



FACULTAD DE QUÍMICA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
Departamento de Química-Física
Laboratorio de Macromoléculas

AGREGADOS CO-POLIMÉRICOS ANFIFÍLICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA COMO PORTADORES DE NANOPARTICULAS DE COBRE.

Esteban Andree Bossel López

Director: Dr. Angel Leiva Campusano

Comité de Tesis: Dr. Nicolas Yutronic S.

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Dr. Danilo Gonzalez N.

Santiago de Chile, 2019

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

AGREGADOS CO-POLIMÉRICOS ANFIFÍLICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA
COMO PORTADORES DE NANOPARTICULAS DE COBRE

Tesis presentada por:

Esteban Andree Bossel López

Para optar al Grado Académico de Doctor en Química.

APROBADA POR:

Dr. Nicolas Yutronic S.

Prof. Examinador

.....

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Prof. Examinador

.....

Dra. Danilo González N.

Prof. Examinador

.....

Dr. Angel Leiva Campusano

Prof. Director de Tesis

.....

ABRIL-2019

Nada es Verdad, Todo está Permitido.

Decir que nada es verdad, es suponer que los cimientos de la sociedad son frágiles y que debemos ser pastores de nuestra propia civilización, decir que todo está permitido, es comprender que somos los arquitectos de nuestras obras, y debemos afrontar las consecuencias, sean gloriosas, o trágicas.

EZIO AUDITORE

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi esposa Ximena Valdivia por el apoyo y amor incondicional durante todo el proceso de desarrollo en todos mis proyectos de vida, por estar a mi lado y ser la persona que me guía día a día.

A mis padres y hermanos por apoyarme y estar siempre a mi lado, por educarme y moldearme en la persona que soy hoy en día.

A mis familiares por el apoyo, cariño y la preocupación en los proyectos que he decidido enfrentar en esta vida.

A mi Suegra por el cariño y la confianza que me ha entregado todos estos años, por incluirme como un hijo más en su familia.

A mis amigos de toda la vida y amigos de la universidad por ser un pilar fundamental en mi crecimiento como persona.

A mis amigos del laboratorio por la ayuda profesional y los buenos momentos que pasamos durante mi estadía en la universidad.

Al Profe. Tato por su apoyo, consejos y guía. Un profesor al que admiro.

A la Doctora Irma Fuentes por su paciencia, entrega, apoyo y guía en mi tesis Doctoral.

Al Profesor Alfonso Jiménez y al grupo de laboratorio de Alicante por la ayuda y el acogimiento en mi pasantía Doctoral.

Al Profesor Marco Soto por la ayuda prestada y el trabajo en conjunto, un apoyo fundamental en mi desarrollo Doctoral.

A todos los profesores, auxiliares y administrativos de la facultad que me brindaron su ayuda y apoyo durante mi estancia en la universidad.

A los Directores de Tesis por su ayuda, guía y entrega de conocimientos durante mi desarrollo Doctoral.

Al Profesor Angel Leiva por su paciencia, apoyo, ayuda, sabiduría y entrega durante este proceso. Gracias a él este paso fue posible.

Al proyecto FONDECYT 1120119, a Conicyt, VRI y la Facultad de Química por el apoyo económico para el desarrollo de este proyecto.

Contenidos

Página

I.	introducción	2
I.1	Antecedentes Generales	2
I.2	Agregados Moleculares.....	4
I.3	Nanopartículas metálicas:	11
I.4	Nanopartículas metálicas de Cobre y óxidos de Cobre.....	12
II.	MÉTODOS DE caracterización.....	14
II.1	Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	14
II.2	Difusión de Luz Dinámica (DLS)	16
II.3	Potencial Z.	18
II.4	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	19
II.5	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	21
II.6	Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).	21
II.7	Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	22
II.8	Espectroscopia de Fluorescencia.	23
III.	Hipótesis y objetivos del trabajo de tesis	25
III.1	Hipótesis.....	25
III.2	Objetivos	25
III.2.1	Objetivo General	25
III.2.2	Objetivos Específicos.....	25
IV.	Parte experimental	27
IV.1	Reactivos Utilizados	27
IV.1.1	Polímeros comerciales, monómeros y catalizadores.....	27
IV.1.2	Solventes.	27
IV.1.3	Reactivos sólidos.	28
IV.1.4	Equipos utilizados.	28
IV.2	Síntesis de Copolímeros en Bloque.....	29
IV.2.1	Síntesis de copolímero Dibloque PCL-b-POE-Me.	29
IV.2.2	Síntesis de copolímeros Tribloque PCL-b-POE-b-PCL.....	30
IV.2.3	Síntesis de copolímeros en dibloque de PVP-b-PCL.....	30

