



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Efecto del entrecruzamiento de copolímeros
hidrosolubles asociativos en sus propiedades
reológicas obtenidos vía polimerización RAFT”**

TESIS PROFESIONAL

Para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta: Catalina Ocotl Pancoatl

Asesores internos:

Dra. Valeria Jordana González Coronel

Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro

Asesores externos:

Dr. Claude St Thomas

M.C. Hortensia Maldonado Textle

Puebla, Pue. enero de 2021

Agradecimientos

A la Dra. Valeria Jordana González Coronel y al Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro, asesores internos de esta tesis, por su apoyo, su inmensa paciencia y su confianza en la realización de este proyecto.

Al Dr. Claude St Thomas (CIQA), asesor externo de esta tesis, por su confianza, dedicación y apoyo, a la M.C. Hortensia Maldonado Textle por su enorme apoyo en la parte de caracterización en GPC.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo de investigación.

Al centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo otorgado al realizar mi investigación de tesis de licenciatura.

A mis sinodales, Dra. Nancy Tepale Ochoa y Dra. Juana Deisy Santamaria Juárez por su apoyo en la revisión y correcciones del documento.

Al Departamento de Procesos de Polimerización del CIQA, en especial a todos los compañeros que me apoyaron y me ayudaron a lo largo de mi estancia.

Dedicatorias

A mi madre Ernestina Pancoatl Cuautle gracias por tanto apoyo, motivación, esfuerzo y tantas enseñanzas al paso de todo este tiempo, simplemente gracias por todo.

En la memoria de mi padre Ismael Ocotl Mones[†], gracias por ser un gran padre, y aunque no pudiste verme culminar esta etapa de mi vida gracias por todo el apoyo que me diste a lo largo de 18 años.

A mis hermanos Rene e Ismael, inmensamente gracias por todo el apoyo y la motivación que me brindaron.

A mis hermanas Alejandra y Consuelo gracias por todo el apoyo.

A mi gran amigo José Manuel, gracias por enseñarme el valor de la amistad, por acompañarme en este camino, por tanta motivación, por preocuparte por mí en cada instante, simplemente gracias por demostrarme que los verdaderos amigos aún existen.

A mi mejor amiga de la infancia Silvia, gracias tantos años de amistad, por tu lealtad y confianza, gracias por apoyarme en cada situación difícil y estar ahí en cada locura, te quiero demasiado.

A mi inigualable amiga Ana, gracias por tantos momentos compartidos, por todo el apoyo que me has brindado y por todos estos años de amistad que sin duda me has demostrado la maravillosa persona que eres.

Finalmente, pero no menos importante gracias a mis cómplices de aventuras Ruth y Nallely, por su apoyo incondicional, por todos esos momentos inolvidables de universidad, por tantas travesías juntas y por compartir muchas locuras, son la coincidencia que volvería a cometer en todas mis vidas.

Contenido

Índice de Figuras	vii
Índice de tablas	ix
Estado del arte	xi
Resumen	xiii
Introducción	xv
Capítulo I Antecedentes	1
1.1 Polímeros hidrosolubles	1
1.2 Polímeros hidrosolubles asociativos	1
1.3 Clasificación de los polímeros hidrosolubles asociativos.....	2
1.3.1 Clasificación según la arquitectura en función de la localización de los grupos hidrófobos	2
1.3.2 Clasificación según la naturaleza química del esqueleto hidrosoluble	3
1.3.2.1 Uretanos etoxilado modificados hidrófobamente (HEUR)	3
1.3.2.2 Emulsión de soluciones alcalinas hidrófobas (HASE)	5
1.3.2.3 Derivados de celulosa	6
1.3.2.4 Derivados de acrilamida	6
1.4 Propiedades reológicas de los polímeros hidrosolubles asociativos (PHA) ...	7
1.4.1 Influencia de la concentración de polímero	8
1.4.2 Influencia de la concentración del grupo hidrófobo.	9
1.4.3 Influencia de la longitud del grupo hidrófobo	10
1.4.4 Influencia de la velocidad de corte	10
1.4.5 Influencia del peso molecular	11
1.5 Métodos de obtención de copolímeros asociativos	12
1.5.1 Polimerización micelar	12
1.5.2 Polimerización en emulsión	12
1.5.3 Polimerización en solución	13
1.6 Polimerización radicalica controlada-viviente	13
1.6.1 Principales técnicas de la polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP).....	14
1.6.1.1 Polimerización mediada por nitróxidos (NMP)	14
1.6.1.2 Polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP)	15

1.7 Polimerización radicalica controlada por reacciones de transferencia reversible de adición-fragmentación (RAFT)	16
1.7.1 Mecanismo de reacción	17
1.7.2 Agentes de transferencia de cadena (CTA)	18
1.7.3 Clasificación de los agentes RAFT	19
1.8 Estructuras de los polímeros obtenidos por la técnica RDRP	20
1.8.1 Copolímeros multibloques	22
Justificación.....	24
Hipótesis.....	24
Objetivos	25
Objetivo general.....	25
Objetivos específicos.....	25
Capítulo II Metodología	26
2.1 Reactivos	26
2.2 Síntesis.....	26
2.2.1 Síntesis de la poliacrilamida (PAM)	27
2.2.2 Síntesis de los copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques	28
2.2.3 Síntesis de los copolímeros reticulados	32
2.3 Equipos de Caracterización	34
2.3.1 Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier	34
2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (^1H RMN)	34
2.3.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	35
2.3.4 Reología	35
2.3.4.1 Equipo y parámetros utilizados.....	35
2.3.4.2 Preparación de las muestras de los polímeros asociativos multibloques	36
2.3.4.3 Preparación de las muestras de los copolímeros reticulados	37
Capítulo III Resultados y discusiones.....	38
3.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FT-IR).....	38
3.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	42
3.3 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN)	45
3.3.1 Macroagente Poliacrilamida (PAM)	45
3.3.2 Copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques	45

3.4 Estudio reológico	48
3.4.1 Estudio de la viscosidad respecto al tamaño de la cadena de los grupos hidrófobos	48
3.4.2 Estudio de la concentración respecto a la viscosidad de las soluciones	50
3.4.3 Estudio del efecto de la viscosidad respecto al monómero hidrófobo	52
3.4.4 Estudio del efecto del tiempo versus la viscosidad.....	55
3.4.5 Estudio del efecto de la concentración del agente reticulante respecto a la velocidad de corte.....	56
Conclusiones	59
Referencias.....	60

Índice de Figuras

Figura 1.1 Partes de un polímero asociativo.	2
Figura 1.2 Polímeros asociativos a) multiuniones, b) telequéricos, c) combinados.	3
Figura 1.3 Estructura tipo red que desarrollan los polímeros combinados.	3
Figura 1.4 Representación de un polímero tipo HEUR.	4
Figura 1.5 Polímeros HEUR telequéricos formando estructuras micelares en solución acuosa.	4
Figura 1.6 Representación de un polímero tipo HASE.	5
Figura 1.7 Representación de los derivados de celulosa.	6
Figura 1.8 Representación del polímero de poliacrilamida.	7
Figura 1.9 Representación de las interacciones intermolecular e intramolecular. ...	8
Figura 1.10 Variación de la viscosidad en función de la concentración para un polímero asociativo y un polímero no modificado (homopolímero)	9
Figura 1.11 Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para un polímero asociativo y un polímero no modificado (homopolímero)	11
Figura 1.12 Representación de la estructura micelar en solución acuosa.	12
Figura 1.13 Representación del mecanismo de propagación de NMP.	15
Figura 1.14 Representación del mecanismo de propagación de ATRP.	16
Figura 1.15 Mecanismo del proceso de polimerización RAFT.	18
Figura 1.16 Estructura general de un agente de control RAFT.	19
Figura 1.17 Tipos de agentes RAFT a) ditiobenzoatos, b) tritiocarbonatos, c) ditiocarbamatos y d) xantatos.	19
Figura 1.18 Clasificación de los polímeros de acuerdo con la forma de la cadena a) lineal, b) ramificado, c) reticulado.	20
Figura 1.19 Estructura de un copolímero al azar.	21
Figura 1.20 Estructura de un copolímero alternado.	21
Figura 1.21 Estructura de un copolímero de injerto.	21
Figura 1.22 Estructura de un copolímero en bloque, a) dibloque, b) tribloque y c) pentabloque.	22
Figura 2.1 Síntesis del macroagente hidrosoluble.	27

Figura 2.2 Sistema para la reacción que se empleó para la síntesis del homopolímero.....	28
Figura 2.3 Esquema representativo de la síntesis de los copolímeros asociativos multibloques.....	31
Figura 2.4 Propuesta de la síntesis de los copolímeros reticulados.	33
Figura 2. 5 a) Reómetro Anton Paar, b) geometría cono-plato.	36
Figura 3.1 Espectro de FT-IR del monómero de acrilamida.....	38
Figura 3.2 Espectro de FT-IR del macroagente poliacrilamida.	39
Figura 3.3 Espectro de FT-IR de macroagente y copolímero tribloque (TBC), pentabloque (PBC), heptabloque (HBC) y nonabloque (NBC) de la a) serie 2 con monómero hidrófobo DDA y b) serie 4 con monómero hidrófobo ODA con un bloque de 3,000 g/mol.....	41
Figura 3.4 Cromatograma de GPC del macroagente PAM	42
Figura 3. 5 Cromatogramas de GPC de copolímeros multibloques que se asocian hidrofóbicamente con acrilato de dodecilo (DDA) obtenido mediante una polimerización RAFT de la serie 1 (2,000 g/mol).	43
Figura 3.6 Cromatogramas de GPC de copolímeros multibloques que se asocian hidrofóbicamente con acrilato de dodecilo (DDA) obtenido mediante una polimerización RAFT de la serie 2 (3,000 g/mol).	44
Figura 3.7 Espectro de ¹ H RMN del macroagente en DMSO-d ₆	45
Figura 3.8 Espectro de ¹ H RMN del macroagente, tribloque (TBC), pentabloque (PBC), heptabloque (HBC) y nonabloque NBC a) serie 1 DDA con Mn= 2,000 g/mol, b) serie 3 ODA con un Mn= 2,000 g/mol.	47
Figura 3.9 Variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte, de la serie 2 al 20 %, efecto del tamaño de cadena de los grupos hidrófobos.	50
Figura 3.10 Variación de la concentración de polímeros en la viscosidad vs velocidad de corte de polímeros de la serie 2: a) 10 % y b) 20 % en peso.	52
Figura 3.11 Variación del efecto de la viscosidad en función de la velocidad de corte respecto al tipo de monómero hidrófobo a 20 % en peso de la a) serie 2 DDA y b) serie 4 ODA de los multibloques.	54

Figura 3.12 Variación de la viscosidad en función del tiempo (días) de la serie 2 en solución acuosa al 20 % en peso.	56
Figura 3.13 Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte a diferentes concentraciones de agente reticulante en el copolímero heptabloque..	58

Índice de tablas

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de los hopolímeros y copolímeros. ...	26
Tabla 2.2 Monómero hidrófobo utilizado para cada etapa para la síntesis de los copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques.	29
Tabla 2.3 Series realizadas de acuerdo con cada bloque.	30
Tabla 2.4 Cantidades agregadas para los copolímeros reticulados del tribloque (TBC) y heptabloque (HBC) de la serie 1.	32

Abreviaturas

AM: acrilamida

PAM: poliacrilamida

PHA: polímero hidrosoluble asociativo

CTA: agente de transferencia de cadena

ACVA: ácido 4, 4-azo(4-biscianovalérico)

RAFT: polimerización por adición-fragmentación con transferencia reversible de cadenas

RDRP: polimerización radicalica por desactivación reversible

CLRP: polimerización radical controlada-viviente

NMP: polimerización controlada por nitróxidos

ATRP: Polimerización radicalica por transferencia de átomos

ODA: acrilato de octadecilo

DDA: acrilato de dodecilo

BisAM: bisacrilamida

DMAT: S, S'-bis (α , α' - ácido dimetil-acético)) tritiocarbonato

^1H RMN: Resonancia Magnética Nuclear de protón

GPC: Cromatografía de permeación en gel

FT-IR: espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

EOR: Enhanced Oil Recovery, por sus siglas en inglés Recuperación asistida de petróleo.

Wt %: porcentaje en peso

Δ = flexión

ν = estiramientos

\mathbb{D} = polidispersidad

M_n = peso molecular promedio en número

M_w = peso molecular promedio en peso

Estado del arte

A principio de los años 50`s del siglo pasado, surgieron los polímeros hidrosolubles formados de largas cadenas hidrófilas con segmentos hidrófobos, los cuales han sido empleados como agentes espesantes debido a sus propiedades reológicas en solución acuosa.^[1] Cabe mencionar que la distribución de los segmentos hidrófobos dentro de las cadenas poliméricas juega un papel importante, ya que la distribución al azar o por bloques se puede obtener por copolimerización en medio homogéneo o por copolimerización micelar.^[2] La formación de una estructura en bloque fue sugerido por primera vez en 1987 por *Peer y colaboradores*,^[3] donde el aumento de la concentración causó un aumento en la longitud del monómero hidrófobo, provocando también el aumento en el tamaño de cadenas hidrofóbicas. Una evidencia experimental de la formación de esta estructura en bloque fue reportado por *Thomas y colaboradores*^[4] y *McCornick y colaboradores*^[5] a partir de estudios fotofísicos por fluorescencia derivados de la acrilamida, en los cuales observaron un crecimiento en el tamaño de las cadenas.

La síntesis de polímeros asociativos ha sido estudiada por el grupo de Jiménez-Regalado en CIQA con el uso de acrilamidas (monómero hidrófilo), monómeros hidrófobos e iniciadores hidrófobos.^[6] Ellos lograron obtener resultados positivos al sintetizar polímeros con estructuras de tipo multiunión (es decir, bloques hidrófobos distribuidos al interior de las cadenas) obteniendo buenas propiedades espesantes con el uso de acrilamida, *N,N*-dialquilaminas (monómeros di-sustituidos) e iniciadores hidrófobos mono y di sustituidos mediante polimerización en solución.^[7]

En 2013 *González Coronel y colaboradores*^[8] estudiaron el efecto del tensoactivo en la preparación de poliacrilamidas hidrófobamente modificadas, donde se observó un incremento en la viscosidad. De igual manera en 2015, *Cadix y colaboradores*^[9] sintetizaron polímeros hidrosolubles asociativos mediante la polimerización micelar. Una de las desventajas de este tipo de polimerización es que generalmente requiere la adición de grandes cantidades de tensoactivo para formar micelas de monómeros hidrófobos dispersas en el medio acuoso. Desafortunadamente, el aumento en la cantidad de surfactante conduce a un aumento en los costos, además

que el surfactante agregado es difícil de eliminar del producto, requiriendo numerosos ciclos de lavados.^[10]

Por ello, actualmente el grupo de *St Thomas y colaboradores* está trabajando en la preparación de varios copolímeros multibloques asociativos hidrofóbicamente modificados de AM y su derivado *N,N'*-dihexilacrilamida (DHAM) mediante la técnica de polimerización RAFT en solución acuosa. Las ventajas que se tiene en comparación con otros métodos de síntesis son: que no se utiliza ningún surfactante, existe un control sobre la arquitectura y la composición de los copolímeros, y se tiene una determinación precisa del número y tamaño de los bloques hidrófobos insertados en las cadenas poliméricas y sus efectos en las propiedades reológicas.^[11]

Resumen

En este trabajo de investigación, se sintetizaron y caracterizaron copolímeros asociativos del tipo multiunión, que permitirán obtener una arquitectura en bloque. Posteriormente, los copolímeros fueron reticulados para aumentar su viscosidad en solución acuosa. Para obtener las estructuras en bloques se utilizó la técnica de polimerización controlada conocida como Polimerización Radicálica por Adición-Fragmentación con Transferencia de cadena (RAFT) ya que esta técnica es versátil, es decir se puede llevar a cabo usando un amplio número de monómeros y a temperaturas moderadas.

Para la obtención de los copolímeros se partió de la síntesis de un polímero de acrilamida funcionalizado conocido como macroagente, el cual es hidrofílico. En la síntesis del macroagente se utilizó un agente de transferencia tipo RAFT simétrico: el diácido S, S'-bis (α , α' -ácido dimetilacético) tritricarbonato. Para la obtención de los copolímeros en bloque se adicionaron alternadamente bloques de un monómero hidrófobo tal como: acrilato de octadecilo (ODA) o acrilato de dodecilo (DDA) y como monómero hidrófilo la acrilamida (AM), se realizaron cuatro series de polimerización: para la serie 1 y 2 se utilizó DDA con un bloque de peso molecular de 2,000 g/mol y 3,000 g/mol, respectivamente. En tanto que para la serie 3 y 4, se utilizó el ODA con un bloque de peso molecular de 2,000 g/mol y 3,000 g/mol, respectivamente. Obteniendo copolímeros de nueve bloques, los cuales contienen en cada cadena 5 bloques hidrófilos y 4 bloques hidrófobos. Posteriormente, se seleccionó la serie 1, que fue la que mostró una mayor viscosidad, para ser reticulada con BisAcrilamida (BisAM) a diferentes porcentajes de concentración en peso.

Cabe resaltar que el macroagente de poliacrilamida (PAM), los copolímeros asociativos multibloques y los copolímeros reticulados obtenidos se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN), cromatografía de permeación en gel (GPC) y mediante estudios reológicos en estado estacionario. Para ésta última técnica de caracterización, se estudió la viscosidad considerando el efecto de: a) tamaño de la cadena de los

grupos hidrófobos, b) concentración de las soluciones, c) tipo de monómero hidrófobo, d) tiempo y e) concentración del agente reticulante.

Introducción

Los polímeros hidrosolubles han tenido una gran importancia en las últimas décadas debido a su estructura y sus aplicaciones como modificadores reológicos en varias áreas de la industria, sin embargo, se obtienen polímeros de altos pesos moleculares para provocar espesamiento en la solución, produciendo así un aumento en su volumen hidrodinámico, siendo expuestos a la degradación física en presencia de fuerzas mecánicas debido al tamaño de las cadenas y el esfuerzo aplicado. Con la aparición de los polímeros hidrosolubles asociativos se mejoraron considerablemente la viscosidad de la solución usando menores cantidades de polímero, estos polímeros están formados por asociaciones de pequeñas unidades hidrófobas incorporadas dentro de un esqueleto hidrófilo, presentando buenas propiedades espesantes.

El presente trabajo pretende sintetizar copolímeros asociativos multibloques mediante polimerización controlada con bajos pesos moleculares y altas viscosidades, que contengan grupos hidrófobos en los extremos y en el interior de la cadena para formar un polímero con una estructura multiunión, utilizando una de las técnicas de polimerización controlada, en específico la Polimerización Radicálica por Adición-Fragmentación con Transferencia de cadena (RAFT) ya que esta técnica trabaja con un amplio número de monómeros y temperatura moderada, obteniendo así copolímeros multibloques en medio acuoso sin el uso de surfactantes. Debido al grado de reticulación, se espera que dichos polímeros exhiban excelentes propiedades reológicas.

Capítulo I Antecedentes

1.1 Polímeros hidrosolubles

Desde hace varias décadas, los polímeros hidrosolubles han tenido un papel importante a nivel industrial como modificadores reológicos debido a que incrementa su viscosidad, es decir existe un incremento en su volumen hidrodinámico, por lo que a bajas concentraciones estos polímeros mejoran sus propiedades espesantes en solución acuosa,^[12] estos polímeros son solubles en agua ya que contienen suficientes grupos hidrófilos en la cadena principal.^[13, 2]

Las principales áreas donde se han aplicado los polímeros hidrosolubles han sido en la formulación de pinturas, recubrimientos, cosmetología, aplicaciones biomédicas, incluyendo la recuperación asistida de petróleo (EOR), etc.^[14, 15] Para ello, diversos grupos de investigación han diseñado y preparado diferentes arquitecturas macromoleculares considerando el uso de diferentes grupos hidrófobos o la variación del tamaño de las cadenas poliméricas.^[16]

1.2 Polímeros hidrosolubles asociativos

Durante los años 50's del siglo pasado, se comenzó a investigar un nuevo grupo de espesantes denominados polímeros asociativos. Estos son materiales anfífilos constituidos por una parte hidrófila (en exceso) y una parte hidrófoba (< 5 % mol) (Figura 1.1), los cuales en solución acuosa forman asociaciones de tipo intramolecular e/o intermolecular conduciendo a la formación de redes tridimensionales permitiendo una mayor viscosidad.^[15, 17] Estas asociaciones se destruyen fácilmente al aplicar un esfuerzo de corte, y cuando el esfuerzo de corte es suspendido las asociaciones entre moléculas se forman nuevamente y la solución recupera su viscosidad original. Estos polímeros tienen un buen comportamiento de flujo newtoniano sobre un amplio intervalo de velocidad de corte, ésta característica se logra mediante los altos pesos moleculares de los polímeros sintetizados.^[18]

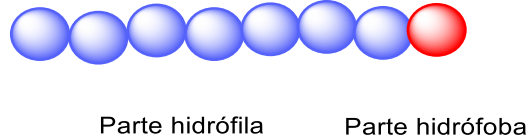


Figura 1.1 Partes de un polímero asociativo.

1.3 Clasificación de los polímeros hidrosolubles asociativos

Existen diferentes tipos de polímeros hidrosolubles asociativos, estos pueden ser clasificados de acuerdo con:

- La arquitectura química de la cadena polimérica, es decir, en función de la localización de los grupos hidrófobos.
- La naturaleza química del esqueleto hidrosoluble.

