

43
2ej°



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE POLIMEROS ZWITTERIONICOS
DE ALTO PESO MOLECULAR TIPO
SULFOBETAINICOS Y CARBOXIBETAINICOS



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ARMANDO PINEDA CONTRERAS

FALLA DE CRIGEN

1991



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 está 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.

INDICE

CAPITULO I. Introducción y objetivos.	1
CAPITULO II. Generalidades.	5
1. Polimeros y polimerización.	5
2. Características de enlace.	6
3. Polimerización por cadena.	6
3.1. Polimerización de compuestos vinílicos por radicales libres.	6
3.2. Polimerización aniónica.	12
4. Condiciones de polimerización.	15
4.1. Polimerización en sistemas homogéneos.	15
4.2. " " " heterogéneos.	16
5. Caracterización fisicoquímica.	17
5.1. Determinación del peso molecular de polimeros.	17
5.1.1. Viscosidad de disoluciones.	18
5.1.2. Cromatografía de permeación en gel.	22
5.2. Temperaturas de transición.	26
6. Coagulación y floculación.	26
6.1. Teoría de coagulación y floculación.	28
6.2. Clasificación de floculantes.	30
6.2.1. Floculantes inorgánicos o electrolitos.	30
6.2.2. " naturales.	31
6.2.3. " sintéticos.	32
CAPITULO III. Antecedentes.	36
1. Rutas de síntesis.	39
1.1. Rutas de los polizwitteriones a partir de la	

2-vinilpiridina.	41
1.1.1. Reacciones de cuaternización de aminas.	42
1.1.2. Hidrólisis de ésteres.	44
1.2. Rutas de los polizwitteriones a partir de la 4-vinilpiridina.	46
1.3. Rutas de los polizwitteriones a partir del metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo.	48
CAPITULO IV. Parte experimental.	50
1. Síntesis de los homopolímeros.	50
1.1. Polimerización aniónica.	50
1.1.1. Purificación de materias primas.	51
1.1.2. Preparación del iniciador DMMA.	52
1.1.3. " " " DFHL.	53
1.1.4. Reacción de polimerización.	53
1.2. Polimerización vía radicales libres.	55
1.2.1. Purificación de materias primas.	55
1.2.2. Reacción de polimerización.	56
2. Síntesis de las polisulfobetainas.	56
2.1. Purificación de materias primas.	57
2.2. Reacción de cuaternización.	57
3. Síntesis de las polisulfobetainas.	57
3.1. Reacción de cuaternización.	58
3.1.1. Cuaternización del PCDMAEMD.	59
CAPITULO V. Resultados.	60
1. Resultados y discusión.	60
1.1. Análisis de parte química.	60
1.2. Caracterización.	69

CAPITULO VI. Conclusiones.	81
APENDICE.	84
BIBLIOGRAFIA.	100



CAPITULO I

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se han desarrollado nuevas estructuras de polímeros con propiedades floculantes y debido a que los resultados de las pruebas de floculación han sido exitosas,⁽¹⁾ se han sintetizado nuevas estructuras de materiales poliméricos con posibles propiedades floculantes.

El presente trabajo comprende la síntesis de estos materiales zwitteriónicos e incluye su caracterización por los métodos comunes para las macromoléculas: determinación del peso molecular por viscosimetría y por cromatografía de permeación en gel GPC ; espectroscopias infrarroja IR , ultravioleta UV , resonancia magnética nuclear RMN-H y análisis elemental.

Dentro de estos materiales sintetizados se encuentran las polisulfobetainas y las polícarboxíbetainas, los cuales pertenecen a los llamados polizwitteriones, ya que en ellos se encuentran una

carga positiva y una negativa unidas por enlaces covalentes y localizadas en la misma molécula.

Los polizwitteriones son una clase especial de materiales que presentan propiedades fisicoquímicas únicas, debido a la presencia de cargas positivas y negativas en la cadena polimérica y han resultado de gran interés debido a su facilidad de síntesis y sus potenciales aplicaciones en la recuperación terciaria del petróleo y en el tratamiento de aguas residuales.

El proceso de floculación con polímeros para la eliminación de partículas suspendidas en aguas residuales, ha resultado ventajoso, si se compara con los materiales inorgánicos, tales como el óxido de aluminio, debido a que se usan en dosis pequeñas a consecuencia del alto peso molecular del polímero floculante. Los floculantes poliméricos que se utilizan en el tratamiento de aguas en su mayor parte son derivados de poliamidas o polímeros con grupos amino susceptibles de ser cuaternizados. El alto peso molecular con una distribución angosta, su solubilidad en agua y la presencia de grupos altamente polares son requerimientos esenciales para obtener un polímero con propiedades floculantes ideales. (2,3)

Con lo discutido anteriormente, acerca de los requerimientos de los polímeros floculantes para funcionar como tales y las nuevas estructuras que se están sintetizando para ello, se plantearon los siguientes objetivos para desarrollar en el presente trabajo:

- 1 . Sintetizar polímeros de la 2 y 4 vinilpiridina y del metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo, de alto peso molecular.
- 2 . Realizar la reacción de cuaternización sobre el nitrógeno de la unidad repetitiva para obtener las *poliacrilatoisinas* y *poliacrilatoisinas* .
- 3 . Caracterizar físicoquímicamente cada uno de los compuestos obtenidos.

Para el desarrollo de estos objetivos se realizó la síntesis de los polímeros zwitteriónicos, mencionados anteriormente, en dos etapas: la polimerización del monómero para obtener alto peso molecular y su posterior cuaternización. Para obtener mejores resultados, de los hasta ahora reportados, en peso molecular, ya que es un factor importante como se menciona abajo, se hicieron algunas modificaciones en las condiciones de reacción (como son: la temperatura, el tipo de disolvente, las relaciones estequiométricas y la purificación del producto final).

El resto de la tesis está organizada de la siguiente forma:

Capítulo II: en este capítulo se mencionan algunos de los caminos para la síntesis de polímeros y su caracterización; se menciona brevemente las teorías de coagulación y floculación y la clasificación de los floculantes.

Capítulo III: aquí se mencionan las rutas que se han reportado, tanto para la síntesis de los homopolímeros como de los

polizwitteriones en estudio; las rutas que hemos seguido y los cambios realizados para la obtención de resultados satisfactorios.

Capítulo IV: en este capítulo indicamos las condiciones de reacción para la síntesis de los homopolímeros de la 2 y 4 vinilpiridina y del metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo con su posterior modificación a polizwitteriones.

Capítulo V: en este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos, tanto en la parte química como en la caracterización de los materiales mencionados anteriormente.

Capítulo VI: por último, en esta sección concluimos, de acuerdo con los resultados obtenidos, en el logro de los objetivos planteados.



CAPITULO II

II. GENERALIDADES

1. POLIMEROS Y POLIMERIZACIÓN

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como los eslabones forman a una cadena. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero cuando se realiza una polimerización por adición, pero no es el caso en una polimerización por condensación en donde se eliminan grupos pequeños (H_2O , HCl , etc.). El polímero se forma por un proceso denominado *polimerización*, o sea, la unión de muchas moléculas pequeñas para generar otras muy grandes. ^(4,5)

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena denominado *grado*

de polimerización. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización.

2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ENLACES

Generalmente las grandes moléculas de los polímeros tienen enlaces covalentes, mientras que las moléculas o segmentos de la misma molécula se atraen entre sí por "fuerzas intermoleculares", también denominadas "secundarias" o de "van der Waals".

Los enlaces covalentes se caracterizan por altas energías (35-150 kcal/mol), por distancias interatómicas cortas (0.11-0.16 nm) y por ángulos relativamente constantes entre enlaces sucesivos. Las fuerzas secundarias son más difíciles de caracterizar debido a que operan entre moléculas o segmentos de la misma molécula, más que entre un par de átomos. Estas fuerzas aumentan en presencia de grupos polares y disminuyen al aumentar la distancia entre moléculas.

El espaciado intermolecular en los polímeros semicristalinos puede estimarse a partir de las dimensiones de la red cristalina y por la densidad promedio de los polímeros amorfos. En las moléculas pequeñas predominan distancias de 0.2 a 1.0 nm y energías de enlace de 2 a 10 kcal/mol. En una molécula grande, la energía se caracteriza mejor por la densidad de la energía cohesiva, la cual mide la energía por unidad de volumen más bien que por molécula. El enlace de hidrógeno tiene una gran influencia en las propiedades de los polímeros, por ejemplo de la

celulosa (algodón) y de las poliamidas (nylon y proteínas). La multiplicidad de fuertes enlaces de hidrógeno en el algodón seco, le da muchas de las propiedades asociadas con una red con enlaces covalentes, que originan insolubilidad y la imposibilidad de fundirlo, a pesar de que los enlaces verdaderamente covalentes producen solamente una estructura lineal.

En general, los enlaces covalentes gobiernan la estabilidad fotoquímica y térmica de los polímeros.

Por otra parte, las fuerzas secundarias determinan la mayoría de las propiedades físicas que asociamos con compuestos específicos. El fundir, disolver, vaporizar, adsorber, difundir, deformar y fluir, involucran la producción y rompimiento de "enlaces" intermoleculares, de manera que las moléculas pueden moverse adelantándose una de otra o alejarse entre sí. En los polímeros, las fuerzas tienen el mismo papel en el movimiento de segmentos individuales de las moléculas de cadenas largas.^(4,6,11)

Existen dos caminos diferentes generales para la síntesis de polímeros: polimerización por etapas y polimerización por cadena, de los cuales únicamente analizaremos la última por ser la ruta seguida para nuestras reacciones de polimerización. Dentro de la polimerización en cadena discutiremos las reacciones de polimerización aniónica y vía radicales libres.

3. POLIMERIZACION POR CADENA

En la polimerización por reacción en cadena hay una serie de reacciones cada una de las cuales consume una partícula reactiva y genera otra similar de modo que cada reacción individual depende de otra previa. Las partículas reactivas pueden ser *radicales libres, catiónicos e aniónicos*.

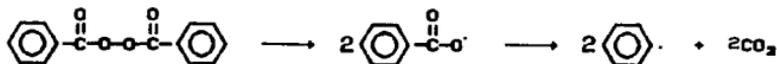
En una polimerización en cadena típica, cada polímero se forma en un tiempo comparativamente corto y entonces se inactiva y permanece sin cambio, mientras reacciona el monómero remanente. A las cadenas que están creciendo pueden adicionarse monómero, pero ni el monómero mismo ni el polímero inactivo pueden adicionarse a otras moléculas de monómero. Las reactividades del monómero, el polímero en crecimiento y el polímero inactivo, son completamente diferentes entre sí. (4,11,12,20)

3.1. POLIMERIZACION DE COMPUESTOS VINILICOS POR RADICALES LIBRES

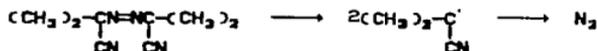
Algunas reacciones orgánicas tienen lugar a través de intermediarios, que poseen un número impar de electrones y consecuentemente un electrón desapareado. Tales intermediarios se conocen como *radicales libres*. Pueden obtenerse por distintos caminos: la descomposición de peróxidos orgánicos o hidropéroxidos o compuestos azo o diazo. Otras formas de generación de radicales libres, ocasionalmente utilizadas para iniciar la polimerización, incluyen la descomposición fotolítica de compuestos con enlaces covalentes; la disociación de enlaces covalentes por radiación de

alta energía; reacciones de oxidación reducción; iniciación electroquímica. (4,6,20)

En muchas de las reacciones en cadena, para la producción de radicales para la polimerización, se utilizan la descomposición térmica o fotoquímica del peróxido de benzóilo:



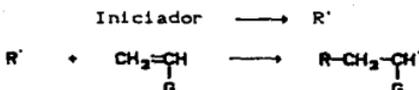
y del 1,1'-azo-bis-iso-butironitrilo:



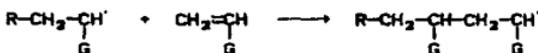
La estabilidad de los radicales varían ampliamente. Los radicales primarios son menos estables y más reactivos que los radicales secundarios, los cuales son a su vez menos estables que los terciarios.

La polimerización vinílica implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero: primero la adición del radical libre generado con el iniciador y luego a la molécula creciente del polímero. Si el radical formado por la descomposición de iniciador se designa por R', las etapas más importantes de la polimerización por radicales se muestran a continuación:

1 ETAPA DE INICIACION DE LA CADENA

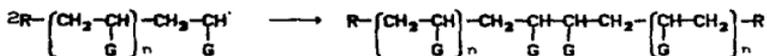


2 ETAPA DE PROPAGACION DE LA CADENA

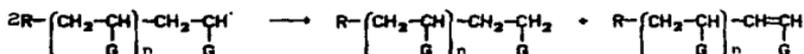


3 ETAPA DE TERMINACION DE LA CADENA

combinación



desproporción



Considerando que el peso molecular de un polimero se ve afectado por muchos factores y lo que nos interesa, en este caso, es obtener pesos moleculares altos, tomaremos en cuenta los efectos que puedan producir al respecto un agente de transferencia, un inhibidor o un retardador.

TRANSFERENCIA DE LA CADENA. La reactividad de un radical puede transferirse a algunas otras especies, con lo que normalmente podrían estas especies ser capaces de continuar la reacción en

cadena. La reacción implica la transferencia de un átomo entre el radical y la molécula, tal como un disolvente u otro aditivo.

El efecto principal de la transferencia de cadena para una molécula pequeña solvatada (disolvente, iniciador o un agente de transferencia de cadena) es la formación de moléculas de polímeros adicionales por cada cadena radical iniciada. La transferencia al polímero y la transferencia al monómero, con la subsiguiente polimerización del doble enlace, conduce a la formación de moléculas ramificadas.

INHIBICION Y RETARDO. Un retardador se define como una sustancia que puede reaccionar con un radical para formar productos incapaces de adicionar monómeros. Si el retardador es muy eficaz, no pueden formarse polímeros; esta condición es algunas veces llamada inhibición, y la sustancia que lo produce, inhibidor.

La acción de un retardador se manifiesta doblemente: se reduce la concentración de radicales y se acorta el tiempo de vida media y, de esta forma, la longitud de las cadenas del polímero.^(4,5)

A menudo el oxígeno disuelto, tanto en disolventes como en reactivos, actúa como un inhibidor al reaccionar con los radicales para dar especies estables. Por ésta razón, la polimerización por radicales libres generalmente se lleva a cabo en atmósfera inerte.

3.2. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA: POLÍMEROS VIVOS

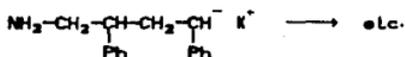
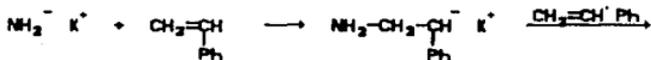
Los mecanismos de la polimerización catiónica y aniónica son menos comprendidos que los mecanismos de la polimerización vía radical, por diversas razones. Los sistemas de reacción son heterogéneos, con intervención de catalizadores inorgánicos y monómeros orgánicos. Pueden producirse efectos en la cinética de la reacción por la presencia de un tercer componente (cocatalizador) en muy pequeña concentración. La polimerización conduce con frecuencia a un polímero de peso molecular muy alto con una velocidad extremadamente elevada, lo que aumenta enormemente la dificultad de obtener datos cinéticos o incluso resultados reproducibles.

La iniciación de la polimerización iónica implica, usualmente, la transferencia de un ion o de un electrón a, o desde, un monómero, con la formación de un par iónico. Por contraste con la polimerización por vía radical, la terminación nunca implica la reacción entre dos cadenas crecientes, sino que tiene lugar usualmente la reacción unimolecular de una cadena con su contra-ion, o una reacción de transferencia que deja una especie demasiado débil para propagarse.

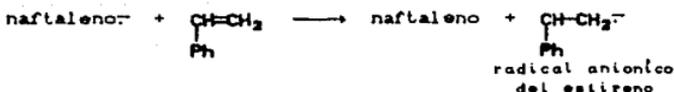
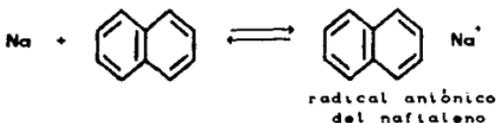
La elevada velocidad de polimerización a bajas temperaturas es una característica de las polimerizaciones iónicas. Es con frecuencia difícil establecer condiciones de reacción uniformes antes de que los reaccionantes se hayan consumido. ^(6,11,12,20)

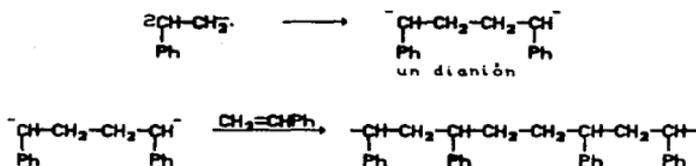
La polimerización aniónica se inicia con bases: amidas de metales

alcalinos. ($\text{Li}^+ \text{NH}_2^-$), compuestos organometálicos, (n-butillitio).



Se pueden emplear metales activos, como Na o Li; en estos casos la iniciación es algo más complicada, como en la polimerización del estireno por la acción del sodio metálico y el naftaleno. Un átomo de sodio transfiere un electrón al naftaleno para formar un radical aniónico que dona el electrón al estireno para generar el radical aniónico del estireno, el cual dimeriza, como lo hacen muchos otros radicales libres. El dianión resultante es el verdadero iniciador que comienza a crecer por ambos extremos.





La polimerización aniónica no se limita al tipo vinílico que comprende dobles enlaces carbono-carbono. También se utiliza para la polimerización con apertura de anillos.

La terminación es siempre unimolecular, habitualmente por transferencia. La recombinación de una cadena con su contraión o la transferencia de un hidrógeno para dar insaturación terminal, es improbable en los mecanismos aniónicos, si se considera la pequeña probabilidad de transferir H^- cuando el contraión es Na^+ . Así, con la polimerización aniónica la terminación usualmente implica transferencia y la cadena cinética se rompe sólo si la nueva especie es demasiado débil para propagarse.