IV.2.4 Síntesis de Copolímero Tribloque PVP-b-PCL-b-PVP.....	31
IV.2.5 Fraccionamiento de los copolímeros sintetizados.....	33
IV.2.6 Caracterización de copolímeros sintetizados.	33
IV.3 Formación de Agregados de Copolímeros en Bloque.....	34
IV.3.1 Metodologías de la formación de agregados.	34
IV.3.2 Efecto del Solvente.	36
IV.3.3 Pesos moleculares, concentración y estructura del copolímero.	36
IV.3.4 Efecto de la Temperatura.	37
IV.3.5 Caracterización de los agregados de copolímeros en bloque.	37
IV.4 Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y sus óxidos.....	38
IV.4.1 Síntesis de Nanopartículas de Cobre.	38
IV.4.2 Síntesis de Nanopartículas de óxido de Cobre (II).	39
IV.4.3 Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Cobre (I).....	39
IV.4.4 Caracterización de las Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.....	40
IV.5 Formación de Sistemas de Agregados de Copolímeros en Bloque con Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.....	41
V. Resultados y discusión	43
V.1 Síntesis de Copolímeros en Bloque.....	43
V.1.1 Solubilidad de los copolímeros sintetizados.....	43
V.1.2 Caracterización espectroscópica.....	44
V.1.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).	50
V.1.4 Termogravimetría (TGA).	52
V.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	55
V.1.6 Fluorescencia.	55
V.2 Formación de Agregados en Medio Acuoso.	58
V.2.1 Metodologías de la formación de agregados.	58
V.2.2 Efecto del Solvente.	61
V.2.3 Efecto de la temperatura.	69
IV.2.4 Efecto de la concentración.....	82
V.3 Síntesis de Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.....	95
V.3.1 Nanopartículas de Cobre.	95

V.3.2. Nanopartículas de Óxido de Cobre II.	99
V.3.3. Nanopartículas de Oxido de Cobre I.	101
V.4. Sistemas de Agregados de Copolímeros en Bloque con Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.	103
V.4.1 Agregados de copolímero Tribloque PCL-b-POE-b-PCL 1 (TB POE-PCL 1).	103
V.4.2 Agregados de copolímero Tribloque PCL-b-POE-b-PCL 2 (TB POE-PCL 2).	105
V.4.3 Agregados de copolímero Dibloque PCL-b-POE 1 (DB POE-PCL 1).	107
V.4.4 Agregados de copolímero Dibloque 2 PCL-b-POE (DB POE-PCL 2).	108
V.4.5 Agregados de copolímero Tribloque PVP-b-PCL-b-PVP (TB PVP-PCL)	110
V.4.6 Agregados de copolímero Dibloque PVP-b-PCL (DB PVP-PCL).....	112
VI. Conclusiones	116
VII. Bibliografía	118
VIII. ANEXOS	122
Mecanismos de reacción.....	122

Figuras

Figura 1.	Curva del precio del Cobre Historico. ⁴	3
Figura 2.	A) Homopolímero, B) Copolímero alternante, C) Copolímero en bloque, D) Copolímero al azar y E) Copolímero de injerto.	5
Figura 3.	Morfologías de agregados de copolímeros anfifílicos.	7
Figura 4.	a) Agregados unimoleculares, b) Agregados Polimoleculares.	7
Figura 5.	a) Micela estrella, b) agregados crew-cut	8
Figura 6.	Representación TEM de diferentes morfologías de agregados <i>crew-cut</i> . a) micelas esféricas, b) vesículas, c) Cilindros, d) Bastones con brazos, e) micelas largas compuestas y f) vesículas largas compuestas.	9
Figura 7.	Presentación esquemática de los procesos de micelización a distintas concentraciones. ³⁷	10
Figura 8.	Métodos de obtención de nanopartículas “ <i>top down</i> ” y “ <i>bottom up</i> ”	11
Figura 9.	Representación esquemática de nanopartículas de Cu y Cu _x O embebidos en agregados poliméricos.....	13
Figura 10.	Imagen de alta resolución mediante análisis TEM, la muestra corresponde a nanopartículas de oro con copolímeros en bloque. ⁵⁹	15
Figura 11.	Diagrama de un equipo de Difusión de luz dinámica.....	16
Figura 12.	Representación de la doble capa en las cercanías de un coloide.	19
Figura 13.	Gráfico representativo de un termograma o curva termogravimétrica.	20
Figura 14.	Esquema de las metodologías de formación de agregados en medio acuoso.	36
Figura 15.	Representación de la formación de mezclas entre agregados de copolímeros en bloque con nanopartículas de cobre.	42
Figura 16.	Perfil de degradación térmica y el correspondiente análisis diferencial de los copolímeros dibloques POE-PCL, A) DB POE-b-PCL 1 y B) DB POE-b-PCL 2.....	52
Figura 17.	Perfil de degradación térmica y el correspondiente análisis diferencial de los copolímeros tribloques POE-PCL A) TB PCL-b-POE-b-PCL 1 y B) TB PCL-b-POE-b-PCL 2.	53
Figura 18.	Perfil de degradación térmica y el correspondiente análisis diferencial de los copolímeros dibloque y tribloque de PVP con PCL, A) DB PVP-b-PCL y B) TB PVP-b-PCL-b-PVP.....	53
Figura 19.	Gráficos de razón I_{333}/I_{338} vs concentración de copolímero, A) DB POE-PCL 1 y B) DB POE-PCL 2.	56
Figura 20.	Gráficos de razón I_{333}/I_{338} vs concentración de copolímero, A) TB POE-PCL 1 y B) TB POE-PCL 2.	56
Figura 21.	Gráficos de razón I_{333}/I_{338} vs concentración de copolímero, A) DB PVP-PCL y B) DB PVP-PCL.	56

