

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIACRILAMIDAS HIDROFÓBICAMENTE
MODIFICADAS POR LOS MÉTODOS: POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN Y
POLIMERIZACIÓN RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA**

TUTORES: Dr. CARLOS CHINEA
LIC. OSCAR RAUSEO

Trabajo Especial de Grado Presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. Glauber Mejía para
Optar al Título de Licenciado en Química.

Caracas, septiembre de 2017

Yo Dr. Carlos Chinae, Investigador del Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y el Lic. Oscar Rauseo, Investigador del Laboratorio de Polímeros en Solución Dispersión y Geles de la Gerencia Departamental de Productividad de Pozos de PDVSA-INTEVEP.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

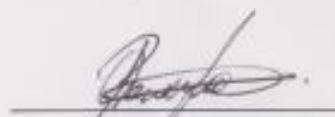
"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIACRILAMIDAS HIDROFÓBICAMENTE MODIFICADAS POR LOS MÉTODOS: POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN Y POLIMERIZACIÓN RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA"

Que presenta el Br. Glauber Benito Mejía Maldonado, para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el Laboratorio de Polímeros en Solución Dispersión y Geles de la Gerencia Departamental de Productividad de Pozos de PDVSA-INTEVEP, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 05 de Septiembre de 2017



Dr. Carlos Chinae



Lic. Oscar Rauseo.

SIMBOLOGÍA

MPR: Modificadores de permeabilidad relativa.

PAM: Poliacrilamida.

HMPAM: Poliacrilamida hidrofóbicamente modificada.

ATRP: Polimerización vía radical por transferencia atómica.

FTIR: Infrarrojo con transformada de Fourier.

RMN ¹H: Resonancia magnética nuclear de protones.

RMN ¹³C: Resonancia magnética nuclear de carbono 13.

DEPT: experimento de incremento sin distorsión por transferencia de polarización.

GC-MS: Cromatografía de gases acoplado a análisis de masas.

GPC: Cromatografía de permeación en gel.

P8A: Poli (acrilamida-co-N-octilacrilamida) obtenida vía polimerización en emulsión.

P12A: Poli (acrilamida-co-N-dodecilacrilamida) obtenida vía polimerización en emulsión.

P8ATRP: Poli (acrilamida-co-N-octilacrilamida) obtenida vía ATRP.

P12ATRP: Poli (acrilamida-co-N-dodecilacrilamida) obtenida vía ATRP.

SDS: dodecilsulfato de sodio.

KPS: persulfato de potasio.

TMEDA: N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

RESUMEN

Se efectuó la síntesis de los copolímeros poli (acrilamida-co-N-octilacrilamida) y poli (acrilamida-co-N-dodecilacrilamida) mediante los métodos polimerización en emulsión y polimerización radical por transferencia atómica (ATRP) en medio acuoso. Los monómeros hidrofóbicos N-octilacrilamida y N-dodecilacrilamida empleados en las polimerizaciones, fueron sintetizados según la “reacción de Ritter” dando como resultado al menos 3 isómeros para la N-octilacrilamida y 4 isómeros para la N-dodecilacrilamida comprobados mediante los análisis RMN ^1H ; RMH ^{13}C y GC-MS.

Como resultado de la polimerización de radicales en emulsión se obtuvo polímeros de pesos moleculares entre $(1,3 - 1,5) \times 10^5$ g/mol con polidispersidad cercanas a 2,9. Se reportó en el producto final alrededor de 1,3 % de grupos hidrofóbicos incorporados. Para lograr esta síntesis se empleó como surfactante el dodecilsulfato de sodio (SDS) y el iniciador fue el persulfato de potasio (KPS).

La síntesis ATRP de los polímeros se llevó a cabo en una sola carga, se dispuso como iniciador el ácido 2-cloroacético y como complejo catalizador cloruro de cobre (CuCl)/N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), las proporciones fueron ([monómeros]: [ácido α -cloroacético]: [CuCl]: [TMEDA]) (100: 1: 1: 2) respectivamente. El solvente empleado fue una mezcla 50:50 de agua-glicerol y la temperatura 130°C. El surfactante usado fue el tritón x-102. Como resultado se obtuvo polímeros de pesos moleculares cercanos a $7,6 \times 10^4$ g/mol, con baja polidispersidad (cercanas a 1,00). El porcentaje de incorporación de los grupos hidrofóbicos fue del 2,02 % para la poli (acrilamida-co-N-octilacrilamida), mientras que para la poli (acrilamida-co-N-dodecilacrilamida) fue 0,12%. Todos los polímeros fueron analizados por GPC y RMN ^1H .

Los resultados obtenidos comprueban que el método ATRP en medio acuoso se presenta como una alternativa posible para la síntesis de poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas bien definidas.

Palabras Clave: Reacción de Ritter, Poliacrilamidas Hidrofobicamente Modificadas, ATRP, Polimerización en emulsión.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **"Síntesis y Caracterización de Poliacrilamidas Hidrofóbicamente Modificadas por los Métodos: Polimerización en Emulsión y Polimerización Radical por Transferencia Atómica"**. Presentado por el Br. Glauber Mejía, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



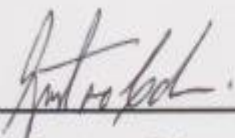
Prof. Carlos Chinaa

(Tutor)



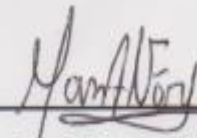
Lic. Oscar Rauseo

(Tutor)



Prof. Gustavo Cabrera

(Jurado)



Prof. Manuel Fermín

(Jurado)

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	4
1.1.- Modificadores de Permeabilidad Relativa (MPR)	4
1.2.- Poliacrilamidas Hidrofóbicamente Modificadas (HMPAM).....	5
1.2.1.- Estructura y propiedades de HMPAM	6
1.3.- Métodos de síntesis de HMPAM	9
1.3.1.- Polimerización vía radical libre en emulsión.....	10
1.3.2.- Elementos de polimerización vía radical libre en emulsión	15
1.3.3.- Polimerización vía radical por transferencia atómica (ATRP)	17
1.3.4.- Elementos de una reacción ATRP	21
1.4.- Técnicas Usadas para la Caracterización de HMPAM	25
1.4.1.- Análisis RMN ^1H	25
1.4.2.- El peso molecular de un polímero	26
1.4.3.- Análisis GPC	28
1.5.- Monómeros Hidrofóbicos.....	29
1.5.1.- Método de síntesis de monómeros hidrofóbicos	29
1.5.2.- La reacción de Ritter	30
1.5.3.- Técnicas usadas para la identificación de los monómeros hidrofóbicos ...	32
2.- OBJETIVOS.....	34
2.1.- Objetivo General.....	34
2.2.- Objetivos Específicos	34

3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	36
3.1.- Materiales.....	36
3.2.- Síntesis de Monómeros Hidrofóbicos	37
3.3.1.- Síntesis de N-octilacrilamida	37
3.3.2.- Síntesis de N-dodecilacrilamida	37
3.3.- Síntesis de HMPAM Vía Radicales Libres en Emulsión.	38
3.4.1.- Síntesis de poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida).....	38
3.4.2.- Síntesis de poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida).....	39
3.4.- Síntesis de HMPAM Vía ATRP.....	39
3.5.1.- Síntesis de poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida).....	39
3.5.2.- Síntesis de poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida).....	40
3.5.- Análisis para la Identificación de Productos de síntesis de Monómeros Hidrofóbicos	41
3.6.1.- Análisis FTIR.....	41
3.6.2.- Análisis RMN ^1H y RMN ^{13}C	41
3.6.3.- Análisis GC-MS	41
3.6.- Análisis para Caracterización de Productos de Polimerización	43
3.7.1.- Análisis RMN ^1H	43
3.7.2.- Análisis GPC	43
4.- RESULTADOS. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	45
4.1.- Síntesis de Monómeros Hidrofóbicos	45
4.2.- Síntesis de HMPAM Vía Radicales Libres en Emulsión	61
4.3.- Síntesis de HMPAM Vía ATRP.....	67

5.- CONCLUSIONES	73
6.- RECOMENDACIONES	75
7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	76
8.- ANEXOS	82
9.- APÉNDICE.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Esquema de Sistema MPR	5
Fig. 2 Asociaciones Intramoleculares e Intermoleculares de HMPAM	6
Fig. 3 Estructura de HMPAM.....	7
Fig. 4 Estructuras de distribución de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos	7
Fig. 5 Ruptura homolítica del iniciador	10
Fig. 6 Formación del radical iniciador.....	11
Fig. 7 Esquema de propagación.....	11
Fig. 8 Reacción general de propagación.....	12
Fig. 9 Reacción de terminación por combinación.....	12
Fig. 10 Reacción de terminación por desproporción	13
Fig. 11 Estructura de una micela.....	13
Fig. 12 Modelo de crecimiento del polímero por medio la formación de micelas	14
Fig. 13 Estructura del SDS.....	16
Fig. 14 Estructura del KPS	17
Fig. 15 Esquema de polimerización de radicales vivientes	17
Fig. 16 Reacción general ATRP	19
Fig. 17 Representación estructural de copolímeros de poliestireno (PS) y poliacrilamida (PAM) obtenidos por ATRP.....	20
Fig. 18 Iniciadores ATRP	22
Fig. 19 Ligandos ATRP	23
Fig. 20 Estructura de tritón x-102	24
Fig. 21 Comparación de espectro RMN ^1H de PAM vs HMPAM.....	26
Fig. 22 Ecuación de peso molecular promedio en número	27
Fig. 23 Ecuación de peso molecular promedio en peso.....	27
Fig. 24 Distribución de pesos moleculares típica de un polímero.....	28
Fig. 25 Solución de polímero fluyendo a través de una columna GPC	29

Fig. 26 Formación de amidas a partir de 2-propenoil cloruro	30
Fig. 27 Esquema de reacción de Ritter	31
Fig. 28 Espectro IR de N-octilacrilamida	46
Fig. 29 Espectro RMN ^1H de N-octilacrilamida.....	49
Fig. 30 Espectro RMN ^{13}C de N-octilacrilamida	52
Fig. 31 Rearreglo de McLafferty +1	57
Fig. 32 Estructuras de polímeros sintetizados.....	62
Fig. 33 Espectro IR de N-dodecilacrilamida	82
Fig. 34 Espectro RMN ^1H de N-octilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0	82
Fig. 35 Espectro RMN ^1H de N-dodecilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0.....	83
Fig. 36 Espectro RMN ^1H de N-dodecilacrilamida obtenido	83
Fig. 37 Espectro RMN ^{13}C de N-octilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0	84
Fig. 38 RMN-DEPT 90 de N-octilacrilamida	84
Fig. 39 RMN-DEPT 135 de N-octilacrilamida	85
Fig. 40 Espectro RMN ^{13}C de N-dodecilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0.....	85
Fig. 41 Espectro RMN ^{13}C de N-dodecilacrilamida obtenido.....	86
Fig. 42 RMN-DEPT 135 de N-dodecilacrilamida	86
Fig. 43 RMN-DEPT 90 de N-dodecilacrilamida	87
Fig. 44 Cromatograma de separación de muestra N-octilacrilamida.....	87
Fig. 45 Espectro masas de N-octilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 12,8 min	88
Fig. 46 Espectro Masas de N-octilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 13,1 min	88
Fig. 47 Cromatograma de separación de muestra N-dodecilacrilamida.....	89

Fig. 48 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 16,6 min	89
Fig. 49 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 16,7 min	90
Fig. 50 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 16,8 min	90
Fig. 51 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 17,4 min	91
Fig. 52 Espectro RMN ^1H de P8A obtenido vía polimerización en emulsión.	91
Fig. 53 Espectro RMN ^1H de P12A obtenido vía polimerización en emulsión	92
Fig. 54 Curva de calibración de Poliacrilamidas para análisis GPC	92
Fig. 55 Cromatograma de análisis GPC de polímero P8A	93
Fig. 56 Cromatograma de análisis GPC de polímero P12A	93
Fig. 57 Espectro RMN ^1H de P8AATRP	94
Fig. 58 Espectro RMN ^1H de P12AATRP	94
Fig. 59 Cromatograma de análisis GPC de polímero P8AATRP	95
Fig. 60 Cromatograma de análisis GPC de polímero P12AATRP	95
Fig. 61 Producto obtenido síntesis de P8A sin purificar	96
Fig. 62 P8A purificado	96
Fig. 63 Montaje usado para reacción ATRP	97
Fig. 64 Purificación de polímero P8AATRP	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones óptimas del análisis de GC-MS.....	42
Tabla 2. Condiciones de análisis GPS	43
Tabla 3. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR de N-octilacrilamida	47
Tabla 4. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR de N-dodecilacrilamida.....	48
Tabla 5. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de N-octilacrilamida.....	50
Tabla 6 Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de N-dodecilacrilamida.....	51
Tabla 7. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^{13}C de N-octilacrilamida.....	53
Tabla 8. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^{13}C de N-dodecilacrilamida.....	54
Tabla 9. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 12,8 min de síntesis de N-octilacrilamida	55
Tabla 10. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 13.1 min de síntesis de N-octilacrilamida	56
Tabla 11. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 16,6 min de síntesis de N-dodecilacrilamida	58
Tabla 12. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 16,7 min de síntesis de N-dodecilacrilamida	59
Tabla 13. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 16,8 min de síntesis de N-dodecilacrilamida	59
Tabla 14. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 17,4 min de síntesis de N-dodecilacrilamida	60

Tabla 15. Rendimiento de la polimerización en emulsión	62
Tabla 16. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P8A obtenido vía polimerización en emulsión	64
Tabla 17. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P12A obtenido vía polimerización en emulsión	64
Tabla 18. Fracciones molares porcentuales de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en los polímeros obtenidos vía polimerización en emulsión.....	66
Tabla 19. Pesos moleculares promedios de polímeros P8A y P12A.....	67
Tabla 20. Rendimiento de la síntesis ATRP	68
Tabla 21. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P8AATRP	69
Tabla 22. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P12AATRP obtenido vía ATRP	69
Tabla 23. Fracciones molares porcentuales de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en los polímeros obtenidos vía ATRP	70
Tabla 24. Pesos moleculares promedios de polímeros P8AATRP y P12AATRP	71

INTRODUCCIÓN

Durante el ciclo de vida de un pozo de extracción de hidrocarburos, ya sea de gas natural o de petróleo de la tierra, también se produce agua. En estos casos la cantidad de agua en la producción tiende a aumentar con el paso del tiempo en el que se lleva a cabo la extracción. Con frecuencia, la producción de agua llega a ser tan grande que, aunque se apliquen medidas correctivas para disminuir la proporción de agua/hidrocarburo, el proceso no es rentable, como consecuencia el pozo debe ser abandonado^[1]. Para solucionar este problema se inyectan soluciones poliméricas, que una vez localizadas dentro del pozo cumplen la función de controlar el flujo de agua, sin impedir el paso del crudo en el proceso de producción. Es en este escenario donde el diseño y la síntesis de dichos polímeros adquiere principal importancia.

Las poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas (HMPAM) son macromoléculas que poseen propiedades muy interesantes al permanecer en solución, entre las cuales destacan la alta viscosidad, resistencia a la degradación mecánica, resistencia a condiciones de alta salinidad, entre otras, justificando su amplia utilización, con la finalidad de mitigar el problema de control de agua en los pozos petroleros, es por ello que el siguiente trabajo de investigación está enfocado en la síntesis y caracterización de este tipo de polímeros, que funcionen como modelo de un producto comercial que pueda ser aplicado en estos casos.

La estructura de las HMPAM, está constituida de una larga cadena principal de acrilamida, que es soluble en agua, con pequeñas adiciones a lo largo de dicha cadena de un monómero insoluble en agua. Entre los distintos métodos de obtención de HMPAM destaca el método de polimerización de radicales libres en emulsión, llevado a cabo por distintos autores^{[2][3][4]}. En este proceso de polimerización, debido a que los monómeros

que formarán parte del polímero son solubles en fases distintas, se propone la formación de una emulsión con ayuda de un surfactante, el cual permite la miscibilidad de monómero hidrofóbico en el medio acuoso.

Se sabe que las propiedades de los polímeros dependen de su estructura, por lo que es de gran importancia para la síntesis de polímeros controlar la forma en que se adicionan los diversos monómeros a lo largo de la cadena. Un método que permite obtener polímeros de estructuras bien definidas, es la polimerización radical por transferencia atómica, ATRP por sus siglas en inglés. Los radicales libres son especies muy reactivas, una vez formados, reaccionan rápidamente y luego, si su concentración es suficiente, aumentan las probabilidades de que dos radicales se encuentren y reaccionen entre sí para anularse, lo que dificulta el control de una reacción selectiva. Las reacciones ATRP logran el control de la polimerización mediante la formación de una “especie durmiente” la cual puede activarse en radical y desactivarse reversiblemente mediante una reacción de equilibrio químico, inhibiendo las reacciones de terminación, ya que, si el equilibrio favorece a las especies inactivas, las probabilidades de que dos radicales activos se encuentren y terminen disminuyen^[5].

El hecho de controlar la terminación de las especies radicales, permite que una vez haya reaccionado la mayoría de un monómero específico, pueda ser añadidas cargas sucesivas de otros monómeros compatibles con las condiciones de reacción, continuando el proceso de polimerización, de esta manera, se pueden construir estructuras muy complejas de polímeros, imposibles de lograr aplicando otros métodos de polimerización.

En las páginas que se desarrollan a continuación se expone el resultado de un proyecto que comprende la síntesis y caracterización de poliacrilamidas hidrofóticamente modificadas, de manera más específica, copolímeros de acrilamida-co-N-octilacrilamida y acrilamida-co-N-dodecilacrilamida, ambos obtenidos tanto por el método de polimerización en emulsión como por el método ATRP. Adicionalmente, se expone también, la síntesis e identificación de los monómeros hidrofóuticos N-octilacrilamida y N-dodecilacrilamida, que posteriormente fueron usados para dichas polimerizaciones.

1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1.1.- Modificadores de Permeabilidad Relativa (MPR)

De manera general, los modificadores de permeabilidad relativa son sistemas que se usan en la industria como método de control de agua en la producción de crudo, están conformados típicamente por soluciones poliméricas diluidas, el polímero en solución posee la capacidad de adherirse en las paredes del medio poroso del yacimiento donde ocurre el flujo tanto de agua como de crudo durante el proceso de extracción[6]. La presencia de dichos polímeros en el poro tiene el efecto de reducir el flujo de agua sin bloquear completamente el poro y favoreciendo el paso del crudo, un proceso que supone menos riesgos con respecto a otras técnicas de control de agua en la que se aplica completamente el sellado del medio poroso y que requiere costosas zonas de aislamiento^[7].

Algunos de los polímeros usados como MPR, llamados polímeros asociativos, están estructurados por largas cadenas de grupos hidrofílicos y una menor cantidad de grupos hidrofóbicos (generalmente entre un rango correspondiente al 0,02% - 10% en mol de hidrofóbicos con respecto a 99,98% - 90% en mol de hidrofílicos)^[8]. El efecto que tienen estos polímeros una vez adsorbidos en el medio poroso es de carácter selectivo ante el paso de agua y crudo, ya que los grupos hidrofílicos se disponen rodeando la película de agua reteniéndola mientras que los grupos hidrófobos se disponen en la superficie del poro de manera tal que facilitan el paso de crudo a través del mismo^[9], como lo ejemplifica la Fig. 1.

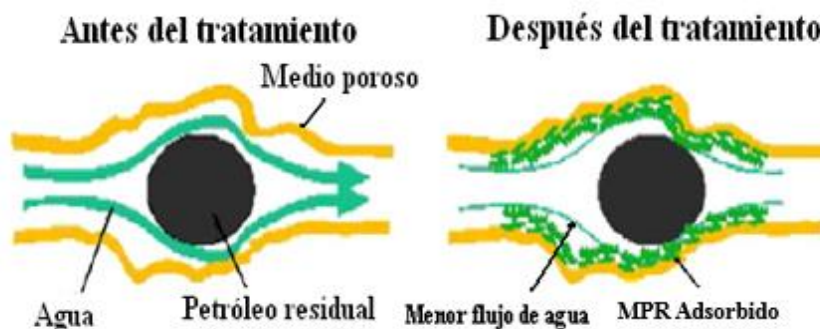


Fig. 1 Esquema de Sistema MPR

Al momento de seleccionar un material polimérico para ser empleado en el proceso de control de agua, es importante tener en cuenta las propiedades de dicho polímero, siendo específico, la resistencia a las condiciones de operación a la que será sometido (temperatura, salinidad, degradación mecánica, etc). Entre los tipos de polímeros asociativos destacan las poliacrilamidas hidrofóticamente modificadas, las cuales presentan buenas propiedades de resistencia a las condiciones de explotación del pozo^[10].

1.2.- Poliacrilamidas Hidrofóticamente Modificadas (HMPAM)

Las poliacrilamidas, como su nombre lo indica, son macromoléculas que se obtienen generalmente de la polimerización de la acrilamida, son solubles en agua y de poseer un elevado peso molecular ($>1 \times 10^6$ g/mol) presentan importantes aplicaciones como viscosificantes. Se dice que son hidrofóticamente modificadas cuando en su larga cadena hidrofílica se insertan grupos funcionales hidrofóbicos, los cuales si se encuentran en solución acuosa a una concentración específica (que depende de la

estructura), generan interacciones intramoleculares e intermoleculares (Fig. 2), es por eso que son catalogadas como polímeros asociativos^[11].

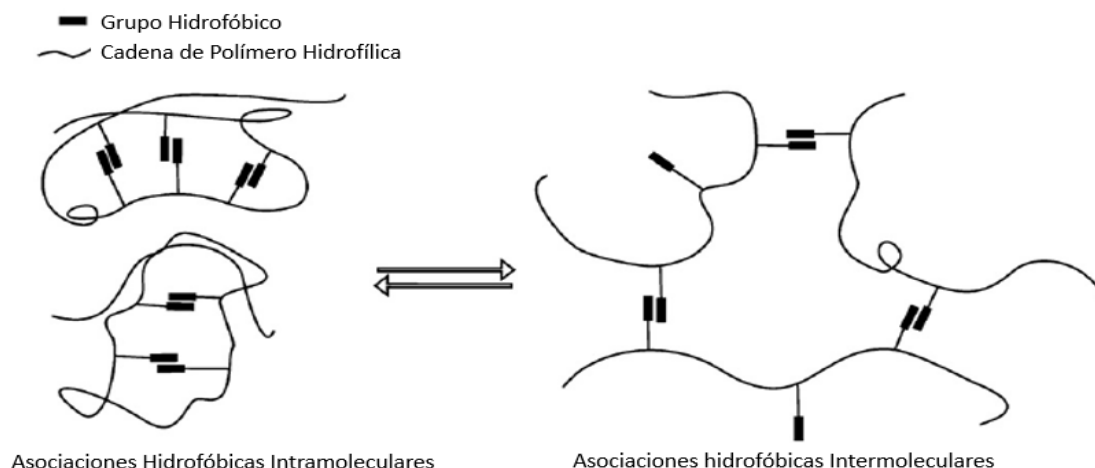


Fig. 2 Asociaciones Intramoleculares e Intermoleculares de HMPAM

1.2.1.- Estructura y propiedades de HMPAM

La estructura de los polímeros HMPAM se distingue principalmente por el tipo de monómero hidrofóbico y su distribución a lo largo de la cadena. Existen diversos tipos de monómeros hidrofóbicos que han sido anexados a poliacrilamidas, tales como: acrilatos o derivados de metacrilatos, grupos alquílicos con diferentes números de carbonos con gran variedad de estructuras complejas de grupos aromáticos, grupos con estructuras de switterion, que pueden modificar sus propiedades con variaciones de pH de la solución^[10]. Pero entre los más simples se encuentran las N-alkilacrilamidas, que al ser empleadas dan origen a polímeros del tipo expuesto en la Fig. 3.

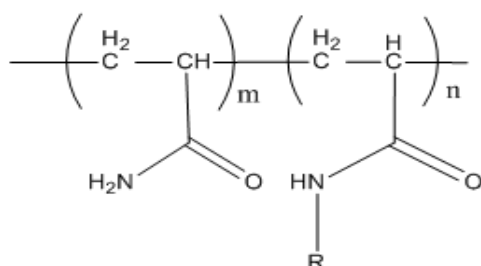


Fig. 3 Estructura de HMPAM

Donde “R” corresponde a una cadena alquílica de determinado número de carbonos, por lo tanto, la unidad repetitiva “n” corresponde a la parte hidrofóbica y la unidad repetitiva “m” a la parte hidrofílica. Las distribuciones de las unidades repetitivas a lo largo de una cadena pueden ser alternadas de manera aleatoria, en bloque o en gradiente como lo ejemplifica la Fig. 4 y dependerán del tipo de método de síntesis que sea empleado para obtener el polímero.



Fig. 4 Estructuras de distribución de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos

Es posible que las cadenas durante el proceso de polimerización no crezcan de manera lineal, donde los monómeros se enlazan de una forma continua en una cadena principal, también es posible que se enlacen dos o más cadenas principales de distintos

tamaños para dar origen a un polímero ramificado, o que varias cadenas principales se enlacen entre sí para originar un polímero entrecruzado.

Se ha comprobado que dependiendo de cómo sea la distribución de los grupos hidrofóbicos las propiedades en solución varían notablemente, por ejemplo, los polímeros en solución HMPAM que poseen grupos hidrofóbicos distribuidos en bloque presentan mayor viscosidad que los polímeros HMPAM que distribuyen sus polímeros hidrofóbicos de manera aleatoria, para una concentración específica^{[12][13]}. Por otra parte, polímeros con la estructura similar a la que se presenta en la Fig. 3, que poseen 0,5% mol de grupos hidrofóbicos con distribución de sus hidrófobos en bloque, donde, la cadena alquílica tiene más de 12 átomos de carbonos enlazados, son insolubles en agua a concentraciones 0,44M^[4].

Con respecto a la temperatura, las poliacrilamidas en general presentan buena resistencia a condiciones de altas temperaturas, de hecho, un estudio realizado ha expuesto estos polímeros a temperaturas de 120 °C durante un mes dando como resultado que mantiene su estabilidad^[14], sin embargo, se ha observado que a medida que se aumenta la temperatura, disminuye la fuerza de las asociaciones que forman los grupos hidrofóbicos, esto se debe a que con el aumento de la energía se incrementa la movilidad de las cadenas, ocasionando, la disminución de la viscosidad y aumento de la solubilidad^[15].

Las asociaciones intramoleculares e intermoleculares de los grupos hidrofóbicos hacen a estos polímeros resistentes a la degradación mecánica, si los comparamos con las poliacrilamidas sin modificar, ya que cuando son sometidos a cizallamiento, la fuerza aplicada hace que se rompan las interacciones entre los grupos hidrofóbicos antes de

que se pueda ocurrir cualquier daño irreversible en las cadenas como tal. Una vez cesa la aplicación de fuerza, vuelven a formarse de nuevo las interacciones y el polímero vuelve a su estado de viscosidad inicial. Dichas propiedades específicas hacen que esta clase de polímeros sean considerados como productos de principal aplicación en la industria, particularmente en la petrolera^[16].

1.3.- Métodos de síntesis de HMPAM

Existen distintos métodos probados para obtener poliacrilamidas hidrofóbicamente modificadas. Las poliacrilamidas sin modificar son usualmente preparadas vía polimerización de radicales libres en solución acuosa^[17]. Para establecer el proceso de polimerización entre los dos monómeros, tanto el hidrofóbico como el hidrofílico, la dificultad principal de la reacción es básicamente la inmiscibilidad de los mismos en solución, la simple dispersión del monómero hidrofóbico como finas partículas en el medio acuoso con ayuda de agitación, se denomina polimerización heterogénea y no es un proceso óptimo, pues se ve limitada la incorporación del monómero hidrofóbico^[11], es por eso que para llevar a cabo la polimerización y solucionar dicho problema, se dispone generalmente de 3 métodos principales:

1. Llevar a cabo la polimerización en un solvente orgánico o una mezcla de solventes basada en parte orgánica y parte acuosa, donde ambos monómeros sean solubles. Generalmente, cuando los copolímeros obtenidos como resultado no son solubles en este medio de reacción, se denomina polimerización por precipitación^[18]. Solo algunos ejemplos han sido reportados en donde el copolímero resultante es mantenido en solución, estos ejemplos son conocidos como polimerización homogénea.

