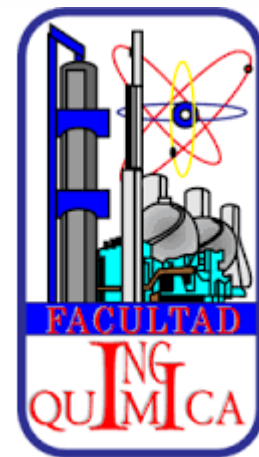




BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDAD DE
COPOLÍMEROS ANFÍFILOS SINTETIZADOS VÍA POLIMERIZACIÓN EN
EMULSIÓN RAFT.

Tesis

Para Obtener el Grado de
Maestro en Ingeniería Química

PRESENTA:

Ing. César Alejandro Rodríguez Fernández

DIRECTORES:

Dra. Valeria Jordana González Coronel

Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro

Puebla, Pue. Abril de 2024





BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: César Alejandro Rodríguez Fernández

Matrícula: 221470292

Nombre del director: DRA. VALERIA JORDANA GONZÁLEZ CORONEL

Nombre del codirector: DR. JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO

Título de la Tesis:

“ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDAD DE
COPOLÍMEROS ANFÍFILOS SINTETIZADOS VÍA POLIMERIZACIÓN EN
EMULSIÓN RAFT”

Comisión Revisora:

Presidente: Dra. Nancy Tepale Ochoa

Firma: _____

Secretario(a): Dra. Shirley Carro Sánchez

Firma: _____

Vocal (1): Dra. Valeria Jordana González Coronel

Firma: _____

Vocal (2): Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro

Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: día 26 de Abril de 2024

Hora: 10:00 hrs

Día de la semana: viernes

Lugar: Sala 105 Edif. FIQ7



AGRADECIMIENTOS

A mi Padre, quien ha sido un ejemplo a seguir de fortaleza, de saber las cosas por las cuales luchar y sacrificarse. Quizás estos años recientes no hayan sido los mejores o agradables, pero quedémonos con lo bueno que ha sucedido en ese tiempo, todas las metas cumplidas y el tiempo que hemos pasado juntos. Muchas gracias.

A mis hermanos, Ángel y Luis Alfonso quienes me han apoyado y ayudado toda la vida, se que cuento con ustedes para cualquier cosa.

A las personas que me han brindado su amistad, en especial a mis grandes amigos Alan y Pablo, a quienes conozco desde hace más de quince años, por todo lo que hemos compartido sé que siempre tendré gente de confianza con ustedes, gracias por todo.

A mis directores de tesis, la Doctora Valeria y el Doctor Memo, gracias por todo el apoyo brindado en el desarrollo y revisión de éste trabajo, pero también quisiera agradecerles por todo el apoyo y confianza que tuvieron en mi mas allá del trabajo académico.

A la Doctora Anabel por el apoyo con el acceso a varios equipos en el Ecocampus de la BUAP y a la Doctora Shirley por su apoyo con la liofilización de muestras y parte de la caracterización DLS.

Al CONAHCYT por la beca número 797742 otorgada durante la realización del presente trabajo.

INDICE GENERAL

Lista de Figuras	V
Lista de Tablas	VII
Lista de Abreviaturas y Símbolos	IX
Resumen	XI
Introducción	XIII
1. Antecedentes del Proyecto	1
1.1. POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA POR DESACTIVACIÓN REVERSIBLE (RDRP)	1
1.1.1. POLIMERIZACIÓN CONTROLADA POR NITRÓXIDOS (NMP)	2
1.1.2. POLIMERIZACIÓN DE RADICALES POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)	4
1.1.3. POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA REVERSIBLE DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN (RAFT)	5
1.2. POLÍMEROS ASOCIATIVOS	9
1.2.1. CLASIFICACIÓN SEGÚN SU ESTRUCTURA	12
1.3. REOLOGÍA	14
1.3.1. REGÍMENES DE CONCENTRACIÓN	14
1.3.2. VISCOELASTICIDAD NO LINEAL	16

1.4.	MEDIOS Y PROCESOS DE SÍNTESIS	17
1.4.1.	POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	18
1.4.2.	POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN	19
1.4.3.	POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN/MICROEMULSIÓN INVERSA	19
1.5.	PANORAMA GENERAL DE COPOLÍMEROS ANFÍFILOS A PARTIR DE ESTI- RENO Y ACRILAMIDA	20
2.	Alcance y enfoque de la Tesis	23
2.1.	JUSTIFICACIÓN	23
2.2.	HIPÓTESIS	24
2.3.	OBJETIVO GENERAL	24
2.3.1.	OBJETIVOS PARTICULARES	24
3.	Metodología	26
3.1.	SÍNTESIS RAFT	26
3.2.	CARACTERIZACIONES DEL MATERIAL SINTETIZADO	29
4.	Discusión de Resultados	32
4.1.	CONVERSIÓN Y PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN EL LÁTEX	32
4.2.	ESTUDIO ESTRUCTURAL RMN ¹ H, FTIR, GPC (<i>M_v</i> , <i>M_n</i>) Y VISCOSI- METRÍA	34
4.3.	ESTUDIO MORFOLÓGICO (DLS, SEM)	44
4.4.	ESTUDIO TÉRMICO (DSC, TGA)	48
4.5.	ESTUDIO REOLÓGICO (VISCOSIDAD A ESFUERZOS DE CORTE CERO η_0)	50
4.6.	PROPUESTA DE MECANISMO DE REACCIÓN PARA EL SISTEMA EN EMUL- SIÓN CONTROLADO (RAFT)	53
5.	Conclusiones	55
	Referencias	57

LISTA DE FIGURAS

1.1. EQUILIBRIO DE ACTIVACIÓN/DESACTIVACIÓN PRESENTE EN UNA POLIMERIZACIÓN CONTROLADA POR NITRÓXIDOS	3
1.2. EQUILIBRIO DE ACTIVACIÓN/DESACTIVACIÓN PRESENTE EN UNA POLIMERIZACIÓN ATRP	5
1.3. ESTRUCTURA GENERAL DE UN AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA RAFT	6
1.4. MECANISMO DE REACCIÓN RAFT	6
1.5. EJEMPLO DE INICIADORES TÉRMICOS	7
1.6. TRANSFERENCIA DE CADENA REVERSIBLE DEL GRUPO R DE UN AGENTE RAFT	9
1.7. EJEMPLO DE UN COPOLÍMERO ANFÍFILO	10
1.8. EFECTO REOLÓGICO DE LA ADICIÓN DE UN GRUPO HIDRÓFOTO	11
1.9. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA ESTRUCTURA DE UN COPOLÍMERO	13
1.10. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA ESTRUCTURA DE UN COPOLÍMERO	14
1.11. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA VISCOSIDAD	15
1.12. EJEMPLO DE UNA GRÁFICA LOGARÍTMICA DE UN REÓMETRO, VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORTE	17
1.13. ESQUEMA DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN POR RADICALES LIBRES.	18
4.1. ESPECTRO DE INFRARROJO DE LOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS, CONDICIONES DE REACCIÓN INICIALES.	36

4.2. ESPECTRO DE INFRARROJO DE LOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS, AUMENTO DE CONCENTRACIÓN DE MONÓMEROS.	37
4.3. ESPECTRO DE RMN ¹ H DE LOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS, CONDICIONES DE REACCIÓN INICIALES.	38
4.4. ESPECTRO DE RMN ¹ H DE LOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS, AUMENTO DE CONCENTRACIÓN DE MONÓMEROS.	39
4.5. GRÁFICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES DE LA MUESTRA SOLUBLE EN THF.	42
4.6. GRÁFICA DE LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULA, CONCENTRACIONES QUE MOSTRARON UNA MEJORA EN PROPIEDADES DE PARTÍCULA	45
4.7. MICROGRAFÍA SEM, TAMAÑOS DE PORO (DIÁMETRO), CONCENTRACIONES QUE MOSTRARON UNA MEJORA EN PROPIEDADES.	47
4.8. TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLÍMERO SINTETIZADO, PARA LA RELACIÓN MOLAR DE ALIMENTACIÓN 50-50.	49
4.9. TERMOGRAMAS (TGA Y DTG) DEL COPOLÍMERO SINTETIZADO, PARA LA RELACIÓN MOLAR DE ALIMENTACIÓN 50-50.	50
4.10. GRÁFICA DE LA VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORTE, CONCENTRACIONES ORIGINALES	51
4.11. ESQUEMA DE REACCIÓN EN EMULSIÓN PROPUESTO PARA EL SISTEMA EMPLEADO.	54

LISTA DE TABLAS

3.1. CANTIDADES DE MONÓMERO, AGENTE RAFT E INICIADOR USADOS EN LAS REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN, CONDICIONES DE REACCIÓN INICIALES.	28
3.2. CANTIDADES MODIFICADAS DE MONÓMERO, AGENTE RAFT E INICIADOR USADOS EN LAS REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN, VARIACIÓN DE TENSOACTIVO, INICIADOR Y AGENTE RAFT.	28
3.3. CANTIDADES DE MONÓMERO, AGENTE RAFT E INICIADOR USADOS EN LAS REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN, VARIACIÓN DE CONCENTRACIONES DE MONÓMERO.	29
4.1. CONVERSIÓN Y PORCENTAJE DE SÓLIDOS, CONDICIONES DE REACCIÓN INICIALES.	33
4.2. CONVERSIÓN Y PORCENTAJE DE SÓLIDOS, VARIACIÓN DE TENSOACTIVO, INICIADOR Y AGENTE RAFT.	33
4.3. CONVERSIÓN Y PORCENTAJE DE SÓLIDOS, VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE MONÓMEROS.	34
4.4. PROPORCIÓN DE PS A PAM EN LOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS, CONCENTRACIÓN DE MONÓMEROS MODIFICADA.	40
4.5. PRUEBAS DE SOLUBILIDAD REALIZADAS EN LOS COPOLÍMEROS.	41
4.6. PESOS MOLECULARES, CONDICIONES DE REACCIÓN INICIALES.	43

4.7. PESOS MOLECULARES, VARIACIÓN EN LAS CONCENTRACIONES DE TEN- SOACTIVO, INICIADOR Y AGENTE RAFT.	43
4.8. PESOS MOLECULARES, VARIACIÓN DE CONCENTRACIONES DE MONÓMEROS.	43
4.9. TAMAÑOS DE PARTÍCULA, CONCENTRACIONES ORIGINALES.	46
4.10. TAMAÑOS DE PARTÍCULA, CONCENTRACIONES QUE MOSTRARON UNA ME- JORA EN PROPIEDADES.	46
4.11. TAMAÑOS DE PORO, CONCENTRACIONES QUE MOSTRARON UNA MEJORA EN PROPIEDADES.	48
4.12. VISCOSIDADES A ESFUERZOS DE CORTE CERO, CONCENTRACIONES ORI- GINALES.	52
4.13. VISCOSIDADES A ESFUERZOS DE CORTE CERO, CONCENTRACIONES MO- DIFICADAS.	52
4.14. VISCOSIDADES A ESFUERZOS DE CORTE CERO, CONCENTRACIONES QUE MOSTRARON UNA MEJORA EN PROPIEDADES.	53

Lista de Abreviaturas y Símbolos

<i>ATRP</i>	Polimerización de Radicales por Transferencia Atómica
<i>Am</i>	Acrilamida
<i>Da</i>	Dalton
<i>DLS</i>	Dispersión Dinámica de Luz
<i>DSC</i>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<i>DTG</i>	Análisis Térmico Diferencial
<i>FTIR</i>	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
<i>GPC</i>	Cromatografía por Permeación de Gel
<i>KPS</i>	Persulfato de Potasio
<i>M</i>	Molar
<i>mM</i>	Milimolar
<i>NMP</i>	Polimerización Controlada por Nitróxidos
<i>PAm</i>	Poliacrilamida
<i>PDI</i>	Índice de polidispersidad
<i>Ps</i>	Poliestireno
<i>RAFT</i>	Polimerización Radical Controlada por Transferencia de Cadena Reversible por Adición-Fragmentación
<i>RDRP</i>	Polimerización Radicálica Controlada por Desactivación Reversible
<i>SEM</i>	Microscopio Electrónico de Barrido
<i>SDS</i>	Dodecil Sulfato de Sodio
<i>SFRP</i>	Polimerización Controlada por Radicales Libres Estables
<i>St</i>	Estireno
<i>TEMPO</i>	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-óxido
<i>T_g</i>	Temperatura de Transición Vítrea
<i>TGA</i>	Análisis Termogravimétrico

$wt\%$	Porcentaje en peso
RMN^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
η_0	Viscosidad a Esfuerzos de Corte Cero
μm	Micrómetro

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron materiales poliméricos con una arquitectura definida (anfífilos) mediante un proceso de polimerización en emulsión, vía el método de control RDRP RAFT, con estireno y acrilamida como comonómeros hidrófobo e hidrófilo, respectivamente, empleando un tensoactivo iónico (SDS), un iniciador térmico (KPS) y un tritiocarbonilo diácido como agente de transferencia RAFT. Se obtuvo la conversión y porcentaje de sólidos en látex en dicha síntesis, seguida de una caracterización estructural vía FTIR, RMN ^1H y GPC, mediante las primeras dos técnicas se pudo confirmar la estructura química del copolímero y los pesos moleculares de los mismos vía GPC (y ecuaciones teóricas para materiales insolubles en THF). Se realizó un estudio morfológico vía DLS y SEM, en donde se obtuvieron los tamaños de partícula promedio, tanto en número como en intensidad, a la par que la técnica de microscopía reveló que los copolímeros sintetizados son de estructura amorfa. Asimismo, se llevó a cabo un estudio térmico vía DSC y TGA, en donde se pudo confirmar la formación de los copolímeros vía sus temperaturas de transición vítrea (T_g) y descomposición del material, además de una estructura estadística (aleatoria) en la distribución de las unidades hidrófobas e hidrófilas dentro de la estructura. El estudio reológico se llevó a cabo en estado estacionario donde se pudieron obtener las viscosidades a esfuerzos de corte cero de los materiales obtenidos, en donde se pudo observar y confirmar el efecto de una baja proporción de unidades hidrófobas en una cadena mayoritariamente hidrófila, obteniendo altas viscosidades en los casos en donde se realizaron los ajustes de las concentraciones de los comonómeros en el reactor. Finalmente, se presentó una propuesta de mecanismo de reacción en emulsión para el sistema previamente descrito en un medio en emulsión.

Los resultados obtenidos para los copolímeros que mostraron las viscosidades mas altas fueron: conversiones de 60 a 83 %, con contenidos de látex de 23 a 32 wt %, pesos moleculares de 36,000 a 72,000 Da con un índice de polidispersidad de 1.52, diámetros de partícula promedio en número de 8.4 a 30 nm, diámetros de poro promedio de 14 a 26

μm , una T_g de $103\text{ }^\circ\text{C}$ y viscosidades a esfuerzos de corte cero de 373 a 2,190 mPa·s.

INTRODUCCIÓN

Las polimerizaciones radicáticas de desactivación reversible (RDRP, por sus siglas en inglés) como la polimerización radical controlada por transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (RAFT, por sus siglas en inglés) han emergido en como una herramienta muy útil para crear polímeros con arquitecturas moleculares diseñadas a la medida, bajo condiciones de reacción relativamente simples. Sin embargo, es muy probable que la producción de estos materiales poliméricos en una escala industrial requiera una síntesis en fase dispersa.

Con el afán de estudiar estas estructuras definidas, investigadores se han enfocado en el desarrollo de polímeros anfífilos para su uso como espesantes en muchos campos de aplicación incluyendo pinturas en látex, fluidos de procesamiento de petróleo, recubrimientos y cosméticos. Las propiedades espesantes en solución acuosa de dichos polímeros están atribuidas a la interacciones que se llevan a cabo mediante la asociación de las unidades hidrófobas incorporadas dentro de un esqueleto mayoritariamente formado por unidades hidrófilas.

Un parámetro importante el cual ha sido destacado en la investigación en el área, es la naturaleza de las unidades hidrófobas y la localización de estas mismas en la cadena polimérica, lo cual impacta la respuesta reológica del material en solución o emulsión acuosa, debido a los diferentes arreglos de los agregados e interacciones que éstos tengan, es decir en la formación de las llamadas redes o flores micelares.

En este trabajo se planteó el sintetizar arquitecturas poliméricas del tipo anfífilo, esto es, obtener un copolímero formado por una parte de unidades hidrófilas y otra parte de unidades hidrófobas. La síntesis se llevó a cabo en un medio heterogéneo en emulsión, en donde el monómero hidrófobo estireno se encontró dentro de las micelas formadas por el tensoactivo lauril sulfato de sodio y el monómero hidrófilo acrilamida y el iniciador térmico persulfato de potasio se encontraron disueltos en el medio continuo (agua), dicha reacción fue controlada mediante el uso de la técnica de polimerización controlada RAFT, usando

un tritiocarbonato como agente de control de la reacción.

CAPITULO 1

Antecedentes del Proyecto

1.1. Polimerización radicalica controlada por desactivación reversible (RDRP)

La polimerización vía radicales es un método que encuentra uso para obtener una gran gama de estructuras poliméricas, por lo que es un tema ampliamente estudiado, pero ha sido en las últimas tres décadas que se han desarrollado técnicas para controlar la arquitectura y obtener una estructura definida [1]. Dicho conjunto de técnicas de polimerización suelen ser conocidas por el nombre polimerización controlada por radicales libres (CPR por sus siglas en inglés) o también llamadas polimerización radicalica controlada por desactivación reversible (RDRP por sus siglas en inglés), en donde la característica que definen a estos métodos, es su capacidad de controlar reacciones de polimerización mediante un mecanismo de equilibrio entre especies activas e inactivas de la cadena en crecimiento, lo que permite un control sobre características clave de los polímeros, tales como: estructura, longitud y funcionalidad de grupos localizados al extremo de la cadena, así como en la distribución del peso molecular [2], lo cual influye en las propiedades observables del polímero, principalmente en propiedades mecánicas y termoplásticas.

Este conjunto de técnicas RDRP han complementado a las técnicas de polimerización vía radicales libres (FRP), en cuanto a la posibilidad de obtener una arquitectura específica, que si bien, las técnicas de polimerización viviente (aniónica, catiónica, transferencia de grupo) también son capaces de obtener control en la estructura polimérica, dichas reacciones se llevan a cabo en condiciones de reacción restrictivas, tales como: transferencias en medios inertes, reactivos extensamente purificados y bajas temperaturas de reacción, las técnicas RDRP proveen la oportunidad de realizar síntesis con control en la estructura con condiciones de reacción menos extremas [2].