Figura 22. Gráfico de resultados de DLS y Potencial Z. para las metodologías directa e indirecta en la formación de agregados.	60
Figura 23. Micrografías TEM para efecto solvente de agregados de TB POE-PCL 1, A) DMF y B) THF.	61
Figura 24. Imágenes TEM para efecto solvente de agregados de TB POE-PCL 2, A) DMF y B) THF.....	62
Figura 25. Imágenes TEM para efecto solvente para agregados de DB POE-PCL 1, A) DMF y B) THF..	64
Figura 26. Imágenes TEM para efecto solvente para agregados de DB POE-PCL 2, A) DMF y B) THF..	65
Figura 27. Imágenes TEM para efecto del solvente de TB PVP-PCL, A) DMF y B) THF.....	66
Figura 28. Imágenes TEM para efecto del solvente DB PVP-PCL, A) DMF y B) THF.	67
Figura 29. Gráfico de turbidez para el copolímero Tribloque 1 de PCL-b-POE-b-PCL, efecto de la temperatura.....	70
Figura 30. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero Tribloque 1 de PCL-b-POE-b-PCL.	70
Figura 31. Gráfico de turbidez para agregados de Tribloque 2 de PCL-b-POE-b-PCL, efecto de la temperatura.....	72
Figura 32. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero Tribloque 2 de PCL-b-POE-b-PCL.	72
Figura 33. Gráfico de turbidez para agregados de Dibloque 1 de PCL-b-POE, efecto de la temperatura.	74
Figura 34. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero Dibloque 1 de PCL-b-POE.....	74
Figura 35. Gráfico de turbidez para agregados de Dibloque 2 de PCL-b-POE, efecto de la temperatura.	76
Figura 36. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para agregados de Dibloque 2 de PCL-b-POE.	76
Figura 37. Gráfico de turbidez para agregados de Tribloque de PVP-PCL, efecto de la temperatura..	78
Figura 38. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero tribloque de PVP-b-PCL-b-PVP.....	78
Figura 39. Gráfico de turbidez para agregados de Dibloque de PVP-PCL, efecto de la temperatura..	80
Figura 40. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero dibloque PVP-b-PCL.	80
Figura 41. Gráfico de transmitancia a longitud de onda fija 450nm para los seis agregados de copolímeros en bloque, efecto de la temperatura.....	82
Figura 42. Micrografías TEM para agregados de TB POE-PCL 1 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2%.....	83

Figura 43. Micrografías TEM para agregados de TB POE-PCL 2 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2%.....	85
Figura 44. Tendencia de resultados obtenidos por DLS, TEM y P.Z para agregados de TB POE-PCL 2.	86
Figura 45. Imágenes TEM para agregados de DB POE-PCL 1 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2%.....	87
Figura 46. Tendencia de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de Potencial Z para agregados de DB POE-PCL 1.	88
Figura 47. Micrografías TEM para DB POE-PCL 2 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2% p/p.	89
Figura 48. Tendencia de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para DB POE-PCL 2.	90
Figura 49. Micrografías TEM para agregados de TB PVP-PCL efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2% p/p.	91
Figura 50. Tendencia de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL.	92
Figura 51. Micrografías TEM para agregados de DB PVP-PCL efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2% p/p.	93
Figura 52. Tendencia de resultados obtenidos por DLS, TEM y Potencial Z. para agregados de DB PVP-PCL.	94
Figura 53. Espectro de UV-Vis para las nanopartículas de Cu ⁰	96
Figura 54. Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM para las nanopartículas de Cu ⁰ .	97
Figura 55. Espectro de UV-Vis para las nanopartículas de CuO.	99
Figura 56. Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM para las nanopartículas de CuO.	100
Figura 57. Espectro UV-Vis para nanopartículas de Cu ₂ O.	101
Figura 58. Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM para nanopartículas de Cu ₂ O.	103
Figura 59. Micrografías TEM de sistemas de agregados TB POE-PCL 1 con NP de Cobre, A) NP de Cu ⁰ , B) NP de CuO y C) NP de Cu ₂ O.	104
Figura 60. Micrografías TEM de sistemas de agregados TB POE-PCL 2 con NP de Cobre, A) NP de Cu ⁰ , B) NP de CuO y C) NP de Cu ₂ O.	106
Figura 61. Micrografías TEM de sistemas de agregados DB POE-PCL 1 con NP de Cobre, A) NP de Cu ⁰ , B) NP de CuO y C) NP de Cu ₂ O.	107

Figura 62. Micrografías TEM de sistemas de agregados DB POE-PCL 2 con NP de Cobre, A) NP de Cu ⁰ , B) NP de CuO y C) NP de Cu ₂ O.	109
Figura 63. Micrografías TEM de sistemas de agregados TB PVP-PCL con NP de Cobre, A) NP de Cu ⁰ , B) NP de CuO y C) NP de Cu ₂ O.....	111
Figura 64. Micrografías TEM de sistemas de agregados DB PVP-PCL con NP de Cobre, A) NP de Cu ⁰ , B) NP de CuO y C) NP de Cu ₂ O.....	112