2. El método de polimerización en emulsión o polimerización micelar, método ampliamente estudiado, donde la adición de un surfactante a la solución acuosa asegura la solubilidad del monómero hidrofóbico en dicha solución a través de la formación de micelas^[19].
3. Otra forma de llevar a cabo la síntesis es por post-modificación, consiste en polimerizar la acrilamida y luego modificar la poliacrilamida obtenida introduciendo las cadenas hidrofóbicas mediante una sustitución usando un haluro de alquilo. Este método generalmente da origen a una distribución aleatoria de los grupos hidrofóbicos en el copolímero finalmente sintetizado^[20].

1.3.1.- Polimerización vía radical libre en emulsión

La polimerización vía radical libre consiste en una reacción en cadena que puede ser explicada básicamente en una secuencia de tres pasos: Iniciación, Propagación y terminación^[21].

- **Iniciación:** Se considera que el paso de iniciación involucra dos reacciones. La primera (Fig. 5), es la producción de radicales libres que se define como la ruptura homolítica de un enlace en la especie denominada “Iniciador” (I) para dar origen al par de radicales libres ($R\cdot$) y donde “ k_d ” es la constante de velocidad de disociación del iniciador.

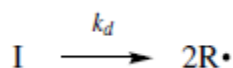


Fig. 5 Ruptura homolítica del iniciador

La segunda parte de la iniciación (Fig. 6) involucra la adición de uno de los radicales a la primera molécula de monómero para producir el radical iniciador de cadena ($M_1\cdot$) donde “M” representa una molécula de monómero y k_i es la constante de velocidad para la iniciación.

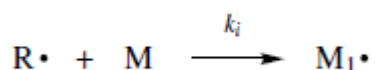


Fig. 6 Formación del radical iniciador

Es de notar que el radical “R.” se define como iniciador radical o radical primario para ser distinguido de la especie iniciadora de cadena “ $M_1\cdot$ ”.

- **Propagación:** Consiste en el crecimiento de las especies $M_1\cdot$ por adición sucesiva de grandes cantidades de moléculas de monómero y donde cada adición crea un nuevo radical libre similar a $M_1\cdot$ con la diferencia de que la unidad monomérica es mayor. Las adiciones sucesivas pueden ser representadas como la Fig. 7

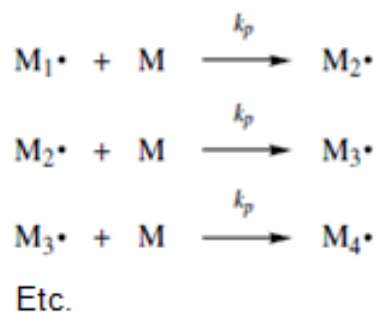


Fig. 7 Esquema de propagación

Y de forma general como Fig. 8 donde k_p representa la constante de velocidad de propagación.

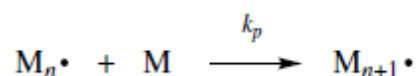


Fig. 8 Reacción general de propagación

- **Terminación:** Una vez el crecimiento de las cadenas en el proceso de propagación sea menos probable debido a la disminución de la cantidad de monómero libre para reaccionar, aumentan las probabilidades de que los radicales libres se encuentren y se anulen. La terminación es una reacción bimolecular que puede ocurrir, en algunos casos, entre dos radicales que se combinan, como ejemplifica la Fig. 9, donde k_{tc} es la constante de terminación bimolecular.

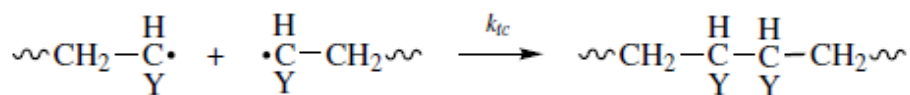


Fig. 9 Reacción de terminación por combinación

En otros casos la terminación ocurre por una reacción de desproporción, en la que un hidrogeno radical que se encuentra en posición beta a un centro radical es trasferido a otro centro radical. Lo que da origen a lo formación de dos moléculas de polímeros, uno saturado y el otro insaturado según la Fig. 10, donde k_{td} se define como la constante de terminación por desproporción.



Fig. 10 Reacción de terminación por desproporción

Se puede observar que en la reacción de terminación por desproporción una de las cadenas resultantes culmina su crecimiento, la otra cadena queda provista de un doble enlace por el que puede seguir creciendo.

Como se especificó anteriormente, para la aplicación del método de polimerización en emulsión se propone el uso de un surfactante que garantice la solubilidad cuantitativa de ambos monómeros. Las moléculas de surfactante, si se encuentran en suficiente concentración se agrupan rodeando los monómeros hidrofóbicos que se presentan en menor proporción en la mezcla con respecto a la cantidad de monómeros hidrofílicos, formando estructuras esféricas denominadas micelas, en la Fig. 11 Se observa la representación gráfica de un corte transversal de una micela modelo.

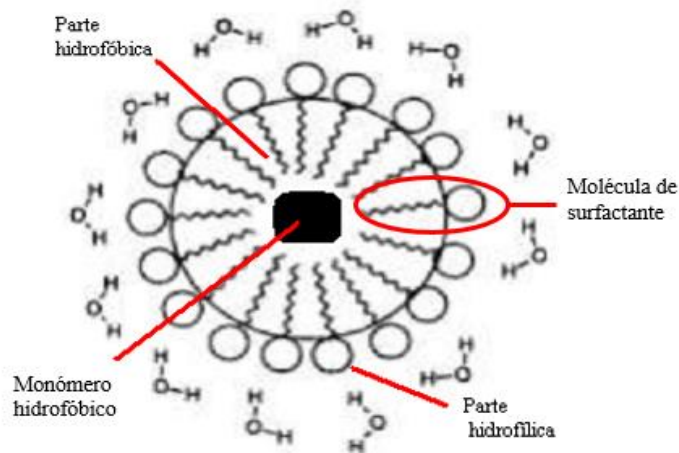


Fig. 11 Estructura de una micela

Las micelas influyen en el crecimiento de la cadena del polímero dando origen a distribución de los grupos del tipo bloque en gradiente, donde en algunas zonas predomina la conexión de varios grupos hidrofóbicos consecutivos mientras que en otras zonas predominan los grupos hidrofílicos consecutivos, se dice que los bloques se distribuyen en forma de gradiente debido a que a medida que avanza la reacción la concentración del monómero hidrofóbico disminuye, por lo tanto, la cantidad de hidrófobos por micela es cada vez menor, entonces el grupo de moléculas hidrófobas transferidos a la cadena consecutivamente es cada vez menor. El esquema de crecimiento de la cadena se encuentra ejemplificado en la (Fig. 12). Existe evidencia experimental directa de la formación de polímeros estructurados en bloque^[11], fue reportada de estudios fotofísicos en derivados de poliacrilamidas que contenían en sus grupos hidrofóbicos sustituyentes aromáticos y que fueron sintetizados a través de la formación de micelas.

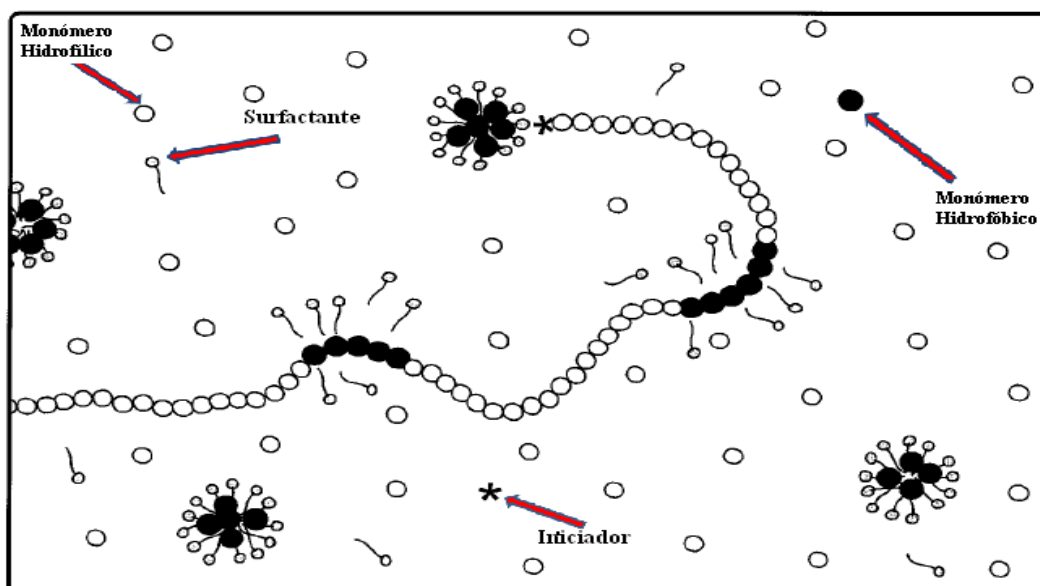


Fig. 12 Modelo de crecimiento del polímero por medio la formación de micelas

1.3.2.- Elementos de polimerización vía radical libre en emulsión

Candau y Selb^[19] establecen para el caso de la síntesis de HMPAM, los parámetros más importantes que se deben tener en cuenta al momento de practicar este tipo de polimerización, destacando: la naturaleza y relaciones molares de los monómeros a polimerizar, la naturaleza del surfactante y por último el iniciador, que en caso de descomponerse térmicamente condiciona la temperatura de reacción. Modelos de condiciones experimentales para llevar a cabo la síntesis, han sido descritos por Vallint^[3] y por Turner^[22] entre otros. A continuación, se presenta un breve resumen de cada parámetro en particular y sus características principales:

- **El monómero hidrofílico:** se han planteado varios tipos de monómeros siendo la acrilamida el principal monómero soluble en agua utilizado. Los monómeros de acrilamida pueden contener grupos carboxilatos y sulfonatos incluidos, de hecho, la hidrólisis de HMPAM se plantea como una vía alternativa para la introducción de carboxilatos en el copolímero.
- **El monómero hidrofóbico:** La elección de monómeros N-alquilacrilamida ante monómeros hidrofóbicos de otra naturaleza se establecen a priori por preferencia de tener monómeros con similares grupos funcionales y similar reactividad del monómero hidrofílico, sin embargo, existen diversas publicaciones en donde acrilatos o metacrilatos han sido polimerizados con acrilamida^[23]. El tamaño de la cadena alquílica conectada al átomo de nitrógeno puede variar dependiendo si es lineal o ramificada típicamente conteniendo entre 8 y 12 átomos de carbono. La utilización de grupos hidrofóbicos que contengan anillos aromáticos puede ser ventajosa si se desea hacer análisis de UV o de fluorescencia.

- **El surfactante:** El surfactante más frecuentemente utilizado para este tipo de polimerización es el dodecilsulfato de sodio (SDS) debido a que pertenece a la clase de surfactantes iónicos solubles en agua y en el caso del SDS la parte hidrofílica está compuesta por un grupo funcional cargado negativamente (sulfato) por lo que se clasifica más estrictamente como un surfactante aniónico, su estructura molecular se representa en la (Fig. 13).

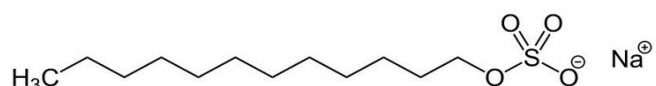


Fig. 13 Estructura del SDS

La característica hidrofóbica e hidrofílica de los surfactantes permite la agrupación orientada de las moléculas del surfactante alrededor del monómero hidrofóbico para formar las micelas. Se han reportado métodos en los cuales se han sintetizado HMPAM mediante el uso de surfactantes no iónicos^[22].

- **El iniciador:** El iniciador ampliamente usado para soluciones acuosas es el persulfato de potasio (Fig. 14), que por ser un iniciador iónico es soluble en agua, su rango de temperatura para promover la ruptura homolítica del enlace oxígeno-oxígeno y generar los respectivos radicales libres, que darán inicio a la reacción en cadena se encuentra entre 35°C y 55°C, por lo que usualmente se lleva a cabo las copolimerizaciones a 50°C^[24]. Sin embargo, se han reportado estudios en los cuales se ha sintetizado HMPAM usando iniciadores que se activan mediante sistemas redox, incluso iniciadores solubles en la fase orgánica^[19].

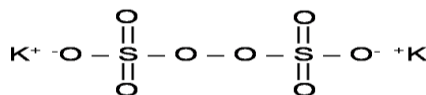


Fig. 14 Estructura del KPS

1.3.3.- Polimerización vía radical por transferencia atómica (ATRP)

La síntesis de copolímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades bien definidas ha sido de gran interés en la química de los polímeros. A diferencia de los demás métodos de polimerización radical donde las reacciones de terminación son irreversibles, surge un método de polimerización que permite controlar dichas reacciones de terminación mediante reacciones reversibles de equilibrio químico, minimizando las probabilidades de terminación irreversibles entre radicales libres que se propagan^[5], es por eso que este tipo de polimerizaciones son denominadas “polimerizaciones de radical viviente”. Las terminaciones de los radicales que se encuentran propagándose son inhibidas promoviendo la formación de una “especie durmiente” la cual es mucho más favorecida que la terminación bimolecular normal, y que podrá ser transformada reversiblemente nuevamente en el radical propagante, el proceso se describe en la Fig. 15.

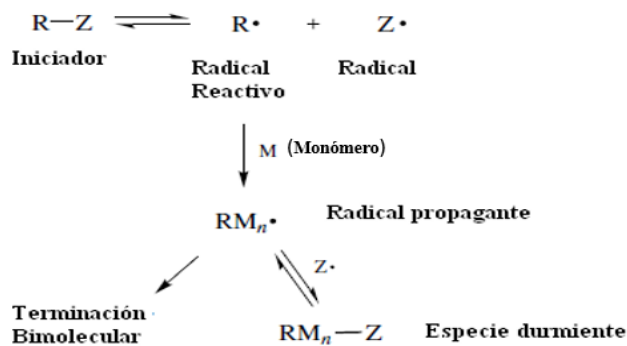


Fig. 15 Esquema de polimerización de radicales vivientes

Para lograr un control efectivo de la polimerización viviente es importante que la iniciación se lleve a cabo en un periodo de tiempo muy corto, pero es el rápido equilibrio entre los radicales que se propagan y las especies durmientes con una apropiada constante de equilibrio lo que determina las características de dicho sistema de reacción. La constante de equilibrio entre especie propagante y especie durmiente debe ser baja pero no excesivamente baja, de tal manera que garantice una concentración de radicales propagantes razonable, pero sin que dicha concentración sea tan alta como para que las reacciones de terminación bimoleculares sean importantes, ya que los radicales propagantes actúan como especie controladora porque son suficientemente reactivos, tanto para acoplarse al monómero y propagar el crecimiento de la cadena polimérica, como para convertirse reversiblemente en especie durmiente (la cual no se propaga), la constante de equilibrio debe entonces favorecer las especies durmientes varios órdenes de magnitud. Normalmente, las concentraciones de radicales propagantes se encuentran entre $10^{-7}M - 10^{-8}M$ mientras que la concentración de las especies durmientes entre $10^{-1}M - 10^{-3}M$ [21].

Las polimerizaciones vía radical libre por transferencia atómica (ATRP) pertenecen al grupo de polimerizaciones vivientes como también lo son los métodos: polimerización por radicales libres estables (SFRP), polimerización por adición, fragmentación y transferencia (RAFT), entre otros[25]. Sin embargo, entre los métodos, ATRP es ampliamente el más usado debido a su tolerancia a las distintas condiciones de reacción y a la variedad de monómeros que pueden polimerizarse[26][27]. Un modelo de reacción ATRP de forma general se resume en la Fig. 16

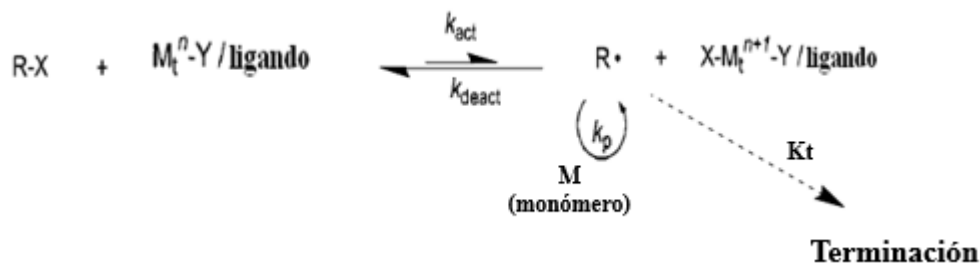


Fig. 16 Reacción general ATRP

En la reacción ATRP el iniciador, que posteriormente será transformado en especie durmiente, cuando se genere el primer radical propagante y se acople a una o más moléculas de monómero, posee usualmente un halógeno terminal (R-X), el cual es extraído mediante una reacción de equilibrio óxido-reducción por un complejo de metal de transición ($M_t^n - Y / \text{ligando}$, donde “Y” puede ser otro ligando o el contraión) que actúa como catalizador. Una vez extraído, el halógeno se coordina al complejo de transición y se genera el radical propagante. Por su parte el radical propagante puede hacer una de tres cosas:

1. Reaccionar con el monómero y seguir con la propagación (con constante de reacción K_p).
2. Reaccionar con el complejo de metal de transición para formar la especie durmiente y el complejo metálico de más bajo estado de oxidación (con constante k_{deact}).
3. Reaccionar con otro radical propagante y dar lugar a la terminación por acoplamiento o desproporción (con constante de reacción K_t).

En una reacción ATRP bien controlada solo un pequeño porcentaje de cadenas poliméricas durante el proceso de propagación experimentan la terminación, no más del 5%^[5], lo que indica que se favorece la formación de la especie durmiente y la pequeña proporción de la especie propagante “R.” reaccionara con el monómero en solución antes de terminar. Este hecho está respaldado, por el principio de que la k_{deact} debe ser considerablemente mayor k_{act} y por lo tanto las probabilidades de que se encuentren dos radicales propagantes para terminar son menores.

Polimerizaciones de radicales vivientes han sido llevadas a cabo prolongando el tiempo de vida de las especies durmientes durante horas^[21], en consecuencia, puede llevarse a cabo una segunda carga o múltiples cargas consecutivas de monómeros para la obtención de polímeros en bloques o de estructuras bien definidas^[28]. Algunas de las estructuras complejas de polímeros obtenidas por ATRP han sido publicadas por Patricio Raffa^[29] y se aprecian en la Fig. 17.

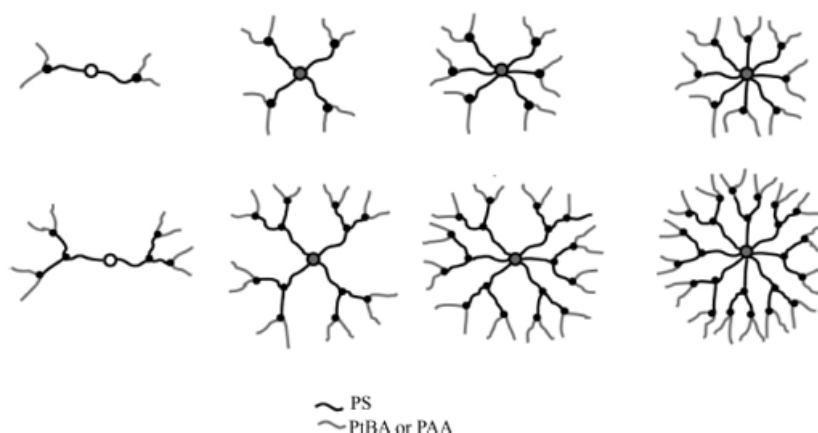


Fig. 17 Representación estructural de copolímeros de poliestireno (PS) y poliacrilamida (PAA) obtenidos por ATRP

Debido a la capacidad para crear materiales bien definidos, esta técnica se presenta como una herramienta que ofrece importantes ventajas para construir nanoestructuras para microelectrónica, biotecnología y otras áreas^[5].

1.3.4.- Elementos de una reacción ATRP

1. **El monómero:** Los monómeros típicos son aquellos que tienen sustituyentes que puedan estabilizar el radical propagante ya sea por efecto inductivo o por resonancia. Gran variedad de monómeros han sido polimerizados usando ATRP, tales como: estireno, metacrilatos y acrilonitrilo, incluso polimerizaciones que incluyen la apertura de anillos^[5]. En el caso de acrilamidas, también han sido polimerizadas vía ATRP^{[30][31][32]}.
2. **El iniciador:** Varios iniciadores han sido utilizados y casi todos tienen un grupo funcional adyacente al átomo donde se forma el radical, esto con la finalidad de estabilizar dicho radical por deslocalización o inducción (grupos como fenilos, ciano, cetonas, etc.). El papel principal del iniciador es determinar el número de cadenas de polímeros que crecerán, por lo tanto, es de gran importancia para el resultado del peso molecular final del polímero. En ATRP, los haluros de alquilo son típicamente utilizados como iniciadores. Para obtener polímeros bien definidos con una distribución de peso molecular estrecha, el halogenuro debe tener la capacidad de migrar rápidamente y selectivamente de la cadena creciente al complejo de metal de transición y viceversa. Cuando el haluro es cloruro o bromuro el control del peso molecular es optimizado^[5]. Algunos estudios más específicos proponen que para la obtención de poliacrilamidas es mejor que el haluro sea cloruro en lugar de bromuro, pues, el cloruro presenta mayor resistencia a una reacción de sustitución que pueda llevarse a cabo por nitrógeno de la acrilamida y

que compita con la reacción polimerización, aumentando el porcentaje de productos no deseados^{[26][33]}. Poliacrilamidas han sido sintetizadas bajo distintos métodos en sistemas acuosos usando como iniciador 2-cloro-propanonato de metilo^[31], 2-cloropropanoamida^[26] y ácido 2-cloroacético^[34] (Fig. 18).

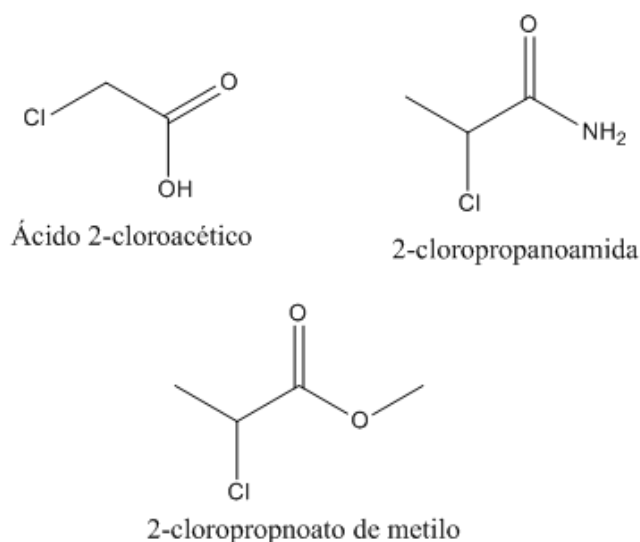


Fig. 18 Iniciadores ATRP

3. **El Catalizador:** Quizás el componente más importante de ATRP es el catalizador, ya que determina la posición del equilibrio y del cambio dinámico entre las especies durmientes y activas. Para optimizar este proceso existen varios requisitos: primero el centro metálico debe tener por lo menos dos estados de oxidación accesibles separados por un electrón. Segundo el centro metálico debe tener razonable afinidad por el halógeno. Tercero, el metal debe tener la capacidad de expandir la esfera de coordinación para acomodar el pseudo-halógeno. Cuarto, el ligando que forma el complejo con el metal debe ser relativamente fuerte. Los metales de transición pueden ser variados, como por ejemplo cobre, hierro, rutenio, níquel, rodio, o paladio. Mientras que el ligando con el que forma el complejo el metal de transición usualmente son derivados de la piridina, pero

aminas lineales y fosfinas también han sido empleadas exitosamente^[35]. Para la síntesis de poliacrilamidas en medio acuoso se ha utilizado como fuente de metal de transición el cloruro cuproso (CuCl), como ligando destacan la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA)^[32] y tris[2-(dimetilamino)etil]-amina (Me₆TREN)^[31] (Fig. 19).

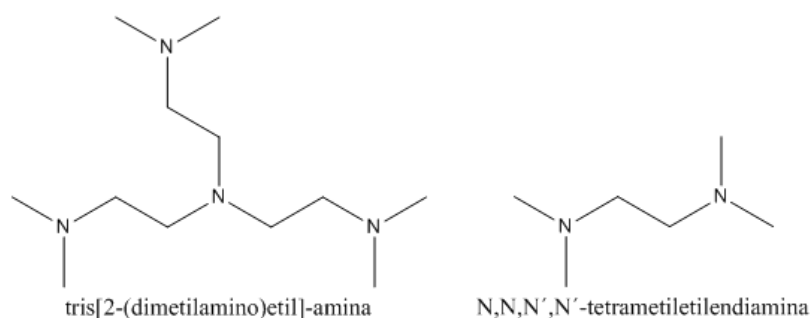


Fig. 19 Ligandos ATRP

- 4. El solvente:** Polimerizaciones vía ATRP pueden ser llevadas a cabo en sistemas homogéneos o sistemas heterogéneos (emulsiones y suspensiones). Varios solventes como benceno, tolueno, anisol, acetona, éter, etanol y muchos otros han sido usados para diferentes monómeros. Un solvente extra es a veces necesario, especialmente cuando el polímero obtenido es insoluble en el monómero. Debe tomarse en cuenta que el solvente no reaccione con los radicales, al igual que no debe envenenar el catalizador (un buen ejemplo de desactivación del catalizador es el caso de ácidos carboxílicos y fosfinas usando catalizadores de cobre) y evitar reacciones secundarias como la eliminación o sustitución del halógeno en la cadena creciente polimérica^[5]. Las reacciones ATRP pueden ser llevadas a cabo usando agua como solvente, aunque, existe una fuerte tendencia a que los medios próticos desactiven el complejo catalizador, dando como resultado la pérdida del control de la reacción, por esa razón las reacciones ATRP en medio acuoso

presentan una dificultad extra en comparación a las ATRP llevadas a cabo en solventes apróticos, en cuanto a la elección de los componentes^[36]. En caso de usar un surfactante debe ser propuesto el uso de un surfactante no iónico como el tritón x-102 (Fig. 20), pues existen evidencias de que los surfactantes aniónicos desactivan el catalizador^[37].

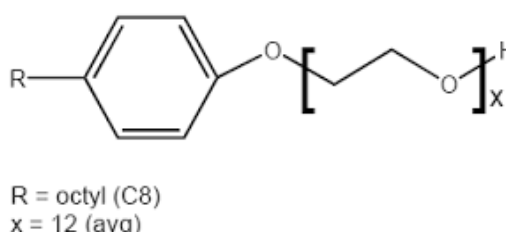


Fig. 20 Estructura de tritón x-102

- 5. La temperatura y el tiempo de reacción:** La velocidad de polimerización en ATRP aumenta con el incremento de la temperatura debido al incremento de la constante de propagación y la constante de equilibrio. Como resultado de una alta energía de activación proporcionada para la propagación del radical con respecto a la terminación (incremento de k_p/k_t) se debería obtener un mejor control de “la vida del radical”. No obstante, las reacciones secundarias se estarán favoreciendo también a altas temperaturas (eliminación, sustitución, etc.). En general la solubilidad de los catalizadores se incrementa con el aumento de la temperatura, pero si es muy elevada puede promover la descomposición del mismo. Luego, la temperatura óptima depende tanto del monómero, catalizador a usar como del peso molecular que se desea obtener y si el iniciador requiere de una temperatura específica para generar el radical. En el caso de poliacrilamidas obtenidas mediante ATRP se ha reportado temperaturas tanto a 0°C como mayores a 80°C

(algunos autores plantean mezcla de solventes para llegar a temperaturas más altas, por ejemplo, mezclas glicerol-agua^[38]), dependiendo de los reactivos empleados^[31].