1.3.1 Clasificación según la arquitectura en función de la localización de los grupos hidrófobos

Dependiendo de la localización de los grupos hidrófobos, los polímeros hidrosolubles asociativos se clasifican en: (Figura 1.2)

- Polímeros telequéricos: donde los grupos hidrófobos se localizan en los extremos de la cadena hidrófila.^[19]
- Polímeros multiunión: el cual los grupos hidrófobos se encuentran distribuidos a lo largo de la cadena hidrófila.^[16]
- Polímeros combinados: caracterizado por la presencia de grupos hidrófobos distribuidos tanto en los extremos como al interior de la cadena polimérica.^[20] Estos polímeros presentan buenas propiedades espesantes debido a las estructuras tipo red (Figura 1.3) que desarrollan.^[21, 22] Esta nueva clase de polímeros hidrosolubles asociativos ha sido reportado recientemente por *Jiménez Regalado y colaboradores*.^[7]

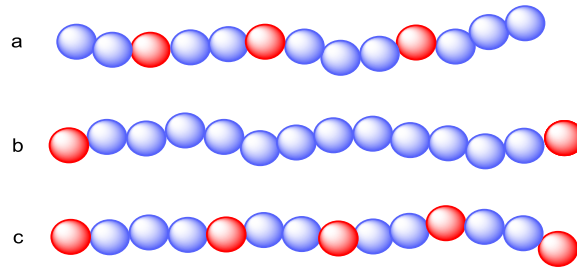


Figura 1.2 Polímeros asociativos a) multiuniones, b) telequélidos, c) combinados.

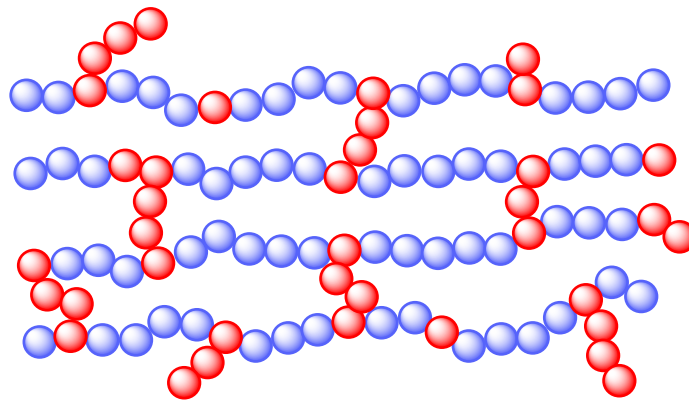


Figura 1.3 Estructura tipo red que desarrollan los polímeros combinados.

1.3.2 Clasificación según la naturaleza química del esqueleto hidrosoluble

Dependiendo de la naturaleza química de su cadena, los polímeros hidrosolubles asociativos son divididos en cuatro grandes grupos: HEUR, HASE, derivados de la celulosa y derivados de acrilamida.

1.3.2.1 Uretanos etoxilado modificados hidrofóbicamente (HEUR)

El uretano etoxilado modificado hidrofóbicamente (HEUR, por sus siglas en inglés) consiste en una estructura principal de polietilenglicol (PEG), extendido por cadenas largas de isocianato y cadenas alquílicas (Figura 1.4).^[23, 24] Los polímeros HEUR son considerados como telequélidos que forman estructuras micelares a bajas concentraciones en solución acuosa debido a las interacciones presentes

como se muestra en la Figura 1.5.^[25] El núcleo de estas micelas está compuesto de grupos hidrofóbicos, y la corona está formada por cadenas hidrofílicas de PEG. Las propiedades reológicas en soluciones acuosas de los polímeros HEUR han sido estudiados ampliamente, Por ejemplo, *Annable y colaboradores*.^[26] descubrieron que las soluciones concentradas de polímeros HEUR exhiben un comportamiento newtoniano a bajas velocidades de corte, este comportamiento se atribuye a la disociación o asociación que ocurre en la red que forma el polímero HEUR y de algunos factores como la temperatura, concentración, tipo de los grupos finales (hidrofobos) y el tiempo de relajación.^[27]

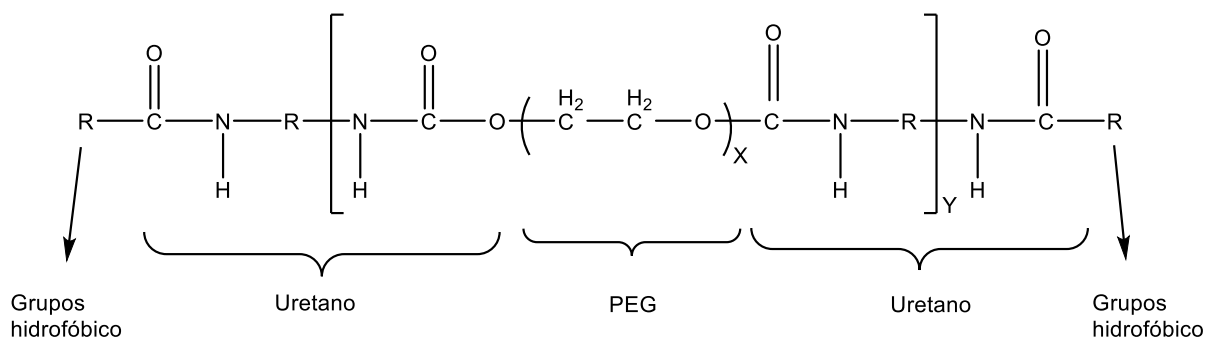


Figura 1.4 Representación de un polímero tipo HEUR.

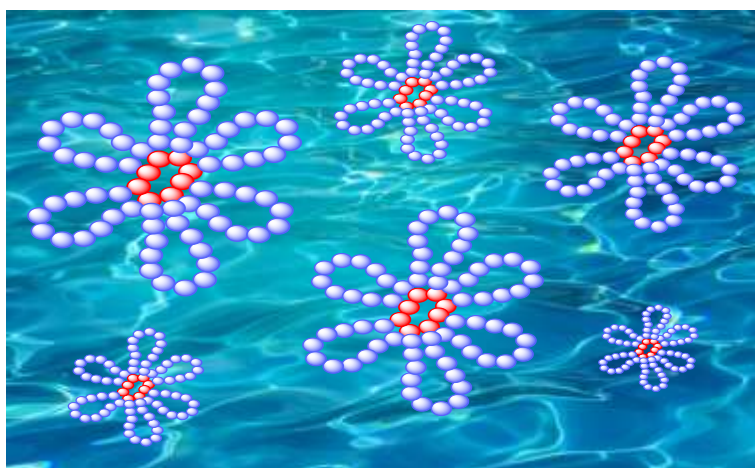


Figura 1.5 Polímeros HEUR telequímicos formando estructuras micelares en solución acuosa.

1.3.2.2 Emulsión de soluciones alcalinas hidrófobas (HASE)

Los polímeros de emulsión en soluciones alcalinas hidrófobas (HASE, por sus siglas en inglés) están formados por la presencia de diferentes tipos de monómeros como: iónico, hidrófobo y neutro (es decir sin carga), ver Figura 1.6.^[28] A un pH bajo (< 7), el polímero HASE se presenta en forma de látex insoluble disperso (ovillo) en un medio acuoso.^[29, 30] A medida que se incrementa el grado de pH, las cadenas poliméricas se disuelven en agua hasta obtener una solución transparente. Los polímeros HASE son sensibles a las sales presentes en la solución. La concentración de sal en la solución de una HASE tiene efecto en la estructura de la red y de ahí afecta a sus propiedades en solución.^[31] No obstante, se ha observado que la viscosidad de los polímeros HASE no aumenta a valores muy grandes en comparación con el observado para otras soluciones acuosas de polímeros tales como la poliacrilamida.^[32]

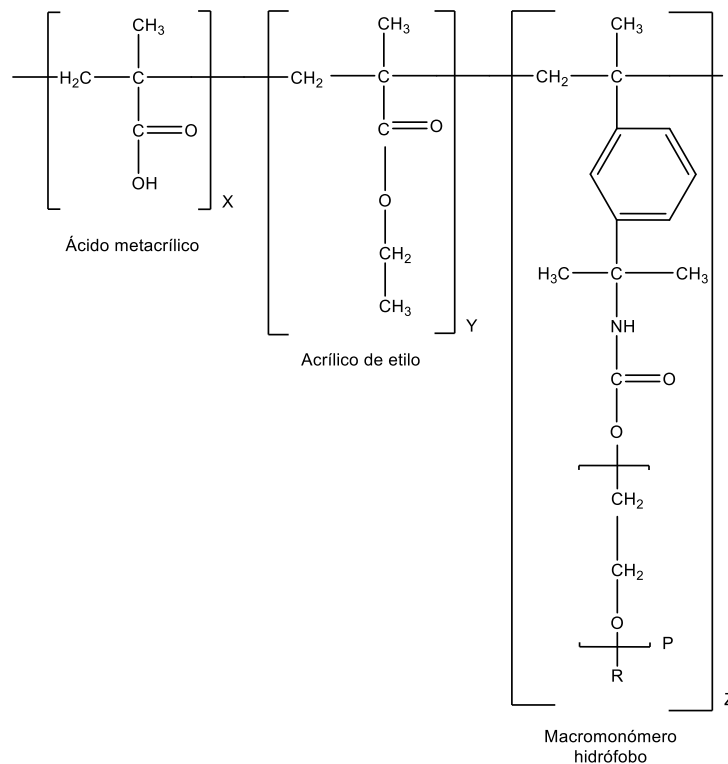


Figura 1.6 Representación de un polímero tipo HASE.

1.3.2.3 Derivados de celulosa

Estos polímeros son preparados a partir de los derivados de celulosa (provenientes de la naturaleza) de los cuales se encuentran polímeros espesantes a base de hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) entre otros.^[33] La celulosa es un homopolímero lineal y bastante rígido que consiste en unidades de β -glucopiranosas unidas por enlaces glicosídicos β -(1, 4) (Figura 1.7).^[34] Estos polímeros pueden ser modificados hidrófobamente por reacción química entre sus funciones hidroxilos.^[35, 36]

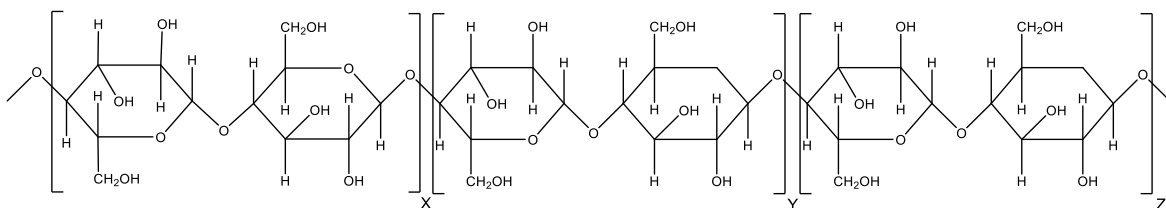


Figura 1.7 Representación de los derivados de celulosa.

1.3.2.4 Derivados de acrilamida

La poli(acrilamida) (PAM) (Figura 1.8), y sus derivados, son ampliamente utilizados en diferentes áreas industriales como: cosméticos, aplicaciones biomédicas, tratamiento de aguas residuales y recuperación de petróleo. Las poli(acrilamidas) hidrófobamente modificadas que contienen una baja cantidad de un monómero hidrófobo han recibido gran atención, debido a que presenta buenas propiedades reológicas.^[37] Estos derivados son obtenidos por copolimerización vía radicales libres de la acrilamida (hidrófilo) con un monómero hidrófobo obteniendo así polímeros multiuniones con características anfífilas, es decir con presencia de grupos solubles en agua y otros solubles en medio orgánico.^[38, 39] Específicamente, por estas estructuras las poli(acrilamidas) hidrófobamente modificadas muestran excelentes desempeños en la remoción de materias orgánicas y adsorción sobre partículas sólidas. En este sentido, *Yang y colaboradores* sintetizaron una poli(acrilamida) hidrófobamente modificada a partir de acrilamida (AM), acrilato de butilo (BA) y cloruro de dimetildialilamonio acrilamida (DMAAC). El terpolímero

obtenido fue evaluado en la remoción de aceite en aguas residuales y los resultados demostraron una gran eficiencia al separar hasta un 93 % de aceite en aguas residuales. Los autores atribuyeron la capacidad del terpolímero para remover aceite a la formación de redes físicas provocando un aumento en la viscosidad por ende se incrementa su poder asociativo con el aceite.^[40]

Por otra parte, a través del control cuidadoso de las condiciones de reacción, *Destarac y colaboradores*, prepararon polímeros base acrilamida con polidispersidad menor a 1.2, para lo cual se evaluaron diferentes temperaturas en un intervalo de 10 a 20 °C a altas concentraciones de monómero (5 M). Tales condiciones permitieron que la reacción de polimerización alcanzara altas longitudes de cadena con conversión cuantitativa en un intervalo de 2 a 24 h, dependiendo del monómero y del peso molecular deseado.^[41]

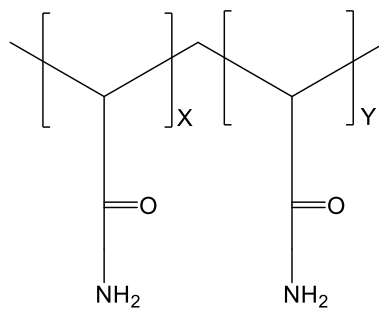


Figura 1.8 Representación del polímero de poliacrilamida.

1.4 Propiedades reológicas de los polímeros hidrosolubles asociativos (PHA)

Las propiedades reológicas de estos polímeros se pueden ajustar de acuerdo con parámetros tales como concentración de polímero, peso molecular y número de unidades hidrófobas. Por ello diversos grupos de investigación han diseñado y preparado PHA de diferentes arquitecturas macromoleculares usando diferentes tipos de monómeros hidrófobos y/o la variación del tamaño de las cadenas poliméricas.^[42]

1.4.1 Influencia de la concentración de polímero

La concentración del polímero en una solución acuosa es un parámetro muy importante ya que proporciona la capacidad espesante del medio provocando la formación de interacciones (Figura 1.9) de tipo:^[43]

- Intermoleculares: son interacciones entre diferentes cadenas.
- Intramoleculares: son interacciones entre las mismas cadenas (tipo nudo), es decir, cuando los sitios hidrofóbicos de la misma cadena interactúan.

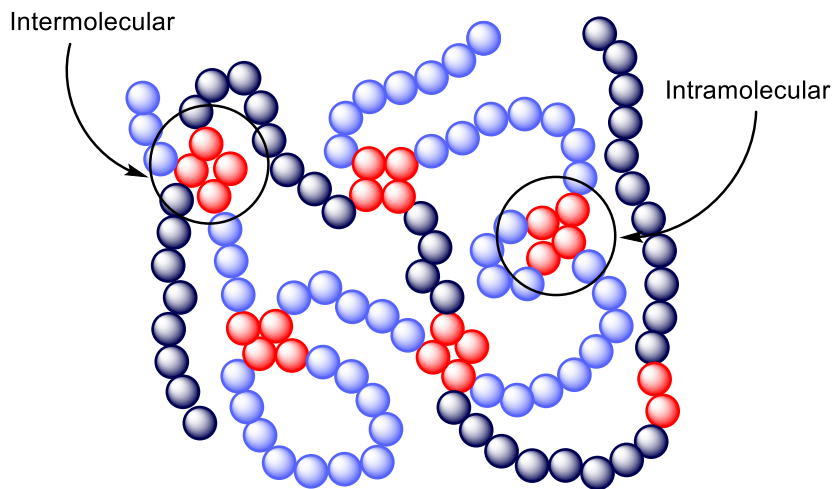


Figura 1.9 Representación de las interacciones intermolecular e intramolecular.

Estas interacciones provocan que la viscosidad de la solución acuosa aumente, en especial cuando se generan interacciones intermoleculares.^[17] Una de las desventajas que pueden llegar a sufrir el espesante es que al aplicarle una fuerza mecánica esto puede provocar la degradación debido a la ruptura de cadenas, lo que implica que disminuya la viscosidad.^[7]

Rubinstein y *Semenov* propusieron una teoría para los polímeros considerando los diferentes regímenes de concentraciones que presentan y las asociaciones.^[44] En soluciones diluidas el volumen hidrodinámico del polímero es controlado por asociaciones intramoleculares, a medida que aumenta la concentración de polímeros incrementa la viscosidad debido a la formación y crecimiento de asociaciones intermoleculares como se muestra en la Figura 1.10. A

concentraciones altas de polímeros las cadenas de los polímeros se encuentran inmóviles, por lo que no hay un rompimiento de asociaciones hidrófobas y la solución se comportaría como un gel.^[21]

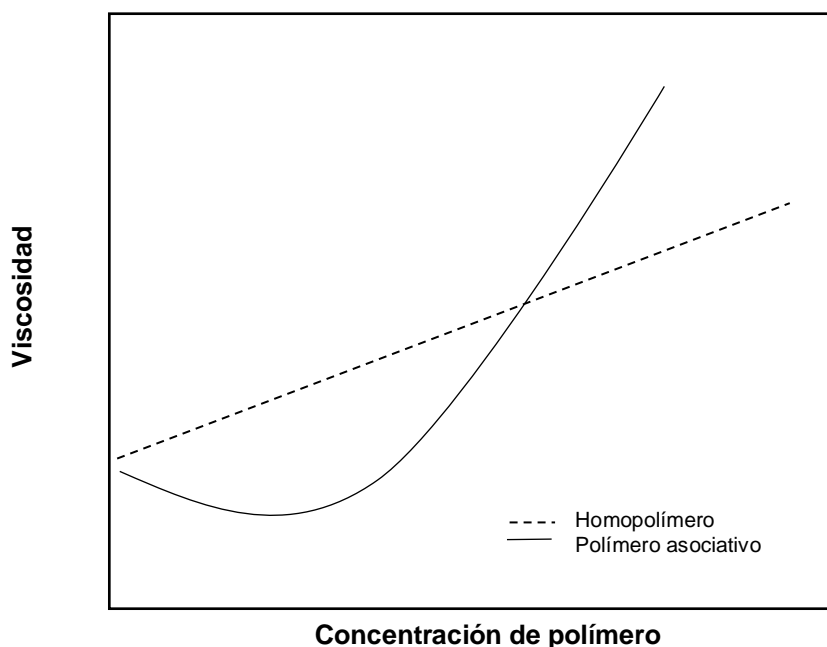


Figura 1.10 Variación de la viscosidad en función de la concentración para un polímero asociativo y un polímero no modificado (homopolímero).

1.4.2 Influencia de la concentración del grupo hidrófobo

La cantidad de monómero hidrófobo que se incorporan al polímero asociativo influye de una manera relevante en la viscosidad. De acuerdo con las investigaciones anteriores la concentración (molar o en peso) del grupo hidrófobo debe ser menor al 5 % debido a que se pueden provocar la insolubilidad de las cadenas de polímeros en agua, por lo que a concentraciones altas se puede formar geles. *Jiménez Regalado y colaboradores*^[45] sintetizaron polímeros multiunión en los cuales se forman interacciones intramoleculares e intermoleculares en los sitios hidrofóbicos. Dependiendo de la concentración de la solución, en una cadena puede que estos sitios (monómeros hidrófobos) no interactúen entre sí, haciendo que su

viscosidad no aumente de forma significativa o pueden que se asocien entre si provocando un aumento en la viscosidad.

1.4.3 Influencia de la longitud del grupo hidrófobo

Como se había mencionado anteriormente, la viscosidad de la solución aumenta con respecto a la concentración de polímero. Pero también, otro aspecto importante que genera el aumento de la viscosidad se debe al incremento del contenido de monómero hidrófobo ya que alarga el tamaño del fragmento hidrófobo de la cadena y entre más grande sea este fragmento dentro de la cadena polimérica mayor será la viscosidad de la solución. No obstante, en otros casos se puede que esto conduce al efecto contrario ya que pudiese ocurrir que las cadenas se compacten entre ellas y desfavorezca la viscosidad.

1.4.4 Influencia de la velocidad de corte

La velocidad de corte es otro parámetro muy importante en la evaluación de las propiedades de los polímeros asociativos ya que a velocidades de cortes altas las interacciones intermoleculares que se forman tienden a desaparecerse mientras que a bajas velocidades de cortes se observa un comportamiento newtoniano, es decir su viscosidad se puede considerar constante en el tiempo.

En la Figura 1.11 se observa que la viscosidad del polímero asociativo (con grupo hidrófobo) es superior con respecto al homopolímero (sin grupo hidrófobo), ambos de mismo peso molecular. El polímero asociativo presenta una mayor viscosidad debido a la presencia de los fragmentos hidrófobos que provocan las interacciones, en cambio el homopolímero presenta una viscosidad más baja ya que no existe interacciones hidrófobas.^[43]

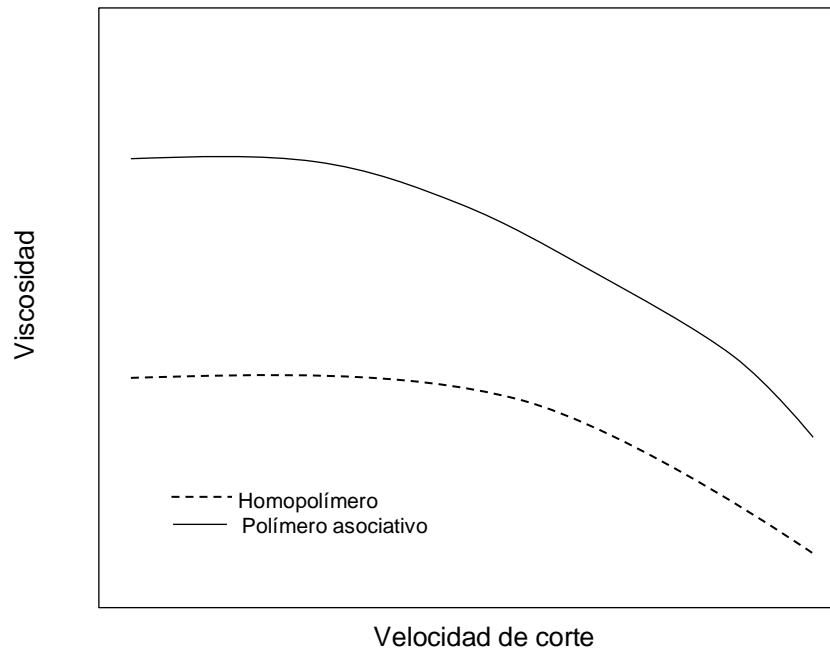


Figura 1.11 Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para un polímero asociativo y un polímero no modificado (homopolímero).