Tablas

Tabla 1:	Solubilidad de copolímeros sintetizados.....	43
Tabla 2:	Señales FT-IR POE-Me 2000 y sus copolímeros.....	44
Tabla 3:	Señales FT-IR POE 2000, POE 4600, TB1 y TB2.....	45
Tabla 4:	Señales FT-IR PCL Diol, PVP-OH, PVP-b-PCL DB y PVP-b-PCL-b-PVP TB.	46
Tabla 5:	Señales RMN- H^1 para POE-Me y sus copolímeros.....	47
Tabla 6:	Señales RMN- H^1 para POE y sus copolímeros.....	47
Tabla 7:	Señales RMN- H^1 para PCL diol, PVP-OH y sus copolímeros	48
Tabla 8:	Pesos moleculares estimados mediante RMN- H^1	49
Tabla 9:	Pesos moleculares promedio mediante SEC de los copolímeros sintetizado.....	51
Tabla 10:	Valores de T_{ID} , T_{50} y DTGA para los copolímeros sintetizados y polímeros comerciales utilizados.	54
Tabla 11:	Valores de T_g , T_f y ΔH_f para los copolímeros sintetizados.	55
Tabla 12:	Resultados de CMC para los copolímeros sintetizados.....	57
Tabla 13:	Resultados de tamaños promedio obtenidos por DLS mediante los métodos directo e indirecto en la formación de agregados.	58
Tabla 14:	Resultados de estabilidad en suspensión por Potencial Z para el método directo y el método indirecto en la formación de agregados.	59
Tabla 15:	Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL1 en dos solventes.	62
Tabla 16:	Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 2 en dos solventes.	63
Tabla 17:	Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 1 en dos solventes.....	64
Tabla 18:	Resumen de resultados tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 2 en dos solventes.....	65
Tabla 19:	Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z para TB PVP-PCL en dos solventes.	66
Tabla 20:	Resumen de resultados de tamaños por DLS, TEM y los valores de P.Z para DB PVP-PCL en dos solventes.	67
Tabla 21:	Resumen de resultados de tamaños medidos por DLS y valores de Potencial Z. para agregados de Tribloque 1 de PCL-b-POE-b-PCL efecto de la temperatura.....	71
Tabla 22:	Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z. para agregado de TB POE-PCL 2 efecto de la temperatura.	73

Tabla 23:	Resumen de resultados de tamaños por DLS y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 1 efecto de la temperatura.....	75
Tabla 24:	Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 2 efecto de la temperatura.	77
Tabla 25:	Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL efecto de la temperatura.....	79
Tabla 26:	Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z para agregados de DB PVP-PCL efecto temperatura.	81
Tabla 27:	Resumen de resultados de tamaños por DLS, TEM y valores de Potencial Z. para agregados de TB1 PCL-b-POE-b-PCL, efecto de la concentración.	84
Tabla 28:	Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 2, efecto de la concentración.	86
Tabla 29:	Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 1, efecto de la concentración.....	88
Tabla 30:	Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 2 efecto de la concentración.....	90
Tabla 31:	Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL, efecto de la concentración.	92
Tabla 32:	Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de DB PVP-PCL, efecto de la concentración.....	94
Tabla 33:	Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para las nanopartículas de Cu ⁰	98
Tabla 34:	Resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para las nanopartículas de CuO.....	100
Tabla 35:	Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para las nanopartículas de Cu ₂ O.....	103
Tabla 36:	Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 1 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.....	105
Tabla 37:	Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 2 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.....	106
Tabla 38:	Resumen de resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM y valores de Potencial Z para agregados de DB POE-PCL 1 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.....	108
Tabla 39:	Resumen de resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z para agregados de DB POE-PCL 2 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.....	109
Tabla 40:	Resumen de resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL con nanopartículas de cobre y sus óxidos.	111

Tabla 41: Resumen de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z para agregados de DB PVP-PCL con nanopartículas de cobre y sus óxidos.....	113
---	-----

Esquemas

Esquema 1. Reacción general para la síntesis de copolímeros Dibloque de PCL-b-POE-Me.	29
Esquema 2. Reacción general para la síntesis de copolímeros Tribloque de PCL-b-POE-b-PCL.....	30
Esquema 3. Reacciones de la síntesis del copolímero dibloque de PVP-b-PCL, 1) PVP-OH y 2) PVP-b-PCL. 31	
Esquema 4. Reacción para la síntesis de nanopartículas de cobre.	38
Esquema 5. Reacciones de síntesis en la formación de nanopartículas de CuO, 1) hidrólisis del DMF y 2) formación de óxido de cobre (II).....	39
Esquema 6. Reacciones de síntesis en la formación de nanopartículas de Cu ₂ O. 1) Hidrolisis del solvente, 2) formación de óxido de cobre (II) y 3) reducción a óxido de cobre (I).....	40

RESUMEN

Los agregados de copolímeros en bloque anfifílicos en suspensión presentan, dentro de sus características, la capacidad de adsorber o encapsular otros componentes más pequeños que son incompatibles con el medio de solución. Esta propiedad permite transportar compuestos para fines específicos, siendo de interés para este trabajo la incorporación de nanopartículas de cobre y sus óxidos dentro de la matriz de agregado de copolímeros en bloque, para una futura aplicación como un producto fungicida o bactericida para la protección de alimentos.