1.4.- Técnicas Usadas para la Caracterización de HMPAM

Existen diversas publicaciones acerca de la caracterización de polímeros hidrofóbicamente modificados^[39]. En general los métodos más utilizados para caracterización están enfocados en primer lugar a la verificación de la presencia de los grupos hidrofóbicos en la cadena principal o conformación química y en segundo lugar para observar el comportamiento en solución y las interacciones inter e intramoleculares. Algunas publicaciones^{[20][39]} proponen métodos para determinar la cantidad de grupos hidrofóbicos que posee el polímero en general, mediante el análisis de RMN ^1H .

1.4.1.- Análisis RMN ^1H

La resonancia magnética nuclear es una técnica muy poderosa, que es básicamente un método de espectrometría de absorción. Dentro de las condiciones apropiadas de un campo magnético, una muestra puede absorber radiación en la región de radio frecuencia, en este caso dicha absorción ocurre en ciertos núcleos de las moléculas y al igual que en las demás técnicas de espectrometría genera un espectro. El espectro de varios núcleos puede ser obtenido (por ejemplo: ^1_1H ; ^3_1H ; $^{13}_6\text{C}$; $^{15}_7\text{N}$; $^{19}_9\text{F}$; $^{31}_{15}\text{P}$). De ellos, los más usados en RMN son el espectro de ^1H y ^{13}C . En RMN ^1H cada núcleo (protón) presente en la molécula absorberá una determinada radiación dependiendo de los demás átomos que se encuentren en las adyacencias, es decir, los protones a pesar de ser átomos de la misma clase, cada uno presentará una señal particular, por lo que un protón enlazado al nitrógeno de una amida primaria no es igual al de una amida secundaria, pues a pesar de que ambos átomos de hidrógeno están enlazados a un átomo de

nitrógeno, el entorno es distinto, debido a que el átomo de nitrógeno en uno de los casos se encuentra enlazado a un átomo de carbono más (además del carbonilo), esto ocasiona un desplazamiento distinto del pico que representa al hidrógeno ya sea de la amida primaria o secundaria^[40]. Como resultado, esta técnica permite comprobar en HMPAM si la incorporación del grupo hidrofóbico ha sido efectiva, pues, los grupos hidrofóbicos poseen en su estructura, una cadena alquílica enlazada al nitrógeno con protones del tipo metilo (CH_3) terminal, mientras que el grupo hidrofílico no posee este tipo de protones por no tener una cadena alquílica enlazada al nitrógeno (Fig. 3). En estudios realizados por Feng y colaboradores^[20] se comparan los espectros RMN 1H obtenidos, tanto de poliacrilamida sin modificar (PAM) como de poliacrilamidas hidrofóbicamente modificada (H00C8-1.0) y se observa la diferencia correspondiente al metilo terminal que posee el grupo hidrofóbico (Fig. 21).

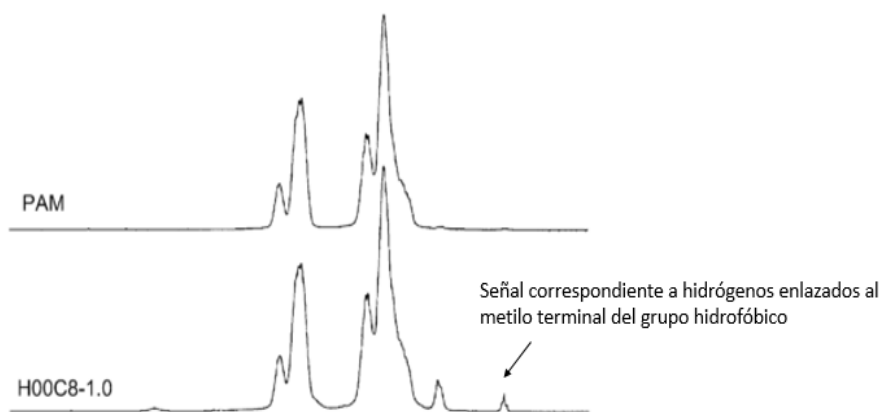


Fig. 21 Comparación de espectro RMN 1H de PAM vs HMPAM

1.4.2.- El peso molecular de un polímero

Entre las características principales de cada polímero, además de su estructura tiene principal importancia el peso molecular. Cuando se polimeriza una sustancia se obtienen algunas cadenas más largas que otras (dependiendo de la cantidad de

moléculas de monómeros que ingresen a formar parte de la cadena polimérica), dicho de otra manera, todas las cadenas no poseen la misma cantidad de monómeros pues esto depende de la naturaleza de la reacción por lo tanto no se puede establecer un peso molecular específico del polímero, sino una distribución de peso molecular de la cual se deduce el peso molecular promedio. El peso molecular promedio $\bar{M}_n$ en número se define como el peso total de todas las moléculas en la muestra "w" dividido entre número total de moles presentes N_x (Fig. 22).

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_x}$$

Fig. 22 Ecuación de peso molecular promedio en número

Existe otro valor importante que es el peso molecular promedio en peso " $\bar{M}_w$ " y se define como la sumatoria de las fracciones en peso de todas las moléculas presentes (Fig. 23).

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x$$

Fig. 23 Ecuación de peso molecular promedio en peso

Donde " w_x " es la fracción en peso de las moléculas cuyo peso es " M_x ".

Los valores del peso molecular promedio en número $\bar{M}_n$ y en peso $\bar{M}_w$ se puede determinar experimentalmente mediante la distribución de pesos moleculares proporcionada por un análisis GPC^[21].

Una distribución típica de pesos molecular de un polímero se observa en la Fig. 24

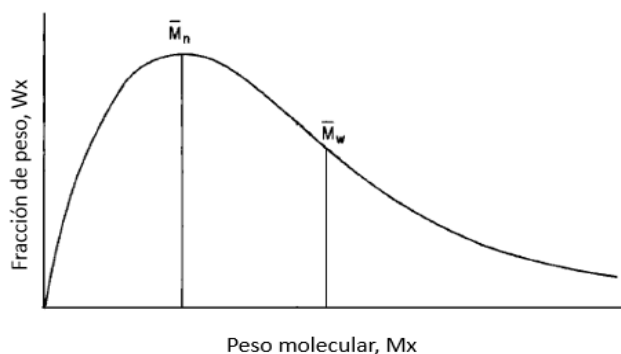


Fig. 24 Distribución de pesos moleculares típica de un polímero

Es importante notar que los valores $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ poseen una representación gráfica importante en la curva, por lo que la relación $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ nos indica que tan estrecha es la curva, es decir, que tan distintos son los pesos moleculares de la muestra entre sí, tal relación se define como el “índice de polidispersidad”. Mientras más cercano a “1” sea más homogénea es la distribución de los pesos moleculares en la muestra^[21].

1.4.3.- Análisis GPC

La cromatografía de permeación en gel (GPC), es una técnica que se usa para determinar la distribución de pesos moleculares de una muestra polimérica. Consiste en separar el polímero de acuerdo a su tamaño. Se lleva a cabo inyectando una pequeña cantidad de muestra (100 μL – 400 μL) del polímero en solución dentro de columnas empacadas con esferas de gel que contienen pequeños poros, las moléculas más pequeñas pueden penetrar los poros y ser retenidas, mientras que las moléculas más grandes continúan su camino eluyendo más rápido por la columna. El proceso se ilustra en la Fig. 25

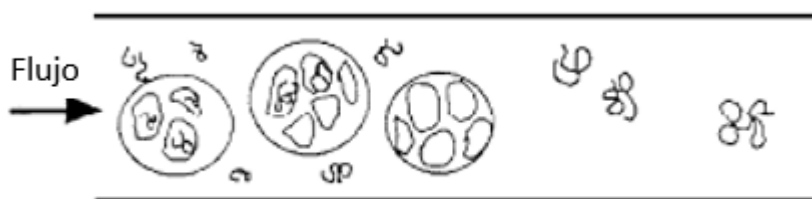


Fig. 25 Solución de polímero fluyendo a través de una columna GPC

Una vez el polímero es separado, pasa por un detector que registra una propiedad (índice de refracción, viscosidad, cambio en el UV, etc.), que se encuentra asociada al peso molecular de la muestra. Dicha relación entre la propiedad y el peso molecular de la muestra es establecida previamente por una curva de calibración realizada con polímeros de la misma especie que la muestra^[41].

Una vez adquirida la data, se establece una distribución de los distintos pesos moleculares de la que está compuesta la muestra con sus respectivos valores de $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ ^[21].

1.5.- Monómeros Hidrofóbicos

1.5.1.- Método de síntesis de monómeros hidrofóbicos

En general las N-alkilacrilamidas pueden ser preparadas mediante 3 métodos^[42]:

1. El primer método consiste en la reacción de 2-propenoil cloruro con una alquilamina^[43] (Fig. 26):

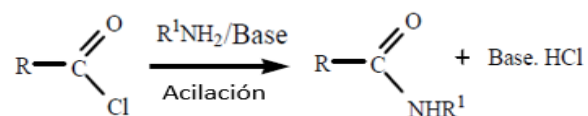


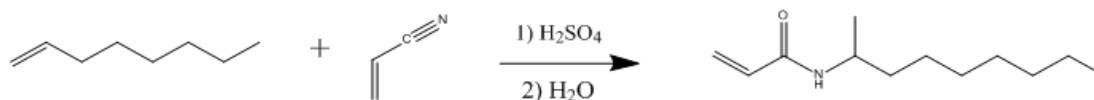
Fig. 26 Formación de amidas a partir de 2-propenoil cloruro

2. El segundo método consiste en la amidación de ácidos carboxílicos bicíclicos seguido de la descomposición térmica de la carboxamida^[44].
3. El tercer método para la preparación de N-alquilacrilamidas es mediante la reacción de Ritter que consiste en hacer reaccionar una olefina determinada con acrilonitrilo en medio fuertemente ácido^[45].

1.5.2.- La reacción de Ritter

La formación de amidas n-substituidas a través de la adición de nitrilos a alquenos en presencia de ácido sulfúrico concentrado fue descrita por primera vez por John Ritter en 1948. La reacción desde entonces ha sido extendida por la adición de nitrilos a una amplia gama de compuestos capaces de estabilizar la formación del carbocatión que se genera en la reacción. En la *Fig. 27* se muestra el esquema de reacción propuesto para la reacción de Ritter^[45].

Reacción de Ritter



Mecanismo de Reacción

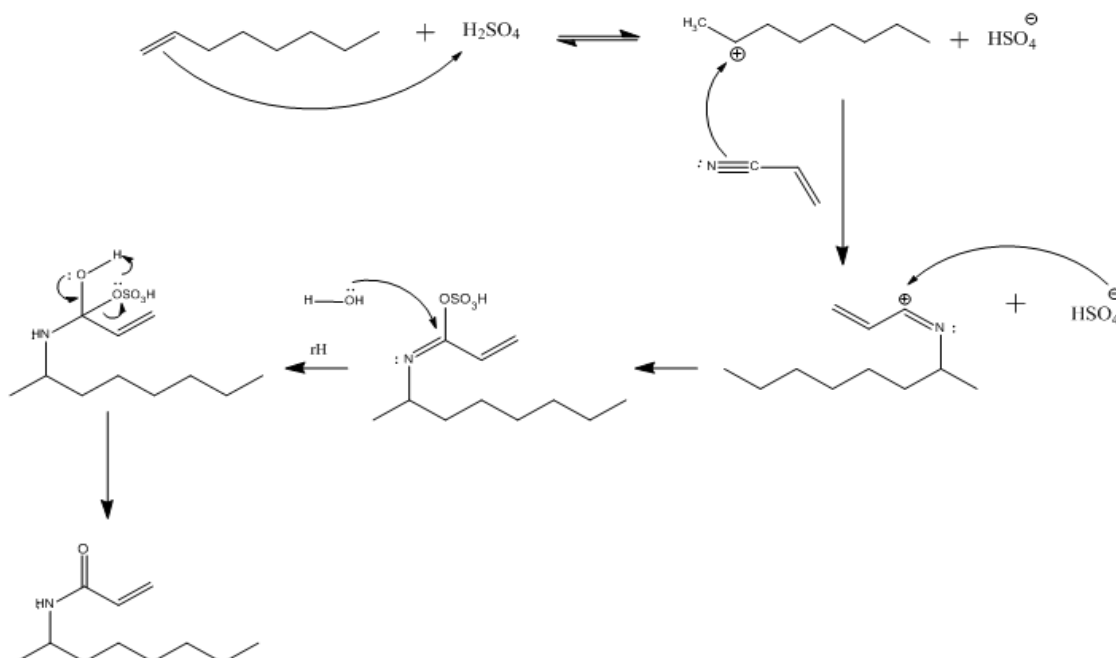


Fig. 27 Esquema de reacción de Ritter

Es de notar que el n-alqueno usado en la Fig. 25 como material de partida para la síntesis es el 1-octeno, que reacciona con acrilonitrilo en presencia de ácido sulfúrico concentrado, con la finalidad de obtener la N-octilacrilamida. Los monómeros N-octilacrilamida y la N-dodecilacrilamida han sido sintetizados por Emmons^[18] y D'Errico^[46] mediante el método propuesto por Ritter.

1.5.3.- Técnicas usadas para la identificación de los monómeros hidrofóbicos

Análisis FTIR

El análisis es también conocido como espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier. La técnica se fundamenta en que las moléculas orgánicas son capaces de absorber parte de la radiación en el infrarrojo del espectro electromagnético (rango entre $2,5\mu\text{m}$ - $15\mu\text{m}$) para convertirla en energía molecular vibracional de cierto enlace, esta absorción es cuantizada, pero los espectros aparecen como bandas y no como líneas, pues un solo cambio en la energía vibracional se acompaña de un número de cambios energéticos rotacionales. El espectro infrarrojo puede ser obtenido para gases, líquidos y sólidos, y funciona para caracterizar sustancias de razonable pureza pues cada uno de los enlaces asociados a los grupos funcionales contenidos en la sustancia objetivo absorben en un determinado rango de longitud de onda^[40]. Usando esta técnica es posible identificar la presencia de grupos funcionales de carbonilos, enlaces N-H de amidas, olefínicos útiles en la caracterización de la síntesis del monómero. Para la óptima caracterización y la determinación de la estructura de la sustancia sintetizada, esta técnica suele complementarse con RMN y GC-MS^[47].

Análisis RMN

Al igual que los polímeros, es posible llevar a cabo el análisis de resonancia magnética nuclear de protones (RMN ^1H) para los monómeros hidrofóbicos, la técnica es la misma con la diferencia que en este caso es posible, luego de resolver el espectro, proponer una estructura del producto de síntesis obtenido y posteriormente, comparar dicho espectro con el proporcionado por un simulador computacional o por algún compuesto idéntico reportado. Además, para obtener una mayor información de la estructura de los productos

de síntesis es posible realizar un análisis RMN ^{13}C , al cual se puede anexar el experimento de incremento sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT).

El experimento DEPT es una de las técnicas disponibles para RMN ^{13}C más importantes, para la determinación del número de hidrógenos enlazados a un átomo de carbono en específico.

Análisis GC-MS

La Cromatografía de Gas acoplada a espectrometría de masas es una técnica analítica que consiste en la separación cromatográfica de la muestra en estado gaseoso y la posterior fragmentación de las moléculas en iones básicos con la finalidad de separar cada uno de sus iones de acuerdo a la carga y a la masa del ion, de esta manera, una vez formado los iones, estos interactúan desplazándose de manera individual frente a un determinado campo magnético, luego cada ión produce una señal que es recopilada por un detector identificando cada fragmento. A partir del análisis de los iones se puede deducir la masa molecular del analito y corroborar la estructura del mismo complementándose con otras técnicas de caracterización, además esta técnica permite comprobar la identificación de los grupos funcionales obtenida mediante el análisis FTIR.

2.- OBJETIVOS

2.1.- Objetivo General

Sintetizar y caracterizar poliacrilamidas hidrofóbicamente modificadas, aplicando los métodos de polimerización en emulsión y polimerización radical por transferencia atómica (ATRP).

2.2.- Objetivos Específicos

- Sintetizar 2 monómeros hidrofóbicos del tipo N-alquilacrilamidas, específicamente N-octilacrilamida y N-dodecilacrilamida, poniendo en práctica la reacción de Ritter, que consiste en la reacción de acrilonitrilo y el alqueno correspondiente en medio ácido concentrado.
- Identificar los monómeros N-octilacrilamida y N-dodecilacrilamida por: espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono y protones (^{13}C RMN y ^1H RMN), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC-MS).
- Sintetizar polímeros del tipo acrilamida-co-N-alquilacrilamida aplicando el método de polimerización en emulsión.
- Sintetizar vía polimerización radical por transferencia atómica dos copolímeros de acrilamida-co-N-alquilacrilamida, uno con estructura dibloque y el otro con distribución estadística de los monómeros en la cadena.

- Caracterizar los copolímeros de acrilamida-co-N-alquilacrilamida obtenidos vía polimerización en emulsión y vía polimerización radical por transferencia atómica, mediante los métodos de análisis: resonancia magnética nuclear de protones RMN ^1H y por cromatografía de permeación en gel (GPC).
- Comparar las características principales de los polímeros y de los respectivos métodos de síntesis aplicados para su obtención.

3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1.- Materiales

- ❖ 1-octeno (C_8H_{16}). Merck and Co.
- ❖ 1-dodeceno ($C_{12}H_{24}$). Merck and Co.
- ❖ Acrilonitrilo (CH_2CHCN). Sigma-Aldrich Co.
- ❖ Ácido Sulfúrico (H_2SO_4).
- ❖ dodecil sulfato de sodio ($NaC_{12}H_{25}SO_4$ ó SDS). Sigma-Aldrich Co.
- ❖ Dietileter ($(C_2H_5)_2O$).
- ❖ Agua Destilada (H_2O).
- ❖ Carbonato de Sodio (Na_2CO_3)
- ❖ Sulfato de Magnesio ($MgSO_4$)
- ❖ Acrilamida ($CH_2CHCONH_2$). Sigma-Aldrich Co.
- ❖ Peroxidisulfato de potasio ($K_2S_2O_8$). J.T. Baker Co.
- ❖ Nitrógeno Gaseoso (N_2).
- ❖ Metanol (CH_3OH).
- ❖ Tolueno ($C_6H_5CH_3$).
- ❖ Tritón x-102.
- ❖ Cloruro Cuproso ($CuCl$).
- ❖ Ácido α -cloroacético ($ClCH_2CO_2H$).
- ❖ N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA).
- ❖ Resina de Intercambio Iónico. Chelex -100

La acrilamida usada para las reacciones de polimerización se recrystalizó solubilizándola en cloroformo caliente y posteriormente se filtró rápidamente en caliente para extraer las impurezas, y seguidamente se dejó reposar en frío para filtrar los cristales que fueron finalmente almacenados en un recipiente cerrado que impide el paso de la luz.

3.2.- Síntesis de Monómeros Hidrofóbicos

3.3.1.- Síntesis de N-octilacrilamida

En un reactor de carga acoplado a un baño térmico a 5°C se agregó 0,2 mol de 1-octeno y 0,2 mol de acrilonitrilo y se mezcló homogéneamente con ayuda de un agitador magnético. Una vez estabilizada la temperatura y la mezcla fue homogénea se agregó lentamente 0,6 mol de H_2SO_4 (conc.) gota a gota sin que la temperatura sobrepase los 20°C. Luego de completada la adición del ácido, la temperatura se aumentó hasta 45 °C y se mantuvo con agitación durante 2 horas y media. El producto líquido se vertió sobre 150 mL de agua helada y se agitó durante 15 minutos. Seguidamente se extrajo la fase orgánica con dos porciones de 75 mL de dietileter. Pronto Ambos extractos etéreos se lavaron con 100mL agua destilada y 100mL de una solución de Na_2CO_3 al 10%. La fase etérea resultante se lavó nuevamente con 100 mL de agua destilada, Se extrajo la fase etérea y se trató con MgSO_4 anhidro con la finalidad de eliminar el agua que puedo quedar presente. Luego el sólido suspendido se filtró. Una vez la fase etérea se encontró libre de agua, se procedió a evaporar el éter con ayuda de vacío.

3.3.2.- Síntesis de N-dodecilacrilamida

En un reactor de carga acoplado a un baño térmico a 5°C se agregó 0,1 mol de 1-dodeceno y 0,1 mol de acrilonitrilo y se mezcló homogéneamente con ayuda de un agitador magnético. Una vez estabilizada la temperatura y la mezcla fue homogénea se agregó lentamente 0,3 mol de H_2SO_4 (conc.) gota a gota sin que la temperatura sobrepase los 20°C. Luego de completada la adición del ácido, la temperatura se aumentó hasta 45 °C y se mantuvo con agitación durante 2 horas y media. El producto líquido fue vertido sobre 100 mL de agua helada y se agitó durante 15 minutos. Seguidamente se agregó 50 mL de una solución de Na_2CO_3 al 10% y se enfrió en un baño de hielo para promover

la formación del producto sólido que fue filtrado por succión para después ser recristalizado usando como solvente una mezcla de Etanol/Agua en las proporciones adecuadas.

Los monómeros obtenidos fueron identificados por las técnicas RMN H^1 , RMN C^{13} , FTIR y GCMS.

3.3.- Síntesis de HMPAM Vía Radicales Libres en Emulsión.

3.4.1.- Síntesis de poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida)

Se pesó las siguientes cantidades de los compuestos:

- Acrilamida: 13,93g (corresponde al 98% molar de monómeros)
- N-octilacrilamida: 0,73g (corresponde al 2% molar de monómeros)
- Peroxisulfato de Sodio ($K_2S_2O_8$): 0,013g
- Dodecilsulfato de Sodio ($NaC_{12}H_{25}SO_4$ ó SDS): 1,33g
- Agua destilada: 500g

Una vez pesadas las cantidades de reactivos, se disolvieron en el agua y se vertieron en un reactor de mezcla.

Se generó atmósfera inerte purgando el sistema con nitrógeno gas (N_2) burbujeado 45 min sobre la mezcla en agitación a 600 rpm. Transcurridos los 45 minutos de purga se cerró el sistema, se aseguró que la mezcla fuese homogénea, luego se procedió a aumentar la temperatura hasta 50°C con un baño de agua y 40 PSI de presión en el reactor para dar inicio a la polimerización. El sistema se mantuvo bajo las mismas condiciones durante 24 horas y se vertió la solución obtenida en metanol para precipitar el polímero.

La purificación del polímero se llevó a cabo precipitándolo en metanol y volviéndolo a disolver en agua 2 veces. Posteriormente el polímero obtenido se liofilizó hasta eliminar la presencia de agua.

3.4.2.- Síntesis de poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida)

La metodología de síntesis para la obtención del polímero se realizó igualmente que la síntesis de poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida) la única diferencia radica en que el monómero hidrofóbico N-dodecilacrilamida fué un sólido a 50°C por lo que se disolvió previamente en la mínima cantidad de tolueno para que el surfactante pueda incorporarlo eficientemente a la mezcla líquida y posteriormente lograr la polimerización en esta fase.

3.4.- Síntesis de HMPAM Vía ATRP

3.5.1.- Síntesis de poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida)

Se pesó 0,045 g de CuCl y se agregó a un balón de tres bocas acoplado a un embudo de adición, un septum y un regulador de presión. Se purgó el sistema en tres ciclos que consistieron en aplicar vacío y posteriormente introducir nitrógeno gas (N_2). Se burbujeó con nitrógeno gas (N_2) una solución que contenía 4,2 g de acrilamida; 0,0569 g de ácido α -cloroacético y 0,007 g de tritón x-102 disueltos en una mezcla de 40mL de glicerol/agua al 50% v/v, luego esta solución fue cargada al embudo de adición. Posteriormente con ayuda de una jeringa se procedió a inyectar al balón 0,1072 mL del ligando TMEDA con agitación magnética durante 5 min para promover la formación del complejo catalizador. A continuación, se añadió muy lentamente la solución que se encontraba contenida en el embudo de adición y una vez culminada la adición se procedió a inyectar 0,221 g del

monómero hidrofóbico N-octilacrilamida. Luego la temperatura se aumentó hasta 130°C. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 24 horas.

Las proporciones de los reactivos usados en la síntesis fueron ([monómeros]: [ácido α -cloroacético]: [CuCl]: [TMEDA]) (100: 1: 1: 2) respectivamente.

La purificación del polímero se llevó a cabo precipitándolo en metanol, separándolo por centrifugación a 1600 rpm y volviéndolo a disolver en agua 2 veces. La solución obtenida se trató con una resina de intercambio iónico con la finalidad de eliminar el catalizador de cobre. La resina usada para este experimento (Chelex-100) fue añadida a la solución con agitación constante y posteriormente filtrada. Finalmente, la solución polimérica obtenida se liofilizó hasta eliminar la presencia de agua.

3.5.2.- Síntesis de poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida)

El polímero fue preparado bajo la misma metodología que en la síntesis ATRP de N-octilacrilamida-co-acrilamida, con la diferencia de que el monómero hidrofóbico se disolvió previamente en la mínima cantidad de tolueno.

Los polímeros obtenidos fueron caracterizan por las técnicas resonancia magnética nuclear de protones (RMN H^1), cromatografía de permeación en gel (GPC) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

3.5.- Análisis para la Identificación de Productos de síntesis de Monómeros Hidrofóbicos

3.6.1.- Análisis FTIR

Para la realización del análisis se tomó una pequeña porción de la muestra (que en caso de ser sólida fue disuelta en diclorometano) y posteriormente colocó en placas de KBr formando una película, dichas placas una vez preparadas fueron introducidas en el equipo modelo ThermoNicolet FTIR 6700 para la medición.

3.6.2.- Análisis RMN ^1H y RMN ^{13}C

Para realizar el análisis la muestra fue solubilizada en cloroformo deuterado (CDCl_3) y colocada en un tubo de cuarzo, posteriormente se introdujo en el equipo para el proceso de medición, el equipo de medición usado fue modelo Bruker 400 Hz / sonda 52mm.

3.6.3.- Análisis GC-MS

Para la realización de este análisis la muestra fue diluida en diclorometano, posteriormente se realizó la inyección en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N acoplado a un espectrómetro de masas de la misma marca modelo 5973Inert. Luego se modificaron las condiciones cromatográficas hasta lograr la separación óptima, estas condiciones se expresan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones óptimas del análisis de GC-MS

DISPOSITIVO	CARACTERÍSTICAS DE OPERACIÓN
Columna	Especificaciones: WCOT ULTI-METAL CPSIL PAH-CB. Dimensiones: 25m x 0,25mm x 0,12µm Flujo Constante: 1,4 mL/min (Helio)
Horno	Temperatura inicial: 60°C Tiempo de Permanencia en 60°C: 5 min Rampa de calentamiento: 10°C/min Temperatura final: 300°C Tiempo de permanencia en 300°C: 5 min Tiempo total de corrida: 34 min
Puerto de Inyección	Volumen de Inyección: 1 µL Modo: Split (80:1) Temperatura: 280°C
Detector MS	Temperatura de la interfase: 300°C Temperatura de la fuente: 200°C Modo de adquisición de la data: SCAN Rango de masas: 30 a 550 uma

Una vez obtenida la separación óptima, se utilizaron los espectros de masas de cada pico cromatográfico detectado para la identificación de los componentes de la muestra. Estos fragmentogramas fueron obtenidos a través del detector selectivo de masas, bajo el modo de barrido (scan) de relaciones m/z.