1.1.1. Polimerización controlada por nitroxidos (NMP)

Dentro de las RDRP el método de polimerización controlada por nitroxidos (NMP), se encuentra como parte de un subgrupo conocido como polimerizaciones controladas por radicales libres estables (SFRP), de la cual NMP es uno de los principales exponentes, surge como una forma alternativa a la polimerización viviente para la producción de polímeros controlados, en donde combina las características menos restrictivas de reacción de la polimerización vía radicales libres y el control característico, tanto de estructura como de una de distribución de pesos moleculares estrecha, en el caso de poliestireno se suelen esperar valores de 1.2.

En las síntesis RDRP, el método NMP es conceptualmente más simple, los radicales poliméricos son desactivados reversiblemente mediante una reacción con un radical estable (el nitroxido). La reacción se lleva a cabo vía el radical activo, usualmente en baja concentración, que se encuentra en equilibrio con una especie desactivada, la cual se encuentra enlazada en el extremo de su cadena con el radical estable, tal como se observa en la Figura 1.1. Las reacciones de terminación son minimizadas por la reacción preferencial de radicales poliméricos con monómero en la etapa de propagación o con el radical estable (desactivación), en lugar de las reacciones de terminación bimoleculares radical con radical (combinación, desproporción) [1], lo cual le proporciona las características de control

encontradas en métodos de polimerización viviente.

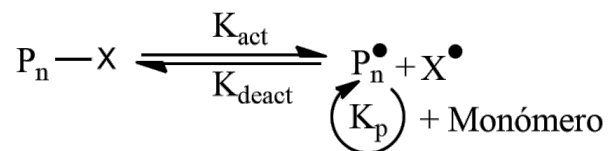


Figura 1.1: El equilibrio de activación/desactivación presente en una polimerización controlada por nitróxidos. La molécula de nitróxido esta representada por X. P_n el polímero en crecimiento. K_p es la constante de propagación

NMP, siendo un método dentro de las SFRP, sigue este mecanismo general con desactivación reversible del radical polimérico que se propaga en la reacción con los radicales nitróxidos. La termólisis del enlace C-ON en los sitios activos de la alcoxiamina a altas temperaturas resulta en la formación de radicales centrados en el átomo carbono que siguen, principalmente, dos rutas de reacción que permiten que se lleve a cabo una polimerización controlada:

- i) Recombinación con radicales nitróxidos para regenerar un grupo desactivado al extremo de su cadena por un grupo alcoxiamina.
- ii) La adición de una unidad monomérica al grupo alqueno, para extender en una unidad la cadena polimérica, dando como producto un nuevo radical polimérico que puede nuevamente reaccionar con un nitróxido o con una nueva molécula de monómero.

La terminación vía la reacción radical polimérico-radical polimérico se ve poco favorecida por la velocidad de reacción mayor de los radicales nitróxido con los radicales centrados en el átomo carbono (reacción que también es mas rápida que radicales carbono-carbono) y la correcta manipulación de la concentración del radical nitróxido, mientras que la polimerización se ve favorecida por una alta concentración de monómero. [1,3]

En el caso de las reacciones NMP existen dos tipos de sistemas de iniciación: el bimolecular y unimolecular [3], ambos siguen el mecanismo descrito anteriormente, la diferencia radica en que el sistema bimolecular cuenta además de un radical estable (nitróxido), con

un iniciador (usualmente térmico) el cual, al ser sometido a temperaturas suficientemente altas, genera un radical primario que es el que inicia la reacción, siguiendo después el mecanismo previamente descrito. Para el segundo caso el radical estable proviene de una alcoxiamina (generalmente acíclico, a diferencia del TEMPO) o macroiniciador previamente preparado, el cual, al someterse a temperaturas suficientemente altas, genera la disociación del enlace C-O de la alcoxiamina, dando como resultado un radical iniciador centrado en el átomo carbono y un radical estable que controlara la reacción (nitróxido) y continúa con los pasos descritos anteriormente.

1.1.2. Polimerización de radicales por transferencia atómica (ATRP)

El método de polimerización de radicales por transferencia atómica (ATRP) es otro ejemplo de reacción mediada por un mecanismo de terminación reversible, pero usa un catalizador, el cual es un metal de transición como la especie que lleva a cabo el control. Aunque la síntesis ATRP fue demostrada originalmente con un catalizador de hierro [4], el uso de un catalizador de cobre también se encuentra reportado [5], el método fue investigado a más profundidad por el grupo de investigación de Matyjaszewski [6]. El catalizador cambia estados de oxidación mientras transfiere reversiblemente un átomo de un halógeno (Cloro o Bromo, generalmente, representado genéricamente como X) para desactivar una cadena creciente de radical polimérico. La técnica ATRP requiere de un iniciador haloalcano y el catalizador presente, el cual es considerado la especie que activa la reacción.

La polimerización inicia cuando el halógeno es transferido desde el haloalcano para producir una especie desactivada, formando un ligando con el metal de transición y un radical libre. La transferencia del halógeno entre el catalizador metálico de transición y el extremo de la cadena en crecimiento produce el control de la polimerización, y el grado de polimerización incrementa con el tiempo. El mecanismo de reacción se muestra

en la Figura 1.2. El metal de transición se enlaza a un ligando el cual incrementa la solubilidad del monómero y juega un papel importante en la actividad del sistema (K_{eq}), para continuar con la reacción. La transferencia del halógeno entre el catalizador en el extremo de la cadena controla la polimerización.

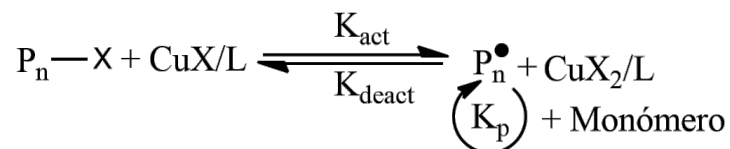


Figura 1.2: El equilibrio de activación/desactivación presente en una polimerización ATRP. El átomo de halógeno esta representada por X. Se usó cobre (Cu) como ejemplo de un metal de transición

Muchos de los fenómenos que se presentan en una reacción NMP, se pueden encontrar en el método ATRP, como la dependencia del índice de polidispersidad (PDI) en la concentración de la especie que desactiva (en este caso el complejo de metal de transición con el ligando) y el incremento continuo de el peso molecular con el tiempo.

La cinética de reacción, sin embargo, difiere de NMP, ya que ATRP requiere una reacción bimolecular tanto para la activación y desactivación de la cadena. La velocidad de reacción para ATRP en solución y en masa depende de la relación de concentración de los complejos en distintos estados de oxidación (usando de ejemplo el cobre, la relación dentre Cu(I)/Ligando y Cu(II)/Ligando), lo cual significa que los catalizadores que presenten valores altos de k_{deact} pueden ser usados en menores concentraciones, ésto no es posible para el método NMP, ya que requiere cantidades estequiométricas de especies que desactivan la propagación por cadena que se propaga. [7]

1.1.3. Polimerización por transferencia reversible de adición-fragmentación (RAFT)

El método de polimerización radical controlada por transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación, fue reportada por primera vez en 1998 por Rizzardo y colaboradores [8], usando un agente RAFT tiocarbonilto (ver Figura 1.3). Los agentes RAFT

consisten, usualmente en grupos R y Z, donde el grupo Z debe poder activar el doble enlace tiocarbonilo (C=S), permitiendo una adición radicalica, el grupo R debe ser un buen grupo saliente radicalico, capaz de reiniciar el proceso de polimerización por radicales.

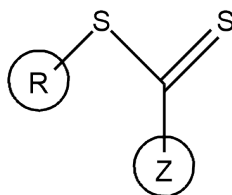


Figura 1.3: Estructura general de un agente de transferencia de cadena usado para controlar el proceso de polimerización RAFT

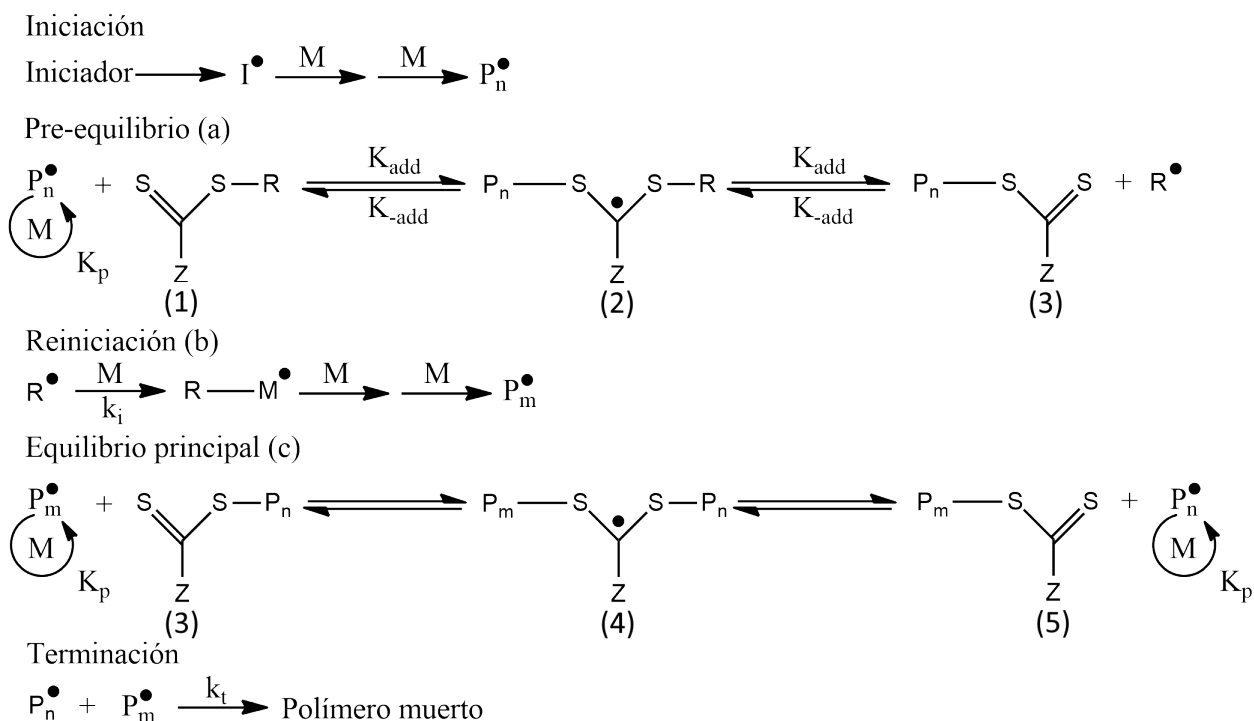


Figura 1.4: Mecanismo de reacción RAFT [9]

MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo de una polimerización controlada por el método RAFT se encuentra ejemplificado en la Figura 1.4. La polimerización es iniciada por una fuente de radicales libres (ver Figura 1.5). La activación del iniciador resulta en la formación de cadenas

radicálicas en propagación. Durante el pre-equilibrio (a), el radical que se propaga (P_n^\bullet) se enlaza al agente RAFT(1). El intermediario resultante, el cual es un radical lábil (2), se fragmenta a la forma “durmiente” del compuesto RAFT y un nuevo radical (R^\bullet) (3). La reacción de este nuevo radical (R^\bullet) con una unidad de monómero (M) forma un nuevo radical que se propaga (P_m^\bullet). Esto se conoce como el paso de reiniciación (b).

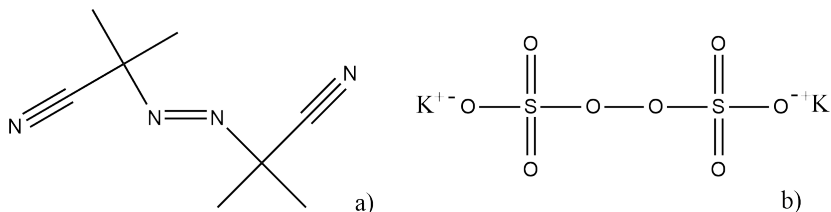


Figura 1.5: Ejemplo de iniciadores térmicos, AIBN (a) y persulfato de potasio (KPS, b)

Durante el equilibrio principal (c), el radical que se propaga (P_m^\bullet) reacciona con el agente RAFT (3), formando un nuevo polímero durmiente (5). En el paso intermedio a la formación del nuevo polímero durmiente, la cadena polimérica del agente RAFT se libera como un radical capaz de continuar propagándose y seguir creciendo su tamaño de cadena, esto es, convertirse en un radical polimérico activo (P_n^\bullet). El paso (c) es mas rápido que la propagación (b). El equilibrio que ocurre de manera rápida entre los radicales que se propagan (P_n^\bullet y P_m^\bullet) y la especie durmiente (3) permite a las cadenas poliméricas una probabilidad de crecimiento similar y uniforme. La eficiencia de este paso (c) determina la característica de polimerización viviente al método RAFT. Al terminar la polimerización, la mayoría de cadenas de polímero se encontrarán funcionalizadas con el grupo tiocarbonyl, cuyo origen se encuentra en el agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés) RAFT usado.

La transformación del agente RAFT (1) a la especie durmiente (2) en (a) debe ser lo suficientemente rápida para garantizar que las cadenas empiezen a crecer al mismo tiempo. Esta es la razón por la cual el grupo que sale del agente RAFT original (el grupo R en la Figura 1.3) necesita ser elegido con cuidado, de tal forma que sea un mejor grupo homolítico saliente que la cadena de polímero (P_n). Además, el grupo radical que resulta (R^\bullet) debe ser

un buen grupo de reiniciación. Si lo anterior se cumple, se puede esperar una distribución de pesos moleculares mas estrecha para el producto final. Es importante recalcar que si el grupo radical (R^\bullet) se adiciona de manera lenta al monómero, un periodo de inducción puede ocurrir, resultando en una conversión lenta del agente de transferencia. [9]

El número de cadenas en crecimiento durante la reacción es constante durante una polimerización RAFT. La concentración de cadenas de polímero al principio de la polimerización es igual a la concentración inicial del agente RAFT (1), esto es debido a la suposición previamente realizada de una transformación rápida de (1) a (3). La concentración de cadenas de polímero al final de la polimerización es igual a la suma de las concentraciones de cadenas de polímero al principio de la polimerización y de cadenas de polímero que se generan de la descomposición del iniciador. Para poder garantizar un número constante de cadenas en crecimiento durante la reacción, la contribución del iniciador debe ser insignificante en comparación a la concentración del agente RAFT. Es evidente que la cantidad de iniciador debe de ser, entonces, menor a la del agente RAFT para poder obtener cadenas de polímero funcionalizadas en los extremos con el grupo del agente de transferencia de cadena, a altas conversiones de monómero.

CINÉTICA

En una reacción RAFT existen cuatro constantes de equilibrio que deben ser consideradas:

- $K \left(\frac{k_{add}}{k_{-add}} \right)$ y $K_\beta \left(\frac{k_{-\beta}}{k_\beta} \right)$, asociadas con el pre-equilibrio (ver Figura 1.4)
- $K_p \left(\frac{k_{addp}}{k_{-addp}} \right)$ asociada con el equilibrio principal (ver Figura 1.4)
- $K_R \left(\frac{k_{addR}}{k_{-addR}} \right)$ asociada con la reacción del radical que sale del agente RAFT (R^\bullet ver Figura 1.6)

La última reacción suele ser ignorada bajo la suposición que el tiempo de vida media del intermediario (2) en la Figura 1.4 es prácticamente cero. Si la fragmentación es lenta

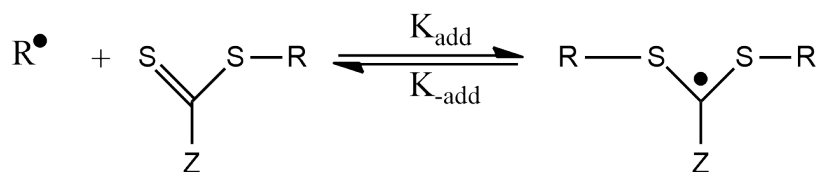


Figura 1.6: Transferencia de cadena reversible del radical saliente con el agente RAFT original, resultando en un intermediario radicalico lábil.

o si hay reacciones secundarias que involucren el intermediario, esta reacción no debe ser ignorada. [9,10]

ESTIMACIÓN DE PESOS MOLECULARES

Como es el caso en métodos RDRP, los pesos moleculares (M_n) aumenta linealmente con la conversión. En el caso particular de una polimerización RAFT, el peso molecular promedio en número puede ser calculado mediante:

$$M_n = MW_{RAFT} + \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \cdot MW_M \cdot x \quad (1.1)$$

donde:

- MW_{RAFT} es el peso molecular del agente RAFT usado;
- MW_M es el peso molecular del monómero usado;
- $[M]_0$ es la concentración inicial del monómero usado (en caso de copolímeros se puede usar un promedio ponderado)
- $[RAFT]_0$ es la concentración inicial del agente RAFT usado;
- x es la conversión del monómero.

1.2. Polímeros Asociativos

Antes de que los polímeros asociativos se volverían un objeto de estudio, los polímeros hidrosolubles habían encontrado amplio uso en aplicaciones industriales como modifica-

dores propiedades reológicas en solución acuosa, su solubilidad en agua es debido a la presencia importante de grupos hidrofílicos dentro de su estructura polimérica. [11, 12] Ahora bien los polímeros hidrosolubles que se encuentran modificados mediante la adición de grupos hidrófobos en algún punto de la cadena polimérica, es decir, polímeros que presentan una estructura anfífila (ver Figura 1.7) conocidos también como polímeros asociativos [13, 14], los cuales al igual que los polímeros hidrosolubles, son conocidos por alterar las propiedades reológicas (específicamente la viscosidad) de las soluciones acuosas que se formen con dicho material polimérico (ver figura 1.8).