Esto conduce a la situación única en la que por cuidadosa purificación para eliminar todas las especies en las que pueda producirse la transferencia, la etapa de terminación se elimina efectivamente y las cadenas crecientes siguen activas indefinidamente, llamados polímeros "vivos". Sin embargo, se les puede inactivar por adición de un compuesto que reaccione con carbaniones, tales como el agua. (4-0,12,20)

4. CONDICIONES DE POLIMERIZACION

Los procesos de polimerización generalmente se clasifican en homogéneos y heterogéneos, de acuerdo a las condiciones en que se obtiene el polímero.

En nuestra ruta sintética hemos utilizado tanto sistemas homogéneos como heterogéneos con el fin de obtener los mejores resultados posibles en la polimerización. A continuación analizaremos algunos aspectos de los tipos de sistemas utilizados.

4.1. POLIMERIZACION EN SISTEMAS HOMOGENEOS

POLIMERIZACION EN MASA. La polimerización en masa, quizás el método más obvio de síntesis de polímeros, se practica ampliamente en la fabricación de polímeros de condensación, en las que las reacciones son ligeramente exotérmicas y la mayor parte de la reacción tiene lugar cuando la viscosidad de la mezcla es todavía lo bastante baja para permitir con facilidad la transferencia de calor y la eliminación de las burbujas.

La polimerización en masa de los monómeros vinílicos es más difícil, pues las reacciones son altamente exotérmicas y con los iniciadores que usualmente se utilizan, los cuales se descomponen térmicamente, la etapa de iniciación procede a una velocidad que depende fuertemente de la temperatura. Esto, unido al problema de transferencia de calor en que se incurre debido al pronto incremento de la viscosidad en esta reacción, lleva a una dificultad de control y a una tendencia al desarrollo de "puntos calientes" y "zonas incontroladas".

POLIMERIZACION EN SOLUCION. La polimerización de los monómeros vinílicos en solución es ventajosa desde el punto de vista de la disipación del calor y su control. Sin embargo debe elegirse el disolvente adecuado para evitar la transferencia de cadena. (4.6)

4.2. POLIMERIZACION EN SISTEMAS HETEROGENEOS

Los sistemas heterogéneos se clasifican en:

- A) Polimerización en masa con precipitación del polímero.
- B) " " en suspensión.
- C) " " en emulsión.
- D) " " en fase sólida.

Debido, probablemente, a los efectos de inhibición y/o transferencia de cadena, analizados anteriormente, nos vimos obligados a utilizar, para uno de nuestros experimentos, la técnica de polimerización con precipitación de polímero, ya que no se encontró algún disolvente adecuado.

POLIMERIZACION EN MASA CON PRECIPITACION DEL POLIMERO. En la preparación de un polímero insoluble en su monómero o en la polimerización en presencia de un no disolvente del polímero, pueden ocurrir marcadas desviaciones de la cinética de la polimerización por radicales homogénea. Esto es, pueden mostrarse ciertas autoaceleraciones hasta una cierta conversión del monómero, que la velocidad inicial sea proporcional a una potencia de la concentración de iniciador ligeramente menor que uno. Estos hechos que sugieren que la reacción normal bimolecular de

terminación no se produce, se explican por el atrapamiento y oclusión de los radicales en el polímero no hinchado y con una configuración tipo madeja que precipita. Esto se ha confirmado por la presencia de radicales en el polímero, tanto por técnicas químicas como por resonancia electrónica paramagnética.⁽⁴⁾

5. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

Una vez que el polímero ha sido sintetizado, es necesario hacer una caracterización fisicoquímica para comprobar su estructura y verificar si el peso molecular es el adecuado para los fines que se persiguen.

Los métodos más comunmente utilizados para la caracterización de macromoléculas son: espectroscopias IR, RMN-H, UV para la verificación o determinación de la estructura del compuesto; DSC para determinar la Tg del polímero y determinación del peso molecular, que para nuestro caso, se determinó por viscosimetría y por GPC. A continuación discutiremos un poco acerca de algunos de estos métodos.

5.1. DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR DE POLÍMEROS

Los pesos moleculares de los polímeros pueden determinarse por métodos fisicoquímicos, tales como el análisis de grupos terminales, por medidas de propiedades coligativas, dispersión de luz o ultracentrifugación, o por la medida de viscosidad de disoluciones diluidas. Todos estos métodos excepto el último son, en principio, absolutos. Los pesos moleculares se pueden calcular

sin hacer referencia a calibrado alguno por otro método. La viscosidad de disoluciones diluidas, sin embargo, no es una medida directa de la masa molecular. Su valor reside en la sencillez de la técnica y en el hecho de que pueden relacionarse empíricamente con la masa molecular para muchos sistemas.

De los métodos arriba mencionados, sólo discutiremos viscosimetría y GPC, que fueron los métodos utilizados dada la infraestructura del laboratorio.

5.1.1. VISCOSIDAD DE DISOLUCIONES

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales; la simplicidad en la medida y la utilidad en la correlación viscosidad-peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

Las medidas de la viscosidad de una disolución corrientemente se realizan por comparación del tiempo de flujo, t , requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar y se compara con el correspondiente tiempo de flujo, t_0 , para el disolvente. ^(4,12)

NOMENCLATURA DE VISCOSIDADES DE DISOLUCIONES

El cociente de la viscosidad de un polímero y la del disolvente se llama viscosidad relativa, y puede ser determinada por la relación:

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$$

en donde η es la viscosidad de la disolución del polímero, η_0 es la viscosidad del disolvente.

Puesto que la viscosidad relativa, η_{rel} , es una relación de viscosidades, es adimensional, como en el caso de la viscosidad específica. Sin embargo, puesto que el valor para la viscosidad reducida se obtiene dividiendo η_{sp} por la concentración, η_{red} se expresa en unidades recíprocas a la concentración (ml/g). La viscosidad intrínseca tendrá las mismas unidades.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a $c=0$, pero es una función del disolvente utilizado y de la temperatura. La viscosidad inherente para una concentración específica, frecuentemente, se utiliza como una aproximación de $[\eta]$.

A continuación se muestran las relaciones de viscosidad más comunmente utilizadas:

viscosidad relativa	$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$
" específica	$\eta_{sp} = \eta/\eta_0 - 1$
" reducida	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$
" inherente	$\eta_{inh} = (c \ln \eta_{red})/c$
" intrínseca	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$

La viscosidad de una disolución diluida se mide comunmente en viscosímetros capilares del tipo de Ostwald-Kenske o Ubbelohde. (figura 1).

Para lograr una precisión elevada, se deben observar las siguientes precauciones: las medidas de viscosidad deben realizarse en un baño a temperatura constante (con una precisión de ± 0.01), el tiempo de flujo debe ser normalmente largo para minimizar las correcciones necesarias que se aplican a los datos

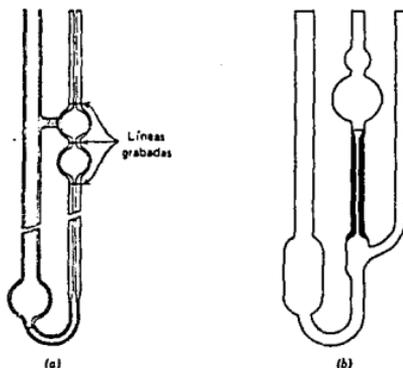


fig.1 Viscosímetros capilares para viscosidad de polímeros en solución. a) Ostwald. b) Ubbelohde.

observados. Para precisar en la extrapolación a $c=0$, la concentración de la disolución se restringe al intervalo en el que las viscosidades relativas están situadas entre 1.2 y 2.2.

La predicción de Staudinger en 1930 de que la viscosidad reducida de un polímero es proporcional a su peso molecular ha necesitado sólo una ligera modificación: la viscosidad reducida ha

sido sustituida por la viscosidad intrínseca y se ha admitido que es proporcional a una potencia del peso molecular, α , un poco menor que 1. Esta relación está dada por la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

en donde K y α son constantes que se determinan a partir de una representación doble logarítmica de la viscosidad intrínseca frente al peso molecular. Para polímeros tipo madeja, el exponente α varía de 0.5, hasta un máximo de alrededor de 1. Para muchos sistemas α se sitúa entre 0.6 y 0.8. Los valores típicos de K se sitúan en un rango entre 0.5 y 5×10^{-4} ml/g. Ambos, K y α vienen dados como función de los disolventes, así como del tipo del polímero y la temperatura. Esta relación empírica entre viscosidad y peso molecular es válida sólo para polímeros lineales. (11,12,20)

5.1.2. CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)

La cromatografía de permeación en gel, la cual ha sido llamada filtración en gel, es un tipo de cromatografía de elución líquido-sólido que separa polímeros polidispersos en fracciones por medio de la acción de tamizado de una gel de poliestireno altamente reticulado u otro tamiz de empacamiento, los cuales sirven como fase estacionaria y están comercialmente disponibles en una amplia distribución de tamaños de poro ($1-10^6$ nm). Los poros de estas gels son del mismo tamaño que las dimensiones de las moléculas del polímero.

Las teorías y modelos de fraccionamiento de GPC, indican que el volumen hidrodinámico de la molécula es el factor que dirige la separación y no el peso molecular.

Una muestra de una disolución diluida de polímero se introduce en una corriente de disolvente que fluye a través de la columna. Al fluir las moléculas de polímero disueltas a través de las esferas porosas (fig.2) pueden difundirse por la estructura porosa interna del gel en un grado que depende de su tamaño y de la distribución de tamaños de los poros del gel. Las moléculas más grandes pueden entrar sólo en una pequeña fracción de la porción interna del gel, o son completamente excluidas y eluyen primero (su volumen de retención es más pequeño); las moléculas de polímero más pequeñas penetran en una fracción mayor en el interior del gel; por lo que requieren más tiempo para eluir (su volumen de retención es más largo).^(11,12)

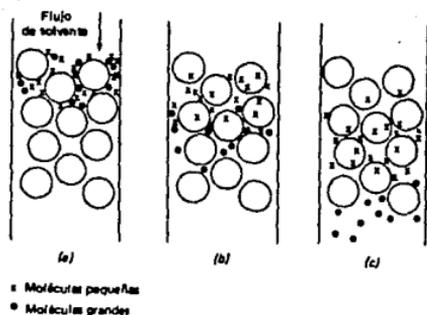


fig.2 Proceso de cromatografía por permeación en gel. a) inyección, b) elución, c) separación.

Por tanto, cuanto mayor es la molécula, menos tiempo permanece en el interior del gel y recorre la columna rápidamente. Las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna por orden a su volumen molecular, a diferencia de su peso molecular, saliendo primero las más grandes. Las muestras se pueden coleccionar y la concentración analizar por métodos diferentes o se puede utilizar una celda de flujo continuo para medir alguna propiedad que pueda correlacionarse con la concentración, tal como la conductividad, la radiactividad, la absorbancia de luz o el índice de refracción. La absorbancia al infrarrojo, como una medida de concentración, agrega otra dimensión al análisis de distribución, porque se puede escoger una banda en la región infrarroja que sea específica a un grupo funcional y, por lo tanto, a un componente en una mezcla o en un copolímero. (6,12)

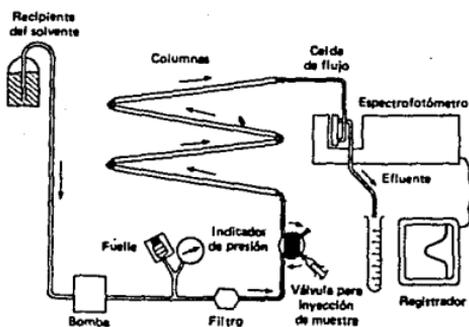


Fig. 3 Aparato para GPC.

No ha aparecido aún una teoría completa que prediga los tiempos de retención o los volúmenes como función del tamaño molecular para la cromatografía de geles permeables. Se calibra empíricamente una columna o conjunto de columnas (con geles de distinto tamaño) para que dé una relación, de modo que pueda convertirse en una curva de distribución de tamaños moleculares por medio de una representación de cantidad de soluto frente a volumen de retención. Por comodidad, se utilizan con frecuencia estándares de poliestirenos de distribución estrecha. Si el calibrado se hace en términos de un parámetro de tamaño molecular, generalmente $[\eta]M$, puede aplicarse a una gran variedad de polímeros tanto lineales como reticulados (fig. 4).

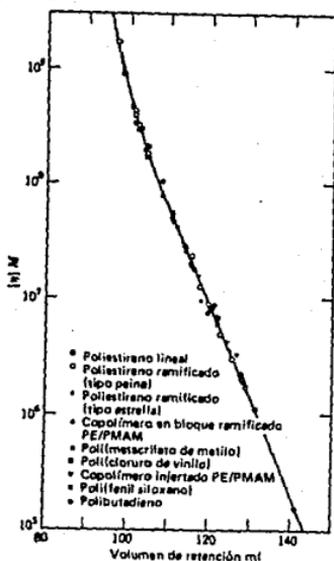


fig. 4 Curva de calibrado para OPC basada en el volumen hidrodinámico expresado por $[\eta]M$.

La cromatografía de permeación en gel ha resultado muy valiosa, aplicándose a una gran variedad de disolventes y polímeros, según el tipo de gel utilizado. La elusión toma lugar bajo presiones de aproximadamente 10 bar. Con geles de poliestireno altamente reticulado o vidrio poroso pueden medirse polímeros relativamente no polares en disolventes orgánicos (a altas temperaturas). Con poliacrilamidas, celulosa o dextranas pueden usarse sistemas más polares que incluyen disolventes acuosos. (4,5)

Un cromatograma de GPC se presenta como una gráfica de respuesta del detector frente a volumen de retención. En su lugar se utilizan alturas (H_i) sobre línea base y conteos respectivamente.

La altura del pico (H_i) como una función del volumen de retención (V_{Ri}) es proporcional a $N_i M_i$, donde N_i es el número de moléculas del i ésimo componente con peso molecular M_i .

Usando valores correspondientes de $M_i = f(V_{Ri})$ de una curva de calibración es fácil calcular los valores N_i y $N_i M_i^2$ y obtener la suma necesaria para calcular \bar{M}_n y \bar{M}_v de:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$\bar{M}_v = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

y el índice de polidispersidad \bar{M}_v/\bar{M}_n .

En resumen, la cromatografía de permeación en gel es una técnica experimentalmente simple, la cual proporciona rápidamente no sólo promedio de pesos moleculares, en principio, sino también provee distribución de pesos moleculares. (4.12.20)

5.2. TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN

Durante muchos años la técnica de calorimetría de barrido diferencial DSC (iniciales en inglés), ha sido generalmente utilizada en el análisis de materiales. La computación ha aumentado las posibilidades de control y manipulación de los datos, de tal forma que no sólo la evaluación y medidas se han acelerado, sino que la exactitud ha aumentado. Por esta técnica es

posible determinar, entre otras cosas, temperatura de transición vítrea, T_g , para materiales poliméricos. ⁽⁸⁸⁾

Al descender la temperatura de un polímero fundido, se alcanza un punto conocido como la temperatura de transición vítrea T_g , en el que los materiales poliméricos sufren un marcado cambio de propiedades asociado con el virtual cese del movimiento molecular a escala local. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica; si la temperatura es lo bastante baja, no están disponibles las cantidades de energía requerida. Por debajo de sus temperaturas de transición vítrea, los polímeros tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la dureza, rigidez, fragilidad y transparencia.

Además de sufrir una transición vítrea al descender la temperatura, algunos polímeros pueden cristalizar a temperaturas por debajo de las designadas como sus puntos de fusión cristalino. No todos los polímeros son capaces de cristalizar, para hacerlo precisan de una estructura geoméricamente regular, o bien que cualquiera átomos o grupos sustituyentes en la espina dorsal de la cadena sean lo bastante pequeños para que, si están regularmente espaciados, puedan todavía encajar dentro de una estructura ordenada en virtud de su pequeño tamaño. ⁽⁸⁹⁾

Para materiales parcialmente cristalinos, T_m es siempre mayor que T_g y la diferencia es máxima para los homopolímeros. ⁽⁹⁰⁾

6. COAGULACION Y FLOCULACION

En secciones anteriores analizamos las rutas posibles a seguir para la síntesis de un polímero y su posterior caracterización. En esta sección y puesto que los polímeros que sintetizamos, una vez modificados, posiblemente funcionen como floculantes, y aunque no es objetivo de este trabajo verificarlo, estudiaremos un poco a cerca de la teoría de floculación y la clasificación de floculantes para confirmar nuestra hipótesis al querer sintetizar estas estructuras (polisulfobetainas y policarboxibetainas).

6.1. TEORIA DE COAGULACION Y FLOCULACION

Los procesos de coagulación y de floculación se emplean para extraer del agua los sólidos que en ella se encuentran suspendidos siempre que su rapidez natural de asentamiento sea demasiado baja para proporcionar clarificación efectiva. La clarificación del agua, el ablandamiento con cal, el espesamiento de lodo y el desecamiento, dependen de una correcta aplicación de las teorías de la coagulación y de la floculación para que puedan efectuarse con éxito. (12)

Las especies coloidales halladas en agua no tratada y en agua de desecho incluyen arcillas, sílice, hierro y otros metales pesados y sólidos orgánicos, como los residuos de animales muertos. Los coloides también pueden producirse en los procesos de precipitación, como el ablandamiento con cal. El aceite en aguas de desecho es con frecuencia coloidal. Para que un coloide flocule, es decir se aglutine con otros, es necesario que las

partículas se aproximen a una distancia menor que la que existe entre el centro del coloide y la barrera de energía. Esta barrera de energía es la resultante entre las fuerzas repulsivas electrostáticas y las fuerzas atractivas de van der Waals. La ubicación de la barrera de energía varía con el pH.⁽²¹⁾

COAGULACION. En el tratamiento de aguas, se reserva el término coagulación para denominar el fenómeno de desestabilización de las partículas suspendidas o sea la disminución y tal vez hasta llegar a la anulación de las fuerzas que las mantienen separadas o que actúan sobre la parte hidrofílica de las partículas coloidales. Se efectúa generalmente por adición de reactivos químicos llamados coagulantes, los cuales logran su acción por medio de mecanismos de agregación o de adsorción. Dichos mecanismos consisten en una serie de reacciones físicas y químicas, entre los coagulantes, las superficies de las partículas, la alcalinidad del agua y el agua misma.^(18,17)

FLOCULACION. El término de floculación se aplica al fenómeno por el cual las partículas ya desestabilizadas chocan unas con otras aglutinándose en pequeñas masas con peso específico superior al del agua, llamadas flóculos.