Las nanopartículas de cobre presentan los problemas de inestabilidad en suspensión, tendiendo a aglomerarse o a oxidarse en medio acuoso, cambiando su tamaño de partícula. Para poder disminuir este efecto, se utilizan compuestos que son estables en suspensión y que tengan la capacidad de estabilizar gracias a su estructura a partículas metálicas pequeñas, este es el caso de los copolímeros en bloque anfifílicos.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron copolímeros en bloque anfifílicos de poli(óxido de etileno) con poli(ϵ -caprolactona) y de poli(vinil pirrolidona) con poli(ϵ -caprolactona) en estructuras de dibloque y tribloque, para estudiar el proceso de formación de agregados. Por otro lado, se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de cobre, nanopartículas de óxido de cobre (I) y nanopartículas de óxido de cobre (II), para finalmente incluirlas en los agregados de copolímeros en bloque.

Las caracterizaciones se llevaron a cabo utilizando técnicas de DLS, TEM, Potencial Z, UV-Vis y Fluorescencia, según el sistema a caracterizar.

Para la mayoría de los casos, los agregados presentaron morfologías micelares esféricas, y sólo en casos de baja estabilidad se pierde esta morfología debido a fenómenos de aglomeración. Al realizar la adición de nanopartículas al sistema de agregados de copolímeros en bloque, se observó que se desestabiliza el agregado perdiendo su morfología. Se determinó que existe una interacción entre las nanopartículas metálicas y los agregados generando un sistema, aludiendo a la característica de portador del agregado copolimérico. Los sistemas que presentaron mayor estabilidad fueron los que contenían agregados de copolímeros de Pol(vinil pirrolidona) con poli(ϵ -caprolactona) en formatos de dibloques.

De acuerdo a lo anterior, el uso de copolímeros dibloques con carácter más hidrofóbico vendrían a solucionar las carencias de estabilidad, tanto morfológicamente como en suspensión, que presentan los sistemas más hidrofílicos, además de, la adsorción de nanopartículas metálicas en su estructura sin desestabilizar el sistema. Estos sistemas más estables permitirían las posibles funcionalizaciones para un uso futuro como producto industrial de carácter biodegradable, en el combate contra hongos y bacterias, por ejemplo en agricultura, sin comprometer a la flora y fauna del medio.

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes Generales

El cobre es un elemento que presenta características de alta conductividad, es suave y flexible, adicionalmente puede formar una gran variedad de aleaciones. Es comparado con la plata y el oro considerando algunas propiedades como maleabilidad, pero con potenciales de reducción muy inferiores.¹ El Cobre es el principal producto de exportación de Chile, alcanzando el año 2008, en todos sus formatos, sobre el 50% de las exportaciones. Desde los inicios del siglo XX, Chile experimenta un auge en la industria de explotación del cobre, llegando en 1920 a basar mayoritariamente su economía en la industria minera.²

En los últimos años, ha surgido un aumento en la actividad de la industria del sector agrario y pecuario, reflejando una disminución de los porcentajes correspondientes a exportaciones del cobre, es así como en el año 2016 se obtienen el 41% de las exportaciones totales ligadas a los dos productos principales de cobre, mineral y refinado, vendiendo 12,4 miles de millones de dólares y 12,0 miles de millones de dólares respectivamente, siendo de esta manera Chile el principal exportador de cobre en el mundo hasta la fecha.³

El éxito de las ventas de cobre se debe a la abundancia de este mineral en nuestro país, pero las crisis financieras que han afectado a Chile y el mundo después de la primera década del siglo XXI, llevan a la disminución del valor de este mineral llegando el año 2016 en el valor más bajo de los últimos 8 años.⁴ En la Figura 1 se puede observar la curva de precios del Cobre a lo largo de la historia, en donde, el precio del cobre presenta una baja desde el año 2011 y solo es remontada levemente a partir del año 2017 con la incorporación de nuevos formatos de venta del cobre. Es por esta razón, que las investigaciones recientes y futuras están enfocadas en la valorización de este mineral.