3.6.- Análisis para Caracterización de Productos de Polimerización

3.7.1.- Análisis RMN ^1H

La realización del análisis se llevó a cabo disolviendo el polímero sintetizado y purificado en agua deuterada (D_2O) para dar una solución de concentración aproximada a 5 ppm. Una vez disuelto el polímero se introdujo en una celda de cuarzo y posteriormente en el equipo de medición modelo Bruker 400 Hz / sonda 52mm, que proporcionó el espectro, el procedimiento fue similar al análisis de identificación de los monómeros sintetizados.

3.7.2.- Análisis GPC

La determinación de la masa molecular se realizó empleando una curva de calibración de volumen de elución en función del peso molecular, la curva fue elaborada con patrones de poliacrilamida de diversos pesos moleculares entre el rango de 79900 g/mol – 9000000 g/mol (MP), y las condiciones de análisis se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de análisis GPS

Condiciones de análisis	
Columna Cromatográfica	Tres columnas en serie PL aquagel OH 60, 15 μm , PL aquagel OH 60, 8 μm y PL aquagel OH 40, 15 μm Marca Varian
Fase móvil	NaNO_3 0,01M
Flujo	1,0 mL/min. Constante
Temperatura de inyector	30 °C
Temperatura de Columna	30 °C
Temperatura de detector	30 °C
Volumen de inyección	40 μL
Tiempo de análisis	30 min

Para el análisis parte de la muestra fue pesada y disuelta en la fase móvil a una concentración de 2000 ppm, se colocó en ultrasonido por 15 min y la solución se pasó por un filtro PTFE 0,45 μm para eliminar cualquier partícula suspendida antes de ser inyectada al equipo, y se analizó en las mismas condiciones de operación usadas para los patrones.

El equipo usado fue un cromatógrafo líquido marca Agilent Technologies, modelo HPLC 1200, con un detector de índice de refracción, una bomba isocrática y un procesador de datos basado en el software ChemStation.

4.- RESULTADOS. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

4.1.- Síntesis de Monómeros Hidrofóbicos

La N-octilacrilamida se obtuvo aplicando el método de reacción propuesto por Ritter, dando como resultado un líquido viscoso de color naranja, el rendimiento de reacción fue 87,09% en relación al peso inicial de la acrilamida. La N-dodecilacrilamida, dio como resultado un sólido de color amarillo pálido, cuyo rendimiento fue del 73,98%.

La Reacción de Ritter incluye la formación de un carbocatión que genera como producto una mezcla de isómeros, El análisis posterior de FTIR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , GC-MS permite corroborar la presencia de la mezcla isomérica en los productos, así como también indica las características principales de las moléculas obtenidas.

Análisis FTIR

A partir del análisis infrarrojo se identificaron los principales grupos funcionales que se encuentran presentes en el producto de la síntesis tanto de la N-octilacrilamida como la N-dodecilacrilamida. En la Fig. 28 Se presenta el espectro FTIR de la N-octilacrilamida.

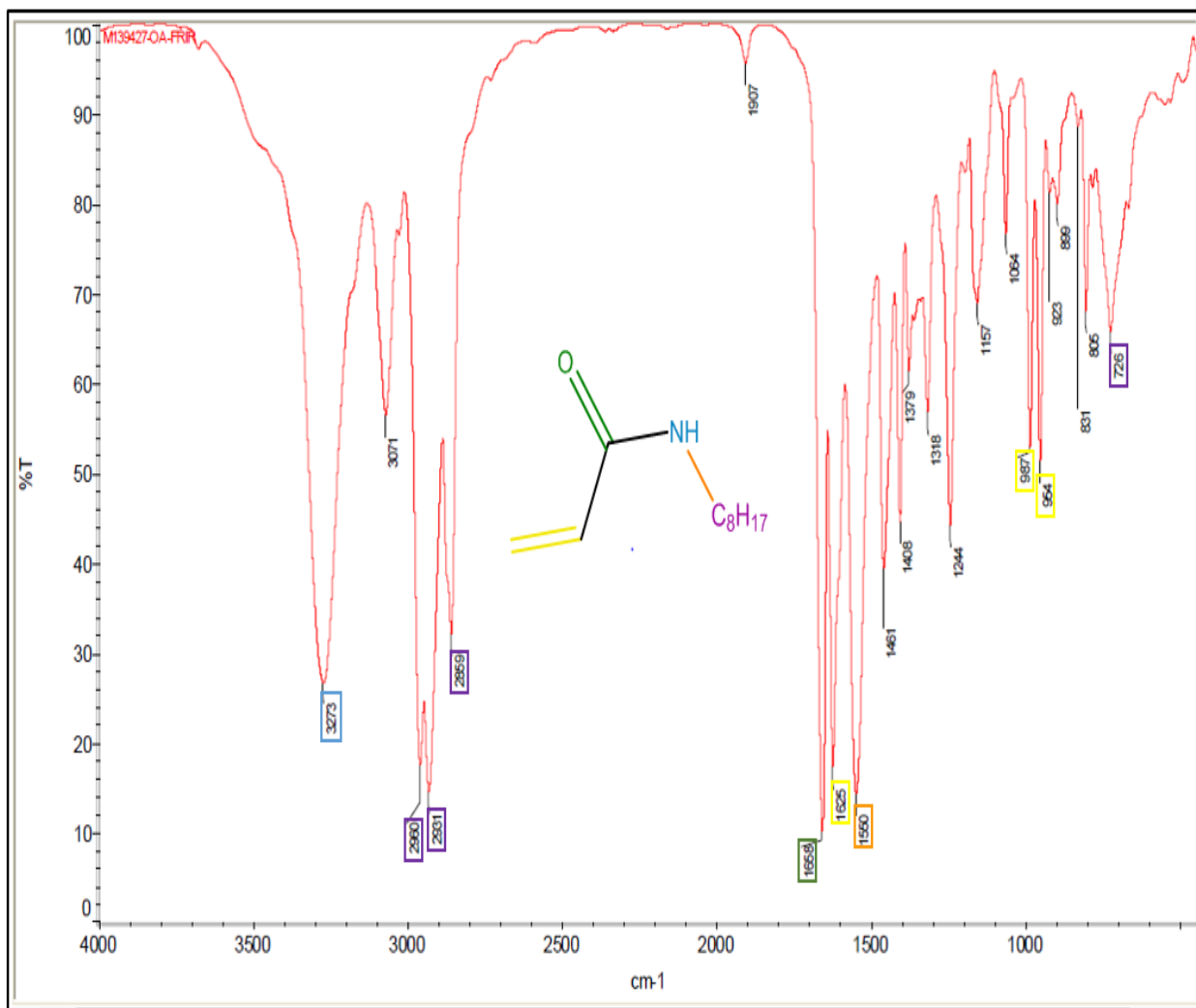


Fig. 28 Espectro IR de N-octilacrilamida

Las asignaciones de las principales bandas a los correspondientes grupos funcionales de la molécula esperada se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR de N-octilacrilamida

Frecuencia de Resonancia (cm^{-1})	Enlace	Tipo de vibración	Asignación
3273	N-H	Estiramiento	Amida Secundaria
3071		Resonancia de Fermi (correspondiente al pico que se presenta a 1550cm^{-1})	
2960; 2931; 2859	C-C	Estiramiento	Alcano con hibridación sp^3
1658	C=O	Estiramiento	Grupo carbonilo
1625	C=C	Estiramiento	Doble enlace conjugado a un carbonilo
1550	N-H y C-N	N-H (Flexión) y C-N (estiramiento)	Amida secundaria
987 y 954	C=C-H	Flexión fuera del plano del hidrógeno	Doble enlace monosustituido (conjugado a carbonilo)
726	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	Flexión (balanceo)	Larga cadena carbonada (CH_2) de más de 4 carbonos sucesivos sin formar un ciclo

La banda observada a 3273 cm^{-1} indica la presencia de una amida secundaria, las amidas primarias suelen presentar dos bandas diferenciadas en la región, mientras que en las amidas terciarias no se observa ninguna banda ya que no poseen enlace N-H. La banda presente a 3071 cm^{-1} se adjudica a la frecuencia de resonancia de Fermi resultante del acoplamiento del sobretono de la señal generada por la combinación del estiramiento del enlace C-N y la flexión del enlace N-H 1550 cm^{-1} . La banda intensa correspondiente al grupo carbonilo se observa a 1658 cm^{-1} . El par de bandas presentes en 987 cm^{-1} y 954 cm^{-1} indican la presencia de un doble enlace del tipo vinil conjugado a un grupo carbonilo. En 726 cm^{-1} se presenta la banda característica de una larga cadena carbonada (más de cuatro carbonos) enlazada consecutivamente sin formar un ciclo^[47].

El análisis para la N-dodecilacrilamida proporciona un espectro con las mismas características que el espectro del producto N-octilacrilamida y puede ser observado según la Fig. 33 que se encuentra expuesta en la sección de anexos. En la Tabla 4. se resume las asignaciones de cada señal de dicho espectro a los principales grupos funcionales de la molécula.

Tabla 4. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR de N-dodecilacrilamida

Frecuencia de Resonancia (cm^{-1})	Enlace	Tipo de vibración	Asignación
3271	N-H	Estiramiento	Amida Secundaria
3071		Resonancia de Fermi (correspondiente al pico que se presenta a 1550cm^{-1})	
2957; 2927; 2856	C-C	Estiramiento	Alcano con hibridación sp^3
1657	C=O	Estiramiento	Grupo carbonilo
1625	C=C	Estiramiento	Doble enlace conjugado a un carbonilo
1550	N-H y C-N	N-H (Flexión) y C-N (estiramiento)	Amida secundaria
987 y 953	C=C-H	Flexión fuera del plano del hidrógeno	Doble enlace monosustituido (conjugado a carbonilo)
724	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	Flexión (balanceo)	Larga cadena carbonada (CH_2) de más de 4 carbonos sucesivos sin formar un ciclo

Análisis RMN ^1H

La Fig. 29 representa el espectro obtenido para la N-octilacrilamida tras realizar el análisis RMN ^1H con sus respectivas asignaciones de las bandas de desplazamiento.

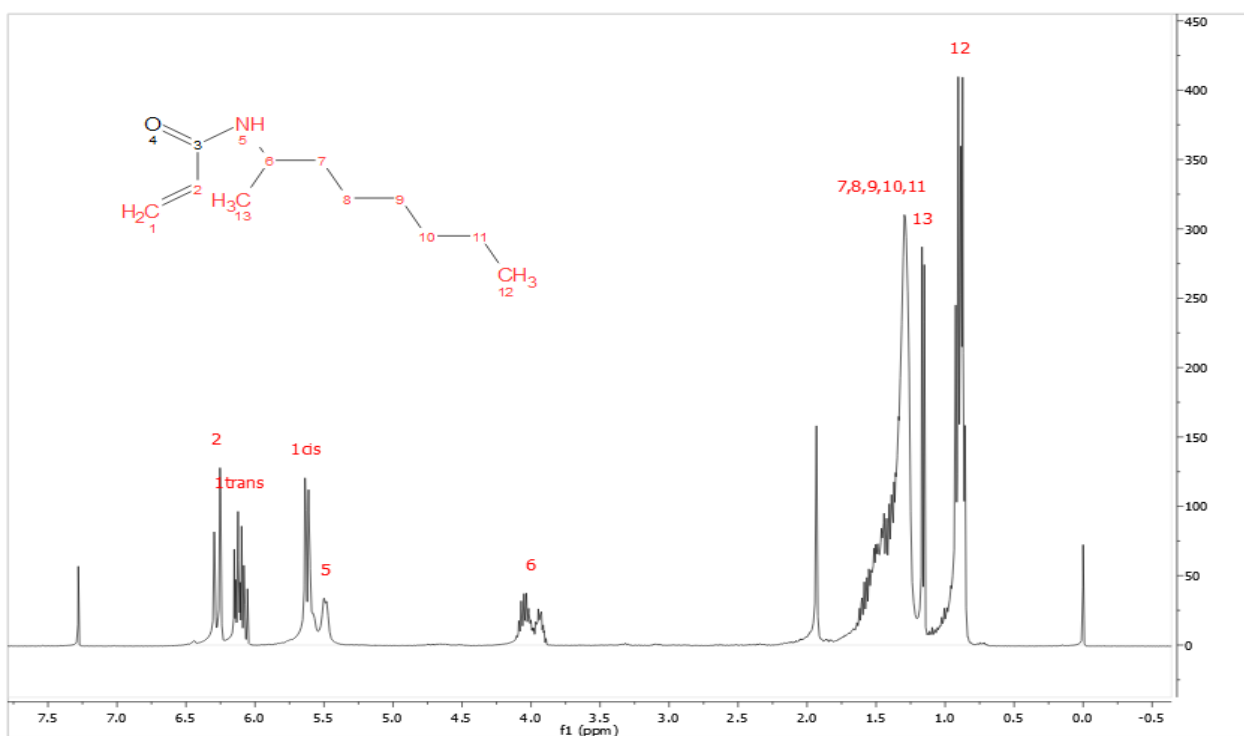


Fig. 29 Espectro RMN ^1H de N-octilacrilamida

Este espectro ha sido comparado según la Tabla 5. con el espectro simulado con el programa mestrenova 9.0 Fig. 34 (ver anexo), dando como resultado la coincidencia de los distintos rangos de desplazamiento, según el tipo de protón.

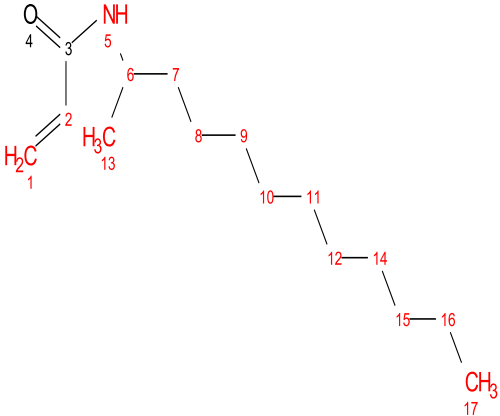
Tabla 5. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de N-octilacrilamida

Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Desplazamiento Químico Simulado (ppm)	Asignación	Molécula
0,86 – 0,92	0,87 – 0,91	H ₁₂	
1,15 – 1,17	1,09 – 1,65	H ₁₃	
1,25 – 1,64	1,09 – 1,65	H _{7; 8; 9; 10; 11}	
3,89 – 4,11	3,35 – 3,44	H ₆	
5,46 – 5,52	6,37 – 6,41	H ₅	
5,60 – 5,64	5,70 – 5,78	H ₁ (cis)	
6,06 – 6,15	6,25 – 6,32	H ₁ (trans)	
6,24 – 6,30	6,45 – 6,51	H ₂	

Los valores de desplazamiento químico obtenidos experimentalmente se ajustan a los valores de desplazamientos químicos simulados por el programa mestrenova 9.0. La comparación entre valores experimentales y simulados sirve como una guía que permite comprobar que se obtuvo el producto deseado.

En el caso del espectro de N-dodecilacrilamida Fig. 36 (Ver anexo) el comportamiento es similar al del análisis de la N-octilacrilamida, los valores de desplazamiento químico experimentales de ambos compuestos coinciden entre sí, al igual que muestran esa pequeña variación con respecto a los valores de desplazamiento del espectro simulado Fig. 35 (ver anexo) para los protones N°5 y los que se encuentran asociados al doble enlace como se puede apreciar en la Tabla 6.

Tabla 6 Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de N-dodecilacrilamida

Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Desplazamiento Químico Simulado (ppm)	Asignación	Molécula
0,83 – 1,00	0,84 – 0,93	H ₁₇	
1,14 – 1,19	1,10 – 1,72	H ₁₃	
1,20 - 1,65	1,10 – 1,72	H _{7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16}	
3,88 – 4,13	3,39 – 3,50	H ₆	
5,18 – 5,41	5,54 – 5,59	H ₅	
5,58 – 5,70	5,68 – 5,80	H ₁ (cis)	
6,06 – 6,16	6,25 – 6,35	H ₁ (trans)	
6,23 – 6,34	6,43 – 6,54	H ₂	

Los resultados obtenidos mediante este análisis permiten complementar la información de los grupos funcionales presentes en la molécula del análisis FTIR y como dichos grupos se encuentran dispuestos en la estructura molecular. De esta manera se confirma que el proceso de síntesis de N-alkilacrilamidas ha sido exitoso. Sin embargo, el análisis no proporciona datos concluyentes acerca de la disposición de la cadena alquílica enlazada al nitrógeno y cuales isómeros contiene el producto.

Análisis RMN ^{13}C

A través del espectro obtenido del producto de síntesis de N-octilacrilamida observado en la Fig. 30 Se deduce que el producto de la síntesis está compuesto posiblemente de una mezcla de isómeros ya que en la zona de desplazamiento

correspondiente a 164 ppm y 166 ppm asignada al carbonilo se presentan al menos 3 bandas diferenciadas, que se adjudican posiblemente a los isómeros obtenidos en la síntesis, estas bandas se aprecian mejor en la ampliación contenida en dicha figura, de igual manera entre 44 ppm y 51 ppm aparecen tres bandas correspondientes a carbonos que están enlazados a un átomo de hidrógeno (carbono #6 en la molécula). Para asignar las bandas a los carbonos contenidos en la molécula esperada se realizó un análisis de RMN-DEPT 90 Fig. 38 y RMN-DEPT 135 Fig. 39 (ver en anexo) que permite diferenciar entre los distintos tipos de carbonos, para el RMN-DEPT 90 solo se mantienen las señales correspondientes a los carbonos sustituidos por un solo átomo de hidrógeno, las demás son atenuadas y en el RMN-DEPT 135 se aprecian las señales correspondientes a los carbonos del tipo $-CH_2-$ opuestos a los carbonos $-CH_3$ y a los carbonos que se encuentran enlazados a solo un átomo de hidrógeno.

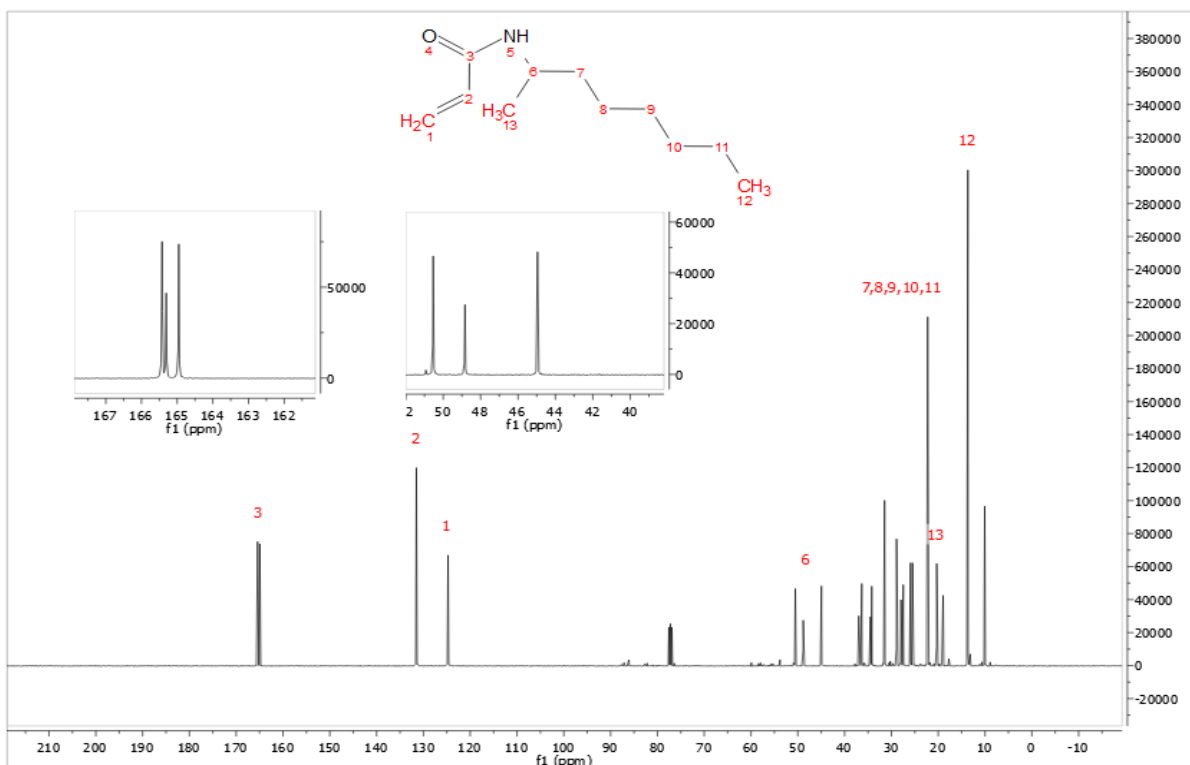


Fig. 30 Espectro RMN ^{13}C de N-octilacrilamida

En la Tabla 7. se presentan las asignaciones de las bandas del espectro a cada carbono contenido en la estructura de la molécula propuesta y la comparación con el valor simulado por el programa mestrenova 9.0 Fig. 37 (anexos).

Tabla 7. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^{13}C de N-octilacrilamida

Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Desplazamiento Químico Simulado (ppm)	DEPT 90	DEPT 135	Asignación	Molécula
13,66	14,13	N/a	+	C ₁₂	
20,53	20,66	N/a	+	C ₁₃	
19,14 - 37,34	22,86 – 36,83	N/a	-	C _{7; 8; 9; 10; 11}	
45,01– 50,77	47,08	+	+	C ₆	
125,08	126,94	N/a	-	C ₁	
131,59	128,42	+	+	C ₂	
164,81-165,55	165,60	N/a	N/a	C ₃	

(+) señal presente positiva; (-) señal presente negativa; (N/a) señal que no aparece

Los valores experimentales del espectro coinciden con los valores simulados por el programa por lo que se puede concluir que los isómeros del producto de síntesis obtenido este asociado a la estructura de molécula propuesta en la Tabla 7.

El análisis de la N-dodecilacrilamida no posee variación importante al análisis hecho para la N-octilacrilamida, en la Tabla 8. se presentan los valores de los desplazamientos químicos tanto experimentales como los simulados.

Tabla 8. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^{13}C de N-dodecilacrilamida

Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Desplazamiento Químico Simulado (ppm)	DEPT 90	DEPT 135	Asignación	Molécula
14,16	14,13	N/a	+	C ₁₇	
20,95	20,66	N/a	+	C ₁₅	
19,13 - 37,61	22,80 – 36,83	N/a	-	C _{7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 16}	
45,32– 50,93	47,08	+	+	C ₆	
126,00	126,94	N/a	-	C ₁	
131,58	128,42	+	+	C ₂	
165,07-165,69	165,60	N/a	N/a	C ₃	

(+) señal presente positiva; (-) señal presente negativa; (N/a) señal que no aparece

En la sección de anexos se expone el espectro RMN ^{13}C de N-dodecilacrilamida Fig. 41 y sus respectivos análisis RMN-DEPT 135 y RMN-DEPT 90, Fig. 42 y Fig. 43, respectivamente.

Análisis GC-MS

El análisis cromatográfico del producto de síntesis de N-octilacrilamida presenta dos picos con tiempo de retención 12,8 min y 13,1 min que aparecen con mayor abundancia según la Fig. 44 (contenida en anexos), que han sido detectados para la identificación de los componentes de la muestra.

Para las sustancias separadas cuyo tiempo de retención es 12,8 min y 13,1 min se obtiene los espectros de masas representado en la Fig. 45 y Fig. 46 respectivamente (ver anexos). El análisis de masas, arroja un resultado de ion molecular igual para los

dos componentes principales de la muestra cuyo valor es 183 um, esto permite validar la presencia de la mezcla de isómeros en la muestra.

Cada uno de los picos de un espectro en particular representan la pérdida de un fragmento ocasionado por la ruptura de enlaces del tipo carbono-carbono, dicho fragmento posee una masa específica lo que permite, a través, de la unión de los fragmentos deducir la estructura de las moléculas obtenidas. La asignación de cada señal a su correspondiente fragmento se encuentra representada en la Tabla 9. y Tabla 10. Para el compuesto de tiempo de retención 12,8 min y el compuesto de tiempo de retención 13,1 min, respectivamente.

Tabla 9. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 12,8 min de síntesis de N-octilacrilamida

Masa ion Molecular (um)	Masa fragmento de señal del espectro (um)	Masa de fragmento Perdido (um)	Fragmento Perdido
183	168	15	$\cdot\text{CH}_3$
	154	29	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
	140	43	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	126	57	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
	112	71	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	100	83	Producto mclafferty +1 (desconocido)
	84	99	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
	72	111	Producto mclafferty +1 (conocido)
	55	128	$\cdot\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{17})$
	41	142	
	30	153	

Tabla 10. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 13.1 min de síntesis de N-octilacrilamida

Masa ion Molecular (um)	Masa fragmento de señal del espectro (um)	Masa de fragmento Perdido (um)	Fragmento Perdido
183	168	15	$\cdot\text{CH}_3$
	154	29	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
	140	43	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	126	57	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
	114	71	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	98	83	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
	84	99	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
	72	111	Producto Mclafferty +1 (conocido)
	55	128	$\cdot\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{18})$
	41	142	
	30	153	

El “rearreglo Mclafferty +1”^[48] permite explicar la existencia de una señal que presenta 2 unidades másicas mayor al valor esperado, esto se debe a la transferencia de dos átomos de hidrógeno de un fragmento a otro durante el proceso de ruptura. Dicho rearreglo en particular es característico de las N-alquilamidas que poseen átomos de hidrógenos enlazados en los carbonos de posiciones β y γ al grupo carbonilo y permite confirmar su presencia. El proceso de transferencia de protón para una amida ocurre según se muestra en la Fig. 31.

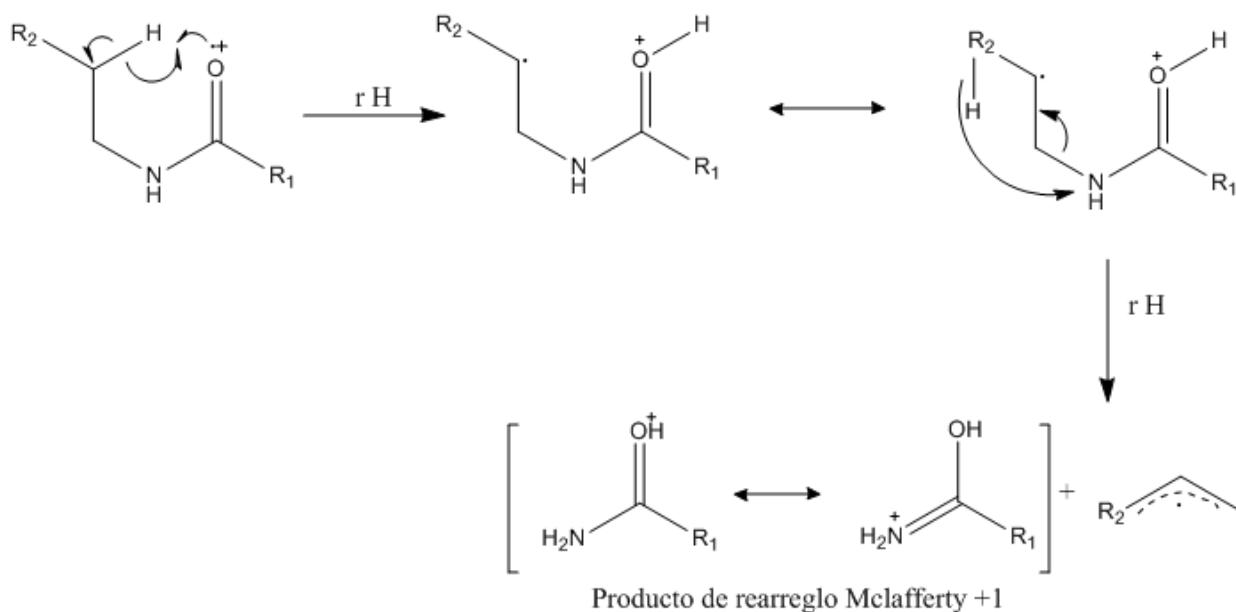


Fig. 31 Rearreglo de McLafferty +1

A través de los espectros se confirma la presencia de que dichos isómeros corresponden a la N-octilacrilamida esperada de peso molecular 183 g/mol que coincide con el valor de ión molecular proporcionado por el análisis.

