nitrovaleramida.



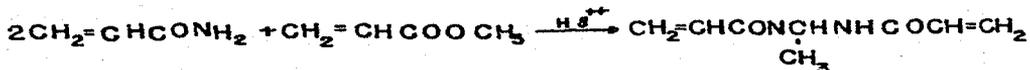
Cuando la acrilamida se calienta con trinitrometano en metanol por 20 min. a 55°C. se obtiene  $\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -trinitrobutiramida.



La reacción de la N-metilolacrilamida con trinitrometano, da el derivado correspondiente de N-trinitrometil.

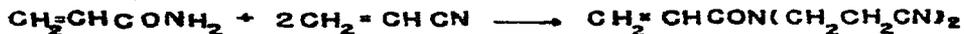
Reacción de acetato de vinilo<sup>18</sup>

La acrilamida y el acetato de vinilo reaccionan en presencia del ión mercurio para dar N,N'-etilidibisacrilamida.



Reacción con acrilonitrilo<sup>18</sup>

La cianoetilación de la acrilamida con acrilonitrilo en proceso continuo a 45°C. usando exceso de acrilonitrilo como disolvente y metóxido de sodio en metanol como catalizador nos da N,N'-bis(β-cianoetil)acrilamida.

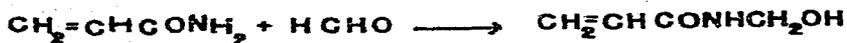


Reacción con aldehidos<sup>18</sup>

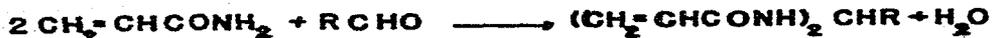
Dependiendo de las condiciones usadas se puede obtener una variedad de productos, con la reacción de la acrilamida y el formaldehído u otros aldehidos.

En condiciones básicas el formaldehído reac-

ciona con la acrilamida para dar la N-carbinolacrilamida (N-metilolacrilamida). La reacción preferiblemente se lleva a cabo calentando, la solución acuosa concentrada (más del 60% de acrilamida) con formaldehído a un pH=9.6, durante 2 horas a 50°C. en presencia de un inhibidor, en este caso cupferrón.

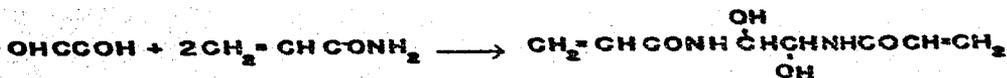


Bajo condiciones ácidas la acrilamida reacciona con aldehídos para dar los alquilidén-bis-acrilamidas correspondientes.



Para preparar la N,N'-metilénbisacrilamida se hace reaccionar acrilamida con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico, sulfúrico ó solución de bisulfito de sodio. Puede usarse como inhibidor de polimerización acetato ó clorurocúprico. Otra manera de preparar la N,N'-metilénbisacrilamida es a partir de la N-metilolacrilamida y ácido, en presencia de acrilamida.

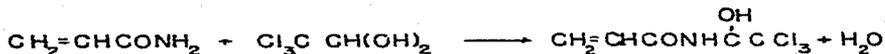
La reacción de la acrilamida con glioxal en presencia de alcali nos produce N,N'-(1,2-dihidroxietilén) bisacrilamida.<sup>26</sup>



La poli(N- $\alpha$ -hidroxietilacrilamida) puede prepararse en un solo paso, haciendo reaccionar acrilamida con acetaldehído en presencia de un catalizador como terbutóxido de sodio.<sup>27</sup>

Cuando tratamos la acrilamida con formaldehído en presencia de metanol se obtiene N-metoximetilacrilamida. La misma reacción se realiza con aldehídos alifáticos que sean mayores de 8 átomos de carbono.

La reacción de la acrilamida con hidrato de cloral da N-( $\alpha$ -hidroxi- $\beta,\beta,\beta$ -tricloroetil)acrilamida.

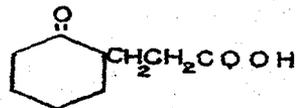
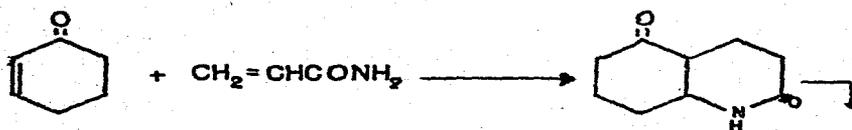
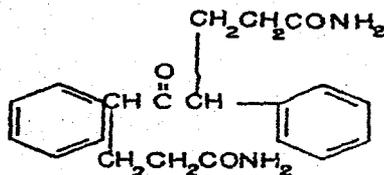
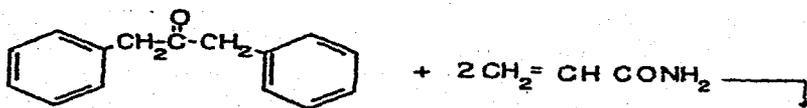


Cuando se calienta la N-metilolestearamida con acrilamida en metil etil cetona, se obtiene un rendimiento del 77% de N-(estearamidometil)acrilamida. (p.f. = 150.1°C.)



### Reacción de cetonas<sup>18</sup>

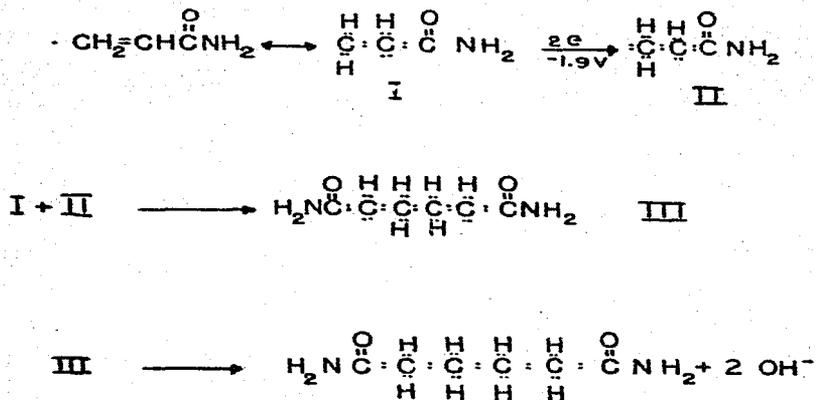
La acrilamida reacciona con cetonas en presencia de bases anhidras, tales como terbutóxido de potasio ó hidruro de sodio para dar amidas ó lactamas, las cuáles pueden ser hidrolizadas a ácidos propion- $\beta$ -sustituídos.



Hidrodimerización ó dimerización reductiva. 18,28

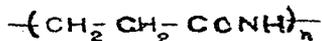
En este proceso una solución con centrada de acrilamida en contacto con un cátodo de hidrógeno, se sometió a una electrólisis bajo condiciones alcalinas moderadas. El producto que se obtiene es el que se esperaba, la adipamida, lá cuál resulta de una adición cabeza-cabeza.

El mecanismo que se propone es el siguiente:



### Formación de poliamidas<sup>18</sup>

Calentando la acrilamida con una base fuerte se polimeriza dando poli- $\beta$ -alanina, algunas veces conocido como nylon-3, teniendo la siguiente estructura:



Esta poliamida puede diferenciarse de la poliacrilamida por sus propiedades físicas generales, su espectro de infrarrojo y por la formación de  $\alpha$ -alanina en hidrólisis ácida.

La  $\alpha$ -alanina se ha preparado a partir de la acrilamida, primero polimerizando en presencia de base y luego hidrolizando con ácido sulfúrico la poliacrilamida formada.



### Reacción de Diels-Alder<sup>18, 29</sup>

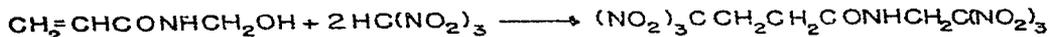
La acrilamida reacciona con 2-fenil-1,3-butadieno, en presencia de fenil- $\alpha$ -naftilamina para dar dos aductos isoméricos. Estos aductos se obtienen en proporción de 7 partes de para por dos de meta aproximadamente.





La bromación de la N-metilolacrilamida produce la N-metilol-2,3-dibromopropionamida.

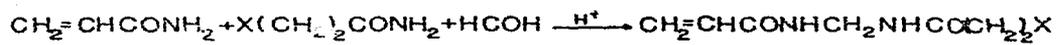
La N-metilolacrilamida reacciona con nitroformo para dar N-( $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -trinitroetil)4,4,4-trinitrobutiramida.



El ácido  $\alpha$ -cetocarboxílico reacciona con la acrilamida en medio ácido, también el ácido glioxálico reacciona, produciendo ácido acrilamidacético (con la eliminación de una mol de agua).



La acrilamida reacciona con las 3-halopropionamidas y formaldehidos bajo condiciones ácidas para producir N-(3-halopropionamidometil)acrilamidas.<sup>31</sup>



C A P I T U L O   S E G U N D O .

## PROPIEDADES DE LA POLIACRILAMIDA<sup>12,18</sup>

La poliacrilamida es un sólido duro, cristalino que tiene una densidad de 1.302g/ml. a 23°C. y una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 153°C. en aire, determinada para una poliacrilamida de alto peso molecular.

Comúnmente la poliacrilamida es un polímero lineal de una estructura cabeza-cola. Pero cuando la polimerización se lleva a cabo a más de 50°C. se obtiene una gran cantidad de poliacrilamida ramificada.

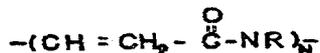
Las propiedades físicas y las características del polímero dependen del peso molecular y de la relación que hay entre el peso molecular promedio y la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  en dl/g. En las siguientes ecuaciones se representa esta relación:

$$\begin{array}{ll} [\eta] = 3.73 \times 10^{-4} (\bar{M}_w)^{0.66} & (30^\circ\text{C. en } 1\text{N NaNO}_3) \\ [\eta] = 6.8 \times 10^{-4} (\bar{M}_n)^{0.66} & (25^\circ\text{C. en agua}) \\ [\eta] = 6.31 \times 10^{-5} (\bar{M}_z)^{0.8} & (25^\circ\text{C. en agua}) \end{array}$$

Las películas de la acrilamida pueden plastificarse hasta cierto punto, agregándose polioles o deri

vados de oxidos de polietileno, pero se obtienen mejores resultados mediante la copolimerización ó modificación química.

La formula general de los polímeros resultantes de la polimerización de la acrilamida ó acrilamidas sustituidas es :



Las características de estos polímeros son muy variadas ya que pueden ser desde duros y quebradizos, hasta suaves y pegajosos.

En la tabla # 4 se dá una lista de las propiedades de algunas de estas poliacrilamidas.