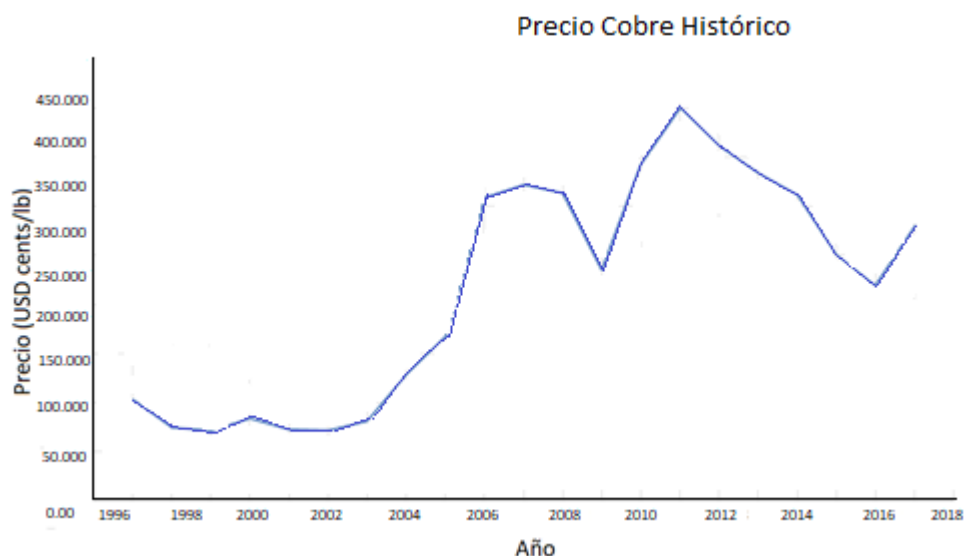


Figura 1. Curva del precio del Cobre Historico.⁴

Históricamente se han encontrado registros del uso de compuestos de cobre en la agricultura desde el siglo XVIII, cuando se descubrió que el uso de una solución diluida de sulfato de cobre inhibía el crecimiento de hongos. En el año 1807, se usó sulfato de cobre para inhibir los olores que emanaban los desperdicios de la industria del trigo. Fue en 1885 cuando el botánico francés Pierre-Marie-Alexis Millardet reconoció las propiedades fungicidas del cobre al usar la “mezcla de Bordeaux” (hidróxido de calcio, sulfato de cobre y agua) para eliminar el hongo plasmopara vitícola, la “mezcla de Bordeaux”, fue el primer fungicida usado a nivel mundial.⁵

Hoy en día se usa el cobre como fitosanitario en las plantaciones en todo el mundo, obteniendo excelentes resultados en rendimientos. Pero el uso de este compuesto en altas cantidades a nivel industrial puede traer varias consecuencias, entre las que se encuentran, la disminución de la biodiversidad, contaminación del suelo y agua, produciendo fenómenos de eutrofización. También existen riesgos de intoxicación de los trabajadores agrícolas al manipular los alimentos con exceso de cobre y el costo adicional que presenta usar grandes cantidades de este elemento.

Debido a lo anterior, se ha aumentado el interés en estudiar el cobre en diferentes tamaños y con diferentes aditivos poliméricos para disminuir los problemas mencionados anteriormente.⁶⁻⁸ Con la introducción de nanopartículas, se puede usar el cobre en menores cantidades y con mejores resultados fitosanitarios, gracias al aumento del área superficial que presenta en estas dimensiones.⁸

Por otra parte, también la adición de polímeros biocompatibles y biodegradables con características estabilizantes de nanopartículas metálicas, permiten la oxidación controlada del metal, mejorando el tiempo de efectividad del compuesto y por consecuencia, disminuye el daño al entorno.⁹

En este contexto, algunos polímeros biodegradables utilizados como estabilizantes de nanopartículas metálicas corresponden a los polímeros basados en ϵ -caprolactona, óxido de etileno y vinil pirrolidona.¹⁰⁻¹² Por esta razón, es importante estudiar el comportamiento de copolímeros en bloque que contengan dentro de su estructura los homopolímeros antes mencionados, estudiar el comportamiento de agregación de estos copolímeros en medio acuoso y finalmente estudiar su comportamiento en presencia de nanopartículas de cobre y óxidos de cobre.

I.2 Agregados Moleculares

Los agregados moleculares han sido estudiados desde la primera década del siglo 20, uno de los primeros investigadores en estudiar el fenómeno de agregación fue James Williams McBain quien en 1913 postuló la existencia de los “coloides iónicos”, más conocidos hoy en día como micelas.¹³ Este término se popularizó a finales de la década de los 30 gracias a G.S. Hartley quien estudió las moléculas surfactantes y publicó el libro “*Aqueous Solutions of the Paraffin-Chain Salt; a study in micelle formation*”.¹⁴

Dentro de las últimas tres décadas se han estudiado los copolímeros en bloque como sistemas para la formación de agregados moleculares, esto se debe, a que los copolímeros en bloque pueden compararse con los surfactantes desde que se descubrió que son capaces de reducir la tensión interfacial entre dos fases inmiscibles entre sí.¹⁵

Los polímeros son compuestos de alto peso molecular, constituidos por uno o más tipos de unidades repetitivas de bajo peso molecular, conocidos como monómeros.⁶ Los polímeros se pueden clasificar según su composición, como homopolímero si el polímero está compuesto por monómeros del mismo tipo (Figura 2A), y como copolímero si el polímero está constituido por dos o más monómeros diferentes.⁷ Los copolímeros a su vez pueden presentar diferentes ordenamientos dependiendo de su polimerización, estas estructuras pueden ser de tipo alternante, en bloque, al azar o de injerto (Figura 2 B-E).

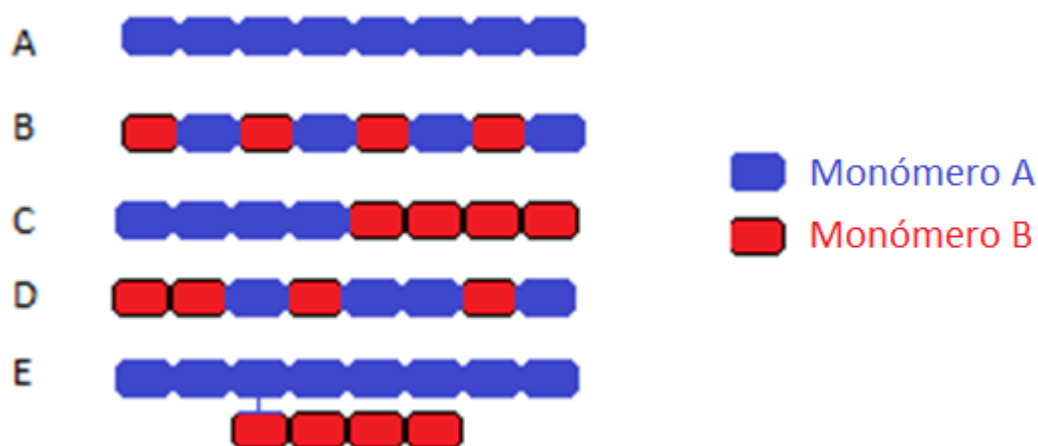


Figura 2. A) Homopolímero, B) Copolímero alternante, C) Copolímero en bloque, D) Copolímero al azar y E) Copolímero de injerto.