El proceso de floculación se determina por la fuerte interacción de fuerzas entre las partículas dispersas. La floculación es estimulada por un mezclado lento que junta poco a poco los flóculos; un mezclado demasiado intenso los rompe y

raramente se vuelven a formar en su tamaño y fuerza óptimos. La floculación no sólo incrementa el tamaño de las partículas del flóculo sino que también afecta su naturaleza física.

El mecanismo de coagulación se puede explicar por el modelo de doble capa, que se basa en las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión. La floculación por su parte, se explica por el modelo del puente químico que establece una relación de dependencia entre las fuerzas químicas y la superficie de los coloides. (No es objeto de este trabajo profundizar en estas teorías.)^(1,19,19,21)

6.2. CLASIFICACION DE LOS FLOCULANTES

Los floculantes se puede clasificar bajo el punto de vista del que se estudian, según se considere su carga, naturaleza química, modo de acción y modo de empleo.⁽²¹⁾

6.2.1. FLOCULANTES INORGANICOS O ELECTROLITOS

Este grupo comprende los denominados electrolitos, cuyo objeto es disminuir las fuerzas de repulsión como consecuencia de la reducción de la doble capa y del potencial electrocinético. Los electrolitos han sido los primeros floculantes usados.

- Sales de aluminio (sulfatos, cloruros, alumbre, etc.)
- Sales de hierro (sulfatos, cloruros, etc.).
- Sales de calcio, magnesio y zinc
- Acido sulfúrico.
- Fosfatos.

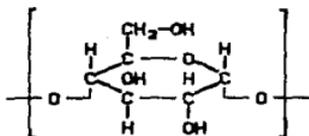
La acción de los electrolitos es efectiva, en general, en límites de pH definidos. Si el pH no está dentro del intervalo adecuado, la clarificación es pobre.

Estos floculantes se emplean en el tratamiento de aguas residuales, preparación del carbón, proceso de papel, proceso del petróleo, etc. La floculación es más adecuada para suspensiones finamente divididas, quedando su uso relegado al tratamiento de aguas residuales y a ser empleados junto con los polímeros, naturales o sintéticos.

Aunque son comparativamente menos caros, se requieren grande dosis para conseguir resultados semejantes a los obtenidos por floculantes orgánicos. Lo que trae como consecuencia alteraciones fisicoquímicas del agua, pH, etc., además las velocidades de sedimentación no son altas. (19,21)

6.2.2. FLOCULANTES NATURALES

Estos son compuestos orgánicos y están formados por polisacáridos, cuyo principal representante es el almidón:



Los floculantes tipo almidón siguen a los electrolitos en el orden histórico y su introducción constituyó uno de los más importantes desarrollos en la floculación.

Otros floculantes orgánicos naturales son los pertenecientes a las familias de las colas, gelatinas, gomas y alginatos.

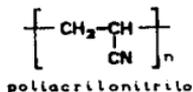
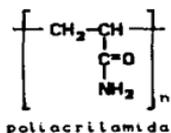
El mecanismo por el cual actúan estos floculantes principalmente es el de enlace de hidrógeno. Poseen ventajas sobre los electrolitos, tales como las dosis que se emplean son menores, son efectivos en un más amplio intervalo de pH.

6.2.3. FLOCULANTES SINTÉTICOS

Los floculantes sintéticos son polímeros lineales de elevado peso molecular, solubles en agua, efectivos generalmente a concentraciones muy pequeñas y poseen grupos activos, distribuidos a lo largo de sus cadenas, que tienen gran afinidad por superficies sólidas. El principal mecanismo de floculación de estos agentes es la formación de puentes.

*FLOCULANTES SINTÉTICOS NO IONICOS.

Son casi exclusivamente poliácridamidas preparadas por la polimerización de la acrilamida.



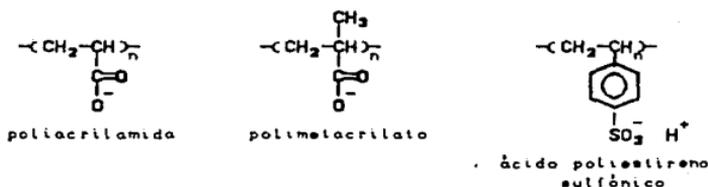
*FLOCULANTES SINTÉTICOS POLIELECTROLITOS.

Estos poseen características de electrolitos simples, tales

como cargas eléctricas o grupos ionizables capaces de experimentar disociación electrolítica para dar iones altamente cargados. La carga adquirida por una disolución de polielectrolito depende del grado de ionización y consecuentemente del pH del medio.

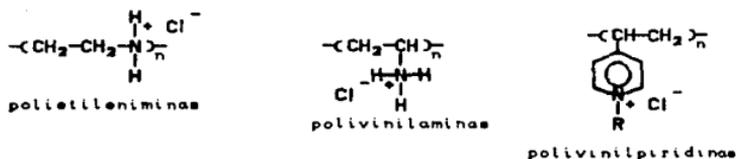
1) POLIELECTROLITOS ANIONICOS.

La carga en la cadena polimérica es negativa.



2) POLIELECTROLITOS CATIONICOS.

Están representados por:



El campo de aplicación de los floculantes sintéticos es muy amplio; así se usan con asiduidad en: tratamiento de aguas, tratamiento de residuos, procesos de papel y pulpas, preparación

del carbón, procesos de minerales, procesos químicos, industria fotográfica, refinamiento del petróleo, lavado de los gases de los hornos, etc.

Estos floculantes son altamente eficaces a bajas concentraciones para activar la floculación, mejorar la cohesión de los flóculos, aumentar la velocidad de sedimentación, acelerar el tamaño de los lodos al producir grandes flóculos de considerable fuerza mecánica; tienen elevada eficacia como coagulantes y coadyuvantes de filtración, aún en pequeñas dosis, ya que forman flóculos de estructura abierta y de resistencia específica pequeña, los cuales son ideales para la filtración a causa de su incrementada permeabilidad y dan flóculos que tienen poca o ninguna rigidez, de dimensión netamente superior a los obtenidos con los electrolitos.

Los floculantes sintéticos comparados con los polímeros naturales, ofrecen la ventaja de tener una mayor pureza, una mayor estabilidad de su calidad y una mayor eficacia, ya que al ser los pesos moleculares de los sintéticos más elevados que algunos de los naturales empleados en floculación, el alto grado de floculación obtenido con los sintéticos no podrá lograrse con los naturales. Finalmente los polímeros sintéticos no añaden sustancias insolubles a los lodos y no modifican las propiedades fisicoquímicas del agua, así que no impiden el reciclado de los líquidos clarificados.

No obstante, algunos de los numerosos productos nuevos en el mercado no responden a todos los problemas y es todavía

necesario, para obtener efectos de floculación suficientes, utilizar muchos de electrolitos en unión de los floculantes sintéticos. ^(19,21)

Dentro de la clasificación general de polímeros iónicos, existen aquellos que poseen ambas cargas (positiva y negativa) llamados polímeros zwitteriónicos.

Algunos de estos polímeros zwitteriónicos, ya han sido probados como floculantes y tienen un comportamiento similar a los polímeros comerciales y en algunos casos superior con respecto al pH de trabajo, a las dosis óptima y a la remoción de turbiedad orgánica e inorgánica.

El efecto de floculación, de estos polímeros, es más notable a partir de pH=4, las dosis óptimas son de 1 ppm. Los flóculos formados no son muy grandes, sin embargo, la sedimentación al cabo de cinco minutos es total, indicio de que el flóculo es compacto. ⁽⁸⁾

Numerosos estudios se han realizado entre la relación del peso molecular del polímero floculante y sus propiedades como tal. Se ha encontrado que al aumentar el peso molecular del polímero se reduce la dosis óptima para la floculación incrementando, por lo tanto, la eficacia de la floculación. ^(15,19,21)

Entre los estudios que se realizan en el I.I.M. se encuentra el de desarrollar y probar este nuevo tipo de polímeros que recientemente empiezan a ser investigados a nivel internacional por sus diversa propiedades.

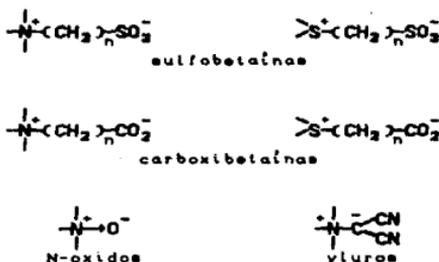


CAPITULO III

III. ANTECEDENTES

Como ya mencionamos, las estructuras zwitteriónicas presentan la peculiaridad de poseer cargas positiva y negativa en una misma molécula unidas por enlaces covalentes; lo que les confiere una estructura única y propiedades fisicoquímicas especiales. Esto hace que el interés por estas estructuras haya aumentado en los últimos años.

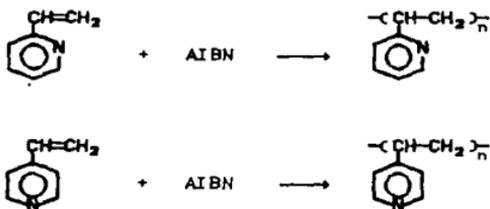
Algunos ejemplo de este tipo de estructuras se muestran en el esquema 1.



ESQUEMA 1.

Los zwitteriones que hemos preparado son las polisulfobetainas y las policarboxibetainas de los monómeros 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo.

Los monómeros de 2 y 4 vinilpiridinas han sido polimerizados via radicales libres, usando el iniciador 1,1'-azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN), y en diferentes condiciones de reacción, como se muestra en el esquema 2. ⁽²²⁻²⁶⁾



ESQUEMA 2.

Estos polímeros también se han preparado, para obtener altos pesos moleculares, por via iónica, en ácido sulfúrico concentrado. ⁽¹⁵⁾

Especialmente, el monómero de la 2-vinilpiridina ha sido polimerizado por via aniónica, utilizando diferente iniciadores. Comúnmente se ha utilizado el iniciador n-BuLi ^(22,27,28)



ESQUEMA 3.

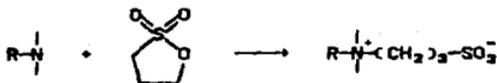
obteniéndose un polímero de alto peso molecular y de distribución muy estrecha.

En cuanto al monómero metacrilato de *N,N'*-dimetilamino etilo, lo que más se ha investigado y reportado es la polimerización vía radicales libres⁽²¹⁾ (ver esquema 4) ya sea en masa o en solución. Cuando se ha hecho en metanol o butanol, como disolventes, se ha observado un aumento en la velocidad de polimerización y en la viscosidad intrínseca del polímero, por efectos del agua. Esto se atribuye a que el agua afecta a la constante de terminación de cadenas, disminuyéndola.⁽²²⁾



ESQUEMA 4.

Las polisulfobetainas se han preparado cuaternizando el nitrógeno del polímero con 1,3-propanosulfona,⁽²²⁾ mediante una simple apertura de anillo:

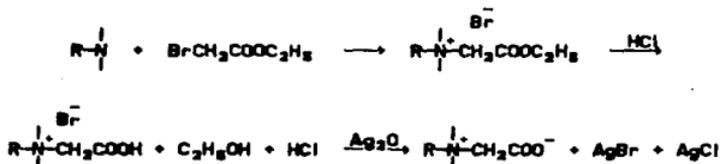


ESQUEMA 5.

donde R es un grupo alquilo o arilo.

En la obtención de la policarboxibetaina de la 4-vinilpiridina se han utilizado una serie de reacciones para

cuaternizar el nitrógeno y obtener posteriormente el zwitterión:



ESQUEMA 6.

La primera reacción es típica entre un halogenuro de alquilo y una amina terciaria para la obtención de una sal cuaternaria de amonio. El siguiente paso es la hidrólisis del éster que se ha obtenido, en medio ácido; del ácido correspondiente se obtiene el zwitterión precipitando el halogenuro y formando la sal del ácido como se muestra en el último paso de la reacción (Esquema 6).

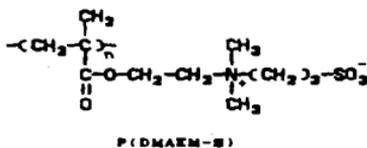
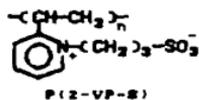
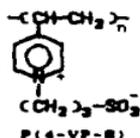
Esto es lo que se ha reportado para la 4-vinilpiridina, sin embargo utilizamos el mismo tipo de reacciones para la obtención de la policarboxibetaina de la 2-vinilpiridina; mientras que para el metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo utilizamos un tipo de reacción diferente que discutiremos más adelante.

1. RUTAS DE SÍNTESIS

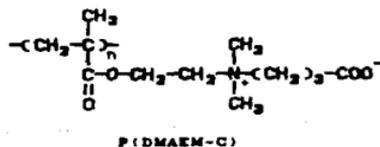
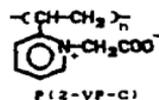
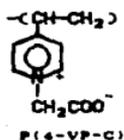
En esta sección indicaremos las rutas de síntesis seguidas para la obtención de los polizwitteriones a partir de los monómeros iniciales.

Las estructuras de estos polizwitteriones se muestran en la página siguiente.

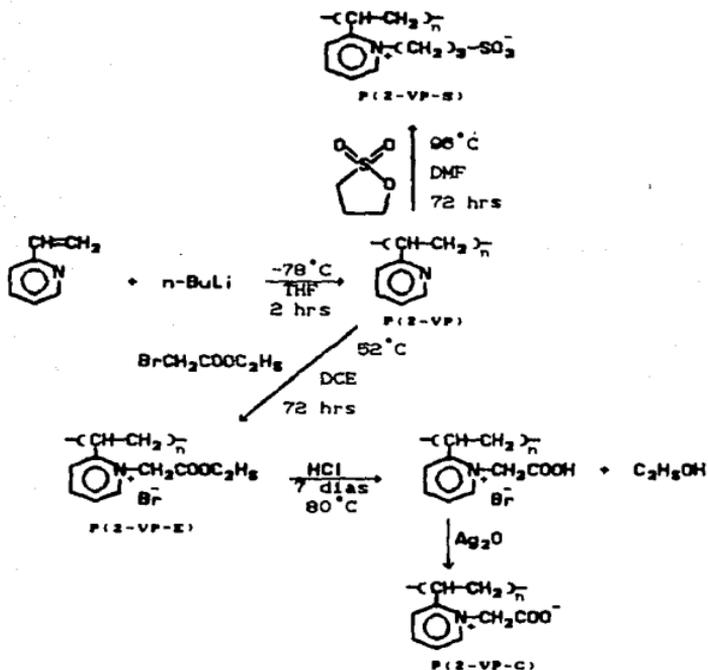
POLISULFOBETAINAS



POLICARBOXIBETAINAS



1.1. RUTAS DE LOS POLIZWITTERIONES A PARTIR DE LA
2-VINILPIRIDINA



ESQUEMA 7.

Como se observa, en el esquema 7, el polímero, P(2-VP), se sintetizó por vía aniónica utilizando como iniciador n-BuLi. El siguiente paso es la cuaternización del nitrógeno de la unidad repetitiva del polímero, P(2-VP), para la obtención tanto de la polisulfobetaina, P(2-VP-S), como de la polycarbixibetaina,

PC2-VP-C).

Puesto que para cada uno de nuestros polímeros se realizó una reacción de cuaternización a continuación analizaremos un poco las características de este tipo de reacciones.

1.1.1. REACCIONES DE CUATERNIZACIÓN DE AMINAS

Aunque éstas son tratadas para compuestos de bajo peso molecular, son igualmente aplicables para compuestos de alto peso molecular, ya que lo que únicamente nos interesa es la reacción del grupo funcional.

Los compuestos que contienen cuatro grupos alquilo reemplazando los cuatro hidrógenos del ion amonio son llamados compuestos cuaternarios de amonio. Puesto que son iónicos, generalmente son solubles en agua y tienen regularmente altos puntos de fusión; los cuales a menudo se descomponen en el punto de fusión.

Los compuestos cuaternarios de amonio son importantes como intermediarios en muchas reacciones en el laboratorio como en la naturaleza.

La reacción entre los halogenuros de alquilo y amonio o aminas primarias, siguen un mecanismo SN^2 , (esquema 8), no es un método práctico para preparación de aminas primarias o secundarias, puesto que son bases más fuertes que el amonio y preferentemente atacan al sustrato. Sin embargo, la reacción es muy usada para la preparación de aminas terciarias y sales de amonio cuaternarias.



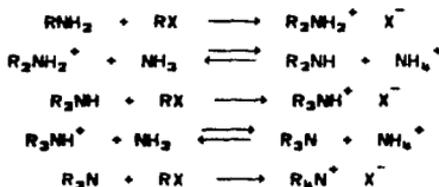
ESQUEMA 9.

El producto iónico alquilamonio es regularmente ácido y puede transferir un protón a una molécula de amonio la cual aún no ha reaccionado para dar amina primaria y el ion amonio:



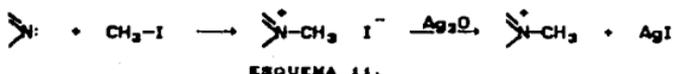
ESQUEMA 9.