En la tabla # 4 se pueden hacer las siguientes observaciones: es muy difícil hacer una comparación ya que los autores usan diferentes criterios para la temperatura de transición vítrea y solubilidad, los pesos moleculares no se especifican, los polímeros bajos de la serie también lo son en temperaturas de fusión, y a la vez más fácil de disolverse. Con las cualidades anteriores pueden hacerse las siguientes generalizaciones:

Temperatura de transición vítrea;

1.- La monosustitución en el nitrógeno por un grupo alqui

Tabla # 4  
 Propiedades de algunas poliacrilamidas.<sup>12,18</sup>

R'	R''	tg <sup>+</sup>	solubilidad			
		°C	agua	acetona	hexano	benceno ó Tolueno.
H	H	210	sol.	insol.	insol.	insol.
H	CH <sub>3</sub>	20	sol.	-	-	sol.
H	CH <sub>2</sub> OH	-	sol.	-	insol.	insol.
H	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	100-125	sol.	sol.	insol.	-
H	ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	210-220	insol.	sol.	-	-
H	T-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	200-210	insol.	sol.	-	-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100	-	sol.	-	sol.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	sol.	sol.	-	sol.
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	120	-	-	-	-
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	-	sol.	sol.	-
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	180	-	-	insol.	insol.

tg<sup>+</sup> = temperatura de transición vitrea.

lo baja la temperatura de transición vitrea y la disustitución la baja aún más.

2.- Los grupos alquilo ramificados ó fenilos sobre N elevan el rango de temperatura de transición vitrea en comparación con los derivados n-alquilo similares. Un grupo grande reduce la temperatura de transición vitrea a temperatura ambiente ó abajo de esta.

3.- Los polímeros cristalinos estereoregulares se suavizan a temperaturas mucho más altas que sus correspondientes amorfos. (cerca de 200°C ó más.)

#### Solubilidad.

1.- La poliacrilamida es soluble en agua bajo todas condiciones. La poli-N-isopropilacrilamida es soluble solo a la temperatura de 40°C ó abajo de esta, los polímeros sustituidos más elevados son insolubles en agua.

2.- La sustitución sobre N por grupos alquílicos, con la excepción de los que tengan de tres a cinco átomos de carbono, dan polímeros insolubles en acetona, etanol y dioxano. Las cadenas alquílicas largas hacen que sea soluble solo en hidrocarburos.

3.- Los polímeros estereoregulares son más difíciles de insolubilizarse que los polímeros atácticos correspondientes.

La poliacrilamida es insoluble en todo líquido orgánico, con la excepción de los que tienen cierta polaridad, como algunos ácidos: acético, acrílico, láctico y cloroacético; algunos compuestos como: formamida y urea fundida. Algunos disolventes como la morfina, el ácido propiónico, el propilén glicol y el sulfoxido de dimetilo, hinchan al polímero.

Solución de poliacrilamida en agua; para hacer una solu—

ción de poliacrilamida en agua se procede de la siguiente manera: el polvo del polímero se agita rápidamente en agua fría y cuando la dispersión sea fina se calienta para terminar el proceso de disolución. De esta manera se evita la formación de geles sobre los grumos del polímero, -- que impedirían la disolución total del mismo. Otra forma de hacer la solución es haciendo la dispersión en alcohol y posteriormente vaciarla en el vortice del disolvente. Al agitarse deben evitarse los movimientos cortantes ya que -- estos provocan la degradación de la cadena. Así se obtendrán soluciones de viscosidad alta y por lo mismo, serán -- de alto peso molecular.

Se estudio una poliacrilamida de un peso molecular de 5-6 millones con un viscosímetro de Brookfield, a 6 rpm. El logaritmo de la viscosidad fué proporcional a la concentración del polímero.

Polímero % en peso.	viscosidad cP.	logaritmos.
1	100	2.0000
2	1200	3.3010
3	30000	4.4771

La viscosidad no varía con el pH, solo que sea un pH muy alto a donde ocurra la hidrólisis. A temperaturas altas las soluciones son más fluidas.

Las soluciones de la poliacrilamida toleran concentraciones muy altas de electrolitos. A un volumen pequeño de solución al 5% de polímero se le agregó un volumen grande de solución de electrolito y aún cuando la concentración de el electrolito fué de 25% en peso, no se observó que se desarrollara ninguna turbidez con ninguna de las sales ó ácidos con que se probó.

La poliacrilamida es compatible con agentes tensoactivos. Se aprovecha esta propiedad para facilitar la disolución de la poliacrilamida ó acrilamida con otros monómeros.

La sustitución sobre N por grupos alquídicos grandes sirve para plastificar copolímeros; Los sustituyentes insaturados (N,N-dialilacrilamida) se usan como sitios específicos de la reticulación. Se han usado varias acrilamidas para mejorar la afinidad al teñido de copolímeros acrílicos. La poliacrilamida se resiste a la formación de cargas electrostáticas y se supone que imparte esta propiedad a los copolímeros.

### Reacciones químicas del polímero. 12,18

La poliacrilamida lleva acabo las reacciones típicas de las amidas alifáticas, pero difiere en dos aspectos de las amidas sencillas; El primero es que a menos que la reacción sea cuantitativa, el producto será un copolímero que es imposible de separar de sus componentes puros; El segundo es que los efectos estéricos y de carga asociados a la cadena polimérica pueden restringir el rendimiento. No obstante estas dificultades, comunes a todas las reacciones de polímeros se pueden derivar productos de la poliacrilamida que sean útiles.

Las reacciones más importantes son las que dan lugar a productos insolubles, (polímeros reticulados) y las que dan lugar a derivados iónicos. A continuación se discutirán algunas reacciones que dan lugar a productos insolubles en agua, derivados de la poliacrilamida, en donde se observa cierta similitud con el monómero ya discutido en el capítulo I .

### Aldehidos. 12,18

Al tratar la poliacrilamida con aldehidos nos produce la metilolación.

Si una solución de poliacrilamida (menos del 10%) se trata con formaldehido se obtiene la polimetilolacrilamida. Esta reacción se lleva a cabo a una temperatura de 40-60°C. durante una hora a un pH=8-10. Esta solución es bastante estable pero se puede formar una película insoluble si se acidula y se seca a 100°C. Usando un medio más alcalino los grupos amido tienden a hidrolizarse. Si la reacción de metilolación se lleva acabo en medio ácido, esta no se produce, ó si se llega a producir se produce in completa.

Pueden usarse otros aldehidos para metilolizar la poliacrilamida, tales como el glioxal ó resinas del tipo melamina-formaldehido.

La catalisis con trietanolamina (pH=8) a -70°C. nos produce grado máximo de metilolación. (72% aprox.) Pero con fosfato trisódico se obtiene el 91% (pH=10) a temperatura ambiente.

También puede producirse la metilolación utilizando catalizadores del tipo de peróxidos ó acidos. Según el grado de reticulación del polímero obtendremos diferentes propiedades mecánicas, este copolímero es elástico.

Las películas de poliacrilamida se insolubij

lizan con aldehidos de almidón. Para obtener una película que además de insoluble en agua sea clara, dura y quebradiza se trata una poliacrilamida de bajo peso molecular con formaldehido a un pH=9, se seca después a 100°C. en presencia de pequeñas cantidades de persulfato de potasio.

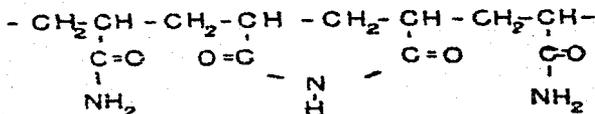
### Acidos<sup>12,18</sup>

Calentando la poliacrilamida con un ácido fuerte se provoca pérdida de amoníaco, y la formación del grupo imido. También se producen reacciones del tipo intramolecular que a su vez dan lugar a anillos de seis miembros y a reacciones de tipo intermoleculares que son las que provocan la reticulación, al azahar.

La imidización de ambos tipos hace al polímero hidrofóbico y la reticulación insoluble.

También puede producirse la reticulación calentando al polímero en una atmosfera de gases inertes bajo la acción de un anhídrido. Desde luego que el producto obtenido será insoluble.

La imidización se produce al tratar la poliacrilamida con ácidos que tengan una constante de ionización mayor a  $1 \times 10^{-3}$  y tiene la estructura general:



El polímero es menos soluble entre grupos imido tenga. Los productos de imidización pueden separarse de su solución después de hidrolizarse parcialmente; dependiendo del peso molecular y del número de grupos imidos formados se presentaran como gel ó precipitado.

#### Degradación térmica.<sup>12,18</sup>

La poliacrilamida y sus soluciones se degradan al ser calentadas a temperaturas elevadas. Entre una temperatura de 175 a 300°C. la poliacrilamida desprende amoníaco y además forma un polímero imidizado. A una temperatura mayor de 300°C. no solo se desprende amoníaco sino que inclusive hidrógeno y monóxido de carbono, productos clásicos de una degradación mayor.

El nitrito de sodio inhibe la degradación térmica de la poliacrilamida sólida. La poliacrilamida en solución se inhibe mediante la adición de sulfito de sodio.

#### Cationes polivalentes.<sup>12,18</sup>

Algunos polímeros y copolímeros de la acrilamida forman geles (especialmente aquellos que tengan grupos carboxilos en su cadena) al tratarse con ca-

tiones polivalentes en solución, tales como cromo, aluminio y otros metales. Las condiciones para que se produzca el-gel estan en función de la velocidad de degradación del gru po amido ( a carboxilo ), del pH. la concentración del polí mero, el peso molecular y también del catión que se escoja.

#### Radiación.<sup>12,18</sup>

La radiación ionizante origina la reticulación de la poliacrilamida. Esta propiedad dá lugar a una regla general que dice: en estas condiciones los etilenos monosustituídos se reticulan.

#### Reacciones varias que producen productos insolubles.<sup>12,18</sup>

Calentando soluciones de poliacrilamida con catalizadores que produzcan radicales libres como el persulfato de amonio, se obtienen geles de poliacrilamida insoluble en agua.

La poliacrilamida puede reticularse también mediante la fotopolimerización. Esta reacción se produce con luz visible en presencia de un sensibilizador tal como la rivo flavina ó las sales de plata, también pueden ser oxidados de metales, sulfuro, etc. Esta reacción se usa mucho en fotografía para la formación de imágenes. La fotopolimerización puede ser controlada también mediante la--fotoreducción del ión dicromato ó con colorantes sensibilizados.

### Derivados iónicos<sup>12,18</sup>

Ya que la poliacrilamida se usa principalmente en solución, la preparación de los derivados iónicos se ha desarrollado mucho. Los grupos iónicos aún que estén en pequeñas cantidades hacen al polímero más útil para ciertos usos industriales; Por ejemplo: promueven la adsorción sobre fibras de papel, modifican la sedimentación de las suspensiones finas, alteran la consistencia de los suelos o lodos, e incrementan la viscosidad de las soluciones.

### Hidrólisis<sup>12,18,32</sup>

La hidrólisis alcalina de la poliacrilamida produce las sales correspondientes del ácido acrílico. Esta hidrólisis se controla por la cantidad de alcali usado. Si se desea un copolímero con más de 25% de ácido acrílico, se añade la cantidad correspondiente de hidróxido de sodio al recipiente de polimerización.

Puede producirse una poliacrilamida parcialmente hidrolizada polimerizando la acrilamida en presencia de carbonato de sodio.

### Sulfometilación<sup>12,18</sup>

La sulfometilación se lleva a cabo en dos formas diferentes: la primera es por medio de poliacrilamida metilolada y bisulfito de sodio; la segunda forma es tratando la poliacrilamida con formaldehído y bisulfito de so-

dio al mismo tiempo. El primer proceso se lleva a cabo a  $50^{\circ}\text{C}$ . con un  $\text{pH}=13$  durante 3 horas; el producto resultante es un polímero que tiene dos grupos laterales a la cadena principal del tipo  $-\text{CONHCH}_2\text{SO}_3$ . Este producto se usa como acondicionador de suelos ó aditivo en el barrenado de los.