El análisis cromatográfico correspondiente al producto de síntesis de N-dodecilacrilamida Fig. 47 (ver anexo) indica la presencia de al menos 4 compuestos distintos con tiempos de retención promedios 16,6 min; 16,7 min; 16,8 min y 17,3 min. Según el análisis de masas, los 4 compuestos poseen como característica común el valor correspondiente al ión molecular 239 um que coincide con el peso molecular de la N-dodecilacrilamida (239 g/mol) esperada como producto de síntesis, por lo que se asume que los 4 compuestos son isómeros estructurales de la misma.

Las Tablas 11; 12; 13 y 14 Exponen las asignaciones cada una de las señales generadas por el análisis de masas a cada fragmento de los 4 productos principales de síntesis de la N-dodecilacrilamida, para esta tabla son válidas las discusiones realizadas del análisis de masas que permite explicar producto de síntesis de la N-octilacrilamida.

Tabla 11. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 16,6 min de síntesis de N-dodecilacrilamida

Masa ion Molecular (um)	Masa fragmento de señal del espectro (um)	Masa de fragmento Perdido (um)	Fragmento Perdido
239	224	15	$\cdot\text{CH}_3$
	210	29	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
	196	43	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	182	57	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
	168	71	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	154	85	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
	140	99	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
	126	113	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
	114	125	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	100	139	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	84	155	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
	72	167	Producto Mclafferty +1 (conocido)
	55	184	$\cdot\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$
	41	198	
	30	209	

Tabla 12. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 16,7 min de síntesis de N-dodecilacrilamida

Masa ion Molecular (um)	Masa fragmento de señal del espectro (um)	Masa de fragmento Perdido (um)	Fragmento Perdido
239	224	15	$\cdot\text{CH}_3$
	210	29	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
	196	43	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	182	57	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
	168	71	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	154	85	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
	140	99	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
	128	111	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	112	127	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
	98	141	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
	86	153	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	72	167	Producto Mclafferty +1 (conocido)
	55	184	$\cdot\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$
	41	198	
	30	209	

Tabla 13. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 16,8 min de síntesis de N-dodecilacrilamida

Masa ion Molecular (um)	Masa fragmento de señal del espectro (um)	Masa de fragmento Perdido (um)	Fragmento Perdido
239	224	15	$\cdot\text{CH}_3$
	210	29	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
	196	43	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	184	55	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	168	71	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	154	85	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
	142	97	Producto Mclafferty +1 (desconocido)

	126	113	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
	112	127	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
	98	141	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
	84	153	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
	72	167	Producto Mclafferty +1 (conocido)
	55	184	$\cdot\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$
	41	198	
	30	209	

Tabla 14. Asignación de señales de análisis de masas a cada fragmento para el componente de tiempo de retención 17,4 min de síntesis de N-dodecilacrilamida

Masa ion Molecular (um)	Masa fragmento de señal del espectro (um)	Masa de fragmento Perdido (um)	Fragmento Perdido
239	224	15	$\cdot\text{CH}_3$
	210	29	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
	196	43	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	184	55	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	170	69	Producto Mclafferty +1 (desconocido)
	154	85	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
	140	99	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
	126	113	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
	112	127	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
	98	141	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
	84	153	$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
	72	167	Producto Mclafferty +1 (conocido)
	55	184	$\cdot\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$
	44	195	
	30	209	

Los espectros de masas que corresponden a las Tablas 11; 12; 13 y 14 Pueden ser visualizados en los anexos como las Fig. 48; Fig. 49; Fig. 50 y Fig. 51.

Aunque los análisis realizados comprobaron la existencia de los distintos isómeros en el producto, no permiten elucidar una estructura clara de dichos isómeros con respecto a cómo se encuentra enlazada la cadena alquílica en la N-alquilacrilamida generada, dado que no se dispone de algún sustento teórico acerca de los posibles rearrreglos de McLafferty +1 denominados “desconocidos”, los cuales varían en el valor de la señal del espectro según cada isómero, por ejemplo, para el producto de síntesis de N-octilacrilamida; isómeros expuestos en las tablas 9 y 10, los posibles “rearrreglos de McLafferty +1 desconocidos” se ubican en las posiciones de señales 110 μm y 114 μm , respectivamente, mientras que el “rearrreglo de McLafferty +1 conocido” permanece (para ambos isómeros) en la posición de señal 72 μm y la explicación de dicho rearrreglo “conocido” se encuentra expuesta en la Figura 31. En consecuencia, para determinar la estructura exacta de la cadena alquílica de cada isómero mediante esta técnica, debe primero conocerse algún sustento teórico (rearrreglo modelo) que explique la variación de las señales correspondientes a los “rearrreglos de McLafferty desconocidos”. Esta conclusión es válida también para la elucidación de los 4 isómeros contenidos en producto de síntesis de N-dodecilacrilamida.

4.2.- Síntesis de HMPAM Vía Radicales Libres en Emulsión

Se logró sintetizar los polímeros poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida) denominada “PA8” y poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida) denominada “PA12” cuya estructura se encuentra expuesta en la Fig. 32, Donde “x”, “z”, “m” y “n” corresponden a la fracción molar promedio de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos contenidos en las respectivas cadenas poliméricas.

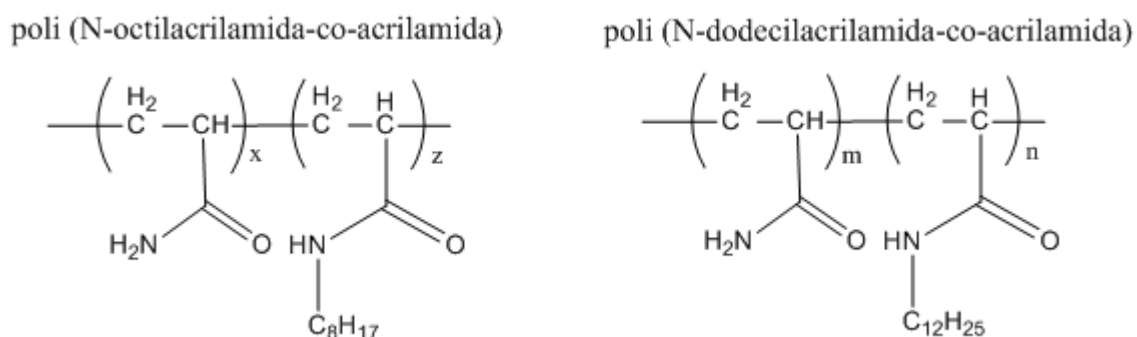


Fig. 32 Estructuras de polímeros sintetizados

La polimerización se realizó ajustando el metodología experimental aplicada por Xue[49] y por Charles^[4] en sus respectivas publicaciones, se usó como monómeros hidrofóbicos las mezclas de isómeros de N-octilcarilamida y de N-dodecilacrilamida por separado, sintetizados e identificados previamente. La cantidad de los productos de la síntesis y las proporciones de los monómeros tanto hidrofóbicos como de la acrilamida de cada polímero sintetizado se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Rendimiento de la polimerización en emulsión

Polímero	Peso Iniciador (g)	Peso Acrilamida (g)	Peso Monómero hidrofóbico (g)	Producto (g)	Rendimiento (Peso)
P8A	0,0140	13,9398	0,7387	13,5637	92,32 %
P12A	0,0135	13,9316	0,9575	11,571	77,64 %

El producto de la síntesis fue una sustancia viscosa Fig. 61 (anexo) con lo que ofrece indicios de una polimerización efectiva de la acrilamida, ya que las poliacrilamidas

de alto peso molecular (mayor a 1×10^6 g/mol) proporcionan un cambio cualitativamente importante en la viscosidad del agua en la que se encuentra solubilizada, al igual que las poliacrilamidas hidrofóbicamente modificadas cuyo cambio de viscosidad es mucho más significativo, en comparación con las poliacrilamidas sin modificar, haciéndolas mejor agente viscosificante debido a las interacciones intermoleculares de los grupos hidrofóbicos que poseen las cadenas en solución^[10]. Una vez que el producto es precipitado en metanol y liofilizado se obtiene un sólido de color blanco Fig. 62 (anexos).

El rendimiento menor para el polímero PA12 con respecto al polímero PA8 puede ser asociado a las pérdidas ocurridas en el proceso de purificación ya que polímero, al ser precipitado agregando grandes cantidades de metanol parte del polímero puede quedar en solución y no pasa a fase sólida, así como las pequeñas partículas quedan adheridas a los instrumentos, luego, al ser disueltas nuevamente en agua y posteriormente precipitadas se pierde alguna parte, lo que da como resultado que las pérdidas adjudicadas a este proceso de purificación pueden ser variables para cada réplica de la síntesis de este tipo de polímeros y, se asumen mayores a las pérdidas que pueden ser asociadas a cada reacción como tal, ya sea por parte del monómero que pudo quedar sin reaccionar.

Una vez purificado cada uno de los polímeros, estos fueron caracterizados aplicando los análisis de correspondientes.

Caracterización por Análisis RMN ^1H

La solución de concentración de 5 ppm que se prepara para el análisis se debe a que el polímero al ser disuelto genera una solución muy viscosa en la que parte del

polímero puede llegar a ser insoluble es por ello que no se prepara con una mayor concentración. Para el caso del copolímero P8A se observa el espectro en la Fig. 52 (anexo) y las asignaciones de cada señal a cada protón en la Tabla 16. De igual manera para El polímero P12A se presenta el espectro y asignaciones de las señales en la Fig. 53 (anexo) y Tabla 17 respectivamente.

Tabla 16. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P8A obtenido vía polimerización en emulsión

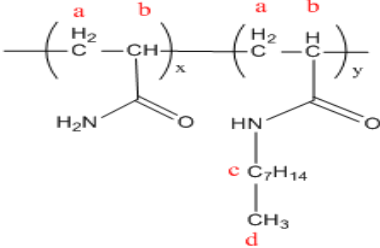
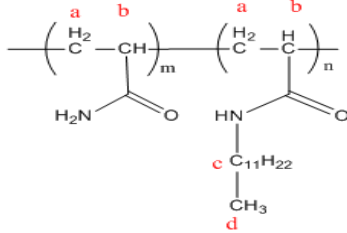
Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Valor de integración	Asignación	Molécula
0,80 - 0,94	1,00	H_d	poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida) 
1,21 - 1,35	1,40	H_c	
1,43 - 1,90	49,83	H_a	
2,08 - 2,45	25,45	H_b	

Tabla 17. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P12A obtenido vía polimerización en emulsión

Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Valor de integración	Asignación	Molécula
0,81 - 0,93	1,00	H_d	poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida) 
1,22 - 1,33	2,15	H_c	
1,36 - 1,97	47,27	H_a	
2,02 - 2,54	25,41	H_b	

Los picos asignados a cada uno de los protones coinciden entre sí en ambos polímeros sintetizados y con el análisis realizado por Feng y colaboradores^[20] en la cual se sintetizan poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas y se comparan con poliacrilamidas sin modificar. La inclusión del monómero hidrofóbico en la cadena principal de los polímeros puede ser confirmada por la presencia de la señal que corresponde al desplazamiento de 0,80 ppm – 0,94 ppm en el caso del polímero P8A y 0,81 ppm – 0,93 ppm para el polímero P12A que garantiza protones enlazados a un carbono del tipo -CH₃ dentro del polímero que no se encuentran presente en el monómero hidrofílico. A través del valor de la integral de esta señal se establece una relación con los valores de las integrales de las demás señales del espectro que permite calcular las proporciones promedio de cada uno de los monómeros en la cadena principal^[39]. Las fracciones molar “x” e “y” para el caso del polímero PA8 y “m” y “n” para el polímero PA12, son calculadas según la ecuación 1.

$$y = \frac{I_d}{3.I_b} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde “ I_d ” es el valor de la integral de la señal “d” e “ I_b ” el valor de la integral de la señal “b”.

Las fracciones molares de las cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas para cada uno de los polímeros se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18. Fracciones molares porcentuales de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en los polímeros obtenidos vía polimerización en emulsión

Polímero	Grupo	Fracción molar %
P8A	Hidrofóbico	1,31%
	Hidrofílico	98,69%
P12A	Hidrofóbico	1,31%
	Hidrofílico	98,69%

La incorporación del grupo hidrofóbico en las cadenas poliméricas fue efectiva, en promedio para ambos polímeros (P8A y P12A) es igual y corresponde al 1,31 % de todo el polímero obtenido en cada síntesis, es importante notar que este valor no se encuentra asociado a la cantidad de grupos hidrofóbicos que pueda haber en una cadena en particular, sino que representa simplemente el porcentaje promedio de grupos hidrofóbicos que hay en las cadenas de polímero de cada producto final. De este resultado se puede deducir que a pesar de la naturaleza de los monómeros hidrofóbicos y su diferencia en la longitud de la cadena carbonada de C8 y C12, no tiene una influencia significativa en el proceso de incorporación del grupo hidrofóbico a las cadenas poliméricas bajo las condiciones aplicadas en la síntesis.

Caracterización por análisis GPC

La curva de calibración elaborada con patrones de poliacrilamidas de distintos pesos moleculares para el posterior el análisis de las muestras se observa en la Fig. 54 que se encuentra expuesta en los anexos.

En las Fig. 55 y Fig. 56, presentadas en los anexos, se observan las distribuciones de pesos moleculares obtenidas para el polímero P8A y P12A respectivamente. A través

de este análisis se obtienen los pesos moleculares promedio de los polímeros en la Tabla 19.

Tabla 19. Pesos moleculares promedios de polímeros P8A y P12A

Polímero	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\overline{Mw}$ (g/mol)	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
P8A	$1,3657 \times 10^5$	$3,9687 \times 10^5$	2,9060
P12A	$1,5422 \times 10^5$	$4,4076 \times 10^5$	2,8580

Se puede notar que las distribuciones de pesos moleculares obtenidas para ambos polímeros son similares pues el índice de polidispersidad varía en la tercera cifra significativa, de lo que se deduce que el producto obtenido en cada polimerización bajo las mismas condiciones que se aplicaron experimentalmente genera rangos de pesos moleculares promedio similar sin importar sustancialmente la longitud de la cadena hidrofóbica.

4.3.- Síntesis de HMPAM Vía ATRP

Para llevar a cabo la polimerización, la metodología experimental fue ajustada tomando como modelo polimerizaciones realizadas por distintos autores, entre los que destacan J. Jiang ^[34] y J. R. Jones ^[50] por sus respectivas publicaciones. En base a estas publicaciones se tomaron, entre otros parámetros, las cantidades de reactivos empleados y sus respectivas concentraciones. El montaje del sistema ATRP adaptado se encuentra ejemplificado en la Fig. 63 (anexo). El rendimiento de las síntesis realizadas se encuentra reportado en la tabla 20.

Tabla 20. Rendimiento de la síntesis ATRP

Polímero	Peso Acrilamida (g)	Peso Monómero hidrofóbico (g)	Producto (g)	Rendimiento (Peso)
P8AATRP	4,2190	0,2765	0,5146	11,44 %
P12AATRP	4,1966	0,2901	1,5243	33,97 %

En comparación al rendimiento obtenido mediante polimerización en emulsión (ver tabla 15.), las síntesis ATRP proporcionaron un rendimiento menor, esto se puede atribuir principalmente a que el polímero obtenido resultó ser un sólido mucho más fino y más difícil de purificar, pues, el proceso para ser precipitado y extraído de la solución resulta más complejo, siendo la centrifugación el método más apropiado, además de ser necesario purificar el polímero de las pequeñas cantidades de catalizador que quedan ocluidas. En la Fig. 64, expuesta en los anexos se puede apreciar el producto P8AATRP obtenido antes de la purificación y tras la purificación.

La formación del precipitado al agregar metanol a un extracto de la solución resultante proporciona claros indicios de que ocurre el proceso de polimerización y por lo tanto la iniciación ha sido efectiva. La estructura de la especie que da origen a dicha polimerización en medio acuoso (complejo catalizador-halógeno) no está definida, sin embargo, cabe destacar que algunos autores^[51] han presentado como propuesta algunos complejos que pueden formarse a partir del cobre como centro metálico y el TMEDA como ligando.

Caracterización por Análisis RMN ^1H

Al igual que para los polímeros sintetizados vía radical libre en emulsión, este análisis permite comprobar la incorporación de las cadenas hidrofóbicas y su proporción con respecto producto final. En la Fig. 57 y Fig. 58 (anexo) se puede apreciar el espectro RMN ^1H para los polímeros P8AATRP y P12AATRP obtenido vía ATRP respectivamente. Las asignaciones de cada señal de cada espectro en particular, se presentan en la Tabla 21 y Tabla 22.

Tabla 21. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P8AATRP

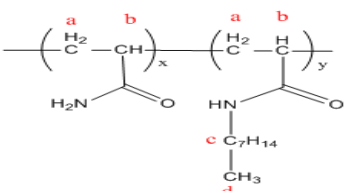
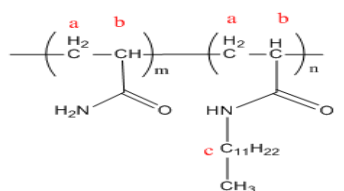
Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Valor de integración	Asignación	Molécula
0,78-0,91	6,07	H_d	poli (N-octilacrilamida-co-acrilamida) 
1,18-1,31	5,89	H_c	
1,32-1,95	191,36	H_a	
2,01-2,46	100,00	H_b	

Tabla 22. Asignaciones de las señales de desplazamiento químico del espectro RMN ^1H de P12AATRP obtenido vía ATRP

Desplazamiento Químico Observado (ppm)	Valor de integración	Asignación	Molécula
0,70 - 0,95	0,37	H_d	poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida) 
1,15 - 1,32	0,48	H_c	
1,32 - 1,97	198,56	H_a	
1,98 - 2,98	100,00	H_b	

Aplicando el método de relacionar los valores de integración de las señales de los espectros según la (ecuación 1) se determina el porcentaje de grupos hidrofóbicos que contiene el polímero final y se expone en la Tabla 23.

Tabla 23. Fracciones molares porcentuales de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en los polímeros obtenidos vía ATRP

Polímero	Grupo	Fracción molar %
P8AATRP	Hidrofóbico	2,02%
	Hidrofílico	97,98%
P12AATRP	Hidrofóbico	0,12%
	Hidrofílico	99,88%

Para el polímero P8AATRP la incorporación del grupo hidrofóbico fue claramente más eficiente que para el polímero P12ATRP, la causa por la que el monómero de grupo hidrofóbico C12 polimerizo ineficientemente es desconocida, es posible que esté asociada a la naturaleza del monómero o al proceso de síntesis como tal puesto que las polimerizaciones vivientes son reacciones muy sensibles a cualquier variación del proceso, cabe destacar, que en la síntesis del polímero P12ATRP emulando al máximo posible las condiciones de la síntesis del polímero P12A (vía polimerización en emulsión) el monómero hidrofóbico sólido fue disuelto en tolueno y añadido en el seno de reacción.

Caracterización por análisis GPC

La Fig. 59 y Fig. 60 (ver anexo) Proporcionan las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros obtenidos vía ATRP. En la Tabla 24 se reportan los valores promedios de pesos moleculares respectivos.

Tabla 24. Pesos moleculares promedios de polímeros P8AATRP y P12AATRP

Polímero	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\overline{Mw}$ (g/mol)	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
P8AATRP	$7,6446 \times 10^4$	$7,6533 \times 10^4$	1,0011
P12AATRP	$7,6704 \times 10^4$	$7,6862 \times 10^4$	1,0020

La relación entre el peso molecular en peso y peso molecular en número se presenta como un índice de baja polidispersidad de la reacción y distribución de pesos moleculares es estrecha lo que indica que efectivamente la copolimerización vía ATRP fue controlada para ambas síntesis. Los valores de pesos moleculares obtenidos son muy similares para ambos polímeros.

Es importante resaltar como observación cualitativa que el producto de síntesis no resulto ser significativamente viscoso, al menos no como el producto de síntesis obtenido mediante el método de polimerización en emulsión, de lo que se puede inferir, que la distribución de los grupos hidrofóbicos, a pesar de usar surfactante, ha sido distinta a los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión, ya que se debe asumir que la viscosidad es dependiente de las interacciones entre los microdominios de grupos hidrofóbicos (distribuidos en forma de gradiente en bloque)^[10]. También es posible que el responsable de la variación en la viscosidad sea el peso molecular del polímero^[11] por ser más bajo para los productos ATRP en comparación los obtenidos por polimerización

en emulsión. De cualquier forma, ya sea por la distribución de los grupos hidrofóbicos, por el peso molecular o por ambas razones, es notable cualitativamente la variación de la viscosidad para ambos métodos.

5.- CONCLUSIONES

- ❖ El producto obtenido de la síntesis de N-alquilacrilamidas por el método de la “reacción de Ritter” da como resultado mezcla de isómeros, para el caso de la síntesis de la N-octilacrilamida (PM: 183 g/mol) se obtiene al menos 3 isómeros estructurales, mientras en la síntesis de N-dodecilacrilamida (239 g/mol) se obtiene al menos 4 isómeros estructurales.
- ❖ Se obtuvo un rendimiento de 87,09% en la síntesis de N-octilacrilamida y de 73,98% para la síntesis de N-dodecilacrilamida.
- ❖ El método ATRP se presenta como una alternativa efectiva para la síntesis de poliacrilamidas hidrofóbicamente modificadas.
- ❖ El rendimiento obtenido de la polimerización en emulsión resultó mayor que el rendimiento de la polimerización a través del método ATRP, específicamente, 92,32 % para P8A y 77,64 % para P12A, mientras que, 33,97 % para P8AATRP y 11,44 % para P12AATRP.
- ❖ Para una carga inicial del 2% de monómeros hidrofóbicos y 98% de monómeros hidrofílicos, dispuesta para cada síntesis, los polímeros obtenidos vía polimerización en emulsión tienen incorporado en su cadena alrededor del 1,3% de grupos hidrofóbicos, tanto para el polímero P8A como para el polímero P12A. En cuanto a los polímeros obtenidos vía ATRP, el polímero P8AATRP contiene 2,02% de grupos hidrofóbicos en la cadena mientras que para el polímero P12ATRP la incorporación resultó disminuida, cercana al 0,12%.

- ❖ Los pesos moleculares (peso molecular en número) de polímeros sintetizados vía polimerización en emulsión se encuentran alrededor de 140000 g/mol, mientras que los polímeros sintetizados ATRP presentan pesos moleculares cercanos a 76000 g/mol.
- ❖ Los polímeros obtenidos vía ATRP proporcionaron índices de polidispersidad bajos, cercanos a uno (1,001 para P8AATRP y 1,002 para P12ATRP), por lo tanto, la distribución de los pesos moleculares resultante es estrecha, indicando que la variabilidad de los pesos moleculares en el producto de síntesis es mínima y que el control de la reacción fue efectivo.
- ❖ El índice de polidispersidad para los productos resultantes de la polimerización en emulsión, fue 2,90 y 2,85 para P8A y P12A, respectivamente, de lo que se puede inferir que la variabilidad entre los pesos moleculares de los polímeros en cada producto es mucho mayor con respecto a los productos obtenidos por ATRP.

6.- RECOMENDACIONES

- Estudiar las propiedades de los polímeros sintetizados, compararlos entre sí y evaluar su aplicación en condiciones simuladas de los pozos petroleros.
- Optimizar el rendimiento de las polimerizaciones ATRP, ya sea, variando las condiciones de reacción o diseñando otro método de purificación que sea más eficiente.
- Sintetizar polímeros HMPAM mediante ATRP, haciendo inyecciones sucesivas de los monómeros ya polimerizados, con la finalidad de obtener estructuras distintas, (por ejemplo: copolímeros con estructura de bloque).
- Realizar un estudio cinético de la reacción ATRP.
- Estudiar el complejo catalizador, con la finalidad de identificar la estructura y las posibles especies que se forman en el equilibrio químico que se presenta en la reacción ATRP.
- Evaluar la reproducibilidad de los resultados obtenidos en las síntesis de los polímeros realizados.

7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] T. G. Jones and G. J. Tustin, "Hydrophobically modified polymers for water control," US 6,803,348 B2, 2004.
- [2] R. O. Afolabi, "Poly (AM- co-N -DDAM): Investigating the Effects of Shear , Temperature and Salinity for Enhanced Oil Recovery Application," *J. Sci. Eng.*, vol. 6, no. August, pp. 29–41, 2015.
- [3] P. L. Valint, J. Bock, and D. N. Schulz, "Synthesis and Characterization of Hydrophobically Associating Polymers," *Polymers in aqueous media; Advances in Chemistry; American Chemical Society*, Washinton D.C, pp. 400–410, 1989.
- [4] L. M. Charles, T. Nonaka, and C. B. Johnson, "Synthesis and aqueous solution behaviour of associative acrylamide / N-alkylacrylamide copolymers," vol. 29, pp. 731–739, 1988.
- [5] K. Matyjaszewski and J. Xia, "Atom Transfer Radical Polymerization," in *Chem. Rev*, 101st ed., Pittsburh, Pennsylvania: American Chemical Society, 2001, pp. 1921–2990.
- [6] L. S. Eoff, R. Reddy, E. D. Dalrymples, and D. Ok, "Hydrophobically and Cationically Modified Relative Permeability Modifiers and Associeated Methods," US 8,420,576 B2, 2013.
- [7] L. S. Eoff, E. D. Dalrymples, and R. Reddy, "Development of a Hydrophobically Modified Water-Soluble Polymer as a Selective Bullhead System for Water- Production Problems.," *Soc. Pet. Eng.*, 2003.
- [8] L. S. Eoff, R. Reddy, and E. D. Dalrymples, "Methods of Reducing Subterranean Formation Water Permeability," US 6,476,169 B1, 2002.
- [9] J. Wang, X. Zhu, H. Guo, X. Gong, and J. Hu, "Journal of Petroleum Science and

Engineering Synthesis and behavior evaluation of a relative permeability modifier,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 80, no. 1, pp. 69–74, 2012.

- [10] D. A. Z. Wever, F. Picchioni, and A. A. Broekhuis, “Polymers for enhanced oil recovery : A paradigm for structure – property relationship in aqueous solution,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 11, pp. 1558–1628, 2011.
- [11] A. Hill, F. Candau, and J. Selb, “Properties of Hydrophobically Associating Polyacrylamides : Influence of the Method of Synthesis,” *Macromolecules*, vol. 26, pp. 4521–4532, 1993.
- [12] M. AMS, M. Costa, R. Borsali, and R. Garcia, “Rheological behavior and scattering studies of acrylamide-based copolymer solutions.,” *Macromol. Symp.*, vol. 229, pp. 217–227, 2005.
- [13] A. Lara Ceniceros, C. Rivera Vallejo, and E. Jimenez Regalado, “Synthesis, characterization and rheological properties of three different associative polymers obtained by micellar polymerization.,” *Polym Bull*, vol. 58, p. 425–433.
- [14] A. Sabhapondit, A. Borthakur, and I. Haque, “Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery,” *J Appl Polym Sci*, vol. 87, pp. 1869–1878, 2003.
- [15] B. Abu-Sharkh, G. Yahaya, S. Ali, and I. Kazi, “Solution and interfacial behavior of hydrophobically modified water-soluble block copolymers of acrylamide and N-phenethylacrylamide,” *J Appl Polym Sci*, vol. 82, pp. 467–476, 2001.
- [16] Y. Feng, L. Billon, B. Grassl, G. Bastiat, O. Borisov, and J. Franc, “Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification . 2 . Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine,” *Polymer (Guildf)*, vol. 46, pp. 9283–9295, 2005.