1.4.5 Influencia del peso molecular

El peso molecular es igual a la suma de los pesos atómicos de los elementos que forman una molécula. Para el caso de los polímeros hidrosolubles asociativos es difícil de determinar el peso molecular absoluto ya que es necesario encontrar un disolvente adecuado que permita la caracterización.

La viscosidad aparte de depender de la estructura química del polímero y de las interacciones con el disolvente, también depende del peso molecular. Una macromolécula de muy alto peso molecular adquiere un mayor volumen hidrodinámico en un buen disolvente y la viscosidad de la solución aumenta.

1.5 Métodos de obtención de copolímeros asociativos

Se ha reportado el uso de varios métodos para obtener los polímeros hidrosolubles asociativos (PHAs) como la polimerización en micelar, solución o en emulsión.

1.5.1 Polimerización micelar

Esta técnica de polimerización ha sido una de las más utilizadas para la síntesis de copolímeros asociativos derivados de acrilamida. Esta técnica se lleva a cabo usando agua como disolvente, un tensoactivo que forma las micelas de tipo núcleo-coraza en donde las unidades del monómero hidrófobo se encuentran rodeadas de tensoactivos y grandes cantidades de monómeros hidrófilos disueltos en la solución acuosa como se muestra en la Figura 1.12.^[45]

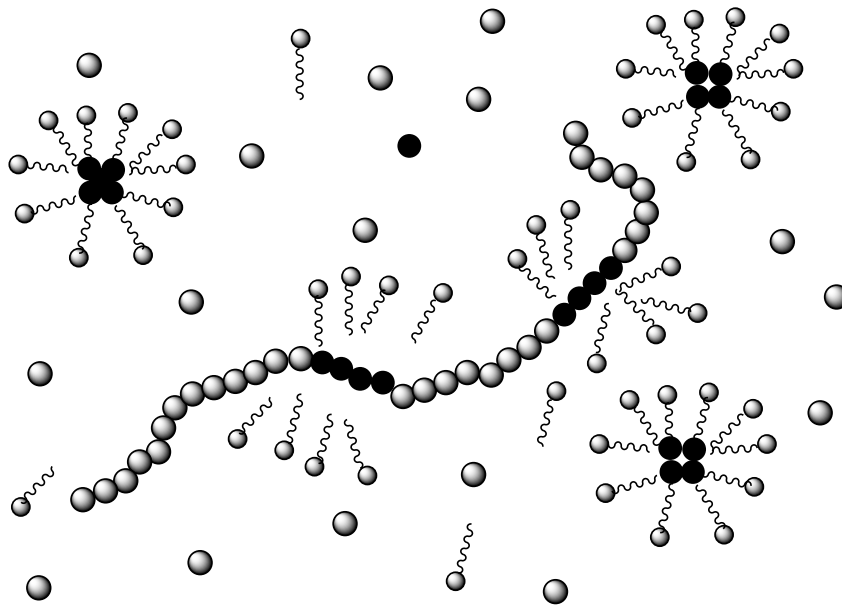


Figura 1.12 Representación de la estructura micelar en solución acuosa.

● monómero hidrófilo ; ● monómero hidrófobo; ~ surfactante.

1.5.2 Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea, se utiliza agua como medio continuo, se adiciona un tensoactivo que se encarga de la

estabilidad coloidal, un monómero poco soluble en agua y un iniciador soluble en agua para iniciar la polimerización. Sin embargo, debido a que las soluciones de polímeros asociativos son físicas, las micelas se asocian con facilidad y llegan a romperse fácilmente a altas temperaturas, lo que limita su aplicación a temperaturas más altas. Usando este método, se obtiene usualmente polímeros de tipo HASE.^[46, 47]

1.5.3 Polimerización en solución

La polimerización en solución está caracterizada por el uso de un disolvente orgánico capaz de disolver tanto al o los monómeros utilizados, así como al copolímero obtenido. En el caso de los PHA, el disolvente seleccionado debe ser eficiente para disolver los monómeros (hidrófobos e hidrófilos) y no es una tarea fácil encontrar este disolvente. En este sentido, se ha reportado el uso de disolventes tales como metanol, etanol, entre otros. Con este tipo de polimerización, se esperan obtener copolímeros con una distribución aleatoria de los fragmentos hidrófobos distribuido a lo largo de la cadena polimérica y dependiendo de la cantidad de monómero hidrófobo utilizado se puede obtener copolímeros con diferentes tipos de arquitectura ya sea telequérico, multiunión y combinado con el uso de acrilamida.^[26]

1.6 Polimerización radicalica controlada-viviente

La polimerización radicalica por desactivación reversible (Reversible deactivation radical polymerization RDRP por sus siglas en inglés) anteriormente conocido como polimerización radical controlada-viviente (controlled living radical polymerization CLRP por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas de polimerización que ha revolucionado la industria de los polímeros como herramienta para la preparación de una amplia variedad de polímeros.^[48] Este conjunto de técnicas permite la preparación de estructuras macromoleculares bien definidos con control de peso molecular, baja polidispersidad y con arquitectura controlada que incluyen los copolímeros de bloque, injerto y estrella.^[49, 50]

1.6.1 Principales técnicas de la polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP)

De este conjunto, existen un gran número de técnicas de polimerización. No obstante, tres de ellas son consideradas como principales debido al número de publicaciones científicas y sus versatilidades.

- Polimerización controlada por nitróxidos (Nitroxide-mediated Polymerization, NMP, por sus siglas en inglés).
- Polimerización radicalica por transferencia de átomos (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP por sus siglas en inglés).
- Polimerización por adición-fragmentación con transferencia reversible de cadenas, (Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer Polymerization RAFT por sus siglas en inglés).

1.6.1.1 Polimerización mediada por nitróxidos (NMP)

El primer ejemplo de polimerización radicalica viviente con nitróxidos fue reportado por *Moad y colaboradores*,^[51] específicamente utilizó el radical 2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) que genera la formación de las alcoxiaminas que son capaces de atrapar a los radicales libres en la polimerización de dos monómeros industrialmente conocidos: estireno y metacrilato de metilo. No obstante, este proceso permitió tener un control limitado sobre el proceso de polimerización. Posteriormente, *Georges y colaboradores*,^[49] lograron mejorar en el proceso obteniendo resinas de poliestireno con polidispersidades estrechas, usando TEMPO con peróxido de benzoilo como iniciador a la reacción de polimerización fue realizada a 130 °C. Los nitróxidos, como el TEMPO y sus derivados, se recombinan fácilmente con radicales libres mediante la formación de un enlace C-O, tal y como sucede en una reacción de polimerización radicalica convencional, con la diferencia que los radicales libres nitróxidos actúan como un terminador que atrapa reversiblemente los macro radicales libres formados, generando así, un polímero durmiente; es decir, un polímero con una alcoxiamina como grupo final.^[52]

El mecanismo de reacción utilizado en esta técnica de polimerización para sintetizar los polímeros se puede observar en la Figura 1.13. Las cadenas crecen de forma intermitente donde en una cadena polimérica durmiente (P_n-N) se desprende el radical nitróxido (N^*) de esta cadena y se forma una especie activa es decir capaz de crecer, reaccionando con radicales monoméricos o radicales propagantes (P_n , P_m) para producir la formación de nuevas especies durmientes (P_n-N). El proceso de activación de las especies durmientes produce la formación de un radical persistente (N^*) y especies propagantes, a estas últimas se adicionan unidades monoméricas hasta que ocurre la terminación de forma irreversible por mecanismos de transferencia (P_{n+m}) o se consume la totalidad de unidades monoméricas presente en el medio.

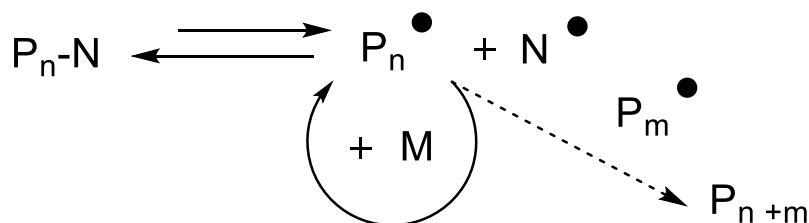


Figura 1.13 Representación del mecanismo de propagación de NMP.

1.6.1.2 Polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP)

Esta técnica de polimerización fue desarrollada por *Matyjaszewski*^[53] y *Sawamoto*,^[54] y el mecanismo general de la polimerización ATRP consiste en la formación de un complejo organometálico M_t^n (ver Figura 1.14) en donde el metal de transición posee dos estados de oxidación y reacciona con la molécula del iniciador, que generalmente es un halogenuro de alquilo, acilo o bencilo. Mediante una reacción óxido-reducción, se genera un complejo entre el halogenuro y el metal de transición oxidado $X-M_t^{n+1}/L$ además de un radical $P_n\bullet$. El radical $P_n\bullet$ se propagará, adicionándose al doble enlace del monómero (M) y rápidamente se desactiva al reaccionar con el complejo oxidado, para volver a formar el metal^[55] en su estado más bajo de transición y un oligómero (X) con cadena terminada.^[48, 51]

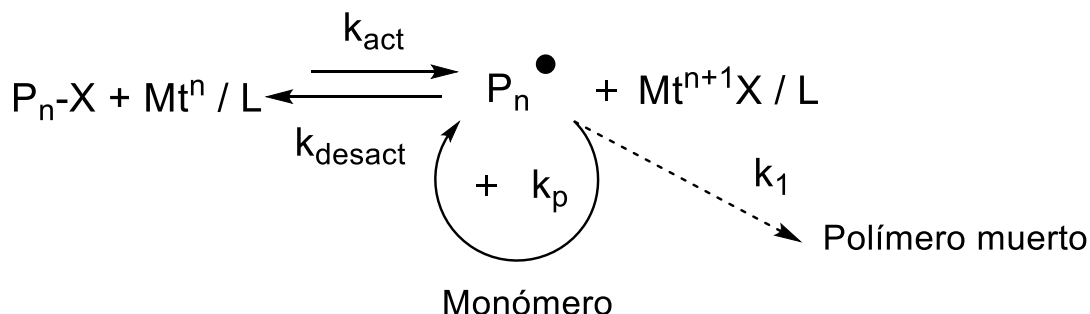


Figura 1.14 Representación del mecanismo de propagación de ATRP.

1.7 Polimerización radicalica controlada por reacciones de transferencia reversible de adición-fragmentación (RAFT)

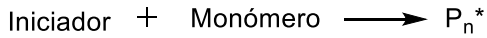
La polimerización RAFT^[56] ha surgido como uno de los métodos más poderosos en el campo de la RDRP y se convierte como uno de los métodos más útiles en la síntesis de polímeros. Esta técnica se caracteriza normalmente por la utilización de un agente de transferencia de cadena (CTA) que contiene el grupo funcional tiocarbonilitio, además se lleva a cabo bajo condiciones que son casi idénticas a las de la polimerización radicalica convencional, incluyendo el uso de una gran variedad de monómeros polimerizables (por ejemplo: (met)acrilatos, estirénicos, (met)acrilamidas, ésteres vinílicos, dienos), una amplia gama de disolventes y temperaturas de polimerización, también tiene una alta tolerancia a diversos grupos funcionales (por ejemplo: -OH, -NR₃, -COOH, -CONR₂) e impurezas. A partir del uso de esta técnica, se puede tener un control de las arquitecturas macromoleculares y una estrecha distribución de los pesos moleculares. Una de las ventajas con respecto a las otras técnicas, la polimerización RAFT no requiere el uso de catalizadores metálicos (fácilmente oxidables) o altas temperaturas de polimerización,^[57] es decir sus reacciones de polimerización se han llevado a cabo con éxito en un amplio intervalo de temperaturas de 15 a 180 °C,^[58] utilizando una variedad de disolventes, incluyendo agua, teniendo consigo buenos resultados.^[56]

McCormick^[57] y *Laschewsky*^[58] han reportado que las polimerizaciones RAFT se pueden llevar a cabo con éxito en medio acuoso a un pH mayor a 7 dependiendo del CTA seleccionado. Los ditiobenzoatos y los tritiocarbonatos proveen altas conversiones de monómeros, ejerce un excelente control en el proceso de síntesis de copolímeros en bloque con estrechas polidispersidades. Por ello, el método de RDRP es ampliamente usado, debido a que la velocidad de polimerización es fácil de controlar, la distribución del peso molecular suele ser adecuada.^[59]

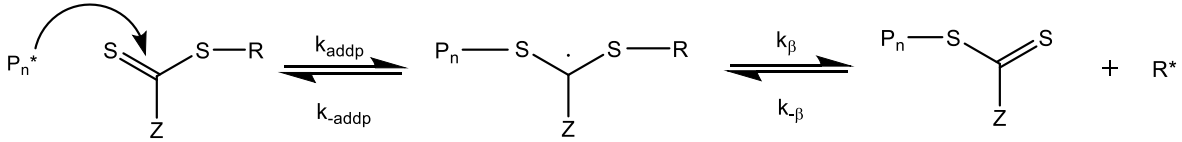
1.7.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo de la polimerización RAFT (Figura 1.15) se lleva a cabo cuando los radicales en propagación (P_n^*), proviniendo de la reacción de los radicales de iniciador con unidades monoméricas, se adicionan al doble enlace del grupo tiocarbonilto $S=C$ del agente de transferencia (ditioester, tritiocarbonato, xantato o ditiocarbamatos) formando un radical intermediario centrado en el átomo de carbono. El principio de la polimerización RAFT se basa en la fragmentación de este radical intermediario hacia la formación de un radical reiniciante R^* y la regeneración del grupo tiocarbonilto, ahora con un sustituyente polimérico. Posteriormente este radical sufre una ruptura o fragmentación formando una nueva propagación de radicales (P_m^*) para “reiniciar” la polimerización, con el polímero funcionalizado, se conoce como especie durmiente, es decir hay un equilibrio entre los radicales propagadores (P_n^* y P_m^*). De este modo, se establecen reacciones periódicas entre las cadenas “durmientes” y las “activas” proporcionando la misma posibilidad para todas las cadenas de crecer induciendo a una estrecha polidispersidad. Toda especie radicalica presente es susceptible de adicionar, recombinar o transponerse, pero las reacciones que conducen al control de la formación de cadenas incluyen solo la reiniciación por el radical R^* y la propagación por el radical P_n^* , es decir; adición y fragmentación.^[55]

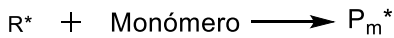
Iniciación



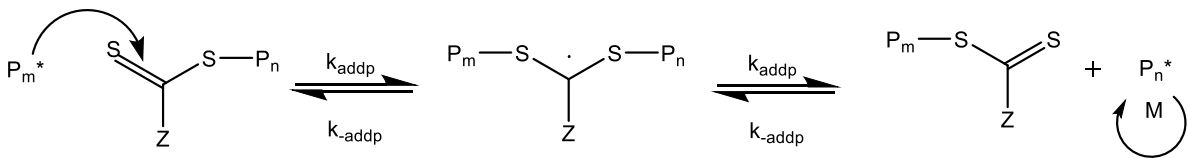
Transferencia de cadena reversible / propagación



Reiniciación



Equilibrio de cadena / propagación



Terminación

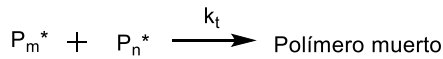


Figura 1.15 Mecanismo del proceso de polimerización RAFT.

1.7.2 Agentes de transferencia de cadena (CTA)

Aunque la técnica RAFT se puede usar en una amplia gama de monómeros para llevar a cabo el proceso de polimerización, se tiene que hacer una cuidadosa selección del agente de transferencia de cadena (CTA) para lograr un proceso de polimerización realmente controlada. La reactividad de un CTA (Z-C(=S)-S-R) durante el proceso de polimerización RAFT es afectada por los grupos Z y R del agente como se muestra en la Figura 1.16. El grupo Z gobierna la reactividad general del enlace C-S hacia la adición de radicales y afecta la vida/destino del radical intermedio resultante, mientras que el grupo R actúa como un grupo saliente homolítico y puede reiniciar la polimerización radical durante el período de inicialización.

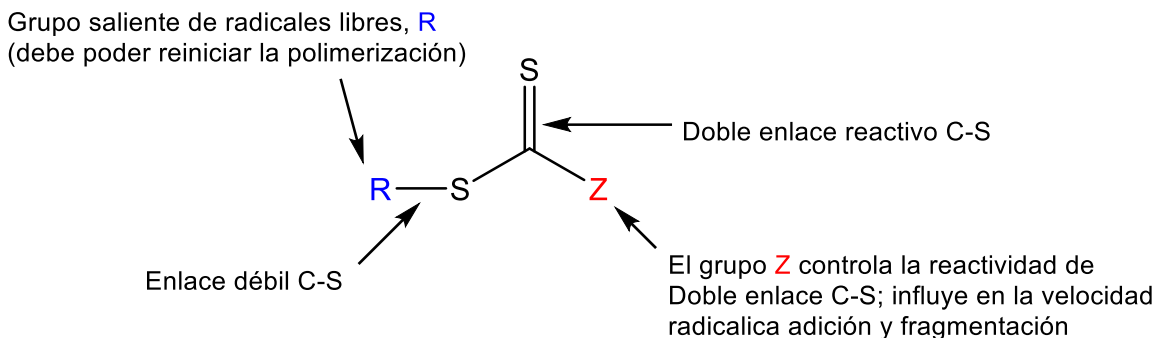


Figura 1.16 Estructura general de un agente de control RAFT.

1.7.3 Clasificación de los agentes RAFT

La solubilidad y la reactividad de un agente RAFT dependen de la estructura química de los grupos R y Z. Las principales clases de agentes RAFT son (Figura 1.17): a) ditiobenzoatos, los cuales tienen una constante de transferencia muy alta, son propensos a la hidrólisis, puede causar retardo de polimerización a altas concentraciones, b) tritiocarbonatos también tienen alta constante de transferencia, son más estables hidrolíticamente, que los ditiobenzoatos, en los c) ditiocarbamatos su actividad es determinada por sustituyentes en el átomo de nitrógeno, son efectivos con monómeros ricos en electrones y los d) xantatos tienen transferencias mucho más bajas, estos son más eficaz con monómeros menos activados.^[60]

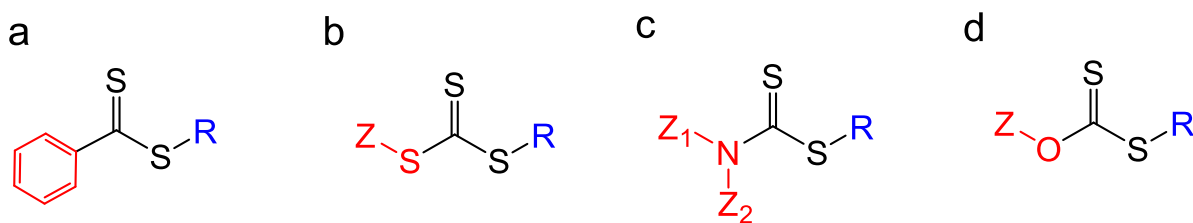


Figura 1.17 Tipos de agentes RAFT a) ditiobenzoatos, b) tritiocarbonatos, c) ditiocarbamatos y d) xantatos.

1.8 Estructuras de los polímeros obtenidos por la técnica RDRP

Según la forma de las cadenas, los polímeros pueden ser clasificados como: lineal, ramificado y reticulado (Figura 1.18).

Los polímeros lineales están formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas mientras que los polímeros ramificados se pueden obtener por polimerización por etapas o cadena. La presencia de ramificaciones tiene efectos significativos en muchas propiedades una de ellas es en la viscosidad, estos polímeros son menos solubles en agua que sus homólogos lineales mientras que los polímeros reticulados son materiales insolubles.

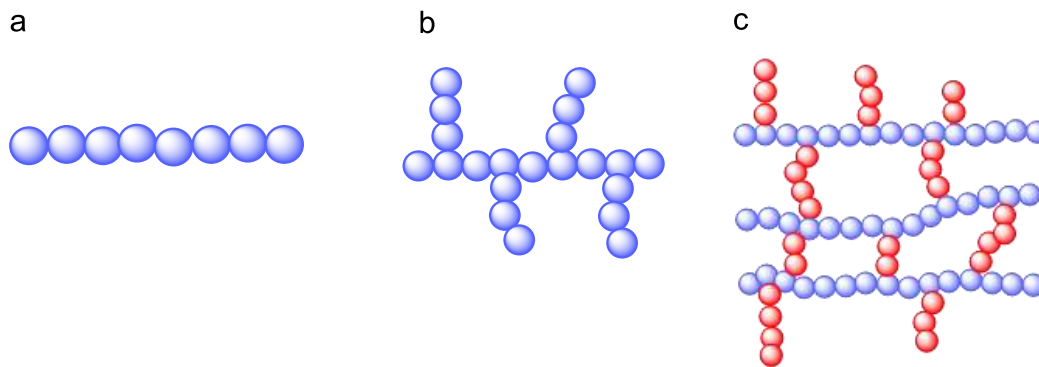


Figura 1.18 Clasificación de los polímeros de acuerdo con la forma de la cadena a) lineal, b) ramificado, c) reticulado.