#### Degradación de Hofmann<sup>12,18</sup>

Mediante la degradación con hipohalitos de sodio la poliacrilamida se convierte en derivados iónicos. Esta reacción se realiza preferentemente a temperatura ambiente con el fin de evitar ó hacer mínima la hidrólisis. Después de la degradación se neutraliza la reacción y el producto obtenido es una mezcla de polímeros que contienen el grupo amino, debido a que también se llevan a cabo reacciones secundarias. Sin embargo el contenido de aminas es adecuado para el uso en aditivos de papel y sus derivados.

#### Reacción de Mannich<sup>12,18</sup>

Esta reacción se produce metilolando la poliacrilamida con formaldehído a un  $\text{pH}=10-10.5$  y usando una solución reguladora de pH de fosfato trisódico a una concentración del 10% en total de sólidos. Posteriormente el producto se calienta con una amina durante 30 min. a una temperatura de  $70-75^{\circ}\text{C}$ .; este producto contiene grupos  $-\text{CONHCH}_2\text{NRR}$  y se usa con alumbre para disminuir la acción de humedad del papel.

### Etoxilación<sup>12.18</sup>

La poliacrilamida se etoxila facilmente - con oxido de etileno y produce polimeros de propiedades fisicas muy diversas, dependiendo del grado de etoxilación.

Para producir los derivados iónicos es mejor producirlos mediante la copolimerización que directamente sobre la poliacrilamida. Entre los polimeros aniónicos los más comunes son los derivados del ácido acrílico, pero pueden usarse los vinilsulfonatos de sodio y una variedad de otros co-monomeros. Los polimeros catiónicos se producen incorporando monomeros tales como: vinilpiridinas, compuestos de vinilbencilamonio, y sales de dialilamonio.

## Polimerización en solución.<sup>12,18</sup>

La acrilamida se polimeriza en presencia de radicales libres. Los productores de radicales libres que generalmente se usan son los peroxidos, pares redox, azo-compuestos, sistemas fotoquímicos, perboratos, percarbonatos y la radiación.

Preferentemente la polimerización se realiza en solución, el peso molecular se controla con agentes de control de polimerización, como alcoholes de bajo peso molecular solubles en agua (metanol, etanol, propanol) ó -tióles. Al usar temperaturas elevadas así como excesivas cantidades de iniciador se obtienen polímeros de bajo peso molecular. La polimerización se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte, que puede ser de dióxido de carbono ó nitrógeno, a un pH=3-8. Si se realiza la polimerización a un pH mayor a 9 los grupos amido se hidrolizan, produciendo un polímero diferente a la poliacrilamida normal y es la poli- $\beta$ -alanina( nylon 3 ).

Cuando la polimerización se realiza a un pH=2.5 se produce la imidización. Lo cual trae como consecuencia la reticulación e insolubilidad relativa del polímero .

Ejemplo típico para producir un polímero de bajo peso molecular.<sup>12</sup>

Acrilamida	100 partes
agua desionizada	800 partes
isopropanol	15 partes
persulfato de potasio	0.185 partes

El isopropanol actúa como agente de control de polimerización.

El monómero y el agua se calientan a 68°C. bajo una corriente de CO<sub>2</sub>. Se agregan el alcohol y el iniciador, produciéndose una reacción exotérmica y por lo tanto se eleva la temperatura a 75-80°C. Esta temperatura se mantiene durante dos horas. El producto de la reacción es una solución clara, transparente y con una viscosidad de 3500 cP. a 25°C.

Ejemplo para preparar un polímero de alto peso molecular.<sup>12</sup>

acrilamida	100 partes
agua desionizada libre de O <sub>2</sub>	900 partes
persulfato de amonio	0.04 partes
3,3',3''-nitritotriisopropionamida.	0.06 partes

El agua se hierve durante 10 min. para eliminar el O<sub>2</sub>, luego se enfría bajo una atmósfera de N. Con esta agua se prepara la solución de acrilamida (100 partes de acrilamida por 900 de agua). La solución se mete a un reactor que contiene una boca sumergida para la inyección-

de nitrógeno, el reactor estará rodeado de un baño de enfriamiento para mantener la reacción a una temperatura de  $20 \pm 1^\circ \text{C}$ . ; luego se agrega el iniciador y se mezcla mediante una corriente de  $\text{N}_2$ , la polimerización se inicia a los pocos minutos, y debe de continuarse bajo la atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 8 horas que es cuando se completa el 98% de polimerización. El producto final es un gel similar al caucho flexible, el cual se pone en solución, mezclándolo con agua ó convirtiéndolo en polvo mediante la precipitación. La viscosidad intrínseca de la poliacrilamida preparada mediante este método esta dentro del rango de 18-30 y por lo mismo su peso molecular es mayor de los 12 millones.

Quando la polimerización se lleva a cabo en la presencia de amoníaco se obtiene poliacrilamida de alto peso molecular, la cual no contiene acrilamida libre.

#### Polimerización de la acrilamida en solución por radicales libres.

Se encuentran descritos en la literatura métodos de polimerización de la acrilamida sin usar iniciadores. <sup>34,35</sup>

Dentro de las polimerizaciones utilizando aceleradores e iniciadores existen descritos varios procesos, en la siguiente tabla se proporciona la bibliografía.

<u>Iniciadores</u>	<u>ref.bibliográfica.</u>
Disolventes polares	36
Bencilatos de sodio	37
Bisacrilamida	38
H <sup>+</sup> , CuSO <sub>4</sub> , Zn	39
Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40
KOH	41
Haluros de plata	42
Metales alcalinos	43
NH <sub>3</sub>	44
Hidroquinona	45
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46
Sales de metales del grupo I	47
Sales de metales del grupo I-III	48
Pares redox	49

Se producen también polimerizaciones con i niciados electroquímicos tales como: productos de oxidación de Mn<sup>+2</sup> y Ni<sup>+2</sup>(<sup>50</sup>) acetato de sodio<sup>51</sup>, con alambres de plata y mercurio, y como electrolito sulfato de potasio ó ácido sulfúrico.<sup>52</sup>

Las polimerizaciones por radiación que se encontraron en la literatura son las siguientes:

radiación nuclear	53
gas inerte radioactivo	54
rayos gamma	55

radiación y presión alta

56

Las siguientes referencias corresponden a polimerizaciones efectuadas en presencia de diferentes compuestos:

Cloruro de Zn.	57
Acido oxálico y permanganato de potasio.	58
Nitrato cérico amónico.	59
$PCl_3, POCl_3, SOCl_2, SO_2Cl_2, AlCl_3, FeCl_3.$	60

Anteriormente se ha mencionado que la acrilamida se polimeriza por la acción de la luz visible utilizando fotosensibilizadores, a continuación se proporciona una tabla en la cual se mencionan diferentes procesos:

<u>Fotosensibilizadores</u>	<u>ref.</u>
Azoles	61
agua oxigenada	62
Pares redox	63
Azoles N-oxido	64
Colorantes fotosensibles	65
Hidroperoxido de cumeno	65
Colorantes redox	67,69
Sales de diazonio	68
Bencen-tio-sulfonato de sodio	70
Sales de metales sensibles a la luz	71
Amino flourinas	72

Tiazina	73
Colorantes sencibles a la luz	74,75
AgOBz	76
CdS, ZnS, ZnO.	77
Cetohidrazonas	78
Azo-hidroperoxidos	79
Complejos de Co(III)	80

### Polimerización por emulsión 12.18

Este método consiste en hacer una emulsión de un disolvente orgánico en agua, después de lo cual se procede a polimerizar.

Método común para polimerizar en emulsión:

se agitan 3000 partes de éter de petróleo hirviendo a 60--90°C. y una solución de 730 partes de acrilamida con 780--partes de agua bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>, para obtener una emulsión de aceite en agua. Se prepara otra solución con 30 partes de fenol-nonilhidroxilado (13 moles de óxido de etileno) 0.01 partes de meta bisulfito de sodio y 0.1 partes de persulfato de potasio, cada uno disuelto con 5 partes de agua. Esta solución se agrega a la emulsión anterior, sin dejar de agitar. Se coloca la quinta parte de la mezcla anterior en un reactor de polimerización y se inicia la reacción calentando a una temperatura de 55-60°C. La cantidad restante de la mezcla se va goteando en el lapso de dos horas, dentro del reactor de polimerización sin dejar de agitar. La temperatura del baño se ajustará de tal manera que durante la reacción exotérmica, se alcance a mostrar un reflujo débil en el condensador que tendrá el reactor de polimerización. Posteriormente a la total adición del resto de la mezcla, el lote se mantiene durante una hora más a temperatura ambiente, y por último se filtra con-

vacío. El polímero obtenida tiene forma de globulos, y se le termina de secar el contenido restante de humedad al vacío, a 40°C. La viscosidad de una solución al 1% del polímero a 20°C. es de aproximadamente 20 cP.

Ejemplo de polimerización de acrilamida en emulsión con un hidrocarburo aromático, en el cual tanto la acrilamida como la poliacrilamida son insolubles:

A una mezcla de 50 g de acrilamida, 0.5 g de persulfato de potasio y 5 g. de acetato butirato de celulosa que tenga grupos hidroxilos libres, se le agregan 200 ml. de tolueno mientras se agitan rápidamente y se calienta a 90°C. en baño maría. Después de un período corto la acrilamida se funde y se dispersa en el tolueno. La polimerización empieza unos min. más tarde, y se nota por el aumento de la temperatura, 90 a 105°C. aproximadamente. En este momento se quita el baño maría inmediatamente y se reemplaza por uno de hielo hasta que la temperatura descienda nuevamente a 90°C., el baño de hielo se quita y se continúa la agitación hasta que la mezcla de reacción se enfríe a temperatura ambiente. La agitación se continúa y el polímero fragua en forma de globulos blancos.

Se encuentran reportados otros métodos en la literatura.<sup>81,82</sup>

Polimerizaciones en estado sólido.<sup>12,18</sup>

Desde 1954 se han publicado docenas de trabajos acerca de la polimerización en estado sólido<sup>83-104</sup> de la acrilamida iniciada por radiación ionizante. Estos trabajos son importantes desde el punto de vista científico - ya que han abierto nuevos caminos en el estudio de mecanismos de reacción en estado sólido. No se ha desarrollado - ninguna aplicación comercial ni tampoco se ha logrado el - propósito inicial que fué el producir acrilamida estereoregular.

Si el monómero se irradia con rayos Gamma, y despues se separa de la fuente de radiación, la polimerización se continúa durante meses.

La propionamida isomorfa en soluciones sólidas con acrilamida provoca transferencia en cadena hacia la amida saturada, pero cuando se usa una solución con propionamida no isomorfa es mínima la transferencia provocada. Mediante estudios microscópicos y de rayos X se demuestra que ambas fases tanto la amorfa como la cristalina están - presentes hasta que todo el monómero se ha convertido en - polímero. Los rayos X demuestran también que no hay cris-

talinidad en el polímero pero la morfología del cristal del monómero puede retenerse y el polímero puede ser birefringente.