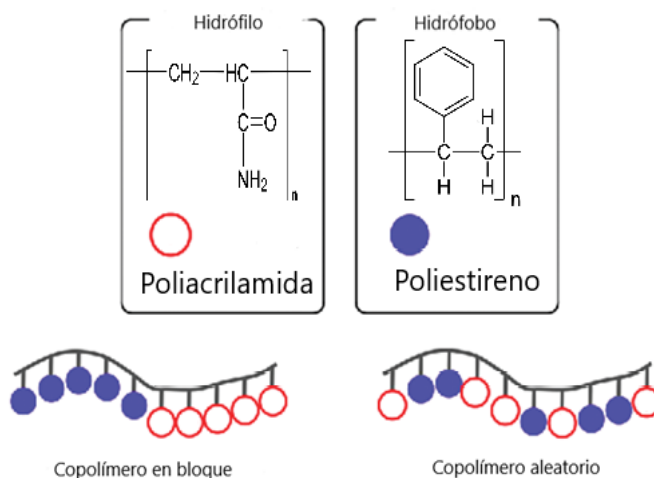
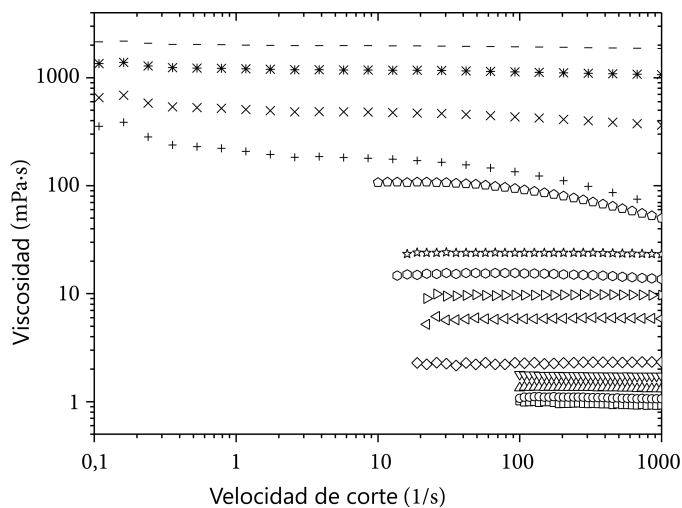


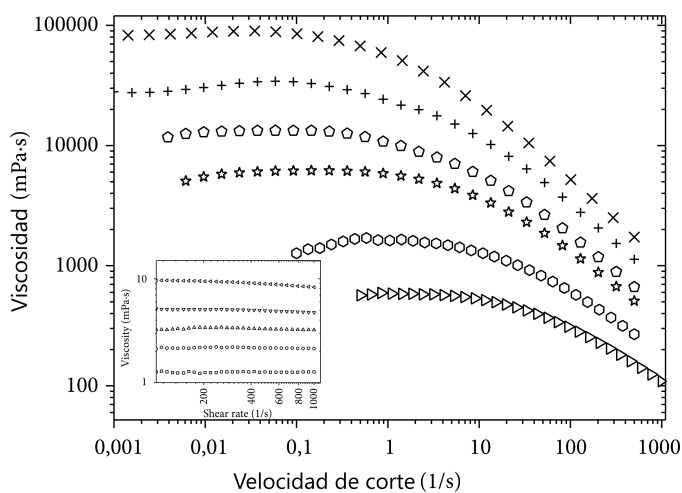
Figura 1.7: Un copolímero anfífilo formado por PAM y Ps, las unidades repetitivas pueden presentar distintas distribuciones dentro de la estructura.

Debido a su capacidad de alterar dichas propiedades, en las últimas décadas han ganado mayor atención, debido a que como se mencionó anteriormente, logran el mismo efecto, pero con ciertas ventajas: no presentan biodegradación a diferencia de los polímeros naturales, el efecto de agregar grupos hidrófobos en la cadena, aún en baja proporción (las cuales suelen ser usualmente menores a 5% mol), le confieren estas características deseables (alteración de propiedades, principalmente mecánicas), lo cual implica que se requiere de un polímero con menor peso molecular, lo cual disminuye la posibilidad de sufrir una degradación mecánica si es sometido a altas velocidades de corte [13–15], debido a esta

capacidad de cambiar las propiedades de soluciones son también conocidos con el nombre de espesantes asociativos [16, 17], por lo que es de esperarse que presenten aplicación en áreas en común con los polímeros hidrosolubles.



(a)



(b)

Figura 1.8: Efecto reológico de la adición de un grupo hidrófobo, (a) polímero de acrilamida (PAm), (b) copolímero de PAm modificado hidrófobamente con dodecil acrilamida (DAM) en su estructura. [18]

1.2.1. Clasificación Según su Estructura

CLASIFICACIÓN GENERAL DE COPOLÍMEROS DE ACUERDO SU ESTRUCTURA

De manera general, los copolímeros pueden presentar una amplia formas de distribuir las unidades repetitivas (dos o más) dentro de su arquitectura [19] tales como se muestran en la figura 1.9.

COPOLÍMEROS EN BLOQUE

Esta formada por una secuencia larga e ininterrumpida de una misma unidad monomérica, dando lugar a bloques de distribución de dichas unidades. Pueden ser dibloques, tribloques, etc. dependiendo de la cantidad de comonomeros usados.

COPOLÍMEROS ALEATORIOS

Éste tipo de copolímeros están formados mediante procesos Bernoullianos (orden cero Markov) en donde las dos unidades monoméricas están distribuidas de una manera completamente aleatoria, sin orden aparente.

COPOLÍMEROS ALTERNADOS

Contiene a las unidades monoméricas en cantidades equimolares, en una distribución alternada regular.

COPOLÍMEROS EN INJERTO

Un copolímero en injerto contiene una cadena principal de un monómero a la cual se añade una o más cadenas de otro monómero distinto.

COPOLÍMEROS EN GRADIENTE

De manera parecida a un copolímero en bloque, presenta una secuencia larga de una misma unidad monomérica, sin embargo ésta si se encuentra interrumpida por alguna otra unidad, se tiene una distribución que se empobrece de un monómero en un extremo, mientras algún otro monómero se ve enriquecido en la cadena y viceversa.

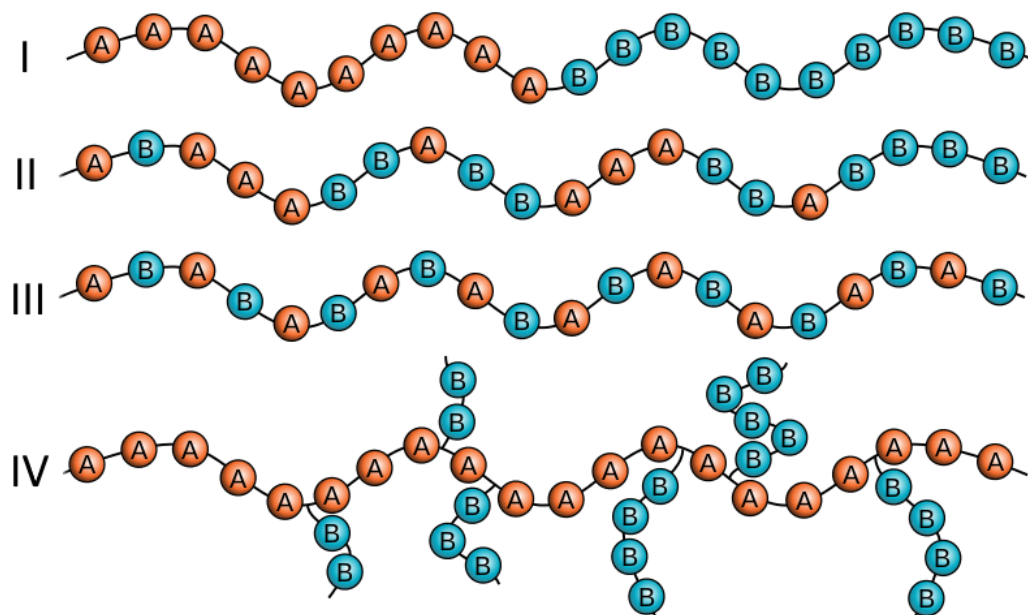


Figura 1.9: Diferentes distribuciones, I en bloque, II aleatorio, III alternado y IV en injerto.

CLASIFICACIÓN GENERAL DE COPOLÍMEROS ASOCIATIVOS DE ACUERDO SU ESTRUCTURA

En cuanto a su estructura, los polímeros asociativos (anfífilos) pueden ser agrupados de acuerdo a la ubicación de los grupos hidrófobos introducidos a la cadena principal hidrófila tal y como se muestra en la figura 1.10.

TELEQUÉLICOS

Son copolímeros asociativos en donde los grupos hidrófobos se encuentran en los extremos de la cadena.

MULTIUNIÓN

Son copolímeros asociativos los cuales presentan los grupos hidrófobos distribuidos a lo largo de la cadena.

COMBINADOS

Estos copolímeros asociativos presentan la presencia de los grupos hidrófobos tanto en los extremos como a lo largo de la cadena. Suelen ser buenos espesantes debido a las interacciones de red que forman entre sí. [16, 20]

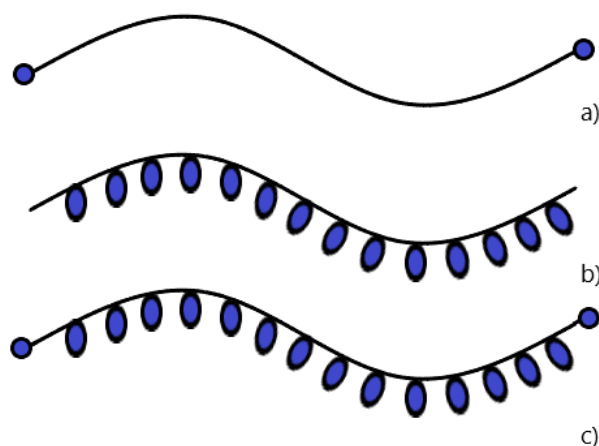


Figura 1.10: Diferentes distribuciones, a) telequérico, b) multiunión y c) combinados.

1.3. Reología

Ahora bien, ya que una aplicación muy importante de los polímeros anfífilos se encuentra como espesantes poliméricos en diferentes industrias tales como espesantes de pinturas, recubrimientos y cosméticos, etc. [16] y debido a que la adición de un grupo hidrófobo a una cadena principal altera la viscosidad y propiedades reológicas de una solución acuosa a la que se agregue, resulta conveniente definir algunos puntos de manera general. La reología se puede entender, de manera muy simplificada, como el estudio del comportamiento de la materia bajo condiciones en las cuales responden como un flujo plástico en lugar de tener una respuesta elástica. [21].

1.3.1. Regímenes de Concentración

Un parámetro importante que impacta directamente y de manera considerable en las propiedades reológicas que demuestre un material polimérico en solución es la concentración del mismo, este parámetro influye provocando la formación de interacciones intermoleculares entre diferentes cadenas. [22] Dichas interacciones incrementan la viscosidad que exhibirá la solución acuosa [23], es importante hacer notar que al incrementar en gran

medida la viscosidad, al ejercer altos esfuerzos de corte existe la probabilidad de que se promueva la degradación mecánica debido a la ruptura de las cadenas, teniendo como resultado una disminución de la viscosidad.

Tal y como se puede observar en la Figura 1.11, se tienen tres claros regímenes de concentración con distintos efectos sobre la viscosidad.

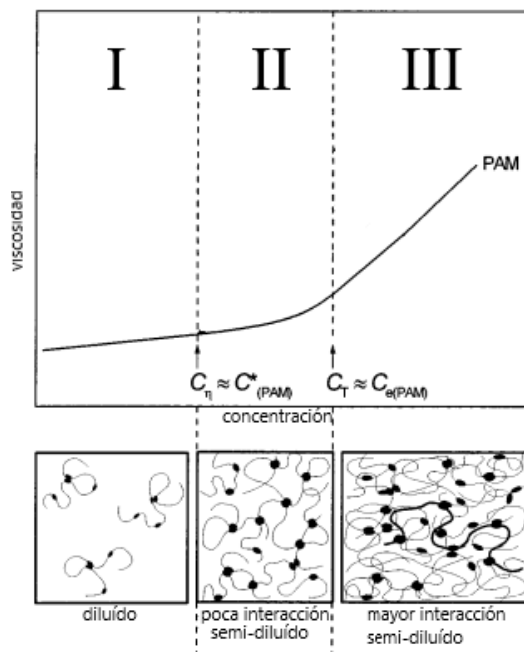


Figura 1.11: Efecto de la concentración de un espesante polimérico en la viscosidad. [24]

- i) Un régimen diluido cuya concentración es menor a la concentración crítica (en donde las asociaciones intermoleculares ocurren), $C < C_{\eta}$, donde las cadenas poliméricas se encuentran aisladas entre si y la viscosidad es prácticamente controlada por interacciones intramoleculares. Dicho régimen no difiere de manera significativa al de una solución con un polímero sin modificación hidrófoba.
- ii) Un régimen semidiluido con cadenas sin entrelazamiento, $C_{\eta} < C < C_T$. Este régimen se encuentra dominado por asociaciones intermoleculares de la parte hidrófoba del material y las cadenas presentan una alta probabilidad de seguir una dinámica de

Rouse, esto es, un modelo de difusión de las cadenas en donde la difusión de las mismas se lleva a cabo por movimientos Brownianos (movimientos aleatorios que presentan partículas suspendidas en un gas o líquido) de esferas conectadas a un resorte armónico”.

- III) Un régimen semidiluido con cadenas que presentan entrelazamiento, $C > C_T$. Dicho régimen ocurre a una concentración cercana a la concentración crítica C_e , cuando el polímero sin modificar presenta entrelazamiento de sus cadenas, las asociaciones hidrofóbicas pueden ser completamente intermoleculares, pero el número de entrelazamientos incrementa de manera importante con C

En soluciones que se encuentran muy diluidas, el volumen hidrodinámico del polímero se ve completamente dictado por las interacciones intramoleculares. Cuando se tienen concentraciones altas del material las cadenas poliméricas se encontrarán prácticamente inmóviles, en dicho caso la solución mostrará un comportamiento parecido al de un gel. [20, 24]

1.3.2. Viscoelasticidad no lineal

El comportamiento no-newtoniano más común es el flujo tipo pseudoplástico, en el cual la viscosidad del fluido disminuye al aumentar los esfuerzos de corte, a velocidades de corte bajos el fluido mostrara un valor de viscosidad constante lineal, llamado viscosidad a esfuerzos de corte cero (η_0), también conocido como el plato de viscosidad de corte cero, dicho valor se puede considerar prácticamente constante y se puede determinar numéricamente o gráficamente (ver la Figura 1.12). A velocidad de esfuerzos de corte lo suficientemente grandes, se puede apreciar una disminución notable de la viscosidad [21].

La viscosidad aparente (η) es la relación que existe entre los esfuerzos de corte que son aplicados a un fluido y la velocidad de corte, para fluidos que tienen comportamiento Newtoniano, esta viscosidad es constante e igual a la viscosidad de Newton, pero para

fluidos no-newtonianos, la viscosidad aparente es variable, y dependiente de la velocidad de corte [25].

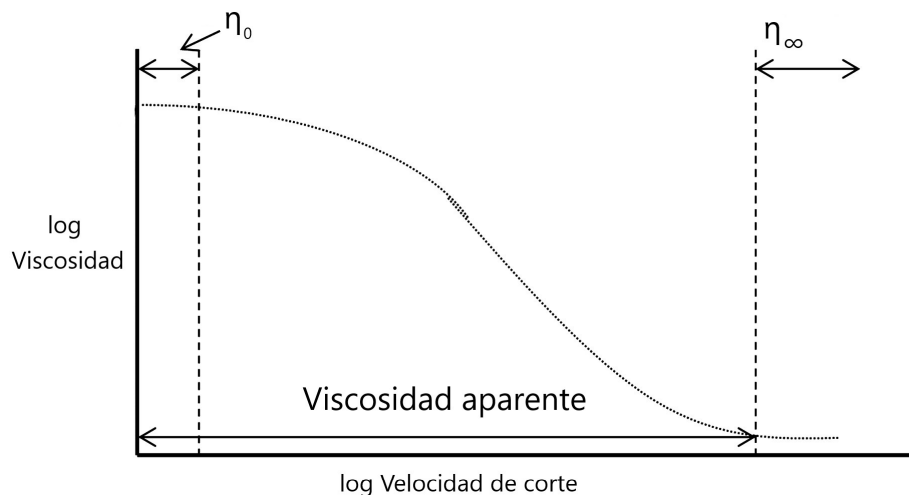


Figura 1.12: Ejemplo de una gráfica logarítmica de viscosidad en función de la velocidad de corte. Es importante notar que la viscosidad a esfuerzos de corte cero (η_0) se puede determinar gráficamente del comportamiento lineal a bajas velocidades de corte.

1.4. Medios y procesos de síntesis

En este trabajo se propone una reacción RAFT en un medio de reacción en emulsión, por lo que resulta necesario conocer los posibles medios de reacción heterogéneos en los que se pueden llevar a cabo. Los medios de síntesis de polímeros se pueden clasificar en dos tipos: homogéneos y heterogéneos, donde la síntesis homogénea (en solución y en masa) se lleva a cabo en una sola fase en la que se encuentran presentes todos los reactivos y agentes que actúan en la reacción, a diferencia de una reacción en medio heterogéneo, que se caracteriza por tener al menos dos fases presentes durante el proceso de polimerización el ejemplo más simple de este tipo de reacción sería un sistema formado por una fase dispersa compuesta por el monómero, o monómeros, el cual es inmisible en la fase continua (disolvente mayoritario), cuyo producto es un polímero disperso presente en la

fase continua. Además del proceso en solución dentro del medio homogéneo se encuentra la polimerización en masa, el cual es conceptualmente el proceso mas simple, el cual consiste en la alimentación de una parte mayoritaria de monómero en conjunto con la carga del resto de los elementos del sistema (iniciador, lubricantes, aditivos, etc). Dentro de los medios heterogéneos se pueden encontrar, entre otros los procesos de polimerización en emulsión, en microemulsión, emulsión/microemulsión inversa y suspensión.

1.4.1. Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión implica la emulsificación de monómeros en una fase continua acuosa y la estabilización de este sistema mediante el uso de un tensoactivo. La etapa de formación de micelas durante la estabilización de la fase dispersa es de suma importancia para obtener buenos resultados, ya que la reacción se lleva a cabo en las micelas de monómeros (ver Figura 1.13) formadas durante esta etapa. [26,27].