Según la estructura de la cadena, los polímeros se clasifican en:

- homopolímero, estos son macromoléculas formados por monómeros de la misma naturaleza química.
- copolímero es aquello formado por dos o más monómeros de naturaleza química diferentes.

Tipos de copolímeros

La copolimerización vía radical implica la combinación de por lo menos dos monómeros A y B, resultando varias clases de copolímeros:

- Copolímeros al azar

Los radicales en propagación pueden adicionarse a cualquier de los dos monómeros y formar un copolímero con unidades A y B distribuidos aleatoriamente, es decir, no se sigue ningún orden (Figura 1.19).

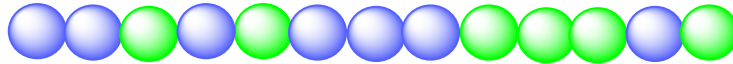


Figura 1.19 Estructura de un copolímero al azar.

- Copolímeros alternados

El radical libre en crecimiento tiende a adicionarse al monómero opuesto, creciendo la cadena de forma alternada (Figura 1.20), un ejemplo es la copolimerización del cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno (1,1-dicloroetileno).

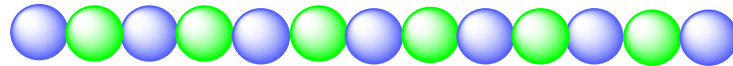


Figura 1.20 Estructura de un copolímero alternado.

- Copolímeros de injerto

En este caso, la cadena principal está formada por un tipo de unidad estructural y presenta ramificaciones en la parte lateral por adición de unidades repetitivas de otro tipo de monómero (Figura 1.21).

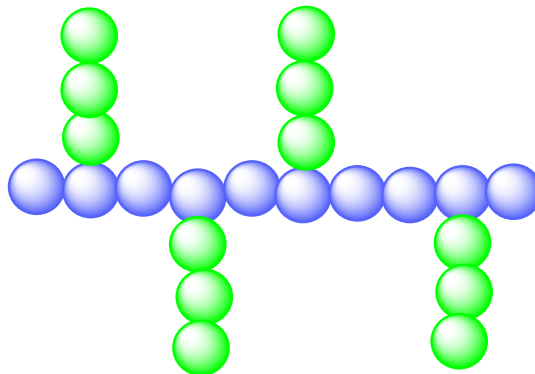


Figura 1.21 Estructura de un copolímero de injerto.

- Copolímeros en bloque

Está formado por una secuencia larga de un mismo monómero unido a una secuencia del segundo monómero, formándose bloques de diferentes tamaños. Dependiendo de las condiciones de síntesis, se pueden obtener copolímeros tipos: dibloques, tribloques, pentabloques, etc. (Figura 1.22).^[60]

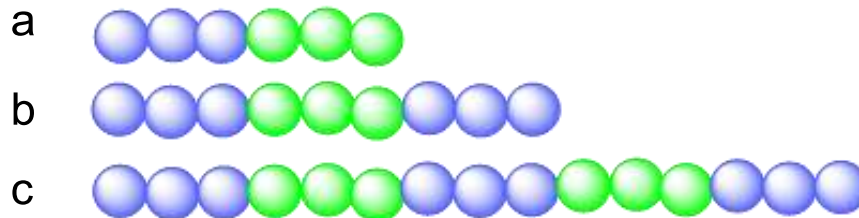


Figura 1.22 Estructura de un copolímero en bloque, a) dibloque, b) tribloque y c) pentabloque.

1.8.1 Copolímeros multibloques

Los copolímeros multibloques son macromoléculas lineales que están formados por diferentes bloques de polímeros unidos por enlaces covalentes y poseen dos segmentos de homopolímeros diferentes alternados a la largo de la cadena se pueden obtener mediante polimerización RAFT en solución acuosa, especialmente cuando se utilizan monómeros con una alta velocidad de polimerización, tales como la acrilamida. Eso conduce a la preparación de copolímeros multibloques hasta de 20 bloques, con polidispersidad menor a 1.5 alcanzando una conversión completa de monómero para cada extensión de cadena.^[61]

Los copolímeros multibloques son obtenidos mediante RDRP, particularmente tetrabloque, pentabloque, hexabloque, etc.), debido a las difíciles condiciones de síntesis, así como la purificación del CTA para eliminar el monómero sin reaccionar antes de la polimerización del siguiente bloque. En los últimos años, se han implementado nuevas estrategias de polimerizaciones para obtener polímeros multibloques y una de las más eficientes ha sido la técnica denominada “One-pot”

(adición secuencial de monómeros) donde se han obtenido altas conversiones durante el proceso de polimerización de cada bloque adicionado.^[62]

El número de cadenas de terminación es proporcional a la concentración del iniciador, así que, es posible realizar polimerizaciones RAFT a altas conversiones de monómeros (> 99 %) manteniendo el carácter viviente de la polimerización, de esta manera, puede ser posible preparar copolímeros multibloques bien definidos sin necesidad de la purificación posterior a la síntesis de cada bloque.^[61, 63]

Se ha reportado la obtención de copolímeros multibloques de acrilamida en dioxano a 65 °C utilizando AIBN como iniciador y tritio carbonato 2-(((butiltio)-ácido carbonotioil)tio) propanoico como agente RAFT, donde la conversión del monómero fue cercana al 99 % en 24 h para cada bloque, produciendo copolímeros multibloques hasta un dodecabloque, con una polispersidad $\mathcal{D} = 1.6$.^[64]

A diferencia de los metacrilatos, aún no se han obtenido poliacrilamidas de pesos moleculares controlados. Al respecto, *Qi y colaboradores*^[65] realizó la miniemulsión inversa vía RAFT de acrilamida (AM) hasta un peso molecular promedio en número (M_n) de 80,000 g/mol. Recientemente se empleó la polimerización RAFT a temperatura ambiente para la polimerización de acrilamida (AM) y *N,N*-dimetilacrilamida (DMA) en agua para alcanzar pesos moleculares no superiores a 105 g/mol (demasiado pequeño). En tanto que *Appel y colaboradores*^[66] demostraron el control vía RDRP con un alto peso molecular para monómeros de *N*-hidroxiethylacrilamida, *N*-isopropilacrilamida (NIPAm), DMA y AM a temperatura ambiente en mezcla de disolventes (agua/etanol), logrando un mayor control de M_n en la polimerización de los derivados de acrilamida.

Las poliacrilamidas de altos pesos moleculares (> 106 g/mol) producidas por la polimerización radical convencional son una clase de materiales poliméricos muy importante a nivel industrial, generalmente se producen por solución,^[67] emulsión inversa^[68] o polimerización por microemulsión.^[69]

Justificación

La producción de petróleo usando los procesos de extracción convencionales representa un enorme desafío y es de gran interés para la comunidad científica, particularmente por que se desea encontrar nuevas tecnologías seguras y baratas para aumentar la eficiencia en la extracción de petróleo que se encuentra incrustado en los yacimientos. Los copolímeros generalmente utilizados en las pruebas de recuperación asistida de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés) son de altos pesos moleculares y se requiere de una gran cantidad de estos para llevar a cabo la EOR. Una característica de estos copolímeros es que se obtienen mediante polimerización radicalica convencional usando grandes cantidades de surfactantes. Además, los polímeros de alto peso molecular son expuestos a la degradación en presencia de fuerzas mecánicas.

Hoy en día, existen pocos reportes relacionados a la preparación de copolímeros asociativos multibloques mediante proceso de polimerización controlada de bajo peso molecular, alta viscosidad y capaz de ser empleado en EOR. Por lo que se pretende preparar nuevos copolímeros hidrosolubles asociativos que tengan una gran eficiencia para esta aplicación. Por ello, se diseñan nuevas estructuras poliméricas reticuladas obtenidas mediante técnicas de polimerización controlada en medio acuoso sin uso de surfactantes. Debido al grado de reticulación, se espera que dichos polímeros presenten excelentes propiedades reológicas.

Hipótesis

La presencia de grupos hidrófobos tales como acrilato de octadecilo (ODA) o acrilato de dodecilo (DDA) en los copolímeros multibloques (tri-, penta-, hepta- y nonabloque) de acrilamida generará que las soluciones de dichas estructuras macromoleculares en medio acuoso presenten altas viscosidades ya sea por efectos asociativos o por la presencia del agente reticulante BisAcrilamida (BisAM).

Objetivos

Objetivo general

Preparar copolímeros hidrosolubles asociativos formados de acrilamida con acrilato de dodecilo u octadecilo (tri-, penta-, hepta- y nonabloque) lineales y reticulados usando BisAcrilamida (BisAM), y evaluar sus propiedades reológicas en función del tiempo.

Objetivos específicos

1. Sintetizar el macroagente hidrosoluble de acrilamida de peso molecular de 40,000 g/mol por polimerización RAFT, usando (S, S'-bis (α , α' - ácido dimetilacético)) tritiocarbonato (DMAT) como agente de transferencia.
2. Sintetizar los copolímeros en bloques al adicionar una pequeña cadena de monómero hidrófobo (2,000 y 3,000 g/mol) de acrilato de dodecilo u octadecilo al macroagente de poliacrilamida.
3. Sintetizar los copolímeros reticulados por adición del agente reticulante bis-acrilamida (BisAM) a la concentración de 5, 10, 15, 20 y 25 % en peso.
4. Caracterizar el macroagente poliacrilamida (PAM), los copolímeros asociativos multibloques y los copolímeros ramificados por Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H RMN), Cromatografía de permeación en gel (GPC) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).
5. Medir la viscosidad de los copolímeros asociativos multibloques en función del tamaño de cadena, de la concentración de polímero, del monómero hidrófobo y del tiempo por un periodo de 4 meses, así como los copolímeros reticulados

Capítulo II Metodología

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis del homopolímero y los copolímeros se muestran en la Tabla 2.1, la cual incluye la pureza y el nombre del proveedor. Cabe mencionar que tanto los reactivos como los monómeros se utilizaron sin purificación previa.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de los homopolímeros y copolímeros.

Reactivo	Pureza (%)	Proveedor
ácido 4, 4-azo(4-biscianoalérico (ACVA)	> 98	Fluka
Acrilamida (AM)	> 99	Sigma-Aldrich
Acrilato de octadecilo	> 98	Fluka
Acrilato de dodecilo	> 98	Sigma
Agente de transferencia de cadena RAFT (s,s'-Bis(α,α' -ácido dimetilacético) tritiocarbonato diácido		Sintetizado en el Laboratorio de Procesos de Polimerización (CIQA)
Metanol	> 99.9	Proquisa

2.2 Síntesis

El proceso de síntesis de los polímeros fue llevado a cabo a una temperatura de 70 °C durante 8 horas, el sistema utilizado fue un reactor enchaquetado conectado a un baño de calentamiento, equipado con agitación mecánica (200 rpm) y condensador de reflujo. Hay que señalar que, durante las reacciones, se utilizó el mismo sistema antes mencionado para obtener los polímeros deseados. En trabajos previos, se ha reportado que el uso de esas condiciones genera una alta conversión del monómero de acrilamida (> 90 %).

2.2.1 Síntesis de la poliacrilamida (PAM)

La poliacrilamida se sintetizó (Figura 2.1) según el método reportado,^[11] el cual fue polimerizado en un medio acuoso, obteniéndose vía polimerización RAFT. En un reactor de 1L equipado con agitación mecánica, como se muestra en la Figura 2.2 se introdujo una solución de acrilamida/agua, a 20 % de sólidos, añadiendo 212.75 g (2.99 mol) de acrilamida (AM), 800 g de agua como disolvente y 1 g (3.5 mmol) de agente de transferencia RAFT (DMAT) que asegura la solubilidad de todos los componentes, esta solución se desgasificó durante 30 minutos con Argón (gas noble) para conseguir un ambiente inerte y así eliminar la presencia de gases que podrían provocar la inhibición de la reacción. Posteriormente, el reactor se calentó hasta llegar a una temperatura de 70 °C utilizando el baño de recirculación, cuando la solución de acrilamida alcanza la temperatura deseada, se agrega el iniciador azoico (ACVA) en una concentración de 0.0035 mol, usando 0.147 g.

La relación molar entre concentración de monómero y agente RAFT determinaron el peso molecular estimado a 40,000 g/mol. Una vez terminada la reacción, el polímero fue purificado por precipitación en metanol y secado en una estufa de vacío a 50 °C durante 24 horas.

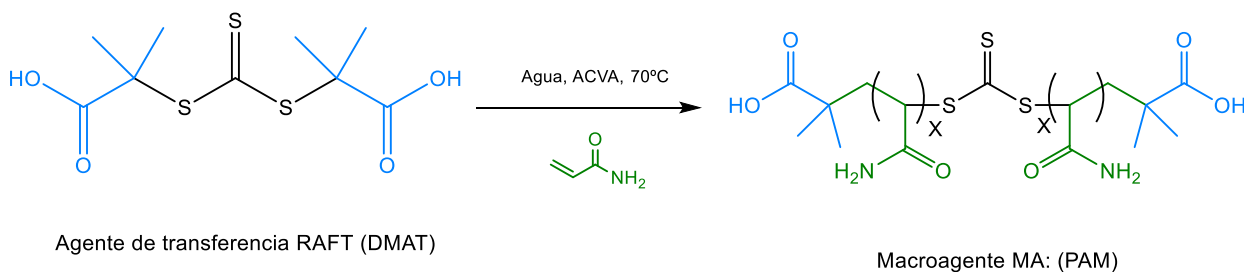


Figura 2.1 Síntesis del macroagente hidrosoluble.



Figura 2.2 Sistema para la reacción que se empleó para la síntesis del homopolímero.

2.2.2 Síntesis de los copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques

Para la síntesis de los copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques, se realizaron cuatro series, variando el peso molecular en dos tipos de monómeros hidrófobos (acrilato de octadecilo y acrilato de dodecilo) como se muestra en la Tabla 2.2. Estas cuatro series se realizaron por adición secuencial al monómero (tipo one-pot),^[70] siguiendo el mismo método de la homopolimerización, en la primera serie se realizó la extensión de cadena con la adición del monómero hidrófobo para obtener un tribloque de peso molecular cercano a 2,000 g/mol, para ello se agregó 1.5 g de DDA, 30 g del macroagente de PAM (40,000 g/mol), 0.0315 g de iniciador azoico (ACVA) y 400 g de agua manteniendo el porcentaje de sólidos a 10 %, al finalizar la reacción se extrajeron 15 g de la mezcla de reacción, la cual se precipitó en metanol y posteriormente se secó en una estufa de vacío durante 24 h a una temperatura de 50 °C.

El grado de polimerización del ODA o DDA se calculó en función de las estructuras deseadas para obtener un bloque hidrófobo de 2,000 y 3,000 g/mol, respectivamente.

Para obtener las siguientes series, se realizaron el mismo procedimiento de polimerización variando las cantidades de reactivos como se muestra en la Tabla 2.3. Los monómeros son agregados alternadamente considerando un bloque de acrilamida y monómeros hidrófobos con un peso molecular del macroagente de alrededor de 40,000 g/mol y del bloque hidrófobos de 2,000 g/mol (serie 1 y 3) y 3000 g/mol (serie 2 y 4), obteniéndose copolímeros hidrosolubles asociativos de hasta 9 bloques (5 bloques hidrófilos y 4 bloques hidrófobos). En la Figura 2.3 se presentan las estructuras de los copolímeros asociativos multibloques desde macroagente hasta copolímeros nonabloques obtenidos.

Tabla 2.2 Monómero hidrófobo utilizado para cada etapa para la síntesis de los copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques.

Serie	Acrilato de dodecilo (g/mol)	Acrilato de octadecilo (g/mol)
1	2000	X
2	3000	X
3	x	2000
4	x	3000

Tabla 2.3 Series realizadas de acuerdo con cada bloque.

Series Reactivos	1	2	3	4	Bloques
Macroagente (PAM) (g)	30	30	30	30	Tribloque (TBC)
	17	17	17	17	Pentabloque (PBC)
	23	23	23	23	Heptabloque (HBC)
	14	13	9	9	Nonabloque (NBC)
Monómero hidrófobo (g)	1.5	2.25	1.5	2.25	Tribloque (TBC)
	X	X	X	X	Pentabloque (PBC)
	0.56	0.81	0.56	0.81	Heptabloque (HBC)
	X	X	X	X	Nonabloque (NBC)
Monómero hidrófilo (g)	X	X	X	X	Tribloque (TBC)
	16	15.6	16	15.6	Pentabloque (PBC)
	X	X	X	X	Heptabloque (HBC)
	6.4	6	4	4	Nonabloque (NBC)
Iniciador (ACVA) (g)	0.0315	0.0315	0.0315	0.0315	Tribloque (TBC)
	0.0168	0.0163	0.0168	0.0163	Pentabloque (PBC)
	0.0117	0.0117	0.0117	0.0117	Heptabloque (HBC)
	0.0067	0.0063	0.0042	0.0042	Nonabloque (NBC)
Disolvente (agua) (g)	400	400	400	400	Tribloque (TBC)
	150	150	150	150	Pentabloque (PBC)
	100	100	100	100	Heptabloque (HBC)
	100	100	100	100	Nonabloque (NBC)

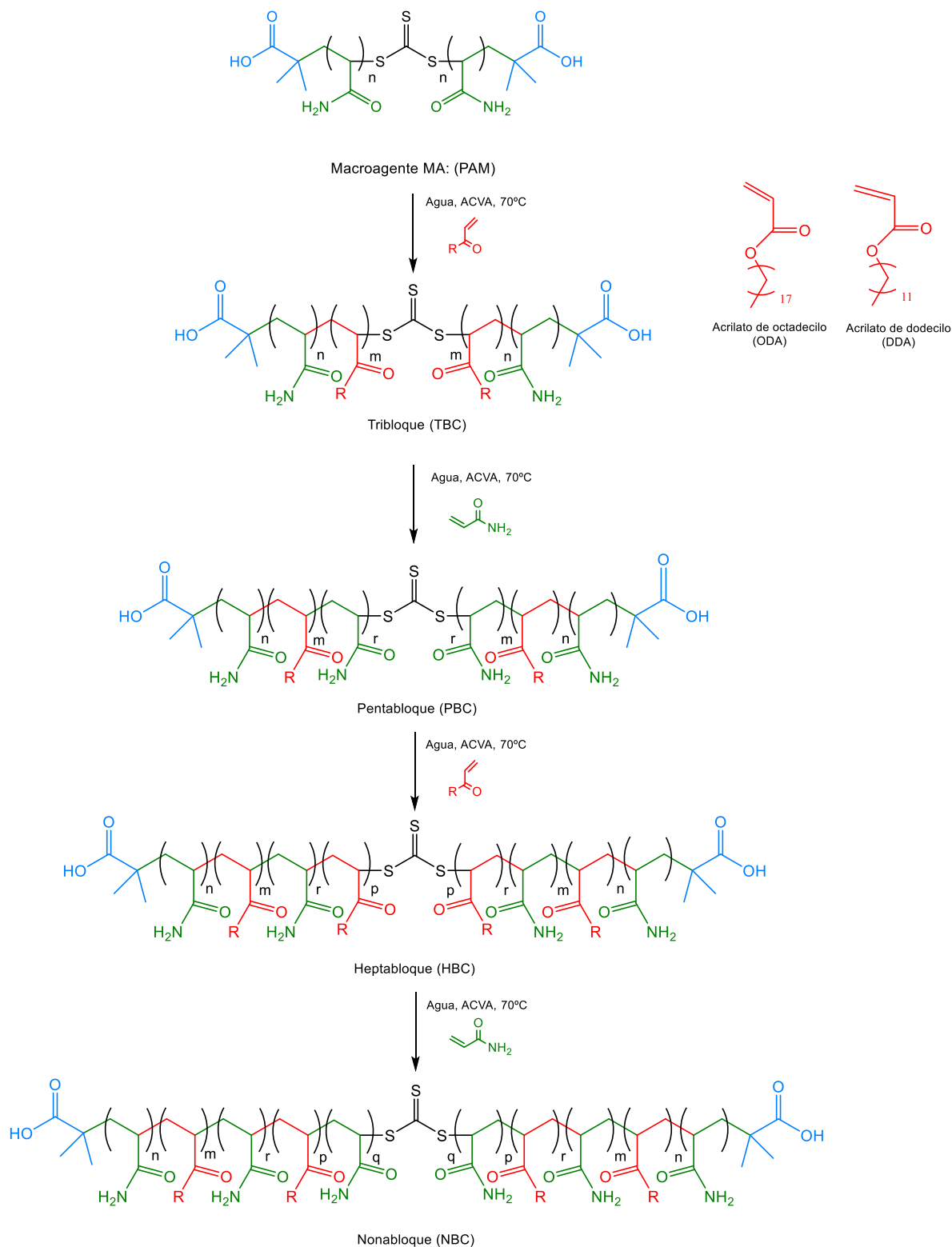


Figura 2.3 Esquema representativo de la síntesis de los copolímeros asociativos multibloques.

2.2.3 Síntesis de los copolímeros reticulados

Para la síntesis de los copolímeros reticulados, se eligieron los copolímeros tribloque y heptabloque provenientes de la adición del monómero de la serie 1 para realizar el proceso de reticulación usando AM y BisAcrilamida como agente reticulante. Las reacciones se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la preparación del macroagente. En este caso, una cantidad predeterminada del tribloque o heptabloque fue disuelto en agua y se agregó AM (hidrófilo), iniciador azoico (ACVA), agua y BisAcrilamida (agente reticulante). El porcentaje de agente reticulante utilizado fue de 5 hasta 25 % en mol con respecto a la concentración molar del monómero hidrófilo (AM). En la Tabla 2.4 se reportan las cantidades de cada reactivo adicionadas al reactor. Por su parte, las concentraciones del agente reticulante fueron seleccionadas de acuerdo a lo reportado anteriormente^[71] considerando que a concentraciones mayores al 25 % en mol de BisAM se produjo formación de geles. La concentración del reticulante (entre 5 y 25 % en mol) favoreció la formación de copolímeros reticulados sin la presencia de hidrogeles y esto propiciaría a un aumento significativo en la viscosidad de copolímero.^[72]

Tabla 2.4 Cantidades agregadas para los copolímeros reticulados del tribloque (TBC) y heptabloque (HBC) de la serie 1.