La polimerización por radicales libres es natural, pero completamente diferente a la que se produce en estado líquido. La iniciación de la reacción ocurre en las imperfecciones del cristal; la propagación se continúa en la interfase polímero-monómero controlada en parte por fuerzas locales e imperfecciones del cristal y por el polímero que ya está presente. La terminación se evita por el orden desfavorable del crecimiento de las cadenas en una matriz relativamente inmóvil.

Copolimerización<sup>12,18</sup>

Casi todos los monómeros vinílicos polares conjugados copolimerizan con la acrilamida. En la tabla # 6 se proporciona la relación de reactividades de algunos monómeros.

Tabla # 6.

Comonómeros	Temp <sup>o</sup> C. polim.	Relación de reactividad		(ref)
		r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	
CH <sub>2</sub> =CHOOCCH <sub>3</sub>	50	7.5	0.07	18,12
	60	1.30±0.05	0.35±0.03	18
CH <sub>2</sub> =CHCHO	20	0.76±0.02	2.0±0.5	18,12
	50	0.19±0.02	1.65±0.1	18
CH <sub>2</sub> =CHCN	60	1.36	0.88	18,12
CH <sub>2</sub> =CHCOOH	25	0.60±0.02	1.45±0.03	18,12
	60	1.38	0.36	18
CH <sub>2</sub> =CHCOONa(90%)	60	1.10±0.05	0.35±0.03	18,12
CH <sub>2</sub> =CH $\text{B(OH)}_2$	60	1.0	0	18,12
cloruro de vinilideno.	60	4.89±0.08	0.15±0.08	18
vinil sulfonato de sodio.	50	14.9	0	18
2-metil-5-vinilpiridina.	60	0.56±0.09	0.01	18

No existe ningún problema en la copolimerización de la acrilamida en solución y otro monómero soluble en el mismo disolvente. Cuando el comonómero no es soluble en mismo disolvente que la acrilamida entonces es cuando hay dificultades. Si la polimerización se efectúa en dispersión acuosa la acrilamida que es soluble en agua, se polimerizará en la fase acuosa y el otro comonómero en la fase orgánica. La composición de los productos finales es aproximadamente la combinación de los homopolímeros. En el laboratorio este problema se soluciona usando disolventes compatibles a los dos monómeros; se pueden usar diferentes alcoholes y dioxano. A nivel industrial se homogeneizan usando diferentes tipos de agentes tensoactivos, de iniciadores y variando la temperatura.

Los copolímeros se usan para diversos propósitos, son muy fáciles de preparar y también muy económicos.

Los copolímeros injertados pueden prepararse polimerizando un segundo monómero en presencia de poliacrilamida ó polimerizando acrilamida en una dispersión de otro homopolímero. Este procedimiento produce una distribución muy grande de composiciones pero la combinación es adecuada para usos industriales. La homogeneidad se incrementa proveyendo sitios de ramificación en el esqueleto del polímero.

Los comonomeros más adecuados son los que contienen átomos de halógenos reemplazables ó grupos activos como hidroperóxidos, ya que estos proporcionan un esqueleto polimérico, el cual hace mínima la formación de homopolímeros. Otra técnica que se usa para evitar la formación de homopolímeros, es la del ión cérico<sup>59,131</sup> el cual sitúa radicales activos en el esqueleto polimérico.

También se producen copolímeros en bloque por diferentes técnicas, una de ellas es la degradación de la poliacrilamida mediante ondas ultrasónicas en la presencia de otros monómeros; estas ondas producen rompimientos al azar en la cadena polimérica dando origen a fragmentos que tienen radicales libres al final de la cadena, --- siendo en estos sitios donde actúa el otro monómero. Un segundo método es preparando bloques de polímeros con un halógeno al final, e iniciar la polimerización por medio de fotoquímica precisamente en esos lugares. Este método es el que se usa para la copolimerización de acrilamida --- con ácido acrílico y acrilonitrilo.

La N,N;-metilen-bis-acrilamida se copolimeriza fácilmente con la acrilamida, si se agrega una pequeña cantidad de compuesto divinílico, el producto resultante es soluble y muy ramificado. La N,N;-metilen-bis-acrilamida actúa como agente reticulante por lo que el copolímero que resulta es un gel.

Para formar otro tipo de gel se hace reaccionar una solución al 10% de los monómeros con 0.1% de bisulfito de sodio y 0.1% de peroxidisulfato de amonio (los porcentajes basados en el total del peso de los monómeros). El gel resultante es de aspecto rígido transparente e irreversible por métodos térmicos. ( la reacción debe efectuarse a 25°C.)

Los geles son poco permeables al agua aún menos que el agar ó la gelatina; en los compuestos solubles en agua se difunden completamente a través de ellos. La permeabilidad depende de la concentración del polímero pero no de la extensión de la reticulación.

Los usos de los copolímeros son muy diversos, pero entre los más interesantes se encuentra el de sellar el agua del subsuelo, esta operación se realiza inyectando al suelo mezclas de monómeros que luego se polimerizan. Esta operación se aprovecha también para reforzar suelos débiles en la construcción de túneles, para sellar presas, etc.

Copolímeros de la acrilamida reportados en la literatura.

<u>Comonómeros.</u>	<u>referencias</u>
Acido maleico	106, 107
Poliámidas	108
Alcohol croftlico	109
Etileno	110, 111
Estireno	112, 113
Resinas epoxi	114, 115
etileno-propileno	116
Poliuretano	117
Monoesteres acrílicos	118
Poliesteres y estireno	119
Butadieno	120, 121
Acido citracónico	122
Cloruro de vinilideno	123
Modelo de copolímero	124
Monómeros monovinílicos	125
Resinas melamina-formaldehido	126
Acido acrílico	127
Isopreno	128
Aril-oxi-etilenos	129
Acilonitrilo	130

C A P I T U L O T E R C E R O .

## USOS Y APLICACIONES DE LA POLIACRILAMIDA.

En este capítulo se tratará de dar a conocer hasta donde la revisión de la literatura disponible -- permite concluir casi todas las aplicaciones que tiene la acrilamida, ya sea como monómero, polímero ó copolímero.

Dada la gran variedad de polímeros y compuestos que pueden lograrse mediante la polimerización ó copolimerización de la acrilamida esta tiene un sin número de aplicaciones. Estas aplicaciones no solo son industriales sino que también pueden ser científicas.

Los usos más importantes son:

- a).- Los asociados con la floculación ó sedimentación de suspensiones acuosas.
- b).- Fabricación de resinas para tratamiento de papel.
- c).- Fabricación de agentes gelificantes ó estabilizadores de suelos ó lodos.
- d).- Recubrimiento de acrilamida como comonómero de resinas acrílicas termofijas.

### Aplicaciones científicas de la acrilamida.

- 1.- Se usa para el tratamiento de la queratina del pelo - para que no se disuelva al aplicar lacas para evitar que se despeine. <sup>132</sup>
- 2.- Se han hecho polimerizaciones de acrilamida sobre nervios de rana. <sup>133</sup>
- 3.- A partir de la acrilamida se pueden sintetizar polipeptidos. <sup>134</sup>

#### Aplicaciones industriales de la acrilamida.

- 1.- Dentro de la industria textil se usa como agente adelgazante <sup>135</sup>, en mezclas con celulosa <sup>136</sup> y con otras fibras vegetales <sup>137</sup>.
- 2.- Como resina para mejorar las pulpas de papel. <sup>138</sup>
- 3.- Puede usarse en medicina para evitar crecimientos de hongos sobre antibióticos. <sup>139</sup>
- 4.- Como base de fungicidas. <sup>140</sup>
- 5.- Se usa para proteger contra la decoloración diferentes colores. <sup>141</sup>
- 6.- En el teñido de telas ó fibras se usa para que la fibra acepte el teñido <sup>143</sup> ó para hacer colorantes <sup>142</sup>.
- 7.- Se pueden preparar percloratos combustibles que se usan en explosivos. <sup>144</sup>
- 8.- Para determinar la acidez del suelo. <sup>145</sup>
- 9.- Estudio de efectos de la acrilamida en sedimentación. <sup>146</sup>

### Aplicaciones científicas de la poliacrilamida.

- 1.- Síntesis de polipéptidos.<sup>147-153</sup>
- 2.- Se han hecho polimerizaciones "in situ" sobre tejidos vegetales<sup>154</sup> y sobre tejidos animales.<sup>155</sup>
- 3.- Tiene un gran uso en bioquímica, pues se usa como so porte en la técnica de la electroforé<sup>156-172</sup>sis.

### Aplicaciones industriales.

- 1.- En la industria del papel para mejorar las pulpas.<sup>173-174</sup>
- 2.- En fotografía tiene la poliacrilamida un gran uso ya que las imágenes se forman por medio de polimerización.<sup>175-188</sup>
- 3.- También tiene una gran utilidad dentro de la industria textil.<sup>189-192</sup>
- 4.- Se usa la poliacrilamida para controlar suspensiones, como floculante<sup>193</sup>, ó como coagulante.<sup>194</sup>
- 5.- En la industria de la pintura también tiene aplicación. (195-198)
- 6.- Para el tratamiento de suelos.<sup>199-200</sup>
- 7.- Al igual que la acrilamida la poliacrilamida se usa - como propelante en explosivos.<sup>201-203</sup>
- 8.- Para fabricar espumas.<sup>204-205</sup>
- 9.- También se usa como aditivo de pinturas e insectici--  
das.<sup>206</sup>
- 10.- Se usa como extinguidor de fuego.<sup>207</sup>
- 11.- La poliacrilamida puede usarse como recubrimiento para barras de jabón de tocador<sup>208</sup> y para exteriores sobre super  
ficies metálicas.<sup>209-222</sup>

- 12.- Para encapsular especímenes biológicos. 223
- 13.- Se usa como aislante. 224

A continuación se proporciona la bibliografía de resinas "modificadas", resinas "curadas", e interpolímeros. Estas solo tienen aplicación industrialmente.

Resinas "modificadas".

- 1.- Recubrimientos exteriores. 225-243
- 2.- En la industria del papel. 244-243
- 3.- En la industria textil. 247-251
- 4.- En la industria de la pintura. 252
- 5.- Adhesivos. 253-254
- 6.- Suelos. 255-256
- 7.- En fotografía. 257

Resinas "curadas".

- 1.- Pinturas. 258
- 2.- Recubrimientos. 259-263
- 3.- Papel. 264
- 4.- Barnices. 265-266

Interpolímeros.

- 1.- Lacas. 268-269
- 2.- Recubrimientos. 270-276

## Copolimerizaciones con acrilamida.

La bibliografía que a continuación se menciona está relacionada con la copolimerización de la acrilamida y con la formación de polímeros injertados. Todas las aplicaciones son en el aspecto industrial. Los usos más comunes son los mismos que se mencionan anteriormente, sobresaliendo los que se refieren a recubrimientos.