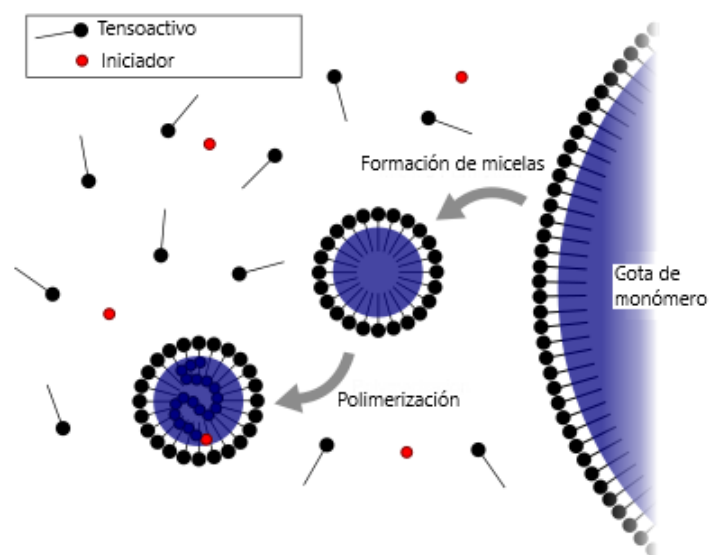


Figura 1.13: Esquema de una polimerización en emulsión por radicales libres. [28]

Los componentes típicos de un proceso en emulsión son, entonces: agua, monómero, tensoactivo y un agente de transferencia/control (en el caso de realizar una polimerización

RDRP). Este proceso ofrece ciertas ventajas comparadas con otros medios de reacción de radicales libres. El agua provee un medio ideal de transferencia de calor durante la reacción, además de que es el mejor solvente desde el punto de vista ambiental evitando procesos de purificación al evitar usar mayoritariamente disolventes como medio de reacción, por lo que el producto (llamado látex) se puede secar de manera fácil y segura además mejora de la viabilidad económica de un proceso, mejora de propiedades en cuanto a ingeniería de reacción, siendo la mejor opción para algún escalamiento a producción de mayor volumen ya que cuenta con una mejor transferencia de calor y facilidad de mezclado [27] además de su potencial de producir arquitecturas específicas deseadas.

1.4.2. Polimerización en microemulsión

En esta técnica, la emulsión formada es termodinámicamente estable debido a un tamaño más pequeño de partícula (5-20 nm) esto es explicado, en parte, a que se usa tensoactivo en cantidades considerablemente mayores para estabilizar las gotas de monómero, las que a su vez es necesario una intensa agitación mecánica del sistema (por ejemplo vía ultrasonido) a comparación de otras técnicas, por lo que este proceso es útil sólo desde un punto de vista teórico, ya que resulta poco viable el escalar este proceso, debido al uso de gran cantidad de tensoactivo, agitación mecánica difícil de mantener, ya sea a nivel laboratorio o industrial. [3]

1.4.3. Polimerización en emulsión/microemulsión inversa

La polimerización en emulsión inversa consiste, como es de esperarse, el caso contrario de una polimerización en emulsión convencional, en donde se busca la dispersión de una solución de monómero acuoso en una fase continua orgánica bajo agitación, lo cual puede ser interpretado como una inversión de los medios de reacción, en donde el producto resultante consiste en partículas hidrofílicas de polímero, hinchadas por agua, suspendidas coloidalmente en la fase continua orgánica. [29]

1.5. Panorama general de copolímeros anfífilos a partir de estireno y acrilamida

La polimerización vía radicales libres es un tema ampliamente explorado y desarrollado, siendo un método de síntesis para la obtención de una gran variedad de polímeros, tales como polietileno, policloruro de vinilo, poliestireno, entre otros. Hasta mediados de los 80s, del siglo pasado, la obtención de polímeros con estructura definida estaba restringida a la polimerización viviente (aniónica, catiónica, transferencia de grupo) cuya síntesis presenta inconvenientes, como los son: transferencias en medios inertes (Argón), reactivos extensamente purificados y bajas temperaturas de reacción (menores a la temperatura ambiente). Por lo que, el éxito de la polimerización viviente se lograba al garantizar estas condiciones para obtener la estructura deseada [1], sin embargo, como se mencionó con anterioridad, ha sido en años recientes que se han estudiado y desarrollado varios métodos de control sobre las características clave de los polímeros, tales como: estructura, longitud y funcionalidad de grupos presentes en la cadena polimérica, así como el control de la distribución del peso molecular, la importancia de este tipo de métodos de control recae en la utilización de los productos obtenidos como polímeros de especialidad, debido a su arquitectura hecha a la medida. Tales métodos de síntesis se conocen con el nombre general de polimerización radicalica controlada por desactivación reversible (RDRP), de la cual el método RAFT forma parte. [1, 2]

Una de dichas estructura que se pueden sintetizar con los métodos RDRP son los copolímeros anfífilos, los cuales cuentan con tanto componentes hidrofílicos como hidrofóbicos en su estructura dentro de la cadena polimérica son conocidos por su amplio uso como agentes espesantes poliméricos [14], encontrando aplicación en campos de la industria como: pinturas, cosméticos, fluido de procesamiento de petróleo, adhesivos, etc. Este tipo particular de estructuras poliméricas permiten la modificación de las propiedades reológicas (viscosidad) de soluciones acuosas. Los polímeros solubles en agua (simples, sin

estructura anfífila) también permiten la modificación de las propiedades previamente mencionadas, sin embargo, los copolímeros anfífilos recientemente han atraído la atención de los investigadores ya que presentan ventajas clave sobre dichos polímeros; la ausencia de biodegradación (en el caso de biopolímeros), el efecto de añadir un grupo hidrófobo, aún en bajas proporciones, aumenta el efecto espesante, permitiendo que el producto tenga un menor peso molecular, lo cual disminuye la probabilidad de sufrir degradaciones mecánicas al ser sometida a altos esfuerzos de corte. [13–16]

En el caso particular de los monómeros que se usan en este trabajo, existen reportes de síntesis de copolímeros con estireno (St) y acrilamida (Am) via polimerización por radicales libres en emulsión [30–32], con tiempos de reacción entre 2 a 3 horas, dando como resultado un contenido de sólidos de 14 wt %, tamaños de partícula de 700 nm, conversiones del 81 % [30], pesos moleculares de alrededor de 1.86×10^5 Da, y de un PDI de 2.31 [31], un factor clave que es necesario recalcar es la diferencia en velocidades de reacción de estos monómeros, ya que la velocidad de homopolimerización de la Am es más alta que la del St y la relación de reactividades de copolimerización de St-Am (9.14 y 0.67, respectivamente) como se encuentra reportado por Minsk y colaboradores. [33,34]

En la revisión de la bibliografía que se ha hecho, existen pocos reportes de la síntesis de copolímeros usando el par de monómeros St y Am (o derivados de Am) vía una polimerización RAFT [35–41]. Dentro de dichos trabajos, el enfoque se encuentra para realizar grafting de plataformas bidimensionales, el estudio de la morfología de partículas poliméricas auto-ensambladas (vesículas, etc.) [35–38] y la termorespuesta de dichos materiales [37–41], como se mencionó dentro de estos reportes existen diferentes métodos de síntesis, dependiendo del objetivo de aplicación final del producto o el campo de estudio. En uno de dichos reportes [36] su finalidad era el obtener copolímeros tribloque de St y un derivado de Am (*N,N*-dimetil acrilamida) mediante una reacción de auto-ensamblaje inducido por polimerización (PISA, por sus siglas en inglés) controlada por RAFT en un medio de etanol/agua, dicho sistema de disolventes también fue usado en la síntesis de nanoesferas de St y *N*-isopropil acrilamida (NIPAM) [38], y en otro trabajo [37] un medio

de metanol fue usado para la obtención de un hidrogel de ácido poliacrílico con bloques de Ps, donde reportaron una obtención de sólidos del 30 al 40 wt %, tamaños de partícula de 600 y 264 nm y conversiones de 95 %. Para el caso del reporte usando el medio de etanol/agua obtuvieron un contenido de sólidos del 15 wt %, conversiones de 82 %, pesos moleculares de 60×10^3 Da, y un PDI menor a 1.3 y un tamaño de partícula de 200 nm. En el trabajo de la polimerización en emulsión mediada por RAFT de un homopolímero de St [39] se reportaron contenidos de sólidos del 20 wt %, tamaños de partícula de 80-145 nm, conversiones mayores al 91 %, pesos moleculares de $95-489 \times 10^3$ Da y un PDI menor a 1.3. En otro trabajo [40] un polímero de un monómero derivado bisustituido de Am se obtuvo en una polimerización RAFT, con un medio de dioxano, donde las conversiones fueron mayores a 80 % y una PDI menor a 1.2. Finalmente, en el caso de copolímeros en bloque de Ps y PAm, cuyos nanocompositos fueron depositados en una matriz orgánica de montmorillonita [41], se reportaron pesos moleculares de 22.84×10^3 Da y una PDI de 1.48.

CAPITULO 2

Alcance y enfoque de la Tesis

2.1. Justificación

Los agentes de transferencia de cadena RAFT suelen tener una mayor gama de usos, respecto a la cantidad de monómeros compatibles a comparación de otros métodos RDRP, en especial a los métodos controlados con nitroxidos (NMP), además de tener la virtud de no usar catalizadores metálicos que pueden llegar a ser altamente contaminantes y tóxicos al ambiente. Como se mencionó, recientemente los copolímeros anfífilos encuentran un uso como espesantes asociativos, con aplicaciones en áreas tales como espesantes poliméricos en solución, pinturas, adhesivos, recubrimientos, cosméticos, etc. [16] En la industria es muy común el uso de sistemas heterogéneos (emulsión) para la realización de procesos a mayor escala, ya que presenta ventajas que son indispensables para garantizar la viabilidad de dichos procesos a tales volúmenes de producción como los son: un menor impacto ambiental debido a que se elimina la necesidad del uso de disolventes, una mejor viabilidad económica del proceso ya que, en cuanto a ingeniería de reacción, se mejoran propiedades de transferencia de calor, facilidad de mezclado y transporte dentro del proceso. [27] Motivados por la falta de reportes y enfoque de trabajo en las propiedades adhesivas, viscosas y reológicas de copolímeros conformados por este par de monómeros, que se discutió en el

panorama general de copolímeros anfífilos, que este trabajo pretende aportar un estudio a fondo de la relación que existe entre la estructura obtenida de los materiales con las propiedades y posibles aplicaciones de copolímeros de St y Am, a diferentes composiciones de alimentación de monómeros, sintetizados vía una polimerización en emulsión.

2.2. Hipótesis

Los copolímeros de St/Am que contienen menor proporción de grupos hidrófobos en la cadena hidrófila, presentaran mejores propiedades espesantes que los polímeros que contienen grupos hidrófobos en mayor proporción.

Los copolímeros que presenten un menor tamaño de partícula presentarán mejores propiedades espesantes que aquellos con un mayor tamaño de partícula, debido a que se verán favorecidas las interacciones intermoleculares de las cadenas poliméricas.

2.3. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar copolímeros anfífilos de estireno/acrilamida obtenidos vía RAFT en fase dispersa.

2.3.1. Objetivos Particulares

- Sintetizar el copolímero anfífilo PAM-co-PS en fase dispersa via RAFT.
- Caracterizar estructuralmente el copolímero anfífilo obtenido mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- Caracterizar morfológicamente a los copolímeros mediante dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

- Caracterizar los copolímeros mediante un estudio reológico a régimen estacionario.
- A partir de los estudios de caracterización, establecer la relación entre la estructura obtenida y las propiedades observadas.

CAPITULO 3

Metodología

3.1. Síntesis RAFT

MÉTODO Y MATERIALES

MATERIALES Agua tridestilada. Monómero de estireno (St; $\geq 99\%$), monómero de acrilamida (Am; $\geq 99\%$) y persulfato de potasio (KPS; $\geq 99\%$) fueron comprados de Sigma-Aldrich. Sílica gel ($\geq 99\%$) fue comprada de Hycel de México. Dodecil sulfato de sodio (SDS; $\geq 99\%$) fue comprado de Merck. El agente RAFT simétrico s,s'-Bis(α,α' -dimetil ácido acético) fue sintetizado por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CI-QA), Coahuila, México. El monómero de St fue purificado vía filtración a través de una columna de sílica gel previo a ser usado en todas las reacciones, todos los demás materiales fueron usados tal y como se recibieron, sin ninguna purificación extra.

SÍNTESIS DE POLIESTIRENO

El homopolímero de Ps fue sintetizado usando una polimerización en emulsión controlada vía RAFT. Se disolvieron 0.2598 g de SDS en 33 mL de agua tridestilada, se homogeneizó con agitación magnética y un flujo de gas nitrógeno se inyectó al reactor, un matraz de fondo redondo de dos bocas, con un tapón en una boca para la inyección de nitrógeno y una columna de condensación enfriada con agua en la segunda boca. 0.0721 g

del agente RAFT y 2.0412 g de estireno fueron añadidos al reactor. El calentamiento del baño de aceite se encendió. Cuando el sistema llegó a reflujo constante (93 °C), se inyectó al reactor 0.071 g de KPS, previamente disueltos en 4 mL de agua tridestilada. La reacción se llevó a cabo por 8 horas. El polímero se purificó por precipitación en metanol y se secó en una estufa de vacío a 60 °C.

SÍNTESIS DE POLIACRILAMIDA

El homopolímero de acrilamida fue sintetizado usando el mismo método descrito para el homopolímero de Ps, variando únicamente las cantidades de reactivos usados: 0.2515 g de SDS, 33 mL de agua tridestilada, 0.0712 g del agente RAFT, 0.2547 g de estireno, 3.3386 g de acrilamida y 0.067 g de KPS. El polímero fue purificado vía precipitación en acetonitrilo y secado en una estufa de vacío a 60 °C.

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS ANFÍFILOS (Ps-*co*-PAM)

Los copolímeros fueron sintetizados usando una polimerización en emulsión controlada vía un agente RAFT. Los porcentajes de alimentación (molares) de los monómeros fueron 30-70, 50-50, 60-40 y 70-30 para el St y Am, respectivamente. Se usaron los mismos pasos para preparar el sistema de reacción que en el caso de los homopolímeros de Ps y PAM, pero empleando ambos monómeros en la síntesis. La Tabla 3.3 proporciona las cantidades de monómero, agente RAFT e iniciador usados para la serie de experimentos que presentaron una mayor viscosidad. Cabe mencionar que en la tabla previamente mencionada, se usaron diferentes volúmenes de reacción y concentraciones de iniciador, agente RAFT y monómero a las condiciones de reacción iniciales para la copolimerización, las cuáles se modificaron en el ánimo de obtener mejores resultados en la caracterización morfológica vía dispersión de luz y principalmente, en la caracterización reológica de los materiales. Dichas concentraciones se detallan en las tablas que se presentan a continuación, en donde la Tabla 3.1 presenta todas las concentraciones experimentales antes de cualquier modificación, la Tabla 3.2 presenta las condiciones después de reducir las concentraciones de iniciador y agente RAFT a la mitad y el volumen de reacción a un tercio, esto último se realizó con la finalidad de optimizar el uso de reactivos, las concentraciones de monóme-

Tabla 3.1: Cantidades iniciales empleadas en la reacción de copolimerización a un volumen de 100 mL y una concentración de [SLS] = 100 mM

Alimentación de monómero (% mol)		Alimentación de monómero (M)		agente RAFT (mM)	Iniciador KPS (mM)
St	Am	St	Am		
30	70	0.5594	1.3052	7	14
50	50	0.8921	0.8921	7	14
70	30	1.1972	0.5131	7	14

Tabla 3.2: Variación en las concentraciones empleadas en la reacción de copolimerización a un volumen de reacción de 33 mL y una concentración de [SLS] = 25 mM.

Alimentación de monómero (% mol)		Alimentación de monómero (M)		agente RAFT (mM)	Iniciador KPS (mM)
St	Am	St	Am		
5	95	0.0699	1.3053	3.5	7
30	70	0.5594	1.3052	3.5	7
40	60	0.7813	1.1720	3.5	7
100	0	0.5594	0	3.5	7

ros se mantuvieron a las del primer experimento. La Tabla 3.3 muestra las condiciones en donde se pudo obtener mejores resultados en cuanto a morfología de las partículas y propiedades de viscosidad, la cual es una modificación al ajuste previamente descrito, únicamente aumentando la concentración de los monómeros, esta variación se realizó debido a que si bien la caracterización morfológica via DLS mejoró con el primer cambio, en cuanto a tamaño de partícula, la propiedad de viscosidad no lo hizo de manera significativa.

CONVERSIÓN DE MONÓMEROS Y CANTIDAD DE SÓLIDOS EN LÁTEX

Las conversiones y cantidades de sólidos fueron determinadas gravimétricamente, para la conversión se usaron 5 mL del látex de reacción y se precipitaron en acetonitrilo, para el caso de las copolimerizaciones usando las concentraciones en la Tabla 3.1) y metanol para las reacciones con las condiciones resumidas en las Tablas 3.2 y 3.3, ya que no precipitaban en acetonitrilo. Los copolímeros fueron purificados selectivamente mediante lavados con disolventes afines a los homopolímeros (THF y agua), la cantidad de sólidos se determinó pesando los 5mL de muestra previo a precipitar (látex) y posteriormente pesando los

sólidos purificados y secos, lo cual nos permite obtener el porcentaje (en peso) de sólidos en el látex.

Tabla 3.3: Variación en la concentración de monómeros empleadas en la reacción de copolimerización a un volumen de reacción de 33 mL y una concentración de $[SLS] = 25 \text{ mM}$.

Alimentación de monómero (% mol)		Alimentación de monómero (M)		agente RAFT (mM)	Iniciador KPS (mM)
St	Am	St	Am		
5	95	0.2895	5.5004	3.5	7
30	70	1.4781	3.4488	3.5	7
50	50	2.2010	2.2010	3.5	7
70	30	2.7847	1.1934	3.5	7

3.2. Caracterizaciones del material sintetizado

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL (RMN ^1H , FTIR, M_v , M_n)

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante el análisis de espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear de protón usando un equipo Bruker Avance III de 500 MHz, cuyas muestras fueron disueltas en una mezcla 50-50 (volumen) de dimetilsulfóxido y cloroformo, en el caso de los homopolímeros de acrilamida y estireno, se usó agua y tetrahidrofurano (THF), respectivamente, todos los disolventes usados se encontraban deuterados. Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un equipo PerkinElmer Spectrum One, a partir de las muestras sólidas precipitadas previamente, las cuales fueron lavadas tres veces tanto con THF como con agua, y secados en una estufa de vacío a 60 °C, para eliminar el monómero y disolventes residuales.

La determinación del peso molecular viscoso (M_v) de los homopolímeros de PAm y PS, fueron realizadas usando un viscosímetro Ubbelohde inmerso en un baño de agua a una temperatura constante de 25 °C. Una vez que los homopolímeros fueron precipitados y lavados cuidadosamente con metanol, 64 mg de las muestras se diluyeron en 16 mL de agua y tetrahidrofurano, respectivamente. La viscosidad intrínseca fue obtenida mediante la ecuación de un solo punto de Solomon-Ciuta. [42]

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2 \cdot [\eta_{sp} - \ln(\eta_r)]}}{c} \quad (3.1)$$

donde:

- η_{rel} es la viscosidad relativa $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$;
- η_{sp} es la viscosidad específica $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$;
- η_r es la viscosidad reducida $\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{c}$;
- t y t_0 son los tiempos de elución a una concentración (c) dada y con el disolvente puro, respectivamente;
- c es la concentración del material.