Los copolímeros en bloque son extensamente estudiados debido a que pueden generar una amplia variedad de conformaciones nano-estructuradas,^{16,17} gracias a su propiedad de auto-ensamblarse, presentando agregaciones intra o inter moleculares. Estas morfologías dependen de las composiciones estructurales de los monómeros que componen los bloques, número de segmentos en el copolímero, la interacción entre los segmentos, interacción con el medio y sus pesos moleculares.^{18,19} Los agregados de copolímeros dibloque generalmente presentan morfologías esféricas, cilíndricas, giroides y laminares. Para los copolímeros tribloques o multibloques se obtienen una gran variedad de morfologías entre las que se encuentran, estructuras zig-zag, core-

shell, doble giroide, esferas o barras entre láminas, hélices alrededor de cilindros o doble y triple hexágonos cilindros coaxiales.²⁰⁻²⁴

Por otro lado, si el copolímero en bloque presenta características anfifílicas, es decir posee propiedades hidrofóbicas en una parte de su estructura e hidrofílicas en otra parte,²⁵ formarán agregados moleculares si están presentes en un medio de solución, pudiendo formar nuevas morfologías, por ejemplo micelas (esféricas o cilíndricas) o vesículas según la hidrofobicidad del medio en que se encuentren.^{26,27} Los copolímeros anfifílicos presentan la característica específica de tener afinidad por dos tipos de solventes que posean incompatibilidad entre sí.

La obtención de copolímeros anfifílicos en bloque, se puede realizar mediante la polimerización de dos tipos de monómeros con polaridades diferentes, es decir un monómero hidrofílico y uno hidrofóbico, generando una macromolécula que contiene dos regiones de afinidades opuestas unidas covalentemente.²⁸ Los copolímeros anfifílicos pueden agregarse en diferentes morfologías en solución acuosa, a modo de ejemplo, un agregado micelar formado por un copolímero anfifílico dibloque A-B, en donde el bloque A es la región hidrofílica (región selectiva con el medio) y B la hidrofóbica (región no compatible con el medio). El bloque hidrofóbico inmediatamente se agregará generando una zona aislada del medio acuoso (llamado núcleo micelar). El núcleo está separado del solvente polar por una corona que lo rodea, la cual está formada por los bloques hidrofílicos "A" que están orientados hacia el solvente acuoso.²⁴ Un estudio sobre esto fue realizado por Eisenberg et al., en donde reportan para un copolímero anfifílico de Poli(estireno)-b-Poli(ácido acrílico) diferentes morfologías de agregados micelares en solución, variando las contribuciones polares y apolares del copolímero. Cabe destacar que dentro de este estudio se demuestra que para estos sistemas, que el aumento del porcentaje en peso del bloque hidrofílico puede variar la morfología del agregado, de micelas largas compuestas a vesículas y luego a micelas esféricas para los agregados del copolímero formados en THF.²⁸

Las distintas morfologías que presentan los agregados de copolímeros anfifílicos están representados en la Figura 3.^{25,26}



Figura 3. Morfologías de agregados de copolímeros anfifílicos.

Los agregados macromoleculares formados por copolímeros anfifílicos en solución pueden ser mono moleculares,^{29,30} es decir, el agregado se forma con una sola cadena (Figura 4a) o polimoleculares, constituidas por varias cadenas (Figura 4b),³¹ para este último caso el número de moléculas involucradas es llamado número de asociación, estos últimos agregados son los más comunes, conocidos y utilizados hoy en día.

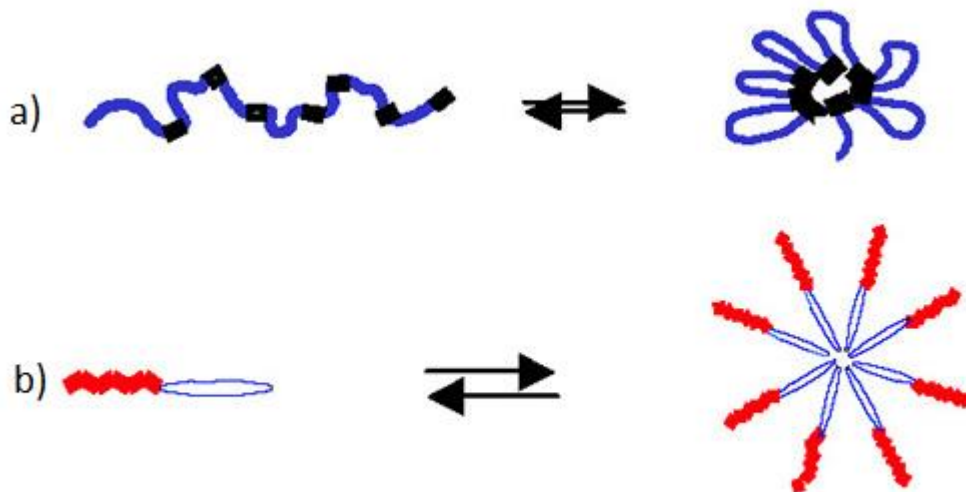


Figura 4. a) Agregados unimoleculares, b) Agregados Polimoleculares.