- 1.- Resinas textiles para aprestos de urdimbre, impresiones, mejoramiento de la receptividad al teñido, a prueba de encogimiento. 278-286
- 2.- Resinas-recubrimiento. 287-334
- 3.- Agentes desodorantes a base de clorofila. 335
- 4.- Adhesivos. 336-339
- 5.- Agentes de curado elastomérico. 340-341
- 6.- Litografía. 342
- 7.- Agentes para el tratamiento de cueros. 343-346
- 8.- Resinas moldeables. 347-353
- 9.- Agentes floculantes para minerales, 354, 355, 375 carbón, (356), aguas negras<sup>357</sup> y desperdicios industriales.<sup>358</sup>
- 10.- Estabilizadores de suelos. 359-360
- 11.- Detergentes. 361
- 12.- Aditivos para papel. 362-363
- 13.- Agentes inundantes de recuperación de petróleo. 364-366
- 14.- Lubricantes. 367-368
- 15.- Esmaltes. 369-370
- 16.- Pinturas. 371-376

- 17.- Propelantes para explosivos. 373
- 18.- Extinguidores de fuego. 374
- 19.- Lacas. 377

Copolímeros injertados.

- 1.- En textiles. 378-383
- 2.- Floculantes. 384
- 3.- Recubrimientos. 385-389
- 4.- Papel. 390-393
- 5.- Resinas de moldeo. 394-395
- 6.- Pigmentos. 396
- 7.- Aplicaciones en el fraguado de asfalto. 105

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

## CONCLUSIONES.

Después de haber revisado la literatura de la acrilamida ( monómero y polímero ) es de interés puntualizar varias características que hacen importante el estudio teórico-práctico de la misma.

En primer lugar es un monómero vinílico -- que se sintetiza fácilmente por varios métodos, presentando también la gran ventaja de ser muy estable, lo cual permite efectuar reacciones químicas y obtener diferentes monómeros derivados de la acrilamida.

Una vez polimerizada, también se puede modificar su composición química utilizando el grupo amídico ó sea el grupo reactivo residual del polímero.

Teniendo en cuenta lo anterior y considerando que además presenta todas las reacciones de polimerización de los monómeros vinílicos, es decir facilidad de polimerizarse en forma injertada, copolimerizarse, con otros monómeros vinílicos, modificar su peso molecular y su estereoquímica; puede verse claramente que su campo de



B I B L I O G R A F I A .

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Reinhold Plastics Applications Series.  
Acrylic Resins.  
Horn.  
Reinhold Publishers.
- 2.- Richard P. Welcher.; Chem. Abstr. 68, 12498k (1968).
- 3.- Societe d'Electro-Chimie, d'Electro-metallurgie eldes-  
Acieries Electriques d'Ugine.; Chem. Abstr. 66, 7500z (1967).
- 4.- Societe d'Electro-Chimie, d'Electro-metallurgie eldes-  
Acieries Electriques d'Ugine.; Chem. Abstr. 67, 32336p (1967).
- 5.- Akashi Harvo.; Chem. Abstr. 69, 58809m (1968).
- 6.- Colin J. Mc. Nae.; Chem. Abstr. 68, 12500e (1968).
- 7.- Janaid Khan A.; Sanada Naboru; Tsutsumi Shigeru;  
Chem. Abstr. 69, 105849m (1968).
- 8.- Pizar'kov, F. Ya.; Sobrygin, Yu. S.; Sedneva, N. F.;  
Chem. Abstr. 70, 114640j (1969)
- 9.- Kobayashi Hideiko; Oizumi Chihiro; Matsumoto Junzo;  
Chem. Abstr. 70, 37232y (1969)
- 10.- Sleptsova, O. M.; Senysheva, A. M.; Shakina, Z. I.;  
Chem. Abstr. 70, 19525s (1969).
- 11.- Sleptsova, O. M.; Senysheva, A. M.; Shakina, Z. I.;  
Chem. Abstr. 70, 3224g (1969).
- 12.- Encyclopedia of Polymers Science and Technology.  
Vol. 1 Acrylamide Polymers.  
John Wiley and Sons.
- 13.- Yoshizawa Masao.; Chem. Abstr. 72, 42841s (1970)

- 14.- Sumitomo Chemicals CO.Ltd.;Chem.Abstr.66,10603n(1967)
- 15.- Mitsubishi Chemicals Industries Co.Ltd.;  
Chem.Abstr.71,62658y(1969).
- 16.- Mamoru Sozuki;Eiichi Hirata.;Chem.Abstr.59,13829f(1963)
- 17.- Sleev,K.M.;Gol'Fsin,B.E.;Rostovski,E.N.;  
Chem.Abstr.69,10791x(1968).
- 18.- Chemistry of Acrylamide.  
American Cyanamid Co.  
1969.
- 19.- Espectro de R.M.N.; Sadtler 1967, No.3166.
- 20.- Espectro de I.R.; Sadtler 1967,No.2498.
- 21.- Hans Wilhelm.;Chem.Abstr.54,17963c(1961).
- 22.- Ide Fumio;Oseki Takao;Itole kuzuo;  
Chem.Abstr.71,82539k(1969).
- 23.- Sakashima Kemeiko;Sakato Isao;Seoju Ryoichi;  
Chem.Abstr.72,6844m(1970).
- 24.- Beihachiro Ito.;Chem.Abstr.59,8894b(1963)
- 25.- John D.Spivack.;Chem.Abstr.63,4459b(1965)
- 26.- Tervo Oshima y Mamoru Sozuki.;Chem.Abstr.62,6398d(1965)
- 27.- Junji Furukawa;Shinzo Yamashita;Tadao Matsuo;  
Chem.Abstr.63,705g(1965)
- 28.- Imperial Chemical Industries.;Chem.Abstr.65,13556f(1966)
- 29.- Chambers,K.W.;Collinson,E.;Chem.Abstr.72,84859j(1970)
- 30.- Ulrich Bohr;Edgar Siegel;Chem.Abstr.63;4211c(1965)
- 31.- A.S.Tomcufoik;S.D.Willson;A.W.Vogel;A.Sloboda;  
Chem.Abstr.56,3348c(1962)
- 32.- Scanley Clyde,S.;Chem.Abstr.70,29601c(1969).
- 33.- Gromov,V.F.;Khomikovskii,P.M.;Chem.Abstr.70,20348t(1969).
- 34.- Nakavo Akibiko;Minoura Yuji;Chem.Abstr.70,78432g(1969)

- 35.- Nakavo Akihiko;Minoura Yuji; Chem.Abstr.69,6776a(1968)
- 36.- Patzelt Harold,I;Connely Lawrences,W.;Ballweber Edward,G.;Chem.Abstr.72,67748e(1970)
- 37.- Kobayashi Hidehiko;Yamagushi Koretaka; Chem.Abstr.70,58376p(1969)
- 38.- Yoshizawa Naseo;Taguchi Yoshiko;Mokawi Takeo; Chem.Abstr.70,38442d(1969)
- 39.- Masmoru Suzuki;Eiichi Hirata; Chem.Abstr.65,12358a(1966)
- 40.- Matsumaga Yoshiki;Matsura Mitchitaka; Mitshubashi Hideo; Chem.Abstr.70,106997r(1969)
- 41.- Milinchuk,V.K.;Chem.Abstr.72,67450b(1970)
- 42.- Cooper Walter.;Chem.Abstr.71,39634a(1969)
- 43.- Kubayashi Hideiko;Yamagushi Koretaka; Chem.Abstr.70,107011b(1969)
- 44.- Abkih,A.D.;Chem.Abstr.71,30840g(1969)
- 45.- Barabe,A.V.;Dremin,A.N.;Mikhailov,A.N.; Chem.Abstr.72,111848p(1970)
- 46.- Joseph F.Tollenzu.;Chem.Abstr.65,9130b(1966)
- 47.- Sukegawa Shigeru;Ogawa Yashuhiro; Chem.Abstr.70,68910x(1969)
- 48.- Okazaki Kaoru;Ichimura Akira; Chem.Abstr.70,59375n(1969)
- 49.- Levine Eli;Reuther Philip C.;Chem.Abstr.72,122392m(1970)
- 50.- Tsvetkov,M.S.;Koval'chuk,E.P.;Chem.Abstr.70,88293b(1969)
- 51.- Tsvetkov,M.S.;Koval'chuk,E.P.;Chem.Abstr.725979t(1970)
- 52.- G.S.Shapoval;V.I.Shapoval;Chem.Abstr.62,10519g(1965)
- 53.- Abkin,A.D.;Chem.Abstr.70,58458s(1969)
- 54.- Japan Atomic Energy Research Institute. Chem.Abstr.71,102430y(1969)
- 55.- Tsutmu Noruse;Zernichiro Kuri;Chem.Abstr.62,10520e(1965)

- 56.- Charles J.Marcel;Martin Prince;Chem.Abstr.62,11913a(1965)
- 57.- Nivichkova,L.M.;Pokrovskii,S.I.;Chem.Abstr.70,  
68798s(1969)
- 58.- Misra Gauri,S.;Shukla,J.S.;Narain Harish;  
Chem.Abstr.70,29357c(1969)
- 59.- Hiroshi Narita;Seishi Machida.;Chem.Abstr.65,18700h  
(1966)
- 60.- Rolf.C.Schulz;Rainer Wolf;Chem.Abstr.66,29226b(1967)
- 61.- Delzenne Gerard A.;Laridon Urbain L.;  
Chem.Abstr.71,39628b(1969)
- 62.- Nishijima Yasunori;Yamamoto Masahide;  
Chem.Abstr.71,3840a(1969)
- 63.- Rust John,B.;Chem.Abstr.71,50700q(1969)
- 64.- Laridon Urbain,L;Delzeune Gerard,A.;  
Chem.Abstr.71,61887g(1969)
- 65.- Millard Frederick,W.;Chem.Abstr.71,86579w(1969)
- 66.- Phillipat Georges,A.;Kempen Simone,J.;  
Chem.Abstr.71,86610z(1969)
- 67.- Allen Robert,J.;Chaberek Stanley;  
Chem.Abstr.72,79638g(1970)
- 68.- Levinos Steven;Chem.Abstr.72,67662x(1970)
- 69.- Kayamiya Naboyuki;Okamara Makato;Chem.Abstr.72,  
122159r(1970)
- 70.- Tsunooka Masahiro;Araki Sizuo;Chem.Abstr.70,88305g(1969)
- 71.- Tech.Pap.Reg.Tech.Conf.Soc.Plust.;  
Chem.Abstr.70,78714a(1969)
- 72.- Helene D.Evans;Fritz,W.H.Mueller;Steven Levinos;  
Chem.Abstr.61,13446a(1964)
- 73.- Chen Catherine,S.H.;Chem.Abstr.70,78368r(1969)
- 74.- Chen Catherine,S.H.;Chem.Abstr.62,13239d(1965)