Puesto que la amina primaria es también nucleofílica, puede reaccionar nuevamente dando una amina secundaria. Por equilibrios similares y nuevamente alquilando la aminas terciarias, también pueden formarse los compuestos cuaternarios de amonio, según el esquema 10.



ESQUEMA 10.

Si el amonio es el nucleófilo, los tres o cuatro grupos alquilo sobre el nitrógeno del producto final pueden ser idénticos. Si se usa una amina primaria, secundaria o terciaria, los diferentes grupos alquilo pueden ser colocados en el mismo átomo de nitrógeno. La conversión de aminas terciarias a sales cuaternarias es llamado "reacción de Menshutkin" (5,10-10)



En la obtención de la polisulfobetaina se realizó una simple reacción de apertura de anillo, como lo es la 1,3-propanosultona. Mientras que para la obtención de la policarboxibetaina, se realizó, como ya se mencionó una típica reacción entre una amina y un halogenuro de alquilo (bromo acetato de etilo). El éster obtenido se hidrolizó en medio ácido.

Analicemos ahora un poco acerca de la teoría de hidrólisis de ésteres:

1.1.2. HIDROLISIS DE ESTERES

A). HIDROLISIS ALCALINA

Cuando un éster carboxílico se calienta con ácido o base acuoso es hidrolizado al ácido correspondiente y a un alcohol o fenol. Si se trabaja en condiciones alcalinas, se obtiene el ácido en forma de una sal. El ácido puede liberarse por adición de un ácido mineral.

Una base promueve la hidrólisis de ésteres porque proporciona el reactivo fuertemente nucleofílico OH^- . Esta reacción, esencialmente, es irreversible, puesto que un anión carboxilato, estabilizado por resonancia, demuestra poca tendencia a reaccionar con un alcohol.

Un ácido mineral acelera ambos procesos protonando el oxígeno carbinílico, con lo que el carbono del grupo queda más susceptible al ataque nucleofílico. En la hidrólisis, el nucleófilo es una molécula de agua, mientras que el grupo saliente es un alcohol; en la esterificación, en cambio, se invierten exactamente los papeles. (5,17)

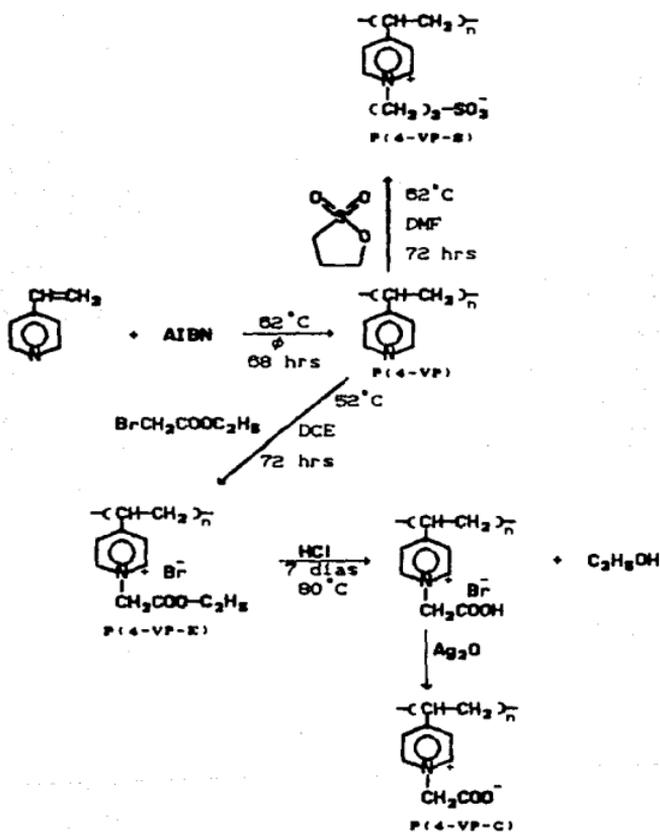
El último paso de la reacción (esquema 7) de obtención de la policarboxibetaina, PC(2-VP-C), es para obtener el zwitterión, precipitando el Br^- como AgBr y extrayendo el protón del ácido para obtener el grupo anfifílico.

1.2. RUTAS DE LOS POLIZWITTERIONES A PARTIR DE LA 4-VINILPIRIDINA

En esta ocasión el polímero, PC(4-VP), se obtuvo por polimerización vía radicales libres, utilizando como iniciador el 1,1'-azo-bis-isobutironitrilo, AIBN, ver esquema 15. El monómero de la 4-vinilpiridina no presenta el problema de impedimento estérico, como la 2-vinilpiridina, siendo más adecuado utilizar esta ruta de síntesis.

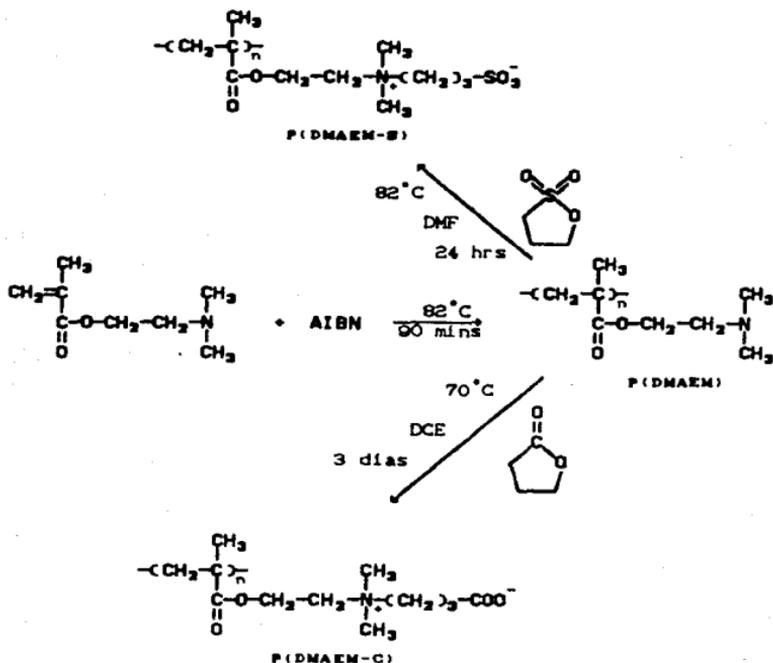
Las rutas para la obtención de la polisulfobetaina, PC(4-VP-S), y la policarboxibetaina, PC(4-VP-C), es similar al de la 2-vinilpiridina variando únicamente las condiciones de reacción. El polímero de la 4-vinilpiridina, PC(4-VP), no requiere de condiciones de temperatura tan elevada, para ser cuaternizado y obtener la polisulfobetaina, PC(4-VP-S), como en el caso del polímero de la 2-vinilpiridina, PC(2-VP), el cual presenta el

problema del impedimento estérico. (Ver esquemas 7 y 15.)



ESQUEMA 15.

1.3. RUTAS DE LOS POLIMERIZACIONES A PARTIR DEL METACRILATO DE N,N'-DIMETILAMINO ETILO.



ESQUEMA 10.

El polímero del DMAEM se obtuvo por radicales libres en masa. El polímero se cuaternizó para obtener la policarboxibetaina, P(DMAEM-C), y la polisulfobetaina, P(DMAEM-S), con reacciones de apertura de anillo de la 1,4-butirolactona y de la 1,3-propanosultona respectivamente. (Ver esquema 10.)

Para obtener la poliacarboxibetaina, PCDMAEM-CO, en esta ocasión se utilizó una reacción de apertura de anillo, ya que si se utiliza el mismo tipo de reacción aplicados a los polímeros de la 2 y 4 vinilpiridina, al hidrolizar el éster del bromo acetato de etilo (esquemas 7 y 15) también se hidroliza el del metacrilato, degradando así la molécula.



CAPITULO IV

IV PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se indican las condiciones de reacción requeridas para la síntesis de los polímeros precursores, las condiciones para la posterior obtención de los materiales zwitteriónicos, y la purificación de cada uno de ellos.

1. SÍNTESIS DE LOS HOMOPOLÍMEROS

Para la síntesis de nuestros polímeros, hemos utilizado técnicas de polimerización distintas para cada una de ellos, buscando con ello obtener el mejor peso molecular de acuerdo a nuestros objetivos, es decir la obtención de pesos moleculares altos.

1.1. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

Por esta ruta se sintetizó el polímero de la 2-vinilpiridina mediante el uso de dos iniciadores distintos: $n\text{-BuLi}$ y el anión del difenil metano (DFM^-Na). También se intentó polimerizar el monómero metacrilato de N,N' -dimetilamino etilo usando los

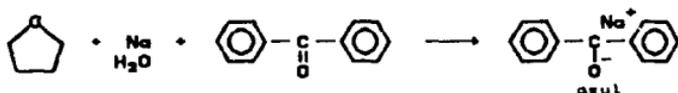
iniciadores: $n\text{-BuLi}$ y el anión del difeniletileno (DFHL).

1.1.1. PURIFICACION DE MATERIAS PRIMAS

Los monómeros se mantuvieron en agitación durante un día con CaH_2 y destilaron una primera vez, a presión reducida, sobre P_2O_5 . De este último se destilaron por segunda vez, también a presión reducida. Al los monómeros destilados se burbujeó, previo a su uso, aproximadamente durante 15 minutos con nitrógeno seco.

La purificación del monómero metacrilato de $\text{N,N}'$ -dimetilamino etilo es mucho más problemática y debe hacerse meticulosamente. Inmediatamente antes de su uso se destila de triálquil aluminio para eliminar impurezas próticas, tales como alcoholes. ⁽⁸²⁾

El disolvente tetrahydrofurano, (THF), se secó mediante reflujo con sodio metálico utilizando benzofenona como indicador de la ausencia de agua:



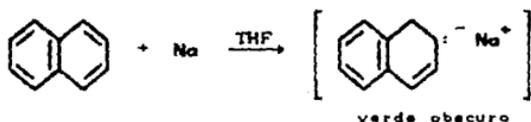
ESQUEMA 17.

Cuando el sodio ha reaccionado con toda el agua presente, se forma un complejo con la benzofenona dando coloración azul intenso. El THF ya seco, se destila y burbujea con nitrógeno seco.

El difenil metano se destiló a presión reducida y también fue burbujeado con nitrógeno previo a su uso.

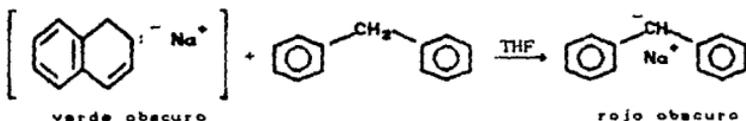
1.1.2. PREPARACION DEL INICIADOR DIFENIL METILURO DE SODIO (DFMNa)

En un matraz de tres bocas, perfectamente limpio y seco, se adicionan 0.48 g de sodio, limpio y extruido, en una corriente de nitrógeno, se adicionan 100 ml de THF y 2.23 g de naftaleno, el cual fue purificado por sublimación, y se deja con agitación durante 25 horas, ver el esquema 18.



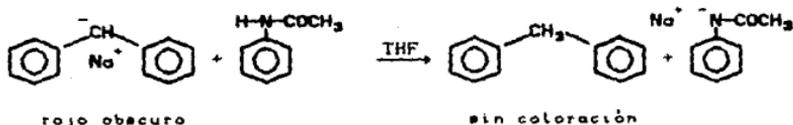
ESQUEMA 18.

Al término de la reacción se agregan 2.9 ml de difenil metano con corriente de nitrógeno y se deja con agitación por 68 horas más:



ESQUEMA 19.

Una vez formado el iniciador se tituló con una solución de acetanilida 0.1 M:

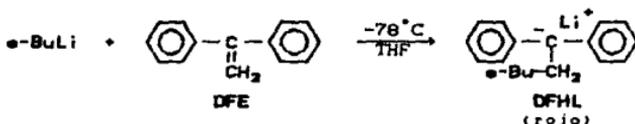


ESQUEMA 20.

La titulación se hizo por triplicado y en atmósfera de nitrógeno para conocer la normalidad del iniciador.

1.1.3. PREPARACIÓN DEL INICIADOR DIFENIL HEXILURO DE LITIO (DFHL)

En condiciones estrictamente secas y limpias, se adicionan en un matraz, con una corriente de nitrógeno, 2 ml de difenil etileno (DFE) y se mantiene en agitación en un baño de CO_2 y acetona. Se adicionan entonces, cuidadosamente y con corriente de nitrógeno 8 ml de $n\text{-BuLi}$. La solución presenta una coloración rojo intenso:



ESQUEMA 21.

1.1.4. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN

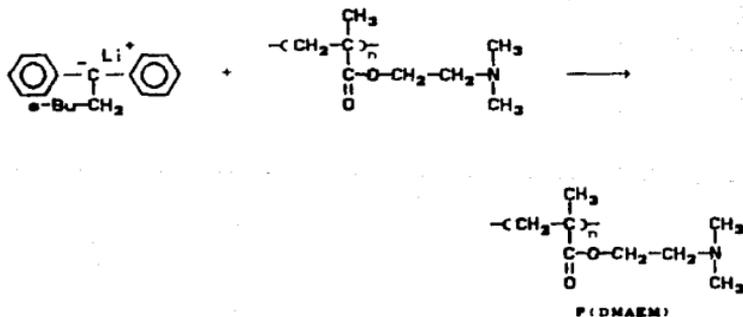
En un matraz de tres bocas, en baño de hielo seco y acetona, se adicionan THF y el monómero correspondiente con una corriente de nitrógeno. Se adiciona suficiente cantidad de iniciador para eliminar venenos, hasta que la solución presenta una coloración ligeramente roja y permanente. Posteriormente se agrega la cantidad de iniciador requerido para obtener el peso molecular deseado, ver tabla IV.1.

Una vez que ha terminado la polimerización, se adicionan unos mililitros de metanol para " matar " o inactivar el polímero, la coloración desaparece. Se adiciona un poco de THF para diluir el polímero, ya que la viscosidad de la solución es muy alta, y se precipita en un exceso de hexano, se filtra y se seca en un horno de vacío a 80 °C durante 24 horas.

TABLA IV.1
CONDICIONES DE POLIMERIZACION ANIONICA

MONOMERO	INICIADOR	DISOLVENTE	[I] x 10 ⁴ (mol/l)	[M] (mol/l)	T (°C)	t (hrs)
2-VP	n-BuLi	THF	1.82	13.26	-78	2
	DMF ⁻		4.52	7.10		3
DMAEM	n-BuLi	THF	7.62	4.00	-78	3
	DPEL		4.71	6.31		4

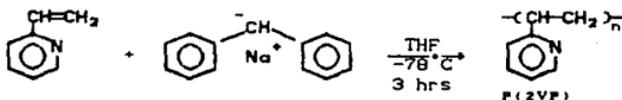
REACCION DE POLIMERIZACION DEL DMAEM



ESQUEMA 22.

Como ya mencionamos, la polimerización del monómero de la 2-vinilpiridina se logró también con n-BuLi, ver esquema 23. Por este método únicamente hay que agregar el iniciador a la mezcla de reacción, la cual toma una coloración rojiza cuando se está llevando a cabo la polimerización y es un poco más rápida que con el iniciador de DMNa.

REACCION DE POLIMERIZACION DE LA 2-VP



ESQUEMA 23.

1.2. POLIMERIZACION VIA RADICALES LIBRES

Por esta ruta de síntesis se realizó la polimerización de los monómeros 4-vinilpiridina y metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo este último en masa, utilizando AIBN como iniciador.

1.2.1. PURIFICACION DE MATERIAS PRIMAS

Los monómeros se mantienen en agitación durante un día con CaH_2 y se destilan, a presión reducida, sobre P_2O_5 . Se destilan una segunda vez y se burbujean con nitrógeno. El disolvente, benceno, se seca como se realizó con el THF en la polimerización anterior, en tanto que el iniciador AIBN, se purificó por recristalización de etanol.

1.2.2. REACCION DE POLIMERIZACION

En un matraz de tres bocas se adiciona el disolvente benceno con una corriente de nitrógeno, se agregan el monómero y el iniciador en una relación adecuada para alcanzar el peso molecular deseado, la reacción se mantiene el tiempo y temperatura requeridos para el polímero correspondiente (ver tabla IV.2).

Para el caso de la poli-4-vinilpiridina, conforme la reacción de polimerización va avanzando, el polímero precipita en el medio de reacción. Cuando se ha completado la reacción se decanta el disolvente y se disuelve el polímero en metanol. Se precipita en exceso de acetato de etilo, se filtra y se seca en un horno de vacío a 60 °C durante 24 horas.

TABLA IV.2
CONDICIONES DE REACCION PARA LA POLIMERIZACION
VIA RADICALES LIBRES

MONOMERO	DISOLVENTE	[M] (mol/l)	[I] (mol/l)	T (°C)	t _{rec} (hrs)
4-VP	BENCENO	2.88	0.014	62	68
DMAEM	—	—	0.0025	82	1.5

2. SINTESIS DE LAS POLISULFOBETAINAS

Para cada polímero se utilizaron, nuevamente, condiciones diferentes de reacción, haciendo en cada caso pruebas para encontrar las condiciones óptimas antes de llevar a cabo la reacción final.

2.1. PURIFICACION DE MATERIAS PRIMAS

Los polímeros se secaron perfectamente en un horno con vacío, el disolvente dimetil formamida, DMF, y el reactivo 1,3-propanosultona se destilaron a presión reducida.

2.2. REACCION DE CUATERNIZACION

En un matraz de tres bocas se disuelve el polímero en una concentración al 2%. En una corriente de nitrógeno se adicionan 1.1 equivalentes de 1,3-propanosultona, se mantiene en agitación durante el tiempo y temperaturas indicadas, para cada polímero, en la tabla V.1.

En el transcurso de la reacción el producto final va precipitando hasta formar una gran masa.