% en mol BisAM Reactivos	5	10	15	20	25	Copolímero de la serie 1
Agente reticulante BisAcrilamida (BisAM) (g)	0.0509	0.1019	0.1529	0.2038	0.2548	Tribloque (TBC)
	0.1030	0.2060	0.3090	0.4121	0.5151	Heptabloque (HBC)

Las cantidades que se agregaron fueron las mismas para todas las polimerizaciones.

- Tribloque: de iniciador ACVA 0.49 mg, de acrilamida (AM) 0.4761 g y la del copolímero tribloque 1 g.
- Heptabloque de iniciador ACVA 0.99 mg, de acrilamida (AM) 0.952 g y la del copolímero heptabloque 1 g.

La representación gráfica de la reticulación esperada se muestra en la Figura 2.4.

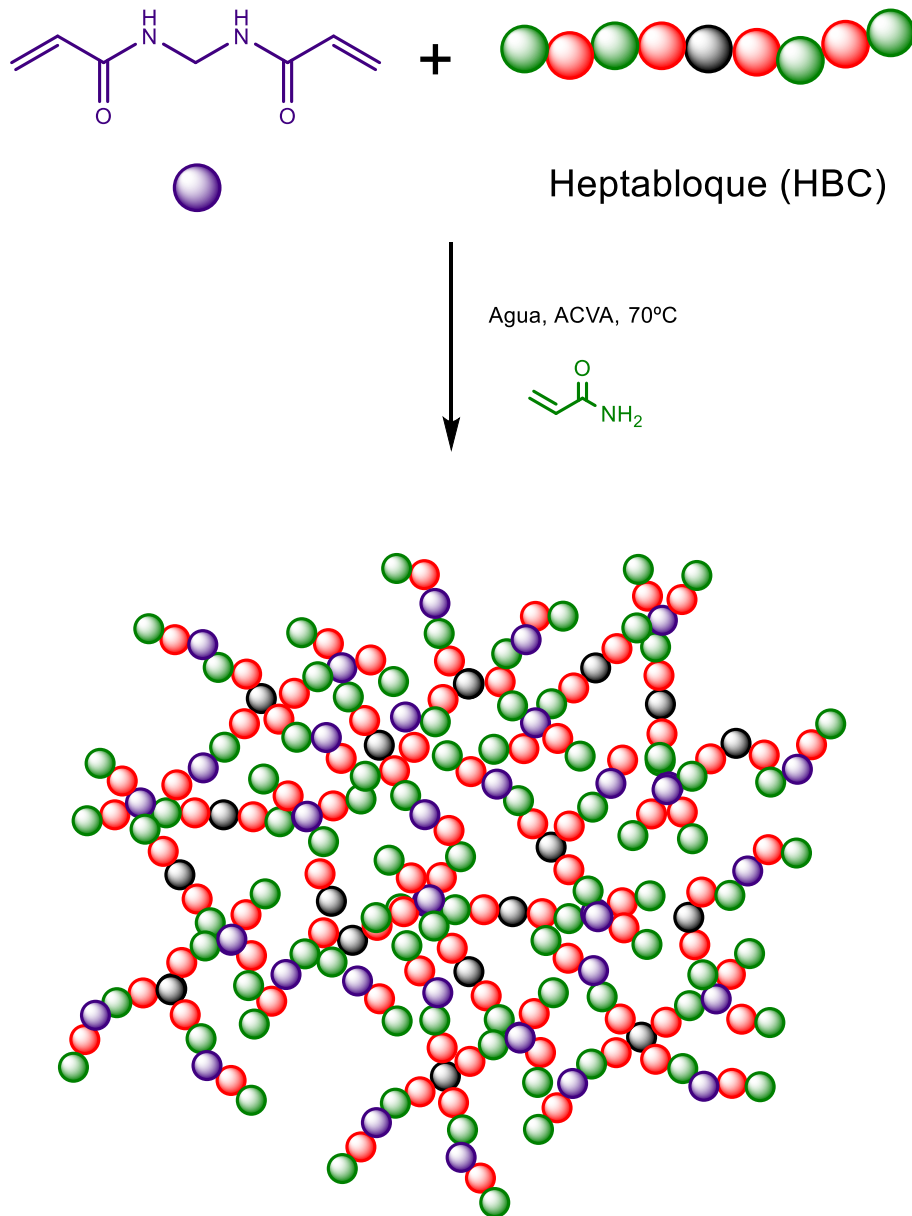


Figura 2.4 Propuesta de la síntesis de los copolímeros reticulados.

2.3 Equipos de Caracterización

Los polímeros asociativos multibloques obtenidos en las diferentes series, fueron sometidos a un cuidadoso proceso de caracterización para determinar las propiedades de los materiales.

2.3.1 Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier

El análisis FT-IR de los copolímeros asociativos multibloques, fue realizado a través de ATR (Attenuated Total Reflectance) utilizando un espectrómetro de la marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700.

2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (^1H RMN)

Tanto macroagente poli(acrilamida) (PAM) como los copolímeros asociativos multibloques sintetizados en este trabajo fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN), el equipo empleado fue un espectrómetro de marca Bruker Avance de 500 MHz. El análisis se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C.

Antes de llegar a su análisis, cada muestra se purificó a partir del siguiente procedimiento. Una cantidad determinada de muestra (15 mg) fue disuelta en agua destilada y posteriormente, la solución fue congelada y sometida a un proceso de liofilización con el propósito de remover reactivos residuales y quitar el exceso de humedad, debido a que el agente de transferencia exhibió una escasa solubilidad en agua, se utilizó como codisolvente *DMSO- d_6* , de igual manera *Deguchi y colaboradores*^[73] demostraron la escala de solubilidad de PAM en *DMSO* obteniendo un bajo control en el crecimiento de las cadenas poliméricas, una vez seca la muestra, esta fue disuelta en una mezcla disolvente de $\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-}d_6$ (80/20% en volumen), y posteriormente se traspasaron a los tubos de RMN.

2.3.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) fue utilizada para la determinación y distribución de los pesos moleculares de los polímeros obtenidos en las distintas etapas. Se utilizó un equipo de la marca Agilent Technologies serie 1260 Infinity equipado con detectores de índice de refracción y ultravioleta y las mediciones fueron realizadas a partir de las siguientes condiciones:

Columnas en serie:

- 1 Columna AQUA-GEL-OH 30, 300x7.5mm, rango de peso molecular 100-30,000 g/mol, 8 μm ,
- 1 Columna AQUA-GEL-OH 40, 300x7.5mm, rango de peso molecular 10,000-200,000 g/mol, 15 μm ,
- 1 Columna AQUA-GEL-OH 50, 300x7.5mm, rango de peso molecular 50,000-1,000,000 g/mol, 15 μm
- Temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$,
- Flujo de 0.5 mL/min

Las muestras fueron preparadas a una concentración de 2 mg/mL usando una solución buffer de pH= 8.0. Subsecuentemente, la solución fue filtrada utilizando una membrana de Nylon con un tamaño 0.2 μm .

2.3.4 Reología

Todos los copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques obtenidos en las distintas etapas, fueron caracterizados reológicamente para determinar el efecto y tipo de interacciones entre los segmentos hidrófobos de los copolímeros. Para ello, se realizó un estudio en estado estacionario que permitió encontrar la viscosidad de los polímeros asociativos y polímeros reticulados sintetizados.

2.3.4.1 Equipo y parámetros utilizados

Las mediciones se llevaron a cabo en un reómetro oscilatorio de la marca Anton Paar modelo MCR 501 en estado estacionario y se utilizó la geometría cono-

plato (50 mm 2^0) (Figura 2.5) a temperatura ambiente (25 °C). Los parámetros utilizados para el análisis fueron: 13 puntos de medición con intervalos de 15 segundos, la velocidad de corte inicial varió de acuerdo a la fluidez observada en la solución de cada muestras, es decir, en las muestras de alta fluidez (viscosidad muy parecida a la del agua) se inició con un intervalo de 10 a 1000 s^{-1} . En este intervalo, se espera que el polímero se comporta como fluido newtoniano porque el adelgazamiento de la viscosidad con respecto al corte ocurre a velocidades de corte entre 1 s^{-1} y 100 s^{-1} .^[22] Por otra parte, las mediciones de las muestras con bajo grado de fluidez fue realizado a un rango de velocidad de corte entre 0.001 y 1000 s^{-1} .

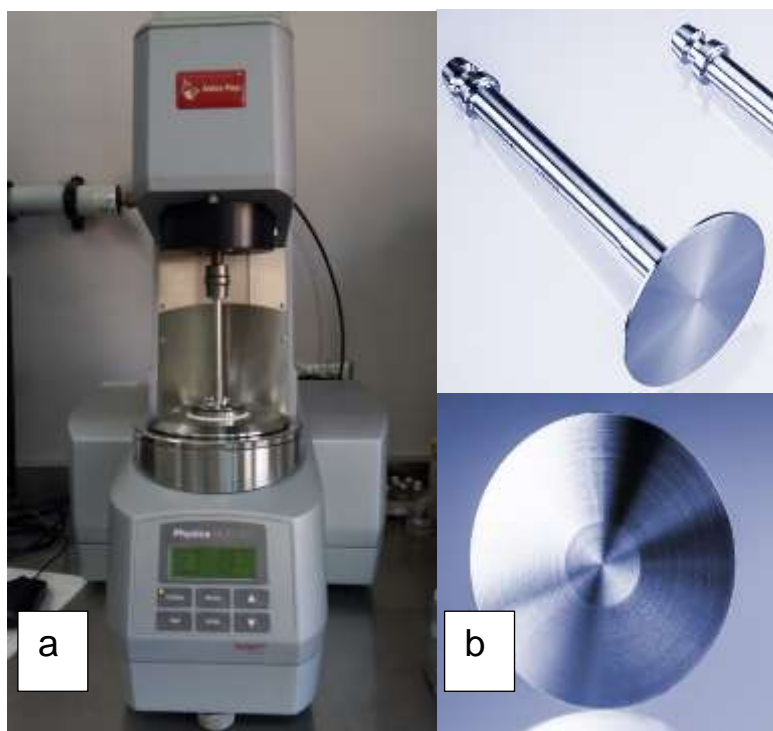


Figura 2. 5 a) Reómetro Anton Paar, b) geometría cono-plato.

2.3.4.2 Preparación de las muestras de los polímeros asociativos multibloques

Las muestras se prepararon pesando cantidades determinadas de polímero disolviéndolo en agua desionizada para obtener una concentración de 10% y 20% de sólidos. Las muestras fueron sometidas a un proceso de agitación durante 24

horas y se mantuvieron en reposo por 12 horas más. Finalmente, esta solución puede ser considerada como una solución madre, ya que de ahí se tomó una cantidad de muestra para determinar la viscosidad del polímero seleccionada a diferentes tiempos (desde el día 0 hasta los 15, 30, 60 y 90 días), esto con el fin de estudiar su comportamiento de viscosidad respecto al tiempo.

2.3.4.3 Preparación de las muestras de los copolímeros reticulados

Las muestras se prepararon al 10% de sólidos, esta cantidad se utilizó para todos los porcentajes de agente reticulante con los que se trabajó (5, 10, 15, 20 y 25 % en mol), estas soluciones se agitaron durante 24 horas y se dejaron reposar 12 horas más.

Capítulo III Resultados y discusiones

3.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FT-IR)

Esta técnica proporciona espectros de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas midiendo los modos vibracionales de los grupos característicos de cada material, y con ello se determina en las señales generadas si sufrió alguna modificación.

En la Figura 3.1 se presentan los espectros FT-IR que pertenecen al monómero acrilamida (AM). En el espectro de FT-IR del monómero acrilamida, en las bandas se observa un estiramiento de N-H, asimétrico (ν_{asim}) en 3340 cm^{-1} y simétrico (ν_{sim}) en 3160 cm^{-1} correspondientes a los grupos C-H, la banda del grupo vinilo aparece en 1670 cm^{-1} atribuidas a la vibración de estiramiento (ν) (C=C), y a movimientos de flexión (δ) de la banda (N-H) en 1614 cm^{-1} , en 1425 cm^{-1} se muestra una banda de estiramiento (ν) correspondiente a C-N, finalmente se aprecia una banda a 2815 cm^{-1} correspondiente al estiramiento (ν) en los enlaces C-H.

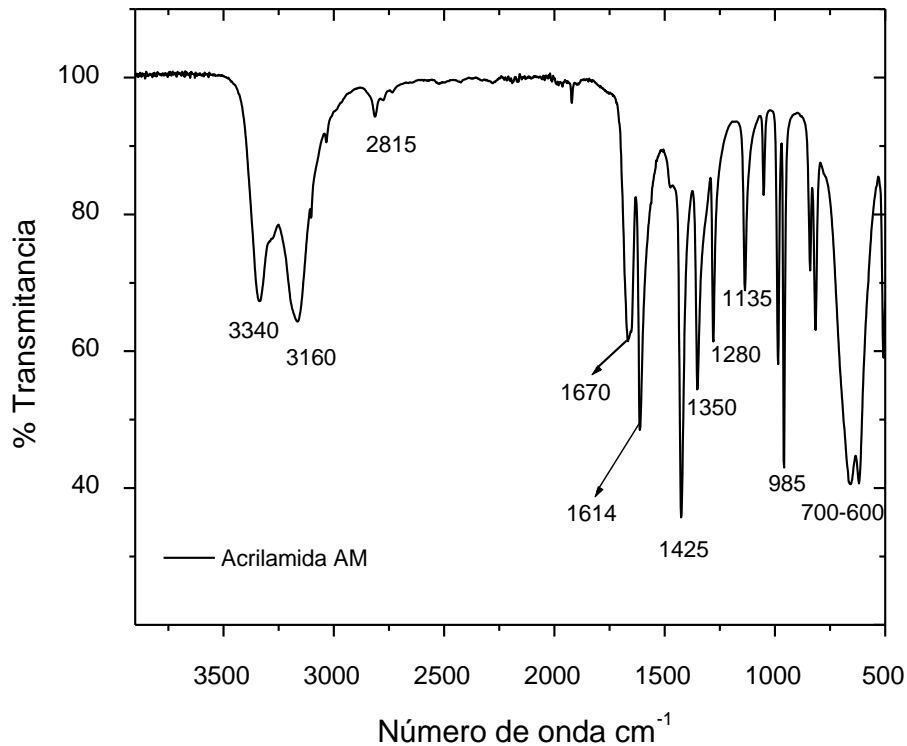


Figura 3.1 Espectro de FT-IR del monómero de acrilamida.

En la Figura 3.2, el macroagente mostró bandas de estiramiento N-H, asimétrico (ν_{asim}) en 3340 cm^{-1} y simétrico (ν_{sim}) en 3190 cm^{-1} , y una banda de estiramiento (ν) de C-H en 2940 cm^{-1} . Por otra parte, se observa una banda a 1650 cm^{-1} correspondiente al estiramiento (ν) del enlace C=O. En 1610 cm^{-1} se observa una banda de flexión (δ) correspondiente al enlace N-H. Las bandas detectadas en 1415 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} se asignan a un estiramiento (ν) de los enlaces C-N y C-C, respectivamente. Sin embargo, es difícil confirmar la desaparición de la señal correspondiente a C=C a 1640 cm^{-1} debido a la presencia de la superposición de C=O y N-H.

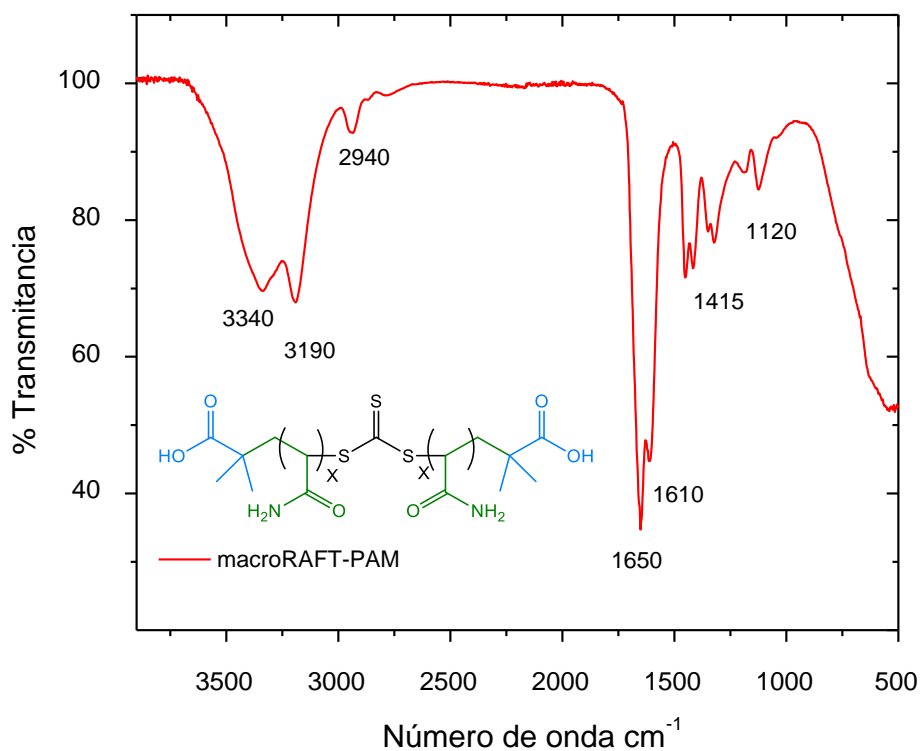


Figura 3.2 Espectro de FT-IR del macroagente poliacrilamida.

En los espectros de FT-IR de copolímeros multibloques (de la Figura 3.3 a y b) se observan las bandas antes mencionadas del macroagente, las señales muestran una disminución conforme se aumenta la extensión de cadena, esto se le puede atribuir a que aumenta el monómero hidrófobo e hidrófilo, lo que hace que

disminuya la intensidad de la banda de acrilamida, para el caso del PBC se observa una mayor intensidad que el HBC, esto se le puede contribuir a que en el PBC se le agregó un grupo hidrófilo lo que hace que el volumen hidrodinámico aumente y la intensidad sea menor que el HBC ya que a este se le agrega un grupo hidrófilo.

Cuando se ocupa ODA Figura 3.3b, en la extensión de cadena se puede observar un comportamiento de las bandas mucho más desproporcionadas, ya que el NBC muestra una banda más intensa que él TBC, esto se puede atribuir a que no se obtuvieron tantas interacciones intermoleculares mostrando bandas más intensas.

Thomas y colaboradores^[11] trabajaron con *N,N'*-dihexilacrilamida (DHAM) y acrilamida (AM), usando como agente de transferencia un tritio carbonato simétrico en polimerización RAFT reportando las señales antes mencionadas para el monómero de acrilamida y para la poli(acrilamida) confirmando la desaparición del grupo vinilo (C=C) indicando la formación del polímero, de igual manera en los copolímero multibloques versus el macroagente se observa una diferencia de intensidades de las señales de FT-IR, esto es una confirmación de la incorporación de unidades de monómeros en las cadenas poliméricas correspondientes a la extensión de cadenas.

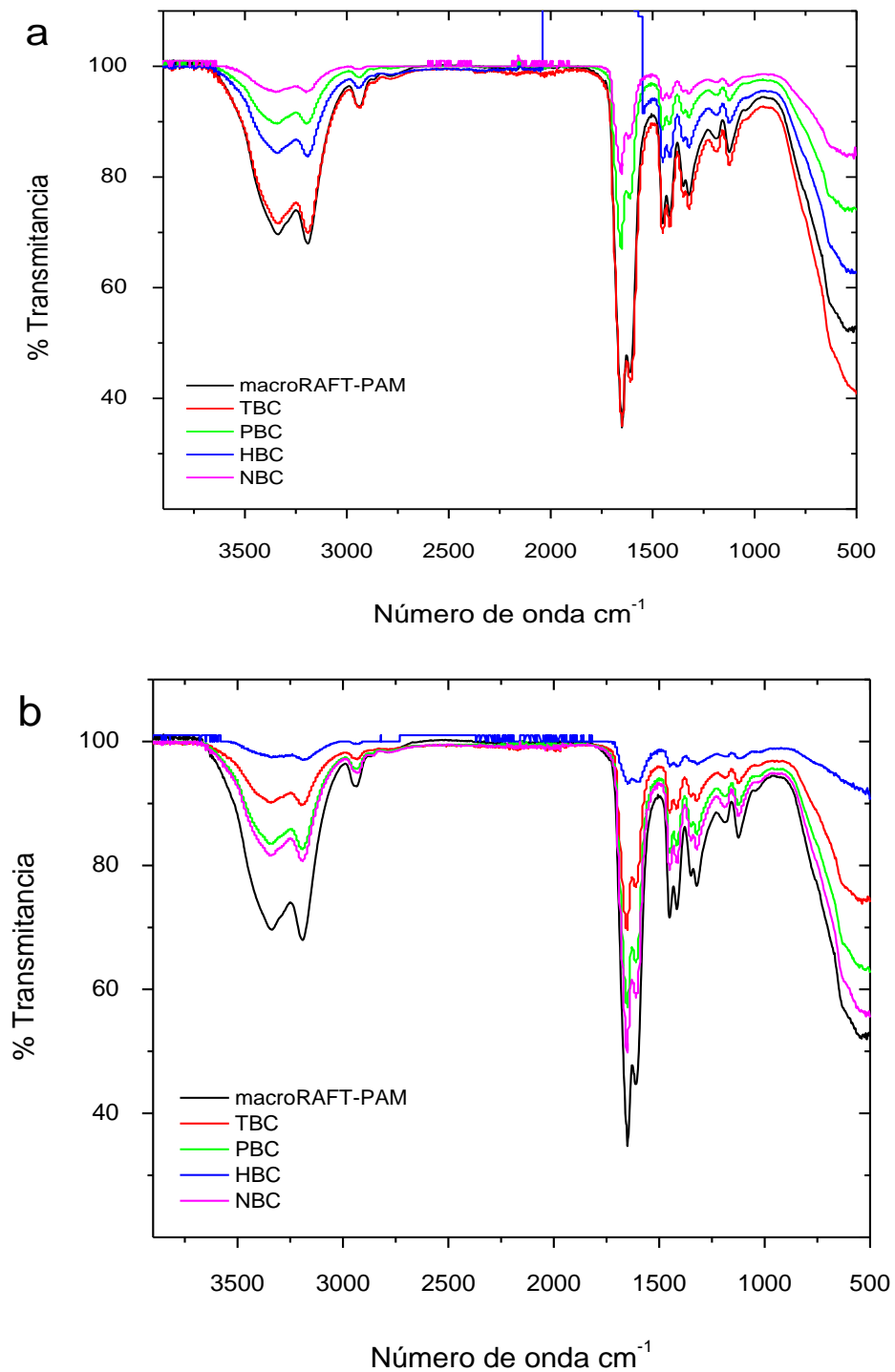


Figura 3.3 Espectro de FT-IR de macroagente y copolímero tribloque (TBC), pentabloque (PBC), heptabloque (HBC) y nonabloque (NBC) de la a) serie 2 con monómero hidrófobo DDA y b) serie 4 con monómero hidrófobo ODA con un bloque de 3,000 g/mol.