La viscosidad intrínseca obtenida en el paso anterior se puede correlacionar con el peso molecular (viscoso) mediante:

$$[\eta] = K M_v^a \quad (3.2)$$

donde K y a son parámetros específicos para el par de solvente-polímero. Los parámetros de Mark-Houwink usados fueron $k = 1,6 \times 10^4 \frac{g}{dL}$ y $a = 0,706$ para el PS y $k = 6,31 \times 10^5 \frac{g}{dL}$ y $a = 0,8$ para la PAm. [43]

El peso molecular relativo y el PDI del copolímero que fue posible solubilizar en THF (relación molar 50-50) fueron determinados vía cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), utilizando una columna Agilent Technologies (model PL-GPC 50), con configuración de columna mixta, calibrada con estándares de poliestireno. Las muestras fueron preparadas con una concentración de 1 mg de sólido en 1 mL de THF, filtrados usando unos filtros de tamaño de poro de 0.2 μm . Las muestras fueron analizadas a una temperatura de 40 °C con una velocidad de elución de 1 mL/min, usando THF grado HPLC como eluyente.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA (DLS, SEM)

El tamaño de las nanopartículas en el látex fueron determinados mediante dispersión dinámica de luz (DLS) usando un equipo ZEN3690 zetasizer, NanoZS90. Los análisis se realizaron tomando aproximadamente de 2 a 3 gotas de muestra del látex de reacción (en una pipeta pasteur, la cantidad de gotas necesarias para tener una buena lectura variaba de acuerdo al copolímero) y diluyendo en 3 mL de agua tridestilada.

El tamaño de poro se determinó via un microscopio de barrido de electrones (SEM) JEOL 5400 LV . Empleando una pequeña muestra sólida previamente precipitada, lavada y secada a vacío.

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA (TGA, DSC)

El cambio en la masa de los copolímeros asociada con la transición y degradación térmica fueron evaluados empleando un análisis termogravimétrico (TGA), usando un termogravímetro TA Instruments (modelo TGA Q-500), en un rango de temperaturas de 25 °C a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en una atmósfera inerte de nitrógeno.

La temperatura de transición vítrea de los materiales (T_g) se determinó usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA Instruments (modelo Q200). Las muestras sólidas fueron analizadas bajo una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de 50 mL/min, empleando dos corridas, ambas en el rango de temperaturas de 0 °C a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, la primera corrida tiene el objetivo de eliminar el historial térmico del material.

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA (VISCOSIDAD A ESFUERZOS DE CORTE CERO η_0)

La viscosidad a esfuerzos de corte cero fue determinada por un viscosímetro rotacional con una geometría de doble gap Anton Paar. Se emplearon 12 mL del látex de reacción para la medición de cada muestra. La viscosidad a esfuerzos de corte cero se obtuvo de manera gráfica a partir de los datos obtenidos del reómetro.

CAPITULO 4

Discusión de Resultados

4.1. Conversión y porcentaje de sólidos en el látex

Uno de los efectos que suelen ser mas evidentes en cualquier síntesis de materiales en emulsión es la conversión y el porcentaje de sólidos, debido a la facilidad de cálculo y el sólo necesitar una balanza y el látex de reacción para su obtención (gravimetría). Cabe mencionar que en la realización de este trabajo se realizaron 2 modificaciones a las condiciones de concentración y volumen de partida (ver Tabla 3.1) como se mostrará en los resultados que prosiguen, especialmente los resultados de la caracterización reológica, la primera modificación se realizó en el volumen de reacción pasando de 100 a 33 mL, esto fue con la finalidad de optimizar el uso de los reactivos, manteniéndose la concentración de los monómeros, sin embargo, para mejorar en la viscosidad de los látex obtenidos se modificó la concentración del agente RAFT y el iniciador a la mitad, con ello, como es sabido al disminuir la concentración de iniciador, se tuvo una velocidad de reacción menor, permitiendo una mejor y mas ordenada incorporación de los bloques en el copolímero. La concentración del tensoactivo también se redujo de 100 mM por litro a 25 mM, ya que al usar la concentración mayor se obtenían agregados en el sistema, el cual es aproximadamente un 20 % por arriba de la concentración micelar crítica (CMC) a la temperatura de reacción

(dato extrapolado del estudio realizado por Sakhawat [44]). Para la última modificación se mantuvieron los ajustes previamente mencionados, pero se aumentó la concentración de monómeros, nuevamente con la finalidad de mejorar las propiedades reológicas (viscosidad) de los copolímeros sintetizados, como se discutirá mas adelante dicha modificación logró impactar significativamente la viscosidad del látex.

En la Tabla 4.1, que resume los resultados para las condiciones iniciales de reacción, se observa una clara tendencia de aumento de la conversión (y en consecuencia el porcentaje de sólidos) a medida que se aumenta la cantidad de estireno agregado al sistema. Para el volumen de reacción y concentraciones modificadas (ver Tabla 4.2). Al aumentar la proporción de estireno en la alimentación la conversión disminuye, por lo que se puede concluir que la mayor conversión se da con el 5 % de estireno en la alimentación al reactor.

Tabla 4.1: Conversión y porcentaje de sólidos, condiciones de reacción iniciales. Volumen de reacción 100 mL. Concentración de $[SLS] = 100$ mM.

Monómero (% mol)		Monómero (M)		RAFT (mM)	KPS (mM)	Conversión (%)	Sólidos (%)
St	Am	St	Am				
30	70	0.5594	1.3052	7	14	66	13
50	50	0.8921	0.8921	7	14	73	15
70	30	1.1972	0.5131	7	14	79	17

Tabla 4.2: Conversión y porcentaje de sólidos. Variación en las concentraciones de tensoactivo, iniciador y agente RAFT. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25$ mM.

Monómero (% mol)		Monómero (M)		RAFT (mM)	KPS (mM)	Conversión (%)	Sólidos (%)
St	Am	St	Am				
5	95	0.0699	1.3053	3.5	7	85	30
30	70	0.5594	1.3052	3.5	7	46	19
40	60	0.7813	1.1720	3.5	7	43	18
100	0	0.5594	0	3.5	7	28	11

Para la segunda modificación de concentraciones (ver Tabla 4.3), en donde sólo se mo-

dificó la concentración de monómeros se observa la misma tendencia que el caso anterior, la conversión y contenido de sólidos disminuye al aumentar la proporción de estireno, nuevamente la mejor conversión y en consecuencia porcentaje de sólidos se obtiene en la proporción de 5% de estireno. La proporción 70-30 se presenta en la tabla para recalcar que se intentó la reacción, pero fue imposible realizarla en repetidas ocasiones (3 experimentos), ya que la reacción presentaba el efecto Trommsdorff, probablemente causado por la alta concentración de estireno (2.8 M). Una posible explicación de este comportamiento anteriormente descrito puede encontrarse en la modificación de la cantidad de tensoactivo, al tener una menor cantidad de micelas disponibles se aumenta el tamaño de dicha estructura, es decir se contará con micelas de monómero altamente hinchadas de monómero, lo cual disminuye la probabilidad de encontrarse con un radical para iniciar su polimerización, a diferencia de una gran cantidad de pequeñas partículas como sería en el caso de la concentración original del tensoactivo.

Tabla 4.3: Conversión y porcentaje de sólidos. Variación de concentración de monómeros. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25$ mM.

Monómero (% mol)		Monómero (M)		RAFT (mM)	KPS (mM)	Conversión (%)	Sólidos (%)
St	Am	St	Am				
5	95	0.2895	5.5004	3.5	7	83	32
30	70	1.4781	3.4488	3.5	7	68	26
50	50	2.2010	2.2010	3.5	7	59	23
70	30	2.7847	1.1934	3.5	7	—	—

4.2. Estudio estructural RMN ^1H , FTIR, GPC (M_v , M_n) y Viscosimetría

Los espectros de FTIR que se presentan en las Figuras 4.1 y 4.2 (en la estructura del copolímero presentada en dichas figuras existen unidades repetitivas a la derecha del

tiocarbonilo los cuales presentarán sus propios subíndices, se omitieron para mejorar el aspecto de la figura) correspondientes a los experimentos listados en las Tablas 3.3 y 3.1 respectivamente, muestran la formación del copolímero de St/Am, ya que se tiene la presencia bandas características relacionadas a la vibración de estiramientos de los alcanos (CH_2 y CH) en valores cercanos a 2950 cm^{-1} , sobretonos del grupo aromático presentes en las señales de 1600 a 2100 cm^{-1} y CH aromático en las bandas (dos) de las señales de 670 a 710 cm^{-1} . Asimismo se evidencia la presencia de poliacrilamida en la estructura debido a las señales de absorción característica de NH_2 de 3200 a 3400 cm^{-1} , estiramiento asimétrico de metileno en 2922 cm^{-1} , estiramiento simétrico de metileno en 2850 cm^{-1} , el pico estiramiento del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ alrededor de 1700 cm^{-1} y una banda de deformación de absorción de metileno en 1450 cm^{-1} . [45]

En los espectros de RMN ^1H que se presentan en la Figuras 4.3 y 4.4 para las condiciones iniciales de reacción y de aumento en las concentraciones de los monómeros correspondientes a las condiciones experimentales de las Tablas 3.1 y 3.3, respectivamente, se pudo confirmar la presencia de los protones de la cadena hidrocarbonada en las señales de 0.8 ppm para los protones del metilo terminal presente en ambos lados de la estructura propuesta (CH_3), a 1.1 ppm para el par de protones que se encuentran vecinos al del grupo metino en posición alfa al estireno el cual muestra una señal en 2.0 ppm y finalmente una señal característica a partir de 6 a 7.5 ppm para los protones del grupo aromático.

Se calculó la proporción de PS a PAm en el copolímero empleando los valores de las integrales de las señales de los espectros para la Figura 4.4, mediante la ecuación [46] que se muestra a continuación:

$$\frac{DP_1}{DP_2} = \frac{I_1}{n_{H(1)}} x \frac{n_{H(2)}}{I_2} \quad (4.1)$$

donde I_x es el valor de la integral de la unidad repetitiva (1 y 2, en este caso para un copolímero), $n_{H(x)}$ es el número de protones en la unidad repetitiva para los cuales se integró.

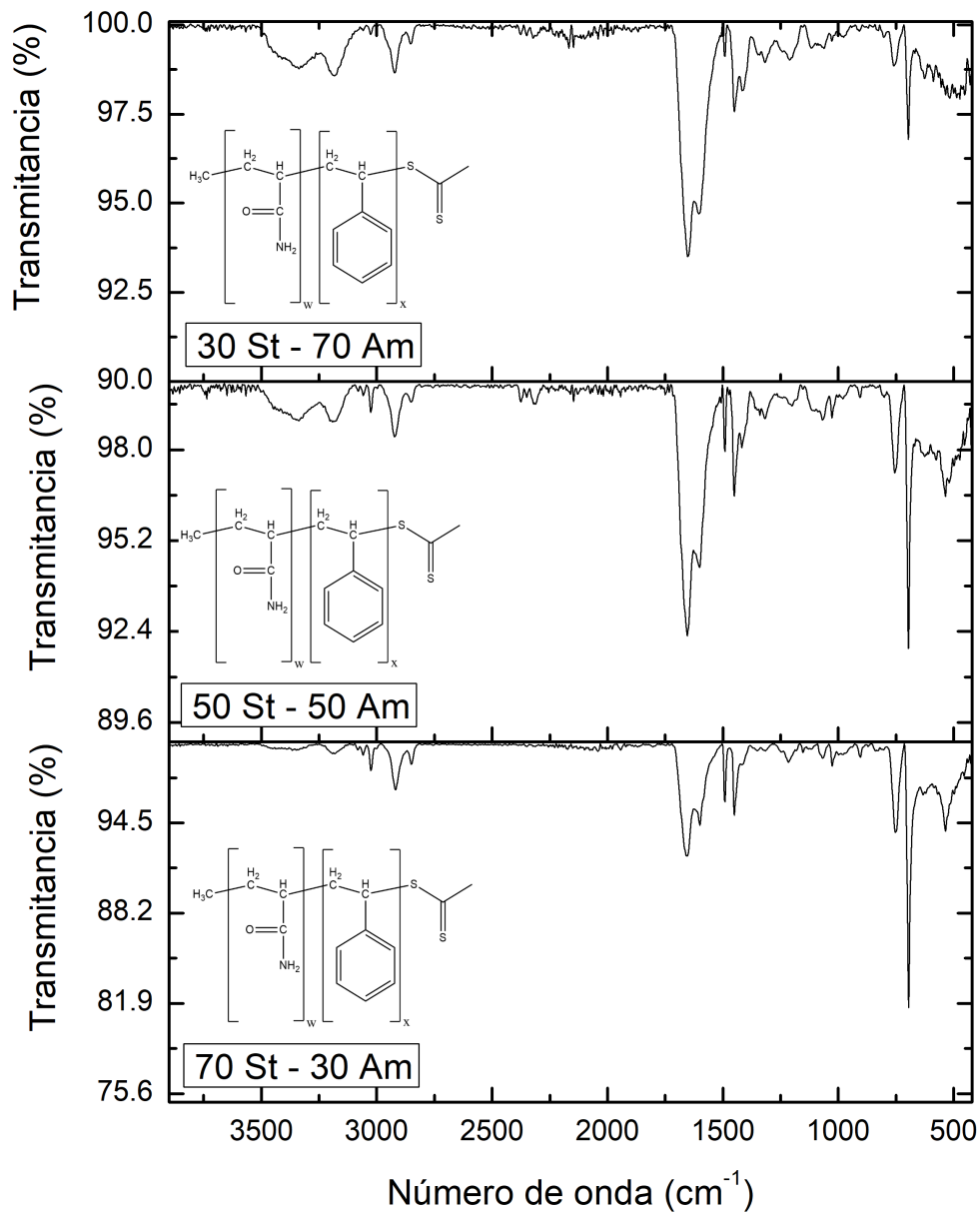


Figura 4.1: Espectro de infrarrojo de los copolímeros. Usando las concentraciones de la Tabla 3.1.

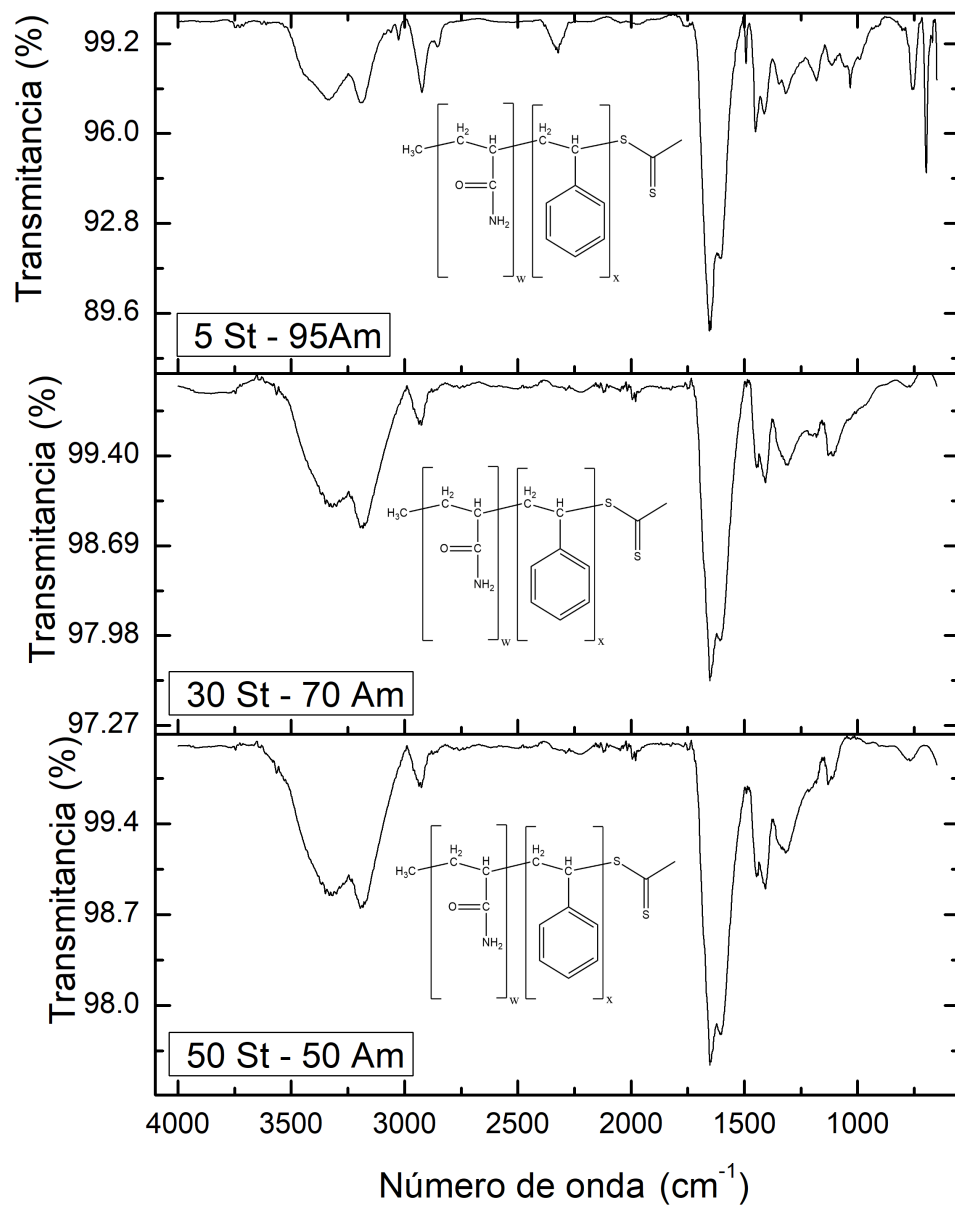


Figura 4.2: Espectro de infrarrojo de los copolímeros. Usando las concentraciones de la Tabla 3.3.