Al final de la reacción se decanta el disolvente y se adiciona 2,2,2-trifluoroetanol para disolver el producto, el cual se precipita en un exceso de acetato de etilo, se filtra y se seca en un horno de vacío a 50 °C durante 24 horas.

3. SINTESIS DE LAS POLICARBOXIBETAINAS

Para la obtención de las carboxibetaínas de los polímeros de la 2 y 4 vinilpiridina se hicieron algunas modificaciones con respecto a lo reportado en la literatura⁽³²⁾. Entre estas modificaciones se encuentran el cambio del disolvente utilizado y la técnica de obtención del producto final.

3.1. REACCION DE CUATERNIZACION

En un matraz de tres bocas se prepara una solución al 5 % en 1,2-dicloroetano, DCE, del polímero, se adicionan seis equivalentes de bromoacetato de etilo y se mantiene en agitación por tres días.

El producto formado es insoluble y precipita en el medio de reacción, se filtra y seca a vacío.

El éster obtenido se disuelve en un exceso de HCl 0.32 N y se mantiene en agitación durante siete días. Para obtener el producto final, que es la policarboxibetaina, se adicionan 1.1 equivalentes de Ag_2O , para eliminar el bromo y el protón del ácido. Se filtra el precipitado de $AgBr$ y el producto final se obtiene por precipitación en exceso de no disolvente, tabla IV.3.

Para el caso de la policarboxibetaina de la 4-vinilpiridina, antes de agregar el Ag_2O el pH de la solución se lleva entre 4 y 5 adicionando hidróxido de sodio 0.5 N. Se agrega el Ag_2O , el pH de la solución vira a 12, y se filtra el precipitado de $AgBr$. Se adiciona ácido clorhídrico hasta pH 3, en el cual aparece un precipitado muy fino imposible de filtrar. Se deja reposar por 24 horas después de lo cual el precipitado tiene una consistencia de aceite, se separa y precipita en un exceso de etanol. Se seca en un horno de vacío y se disuelve en un poco de agua, el pH de la solución es ácido, se agrega hidróxido de sodio 0.5 N hasta pH ligeramente básico, ya que lo que nos interesa obtener es el grupo anfifílico. Entonces se precipita en un exceso de etanol, se filtra y seca en un horno de vacío a 60 °C durante 24 horas.

Para obtener la policarboxibetaina de la 2-vinilpiridina, después de agregar el Ag_2O y filtrar el precipitado de $AgBr$, el exceso de agua se elimina en un rotavapor y el producto se precipita en un exceso de acetona. Se filtra y se seca a $60^{\circ}C$ durante 24 horas.

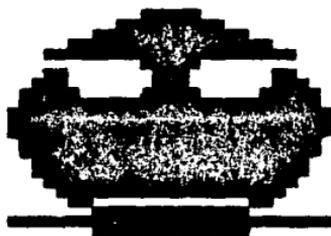
TABLA IV.3
PURIFICACION DE LAS POLICARBOXIBETAINAS

POLIMERO	NO DISOLVENTE
2-VP-C	ETANOL
4-VP-C	ACETONA

3.1.1. CUATERNIZACION DEL PC (DMAEM)

En un matraz de tres bocas se disuelve el polímero en 1,2-dicloroetano para una solución al 2 % y con una corriente de nitrógeno se adicionan 1.1 equivalentes de 1,4-butirolactona, la cual fue destilada a presión reducida.

El polímero ya cuaternizado precipita en el medio de reacción, se filtra y se seca en un horno de vacío a $60^{\circ}C$ durante 24 horas.



CAPITULO V

V RESULTADOS

1. RESULTADOS Y DISCUSION

1.1. ANALISIS DE PARTE QUIMICA

SINTESIS DE LA POLI-2-VINILPIRIDINA. El polímero de la 2-vinilpiridina se sintetizó por vía aniónica mediante el uso de dos iniciadores distintos: el n-BuLi y el difenil metiluro de sodio, (DFMNa). También se intentó la polimerización por radicales libres, utilizando AIBN como iniciador. El mayor peso molecular obtenido fue por vía aniónica, en comparación con la polimerización por radicales libres. En la polimerización aniónica se tiene un mayor control en la etapa de terminación, debido a que tiene lugar usualmente la reacción unimolecular de una cadena con su contracción, y si se ha trabajado en condiciones estrictamente limpias y secas, el polímero puede seguir activo hasta tiempo indefinido. En cambio, en la polimerización por radicales libres la etapa de terminación implica, tanto reacciones unimoleculares,

como la reacción entre dos cadenas crecientes.

Además en la polimerización aniónica se tiene un mayor control sobre las impurezas, que en radicales libres pueden inhibir el crecimiento de las cadenas.

De los dos iniciadores empleados para la polimerización aniónica, se prefirió utilizar el n-BuLi, ya que es más estable y su concentración con el tiempo es casi invariante. La reacción fue repetitiva en condiciones de reacción semejantes y los pesos moleculares obtenidos fueron equivalentes.

SINTESIS DE LA POLI-4-VINILPIRIDINA. La síntesis de este polímero se realizó por radicales libres utilizándose metanol y benceno como disolventes. Se empleó como iniciador 1,1'-azo-bis-isobutironitrilo, AIBN. Se obtuvo el peso molecular deseado en benceno. Como sabemos el oxígeno es un inhibidor de radicales libres, y en metanol la solubilidad de él es mayor que en benceno, aún burbujeando con nitrógeno no se logró desplazar por completo el oxígeno del metanol.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en fase heterogénea, lo cual limitará el crecimiento de las cadenas repercutiendo en la obtención de pesos moleculares adecuados. Para todos los ensayos realizados se utilizó siempre la misma relación $[M]/[I]$.

SINTESIS DEL POLI-METACRILATO DE N,N-DIMETILAMINO ETILO Este polímero fue obtenido por tres rutas distintas de polimerización: vía radicales libres en solución, vía aniónica y radicales libres

en masa; utilizándose esta última por mayor efectividad en cuanto al peso molecular deseado. En el primer caso, via radicales libres en solución, se usó como disolvente benceno, nunca se logró obtener un peso molecular alto. Como ya se mencionó, el monómero debe ser cuidadosamente purificado, de lo contrario las impurezas, (alcoholes)⁽³²⁾, pueden inhibir el crecimiento de las cadenas.

Por vía aniónica se intentó con diferentes iniciadores. El problema para este tipo de reacción es no contar con un buen indicador que nos diera una señal aproximada de que los venenos ya han sido eliminados al ir adicionando el iniciador.

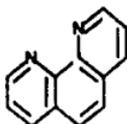
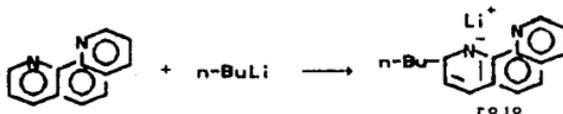


fig. 5 1-10-fenantrolina

Un indicador adecuado para este tipo de reacción es 1-10-fenantrolina, (fig. 5), el cual forma una coloración muy característica con *n*-BuLi o con *sec*-BuLi, en ausencia de venenos del medio de la reacción (Esquema 24).



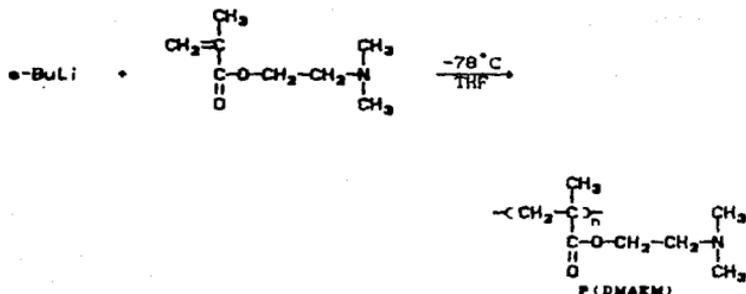
ESQUEMA 24.

Se tiene poco control sobre la reacción porque no se sabe el momento en el cual se han eliminado los venenos del medio de reacción y entonces adicionar la cantidad correcta de iniciador obteniendo así el peso molecular deseado.

Otro método de síntesis, como se reporta en la literatura⁽⁸⁰⁾, utiliza el iniciador difenil hexiluro de litio, DFHLi, preparándolo "in situ" empleando difenil etileno y s-BuLi, adicionando posteriormente el monómero. La coloración que inicialmente tenía el iniciador desaparece al adicionar el monómero, que es un indicio de que la polimerización se ha iniciado, ya que el anión metacrilato es incoloro. Puesto que el iniciador formado debe eliminar venenos y además iniciar la polimerización, es posible que los venenos consuman mayor cantidad de iniciador y por lo tanto la cantidad restante inicie sólo unas cuantas cadenas.

Dado lo anterior, se procedió a preparar el iniciador por separado y agregarlo sobre el monómero en solución. Pero como la coloración desaparece inmediatamente cuando se ha iniciado la polimerización o mientras se están "matando" los venenos, no nos podemos dar cuenta exactamente en que momento se inicia la polimerización y adicionar la cantidad calculada de iniciador para obtener un peso molecular determinado. Así que el polímero obtenido es de bajo peso molecular.

También se intentó hacer directamente con s-BuLi, como se muestra en el esquema 25, pero nos encontramos con el mismo problema.



ESQUEMA 25.

Por tanto, el único camino que nos quedaba, para tener un mejor control sobre el peso molecular, era polimerizar por radicales libres en masa, ya que no se tiene el problema del oxígeno disuelto en el disolvente y las moléculas del monómero están más en contacto con los radicales formados. En la tabla V.1 se muestran las viscosidades intrínsecas de los polímeros obtenidos por los diferentes métodos utilizados.

SÍNTESIS DE LAS POLISULFobetainas. Las polisulfobetainas se sintetizaron cuaternizando el nitrógeno de los polímeros con el reactivo 1,3-propanosulfona. El nitrógeno de los polímeros poseen un par de electrones no compartidos, los cuales atacan la parte menos electronegativa del anillo de la propanosulfona, realizando la apertura.

Los disolventes utilizados para este tipo de reacción reportados en la literatura⁽²²⁾ son el acetonitrilo, ACN, y el

TABLA V.1

METODOS DE POLIMERIZACION DEL DMAEM

METODO	INICIADOR	RENDIMIENTO %	$[\eta]$ (ml/g)
ANIONICO	s-BuLi	43	11.2
	DFHLi	50	23.4
RADICALES SOLUCION	AIBN	70	28.0
RADICALES MASA	AIBN	61	60.0

tetrahidrofurano, THF; sin embargo los polimeros sintetizados son insolubles en estos disolventes, así que se buscó un disolvente más polar y con mayor constante dieléctrica que pudiera disolver nuestros polimeros. Los disolventes adecuados, encontrados para estos materiales, son: la dimetilformamida, DMF, y el dimetil sulfóxido, DMSO. Se eligió la DMF, porque las polisulfobetainas obtenidas en ella son más fáciles de manejar.

Podría pensarse que la dimetilformamida pudiera cuaternizar, puesto que también cuenta con un nitrógeno terciario. Se hizo una prueba en blanco para verificar que no ocurriera así. La reacción de cuaternización no se lleva a cabo en el disolvente pues posee un grupo atractor de electrones, $\left(\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array} \right)$ y que además es muy voluminoso.

La temperatura de reacción para la poli-2-vinilpiridina fue más alta (92 °C) debido a que el nitrógeno está más impedido estéricamente, ya que utilizando las mismas condiciones de

reacción que para la poli-4-vinilpiridina, el producto final no precipitaba en el medio de reacción como era de esperarse. Al elevar la temperatura el producto final precipitaba conforme iba cuaternizando.

La cuaternización del poli-metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo, que aunque no está impedido estéricamente, se realizó a una temperatura considerablemente elevada (82°C), pero por lo contrario se redujo el tiempo de reacción en comparación con la cuaternización de los polímeros de la 2 y 4 vinilpiridina.⁽²²⁾

SÍNTESIS DE LAS POLICARBOXIBETAINAS. La cuaternización de la poli-4-vinilpiridina se realizó con bromoacetato de etilo como agente cuaternizante. El producto obtenido es insoluble, como lo son las sales cuaternarias de amonio, precipitando en el medio de reacción.

El siguiente paso es la hidrólisis del éster obtenido, que se realizó en medio ácido como se reporta en la literatura.⁽²²⁾ También se hidrolizó en medio básico, pero el producto toma una coloración verde, que posiblemente se deba a que el ion hidroxido no sólo este catalizando la hidrólisis del éster, sino que posiblemente se esté adicionando al anillo piridínico.

Se ha reportado que las policarboxibetainas se purifican por métodos de liofilización para eliminar el agua, para lo cual se requeriría una buena cantidad de nitrógeno líquido ya que nuestros materiales, intermediarios de las policarboxibetainas de las 2 y 4 vinilpiridina, son poco solubles en solución acuosa, formando una gel, por lo que se adicionó un gran exceso de solución de ácido

clorhídrico. Considerando la modificación de la técnica se intentó la purificación de los materiales por métodos de precipitación o la eliminación del exceso de agua por destilación a presión reducida.

Sin embargo, la policarboxibetaina de la 4-vinilpiridina es muy sensible a los cambios de temperatura y de pH, cambiando la coloración a azul, verde o café. Para obtener el producto final, es muy importante controlar el pH, ya que al terminar la reacción de hidrólisis del éster, en medio ácido, se agrega Ag_2O para eliminar el bromo y el protón del ácido, obteniendo así la carboxibetaina, el precipitado de $AgBr$ tiene una consistencia de gel y es muy difícil la filtración. Por lo tanto, el pH de la solución se lleva entre 4 y 5 y se adiciona Ag_2O , el precipitado de $AgBr$ es posible de filtrar.

Para la cuaternización de la poli-2-vinilpiridina, las condiciones de reacción son las mismas que las utilizadas para la pC (4-VP). En esta ocasión la carboxibetaina no pudo obtenerse por precipitación al variar el pH, además el producto no es sensible a los cambios de temperatura ni de pH, así que después de agregar el óxido de plata y filtrar el precipitado, la solución se concentró en un rotavapor y el producto se obtiene precipitando en un exceso de no disolvente.

La cuaternización del polidimetilamino etil metacrilato es mucho más sencilla que para los casos de las polivinilpiridinas, pues se trata de una simple apertura del anillo, el de la 1,4-butírolactona.

Este polímero fue cuaternizado de esta manera, ya que es imposible utilizar el método aplicado para las polivinilpiridinas, pues al hidrolizar el éster del agente cuaternizante, también hidroliza el éster del metacrilato de la unidad repetitiva del polímero. Por otra parte, no se cuaternizaron las polivinilpiridinas con 1,4-butirolactona por ser un reactivo caro, y lo que se pretende es sintetizar los polizwitteriones por métodos económicos.

En la tabla V.2 se muestran, en resumen, las condiciones y rendimiento para cada uno de los productos sintetizados.

TABLA V.2
CONDICIONES DE SINTESIS

TRANSFORMACION	RENDIMIENTO (%)	DISOLVENTE	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HRS)
2-VP+P(2-VP)	99	THF	-78	2
4-VP+P(4-VP)	56	BENCENO	62	68
DMAEM+PCDMAEM	61	—	82	2
P(2-VP)+P(2-VP-S)	92	DMF	96	72
P(4-VP)+P(4-VP-S)	85	DMF	62	72
PCDMAEM+PCDMAEM-S)	92	DMF	60	24
P(2-VP)+P(2-VP-E)	79	DCE	52	72
P(4-VP)+P(4-VP-E)	90	DCE	52	72
P(2-VP-E)+P(2-VP-C)	66	AGUA	80	168
P(4-VP-E)+P(2-VP-C)	57	AGUA	80	168
PCDMAEM+PCDMAEM-C)	91	DCE	70	72

1.2. CARACTERIZACION

La caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados se realizó por las siguientes técnicas:

A. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA POR ESPECTROSCOPIAS IR, RMN-H y UV.

A.1. En la caracterización por IR la preparación de las muestras se hizo de la siguiente manera: para los homopolímeros se vierte una solución concentrada sobre mercurio y se evapora el disolvente obteniéndose, una película delgada adecuada para la medición; los demás materiales analizados se prepararon en pastilla utilizando KBr como agente dispersante.

Los homopolímeros derivados de la vinilpiridina presentan las siguientes bandas importantes: C-H del anillo de piridina en 3010 cm^{-1} ; CH_2 en 2990 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{N}$ en 1600 cm^{-1} ; C-N entre 750 y 820 cm^{-1} .

El homopolímero del DMAEM presenta las bandas: CH_3 y CH_2 entre 2990 y 3000 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ en 1720 cm^{-1} ; C-O en 1120 cm^{-1} .

La purificación de los homopolímeros se realizó de manera satisfactoria, pues para cada uno de ellos se demuestra la ausencia de monómero residual, ya que, en los espectros de infrarrojo, no aparecen bandas significativas características del grupo vinilo terminal en: 3080 , 990 y 910 cm^{-1} . Ver figuras B1, B5 y B9 en el apéndice.

Los espectros de las polisulfobetainas (figuras B2, B6 y B10 del apéndice) además de presentar las bandas de los homopolímeros, muestran dos bandas muy intensas, aproximadamente en 1150 y 1060 cm^{-1} , debidas a las vibraciones asimétricas y simétricas, respectivamente, del grupo SO_2^- . En la tabla V.3 se muestran las

longitudes de onda de este grupo para cada polímero. Las bandas correspondientes a C=N de las vinilpiridinas y al grupo carbonilo del PCDMAEMD no se ven afectadas por la presencia del grupo SO_3^- .

Dada la higroscopicidad de las polisulfobetainas, los espectros muestran a una longitud mayor de 3000 cm^{-1} una banda muy ancha característica de la vibración del grupo O-H del agua.