3.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

En la Figura 3.4 se exhibe el cromatograma GPC correspondiente a la distribución del peso molecular del macroagente obtenido mediante la polimerización usando un agente de transferencia tipo simétrico. Los datos nos indica un peso molecular promedio en número de $M_n = 28500$ g/mol, una polidispersidad de $\mathcal{D} = 1.3$ y una curva monomodal indicando la formación de un polímero de una sola población.

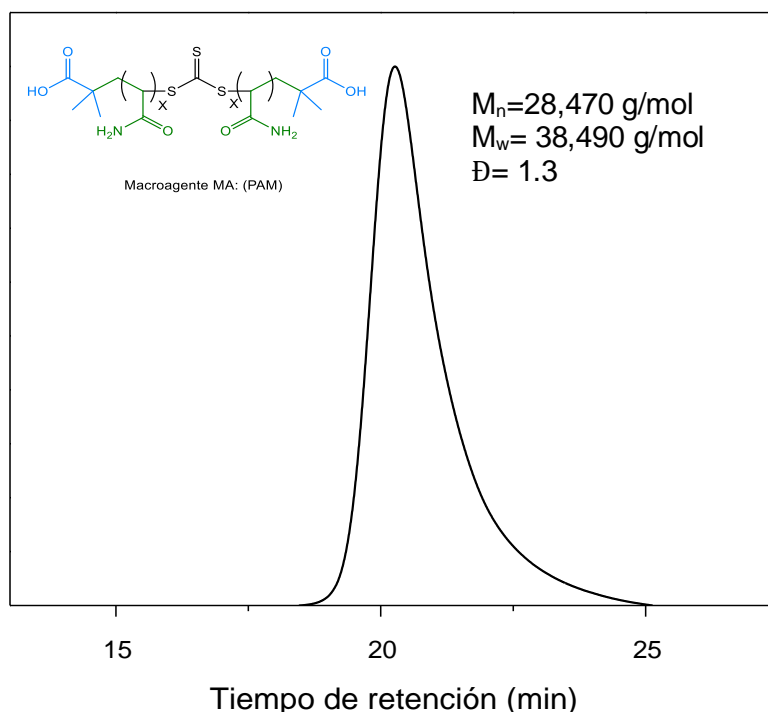


Figura 3.4 Cromatograma de GPC del macroagente PAM.

En la Figura 3.5 se muestra los cromatogramas de GPC de los polímeros multibloques obtenidos de la serie 1, apreciando curvas monodispersas con una polidispersidad entre $\mathcal{D} = 1.3$ y 1.5 , teniendo un desplazamiento de las curvas hacia tiempo de retención más pequeños indicando el aumento en peso molecular. Existe una similitud del macroagente ($M_n = 28,470$ g/mol) respecto al tribloque ($M_n = 25,460$ g/mol), de igual manera con el pentabloque y heptabloque que son de $M_n = 67,620$ g/mol y $M_n = 67,760$ g/mol, estas similitudes se pueden atribuir a las condiciones de análisis de GPC, el bajo peso molecular que se ocupó para cada uno y a la longitud

de cadena del bloque hidrófobo provocando una reducción del volumen hidrodinámico insertado en la cadena principal.

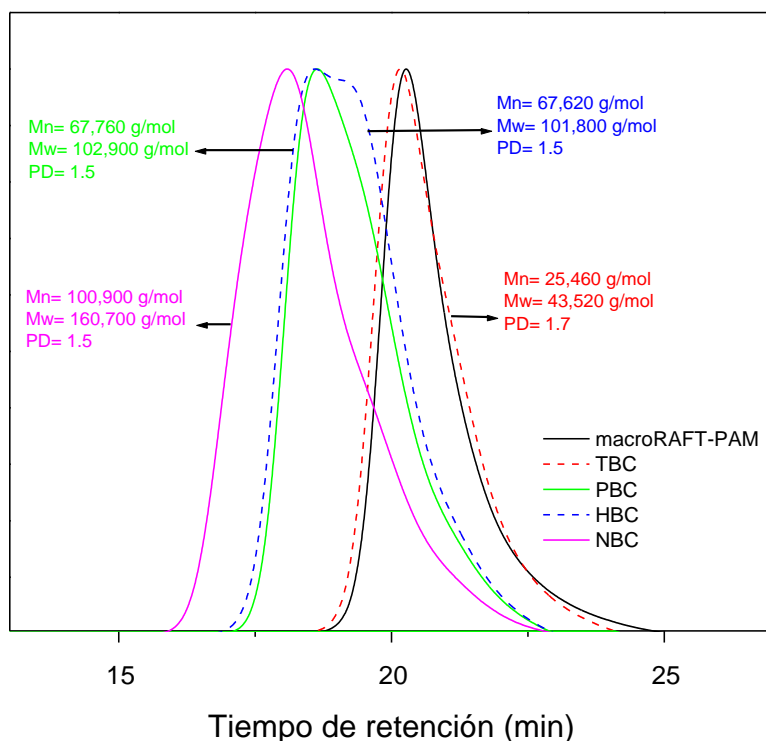


Figura 3. 5 Cromatogramas de GPC de copolímeros multibloques que se asocian hidrofóbicamente con acrilato de dodecilo (DDA) obtenido mediante una polimerización RAFT de la serie 1 (2,000 g/mol).

En la Figura 3.6 se muestra los cromatogramas de GPC de los polímeros multibloques de la serie 2, mostrando de igual manera una polidispersidad entre $\mathcal{D}=1.3$ y 1.5, encontrándose en el rango de polimerizaciones RAFT observándose repetitivamente un desplazamiento de las curvas hacia tiempo de retención más pequeños indicando nuevamente el aumento de peso molecular, de igual forma que la serie 1, existe una similitud del macroagente ($M_n=28,460$ g/mol) y del tribloque ($M_n=31,520$ g/mol) del pentabloque y heptabloque que son de $M_n=62,330$ g/mol y $M_n=63,960$ g/mol, respectivamente, esto se puede atribuir a la presencia del

monómero hidrófobo provocando una reducción del volumen hidrodinámico en medio acuoso llegando a formar nanoestructura.

Thomas y colaboradores^[11] reportaron comportamientos similares en GPC para copolímero multibloques a partir de PAM en solución acuosa, observándose distribuciones monomodales y las mismas superposiciones en el tribloque y heptabloque respecto a sus precursores macroagente.

Las curvas de GPC para todos los copolímeros sintetizados se desplazaron a un menor tiempo de retención en relación con el macroagente PAM, demostrando así el creciente de las cadenas de polímeros y por ende un incremento en el peso molecular.

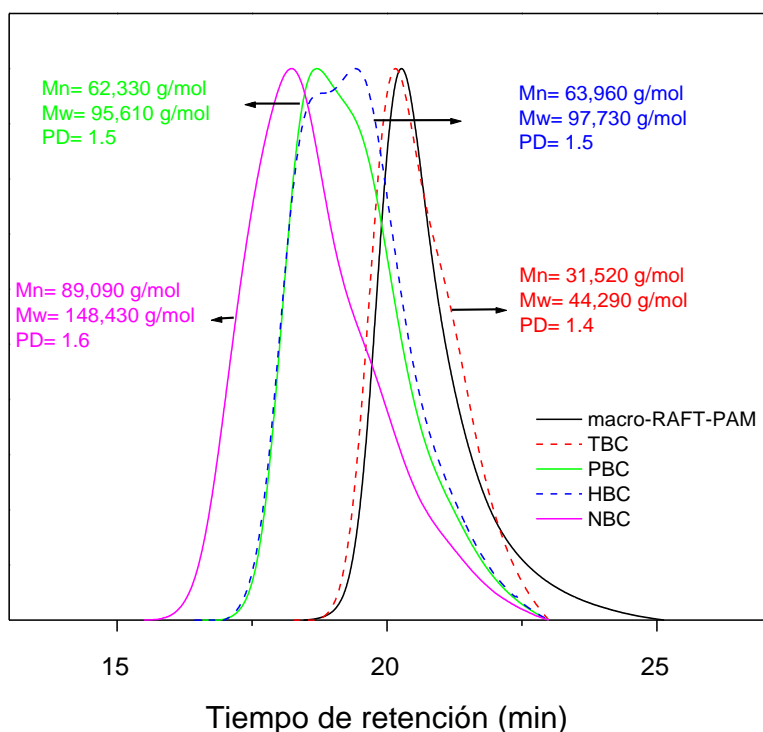


Figura 3.6 Cromatogramas de GPC de copolímeros multibloques que se asocian hidrofóticamente con acrilato de dodecilo (DDA) obtenido mediante una polimerización RAFT de la serie 2 (3,000 g/mol).

3.3 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN)

3.3.1 Macroagente Poli(acrilamida) (PAM)

El macroagente de poli(acrilamida) fue analizada por ^1H RMN en una mezcla de $\text{DMSO-}d_6$, el espectro se muestra en la Figura 3.7, los desplazamientos químicos (δ) correspondientes a los protones de metino y metileno (CH-CH_2) de la cadena principal PAM se observaron a $\delta = 2.04$, 1.6 y 2 ppm, respectivamente, las señales en $\delta = 4.24$ ppm y 2.54 ppm se debe a los disolventes de agua y $\text{DMSO-}d_6$. Los desplazamientos químicos correspondientes al fragmento del agente de transferencia no son posible asignarlos debido a que se encuentran traslapadas las señales con las señales de la poli(acrilamida).

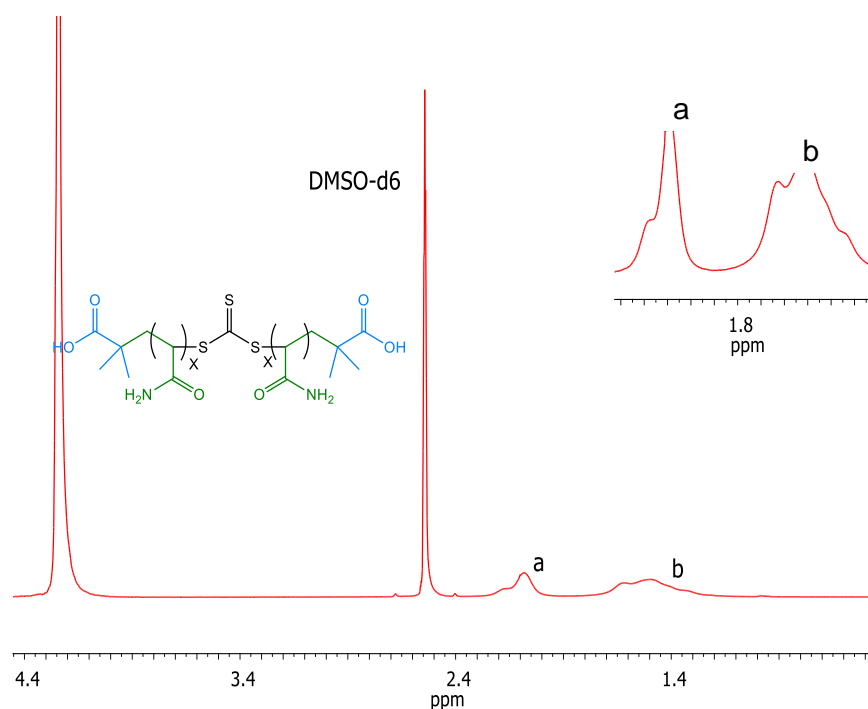


Figura 3.7 Espectro de ^1H RMN del macroagente en $\text{DMSO-}d_6$.

3.3.2 Copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques

Se observan en la Figura 3.8 (a y b) los espectros ^1H RMN del macroagente PAM y copolímeros multibloques (TBC, PBC, HBC y NBC) de la serie 1 y de la serie

3 que confirman la inserción de un bloque hidrofóbico o hidrofílico en cada reacción de extensión de cadena realizada.

En la Figura 3.8a se muestran los espectros ^1H RMN de los multibloques de la serie 1 disuelto en una mezcla de $\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-}d_6$, en el cual se alcanza a distinguir señales de metino y metileno (CH-CH_2) de la cadena polimérica a $\delta= 2.1$ y 1.6 ppm, respectivamente. De igual manera, se detectaron grupos de cadenas alifáticas a $\delta= 1$ ppm, es importante mencionar que el grupo metileno (CH_2) unido a la amida no fue posible identificarlo debido a una baja concentración, la cual se debió observar a $\delta= 3.7$ ppm. Sin embargo, en el siguiente capítulo se hará el estudio reológico donde se estudiará el comportamiento de este como consecuencia de la incorporación de grupos hidrófilos e hidrófobos.

En la Figura 3.8b se muestran los espectros ^1H RMN de los multibloques de la serie 3 en una mezcla de $\text{DMSO-}d_6$, se observan señales del grupo metino y metileno (CH-CH_2) a $\delta= 2.1$ ppm y 1.6 ppm, para esta serie si se lograron apreciar pequeños cambios en el grupo metileno (CH_2) unido a la amida dando una señal en $\delta= 3.7$ ppm, finalmente se detectó el grupo metilo a $\delta= 1$ ppm. Las señales observadas a $\delta= 4.24$ ppm, y $\delta= 2.54$ ppm corresponden a los disolventes utilizados como agua y $\text{DMSO-}d_6$, respectivamente.

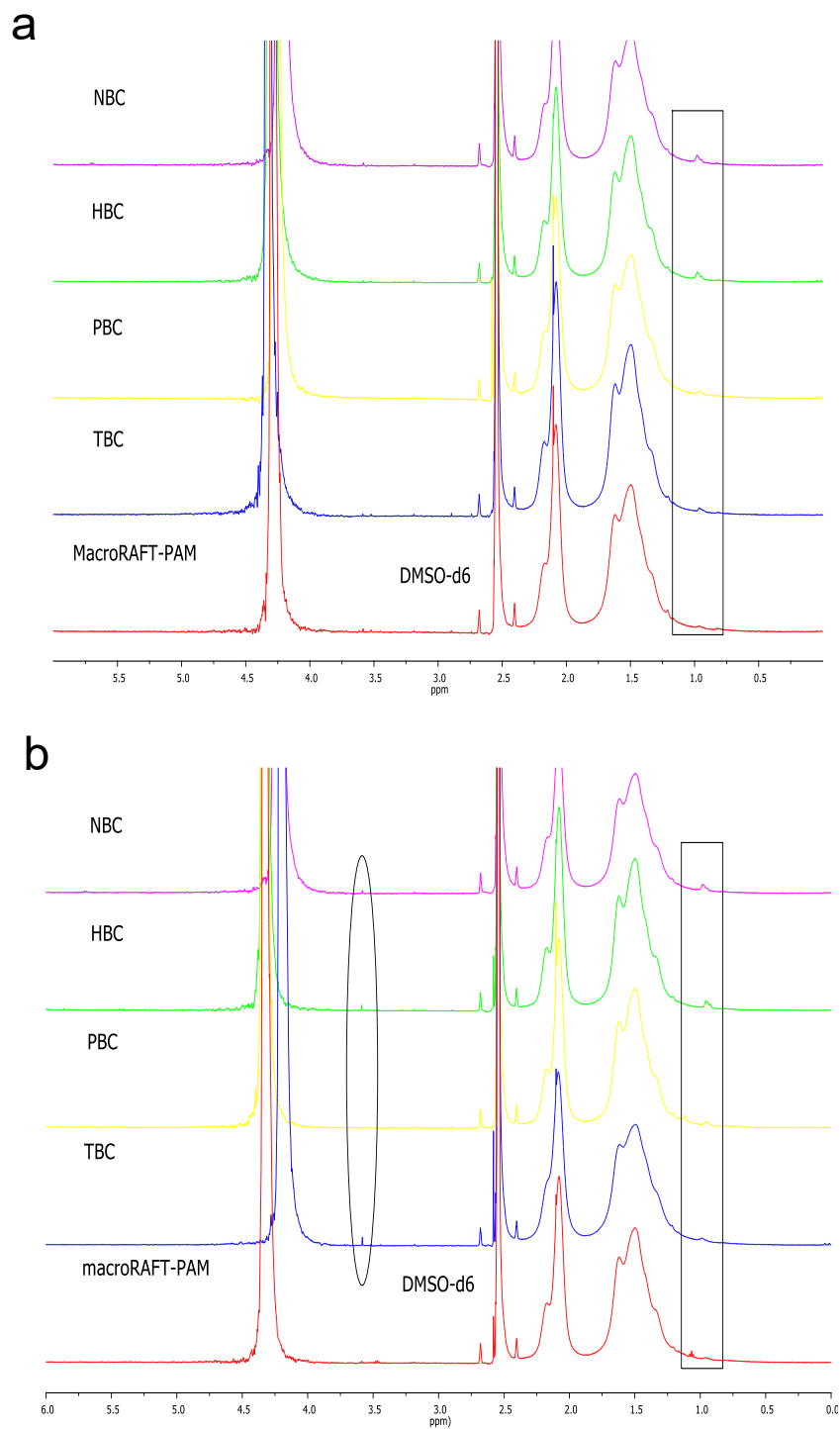


Figura 3.8 Espectro de ^1H RMN del macroagente, tribloque (TBC), pentabloque (PBC), heptabloque (HBC) y nonabloque NBC a) serie 1 DDA con $M_n = 2,000$ g/mol, b) serie 3 ODA con un $M_n = 2,000$ g/mol.

La detección de los metilos derivados del acrilato de dodecilo pueden ser atribuidos a una mayor concentración de monomero insertado a las cadenas poliméricas durante los procesos de extensión. De igual manera, no se logró observar los desplazamientos (CH_2) cercanos al grupo acrilato a 3.7 ppm. A partir de los resultados obtenidos por los análisis de ^1H RMN, se puede confirmar la incorporación de los bloques hidrófobos de DDA dando lugar a la formación de polímeros hidrosolubles asociativos.^[11]

3.4 Estudio reológico

Para examinar tanto el efecto de la inserción del bloque hidrófobo a las cadenas poliméricas como el grado de reticulación en la viscosidad de los polímeros obtenidos en las distintas series, se ha realizado un estudio reológico de cada uno de los materiales poliméricos extraídos en cada etapa de las distintas series. El análisis reológico se realizó en estado estacionario en donde el peso molecular de un polímero influye significativamente en las propiedades viscoelásticas de este polímero en solución acuosa, debido a su mayor volumen hidrodinámico. Cada uno de los resultados se analizó respecto a investigaciones anteriores^[11, 74] obteniendo comportamientos similares al presente trabajo, donde se sintetizaron cuatro series (antes mencionadas) de polímeros hidrosolubles asociativos, de las cuales se realizaron mediciones de la viscosidad en función de la velocidad de corte. Sin embargo, por la extensa información generada, se eligió la serie 2 (copolímero asociativo formado con DDA de 3000 g/mol al 20 % en peso) como la más representativa y es la que se presentará en este documento con su respectiva discusión.

3.4.1 Estudio de la viscosidad respecto al tamaño de la cadena de los grupos hidrófobos

En la Figura 3.9 se presenta el efecto de la viscosidad en función de la velocidad de corte para los copolímeros hidrosolubles asociativos de la serie 2 para el tiempo 1 (designado como 0 días). Se puede observar un comportamiento

newtoniano, es decir no existe una variación considerable de la viscosidad respecto a la velocidad de corte. El macroagente presenta una viscosidad de $\eta = 0.21 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, al incorporar un bloque hidrófobo, la viscosidad del TBC aumenta ligeramente a $\eta = 0.23 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, esto puede ser atribuido al grupo hidrófobo insertado a la estructura polimérica provocando interacciones intermoleculares y por ende este aumenta la viscosidad de la solución. En el caso del PBC, la viscosidad aumenta hasta $\eta = 1.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y puede ser asignado a las interacciones intermoleculares de los dos bloques hidrófobos del PBC. Inesperadamente, el copolímero HBC presenta una viscosidad más baja ($\eta = 1.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) que su predecesor. Esta disminución en la viscosidad del HBC puede ser asignada a la presencia de las interacciones intra e intermoleculares provocadas por la longitud del bloque hidrófobo (dos veces más grande) insertada durante esta etapa y la predominancia de las interacciones intramoleculares conduce a una disminución de la viscosidad del HBC. Finalmente, la viscosidad para para NBC se muestra un incremento hasta $\eta = 5.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ como consecuencia del número de bloques hidrófobos incorporados a la cadena principal del polímero. Posteriormente, se observa una pequeña disminución de su viscosidad a alta velocidad de corte (entre 100 y 1000 s^{-1}) que pudo ser provocado por una ruptura de las asociaciones hidrófobas debido al esfuerzo de corte aplicado en esta medición.