- 75.-- Schaberck, A. Shepp; R. J. Allen; Chem. Abstr. 62, 11333g (1965)
- 76.-- Andre K. Che verne; Chem. Abstr. 61, 7867a (1964)
- 77.-- P. B. Gleman, jr.; R. W. Baxendale; Chem. Abstr. 61, 14082a (1964)
- 78.-- Gevaert Photo-producten N. V.; Chem. Abstr. 61, 15573g (1964)
- 79.-- Gevaert Photo-producten N. V.; Chem. Abstr. 62, 6055g (1965)
- 80.-- Gevaert Photo-producten N. V.; Chem. Abstr. 62, 2400c (1965)
- 81.-- Beyheceann Marius; Belea Augustin; Schneider Heindrich; Chem. Abstr. 70, 38292e (1969)
- 82.-- Hurlock John R.; Chem. Abstr. 70, 88449g (1969)
- 83.-- Tabata Yanaho; Shen Sosei; Oshima Keichi; Chem. Abstr. 71, 39499k (1969)
- 84.-- Ohnishi Termaki; Tabata Yanaho; Chem. Abstr. 71, 61834n (1969)
- 85.-- Alder George; Baysel, B.; Chem. Abstr. 71, 70982m (1969)
- 86.-- Matsuda Takayuki; Higashimura Tashinobu; Chem. Abstr. 72, 21968y (1970)
- 87.-- Isao Kaetsu; Nario Sagane; Chem. Abstr. 65, 12292a (1966)
- 88.-- I. M. Barkalov; V. A. Benderskii; V. I. Gol'danskii; Chem. Abstr. 65, 15513b (1966)
- 89.-- Herbert Morawetz.; Chem. Abstr. 65, 17074d (1966)
- 90.-- M. Prince; J. Hornyak; Chem. Abstr. 66, 116032d (1967)
- 91.-- Zurakowska Orszagh Janina; Chem. Abstr. 70, 4778c (1969)
- 92.-- Martin I. Prince; John Hornyak; Chem. Abstr. 65, 7371e (1966)
- 93.-- I. M. Barkalov; V. I. Gol'danskij; Chem. Abstr. 65, 5533b (1966)
- 94.-- Masanobu Nishii; Hiroshi Tsukamoto; Seizo Okamura; Chem. Abstr. 67, 54564p (1967)
- 95.-- Catherine S. Hsia Cheu.; Chem. Abstr. 61, 13429a (1964)
- 96.-- Hiroshi Sobue; Yamho Subue; Chem. Abstr. 62, 5345g (1965)
- 97.-- Y. Tabata; T. Suzki; Chem. Abstr. 62, 10521c (1965)

- 98.- V.A.Rabanov;V.A.Korgin;Chem.Abstr.59,8875f(1963)
- 99.- Seizo Okamura;Masanobu Nishii;Hiroshi Tsukamoto;  
Chem.Abstr.67,54564p(1967)
- 100.- Gyula Hardy;Lajos Nagy;Chem.Abstr.68,30132r(1968)
- 101.- L.Kiss;S.Palger;M.Grell;B.Barkaszi;  
Chem.Abstr.53,30141t(1968)
- 102.- Gyula Hardy;J.Varga;G.Nagy;K.Nyitrai;E.Varga;  
Chem.Abstr.68,30121m(1968)
- 103.- H.Morawetz;T.A.Fadner;Ch m.Abstr.65,18701b(1966)
- 104.- Rene Bensson;Annette Prevot-Bernos;Rose Marx;  
Chem.Abstr.59,10242d(1963)
- 105.- Shell Internationale Research Maatschappij N.V.  
Chem.Abstr.59,12581d(1963)
- 106.- Myagchenkov V.A.;Kurenkov V.F.;  
Chem.Abstr.72,44188h(1970)
- 107.- Zurakowska Orszagh Janina;Wojno Teresa;  
Chem.Abstr.70,29650p(1969)
- 108.- Kobayashi Hideihiko;Yamaguchi Koretake;Matsumoto Junzo;  
Chem.Abstr.70,59462p(1969)
- 109.- Kimura Tadashi;Hidaka Yoshihiro;  
Chem.Abstr.70,38385n(1969)
- 110.- Yaniadera Reizo;Kobayashi Yashio;  
Chem.Abstr.70,29560p(1969)
- 111.- Mortimer George A.;Chem.Abstr.71,82158k(1969)
- 112.- Sechida Eishun;Yanagimoto Akira;  
Chem.Abstr.70,4874a(1969)
- 113.- Berkowitz Edward B.;Chem.Abstr.71,71186s(1969)
- 114.- Nobuyashi Nagata;Shu Taniguchi;Chem.Abstr.67,91753v  
(1967)
- 115.- Japan Paint Co.Ltd.;Chem.Abstr.63,10129g(1965)
- 116.- Gerald I.Keim;Stearns T.Putman;Chem.Abstr65,20370f(1966)

- 117.- De Soto Chemical Coatings Inc.;  
Chem.Abstr.65,13961e(1966)
- 118.- Mamoru Suzuki; Eiichi Hirata; Chem.Abstr.65,12375a(1966)
- 119.- Harry Burrell; Herbert Berh; Chem.Abstr.65,4060c(1966)
- 120.- Kambara Shu; Sano Masashi; Takahashi Aiko;  
Chem.Abstr.72,13599p(1970)
- 121.- Fetter Edward J.; Andrew Frederick, L.;  
Chem.Abstr.71,82376e(1969)
- 122.- Myagchenkov, V.A.; Kurenkov, V.F.;  
Chem.Abstr.71,124978k(1969)
- 123.- Solvay et Cie.; Chem.Abstr.71,114417n(1969)
- 124.- Myagchenkov, V.A.; Frenkel S.;  
Chem.Abstr.71,81749s(1969)
- 125.- Berkowitz Kim; John Kucsón; Hugo A. Alps.;  
Chem.Abstr.63,11813h(1965)
- 126.\* D.P.Kelly; G.J.H.Melrose; D.H.Salomon;  
Chem.Abstr.60,1894d(1964)
- 127.- Gerá Louis; Mathis Marrx; Hans Wilhelm;  
Chem.Abstr.65,7461e(1966)
- 128.- Karl H.Mielke; Rudolf Wust; Chem.Abstr.65,9173f(1966)
- 129.- R.Fikentschers; G.Louis; H.Wilhelm;  
Chem.Abstr.64,3887h(1966)
- 130.- J.Kucson; EB.Kisse; Chem.Abstr.55,27918h(1961)
- 131.- Hori Yasuhiko; Takahashi Toru; Chem.Abstr.70,4900m(1969)
- 132.- Leden Karl; John H.; Wolfram Leszek;  
Chem.Abstr.70,21021t(1969)
- 133.- Limarenko I.M.; Valkova, S.P.; Chem.Abstr.71,20225v(1969)
- 134.- Ienasnishi Yukio; Higashimura Toshinobu;  
Chem.Abstr.72,44105d(1970)
- 135.- P.A.Glubish; O.I.Petrove; E.S.Grushevskaya;  
Chem.Abstr.65,18738e(1966)

- 136.- Shirokava, M.K.; Zverevskaya, K.I.;  
Chem. Abstr. 71, 114025h (1969)
- 137.- Sumrell G.; Marganio Matthew F.;  
Chem. Abstr. 70, 114025h (1969)
- 138.- Sakane Zeukichi; Chem. Abstr. 72, 14000y (1970)
- 139.- Yagishita Koki; Uthara Ryoza; Chem. Abstr. 70, 18873s  
(1969)
- 140.- Haken Pieter T.; Chem. Abstr. 72, 31613t (1970)
- 141.- Sharma Prem Kishore; Chem. Abstr. 72, 59413b (1970)
- 142.- Randall David I.; Schmidt Nikels Wilhelm;  
Chem. Abstr. 71, 82649w (1969)
- 143.- Kewmochi Hiroto; Hotta Horuji; Akawatsu Takashi;  
Chem. Abstr. 71, 4509m (1969)
- 144.- Cheille James L.; Niederhauser Warren D.;  
Chem. Abstr. 70, 30544t (1969)
- 145.- Aripov, E.A.; Damimova M.; Karylov, N.K.; Akhedov, K.S.;  
Chem. Abstr. 71, 60167k (1969)
- 146.- Dollemore David; Griffiths, D.L.; Miller, D.;  
Chem. Abstr. 71, 84932g (1969)
- 147.- Weill Daniel F.; Keido Albert H.;  
Chem. Abstr. 70, 5834a (1969)
- 148.- Kabayashi Hideo; Yamagushi Nabutaka;  
Chem. Abstr. 72, 67522b (1970)
- 149.- Kobayashi Hideiko; Yamagushi Koretaka;  
Chem. Abstr. 70, 78561y (1969)
- 150.- Trossarelli Luigi; Guaita Marino; Camino G;  
Chem. Abstr. 71, 102257x (1969)
- 151.- Nagushi Junso; Chem. Abstr. 72, 79662k (1970)
- 152.- Kobayashi Hideiko; Yamagushi Koretaka;  
Chem. Abstr. 70, 97404r (1969)
- 153- Kobayashi Hideiko; Yamagushi Koretaka;

- Chem. Abstr. 70, 78556a(1969)
- 154.- Schwimmwer Sigmund; Chem. Abstr. 71, 78847d(1969)
- 155.- Yu. P. Kozlov; S. Urtilo; B. N. Tarusov;  
Chem. Abstr. 65, 5837h(1966)
- 156.- Brummel M.; Montgomery R.; Chem. Abstr. 72, 63470h(1970)
- 157.- Word Samuel; Chem. Abstr. 72, 89963n(1970)
- 158.- Mc. Even Bruce S.; Chem. Abstr. 70, 767a(1969)
- 159.- Margolis J.; Keurik K. G.; Chem. Abstr. 70, 747m(1969)
- 160.- Spear Patricia G.; Roizman Bernard;  
Chem. Abstr. 70, 17493(1969)
- 161.- Basch Ross S.; Chem. Abstr. 70, 1749e(1969)
- 162.- Blattler D. Paul.; Chem. Abstr. 70, 54679s(1969)
- 163.- Beunick Anders; Chem. Abstr. 70, 65018b(1969)
- 164.- Lim Ramon; Huang John J.; Davis Gary S.;  
Chem. Abstr. 70, 84844j(1969)
- 165.- Zell T. Iana E.; Zacharius Robert M.;  
Chem. Abstr. 71, 46561c(1969)
- 166.- Yoshephe Jacob; Chem. Abstr. 72, 19323n(1970)
- 167.- Altschal Aaron M.; Evans William John;  
Chem. Abstr. 70, 44703f(1969)
- 168.- Fawcett John S.; Chem. Abstr. 70, 54059q(1969)
- 169.- Laurence Donald J. R.; Higginson J. M.;  
Chem. Abstr. 71, 19417d(1969)
- 170.- Guilbault Georges G.; Montalvo Joseph G.;  
Chem. Abstr. 71, 19417d(1969)
- 171.- Uriel Jose; Chem. Abstr. 71, 33749v(1969)
- 172.- Szyliit Maurice; Chem. Abstr. 72, 87013q(1970)
- 173.- Dainichiseika Color & Chemical Manuf. Co. Ltd.;  
Chem. Abstr. 65, 15661h(1966)