- [17] W. Kulicke, R. Kniewske, and J. Klein, "Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide," *Prog Polym Sci*, vol. 8, pp. 373–468, 1982.
- [18] W. D. Emmons and T. E. Stevens, "Acrylamide copolymer thickner for aqueous systems," 4,395,524, 1983.
- [19] F. Candau and J. Selb, "Hydrophobically-modified Polyacrylamides Prepared by Micellar Polymerization," *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 149–172, 1999.
- [20] Y. Feng, L. Billon, B. Grassl, A. Khoukh, and J. Francois, "Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification . 1 . Synthesis and characterization," *Polymer (Guildf)*, vol. 43, pp. 2055–2064, 2002.
- [21] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th ed. Staten Island, New York: Wiley-Interscience, 2004.
- [22] R. S. Turner, D. B. Siano, and B. Bridgewater, "Acrylamide-alkylacrylamide copolymers," 4,520,182, 1985.
- [23] S. Evani, "No Title," 4432 881, 1984.
- [24] H. Lin, "Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator : kinetic studies , temperature and pH dependence," vol. 37, pp. 1507–1510, 2001.
- [25] C. D. Grande and F. Zuluaga, "Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 11, no. 6, pp. 339–359, 2010.
- [26] S. K. Jewrajka and B. M. Mandal, "Living Radical Polymerization . 1 . The Case of Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide in Aqueous-Based Medium,"

Macromolecules, vol. 36, pp. 311–317, 2003.

- [27] S. S. Balamurugan, B. Subramanian, J. G. Bolivar, and R. L. McCarley, “Aqueous-Based Initiator Attachment and ATRP Grafting of Polymer Brushes from Poly(methyl methacrylate) Substrates,” *Langmuir*, vol. 28, no. 40, pp. 14254–14260, 2013.
- [28] Q. Zhang, P. Wilson, Z. Li, R. Mchale, J. Godfrey, A. Anastasaki, C. Waldron, D. M. Haddleton, Q. Zhang, P. Wilson, Z. Li, R. Mchale, J. Godfrey, and A. Anastasaki, “Aqueous Copper Mediated Living Polymerization: Exploiting Rapid Disproportionation of CuBr with Me6TREN,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2013.
- [29] P. Raffa, D. A. Wever, F. Picchioni, and A. A. Broekhuis, “Polymeric Surfactants : Synthesis , Properties , and Links to Applications,” *Chem. Rev*, vol. 115, pp. 8504–8563, 2015.
- [30] M. Spasojević, J. Vorenkamp, M. Jansen, P. De Vos, and A. J. Schouten, “Synthesis and Phase Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide)-b-Poly(L-Lysine Hydrochloride) and Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Acrylamide)-b-Poly(L-Lysine Hydrochloride),” *Materials (Basel)*., vol. 7, pp. 5305–5326, 2014.
- [31] D. A. Z. Wever, F. Picchioni, and A. A. Broekhuis, “Acrylamide Homopolymers and Acrylamide – N -Isopropylacrylamide Block Copolymers by Atomic Transfer Radical Polymerization in Water,” *Macromolecules*, vol. 45, pp. 4040–4045, 2012.
- [32] J. Jiang, X. Lu, and Y. Lu, “Stereospecific preparation of polyacrylamide with low polydispersity by ATRP in the presence of Lewis acid,” *Polymer (Guildf)*., vol. 49, pp. 1770–1776, 2008.
- [33] Y. Tan, Q. Yang, D. Sheng, X. Su, K. Xu, C. Song, and P. Wang, “AGET ATRP of Acrylamide in Aqueous Media,” *e-Polymers*, no. 25, pp. 1–7, 2008.
- [34] J. Jiang, X. Lu, and Y. U. N. Lu, “Preparation of Carboxyl-End-Group

- Polyacrylamide with low Polydispersity by ATRP Initiated with Chloroacetic Acid,” pp. 3956–3965, 2007.
- [35] K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, J. Qui, K. Beers, S. Coca, K. Davis, and X. Zhang, “The Preparation of Well-Defined Water Soluble-Swellable (Co) Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization.,” in *Associative polymers in aqueous media*, 2000, p. 52–71.
- [36] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, “Controlled / Living Radical Polymerization in Dispersed Systems,” *Chem. Rev*, vol. 108, no. 0, pp. 3747–3794, 2008.
- [37] V. L. Teo, B. J. Davis, N. V. Tsarevsky, and P. B. Zetterlund, “Successful Miniemulsión ATRP Using an Anionic Surfactant: Minimization of Deactivator Loss by Addition of a Halide Salt.,” *Macromolecules*, pp. 6230–6237, 2014.
- [38] S. K. Jewrajka and B. M. Mandal, “Living Radical Polymerization . II . Improved Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide in Aqueous Glycerol Media with a Novel Pentamethyldiethylenetriamine-Based Soluble Copper (I) Complex Catalyst System,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. I, pp. 2483–2494, 2004.
- [39] Z. Zhu, O. Jian, S. Paillet, J. Desbrieres, and B. Grassl, “Hydrophobically modified associating polyacrylamide (HAPAM) synthesized by micellar copolymerization at high monomer concentration,” *Eur. Polym. J.*, vol. 43, pp. 824–834, 2007.
- [40] Silverstein, “Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS.” pp. 144–146.
- [41] N. P. Cheremisinoff, *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Análisis*. New Jersey: Noyes Publications, 1996.
- [42] M. J. Yanjarappa and S. Sivaram, “Synthesis of N-Poly(alkenyl)acrylamides: A Novel Class of Acrylamido Functional Macromonomers,” *Macromolecules*, vol. 37,

pp. 8499–8502, 2004.

- [43] A. P. Rajput and R. P. Gore, “N-Acylation in non-aqueous and aqueous medium-method of amide synthesis in non-peptide compounds,” *Der Pharma Chem.*, vol. 3, no. 3, pp. 409–421, 2011.
- [44] S. Swaminathan and J. Y. Mallinamadugu, “N-poly(alkenyl)acrylamides and process for preparation thereof,” US 2006/0052562 A1, 2006.
- [45] J. J. Ritter and P. P. Minieri, “A new Reaction of Nitriles. I. Amides from Alkenes and Mononitriles,” 1948.
- [46] M. J. D’Errico and W. J. Fremuth, “Process for the preparation of N-alkylacrylamides,” 3,161,679, 1964.
- [47] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed. Belmont, CA: Book/Cole cengage learning, 2001.
- [48] F. W. McLafferty and F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*. 1993.
- [49] W. Xue, I. W. Hamley, V. Castelletto, and P. D. Olmsted, “Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties,” vol. 40, pp. 47–56, 2004.
- [50] G. R. Jones, Z. Li, A. Anastasaki, D. J. Lloyd, P. Wilson, Q. Zhang, and D. M. Haddleton, “Rapid Synthesis of Well-Defined Polyacrylamide by Aqueous Cu(0)-Mediated Reversible-Deactivation Radical Polymerization,” no. 0, pp. 0–6, 2015.
- [51] H. Aghabozorg, “Preparation and molecular structure of bis (tetramethylethylenediamine) copper (I) dichloro cuprate (I)[Cu(TMEDA)₂][CuCl₂],” *J. Sci. I. R. Iran*, vol. 4, no. 4, pp. 261–263, 1993.

8.- ANEXOS

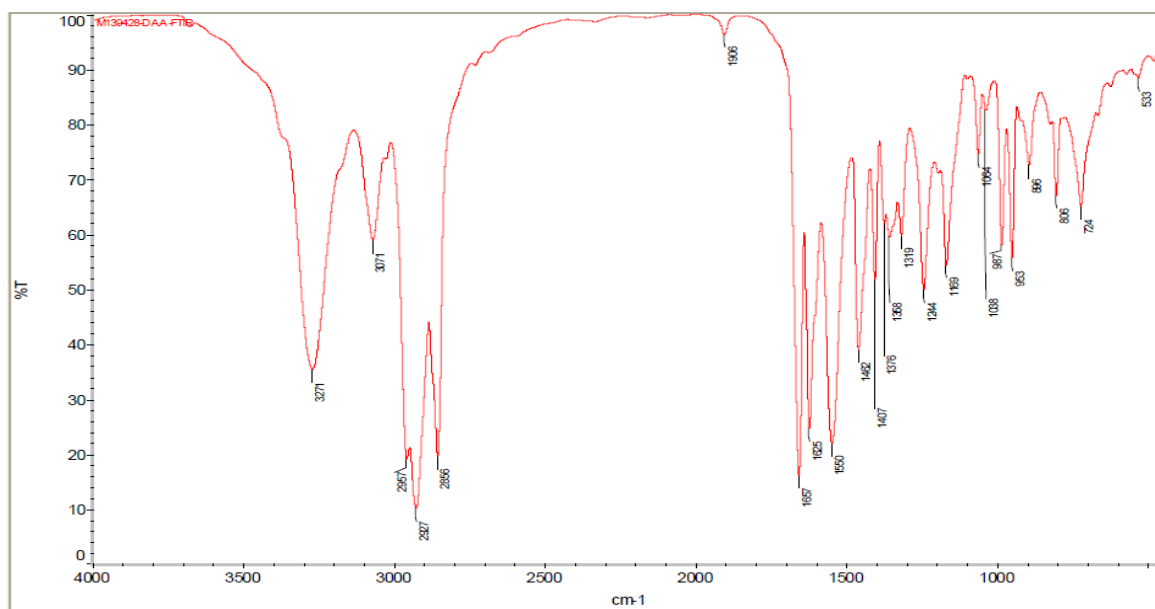
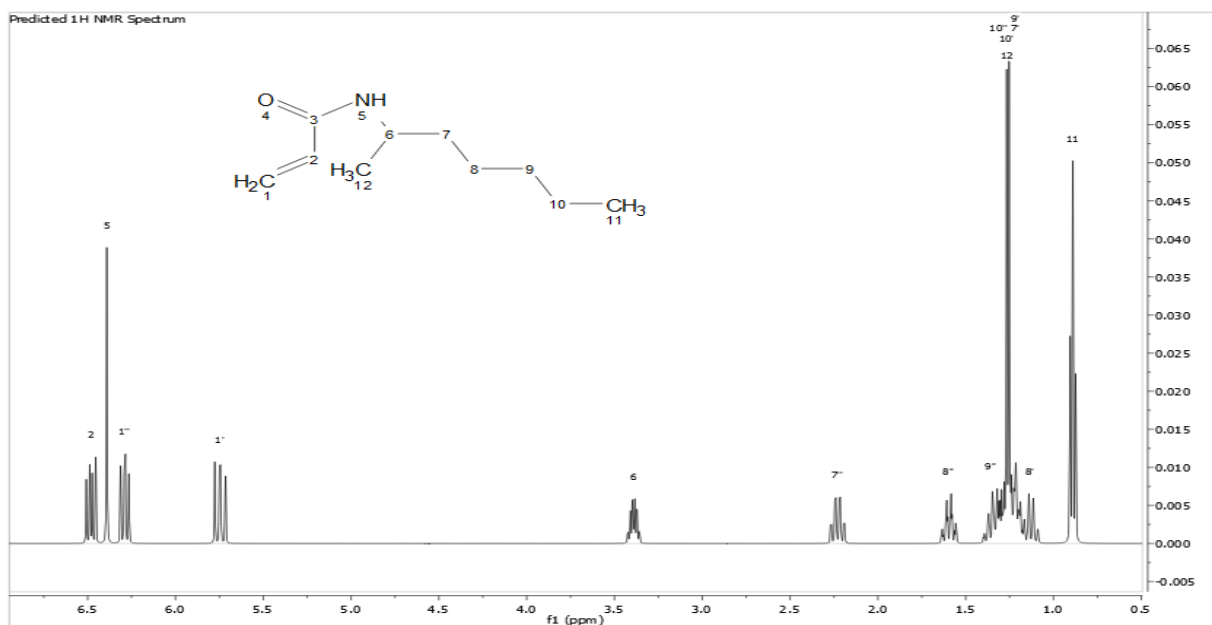


Fig. 33 Espectro IR de N-dodecilacrilamida

Fig. 34 Espectro RMN ^1H de N-octilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0

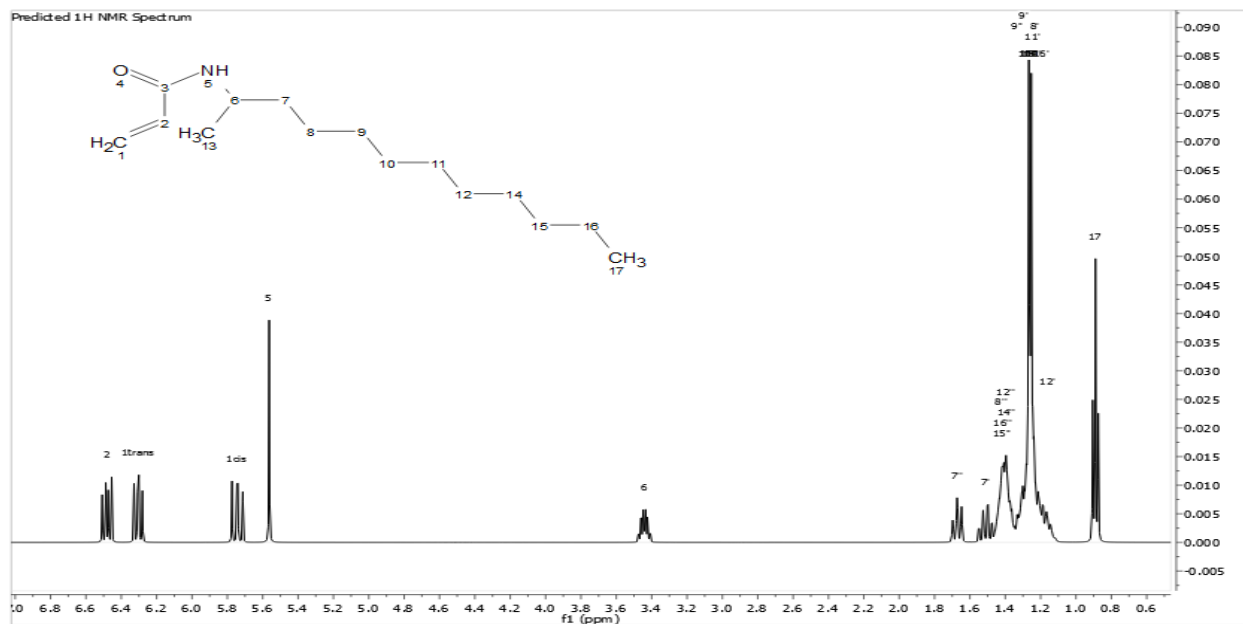


Fig. 35 Espectro RMN ^1H de N-dodecilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0

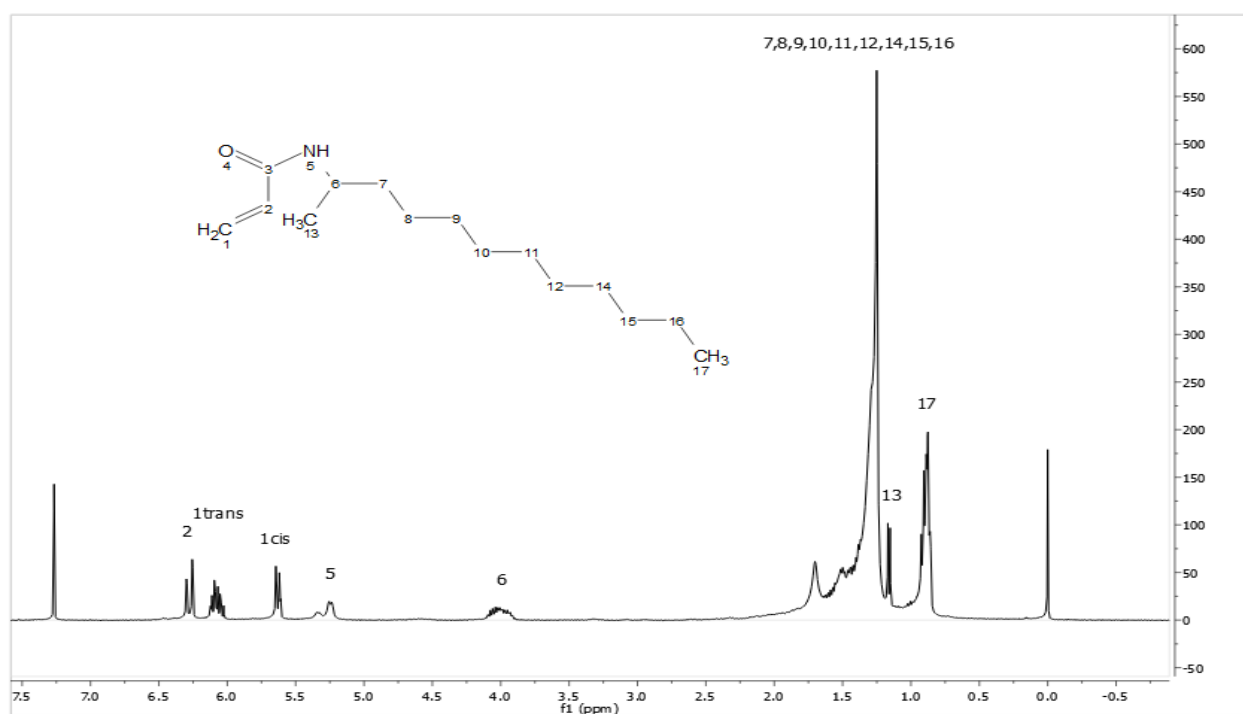


Fig. 36 Espectro RMN ^1H de N-dodecilacrilamida obtenido

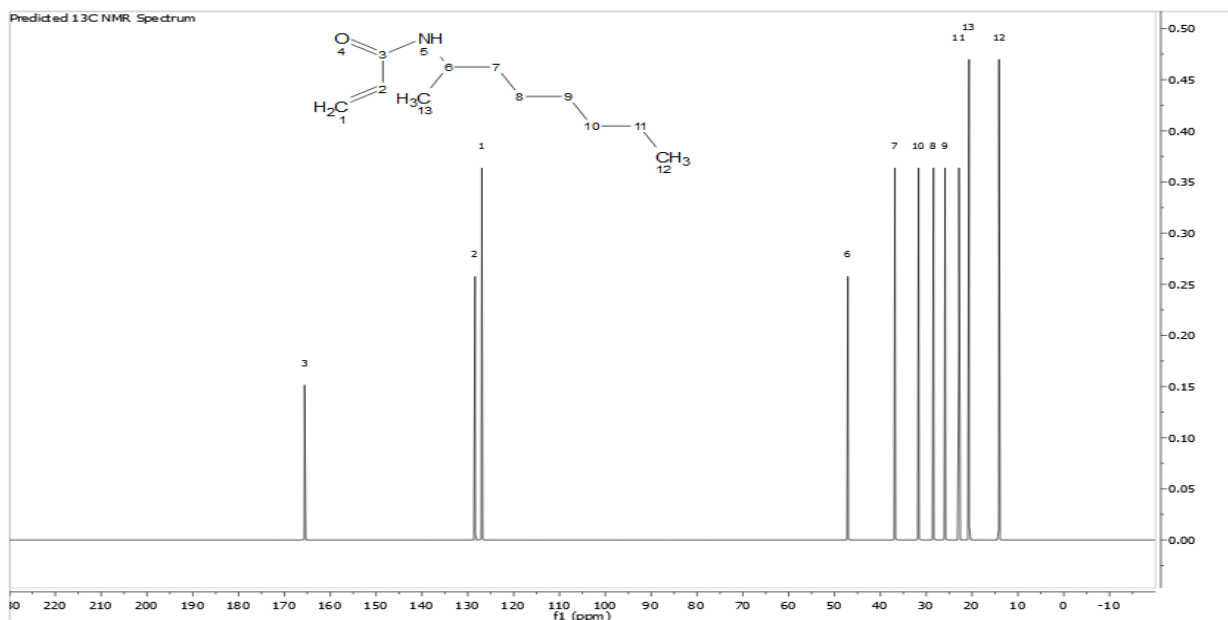


Fig. 37 Espectro RMN ^{13}C de N-octilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0

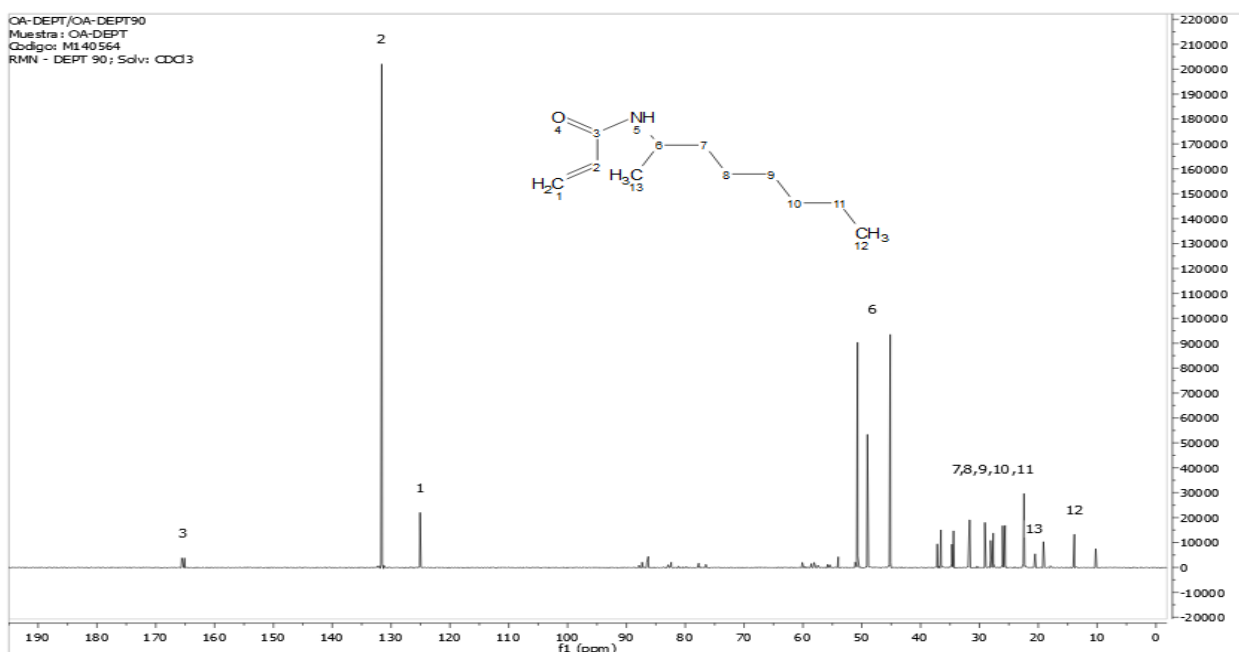


Fig. 38 RMN-DEPT 90 de N-octilacrilamida

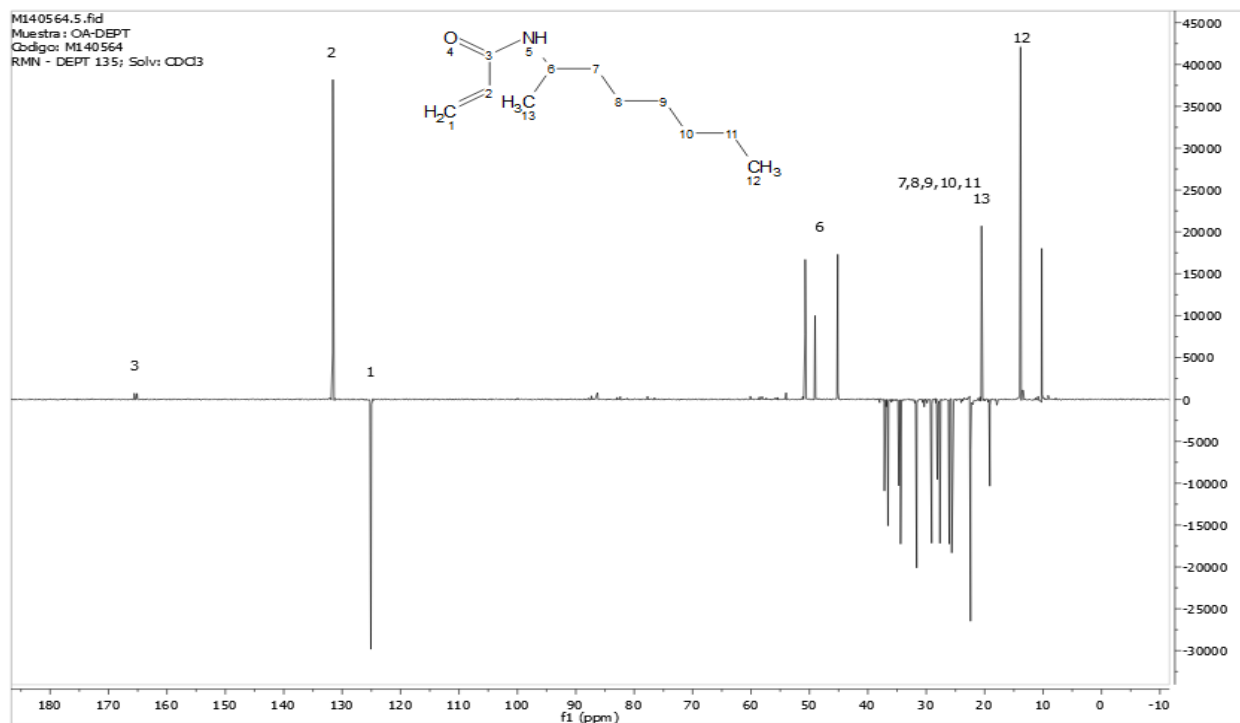
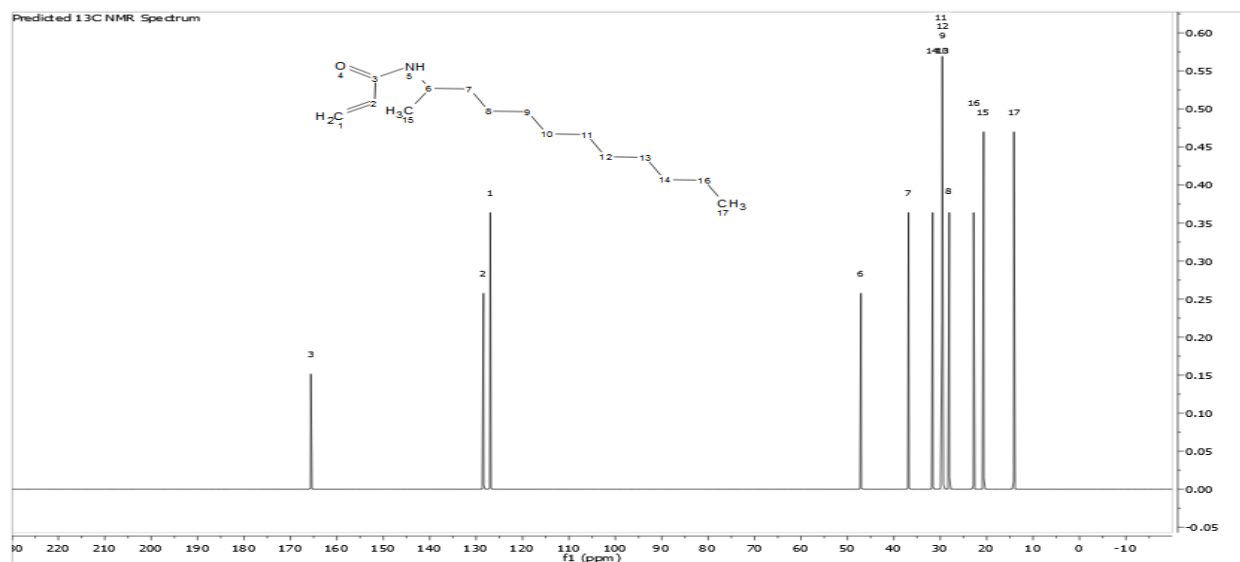