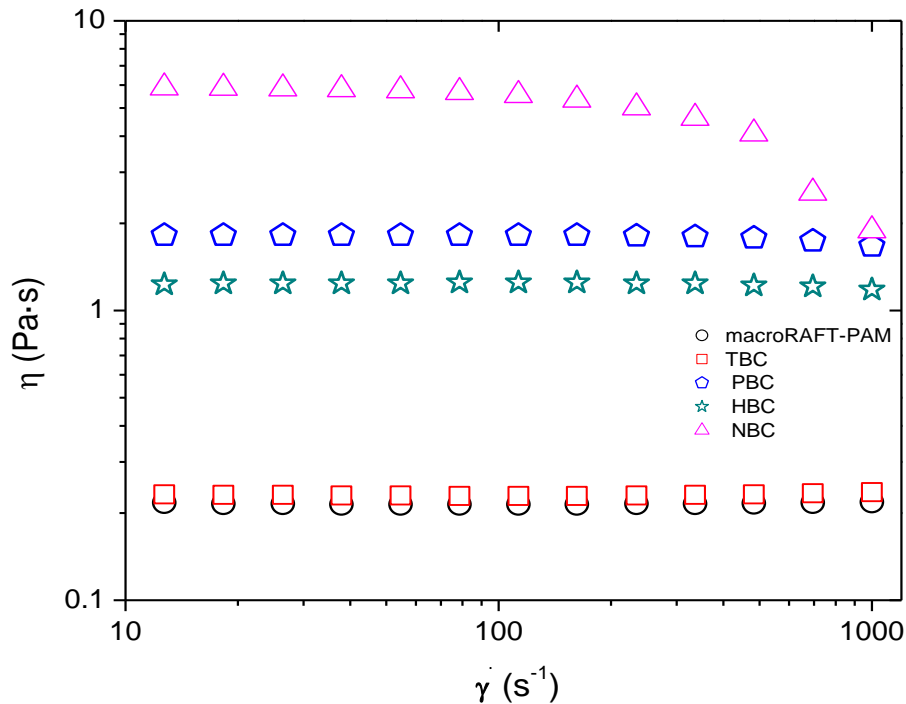


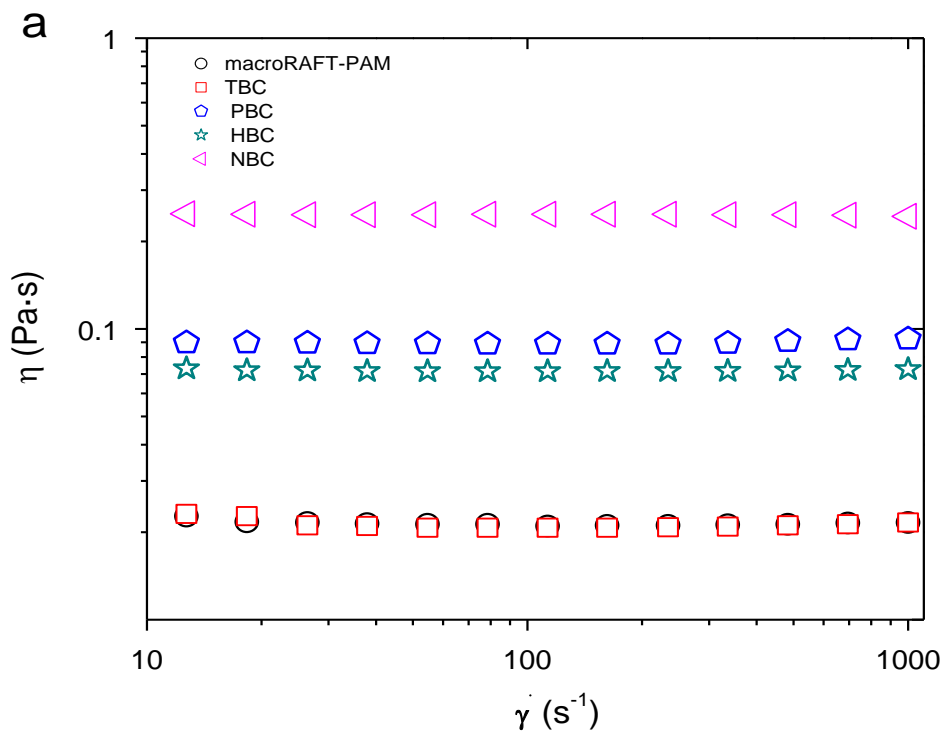
Figura 3.9 Variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte, de la serie 2 al 20 %, efecto del tamaño de cadena de los grupos hidrófobos.

3.4.2 Estudio de la concentración respecto a la viscosidad de las soluciones

Con el objetivo de examinar el efecto de la concentración de polímero en las propiedades reológicas de los polímeros asociativos con DDA de $M_n = 3000$ g/ mol, en la Figura 3.10 se presenta los resultados de la viscosidad respecto a la velocidad de corte a diferentes concentraciones de las soluciones de la serie 2, al 10 % y 20 % en peso. En la Figura 3.10a, el TBC exhibe una viscosidad de $\eta = 0.2$ Pa·s ligeramente menor que su precursor (macroagente), esta disminución puede ser atribuida a la formación de interacciones intramoleculares favoreciendo la baja concentración de polímeros facilitado por este tipo de interacciones. En el caso del PBC la viscosidad incrementa a $\eta = 0.9$ Pa·s, este aumento puede ser atribuido a interacciones intermoleculares provocadas por el número de bloques hidrófobos de cada cadena polimérica y por consecuencia aumenta la viscosidad de la solución. El HBC a 10 % de sólidos presenta una disminución de la viscosidad de $\eta = 0.72$ Pa·s esta disminución puede ser atribuido a la predominancia de las interacciones

intramoleculares las cuales conducen a una disminución del volumen hidrodinámico de la solución. Cabe mencionar que el HBC está formado por tres bloques hidrófobos (dos de mismo tamaño y el bloque del centro con una longitud doble). Finalmente, el NBC presenta un aumento en su viscosidad de $\eta = 0.25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ la cual es asignada a la formación de interacciones intermoleculares provocando una mayor viscosidad.

En el NBC de la Figura 3.10b se puede observar una disminución de la viscosidad a medida que se aumenta la velocidad de corte, esto se le puede atribuir a la formación de aglomeraciones debido a la concentración y la incorporación de grupos hidrófobos, provocado por la fuerza mecánica ocasionando rupturas en las cadenas o en otro caso hay una posible hidrólisis o degradación.



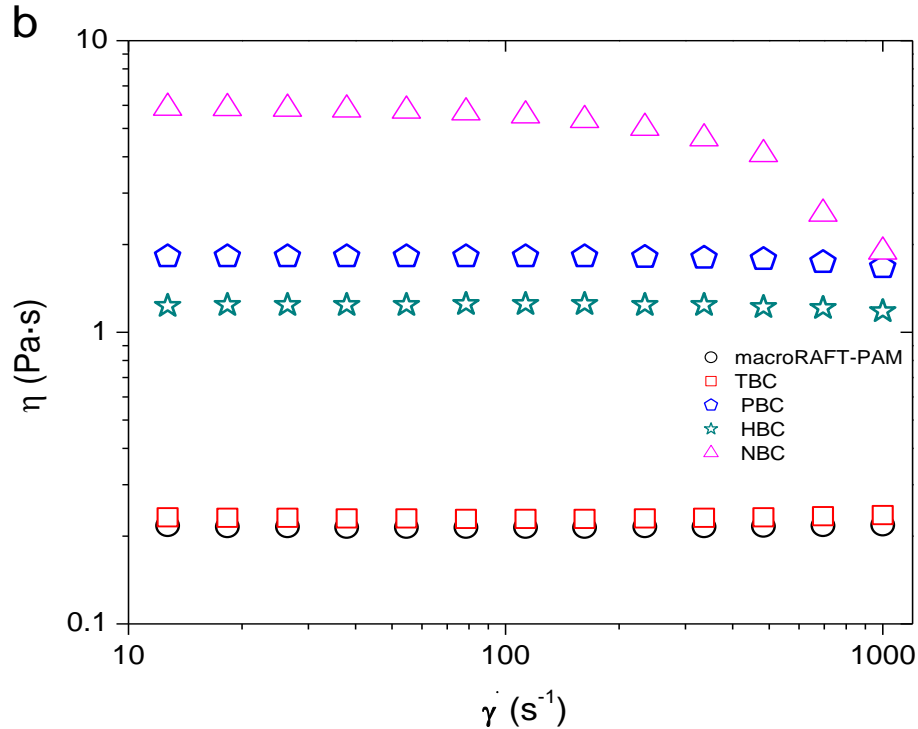


Figura 3.10 Variación de la concentración de polímeros en la viscosidad vs velocidad de corte de polímeros de la serie 2: a) 10 % y b) 20 % en peso.

3.4.3 Estudio del efecto de la viscosidad respecto al monómero hidrófobo

En la Figura 3.11 se exhiben los resultados de la viscosidad de los polímeros obtenidos en las series 2 (con grupo hidrófobo DDA de 3,000 g/mol) y serie 4 (con grupo hidrófobo ODA de 3,000 g/mol) realizados a una concentración de 20 % en sólidos. Estos datos permiten comparar el efecto de la estructura química del monómero hidrófobo en la viscosidad de la solución. Hay que señalar que el DDA está formado por una cadena alifática de 12 carbonos mientras que ODA está constituido de 18 carbonos. En la Figura 3.11a, se presenta la viscosidad versus velocidad de corte de la serie 2 y se logra observar un significativo incremento de casi dos órdenes de magnitud (1.3) de la viscosidad de macroRAFT-PAM ($\eta = 0.2$ Pa·s) y NBC ($\eta = 5.8$ Pa·s).

Para el caso de la serie 4 (Figura 3.11b) obtenido a partir de la inserción de ODA, la variación de la viscosidad de macroagente ($\eta = 0.2$ Pa·s) y NBC ($\eta = 3.2$ Pa·s) es

menor comparando con la serie 1. Este decremento principalmente de la viscosidad del NBC de la serie 2 versus serie 4 puede ser atribuido al efecto de las cadenas laterales del monómero hidrófobo en la viscosidad de la solución. Se han reportado que al aumentar el número de carbón de la cadena hidrófobo provoca un aumento en la viscosidad del polímero debido a su grado de hidrofobicidad el cual facilita las interacciones hidrófobas, y por ende genera la formación de redes tridimensionales reversibles. En el caso de esta comparación, la alta concentración de 20 % en peso de polímeros conteniendo bloques de ODA puede provocar la formación de microdominios hidrófobos los cuales conducen a una disminución de la viscosidad de la solución. En el caso de los TBC, PBC y HBC de la serie 4, la viscosidad de estos polímeros presenta un comportamiento similar (algunas veces, más marcados) a aquellos obtenidos a partir de la serie 2 y pueden ser atribuidos a los mismos efectos.

Los resultados muestran una ligera variación de viscosidad de la Figura 3.11a versus Figura 3.11b aumentando el grado de hidrofobicidad y la viscosidad sin salirse de la fase. En la inserción del monómero de ODA muestra un tamaño de cadena superior respecto en donde se ocupó monómero de DDA formándose fácilmente aglomerados y con el esfuerzo que se le llega a aplica provoca una mayor compactación originando que las cadenas se rompan, en el caso de la copolimerización con DDA se formaron cadenas más pequeñas haciendo que tenga una mayor resistencia al esfuerzo de corte.

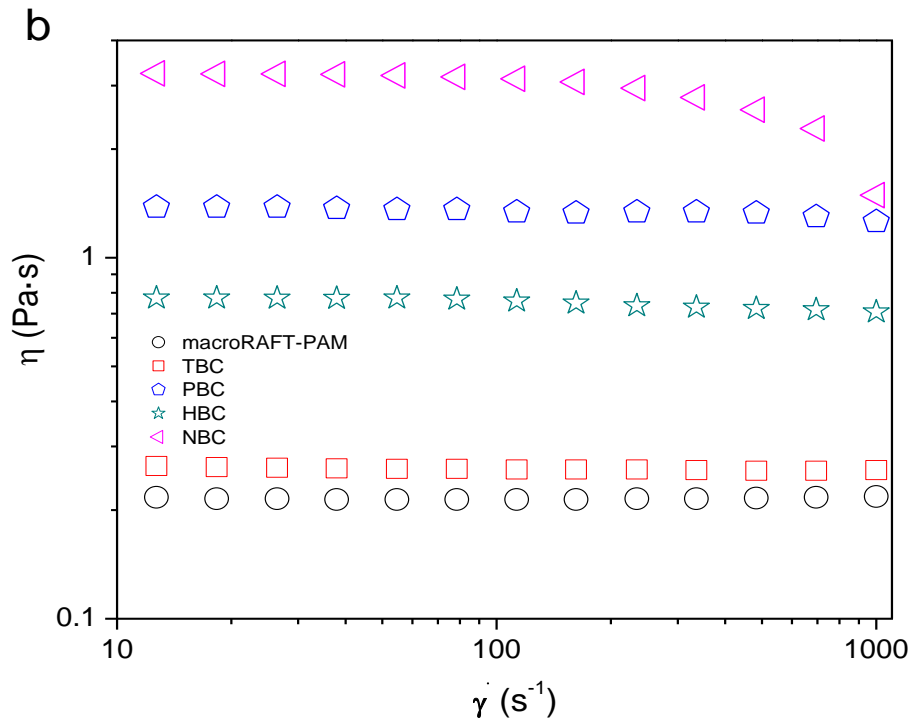
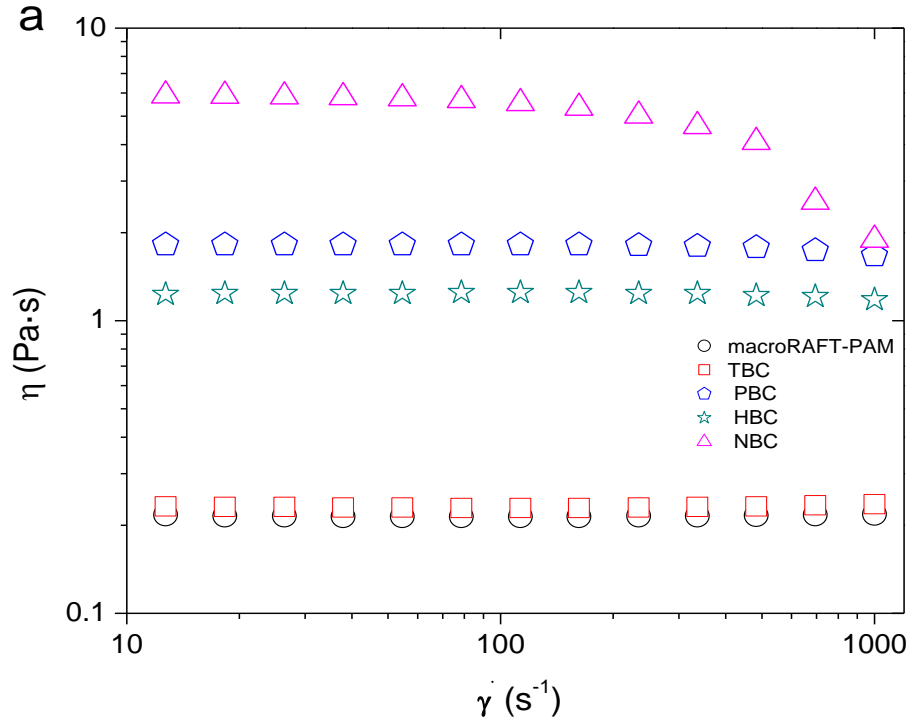


Figura 3.11 Variación del efecto de la viscosidad en función de la velocidad de corte respecto al tipo de monómero hidrófobo a 20% en peso de la a) serie 2 DDA y b) serie 4 ODA de los multibloques.

3.4.4 Estudio del efecto del tiempo versus la viscosidad

En este trabajo de investigación, se realizó un estudio del efecto del tiempo sobre la viscosidad de los polímeros obtenidos. En este caso, polímeros provenientes de la misma concentración fueron reológicamente analizados a diferente intervalo de tiempo desde T1 (cero días) hasta T5 (90 días) posterior a la preparación de la solución. En la Figura 3.12, se presentan los resultados del estudio de los polímeros obtenidos de la serie 2 a una concentración de 20 % en peso. La viscosidad va incrementando desde macroagente PAM ($\eta = 0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) a NBC ($\eta = 25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). En el caso del macroagente, la viscosidad incrementó de $\eta = 0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $\eta = 0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a los 15 días manteniendo este valor hasta los 90 días. En cuanto a los PBC y HBC, la viscosidad mantiene un comportamiento Newtoniano versus tiempo de exposición al agua (entre 15 y 90 días). En el caso del NBC, se puede observar un incremento en la viscosidad en los primeros 30 días desde $\eta = 5.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ hasta $\eta = 25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Posteriormente, la viscosidad disminuye alcanzando $\eta = 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Esto se le puede atribuir posiblemente a un proceso de hidrólisis o degradación de la parte hidrófila provocando una mayor solubilidad del polímero en agua, por lo tanto, genera más interacciones intermoleculares aumentando la viscosidad del polímero o quizá se llegan a formar interacciones hidrófobas provocando que se acumulen las aglomeraciones provocando que se rompan en cierto punto de esfuerzo de corte aplicado, haciendo que la viscosidad vuelva a bajar. Por otro lado, se puede examinar que las dos primeras cadenas muestran casi los mismos comportamientos que son el macroagente PAM y el TBC, pudiendo ser resultado de la falta de formación de interacciones, haciendo que se mantenga constante la viscosidad.

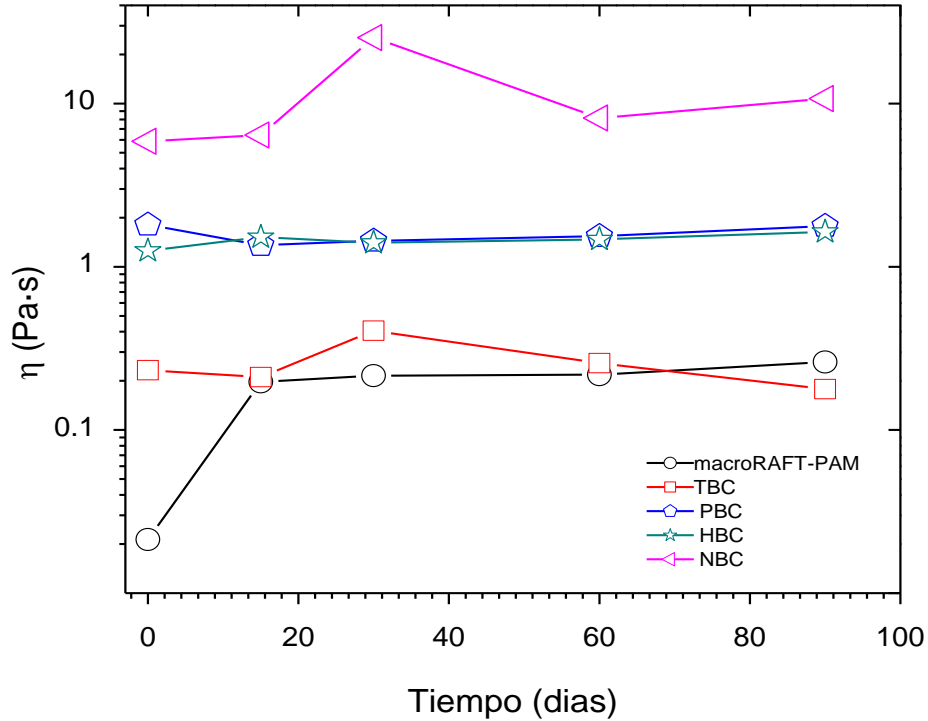


Figura 3.12 Variación de la viscosidad en función del tiempo (días) de la serie 2 en solución acuosa al 20 % en peso.

3.4.5 Estudio del efecto de la concentración del agente reticulante respecto a la velocidad de corte

Un agente reticulante se utiliza para mejorar las propiedades físicas del material y actúa uniendo diversas moléculas entre sí para mejorar la solidez y estabilidad del polímero. Se realizaron reticulaciones con BisAcilamida (BisAM) a 5, 10, 15, 20 y 25 % en mol, ya que *Perrier y colaboradores*^[61] reportaron anteriormente la influencia de N, N'-metilenbis (acrilamida) (BisAM) en la preparación de polímeros reticulados demostrando una rápida gelificación a partir de una concentración molar de reticulación ≥ 30 en comparación al macroagente. En este trabajo se obtuvieron resultados similares, en la Figura 3.13 se reveló el resultado de los análisis de cada una de las muestras donde a baja velocidad de corte, se puede observar que a concentraciones de 5 y 10 % en mol de agente reticulante la viscosidad de la solución polimérica va disminuyendo de

aproximadamente un máximo de $\eta = 30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ hasta $\eta = 3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ esto se le puede atribuir a la formación de nanogeles (es una partícula de hidrogel, compuestas de polímeros reticulados y capaces de hincharse en un entorno acuoso^[75]) los cuales no se generan muchas interacciones intermoleculares por lo que al momento de aplicarle un mayor esfuerzo de corte las asociaciones entre las cadenas llegan a romperse por falta de estabilidad provocando una disminución de la viscosidad del medio. Al aumentar el porcentaje de BisAM al 15 % se pudo apreciar un aumento en la gelificación ya que a simple vista en el reactor donde se realizó la síntesis se observó una pérdida de humedad formando una apariencia “gelatinosa”, la viscosidad llega a disminuir hasta $\eta = 0.075 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, esta reducción en la viscosidad de la solución es muy significativa respecto a los polímeros reticulados obtenidos a una concentración de agente reticulante de 5 % y 10 % en peso y esto puede ser atribuido a que solo pudo haber reaccionado el agente recirculante provocando así la compactación de las cadenas haciendo que su volumen hidrodinámico tuviera una disminución bastante notoria. En el caso del polímero con una concentración de BisAM de 20 % en mol, la viscosidad de la solución ($\eta = 0.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) disminuye a medida que aumente la velocidad de corte hasta alcanzar un valor cercano a la viscosidad del polímero reticulado con una concentración de BisAM de 15 % y esta disminución puede ser asignado a que probablemente todo el agente reticulante se haya consumido, provocando así la formación de geles, teniendo viscosidades muy bajas de aproximadamente $\eta = 0.085 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Por último, en el polímero reticulado con porcentaje de 25 % en mol de BisAM, se observa un comportamiento casi similar que la viscosidad del polímero con un porcentaje al 15 % en mol. Debido a que el agente reticulante generó la formación de geles de las cadenas poliméricas conduciendo a una drástica disminución del volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas reticuladas y por ende provoca una disminución en la viscosidad de la solución.