- 174.- Hermon Wesslan; Heinz Ahlemann;  
Chem. Abstr. 65, 15661h (1966)
- 175.- Andre K. Scheverin; Helene D. Evans; Walter F. Burrows;  
Chem. Abstr. 62, 1249b (1965)
- 176.- Komishiroku Photo Industry Co. Ltd.;  
Chem. Abstr. 68, 3121f (1968)
- 177.- Kudrna Staneslov; Chem. Abstr. 69, 78576m (1968)
- 178.- Franco Simone; Marini Manlio;  
Chem. Abstr. 70, 92263j (1969)
- 179.- Franco Simone; Marini Manlio; Chem. Abstr. 70, 110504v (1969)
- 180.- Franco Simone; Marini Manlio; Chem. Abstr. 71, 35009c (1969)
- 181.- Franca Simone; Marini Manlio; Chem. Abstr. 71, 50686q (1969)
- 182.- Yano Tetsuo; Igushi Shigeru; Chem. Abstr. 71, 96852u (1969)
- 183.- Buck Stricklin; Chem. Abstr. 64, 16886g (1966)
- 184.- Time Inc.; Chem. Abstr. 57, 12006f (1962)
- 185.- F. W. H. Mueller; B. Roth; Chem. Abstr. 59, 8299c (1963)
- 186.- Steven Levinos; Chem. Abstr. 58, 1608b (1963)
- 187.- Andre K. Schwerin; Fritz W. H. Mueller; Steven Levinos;  
Chem. Abstr. 64, 13613f (1966)
- 188.- Dolor N. Adanis; Elmer F. Deal; Chem. Abstr. 65, 8238f (1966)
- 189.- Toepfl Rosemarie; Maeder Arthur; Chem. Abstr. 70, 97920f (1969)
- 190.- Enders Heinz; Pusch Guenther; Chem. Abstr. 71, 14142a  
(1969)
- 191.- Masamoto Junzo; Tamaguchi Koretaka;  
Chem. Abstr. 72, 4234p (1970)
- 192.- Masamoto Junzo; Ohizumi Chikivo; Chem. Abstr. 72, 4235q  
(1970)
- 193.- Pogarskaya T. I.; Segalova E. E.; Chem. Abstr. 70, 69089y  
(1969)
- 194.- Nagase Kumibiko; Sakaguchi Kahú;

- Chem. Abstr. 72, 47908a(1970)
- 195.- I. Ya. Iyakubovich; V. D. Negadaeva; Chem. Abstr. 65, 3503g  
(1969)
- 196.- Cutter Paul; Hamilton Donald N.; Chem. Abstr. 69, 44638t  
(1968)
- 197.- Landise Michael A.; Coleman Lester E.;  
Chem. Abstr. 71, 22994v(1969)
- 198.- Odiner James; Chem. Abstr. 72, 122999q(1970)
- 199.- Sibert Frederick J.; Chem. Abstr. 71, 4978p(1969)
- 200.- Geurevitch Michael; Babadette Robert;  
Chem. Abstr. 71, 113654a(1969)
- 201.- Chaille James, L.; Niederhauser Warren D.;  
Chem. Abstr. 71, 5030k(1969)
- 202.- Chaille James, L.; Niederhauser Warren, D;  
Chem. Abstr. 71, 2999x(1969)
- 203.- Nomura Yakam; Sato Junichi; Chem. Abstr. 71, 114805n(1969)
- 204.- Roehm & Haas; Chem. Abstr. 71, 82274v(1969)
- 205.- Sekisui Chemical Co. Ltd.; Chem. Abstr. 65, 20314a(1966)
- 206.- Coleman Lester, E.; Chem. Abstr. 70, 69974(1969)
- 207.- Nagase Kunibiko; Sakagushi Kohi;  
Chem. Abstr. 64, 920e(1966)
- 208.- Henkel & Cie.; Chem. Abstr. 55, 17051i(1961)
- 209.- Farona Michael H.; Chem. Abstr. 72, 85715w(1970)
- 210.- Gilbert J. McEvans; Richard B. Beider;  
Chem. Abstr. 59, 1845g(1963)
- 211.- Farbenfabriken Bayer.; Chem. Abstr. 65, 4023d(1966)
- 212.- Goodlass Wall & Co. Ltd.; Chem. Abstr. 65, 4112b(1966)
- 213.- N. Rudkouskaya; E. E. Krovtsan.; Chem. Abstr. 63, 2616c(1965)
- 214.- Imperial Chemical Industries Co. Ltd.;  
Chem. Abstr. 63, 4489c(1965)
- 215.- Formica Corp.; Chem. Abstr. 68, 60628z(1968)

- 216.- Grace, W.R. & Co.; Chem. Abstr. 70, 30197g(1969)
- 217.- Lubrizol Corp.; Chem. Abstr. 70, 30159w(1969)
- 218.- British Iron and Steel Research Assoc.;  
Chem. Abstr. 71, 14236j(1969)
- 219.- Grace, W.R. and Co.; Chem. Abstr. 71, 51328m(1969)
- 220.- Williams Terence ; Hayas Michael, W;  
Chem. Abstr. 72, 13925s(1970)
- 221.- V. I. Zavnazhina, Yu; N. Mikhailavskii;  
Chem. Abstr. 68, 65089j(1968)
- 222.- Kazys Sekmakas; Chem. Abstr. 70, 103661r(1969)
- 223.- Welsh William M.; Chem. Abstr. 70, 103661r(1969)
- 224.- Tobiyama Nishi; Yamada Takeshi;  
Chem. Abstr. 71, 73679d(1969)
- 225.- Samour Carlos M.; Sotas Donatos;  
Chem. Abstr. 72, 80023j(1970)
- 226.- Zaitseva, L.M.; Mukhina, E.V.; Chem. Abstr. 72, 22236v (1970)
- 227.- Bazler Seward M.; Chem. Abstr. 71, 114289s(1969)
- 228.- Mabrey David, W; Pratt Ivor; Oscar Williams, E.;  
Chem. Abstr. 71, 51324g(1969)
- 229.- Douds Robert, G.; Ostrowski John;  
Chem. Abstr. 70, 487225n(1969)
- 230.- Roger M. Christenson; Henry A. Vogel.;  
Chem. Abstr. 65, 18857f(1966)
- 231.- Imperial Chemical Industries Co. Ltd.;  
Chem. Abstr. 68, 4007j(1968)
- 232.- Celanese Coating Co.; Chem. Abstr. 67, 109713u(1967)
- 233.- Celanese Coatings Co.; Chem. Abstr. 67, 109729u(1967)
- 234.- Norman Nelan; Chem. Abstr. 67, 109735f(1967)
- 235.- Jerry N. Koral; John C. Petropulus;  
Chem. Abstr. 66; 3894u(1967)

- 236.- Jerry N.Koral;John C.Petropolis.;  
Chem.Abstr.65,18845f(1966)
- 237.- Sounders Electricque Autogene Procedes Arcos S.A.;  
Chem.Abstr.65,20372f(1966)
- 238.- William F.Hill Jr.;Chem.Abstr.65,17158c(1966)
- 239.- John S.Pry;Glenn S.Peacock;Joseph W.Hagam;  
Chem.Abstr.65,15673h(1966)
- 240.- Kasys Sekmakas;Roland F.Stand;  
Chem.Abstr.64,19983b(1966)
- 241.- Kasys Sekmakas;Chem.Abstr.64,8422a(1966)
- 242.- Roger M.Christenson-Chem.Abstr.63,762b(1965)
- 243.- Chlonpek Leroy A.;Sekmakas Kazys;  
Chem.Abstr.72,123061q(1970)
- 244.- Robert Hart;Chem.Abstr.68,22819e(1968)
- 245.- C.F.Feldman;R.C.Whitney;H.D.Anspon;  
Chem.Abstr.66,38922c(1967)
- 246.- C.F.Feldman;R.C.Whitney;H.D.Anspon;  
Chem.Abstr.66,105974m(1967)
- 247.- Mantell Gerald;Helen Arthur E.;  
Chem.Abstr.71,82620e(1969)
- 248.- Tokai Oil Industries Co.Ltd.;  
Chem.Abstr.68,70264s(1968)
- 249.- Gritskov I.V.;Ivanov V.M.;Gershovich F.S.;  
Chem.Abstr.71,51170d(1969)
- 250.- Styrene Co-polymers Ltd.;Chem.Abstr.66,11656k(1967)
- 251.- Deering Milliken Research Corp. ;  
Chem.Abstr.65,4027a(1966)
- 252.- Landise M.A.;Foxone E.R.;Chem.Abstr.70,116279x(1969)
- 253.- Weaver David E.;Chem.Abstr.70,58698v(1969)
- 254.- John M.Crudden;Clemens Bandy.;  
Chem.Abstr.67,4492s(1967)

- 255.- Mitsubishi Rayon Co.Ltd.;Chem.Abstr.71,113711s(1969)  
256.- Dekking Henri G.G.;Chem.Abstr.70,30614n(1969)  
257.- John R.Cadwell.;Chem.Abstr.66,20013x(1967)  
258.- Robinson Ralph Sidney;Robinson Peter Vernon;  
Chem.Abstr.71,#2048b(1969)  
259.- Farbenfabriken Bayer A.;Chem.Abstr.66,20018c(1967)  
260.- Le Roy Achlowpek;Kazys Sekmakas;  
Chem.Abstr.64,8404f(1966)  
261.- De Soto Chemical Coatings Inc.;  
Chem.Abstr.64,8499a(1966)  
262.- Farbenfabriken Bayer;Chem.Abstr.63,5821g(1964)  
263.- Frank Eekete;Chem.Abstr.61,12151b(1964)  
264.- Johnson & Johnson;Chem.Abstr.65,9111h(1966)  
265.- Kazys Sekmakas;Chem.Abstr.64,8495c(1966)  
266.- Maat Schappij;Chem.Abstr.61,16264g(1964)  
267.- V.Weigel K.;Chem.Abstr.69,107293z(1968)  
268.- Conrad L.Lynch;Chem.Abstr.64,6835h(1966)  
269.- De Soto Chemical Coating Inc.;  
Chem.Abstr.67,83044z(1967)  
270.- Kazys Sekmakas;Chem.Abstr.66,11946b(1967)  
271.- William F Rutherford.;Chem.Abstr.66,56684f(1967)  
272.- Pittsburgh Plate Glass Co.  
Chem.Abstr.66,56678g(1967)  
273.- H.H.Flegenheimer;Chem.Abstr.64,8497e(1966)  
274.- Kazys Sekmakas;Chem.Abstr.62,5410e(1965)  
275.- Henry Vogel;Harold Britte;Chem.Abstr.61,16313e(1964)  
276.- Richard H.Martin jr.;Chem.Abstr.55,27986c(1961)  
278.- Fleetwood Williams,L.;Chem.Abstr.72,122164p(1970)

- 279.- Rudolf Mueller; Erwin Heinrich;  
Chem. Abstr. 60, 9416b(1964)
- 280.- John R. Cadwell; Edwin H. Hill; Clarence C. Dannelly;  
Chem. Abstr. 55, 19267a(1961)
- 281.- Badische Anilin-Und soda Fabriken.;  
Chem. Abstr. 71, 71886v(1969)
- 282.- Masuda Shiro; Konishi Kozo; Suzuki Masaki;  
Chem. Abstr. 71, 62248m(1969)
- 283.- Courtaulds Ltd.; Chem. Abstr. 71, 40168h(1969)
- 284.- Benedette Luigi; Cossi Giovanni;  
Chem. Abstr. 71, 14147f(1969)
- 285.- Dow Chemical Co.; Chem. Abstr. 68, 60502d(1968)
- 286.- Farbenfabriken Bayer A.; Chem. Abstr. 64, 8498d(1966)
- 287.- CIBA Ltd.; Chem. Abstr. 64, 8498d(1966)
- 288.- Denis J. Danning; Robert J. Ludwingsen;  
Chem. Abstr. 64, 9955h(1966)
- 289.- Francis W. Michelatte; Alice W. Pucknat;  
Chem. Abstr. 64, 19989g(1966)
- 290.- Pittsburgh Plate Glass Co.;  
Chem. Abstr. 64, 16143c(1966)
- 291.- Edward C. Haskell; Francis W. Mitchelatte;  
Chem. Abstr. 65, 5679d(1966)
- 292.- Dainerer Wolfgang R; Ranch-Puntigam;  
Chem. Abstr. 72, 112893m(1970)
- 293.- Imperial Chemistry Industries. Co. Ltd.;  
Chem. Abstr. 64, 17868f(1966)
- 294.- Canadian Industries Ltd.; Chem. Abstr. 61, 5908g(1964)
- 295.- Gustav Pieper; Heino Logemann;  
Chem. Abstr. 61, 7233g(1964)
- 296.- Neil B. Graham.; Chem. Abstr. 60, 10925f(1964)