En la síntesis de las policarboxibetainas de las vinilpiridinas se llega a un intermediario, un éster, el cual presenta las bandas características del grupo carbonilo de éster en 1750 y 1250 cm^{-1} (figuras B3 y B7 del apéndice). Las bandas del grupo C=N se ven desplazadas a mayor longitud por la presencia de ese grupo carbonilo. Al obtener la policarboxibetaina la señal de 1750 cm^{-1} desaparece por la presencia de una banda muy ancha debida al carbonilo ionizado.⁽⁸²⁾ (Ver figuras B4 y B8 del apéndice.)

También para el caso del PCDMAEMD la señal en 1730 del éster desaparece por la presencia de la banda del grupo carbonilo ionizado. En la tabla V.3 se muestran las bandas correspondientes para cada policarboxibetaina.

A.2. Los espectros de RMN-H, de los polímeros sintetizados no presentan muy buena resolución, principalmente por la poca movilidad de los polímeros ya que las soluciones son muy viscosas y además se trabajó a temperatura ambiente lo que hace que las señales sean muy anchas y/o se superpongan unas con otras, mientras que otras son cubiertas por la señal del agua, por lo altamente higroscópico de las muestras.

TABLA V.3

CARACTERIZACION DE LOS POLIZWITTERIONES POR IR

SULFOBETAINAS		
POLIMERO	SO_3^- sim (nm)	SO_3^- asim (nm)
2-VP	1161-1223	1061
4-VP	1177-1238	1052
DMAEM	1146-1176	1071
CARBOXIBETAINAS		
POLIMERO	CO_2^-	
2-VP	1636-1660	
4-VP	1610-1670	
DMAEM	1607-1638	

Los disolventes utilizados en RMN-H son: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ para PC2 y 4-VP); CDCl_3 para PCDMAEM; $\text{D}_2\text{O} + \text{NaCl}$ para PC4-VP-S); D_2O para PC2-VP-S), PCDMAEM-S), PC2 y 4-VP-E), PC4-VP-C).

Los compuestos derivados de las vinilpiridinas presentan las señales de los protones aromáticos entre 8.0 y 9.0 ppm, siendo dos señales para la 4-vinilpiridina y cuatro señales para la 2-vinilpiridina. Los protones alifáticos se localizan entre 1.0 y 5.0 ppm.

Las señales de los protones aromáticos no se ven afectadas por la presencia de los grupos zwitteriónicos diferenciándose únicamente por la forma de preparación de las muestra. Ver figuras C1-C7 del apéndice.

Para el caso de los compuestos derivados del metacrilato de

N,N'-dimetilamino etilo sólo se observan señales de protones alifáticos entre 1.0 y 3.0 ppm (figuras C8-C9 en el apéndice).

En todos los casos, los protones alifáticos más cerca del grupo zwitterión se ven desplazados a más alto campo.

Con ayuda de los espectros de RMN-H, fue posible la determinación cuantitativa de los grupos zwitteriónicos de los derivados de las poli-vinilpiridinas, ya que para el del poli-dimetilamino etil metacrilato, el espectro presenta poca resolución.

Considerando dos regiones en el espectro, una entre 6.5 y 8.30 ppm, y otra entre 1 y 2.5 ppm. En el caso primero es donde se encuentran las señales correspondientes a los protones piridínicos. El multiplete que se localiza en esta región integra para ocho protones (llamaremos a este valor A): cuatro protones de la piridina (y) y cuatro de la piridina cuaternizada (x). Para la segunda región es donde se localizan las señales debidas a los protones de carbono saturado (B): siete protones correspondientes a la vinilpiridina cuaternizada (sin considerar los protones α al nitrógeno) y tres a la vinilpiridina. Considerando la estequiometría del polímero se propuso el sistema de ecuaciones siguiente para determinar el grado de cuaternización:

$$4x + 4y = A$$

$$7x + 3y = B$$

donde x es la medida del grado de cuaternización en % en mol.⁽⁸⁴⁾

En la tabla V.6 se muestran estos valores además de los obtenidos por análisis elemental y termogravimetría.

4.3. Los espectros de UV en 2,2,2-trifluoroetanol de las polisulfobetainas derivados de las vinilpiridinas fueron caracterizados por dos bandas principales a 205 ± 5 y 266 ± 5 nm⁽²²⁾. Las bandas muestran un cambio batocrómico, es decir se desplazan a mayor longitud de onda, e hiper Cromicidad es decir aumenta la intensidad de la señal, con respecto a los homopolímeros (tabla v.4).

En cuanto a las policarboxibetainas la única muestra analizada por UV fue la de la 4-vinilpiridina que presenta una banda característica a 240 nm, en concordancia con lo reportado por Ladenherm y Morawetz⁽²³⁾, los demás materiales fueron insolubles en todos los disolventes probados.

TABLA V.4

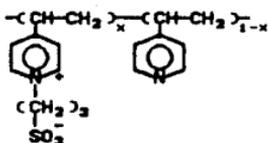
TRANSICIONES DE POLIVINILPIRIDINAS Y SUS SULFOBETAINAS

POLIMERO	DISOLVENTE	λ_{max} (nm)	
2-V	THF	193	261
4-VP	THF	193	267
2-VP-S	THF	194	255
4-VP-S	THF	193	256
4-VP-C	AGUA	239	

B. ANALISIS ELEMENTAL. Los materiales fueron caracterizados por análisis elemental para determinar su estructura química y el grado de cuaternización que ha sufrido el nitrógeno del polímero precursor.

Para determinar el grado de cuaternización consideremos que

el polímero tiene la siguiente estructura, tomemos como ejemplo la polisulfobetaina de la 4-vinilpiridina:



ESQUEMA 26

En donde x es la fracción mol:

$$x = \frac{n_x}{n_x + n_{1-x}}$$

n_x es el número de moles de la sulfobetaina y n_{1-x} el número de moles de la polivinilpiridina:

$$n_x = \frac{m}{M_x} \quad ; \quad n_{1-x} = \frac{m}{M_{1-x}}$$

Si consideramos el peso molecular promedio, de la estructura del esquema 26 y sumando las dos últimas relaciones tenemos:

$$\bar{M} = x(227) + (1-x)105$$

Entonces, el porcentaje de carbono en la estructura se puede calcular con la siguiente relación:

$$\%C = \frac{x C_x + (1-x) C_{1-x}}{\bar{M}}$$

en donde C_x corresponde al peso en moles del carbono presente en la polisulfobetaina y C_{1-x} al de la polivinilpiridina.

Siguiendo el mismo procedimiento podemos calcular el porcentaje de nitrógeno con la relación:

$$\%N = \frac{xN + (1-x)N}{M} = \frac{N}{M}$$

Realizando el cociente entre estas dos últimas ecuaciones, tenemos:

$$\frac{\%C}{\%N} = \frac{xC_x + (1-x)C_{1-x}}{N}$$

Puesto que %C y %N son valores experimentales, ver tabla V.5, y C_x , C_{1-x} y N son valores conocidos despejando el valor de x podemos calcular el grado de cuaternización. (Ver tabla V.6.)

TABLA V.5
ANALISIS ELEMENTAL

POLIMERO	%C		%N		%H	
	exp	teo*	exp	teo*	exp	teo*
DMAEM-C	51.74	59.26	6.27	5.76	8.19	8.64
DMAEM-S	46.51	47.31	5.20	5.02	7.76	7.52
2-VP-C	—	66.25	—	8.59	—	5.52
2-VP-S	55.26	52.86	7.39	6.16	5.97	5.72
4-VP-C	62.21	66.25	8.11	8.59	6.33	5.52
4-VP-S	59.19	52.86	8.26	6.16	6.44	5.72

* Este valor se determinó considerando que el homopolimero está cuaternizado 100%.

TABLA V.6

DETERMINACIÓN DE GRUPOS ZWITTERIONICOS

POLIMERO	GRADO DE CUATERNIZACIÓN		
	TGA	RMN-H	AE
DMAEM-C	100.00	—	41.00
DMAEM-S	—	—	61.16
2-VP-C	24.69	—	61.60
2-VP-S	—	95.58	57.46
4-VP-C	100.00	81.00	97.42
4-VP-S	—	96.00	45.34

De los valores mostrados en la tabla anterior, los más representativos son los que se obtuvieron por análisis elemental. Por RMN-H los espectros no presentan muy buena resolución para este tipo de caracterización. Por análisis termogravimétrico se presenta el problema de no considerar apropiadamente la transición con el cambio de pendiente correspondiente. (Ver figuras D1-D5.)

C. DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR. Los pesos moleculares fueron determinados por viscosimetría y GPC.

C.1. La determinación de la viscosidad intrínseca se realizó midiendo el tiempo de flujo t de la solución y del disolvente t_0 , empleando la extrapolación a $c = 0$ en la gráfica de $t-t_0/c_0$ vs c , ver figuras A1 y A2 del apéndice.

Los disolventes empleados para viscosimetría son: metanol para la poli-2-vinilpiridina y para el poli-metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo y etanol para la poli-4-vinilpiridina.

La temperatura a la cual se hicieron estas mediciones fue de 25 °C.

La determinación del peso molecular de los homopolímeros se realizó utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

las constantes K y α utilizadas se muestran en la tabla V.6.

TABLA V.7

CONSTANTES K Y α PARA DETERMINAR PESO MOLECULAR

POLIMERO	TEMPERATURA (°C)	DISOLVENTE	K (ml/g)	α
4-VINILPIRIDINA	25	ETANOL	25×10^{-3}	0.68
2-VINILPIRIDINA	25	METANOL	11.3×10^{-3}	0.73

Como puede observarse en la tabla V.8 los polímeros precursores obtenidos fueron de alto peso molecular. Para todos los homopolímeros sintetizados se utilizó el método de viscosidad intrínseca para conocer los pesos moleculares.

Cuando no se conocía el valor de las constantes K y α , como es el caso para el poli-metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo, el criterio empírico para decidir si el polímero era de alto peso molecular, fue considerar el valor de $[\eta]$ superior a 20 ml/g.

C.2. En cuanto al peso molecular promedio determinado por GPC (ver tabla V.7), se procedió a elaborar una curva de calibración con estándares de pesos moleculares en el intervalo de 8×10^3 - 8×10^5 , ver figura A3 en el apéndice. Esta gráfica nos permitió calcular el peso molecular, interpolando el tiempo de retención

del polímero, con precisión para el caso de la poli-2-vinilpiridina y se hizo una estimación del peso molecular para el caso del poli-metacrilato de N,N'-dimetilamino etilo con referencia al poliestireno.

Para determinar el peso molecular, en GPC, de los homopolímeros se utilizó como disolvente DMF a 35 °C, empleando estándares de polivinilpiridina, para el caso de la PC2-VP) y para el PCDMAEM THF a 35 °C, utilizando estándares de poliestireno.

TABLA V.8

PESOS MOLECULARES DE LOS HOMOPOLÍMEROS Y Tg

POLÍMERO	$[\eta]$ (ml/g)	Mv	M _w /M _n	Tg
2-VP	155	465 018	520 000	98.48
4-VP	198.5	543 288	—	149.80
DMAEM	60	—	90 000	

Puesto que no se contaba con una columna para utilizar agua como disolvente en GPC y determinar así el peso molecular de los polizwitteriones solubles en agua, únicamente se determinó su viscosidad intrínseca $[\eta]$ por métodos viscosimétricos. Para la polisulfobetaina derivado de la 4-vinilpiridina se determinó su viscosidad intrínseca en una solución de NaCl 1 M. (tabla v.8).

TABLA V.9
VISCOSIMETRIA DE LAS POLISULFOBETAINAS

POLIMERO	P-2-VP-S	DMAEM-S	P-4-VP-S	P-4-VP-C
$[\eta]$ (ml/g)	300	107	20	0.5

El valor de $[\eta]$ obtenido para P(4-VP-C) es muy bajo si se considera que se partió de un homopolimero de peso molecular elevado. Se piensa que posiblemente el material se haya degradado por la ruta de síntesis seguida. Se sintetizará este material cuaternizando el homopolimero con el reactivo 1-4-butirolactona, para verificar si el material se degrada por la ruta de síntesis elegida.

D. ANALISIS CALORIMETRICO. Todos los materiales fueron analizados por DSC para determinar su temperatura de transición vítrea, Tg.

Los homopolimeros de la 2 y 4 vinilpiridina fueron analizados en el intervalo de temperaturas de 15 a 200 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto y en atmósfera de nitrógeno. El análisis del PCDMAEM se realizó en el intervalo de temperaturas de -30 a 200 °C. Los valores de Tg obtenidos son los que se esperaban para dichos materiales y se muestran en la tabla V.8.

El intervalo de temperaturas de análisis para los materiales polizwitteriónicos sintetizados fue de 15 a 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto y en atmósfera de nitrógeno. No se encontró ningún valor de Tg en este intervalo.

sin embargo, todos ellos empiezan a descomponerse aproximadamente en 200 °C.

A las policarboxibetainas y sus ésteres intermediarios se le realizó un análisis termogravimétrico, en el intervalo de temperaturas entre 15 y 250 °C y a una velocidad de 10 °C por minuto, para verificar nuestra hipótesis de que podrían sufrir una descarboxilación. En la figuras D1-D6 del apéndice se muestran los termogramas de estos análisis. Además se determinó la cantidad de agua que absorben estos materiales. En la tabla V.10 se muestran las cantidades de masa perdida, correspondiente a H₂O, a CO₂ y a CO₂-C₂H₆ para el caso de los ésteres.

TABLA V.10
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS POLICARBOXIBETAINAS

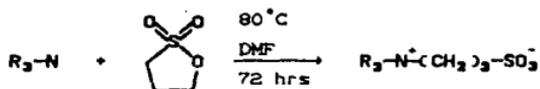
POLIMERO	MASA PERDIDA	
	% H ₂ O	% C.O (CH)
2-VP-E	2.90	10.00
4-VP-E	17.83	43.13
2-VP-C	4.50	6.72
4-VP-C	20.00	27.98
DMAEM-C	9.74	37.39



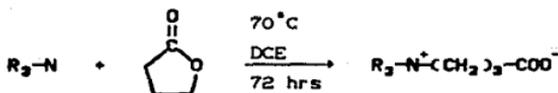
CAPITULO VI

VI CONCLUSIONES

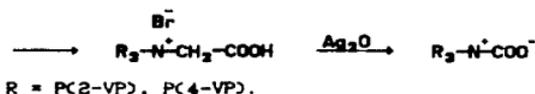
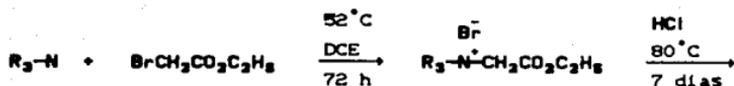
1) Las condiciones de síntesis óptimas para la obtención de las polisulfobetainas y carboxbetainas se muestran a continuación.



R = PC4-VP) , PCDMAEMD
 Si R = PC2-VP) T = 92°C.



R = PCDMAEMD



2) La caracterización de los materiales nos permitió comprobar que no sufrieron degradación durante la ruta sintética. La posible degradación de PC(4-VP-C) está por comprobarse.

3) De las técnicas utilizadas para determinar el grado de cuaternización, AE, RMN-H y termogravimetría, la más adecuada es el análisis elemental, AE.

4) La estabilidad térmica de las policarboxibetainas es baja si se compara con la de las polisulfobetainas.

5) Las policarboxibetainas se descarboxilan en el intervalo de temperatura de 150-250 °C, en atmósfera de nitrógeno.

6) Los polímeros zwitteriónicos no mostraron T_g en el intervalo de temperatura de estudio 15-250 °C.

7) De las policarboxibetainas sólo la PC(4-VP-C) es soluble en

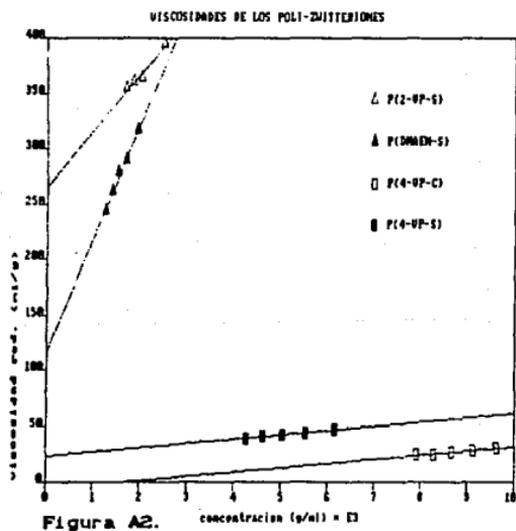
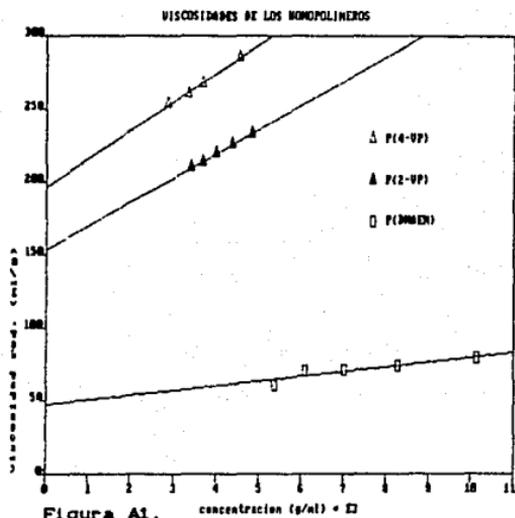
agua, lo que le da la posibilidad de utilizarse como floculante.

8) De las polisulfobetainas, la PC2-VP-S) y el PCDMAEM-S) fueron solubles en agua, condición necesaria para ser utilizados como floculantes.

9) Las polisulfobetainas resultaron ser los materiales más higroscópicos de los polizwitteriones sintetizados. De las policarboxidbetainas la PC4-VP-C) es la más higroscópica.