Fig. 39 RMN-DEPT 135 de N-octilacrilamida

Fig. 40 Espectro RMN ¹³C de N-dodecilacrilamida simulado según el programa mestrenova 9.0

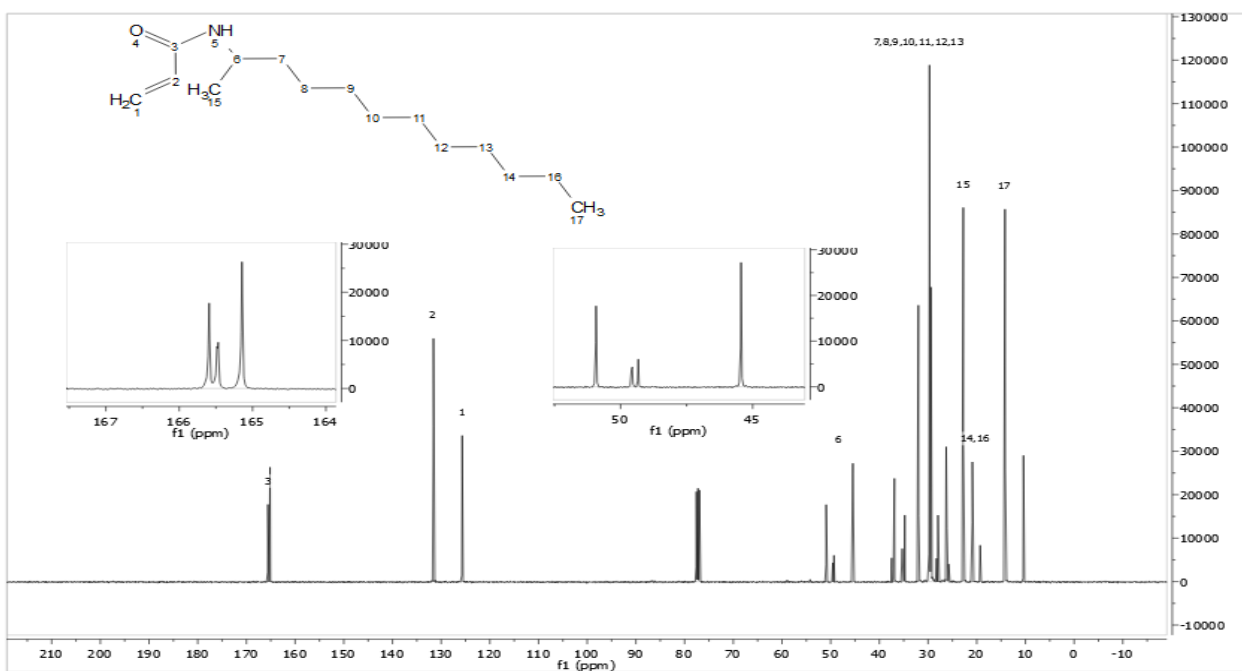


Fig. 41 Espectro RMN ^{13}C de N-dodecilacrilamida obtenido

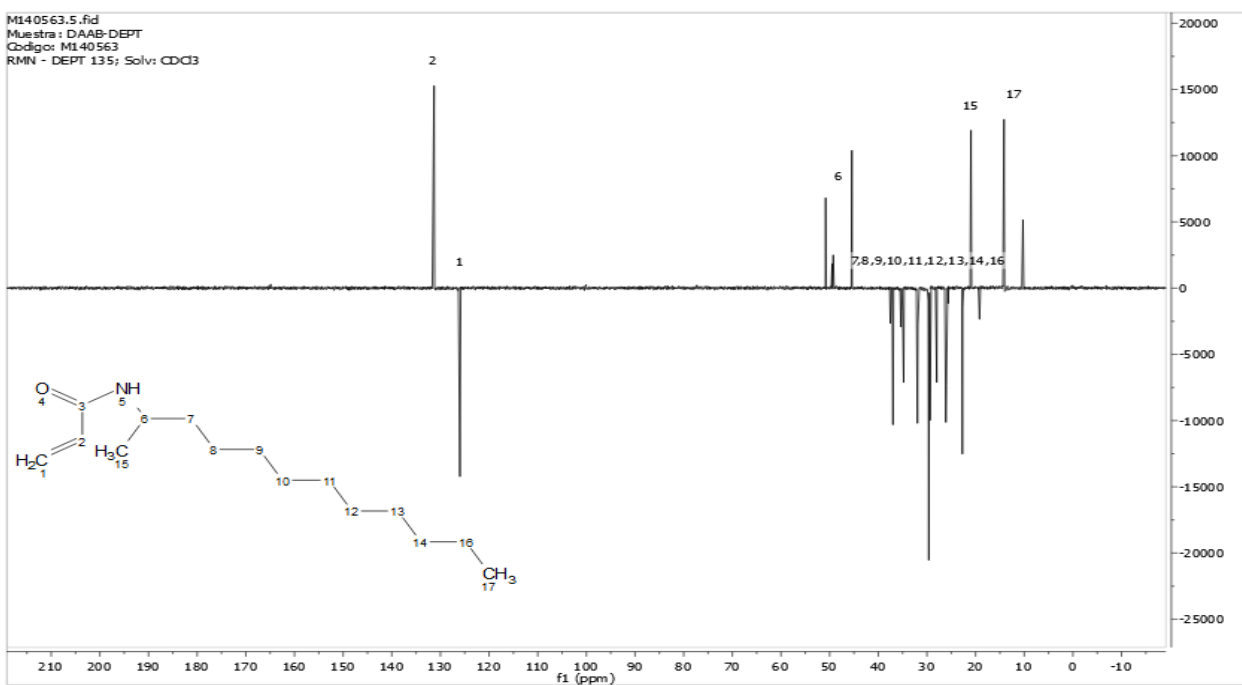


Fig. 42 RMN-DEPT 135 de N-dodecilacrilamida

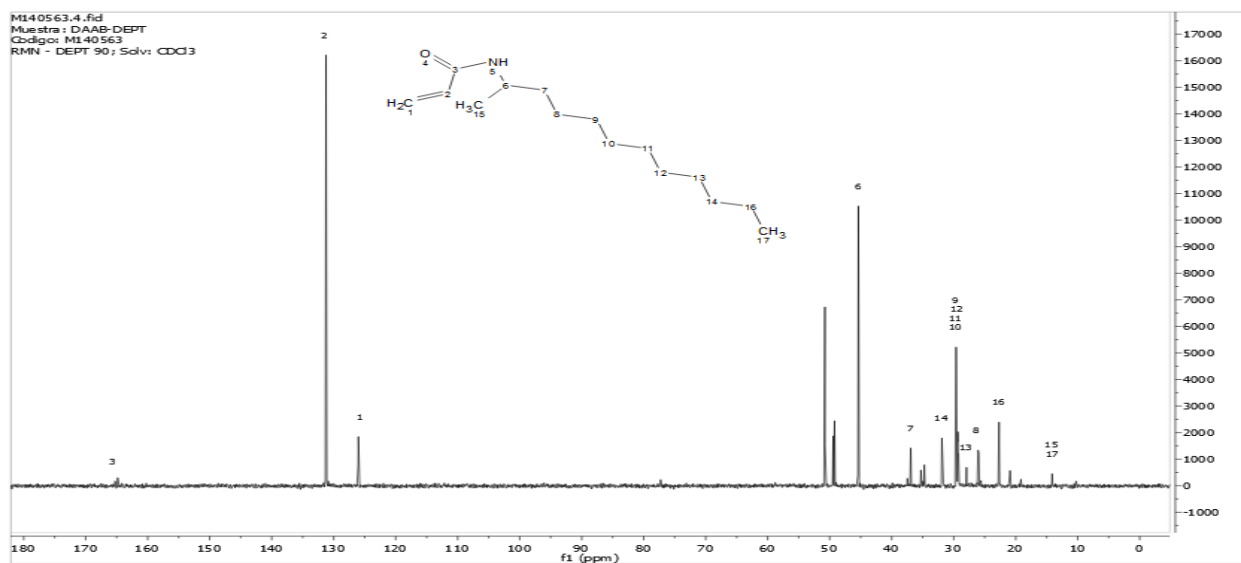


Fig. 43 RMN-DEPT 90 de N-dodecilacrilamida

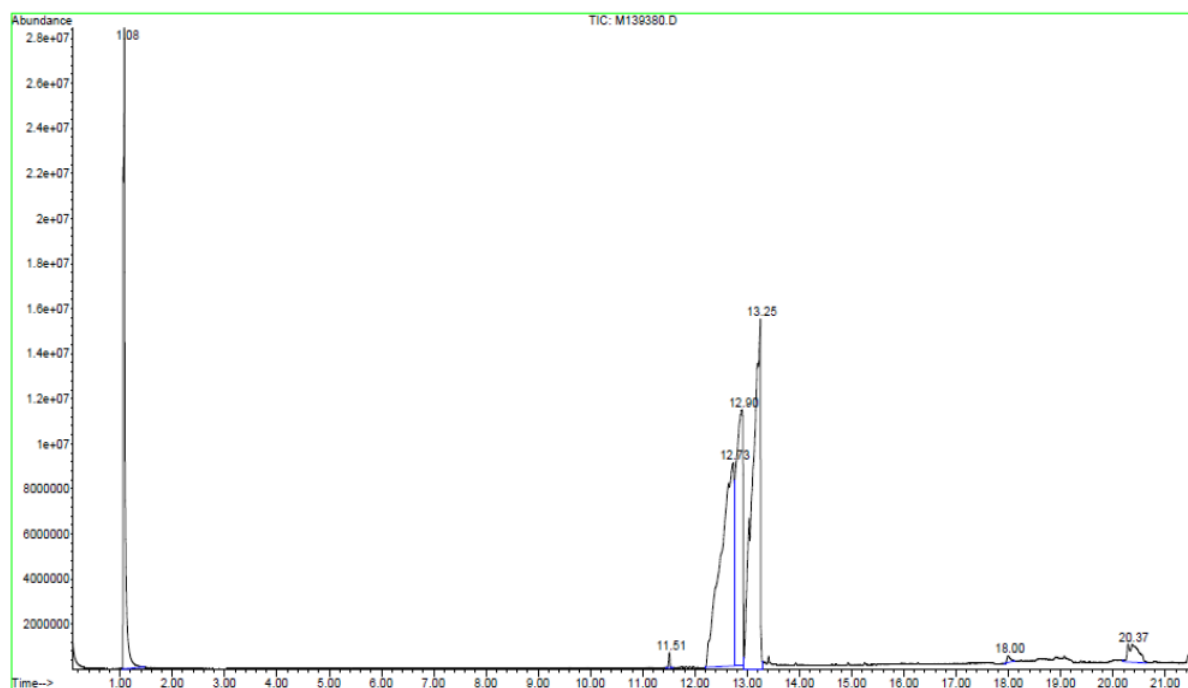


Fig. 44 Cromatograma de separación de muestra N-octilacrilamida

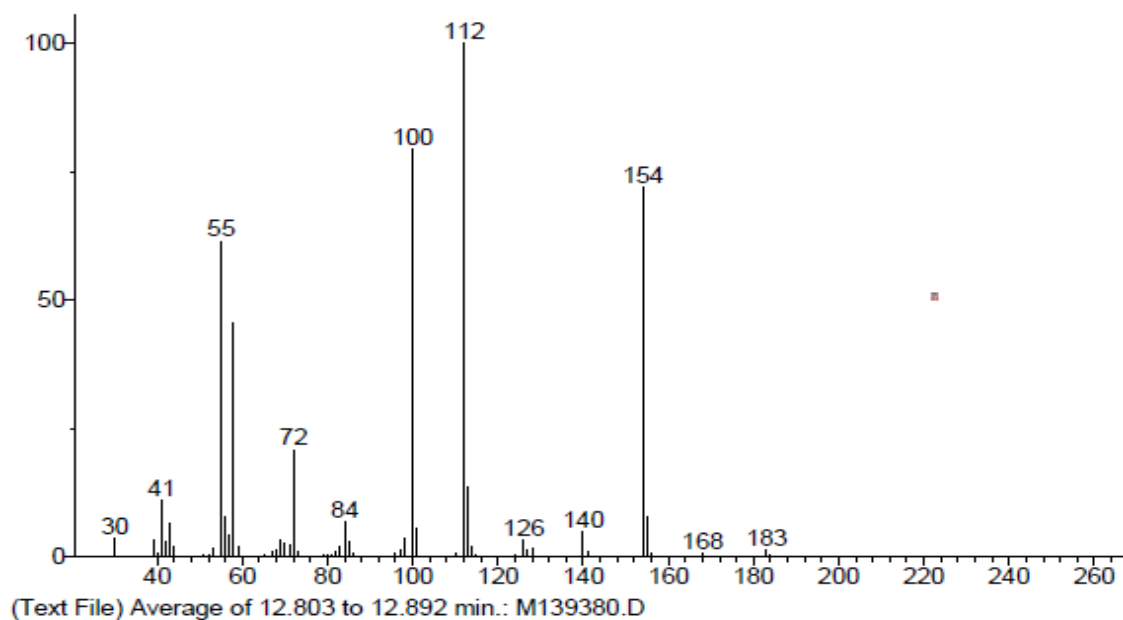


Fig. 45 Espectro masas de N-octilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 12,8 min

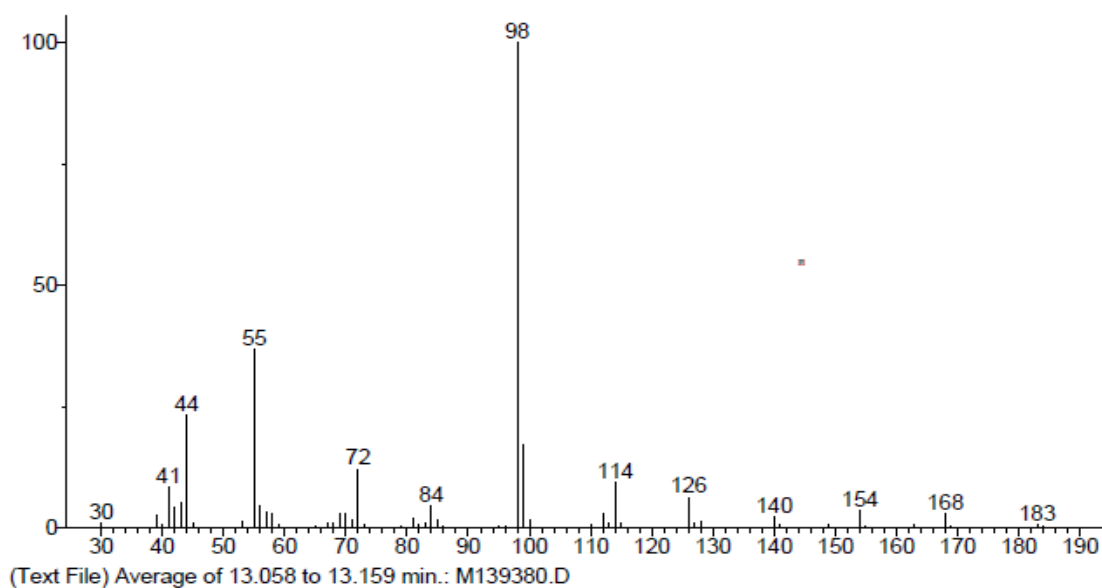


Fig. 46 Espectro Masas de N-octilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 13,1 min

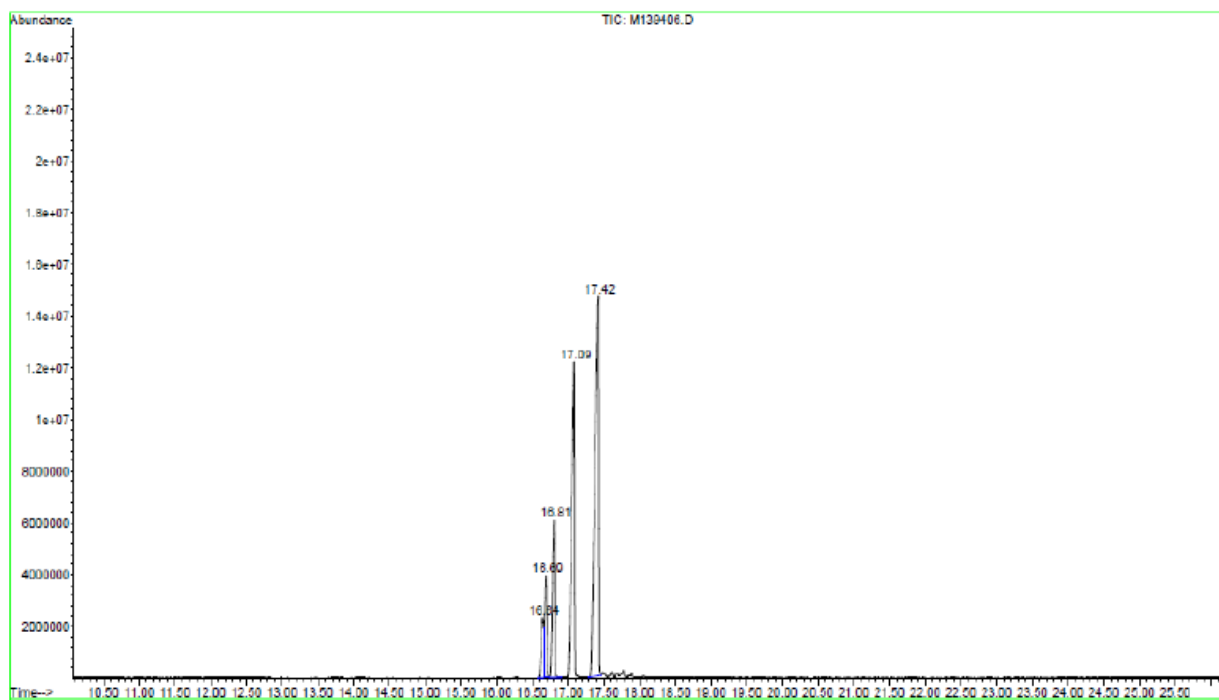


Fig. 47 Cromatograma de separación de muestra N-dodecilacrilamida

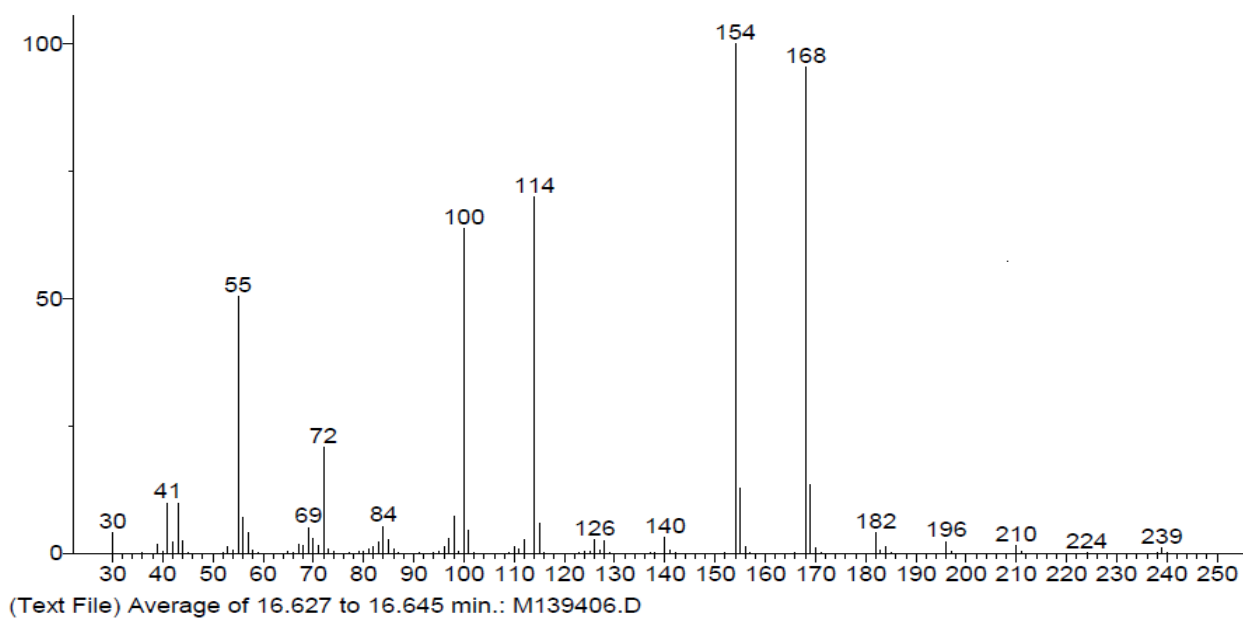


Fig. 48 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 16,6 min

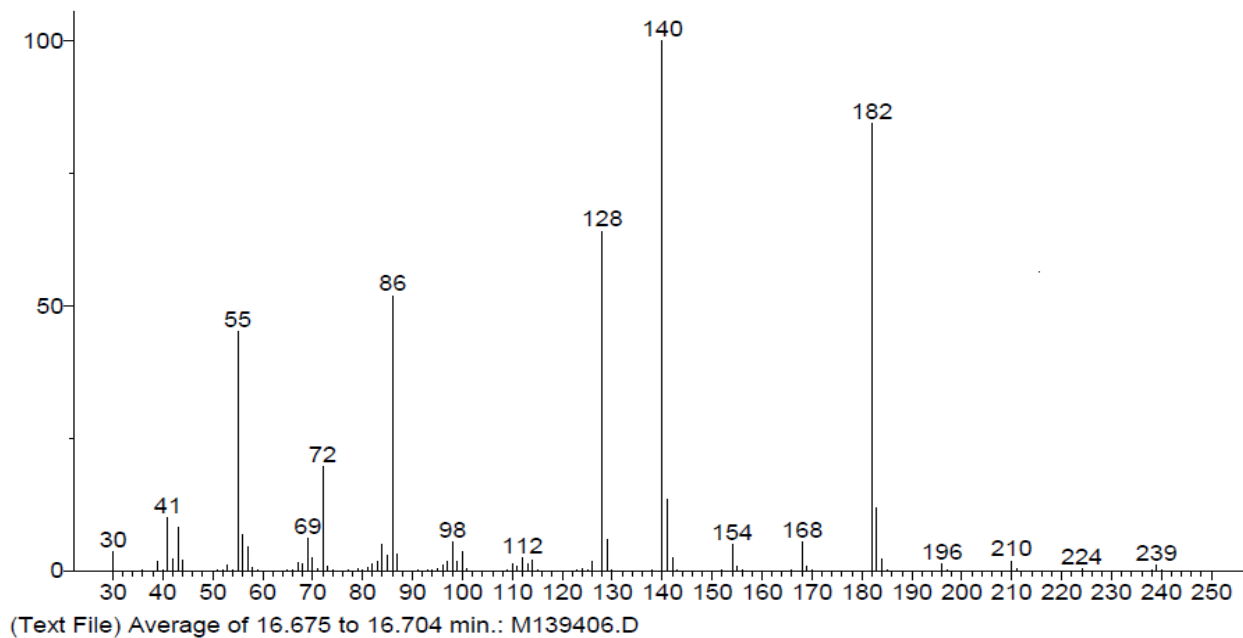


Fig. 49 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 16,7 min

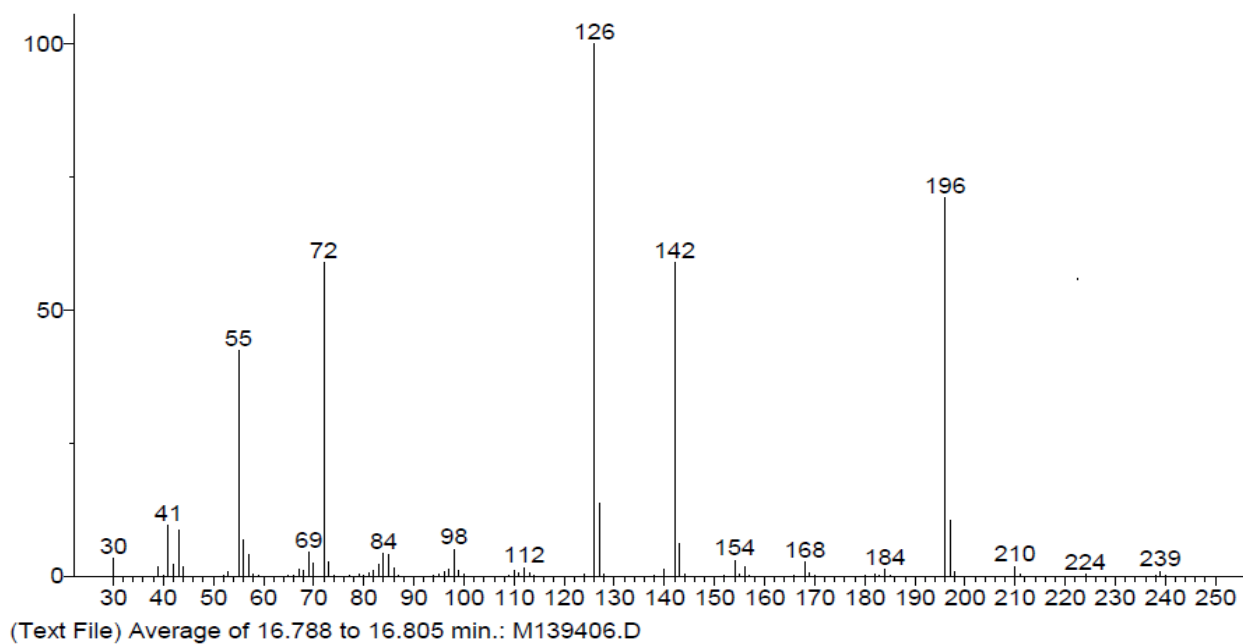


Fig. 50 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 16,8 min

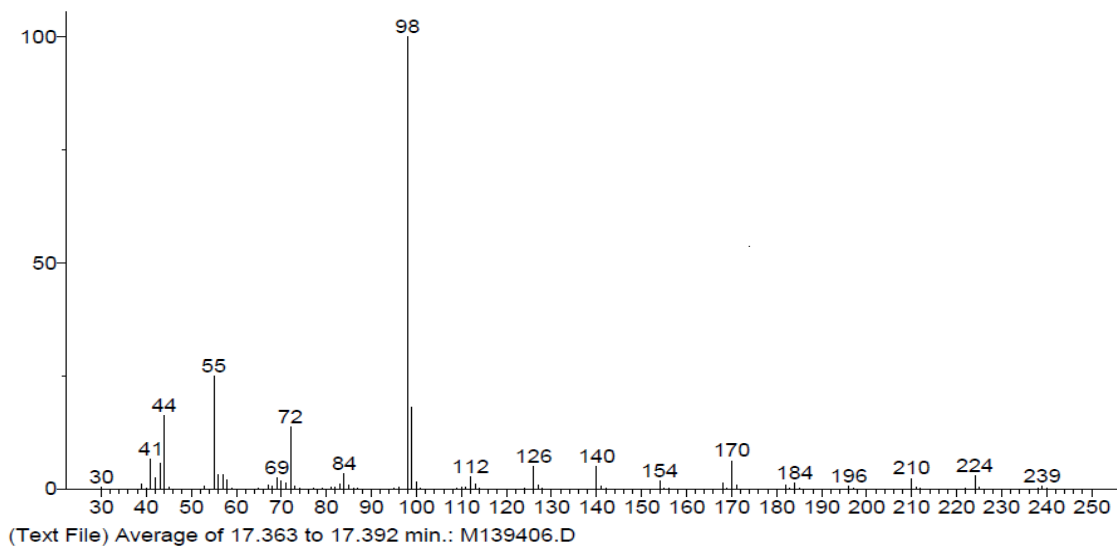


Fig. 51 Espectro masas de N-dodecilacrilamida. Compuesto tiempo de retención 17,4 min

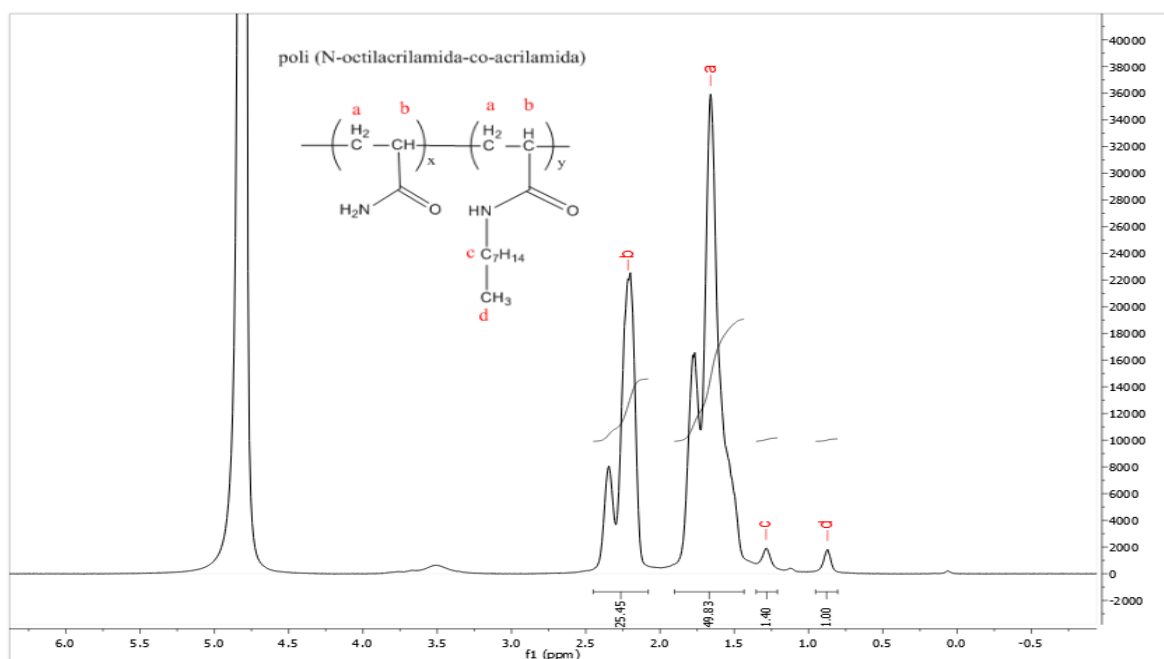


Fig. 52 Espectro RMN ^1H de P8A obtenido vía polimerización en emulsión.