- 297.- Roger M.Christenson;Frel S.Shahade;  
Chem.Abstr.60,10926h(1964)
- 298.- Henkel & Cie.;Chem.Abstr.57,13917g(1962)
- 299.- Norbert Goetz; Wilhelm Ruewehs;Rof Zeidler;  
Chem.Abstr.57,1124b(1962)
- 300.- Wilhelm Graulich;Gustav Siwm;  
Chem.Abstr.58,7005d(1963)
- 301.- La Barre L.Joggard;Chem.Abstr.59,15498a(1963)
- 302.- John G.Abramo;Esarl C.Chopin.;  
Chem.Abstr.59,7755b(1963)
- 303.- David B.Forrest;Joseph F.Smelko;  
Chem.Abstr.59,4170b(1963)
- 304.- Arthur L.Johnson;Max Marf;John K.White;  
Chem.Abstr.55,8891c(1961)
- 305.- Kollinsky Fritz;Hubner Klaus;  
Chem.Abstr.72,56787r(1970)
- 306.- Sobieski James F.;Zerver Michael C.;  
Chem.Abstr.71,103294u(1969)
- 307.- Chamol Walter M.;Robin Burton H.;  
Chem.Abstr.71,81879j(1969)
- 308.- Ashjian Henry;Chem.Abstr.71,72028d(1969)
- 309.- Lantur Raymund;Quellet Lorenzo;  
Chem.Abstr.71,71200s(1969)
- 310.- Blatz Phillip S.;Chem.Abstr.71,50884c(1969)
- 311.- Jones David Varnov H.;Chem.Abstr.70,116346s(1969)
- 312.- Porowska Engelina;Taniewski Michael;  
Chem.Abstr.70,116278w(1969)
- 313.- Koller Theodore;Toepfl Resemarie;  
Chem.Abstr.70,48703d(1969)
- 314.- Zienmic,W.C.;Chem.Abstr.70,31612a(1969)
- 315.- Lesota Stanleg;Larsson Bjorn E;  
Chem.Abstr.69,37198w(1968)

- 316.- Washiki Hironaga; Yamanchi Takshi;  
Chem. Abstr. 69, 11480g (1968)
- 317.- Pahelmann Heins; Florus Garhard;  
Chem. Abstr. 69, 8804a (1968)
- 318.- Sekmakas Kazys; Stand Roland F.;  
Chem. Abstr. 69, 88049f (1966)
- 319.- Badische Anilin- & Soda Fabrik.;  
Chem. Abstr. 68, 41108p (1968)
- 320.- De Soto Chemical Coating, Co.;  
Chem. Abstr. 68, 41100e (1968)
- 321.- Raymond Santhier; Chem. Abstr. 68, 50565n (1968)
- 322.- V. U. Krapukhin; I. A. Sokilov; M. N. Kotsyuchenko;  
Chem. Abstr. 68, 60502d (1968)
- 323.- Hercules Co.; Chem. Abstr. 68, 115777c (1968)
- 324.- Badische Anilin & Soda-Fabrik.;  
Chem. Abstr. 67, 83040v (1967)
- 325.- Hans Wilhelm; Matthias Marx; Chem. Abstr. 67, 109743d (1967)
- 326.- Patsy O. Sherman; Samuel Smith;  
Chem. Abstr. 67, 109721v (1967)
- 327.- Farbenfabriken Bayer.; Chem. Abstr. 67, 101126j (1967)
- 328.- Johnson & Johnson; Chem. Abstr. 66, 20017b (1967)
- 329.- Imperial Chemical Industry Co. Ltd.;  
Chem. Abstr. 66, 105987t (1967)
- 330.- Roehm & Haas; Chem. Abstr. 66, 116786c (1967)
- 331.- Stamicarbon N. V.; Chem. Abstr. 65, 18859a (1966)
- 332.- Harry D. Anson; Charles F. Feldman.;  
Chem. Abstr. 65, 5675e (1966)
- 333.- Henry Vogel.; Chem. Abstr. 65, 5675g (1966)
- 334.- Norman G. Gaylord; Chem. Abstr. 65, 5678e (1966)
- 335.- Ishikawa Shizuo; Chem. Abstr. 72, 112056r (1970)

- 336.- Weaver David; Chem. Abstr. 71, 39768x(1969)
- 337.- K.M. Zurabyan; V. I. Elseeva; P. I. Rokhlin.;  
Chem. Abstr. 58, 22788u(1968)
- 338.- Karl Dinges; Erwin Mueller; Chem. Abstr. 65, 13884a(1966)
- 339.- Monsanto Co.; Chem. Abstr. 70, 78533r(1969)
- 340.- J.R. Cadwell; C.C. Danewll; Chem. Abstr. 62, 14916d(1965)
- 341.- Jorgensen August, H. Jr.; Chem. Abstr. 71, 31204q(1969)
- 342.- Curt B. Roth.; Chem. Abstr. 61, 12838c(1964)
- 343.- Kurt Zitel; Karl Heinrich Knapp;  
Chem. Abstr. 58, 7056d(1963)
- 344.- Krueger Robert C.; Chem. Abstr. 71, 62385d(1969)
- 345.- Sato Hisao; Chem. Abstr. 71, 13926x(1969)
- 346.- Shakhbazayan R.T.; Chem. Abstr. 70, 12692k(1969)
- 347.- Hayakora Takuro; Takao Seiji;  
Chem. Abstr. 72, 122308p(1970)
- 348.- Miyake Yosuihiro; Osaki Shoichiro;  
Chem. Abstr. 72, 122429d(1970)
- 349.- Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 70, 107170c(1969)
- 350.- Hurst Jack; Chem. Abstr. 70, 78777y(1969)
- 351.- Hodgdon Russell B.; Chem. Abstr. 70, 58548w(1969)
- 352.- Kobayashi Hideiko; Yamaguchi Koretaka;  
Chem. Abstr. 70, 115695t(1969)
- 353.- Kosuga Ichiro; Mascla Taneo;  
Chem. Abstr. 71, 4239y(1969)
- 354.- Azorlosa Julian L.; Chem. Abstr. 70, 39064u(1969)
- 355.- Siegel Frederick H.; Chem. Abstr. 70, 108046p(1969)
- 356.- Dayani Mahmood T.; Ingraham John D.;  
Chem. Abstr. 70, 21702r(1969)
- 357.- Lees Ronald D.; Chem. Abstr. 72, 24402a(1970)

- 358.- Buhl Frank C.;Chem.Abstr.70,50319b(1969)  
359.- Regele Zoltan;Chem.Abstr.71,102739f(1969)  
360.- Dallon Horace;Chem.Abstr.70,58694r(1969)  
361.- Johnston Nelson G.;Chem.Abstr.71,51507u(1969)  
362.- Jurish Myron J.;Chem.Abstr.71,40508u(1969)  
363.- American Cyanamid Co.;Chem.Abstr.71,23116x(1969)  
364.- Hoover Mervin F.;Padden John J.;  
Chem.Abstr.71,62822u(1969)  
365.- Rev.Ind.Fr.Petrole. Ann. Combust. Liquids.;  
Chem.Abstr.71,31994x(1969)  
366.- Atkins Bobby L.;Chem.Abstr.70,98482b(1969)  
367.- Badische Anilin-und-Soda-Fabrik.;  
Chem.Abstr.71,5231b(1969)  
368.- Coleman Lester;Chem.Abstr.70,30639c(1969)  
369.- Robinson Ralph Sindy;Robinson Peter V.;  
Chem.Abstr.70,79222a(1969)  
370.- Beck Koller & Co.;Chem.Abstr.68,14158y(1968)  
371.- John F. Rooney;Edward W. Boulger;  
Chem.Abstr.67,118218p(1967)  
372.- Jones David Vernon H.;Chem.Abstr.70,116308f(1969)  
373.- Knight Herbert G.;Chem.Abstr.71,14740u(1969)  
374.-Dow Chemical Co.;Chem.Abstr.66,56327s(1967)  
375.- Bishop William T.;Chem.Abstr.71,40831u(1969)  
376.- Robinson Ralph Sidney; Robinson Peter V.;  
Chem.Abstr.70,79220y(1969)  
377.- Sahu T.;Misra Gauri S.;Chem.Abstr.70,88845h(1969)  
378.- Ikeda Itsuo;Hamanaka Mikiko;  
Chem.Abstr.72,91368b(1970)  
379.- Skwarski Tadeusz;Mikolajczyk Wlodzinnerz;  
Chem.Abstr.70,116148d(1969)

- 380.- Needles Howard L.;Chem.Abstr.70,69199j(1969)  
381.- Atomic Energy of Canada.;Chem.Abstr.70,20937j(1969)  
382.- Baltals G.;Roskin E.S.;Chem.Abstr.70,20884q(1969)  
383.- Schamberg Eckehard;Haigne Juerg;Chem.Abstr.72,112047p  
(1970)  
384.- Inano Mitsumasa;Chem.Abstr.72,68445r(1970)  
385.- Jasinski Victor;Fein Marvin;Chem.Abstr.72,4413w(1970)  
386.- Nakagashi Yasuhiro;Chem.Abstr.71,114281p(1969)  
387.- Barabas Eugene;Grosser Frederick;  
Chem.Abstr.71,113706u(1969)  
388.- Dick Egon;Chem.Abstr.71,6139t(1969)  
389.- Harry Burrell;Herbert Behr;Chem.Abstr.64,12968e(1965)  
390.- Neimo Leo;Ehrnroath Elsa;Chem.Abstr.71,40468f(1969)  
391.- Reyes Zoila;Clerk Carroll F.;Comas Marie;  
Chem.Abstr.71,4653d(1969)  
392.- Kulryankiva V.I.;Melotkov V.A.;  
Chem.Abstr.71,4653d(1969)  
393.- Cramer Walter;Houtman A.;Jan P.W.Niuck;  
Chem.Abstr.72,123166c(1970)  
394.- Ide Fumio;Oseki Takao;Itah Kazuo;  
Chem.Abstr.70,58618u(1969)  
395.- Dimirtiu Severian;Simionescu Crestoford;  
Chem.Abstr.70,58490w(1969)  
396.- Cox G.H.;Osmand D.W.;Skinner M.W.;  
Chem.Abstr.69,60085r(1968)