APENDICE



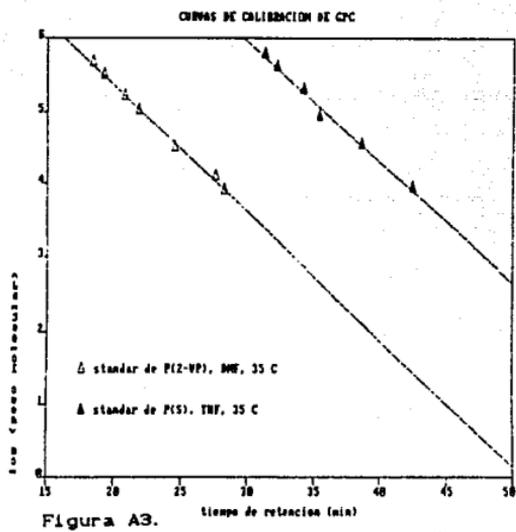


Figura A3.

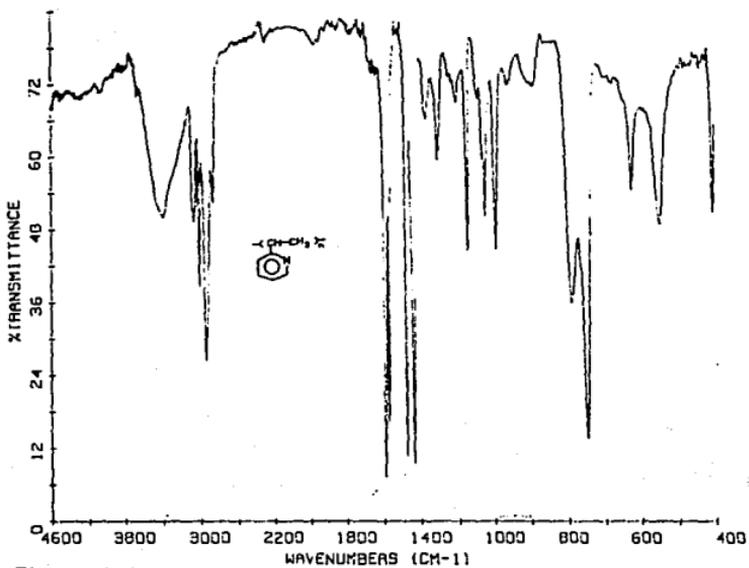


Figura B1.

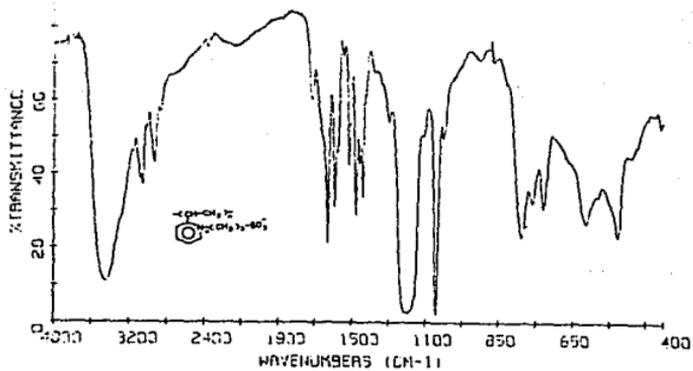


Figura B2.

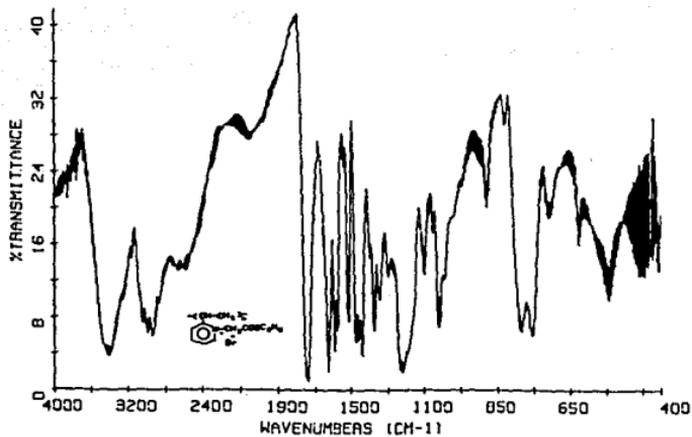


Figura B3.

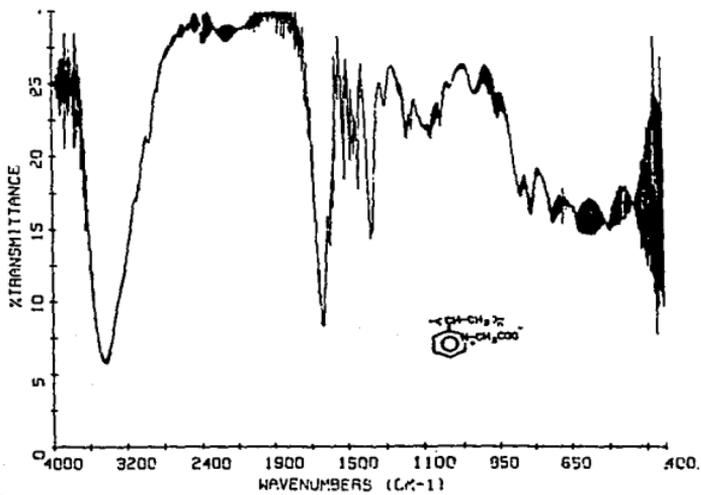


Figura B4.

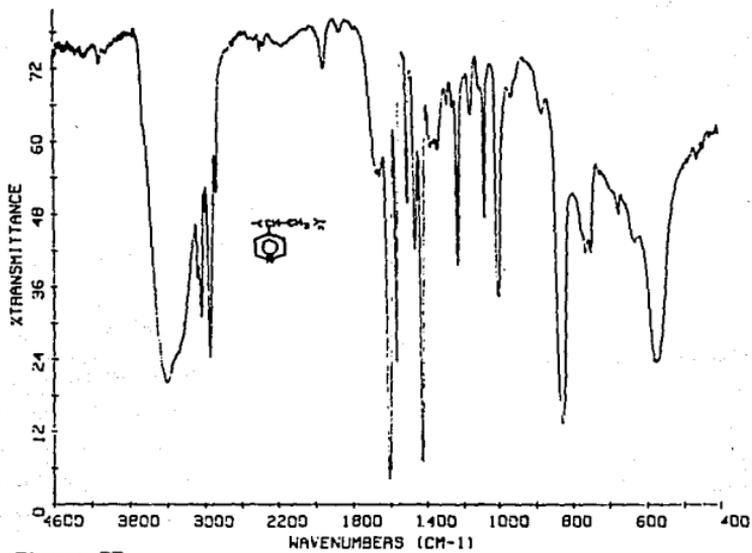


Figura B5.

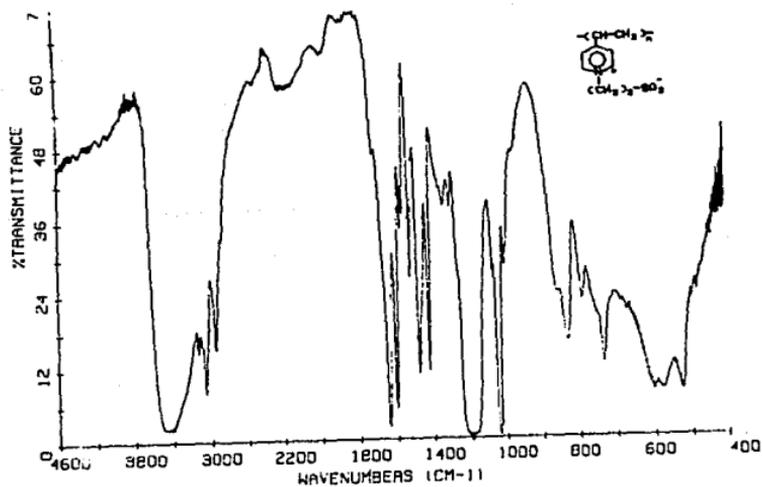


Figura B6.

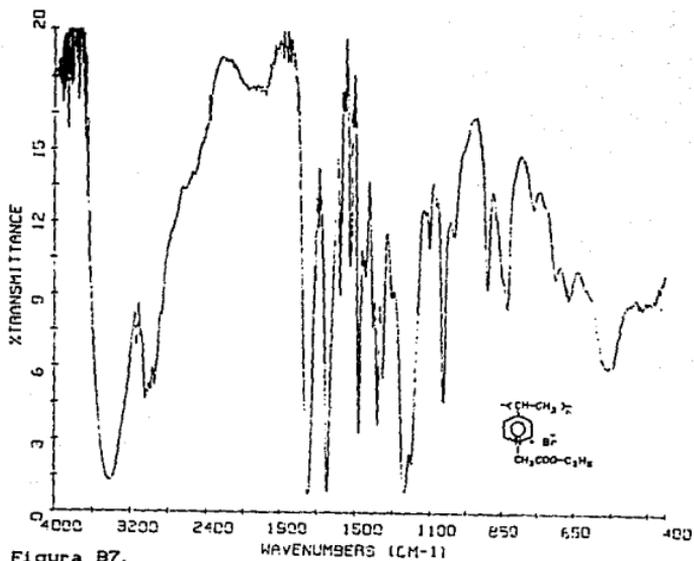


Figura B7.

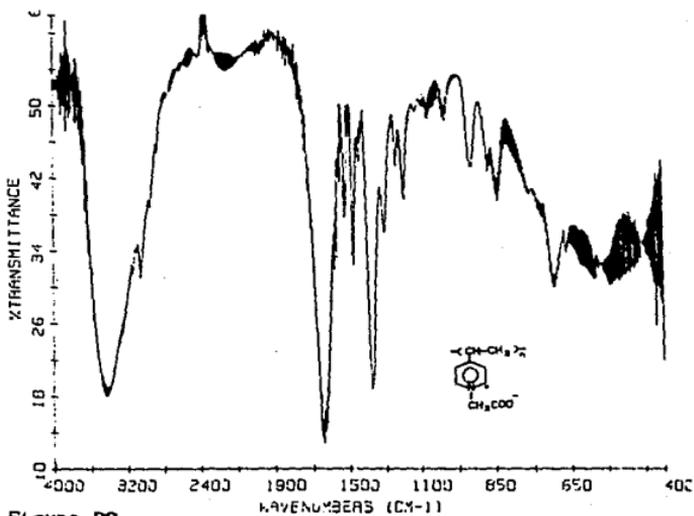


Figura B8.

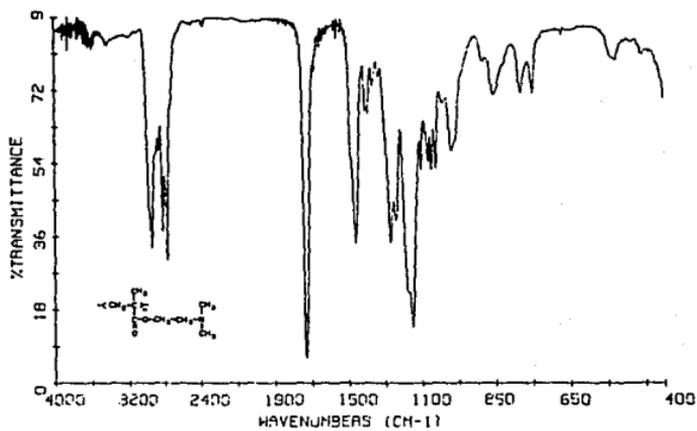


Figura B9.

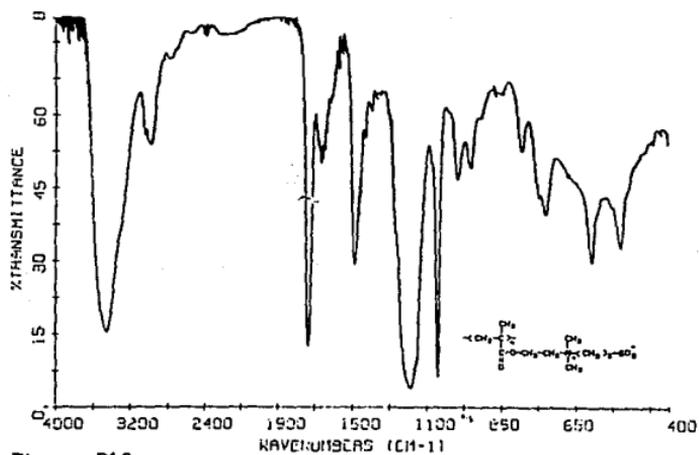


Figura B10.

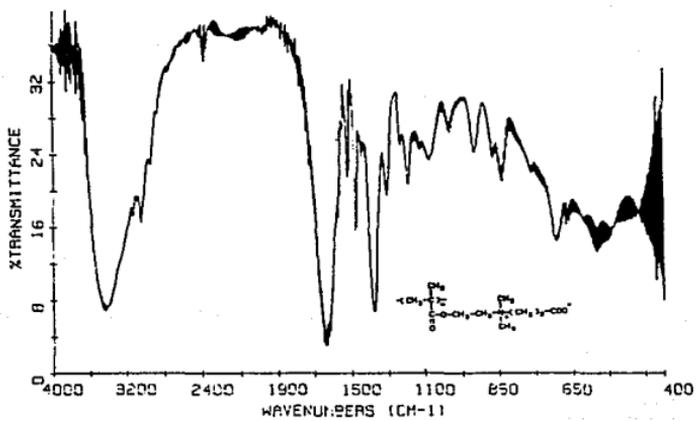


Figura B11.

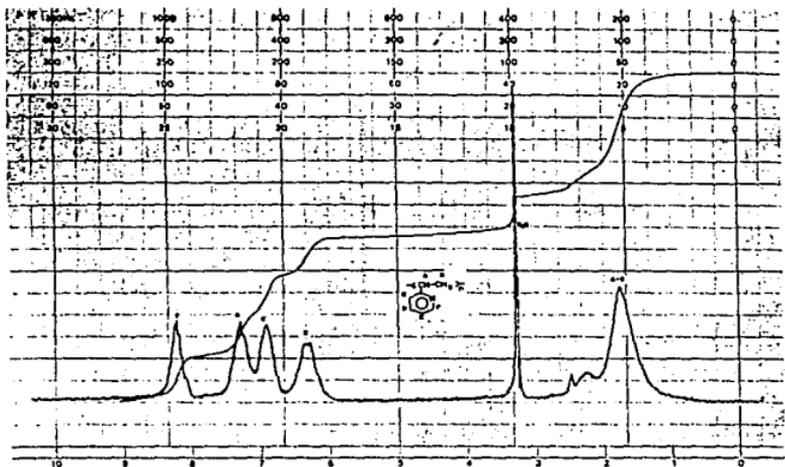


Figura C1.

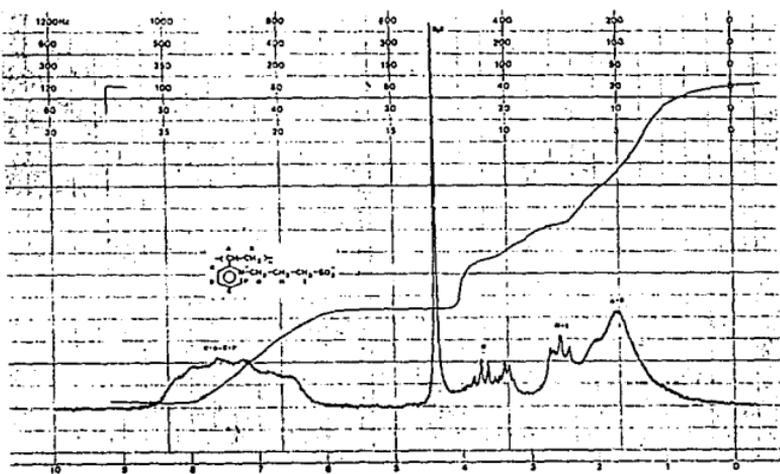


Figura C2.

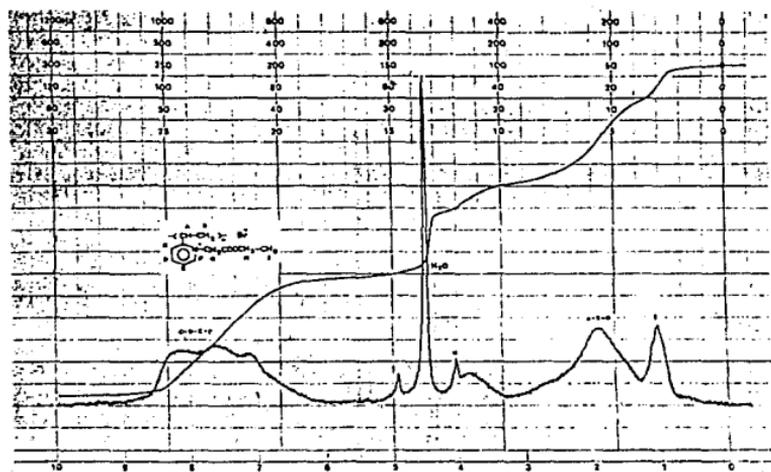


Figura C3.

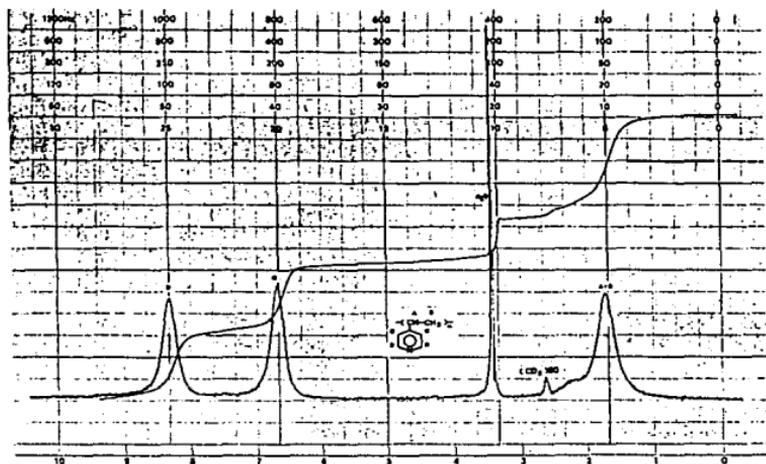


Figura C4.