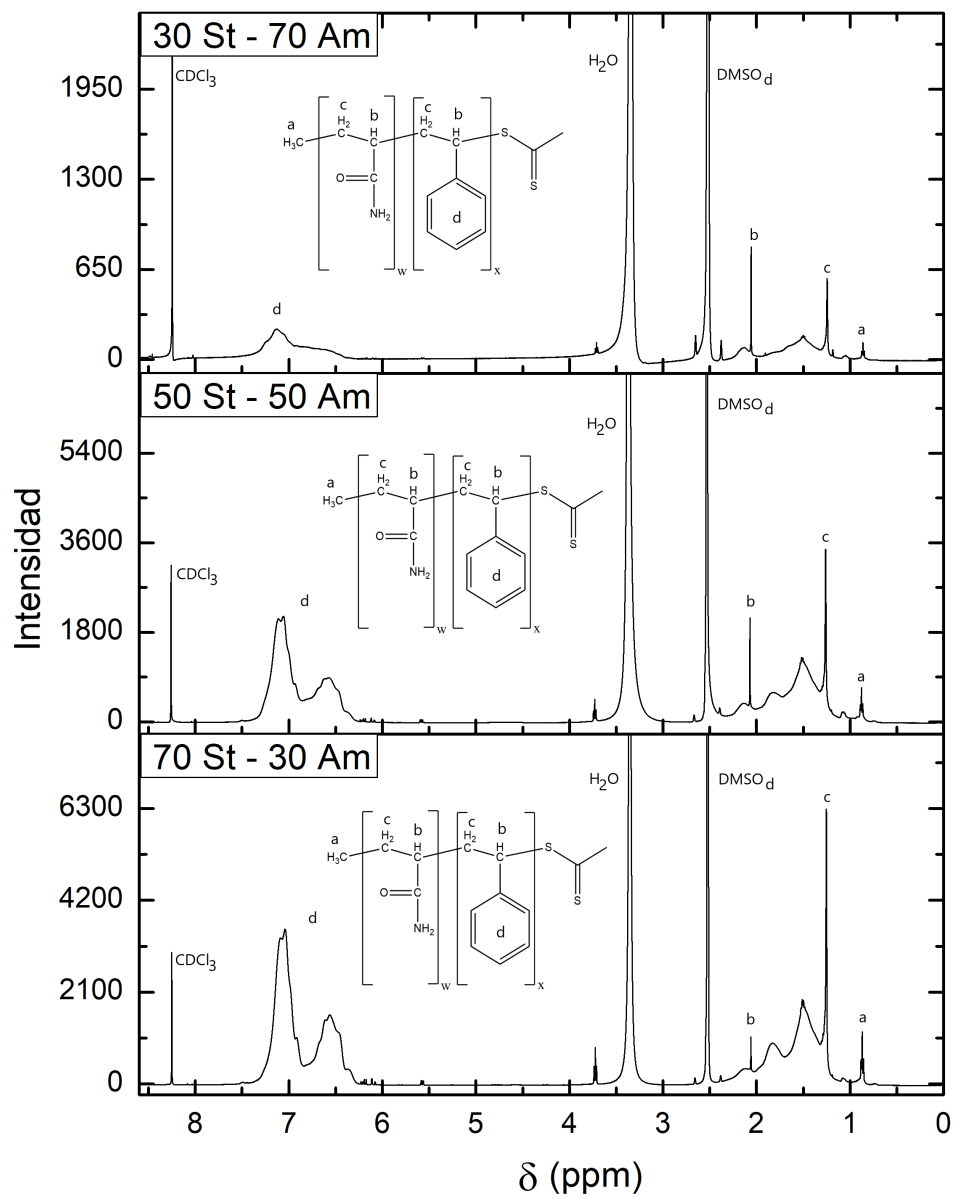


Figura 4.3: Espectro de RMN ^1H de los copolímeros sintetizados. Condiciones iniciales de reacción.

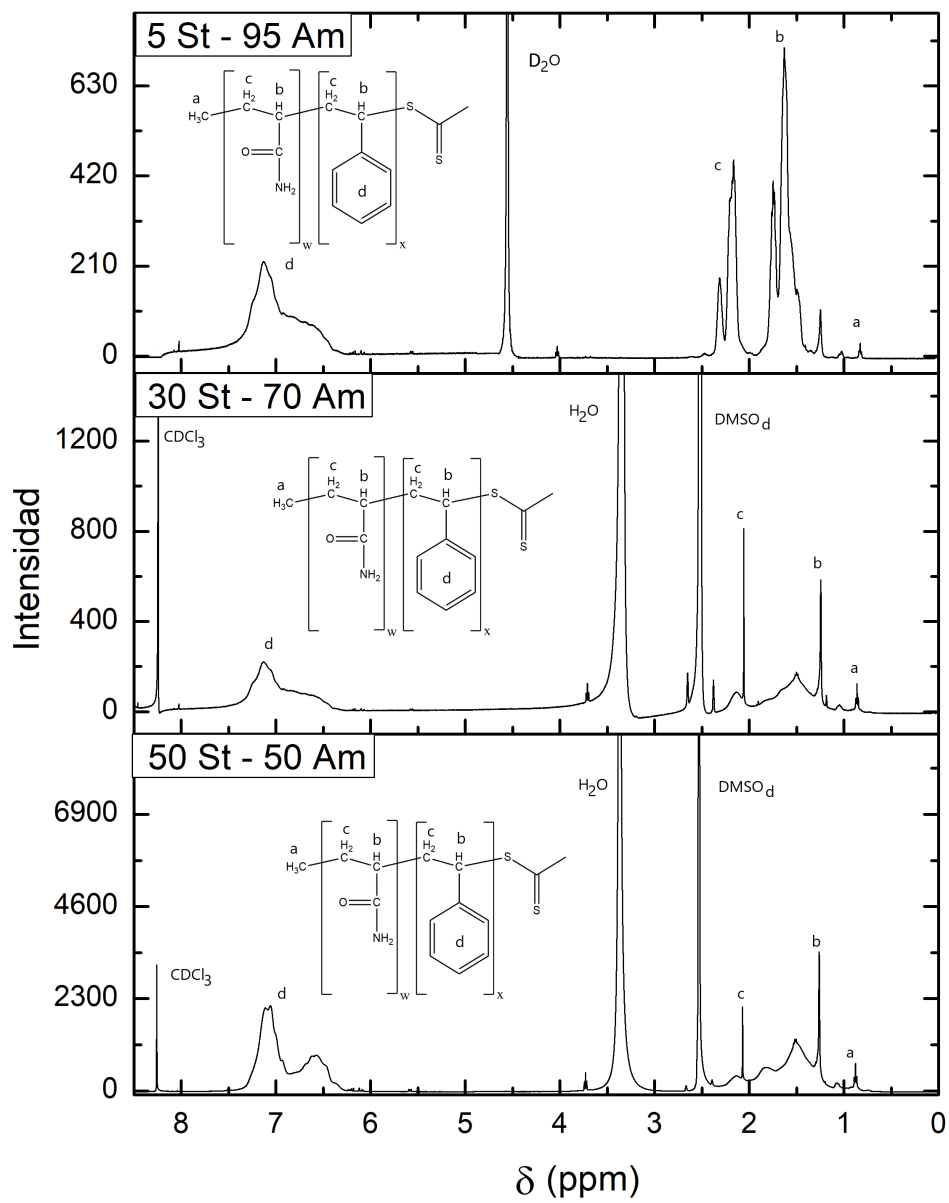


Figura 4.4: Espectro de RMN ^1H de los copolímeros sintetizados. Aumento de concentración de monómeros.

Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 4.4, en donde como se podría esperar se tiene una menor incorporación de PS en la estructura conforme se disminuye la concentración de estireno en el sistema de reacción.

Tabla 4.4: Proporción de PS a PAm en los copolímeros sintetizados, números mas grandes implican mayor cantidad de PS en la estructura. Condiciones de la Tabla 3.3.

Relación molar (St - Am)	$\frac{DP_{PS}}{DP_{PAm}}$	% mol St	% mol Am
5-95	2.8	74	26
30-70	4.5	82	18
50-50	29.2	97	3

Pesos moleculares (GPC y calculado)

En la Figura 4.5 se presenta el cromatograma de GPC que corresponde a la distribución del peso molecular de la muestra que fue soluble en THF (Relación molar 50-50, concentraciones usadas en la Tabla 3.3) los datos obtenidos proporciona un peso molecular promedio en número (M_n) de 36,000 Da, un peso molecular promedio en masa de 55,000 Da (M_w), un peso molecular promedio viscoso (M_v) de 80,000 Da y un PDI de 1.5, lo cual es un resultado adecuado para un sistema heterogéneo de una polimerización RAFT, ya que se encuentra en concordancia con los datos de PDI reportados en la literatura de 1.2 a 1.48 [39–41], en donde se realizaron copolimerizaciones de acrilamida (y sus derivados) con estireno. Del cromatograma que se obtuvo en este trabajo se observa una curva monomodal, indicando la formación de una sola población, en conjunto con los resultados de FTIR, los espectros de RMN ^1H y la purificación selectiva de los copolímero en disolventes afines a los homopolímeros (THF y agua para eliminar el homopolímero de Ps y PAm, además de sus monómeros ver la Tabla 4.5) nos proporciona clara evidencia de la formación de un copolímero que contiene de Ps y PAm, de tipo controlado.

Ya que los pesos moleculares obtenidos por GPC para la relación molar 50-50 fueron muy cercanos en magnitud al calculado con la Ecuación 1.1 ($3,6 \times 10^4$ Da contra $3,9 \times 10^4$ Da, respectivamente), se reportarán también los pesos moleculares calculados con dicha

Tabla 4.5: Pruebas de solubilidad realizadas en los copolímeros.

Relación molar (St - Am)	Agua	Metanol	Etanol	Acetonitrilo	THF	CHCl ₃	DMSO	CHCl ₃ /DMSO †
5-95	Parcial	No	No	No	No	No	No	Parcial
30-70	No	No	No	No	No	No	No	Parcial
50-50	No	No	No	No	Parcial	No	No	Parcial
70-30	No	No	No	No	Parcial	No	No	Parcial
100-0	No	No	No	No	Si	No	No	Parcial

† Se realizaron pruebas con diferentes proporciones, pero 50% en volumen solubilizó mejor las muestras

ecuación para los copolímeros que no pudieron ser solubilizados en THF, los resultados se encuentran en las Tablas 4.6, 4.7 y 4.8, en donde en todas las variaciones experimentales se puede observar M_n en el mismo orden de magnitud, lo cual implica un control en la estructura del copolímero por la presencia del agente RAFT, aunque particularmente en la primera experimentación previa a cualquier modificación (ver Tabla 4.6) la diferencia en pesos moleculares no excede del 30%, esto puede deberse a la alta concentración del tensoactivo (100 mM), lo cual promueve una mayor población de micelas que a su vez permite una mejor distribución del monómero en el sistema, aunque como se discutirá mas adelante no implica necesariamente una mejora en las propiedades buscadas (viscosidad).

De manera conjunta los resultados presentados en las Tablas 4.6, 4.7 y 4.8, en cuanto al peso molecular, las experimentaciones llevadas a cabo se encuentran en el mismo orden de magnitud que las reportadas en la literatura, que si bien como se mencionó en la Sección 1.5 del Capítulo 1, no se cuentan con reportes para los monómeros empleados en este trabajo de tesis, son un punto de comparación, teniéndose como datos reportados 6×10^4 Da [37] para una copolimerización de St y derivados de Am vía PISA, 9.5×10^4 Da [39] en una polimerización de St vía RAFT y 2.3×10^4 Da [41] para para una copolimerización RAFT de St y Am en varias etapas. En cuanto al PDI de 1.48 es ligeramente superior con respecto a los datos que se pueden encontrar en la literatura de 1.3 y 1.2 [37,40], muestra una clara mejoría respecto a una polimerización vía radicales libres, con un PDI reportado de 2.3 [31], además de obtener una sola población de peso molecular de copolímero (ver

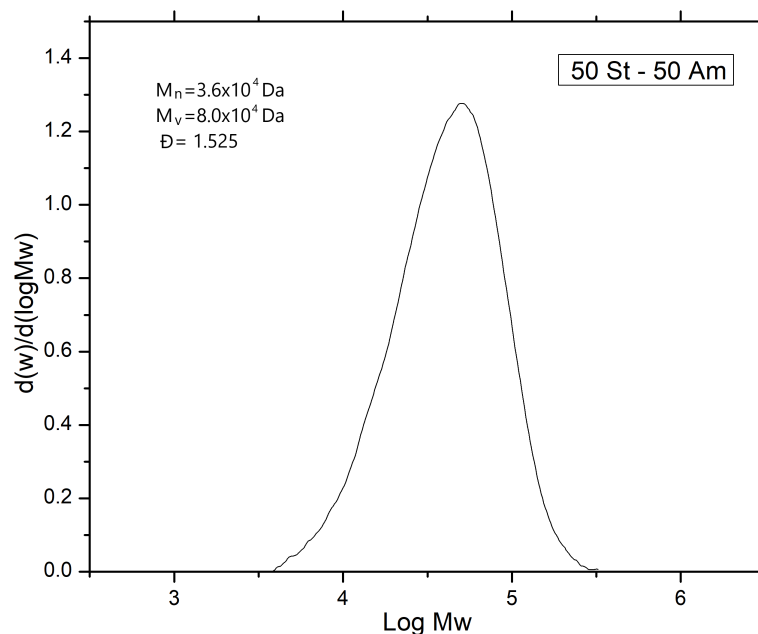


Figura 4.5: Gráfica de la distribución de pesos moleculares de la muestra soluble en THF, para la relación molar de alimentación 50 - 50, usando las concentraciones y condiciones de la Tabla 3.3.

Figura 4.5) lo cual significa una mejor homogeneidad de las propiedades del material sintetizado.

En cuanto a los resultados reportados en este trabajo, se puede observar una tendencia en las tres experimentaciones, en donde aumenta el peso molecular del material sintetizado conforme se aumenta la cantidad de monómero hidrófilo al sistema de reacción (en otras palabras, se aumenta la proporción de hidrófilo), lo cual es congruente con los resultados de conversión presentadas en las Tablas 4.6, 4.7 y 4.8, donde se puede observar que la conversión aumenta al disminuir la cantidad de comonómero hidrófobo. Esto puede ser explicado debido a que la velocidad de homopolimerización y relación de reactividad Am-St es mayor para el monómero hidrófilo (Am), esto en conjunto a que la fase continua en el sistema empleado es agua, y el iniciador térmico es hidrosoluble, lo cual implica una incorporación mas rápida y con mayor facilidad en la arquitectura polimérica, tal y como se encuentra reportado por Minsk y colaboradores [33,34].

Tabla 4.6: Pesos moleculares. Condiciones de reacción iniciales. Volumen de reacción 100 mL. Concentración de $[SLS] = 100$ mM.

Alimentación de monómero (% mol)		M_n ($\times 10^4$ Da)
St	Am	
30	70	1.3
50	50	1.2
70	30	1.0

M_n estimado a partir de la Ecuación 1.1.

Tabla 4.7: Pesos moleculares. Variación en las concentraciones de tensoactivo, iniciador y agente RAFT. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25$ mM.

Alimentación de monómero (% mol)		M_n ($\times 10^4$ Da)	M_v ($\times 10^4$ Da)
St	Am		
5	95	6.1	1.6
30	70	1.3	-
40	60	1.2	-
100	0	1.4	2.9

M_n estimado a partir de la Ecuación 1.1, M_v estimado a partir de la Ecuación 3.1.

Tabla 4.8: Pesos moleculares. Variación de concentración de monómeros. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25$ mM.

Alimentación de monómero (% mol)		M_n ($\times 10^4$ Da)	M_v ($\times 10^4$ Da)	PDI
St	Am			
5	95	7.2	-	-
30	70	2.4	-	-
50	50	3.9, 3,6 [†]	8,0 [†]	1,52 [†]

M_n estimado a partir de la Ecuación 1.1, M_v estimado a partir de la Ecuación 3.1, [†] obtenido a partir de GPC.

4.3. Estudio morfológico (DLS, SEM)

En la Figura 4.6 se muestran la distribución de los tamaños de partícula (en número) para las concentraciones (Tabla 3.1) que mostraron un aumento en la viscosidad del látex. Los resultados del estudio de DLS se resumen en las Tablas 4.9 y 4.10, se pudo observar 2 comportamientos que siguen una tendencia en todas las modificaciones experimentales, el primer comportamiento es que existe una disminución del diámetro de la partícula en número, a la par del tamaño en intensidad y la segunda tendencia es que dicha disminución en tamaño ocurre al disminuir la cantidad de comonomero hidrófobo. Esto puede ser explicado debido a que el tamaño ponderado por intensidad puede considerarse como una medida de la cantidad de agregados que forman las partículas, al interactuar entre sí (movimientos brownianos) y agruparse en partículas de mayor tamaño, dichas interacciones se ven favorecidas por tener partículas con una composición que, precisamente, facilita dichas interacciones esto es al tener una mayor proporción de unidades hidrófobas en un medio acuoso implican un mayor y más rápido agregado de partículas entre sí (dichas interacciones no son deseadas, ya que interactúan más entre sí que con el medio), dicho fenómeno se minimiza al disminuir la cantidad de hidrófobo, formando interacciones intermoleculares más efectivas, desde el punto de vista de interacción con el medio. Cabe mencionar que el diámetro ponderado en número no toma en cuenta estos agregados, dicha medida nos proporciona el tamaño de las partículas [47], esto último no quiere decir que el tamaño en intensidad no sea de utilidad, ya que este parámetro suele ser un estándar de calidad para la dispersión de partículas, ya que la cantidad de agregados que formen es de gran importancia dependiendo de la aplicación final del producto.