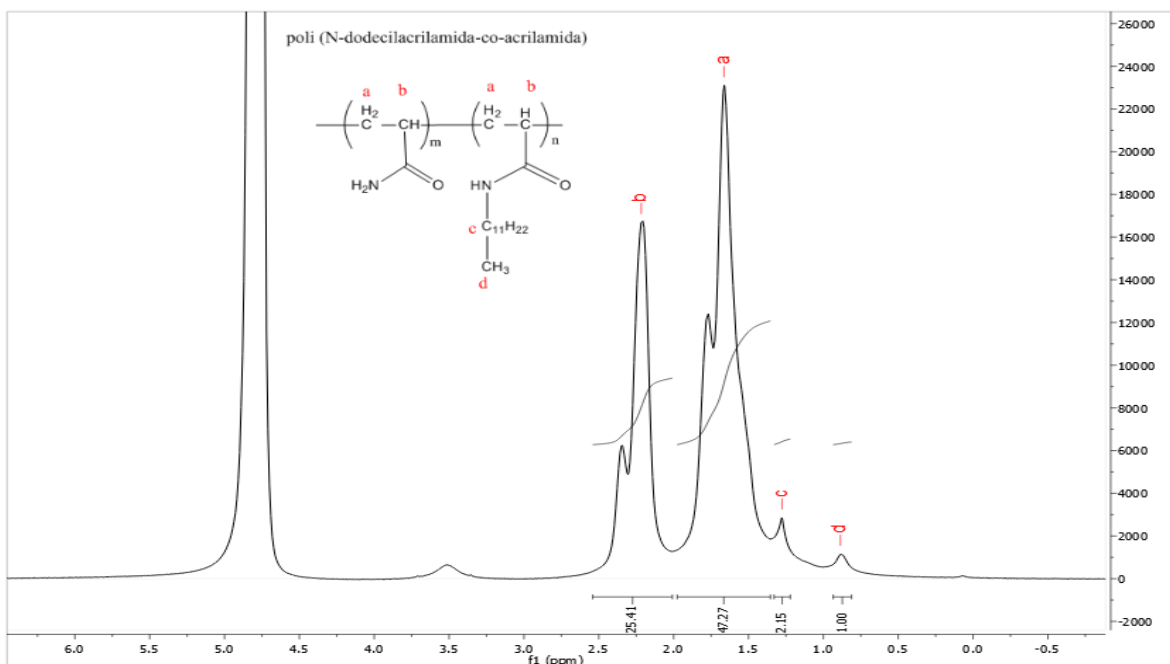
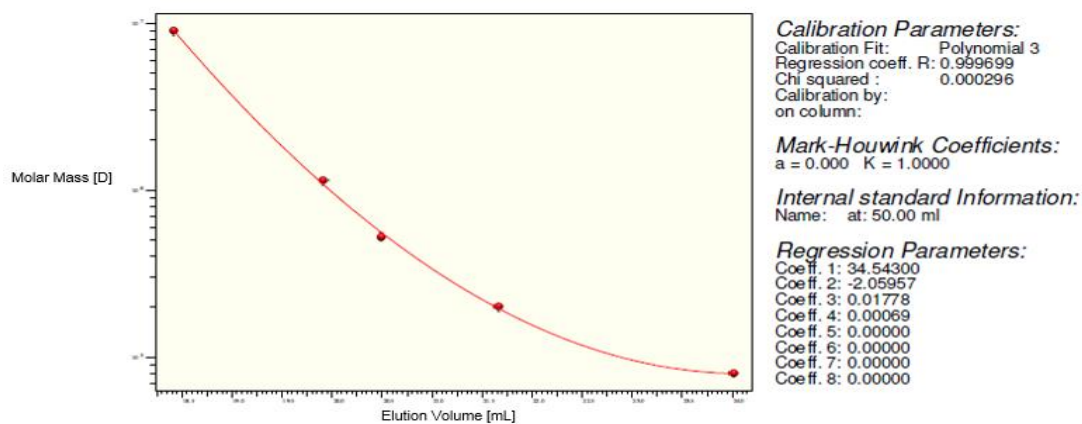


Fig. 53 Espectro RMN ^1H de P12A obtenido vía polimerización en emulsión



Calibration Table:

Elution Volume [ml]	Molar Mass [D]	Sample Name	Slope	Deviation [%]
18.42	9000000.00	Patron 9000000	-0.70	0.59
19.92	1140000.00	Patron1140000	-0.53	-5.21
20.49	524000.00	Patron 524000	-0.46	6.93
21.66	200000.00	Patron 200000	-0.32	-2.09
24.01	79900.00	Patron 79900	-0.01	0.17

Fig. 54 Curva de calibración de Poliacrilamidas para análisis GPC

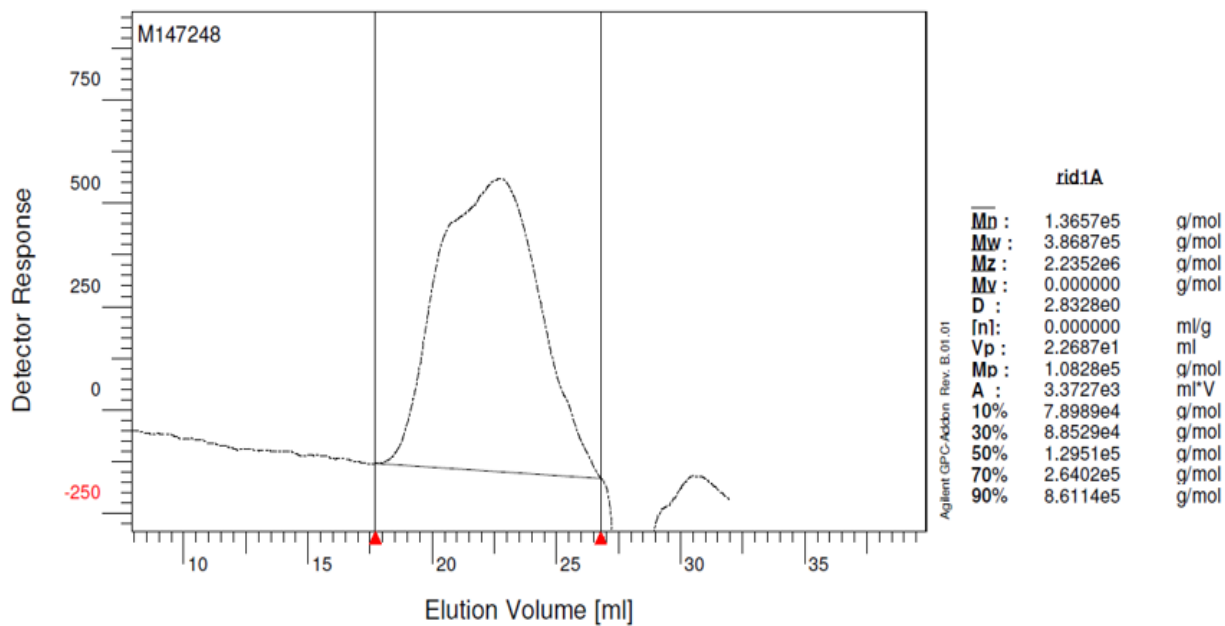


Fig. 55 Cromatograma de análisis GPC de polímero P8A

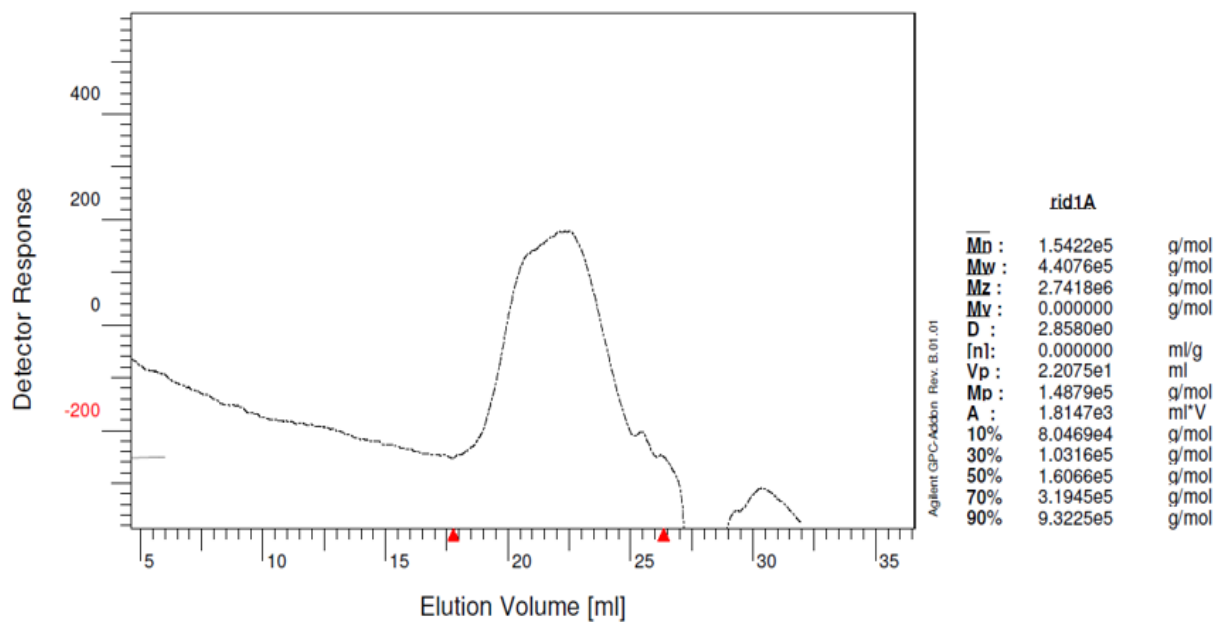
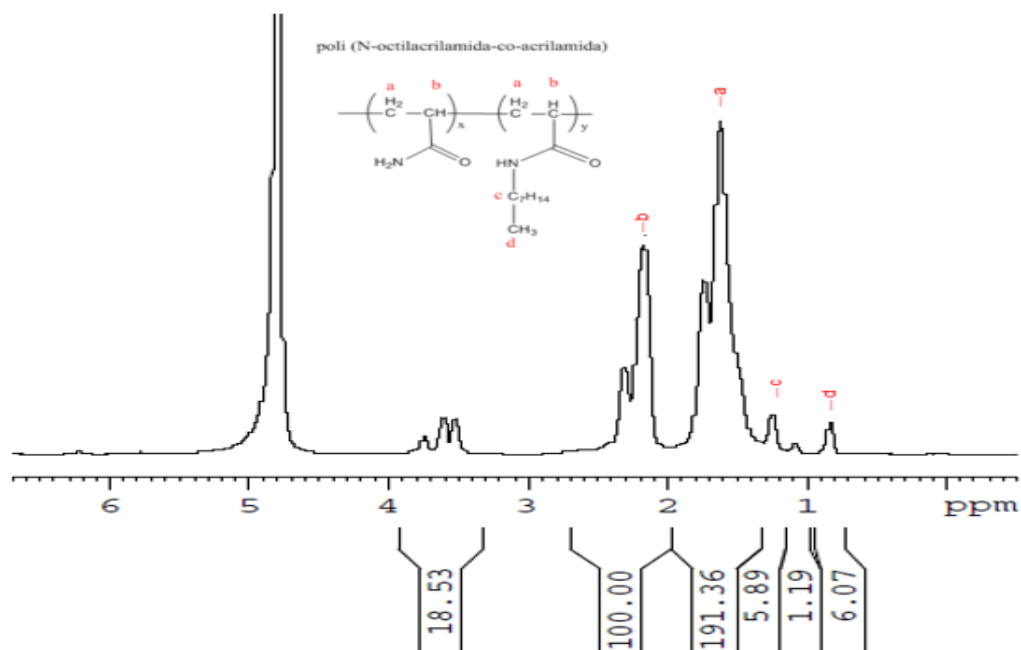
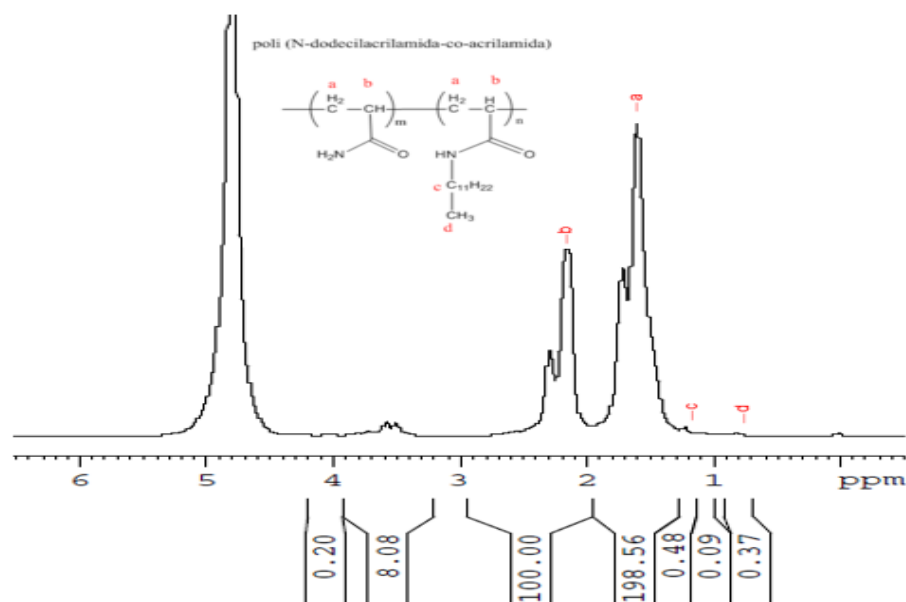


Fig. 56 Cromatograma de análisis GPC de polímero P12A

Fig. 57 Espectro RMN ^1H de P8AATRPFig. 58 Espectro RMN ^1H de P12AATRP

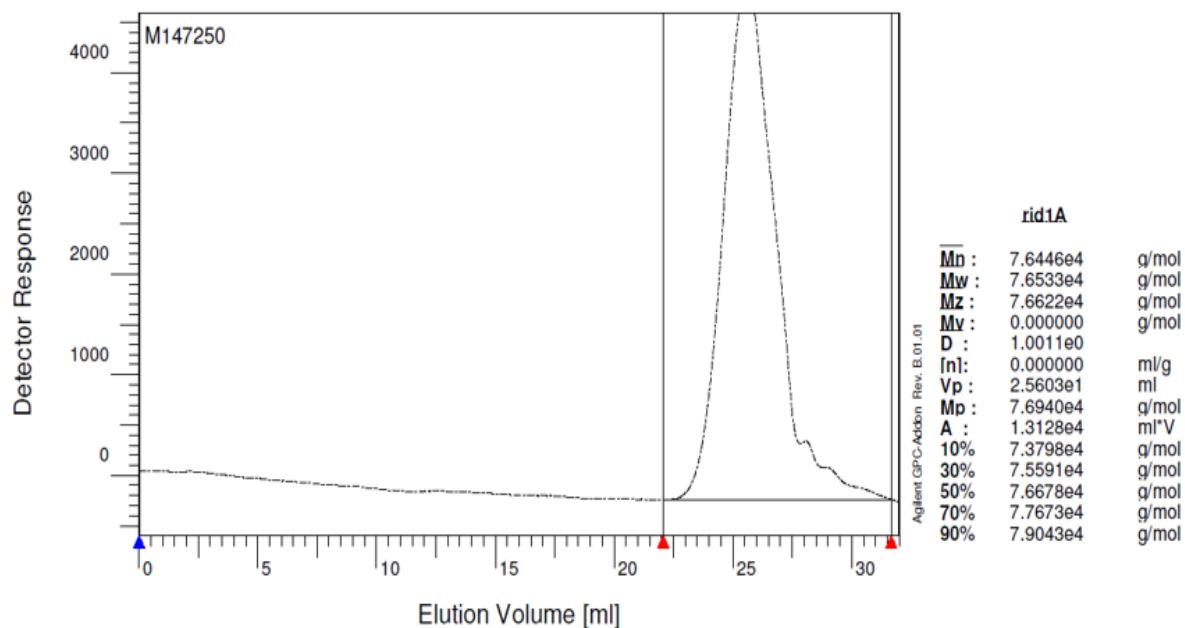


Fig. 59 Cromatograma de análisis GPC de polímero P8AATRP

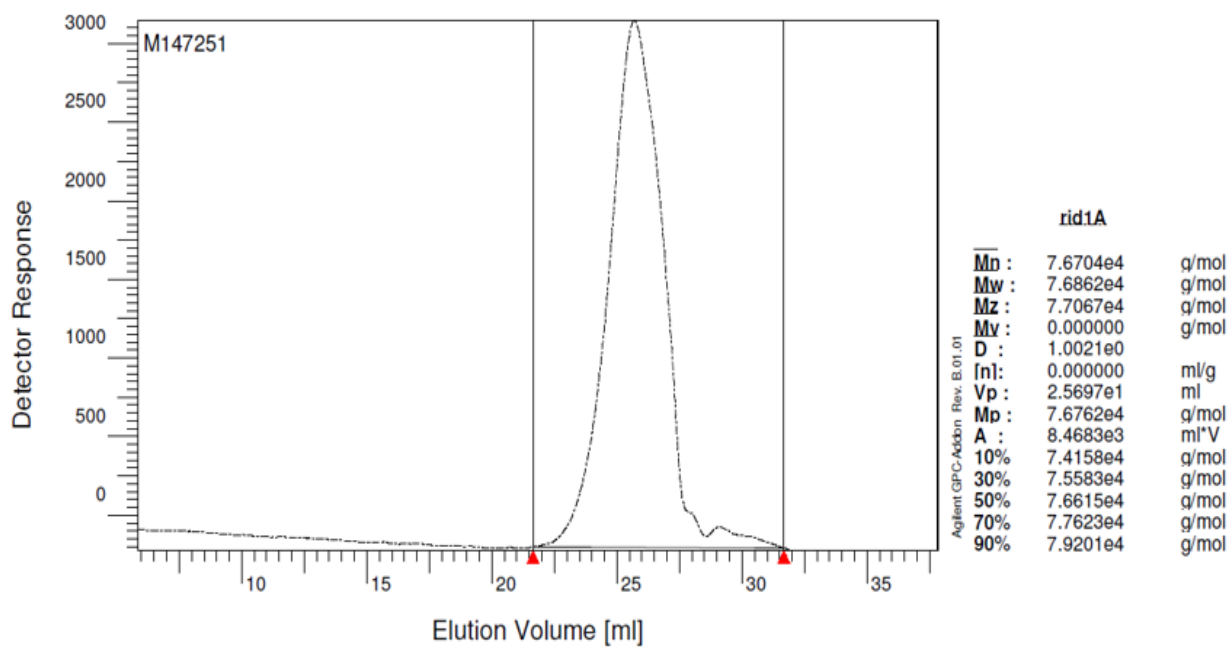


Fig. 60 Cromatograma de análisis GPC de polímero P12AATRP



Fig. 61 Producto obtenido síntesis de P8A sin purificar



Fig. 62 P8A purificado



Fig. 63 Montaje usado para reacción ATRP

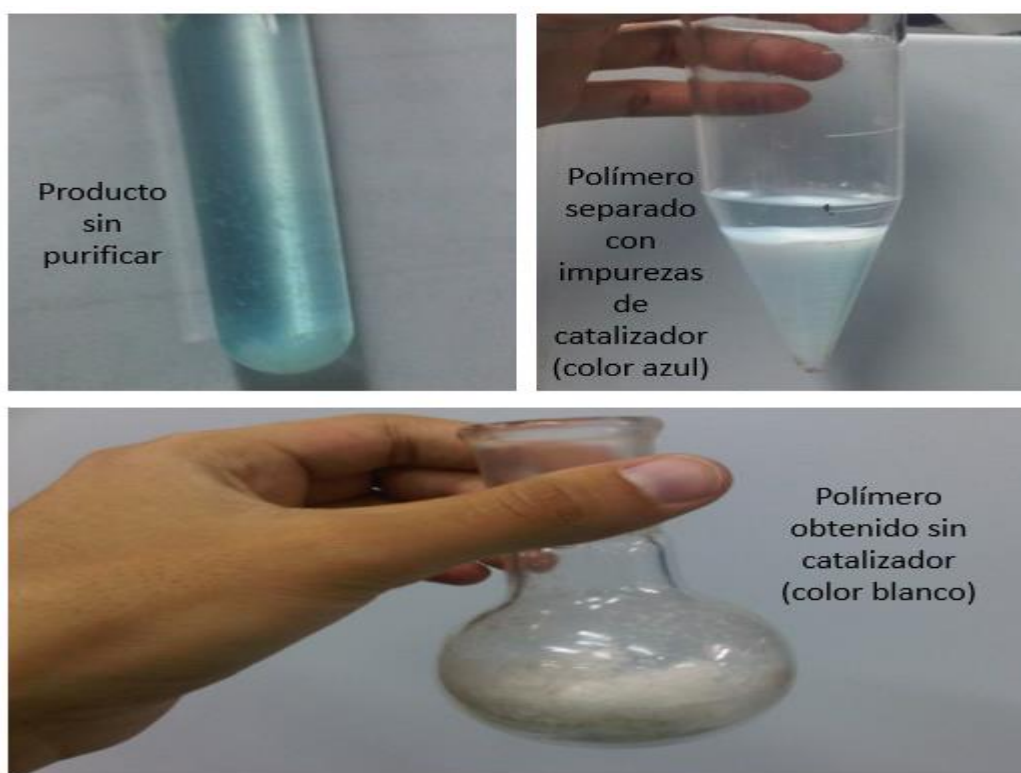


Fig. 64 Purificación de polímero P8AATRP

9.- APÉNDICE

- **Cálculo de rendimiento de síntesis de monómero hidrofóbico:**

Rendimiento:

$$\%R = \frac{\text{gramos de producto Experimental}}{\text{gramos de producto teórico}} \times 100$$

Para calcular los gramos de producto teórico de N-octilacrilamida se debe tomar en cuenta que los moles cargados al reactor fueron:

- 1-octeno = 0,1840 mol (reactivo límite)
- Acrilonitrilo = 0,2015 mol
- H₂SO₄ = 0,6009 mol

Dado que para la reacción de Ritter la relación 1-octeno; acrilonitrilo y N-octilacrilamida es 1:1:1 se establece que el 1-octeno es el reactivo limitante, por lo que los moles de producto que debe formarse (N-octilacrilamida) se asumen iguales a los moles de 1-octeno, así:

$$\text{gramos de producto teórico} = 0,1840 \text{ mol} \times 183,2905 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 33,7254 \text{ g}$$

Donde 183,2905 g/mol corresponde al peso molecular de la N-octilacrilamida. Entonces si los gramos pesados de producto (N-octilacrilamida) fueron 29,374 g:

$$\%R = \frac{29,374g}{33,725g} \times 100 = 87,099\%$$

Nota: para la obtención del rendimiento porcentual en la síntesis de N-dodecilacrilamida se realiza el mismo modelo de cálculo.

- **Cálculo de rendimiento de síntesis de polímeros por polimerización en emulsión:**

$$\%R = \frac{\text{gramos de producto Experimental}}{\text{gramos de producto teórico}} \times 100$$

Para el cálculo de los gramos de producto teóricos se asume que los monómeros reactantes reaccionan completamente por lo tanto si se pesó:

- Acrilamida = 13,9398 g
- N-octilacrilamida = 0,07387 g
- $K_2S_2O_8$ = 0,0140 g

$$\text{gramos de producto teórico} = 13,9398 \text{ g} + 0,7387 \text{ g} + 0,0140 \text{ g} = 14,6925 \text{ g}$$

Entonces si se pesó al final de la purificación de la síntesis 13,5637 g de polímero

$$\%R = \frac{13,5637g}{14,6925g} \times 100 = 92,32\%$$

Nota: para la obtención del rendimiento porcentual en la síntesis de la poli (N-dodecilacrilamida-co-acrilamida) se realiza el mismo modelo de cálculo.

- **Cálculo de fracciones molares de monómeros en el polímero a través de integrales de señales RMN ^1H :**

La integral de una señal es proporcional a la cantidad de protones que la producen, es por eso que se puede establecer la igualdad.

$$\frac{I_d}{I_b} = \frac{3y}{x+y} \quad (\text{eq. A})$$

Donde " I_b " representa el valor de la integral de la señal "**b**" e " I_d " representa el valor de la integral de la señal "**d**". Las variables " x " e " y " corresponden a las fracciones molares de cada uno de los monómeros, hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente. Los coeficientes de las fracciones molares corresponden a la cantidad de protones que genera la señal.

Dado que por definición:

$$x + y = 1 \quad (\text{Ec. B})$$

Sustituyendo "Ec. B" en "Ec. A" queda:

$$y = \frac{I_d}{3.I_b} \quad (\text{Ecuación 1})$$