Los resultados obtenidos de este estudio nos indica que una alta concentración de agente reticulante puede provocar la formación de geles los cuales disminuyen el volumen hidrodinámico de la solución. Adicionalmente, la presencia de nanogeles

también influye en las propiedades reológicas de los polímeros reticulados conduciendo a una reducción de la viscosidad de la solución.

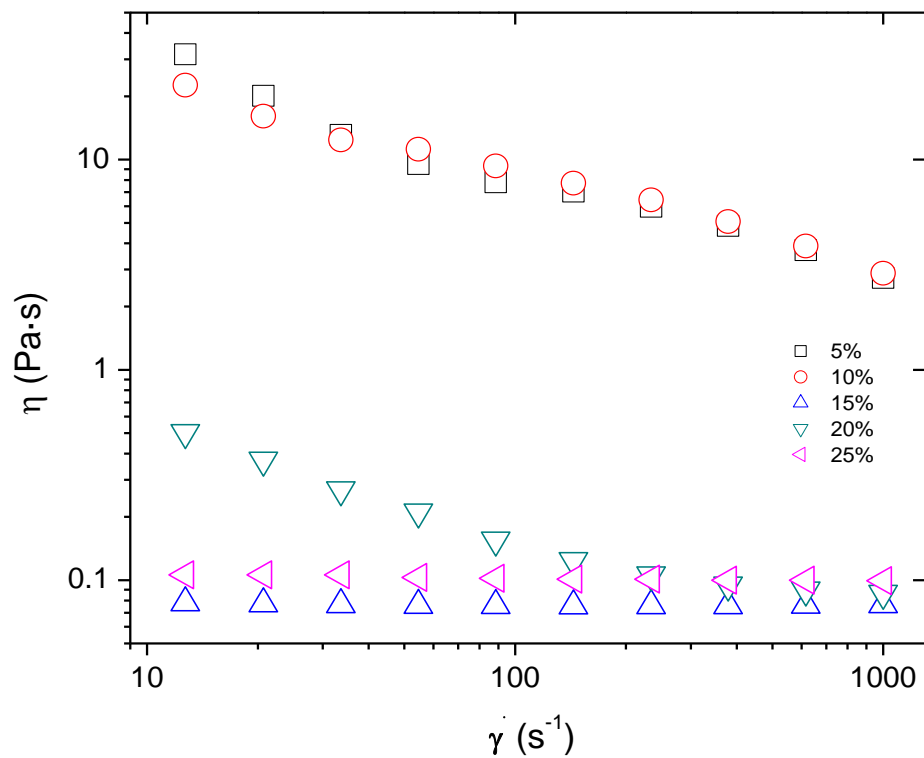


Figura 3.13 Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte a diferentes concentraciones de agente reticulante en el copolímero heptabloque.

Conclusiones

Se sintetizaron 4 series de copolímeros hidrosolubles asociativos, dos de ellas utilizando monómero hidrófobo acrilato de dodecilo, y otras dos con monómero hidrófobo de acrilato de octadecilo, para así finalmente ser reticulado y formar una estructura tipo “red”.

Se sintetizó vía polimerización RAFT monómero de acrilamida, del cual se obtuvieron estructuras con diferentes cantidades de bloque hidrófobo formando una estructura tipo multiunión.

El uso del agente de transferencia simétrico de *s,s'*-Bis(α,α' -ácido dimetilacético) tritiocarbonato diácido permitió la síntesis de estructuras multibloques en menos etapas ya que crecían por ambas direcciones.

Se observó un incremento de la viscosidad conforme aumentaba la cantidad de bloques hidrófobos en las cadenas, provocando interacciones intermoleculares.

Se obtuvo una mejor viscosidad al utilizar acrilato de dodecilo (DDA) con respecto al acrilato de octadecilo (ODA), debido a que las cadenas de este último tienen una mayor estructura haciendo que se aglomeraran provocando ruptura en sus cadenas.

La serie 1 del heptabloque se reticula con BisAM a diferentes concentraciones, sin embargo, a 5 y 10 % se observó un aumento en la viscosidad de las soluciones.

La caracterización en GPC, ^1H RMN y FT-IR confirmó el crecimiento de cadena y la incorporación de monómero hidrófobo e hidrófilo.

Referencias

- [1] Sumerlin, B.; Donovan, M.; Mitsukami, Y.; Lowe, A; McCormick, C., Water-soluble polymers. 84. Controlled polymerization in aqueous media of anionic acrylamida monomers via RAFT. *Macromolecules*, 34 (19), pp. 6561–6564, 2001.
- [2] Hill, A.; Candau, F.; Selb, J., Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules*, 26 (17), pp. 4521–4532, 1993.
- [3] Peer, W. J., Polymerization of hydrophobically modified polyacrylamide. *Polymers in Aqueous Media*, 223, pp. 381–397, 1989
- [4] Dowling, K.; Thomas, J., A novel micellar synthesis and photophysical characterization of water-soluble acrylamide-styrene block copolymers. *Macromolecules*, 23 (4), pp. 1059–1064, 1990.
- [5] Ezzell, S.; McCormick, C., Synthesis and solution characterization of pyrene-labeled polyacrylamides. *Water Soluble Polymers*, 467, pp. 130–150, 1991.
- [6] Rico-Valverde, J. C.; Jiménez-Regalado, E. J., Synthesis, characterization and rheological properties, as a function of temperature, of three associative polymers with different microstructure obtained by solution polymerization. *Polymer Bulletin*, 62 (1), pp. 57–67, 2009.
- [7] Jiménez-Regalado, E. J.; Cadenas-Pliego, G.; Pérez-Álvarez, M.; Hernández-Valdez Y., Characterization and rheological properties of dilute-solutions of three different families of water-soluble copolymers prepared by solution polymerization. *Macromolecules*, 12 (5), pp. 451–458, 2004.
- [8] González-Coronel, V. J.; Jiménez-Regalado, E. J., Effect of surfactant on the viscoelastic behavior of semidilute solution of two different families of water-soluble copolymers prepared by solution polymerization, *Journal of Polymer Research*, 20 (10), pp. 254–260, 2013.
- [9] Cadix, A.; Wilson, A.; Carouhy, T.; Harrisson, S.; Guichon, H., A new class of associative polymer for hydraulic fracturing applications, *Society of Petroleum Engineers*, pp. 1–21, 2015.

- [10] Zhao, J.; Yang, B.; Zhang, Y.; Yang, X.; Zhang, Z.; Shao, Y., A novel hydrophobic associative polymer by RAFT-MADIX copolymerization for fracturing fluids with high thermal stability. *Energy and Fuels*, 32 (3), pp. 3039–3051, 2018.
- [11] St Thomas, C.; Muñoz-López, C. N.; Jiménez-Regalado, E. J.; De Jesús-Tellez, M. A.; Festg, G., Schubert U. S., Guerrero-Sánchez C., Preparation of hydrophobically modified associating multiblock copolymers: via a one-pot aqueous RAFT polymerization. *Polymer Chemistry*, 10 (46), pp. 6247–6253, 2019.
- [12] Robles-Ávila, E.; Valdez-Covarrubias M.; Acedo-Carrillo J. I.; Jiménez-Regalado E. J., Microreología de polímeros asociativos multiuniones en solución acuosa. *Revista Mexicana de Física*, 56 (2), pp.106–112, 2010.
- [13] Sun, X.; Zhang Y., Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: A critical review of recent progress. *Energies*, 10 (3), pp. 345–377, 2017.
- [14] Flynn, C.; Goodwin, J., Association of acrylamide dodecylmethacrylate copolymers in aqueous solution. *Polymers as Rheology Modifiers*, 462 (11), pp. 190–206, 1991.
- [15] Volpert, E; Selb, J; Candau, F., Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide. *Polymer*, 39 (5), pp. 1025-1033, 1998.
- [16] Castillo-Tejas, J.; Castrejón-González, O.; Carro S.; González-Coronel, V. J.; Alvarado J. F.; Manero, O., Associative polymers. Part III: shear rheology from molecular dynamics, colloids surfaces a physicochem, *Engineering Aspects*, 492, pp. 37–49, 2016.
- [17] An, H.; Lu, C.; Wang, P.; Li, W.; Tan, Y.; Xu, Y.; Liu, C., A novel hydrophobically associating polyampholytes of poly(AM/AA/AMQC12): preparation, characterization, and solution properties. *Polymer Bulletin*, 67 (1), pp. 141–158, 2011.
- [18] Walderhaug, H.; Hansen, K.; Abrahmsen, S.; Persson, K.; Stilbs, P., Associative thickeners: NMR self-diffusion and rheology studies of aqueous

- solutions of hydrophobically modified poly(oxyethylene) polymers. *Journal Physical Chemistry*, 97 (31), pp. 8336–8342, 1993.
- [19] Velazquez-Garcia, V.; Rivera-Vallejo, C.; Cadenas-Pliego, G.; Pérez-Alvarez, M.; Jiménez-Regalado, E. J., Synthesis, characterization and rheological properties of telechelic polyelectrolytes, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 38 (2), pp. 69–79, 2015.
- [20] Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, T., Rheology of associative polymer solutions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16 (1), pp. 18–26, 2011.
- [21] Raffa, P.; Broekhuis, A.; Picchioni, F., Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 145, pp. 723–733, 2016.
- [22] González-Coronel, V. J.; Jiménez-Regalado, E. J., Rheological properties of three different microstructures of water-soluble polymers prepared by solution polymerization, *Polymer Bulletin*, 67 (2), pp. 251–262, 2011.
- [23] Karunasena, A.; Brown, R.; Glass, J., Hydrophobically modified ethoxylated urethane architecture. *Polymers in Aqueous Media*, 223, pp 495-525, 1989.
- [24] Rao, B.; Uemura, Y.; Dyke, L., Self-Diffusion coefficients of hydrophobic ethoxylated urethane associating polymers using pulsed-gradient spin-echo nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*. 28 (2), pp. 531–538, 1995.
- [25] Suzuki, S.; Uneyama, T.; Watanabe, H., Concentration dependence of nonlinear rheological properties of hydrophobically modified ethoxylated urethane aqueous solutions. *Macromolecules*, 46 (9), pp. 3497–3504, 2013.
- [26] Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D., The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory. *Journal of Rheology*, 37 (4), pp. 695–726, 1993.
- [27] Suzuki, S; Uneyama, T; Inoue, T; Watanabe, H., Nonlinear rheology of telechelic associative polymer networks: shear thickening and thinning behavior of hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) in aqueous solution. *Macromolecules*, 45 (2), pp. 888–898, 2012.

- [28] Greenblatt, G. D.; Lau, W.; Batzell, 3rd A. G., Solubilized hydrophobically-modified alkali-soluble emulsion polymers, US6063857A, 1999.
- [29] Tan, H.; Tam, K.; Tirtaatmadja, V.; Jenkins, R.; Bassett, D., Extensional properties of model hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 92 (2–3), pp. 167–185, 2000.
- [30] Tan, H.; Tam, K.; Jenkins, R.; Relaxation spectra and viscoelastic behavior of a model hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE) polymer in salt/SDS solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 231 (1), pp. 52–58, 2000.
- [31] Tam, K.; Guo, L.; Jenkins, R.; Bassett, D., Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions. *Polymer*, 40 (23) pp. 6369–6379, 1999.
- [32] Moraes, R.; Graillat, C.; Jeanson, G.; Haw, S.; Favero, C.; Mckenna, T., Evaluation of alternative comonomers for the production of ASE and HASE thickeners. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352 (1), pp. 19–29, 2010.
- [33] Taylor, P.; Frey, M., Electrospinning cellulose and cellulose derivatives electrospinning cellulose and cellulose derivatives. *Polymer*, 48 (2), pp. 37–41, 2008.
- [34] Heinze, T.; Dicke R.; Koschella, A.; Kull, A. H.; Klohr, E. A.; Koch, W., Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201 (6), pp. 627–631, 2000.
- [35] Granström, M., Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications, PhD thesis. University of Helsinki. 2009.
- [36] Doelker E.; Geneva, C., Cellulose derivatives. In: Langer R. S., Peppas N. A. (eds) *Biopolymers I. Advances in Polymer Science*, 107, 1993.
- [37] Zou, W.; Fang, Z.; Zhang, Z.; Lu, Z., Interaction and Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide on silica and asphaltene surfaces. *Advances in Polymer Technology*, pp. 1–8, 2019.
- [38] Duan, M.; Ren, D.; Hu, X., Study of the interactions between hydrophobically modified polyacrylamide and poly(N-isopropylacrylamide) in water by polymer solvent method. *Polymer Bulletin*, 54 (1–2), pp. 101–107, 2005.

- [39] Biggs, S.; Selb, J.; Candau, F., Copolymers of acrylamide N-alkylacrylamide in aqueous solution: the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions, *Polymer*, 34 (3), pp. 580–591, 1993.
- [40] Yang, Z.; Gao, B.; Li, C.; Yue, Q.; Liu, B., Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide. *Chemical Engineering Journal*, 161 (1–2), pp. 27–33, 2010.
- [41] Read, E.; Guinaudeau, A.; Wilson, D.; Cadix, A.; Violleau, F.; Destarac, M., Low temperature RAFT/MADIX gel polymerisation: access to controlled ultra-high molar mass polyacrylamides, *Polymer Chemistry*, 5 (7), pp. 2202–2207, 2014.
- [42] Li, F.; Luo, Y.; Hu, P.; Su, G.; Zheng, M., Preparation and evaluation of fluorinated hydrophobically associating polyacrylamide. *Journal Polymer Research*, 23 (8), 170–178, 2016.
- [43] Cram, S.; Brown, H.; Spinks, G.; Hourdet, D.; Creton, C., Hydrophobically modified dimethylacrylamide synthesis and rheological behavior. *Macromolecules*, 38 (7), pp. 2981–2989, 2005.
- [44] Rubinstein, M.; Semenov, A., Dynamics of entangled solutions of associating polymers. *Macromolecules*, 34 (4), pp. 1058–1068, 2001.
- [45] Jimenez-Regalado, E. J.; Selb, J.; Candau, F., Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains. *Macromolecules*, 32 (25), pp. 8580–8588, 1999.
- [46] Carro, S.; González-Coronel, V. J.; Castillo-Tejas, J.; Maldonado-Textle, H.; Tepale, N., Rheological properties in aqueous solution for hydrophobically modified polyacrylamides prepared in inverse emulsion polymerization. *International Journal of Polymer Science*, pp. 1–13, 2017.
- [47] Wever, D.; Picchioni, F.; Broekhuis, A., Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, 36 (11), pp. 1558–1628, 2011.
- [48] Georges, M.; Veregin, R. P. N.; Hamer, G. K.; Kazmaier, P. M., Breathing new life into the free radical polymerization process. *Macromolecular Symposia*, 88 (1), pp. 89–103, 1994.

- [49] Glasing, J.; Champagne, P.; Cunningham, M. F., Graft modification of chitosan, cellulose and alginate using reversible deactivation radical polymerization (RDRP). *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2, pp. 15–21, 2016.
- [50] Guo, X.; Choi, B.; Feng, A.; Thang, S. H., Polymer synthesis with more than one form of living polymerization method. *Macromolecular Rapid Communications*, 39 (20), pp. 1–20, 2018.
- [51] Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H., A product study of the nitroxide inhibited thermal polymerization of styrene. *Polymer Bulletin*, 6 (11–12), 589–593, 1982.
- [52] Rizzardo, E.; Solomon, D., On the origins of nitroxide mediated polymerization (NMP) and reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT). *Australian Journal of Chemistry*, 65 (8), pp. 945–969, 2012.
- [53] Wang, J.; Matyjaszewski, K., Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117 (20), pp. 5614–5615, 1995.
- [54] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimuras, T., Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium(II)/methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28 (5), pp.1721–1723, 1995.
- [55] Zhu, B.; Edmondson, S., Applying ARGET ATRP to the growth of polymer brush thin films by surface-initiated polymerization. Aldrich Materials. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/crp-guide/applying-arget-atrp-to-the-growth-of-polymer-brush-thin-films.html>
- [56] Hill, M.; Carmean, R.; Sumerlin., B., Expanding the scope of RAFT polymerization: recent advances and new horizons. *Macromolecules*, 48 (16), pp. 5459–5469, 2015.
- [57] McCormick, C.; Lowe, A., Aqueous RAFT polymerization: Recent developments in synthesis of functional water-soluble (Co)polymers with

- controlled structures. *Accounts of Chemical Research*, 37 (5), pp. 312–325, 2004.
- [58] Herfurth, C.; Malo De Molina, P.; Wieland, C.; Rogers, S.; Gradzielski, M.; Laschewsky, A., One-step RAFT synthesis of well-defined amphiphilic star polymers and their self-assembly in aqueous solution. *Polymer Chemistry*, 3 (6), pp. 1606–1617, 2012.
- [59] Kujawa, P.; Audibert-Hayet, A.; Selb, J.; Candau, F., Compositional heterogeneity effects in multisticker associative polyelectrolytes prepared by micellar polymerization. *Journal of Polymer Science*, 41 (21), pp. 3261–3274, 2003.
- [60] Hawker, C.; Wooley, K., The Convergence of Synthetic Organic and polymer chemistries. *Science*, 309 (5738), pp. 1200–1205, 2005.
- [61] Bray, C.; Peltier, R.; Kim, H.; Mastrangelo, A.; Perrier, S., Anionic multiblock core cross-linked star copolymers: via RAFT polymerization. *Polymer Chemistry*, 8 (36), pp. 5513–5524, 2017.
- [62] Chuang, Y.; Ethirajan, A.; Junkers, T., Photoinduced sequence-controlled Copper-mediated polymerization: synthesis of decablock copolymers. *ACS Macro Letters*, 3 (8), pp. 732–737, 2014.
- [63] Huang, Y.; Liu, Q.; Zhou, X., Synthesis of silica particles grafted with well-defined living polymeric chains by combination of RAFT polymerization and coupling reaction. *Macromolecules*, 42 (15), pp. 5509–5517, 2009.
- [64] Gody, G.; Barbey, R.; Danial, M.; Perrier, S., Ultrafast RAFT polymerization: multiblock copolymers within minutes. *Polymer Chemistry*, 6 (9), pp. 1502–1511, 2015.
- [65] Qi, G.; Jones, C.; Schork, F., RAFT inverse miniemulsion polymerization of acrylamide. *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (9), pp. 1010–1016, 2007.
- [66] Huang, F.; Scherman, O. A., Supramolecular polymeric. *Chemical Society Reviews*, 41 (18), pp. 5879–5880, 2012.

- [67] Jamshidi, H.; Rabiee, A., Synthesis and characterization of acrylamide-based anionic copolymer and investigation of solution properties. *Advances in materials science and engineering*, pp. 1–6, 2014.
- [68] Plochocka, K., Effect of the reaction medium on radical copolymerization. *Journal of Macromolecular Science Part C*, 20 (1), pp. 67–148, 2007.
- [69] Antonietti, M.; Basten, R.; Lohmann, S.; Chemie, P., Polymerization in microemulsions a new approach to ultrafine, highly functionalized polymer dispersion. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 196 (2), pp. 441–466, 1995.
- [70] Gody, G.; Maschmeyer, T.; Zetterlund, P.; Perrier, S., Pushing the limit of the RAFT process: Multiblock copolymers by one-pot rapid multiple chain extensions at full monomer conversion. *Macromolecules*, 47 (10), pp. 3451–3460, 2014.
- [71] Klemm, B.; Picchioni, F.; Van Mastrigt, F.; Ra, P., Starlike branched polyacrylamides by RAFT polymerization. Part I: synthesis and characterization. *ACS Omega*, 3 (12), pp. 18762–18770, 2018.
- [72] Charleux, B.; Delaittre, G.; Rieger, J.; D'Agosto, F., Polymerization-induced self-assembly: From soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step. *Macromolecules*, 45 (17), pp. 6753–6765, 2012.
- [73] Deguchi, S.; Lindman, B., Novel approach for the synthesis hydrophobe modified polyacrylamide. Direct N-alkylation of polyacrylamide in dimethyl sulfoxide. *Polymer*, 40 (25), pp. 7163-7165, 1999.
- [74] Ascencio-Carvente, P.; St Thomas, C.; González-Coronel V. J., Synthesis of linear and branched hydrophobically associating multiblock copolymers via a one-pot process. *Journal of Polymer Research*, 27 (200), 2020.
- [75] Ahmed, S.; Alhareth, K.; Mignet, N., Advancement in Nanogel formulations provides controlled drug release. *International Journal of Pharmaceutics*, 584 (20), pp. 143-157, 2020.