Comparando los valores obtenidos con trabajos previos, cuyas síntesis no son RDRP, se encontró que los tamaños de partícula van desde los 264 a 700 nm, dependiendo del método de síntesis los tamaños de partícula son menores en síntesis de autoensamblaje (PISA) y de mayores valores en métodos de radicales libres, en tanto que tamaños de partícula

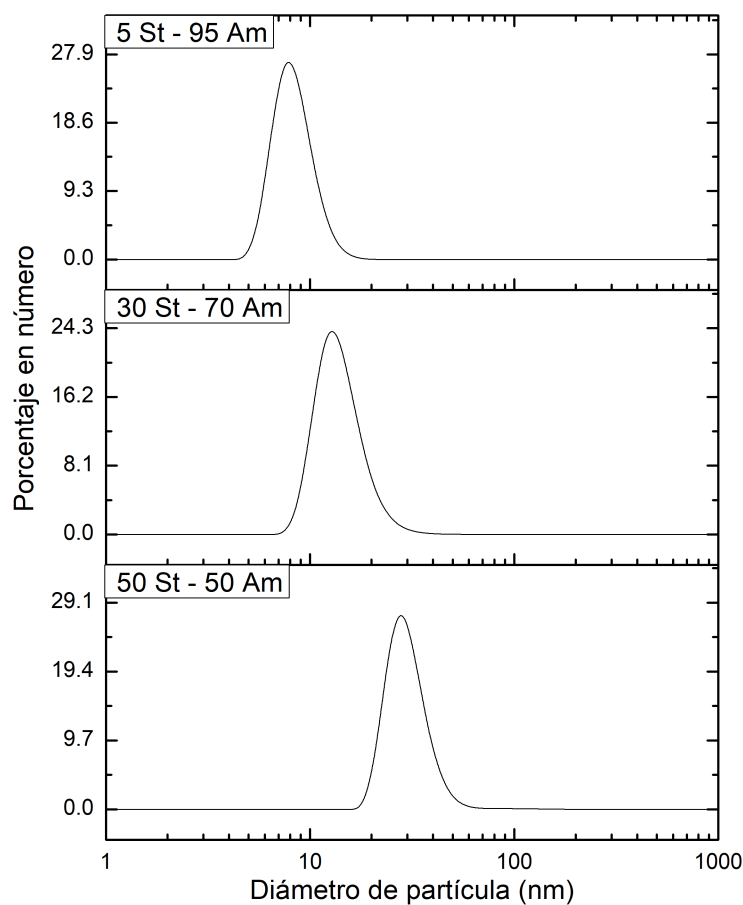


Figura 4.6: Gráfica de los tamaños de partícula, concentraciones y condiciones de la Tabla 3.3.

de 80 a 145 nm se han obtenido para el caso de para una polimerización RAFT del homopolímero de estireno. Por lo que, en este caso los los valores obtenidos se encuentran ligeramente superiores a los del homopolímero, esto puede deberse a las interacciones que ocurren al tener un copolímero anfífilo, incrementando el volumen hidrodinámico de la partícula. [37, 39]

Cabe mencionar que se realizó el estudio morfológico via DLS para la experimentación con las concentraciones resumidas en la Tabla 3.2, sin embargo, sin importar el que las muestras se sometieron a baños de ultrasonido, aumento y disminución de la concentración de la muestra, al momento de realizar las mediciones presentaban alto grado de agregados que producen baja confiabilidad en dichas mediciones en particular, por lo cual no fueron

Tabla 4.9: Tamaños de partícula, concentraciones previas a cualquier modificación experimental. Volumen de reacción 100 mL. Concentración de $[SLS] = 100$ mM.

Alimentación de monómero (% mol)		Diámetro promedio en número (nm)	Diámetro promedio en intensidad (nm)
St	Am		
30	70	7.1	65.8
50	50	16.6	128.2
70	30	31.1	142.6

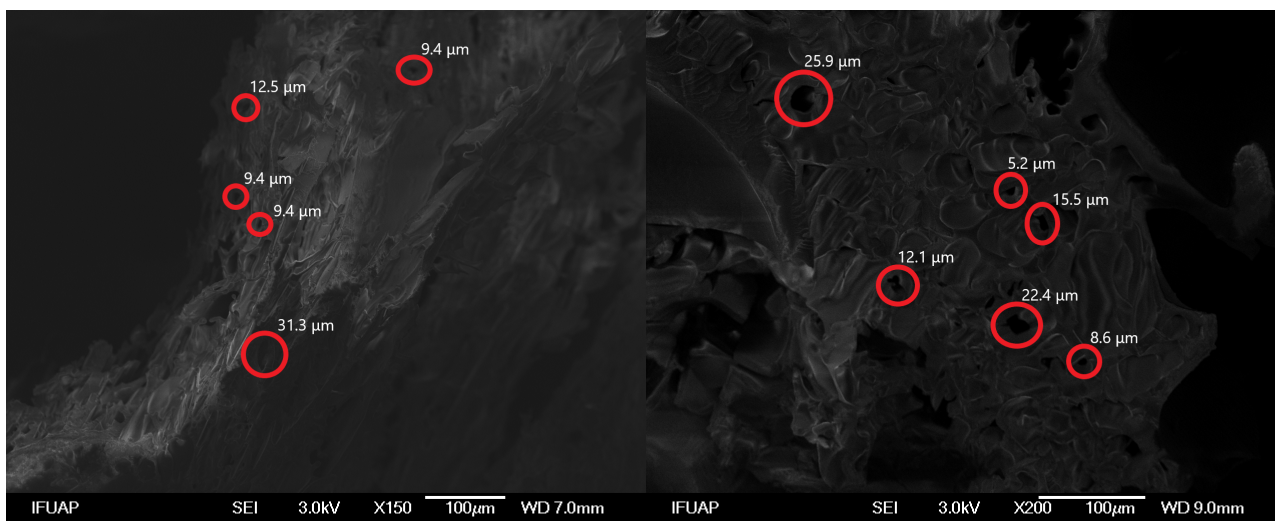
incluidas.

Tabla 4.10: Tamaños de partícula, variación de concentración de monómeros que mostraron una mejora en propiedades de partícula. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25$ mM.

Alimentación de monómero (% mol)		Diámetro promedio en número (nm)	Diámetro promedio en intensidad (nm)
St	Am		
5	95	8.4	49.2
30	70	14.2	96.4
50	50	30.5	251.8

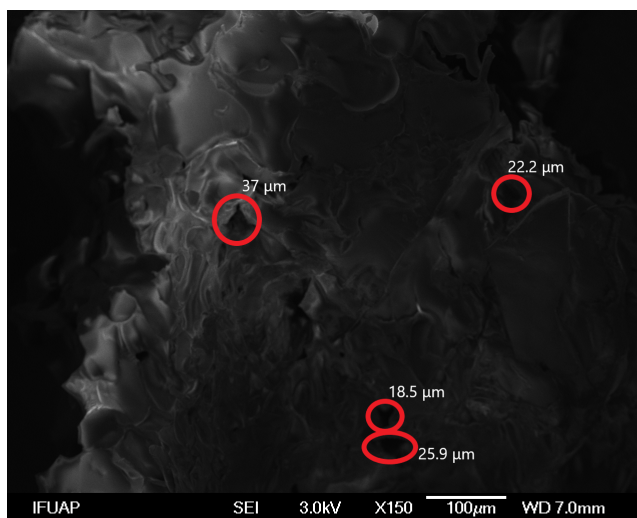
Microscopía SEM

En la Figura 4.7 se muestran las micrografías obtenidas via SEM de las muestras sólidas libres de disolvente, de las reacciones obtenidas bajo las condiciones de la Tabla 3.3. Todos los materiales son claramente amorfos, tales como los reportados por [48] y cualitativamente, se puede observar una diferencia en los agregados que forman, siendo estos mismos mas prominentes al aumentar la cantidad de estireno agregado al sistema. Los tamaños promedios de poro se encuentran en la Tabla 4.11, en donde se observa un aumento en el diámetro promedio de poro conforme se aumenta la cantidad de monómero hidrófobo (estireno) alimentado al sistema y conforme el tamaño de partícula aumenta (ver Tabla 4.10), lo cual nos indica que conforme se aumenta la cantidad de polímero hidrófobo en la estructura, la morfología de la partícula se vuelve mas grande en cuanto a tamaño (diámetro) y la porosidad aumenta.



(a)

(b)



(c)

Figura 4.7: Micrografía SEM, Tamaños de poro (diámetro), concentraciones que mostraron una mejora en propiedades de partícula. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25$ mM. a) 5 % de estireno, b) 30 % de estireno y c) 50 % de estireno

Tabla 4.11: Tamaños de poro, concentraciones que mostraron una mejora en propiedades de partícula. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25$ mM.

Alimentación de monómero (% mol)		Diámetro de poro (μm)
St	Am	
5	95	14.4
30	70	15.0
50	50	25.9

4.4. Estudio térmico (DSC, TGA)

El estudio térmico empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero sintetizado, la temperatura de transición vítrea es aquella en la que un polímero amorfo pasa de un estado vítreo (duro) a un estado blando (fundido), al cual si se le continúa aplicando calor se funden gradualmente (son moldeables). La T_g se encuentra relacionada directamente a la resistencia y capacidades de un material en cualquier aplicación, es decir sus propiedades mecánicas, las cuales incluye la resistencia a tracción, resistencia al impacto, módulo de elasticidad, caracterización del material y probablemente mas comúnmente empleado, permite conocer el intervalo de temperatura operativa del material. Es necesario mencionar que por motivos de acceso al equipo, sólo se pudo obtener el estudio térmico (tanto DSC como TGA) para la relación molar de St/Am 50/50 (ver Tabla 3.3).

Como se muestra en la figura 4.8 de las mediciones DSC la T_g se puede observar a 103 °C, lo cual se encuentra cercana al valor reportado de 105 °C en la literatura. [31] Para los homopolímeros de Ps y PAm, su T_g suele encontrarse a aproximadamente 100 °C y 188 °C respectivamente [49], la ausencia de la segunda T_g (PAm) coincide con la T_g de PS puro, lo cual es congruente con la alta incorporación de estireno en la estructura del material (ver Tabla 4.4), lo cual además sugiere una estructura de un copolímero estadístico (aleatorio).

El estudio térmico empleando la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) y análi-

El análisis térmico diferencial (DTG) tiene como finalidad el observar el cambio en la masa de una muestra sometida a aumentos graduales de temperatura en una atmósfera controlada, lo cual se puede vincular a la descomposición térmica del material, proporcionando información de la estabilidad térmica y caracterización estructural del material.

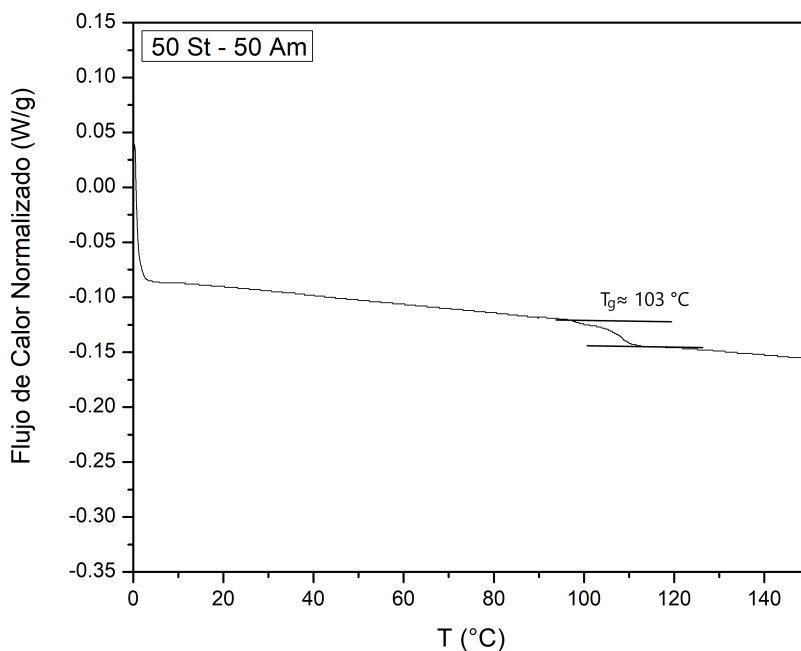


Figura 4.8: Termograma (DSC) del copolímero sintetizado, para la relación molar de alimentación 50-50, usando concentraciones de la Tabla 3.3.

Como se muestra en la figura 4.9, para el análisis TGA (a), la primera pérdida de material ocurre gradualmente hasta aproximadamente 150 °C durante lo cual ocurre debido a pérdida de agua atrapada en la estructura del material, la primera etapa de descomposición de PAm ocurre entre 230 °C y 325 °C en donde las cadenas poliméricas se mantienen intactas y ocurre la descomposición del grupo amida, la segunda etapa de descomposición se puede observar a 330-440 °C donde la mayor pérdida de masa y la descomposición de las cadenas ocurre, la tercera etapa de descomposición ocurre a 450-650 °C la cual también es atribuida a la descomposición de la cadena principal. Dichos intervalos de temperatura son comparables con los reportados para los homopolímeros por van Dyke y col. [50] y a los reportados para un copolímero de PS y PAm, lo cual corrobora la formación de una

estructura polimérica. [30,50]

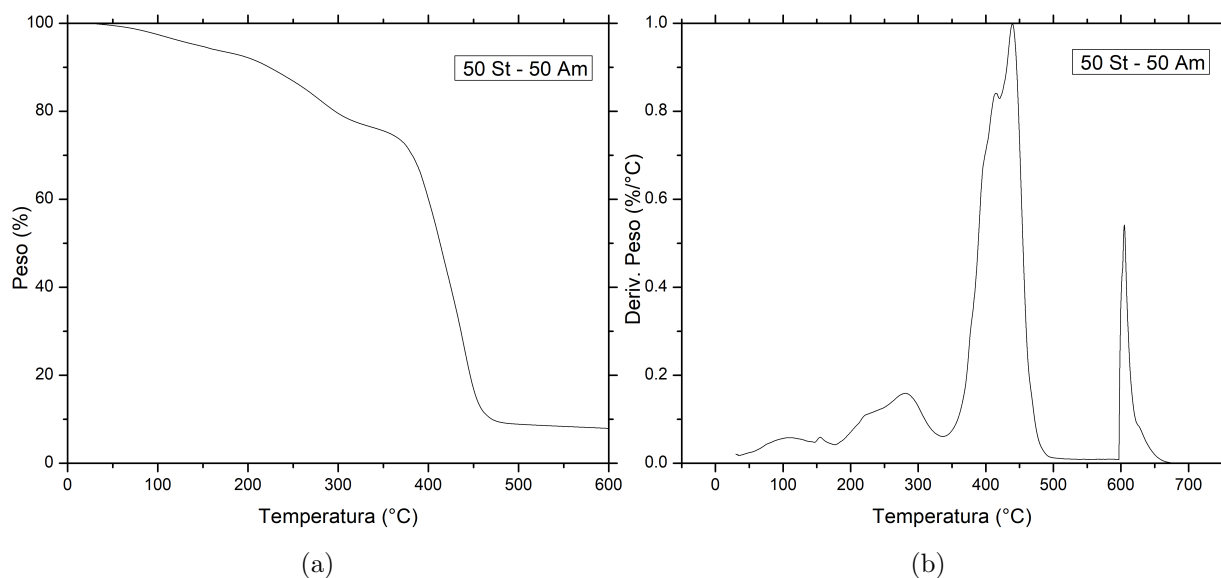


Figura 4.9: Termogramas de TGA (a) y DTG (b) del copolímero sintetizado, para la relación molar de alimentación 50-50, usando concentraciones de la Tabla 3.3.

4.5. Estudio reológico (viscosidad a esfuerzos de corte cero η_0)

En la Figura 4.10 se muestran los resultados de graficar la viscosidad en función de la velocidad de corte para la experimentación sin ninguna modificación a las concentraciones, de donde se pueden obtener gráficamente la viscosidad a esfuerzos de corte cero (esto es en el plateau donde la viscosidad es prácticamente constante), no se incluyen las demás gráficas ya que los resultados se encuentran resumidos en las Tablas que se presentan a continuación. En la Tabla 4.12 se observa una tendencia clara a aumentar la viscosidad conforme se reduce la cantidad de estireno alimentado a la reacción, a la par que el diámetro promedio en intensidad se reduce, este mismo comportamiento se repite en las Tablas 4.13 y 4.14, en donde el comportamiento característico de los copolímeros anfífilos se puede

observar claramente en la tendencia de causar un aumento considerable de la viscosidad a bajas concentraciones (y en consecuencia, incorporación a la estructura) del comonomero hidrófobo. El incremento de la viscosidad también se puede observar que ocurre a la par que se tiene un menor tamaño de partícula en intensidad (medida de agregados) en donde se tiene una disminución de tamaños de partícula conforme se incrementa la viscosidad, esto puede ser explicado debido a que con este menor volumen hidrodinámico las partículas se ven menos impedidas para interactuar y formar las conocidas redes micelares de copolímeros anfífilos [18]. Se logró confirmar el efecto del ajuste de la concentración de monómeros (ver Tabla 3.3) en donde se pudo obtener un aumento de 2 órdenes de magnitud en la viscosidad, respecto a la experimentación previa a cualquier modificación.

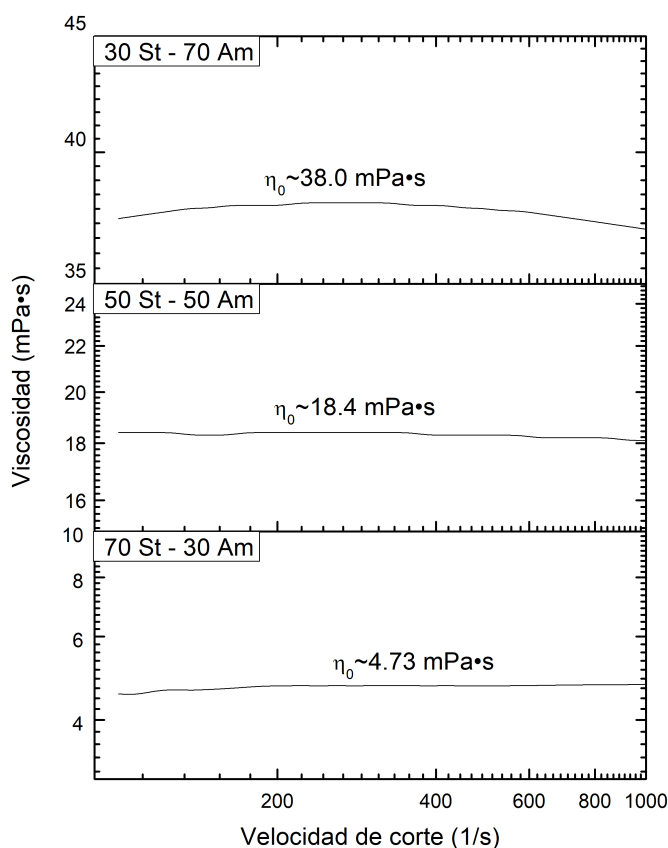


Figura 4.10: Gráfica de la viscosidad en función de la velocidad de corte, concentraciones y condiciones de la Tabla 3.1.

En cuanto a los valores numéricos para el mejor de los casos (modificación de concentración de monómeros) de la Tabla 4.14, se encuentran en el mismo orden de magnitud que los de un trabajo reportado en la literatura para una copolimerización de St y Am en emulsión con un valor reportado de 3,000 mPa·s para un copolímero con un 0.7% de incorporación de poliestireno a la estructura y de 2,000 mPa·s para un copolímero con un 0.5% de incorporación de poliestireno [51] y considerablemente mas alta para el caso reportado de 22 mPa·s, para una copolimerización de St y Am en emulsión (empleando polímeros de bajo peso molecular como emulsificantes). [52]

Tabla 4.12: Viscosidades a esfuerzos de corte cero, concentraciones previas a cualquier modificación experimental. Volumen de reacción 100 mL. Concentración de $[SLS] = 100 \frac{mmol}{L}$.