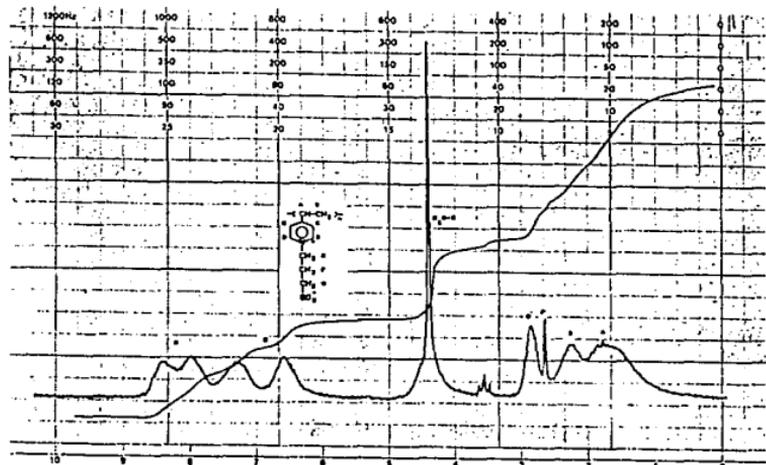


Figura C5.

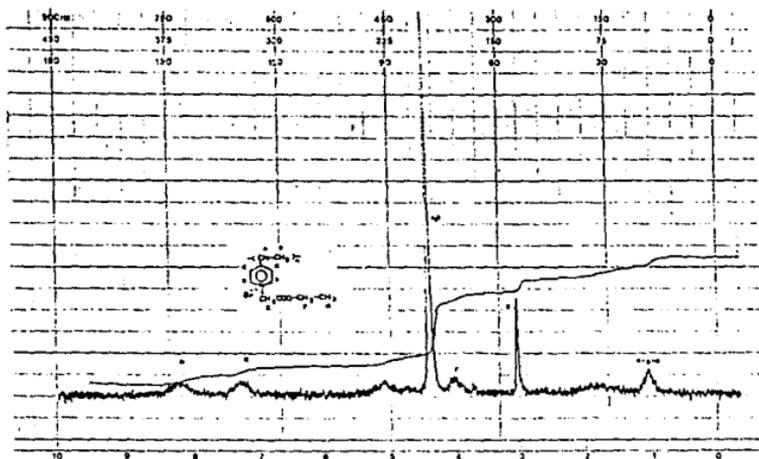


Figura C6.

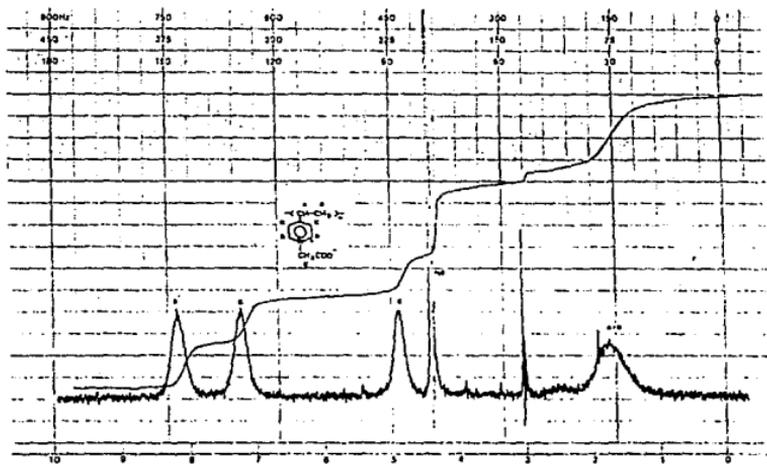


Figura C7.

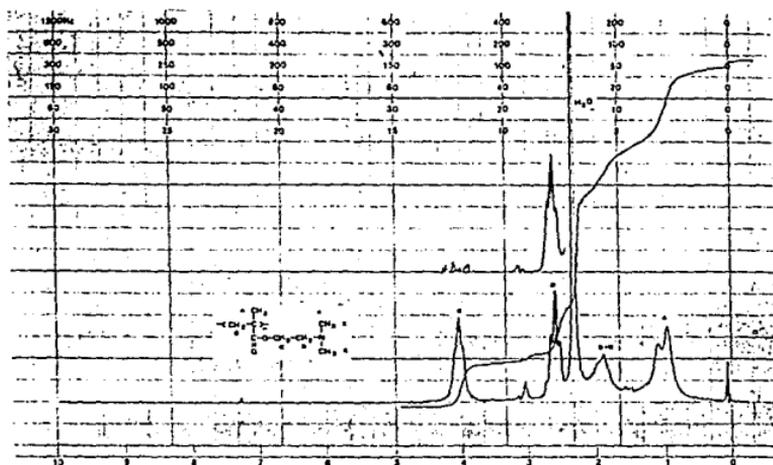


Figura C8.

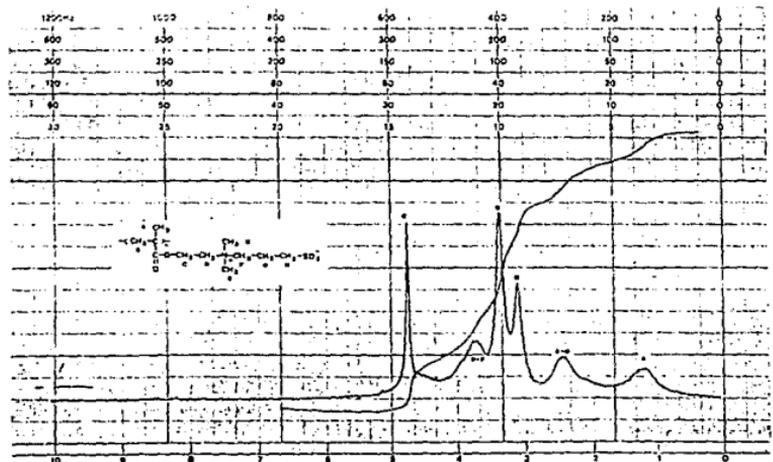


Figura C9.

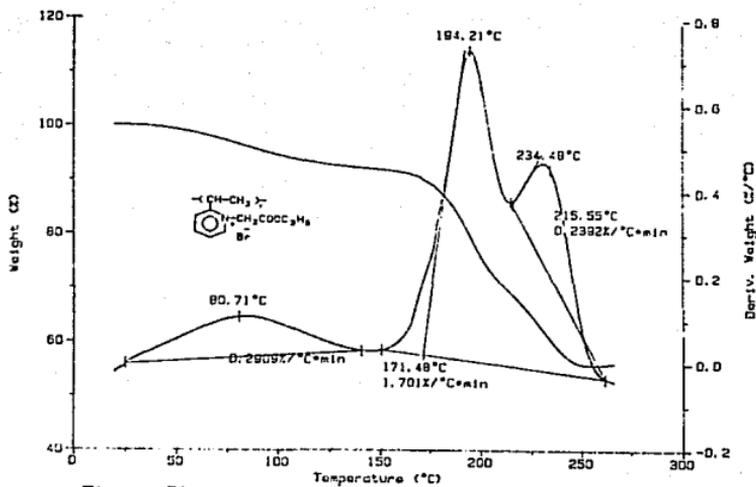


Figura D1.

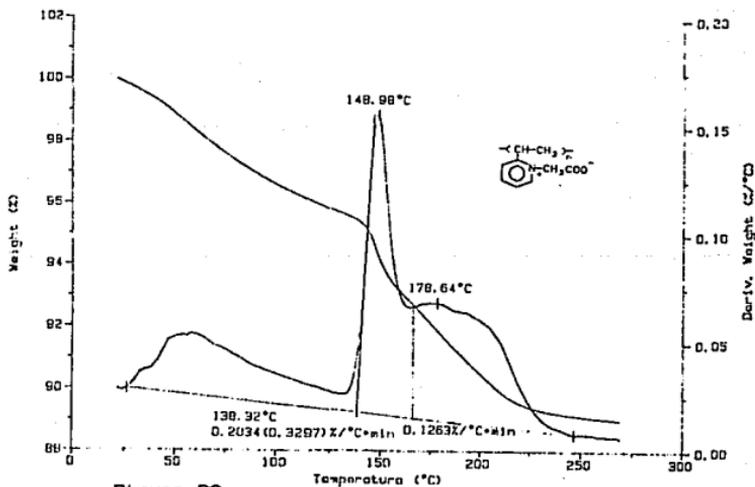


Figura D2.

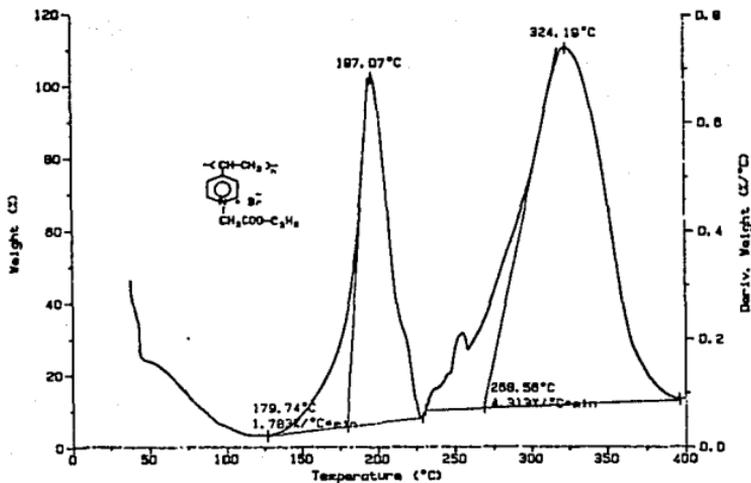


Figura D3.

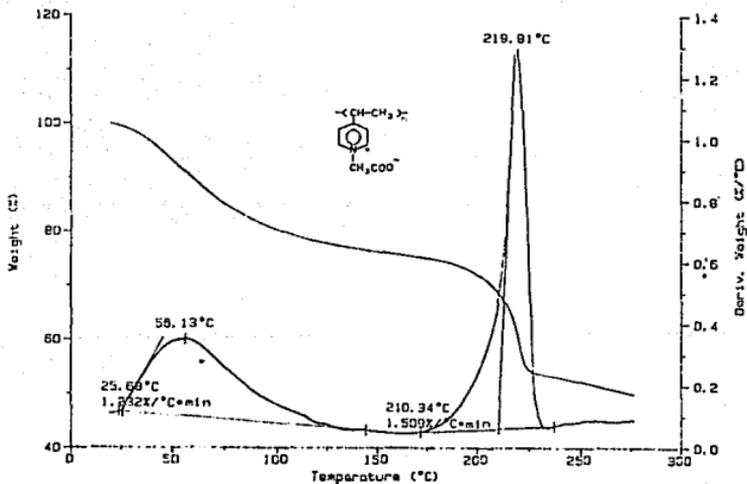


Figura D4.

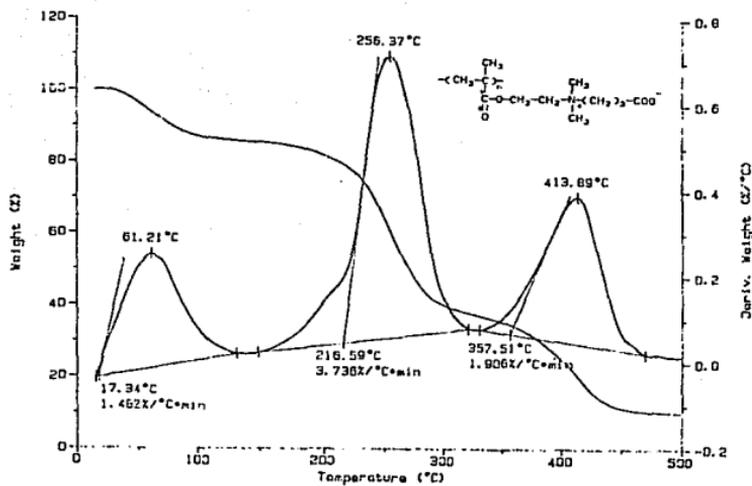


Figure D6.



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1). Ham O.P. y Crespo S.R. Estudio Comparativo de la Aplicación de Polimeros Zwitteriónicos en el Tratamiento de Aguas. FQ-UNAM. 1989.
- 2). Takada K. y Ryugo J. Practical Characterization of the Molecular Weight Distribution and its Effects on the Flocculation. Kobunshi Ronbunshu. 46 [3] 139-44 (1989). Extracto.
- 3). Takada K. y Ryugo J. Practical Characterization of the Charge Density Distribution and its Effects on the Flocculation. Kobunshi Ronbunshu. 46 [3] 145-50 (1989). Extracto.
- 4). Billmeyer F.W.Jr. Ciencia de los Polimeros. 2^a ed. Reverté México. (1978).
- 5). Morrison T.R y Boyd R.N. Química Orgánica. 3^a ed. Fondo de cultura economica. México. (1976).
- 6). Rodríguez F. Principios de Sistemas de Polimeros. 2^a ed. El

- manual moderno. México. (1989).
- 7). Sonnlay H. and Strenge K. Coagulation and Stability of Disperse Systems. Halstod Wiley. U.S.A. (1989).
 - 8). Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy. Nankodo Company Limited. Japan. (1982).
 - 9). Silverstein R.M., Basster G.C. and Morrill T.C. Spectrometric Identification of Organic Compound. 3^a ed. Jhon Willey and Sons. U.S.A. (1974).
 - 10). Ed. Hummel/Scholl. Atlas of Polimer and Plastics Analysis. 2^a ed. VHC, Verlagsgesellschaft. Germany. (1978).
 - 11). Rabek J.F. Experimental Methods in Polymer Chemistry. John Willey and Sons. U.S.A. (1980).
 - 12). Seymour R.B. and Charreher Jr. Ch.E. Polimer Chemistry. Macel Dekker. U.S.A. (1981).
 - 13). CEDIS. Teoría. Diseño y Control de los Procesos de Clarificación del Agua. Departamento de Ingeniería y Ciencias del Ambiente. Serie técnica 13. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. (1973).
 - 14). Levy I.J. and Dubin D.L. Molecular Weight Distribution of Cationic Polymers by Aquos Gel Permeation Cromatography. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21 [1] 59-63 (1982).
 - 15). Howard G.J. and Leung W.M. Polyvinil Pyridines as Flocculating Agents. Colloid and Polymer Sci. 259 [10] 1031-39. (1981).
 - 16). Merch J. Advanced Organic Chemistry 3^a ed. John Willey and Sons. U.S.A. (1985).
 - 17). Streitweiser Jr. A. and Heatchcoke C.H. Introduction to

- Organic Chemistry. Macmillan Publishing, U.S.A. (1976).
- 18). Fieser L.F and Fieser M. Advanced Organic Chemistry. Reinhold Publishing. U.S.A. (1961).
 - 19). Ed. Kemmer F.N. The Nalco Water. Handbook. Mc.Graw-Hill. U.S.A. (1979).
 - 20). Collins E.A. Experiments in Polymer Science. John Wiley and Sons. U.S.A. (1973).
 - 21). González C.J. Floculación. Mecanismo y Clasificación de los Diferentes Tipos de Foculantes. Ingeniería Química.
Parte 1. 15 [176] 23-30 (1983).
Parte 2. 15 [177] 99-103 (1983).
 - 22). Monroy Soto V.M. and Galin J.C. Poly(sulphopropylbetaines):
1. Synthesis and Characterization Polymer. 25 [1] 121-28 (1984).
 - 23). Bengough W.I. and Henderson W. The Kinetics of the Polymerization of 2-vinyl Pyridine. Trans Faraday. Soc. 61 [1] 141-49 (1965).
 - 24). Onyon P.F. The Polimerization of 4-vinyl Pyridine. Trans Faraday Soc. 51 400-12 (1955).
 - 25). Boucher E.A., Khosravi-Babadi E. and Mollett C.C. Quaternization of Poly(4-vinyl-pyridine). J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73 [1] 1728-35 (1978).
 - 26). Fouss R.M., Watanabe M. and Coleman B.D. Quaternization Kinetics of Poly-4-vinylpyridine. Journal of Polymer Science. 48 5-15 (1960).
 - 27). Matsushita Y. et,al. Preparation and Characterization of Poly(2-vinylpyridine) with Narrow Molecular Weight

Distributions. Polymer Journal. 18 [4] 361-66 (1986).

- 29). Berger W. The Active Centres Nature in Anionic Polymerization of Polar Monomers. Makromol. Chem., Macromol. Symp. 3 301-16 (1986).
- 30). C.A. Egoyan R.V. et.al. The Influence of Water on the Radical Polymerization Kinetics of (dimethylamino)ethyl methacrylate in Alcoholic Solutions. Am. Khim Zh. 39 [11] 708-11 (1986).
- 31). Long T.E et.al. Anionic Synthesis and Characterization of Various Poly(alkyl methacrylates).
- 32). Katime I., Nuño T. and Lorethe L. Bulk Polymerization Kinetics of methacrylic dimethyl amino ethyl ester acid by DTA. Thermochimica Acta. 91 135-40 (1985).
- 33). Ladenherm H. and Morawetz H. A New Type of Polyampholyte: Poly(4-vinyl Pyridine Betaine). Journal of Polymer Science. 26 [113] 251-53 (1957).
- 34). Malhot V.B.F. and Pijpers M.F.J. Heat Capacity, Enthalpy and Crystallinity for a Lineal Polyethylene Obtained by DSC. Journal of Thermal Analysis. 28 349-58 (1983).
- 35). Cardoso M.J.M. Síntesis Caracterización y Propiedades de Polímeros y Copolímeros Zwitteriónicos. FQ-UNAM. (1990).
- 36). Ed. Culbertson B.M. y McGrath J.E. Advances in Polymer Synthesis. Plenum press. U.S.A. (1985).