Alimentación de monómero (% mol)		η_0 (mPa·s)	Diámetro promedio en intensidad (nm)
St	Am		
30	70	38.0	65.8
50	50	18.4	128.2
70	30	4.73	142.6

Tabla 4.13: Viscosidades a esfuerzos de corte cero, variación en las concentraciones de tensoactivo, iniciador y agente RAFT. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25 \frac{mmol}{L}$.

Alimentación de monómero (% mol)		η_0 (mPa·s)	Diámetro promedio en intensidad (nm)
St	Am		
5	95	5.42	-
30	70	5.1	-
40	60	1.2	-
100	0	4.14	-

Tabla 4.14: Viscosidades a esfuerzos de corte cero, variación de concentración de monómeros que mostraron una mejora en propiedades de partícula. Volumen de reacción 33 mL. Concentración de $[SLS] = 25 \frac{mmol}{L}$.

Alimentación de monómero (% mol)		η_0 (mPa·s)	Diámetro promedio en intensidad (nm)
St	Am		
5	95	2190	49.22
30	70	1030	96.4
50	50	373	251.8

4.6. Propuesta de mecanismo de reacción para el sistema en emulsión controlado (RAFT)

Derivado de los resultados obtenidos y mostrados hasta el momento se propone un mecanismo de reacción en emulsión, de como se podría llevar a cabo la formación del copolímero, siendo que una parte de los reactivos empleados en el sistema es extremadamente hidrosolubles (acrilamida, iniciador y tensoactivo), otra parte hidrófoba (estireno) y otra parte que si bien no es completamente insoluble, es mas afín a disolverse en el estireno (agente RAFT), y debido a que se tiene evidencia de la incorporación de ambas partes en el material para formar un copolímero anfífilo (ver Capítulo 4)

El mecanismo propuesto es el siguiente:

1. Se agrega el tensoactivo al medio continuo (agua) el cual se disuelve fácilmente al ser un tensoactivo aniónico, empezando a formar un pre-semillado de micelas, el monómero hidrófobo y agente RAFT (previamente disuelto lo mas posible en el estireno) también es agregado al medio y se hinchan las micelas previamente ya formadas en el pre-semillado con el monómero hidrófobo.
2. Se agregan al sistema el monómero hidrófilo (acrilamida) e iniciador, los cuales se disolverán con facilidad en la fase continua. Una vez que se llega a temperatura de reacción, el iniciador térmico se descompondrá térmicamente, produciendo radicales

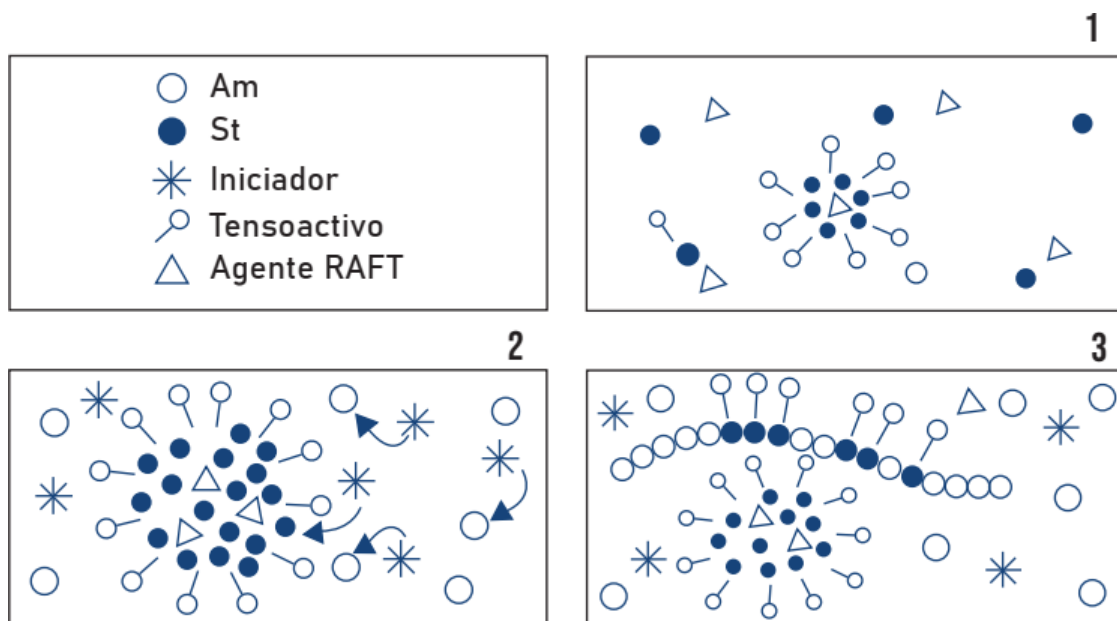


Figura 4.11: Esquema de reacción en emulsión propuesto para el sistema empleado.

libres (homólisis) que atacarán al monómero hidrófilo mayoritariamente en un principio, aún así, existirá una proporción que ataque al estireno contenido en las micelas, generando las primeras cadenas poliméricas en crecimiento que se propagarán hasta el término de la reacción. Debido a que el agente RAFT se encuentra principalmente disuelto en el estireno implica que el control se llevará en mayor parte en el estireno, teniendo una velocidad de reacción mas lenta que la acrilamida expuesta a los radicales generados por el iniciador.

- Finalmente, debido a que el polímero creciente de poliestireno en las micelas se encuentra funcionalizado por el agente RAFT, este podrá incorporarse a la cadena hidrófila (que crece considerablemente mas rápidamente). Se tendrá un copolímero estadístico (aleatorio) de estireno a lo largo de la estructura.

CAPITULO 5

Conclusiones

Se sintetizaron 10 copolímeros anfífilos de estireno/acrilamida con diferentes proporciones de comonómero hidrófobo (estireno) en una polimerización controlada vía RAFT en emulsión.

Del efecto de las proporciones de alimentación de monómeros se concluyen los siguientes puntos:

- Las mayores conversiones se obtuvieron a menores proporciones de hidrófobo, debido que se tendrán interacciones monómero-radical mas eficientes en el sistema.

Del estudio estructural por RMN ^1H , FTIR y GPC se concluyen los siguientes puntos:

- Se confirmó la formación del copolímero de St/Am, obteniéndose así un copolímero anfífilo.
- Dicho copolímero presentó un PDI bajo, lo cual confirma que el agente RAFT tuvo un control efectivo de los pesos moleculares de los copolímeros.

Del estudio térmico por DSC y TGA se concluyen los siguientes puntos:

- Se propone una estructura de copolímero estadístico (aleatorio).

Del estudio morfológico por DLS y SEM de partícula se concluyen los siguientes puntos:

- La disminución en el tamaño de partícula ocurre al disminuir la cantidad de monómero hidrófobo, lo cual es debido a que se favorecen las interacciones intermoleculares de las partículas y se asocian en arreglos micelares, a diferencia de cuando se incrementa el tamaño de partícula, lo cual nos indica asociaciones que forman precipitados/aglomerados que no interactúan eficientemente con el medio.
- El material sintetizado es de naturaleza amorfa, con un aumento en el tamaño de diámetro promedio de poro conforme se aumenta la cantidad de monómero hidrófobo alimentado al sistema.

Del estudio reológico de los materiales sintetizados se concluyen los siguientes puntos:

- La viscosidad a esfuerzos de corte cero se incrementa en gran medida conforme se alimenta en menor proporción (y en consecuencia, menor incorporación a la estructura) el comonómero hidrófobo al sistema.
- El incremento de la viscosidad ocurre a la par que se tiene un menor tamaño de partícula tanto en número como en intensidad, debido al menor volumen hidrodinámico de dichas partículas se ven menos impedidas para interactuar y formar redes micelares de copolímeros anfífilos.
- La concentración de monómeros juega un papel extremadamente importante en las propiedades reológicas finales, obteniéndose valores altos de viscosidades a mayores concentraciones de ambos monómeros, esto con el impedimento de la presencia del efecto Trommsdorff a altas concentraciones de estireno.

REFERENCIAS

- [1] Grubbs RB. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility. *Polymer Reviews*. 2011;51(2):104-37. Available from: <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.566405>.
- [2] Marić M. History of nitroxide mediated polymerization in Canada. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2021;99(4):832-52. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.23989>.
- [3] Matyjaszewski K. 8. In: *General Concepts and History of Living Radical Polymerization*. John Wiley & Sons, Ltd; 2002. p. 361-406. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471220450.ch8>.
- [4] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura 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*. 1995;28(5):1721-3. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma00109a056>.
- [5] Moineau G, Dubois P, Jérôme R, Senninger T, Teyssié P. Alternative Atom Transfer Radical Polymerization for MMA Using FeCl₃ and AIBN in the Presence of Triphenylphosphine: An Easy Way to Well-Controlled PMMA. *Macromolecules*. 1998;31(2):545-7. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma971132o>.
- [6] Matyjaszewski K. *Macromolecules*. 1998;31(15):4710-7.

- [7] Braunecker WA, Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*. 2007;32(1):93-146. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>.
- [8] Chiefari J, Chong YKB, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*. 1998;31(16):5559-62. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma9804951>.
- [9] Moad G, Rizzardo E, Thang S. Living radical polymerization by the raft process. *Australian Journal of Chemistry*. 2005;58(6):379-410. Available from: <http://dx.doi.org/10.1071/CH05072>.
- [10] Moad G, Chiefari J, Chong BY, Krstina J, Mayadunne RT, Postma A, et al. Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polymer International*. 2000;49(9):993-1001. Available from: [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200009\)49:9<993::AID-PI506>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200009)49:9<993::AID-PI506>3.0.CO;2-6).
- [11] Robles-Avila VCMAGCRACJIJREJ E. Microreología de polímeros asociativos multioniones en solución acuosa. *Revista mexicana de física*. 2010;56(2):106-12. Available from: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2010000200002&lng=es&tlng=es.
- [12] Hill A, Candau F, Selb J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules*. 1993;26(17):4521-32. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma00069a017>.
- [13] Biggs S, Selb J, Candau F. Copolymers of acrylamideN-alkylacrylamide in aqueous solution: the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions. *Polymer*. 1993;34(3):580-

91. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238619390554N>.
- [14] Hourdet D, L'Alloret F, Audebert R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions. *Polymer*. 1994;35(12):2624-30. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386194903905>.
- [15] Camail M, Margailan A, Martin I, Papailhou AL, Vernet JL. Synthesis of N-alkyl- and N-arylalkylacrylamides and micellar copolymerization with acrylamide. *European Polymer Journal*. 2000;36(9):1853-63. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305799002694>.
- [16] González-Coronel V, Jiménez-Regalado E. Synthesis, characterization and rheological properties of three different microstructures of water-soluble polymers prepared by solution polymerization. *Polym Bull*. 2009 06;62:727-36. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0053-z>.
- [17] Síntesis de polímeros asociativos termoespesantes;. Available from: <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/1533>.
- [18] González-Coronel V, 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*. 2016 03:1687-9422. Available from: <https://doi.org/10.1155/2017/8236870>.
- [19] Odian G. 6. In: *Chain Copolymerization*. John Wiley and Sons, Ltd; 2004. p. 464-543. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047147875X.ch6>.
- [20] Raffa P, Broekhuis AA, Picchioni F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2016;145:723-

33. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516302674>.
- [21] A Basic Introduction to Rheology;. Available from: <https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/WP160620BasicIntroRheology.pdf>.
- [22] Cram S, Brown H, Spinks G, Hourdet D, Creton C. Hydrophobically Modified Dimethylacrylamide Synthesis and Rheological Behavior. *Macromolecules*. 2005 03;38. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma048504v>.
- [23] An H, Lu C, Wang P, Li W, Tan Y, Xu K, et al. A novel hydrophobically associating polyampholytes of poly(AM/AA/AMQC12): Preparation, characterization, and solution properties. *Polymer Bulletin*. 2011 06;67:141-58. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0465-4>.
- [24] Regalado EJ, Selb J, Candau F. Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains. *Macromolecules*. 1999;32(25):8580-8. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma990999e>.
- [25] Fox R, McDonald A, Pritchard P. 2. In: *Fundamental Concepts*. John Wiley & Sons, Ltd; 2012. p. 31-4. Available from: http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM240/Marchi/Bibliografia/Pritchard-Fox-McDonalds_2011_8ed_Fluid-Mechanics.pdf.
- [26] Van Herk AM, Monteiro M. 6. In: *Heterogeneous Systems*. John Wiley & Sons, Ltd; 2002. p. 301-31. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471220450.ch6>.
- [27] González-Blanco R, Cunningham MF, Saldívar-Guerra E. High solids TEMPO-mediated radical semibatch emulsion polymerization of styrene. *Journal of Poly-*

- mer Science Part A: Polymer Chemistry. 2016;54(1):49-62. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.27771>.
- [28] Yilmaz F. Polymer Science. Rijeka: IntechOpen; 2013. Available from: <https://doi.org/10.5772/2749>.
- [29] Vanderhoff JW, Bradford EB, Tarkowski HL, Shaffer JB, Wiley RM. 2. In: Inverse Emulsion Polymerization; p. 32-51. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1962-0034.ch002>.
- [30] Suckeveriene R, Rahman R, Shtein I, Kharlamova N, Narkis M. Synthesis of styrene-acrylamide copolymer by surfactant-free sonicated dynamic interfacial polymerization. Polymers for Advanced Technologies. 2012 12;23. Available from: <https://doi.org/10.1002/pat.2075>.
- [31] Yan L, Ji J, Xie D, Li W, Zhang G. Surfactant-free synthesis of amphiphilic copolymer of poly(styrene-co-acrylamide) in aqueous emulsion with the assistance of ultrasound. Polymers for Advanced Technologies. 2008 03;19:221-228. Available from: <https://doi.org/10.1002/pat.1000>.
- [32] Oketola A, Torto N. Synthesis and Characterization of Poly(styrene-co-acrylamide) Polymers Prior to Electrospinning. Advances in Nanoparticles. 2013;2:87-93. Available from: <dx.doi.org/10.4263/anp.2013.22015>.
- [33] Minsk LM, Kotlarchik C, Darlak RS. Copolymerization of Acrylamide and Styrene. I. Reactivity Ratios with unperturbed Acrylamide. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1973;11:353-65.
- [34] Minsk LM, Kotlarchik C, Darlak RS. Copolymerization of Acrylamide and Styrene. II. Reactivity Ratios with unperturbed Acrylamide. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1973;11:3037-42.

- [35] Souri Z, Adeli M, Mehdipour E. Two-dimensional MoS₂: a platform for constructing three-dimensional structures using RAFT polymerization”, journal =”New J. Chem. 2020;44:17961-9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/D0NJ03285A>.
- [36] Cao Y, Shi Y, Wu X, Zhang L. Preparation of ABA triblock copolymer assemblies through “one-pot” RAFT PISA. Chinese Chemical Letters. 2019 10;31. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.10.026>.
- [37] Li L, Jiang R, Chen J, Wang M, Ge X. In situ synthesis and self-reinforcement of polymeric composite hydrogel based on particulate macro-RAFT agents. RSC Adv. 2017 01;7:1513-9. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6RA25929D>.
- [38] Wang W, Gao C, Yaqing Q, Song Z, Zhang W. In Situ Synthesis of Thermoresponsive Polystyrene-b-poly(N-isopropylacrylamide)-b-polystyrene Nanospheres and Comparative Study of the Looped and Linear Poly(N-isopropylacrylamide)s. Macromolecules. 2016 04;49. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00233>.
- [39] Truong Phuoc N, Dussert M, Whittaker M, Quinn J, Davis T. Rapid Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight and Low Polydispersity Polystyrene Diblock Copolymers by RAFT-mediated Emulsion Polymerization. Polymer Chemistry. 2015 04;6:3865-74. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5PY00166H>.
- [40] D’Agosto F, Hughes R, Charreyre MT, Pichot C, Gilbert R. Molecular Weight and Functional End Group Control by RAFT Polymerization of a Bisubstituted Acrylamide Derivative. Macromolecules. 2003 02;36. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma0256461>.
- [41] Qu YZ, Su YN, Sun JS, Wang KC. Preparation of poly(styrene-block-acrylamide)/organic montmorillonite nanocomposites via reversible addition-fragmentation chain transfer. Journal of Applied Polymer Science.

- 2008;110(1):387-91. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.28520>.
- [42] Vert M, Doi Y, Hess M. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl Chem.* 2012;84(2):377–410. Available from: <https://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>.
- [43] Mark JE. 3. In: *Thermodynamic Properties*. Springer New York, NY; 2006. p. 305-19. Available from: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-69002-5>.
- [44] Sakhawat SS, ur Rehman E. Effect of Temperature and Aprotic Solvents on the CMC of Sodium Dodecyl Sulphate. In: Kleeberg H, editor. *Interactions of Water in Ionic and Nonionic Hydrates*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1987. p. 251-5. Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-642-72701-6_45.
- [45] Silverstein RM. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley; 2014.
- [46] Mauricio. Determination of copolymer composition by benchtop NMR; 2020. Available from: <https://magritek.com/2020/11/27/determination-of-copolymer-composition-by-benchtop-nmr/>.
- [47] Yeap SP, Lim J, Ngang HP, Ooi BS, Ahmad AL. Role of Particle-Particle Interaction Towards Effective Interpretation of Z-Average and Particle Size Distributions from Dynamic Light Scattering (DLS) Analysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2018;18(10):6957-64. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15458>.
- [48] Fares HMM, Azzam EMS, Abd El-Salam HM. Synthesis and characterization of poly (styrene-co-acrylamide)-graft-polyanilines as new sorbents for mercuric present in aqueous hydrocarbon liquids. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences.* 2022;11(1):2314-8543. Available from: <https://doi.org/10.1186/s43088-022-00239-7>.

- [49] Mark JE. Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford University Press; 1999.
- [50] Van Dyke JD, Kasperski KL. Thermogravimetric study of polyacrylamide with evolved gas analysis. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1993;31(7):1807-23. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.1993.080310720>.
- [51] Muratspahić E, Brandfellner L, Schöffmann J, Bismarck A, Müller HW. Aqueous Solutions of Associating Poly(acrylamide-co-styrene): A Path to Improve Drag Reduction? *Macromolecules*. 2022;55(23):10479-90. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01219>.
- [52] Li Yt, Zhang Sf, Wang Sq, He Zy, Zhou Yl, Ren H. Structure, surface tension, and rheological behaviors of hydrophobically associative polyacrylamides by self-emulsified microemulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020;137(41):49234. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.49234>.