Para el caso específico de los copolímeros en bloque anfifílicos, la combinación de distintos tipos de monómeros formando bloques con diferentes pesos moleculares,²⁷ permite obtener agregados moleculares a nano-escala con forma de micelas estrellas o de agregados *crew-cut*. Si la región hidrofílica es de mayor peso molecular que la región hidrofóbica se obtienen las micelas tipo estrellas, donde el núcleo hidrofóbico es de menor tamaño que la corona hidrofílica, y si la región hidrofóbica es de mayor peso molecular que la región hidrofílica se denominan agregados tipo *crew-cut*,³² en donde el núcleo hidrofóbico es de mayor tamaño que la corona hidrofílica. Los dos tipos de agregados antes mencionados se representan en la Figura 5.

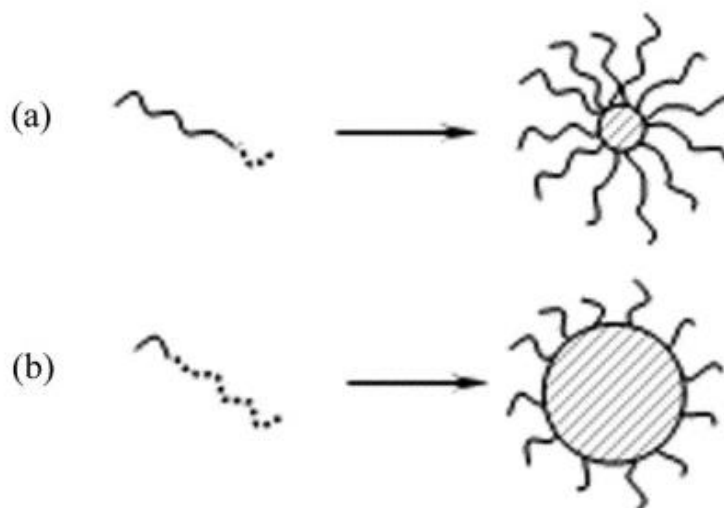


Figura 5. a) Micela estrella, b) agregados *crew-cut*

Dentro de la morfología de agregados *crew-cut* se encuentran agregados con forma de micelas esféricas, micelas largas compuestas, vesículas, cilindros, bastones y vesículas largas compuestas.³³ En la Figura 6 se representan las imágenes TEM, para agregados de copolímeros de PS-*b*-PAA y PS-*b*-POE con las morfologías antes mencionadas.

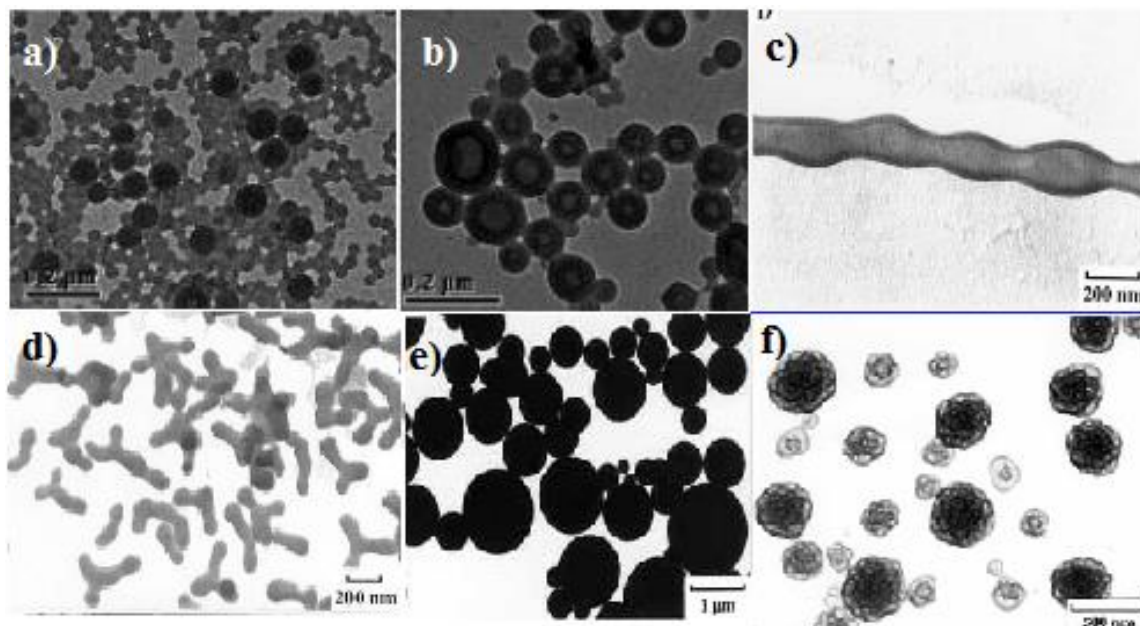


Figura 6. Representación TEM de diferentes morfologías de agregados *crew-cut*. a) micelas esféricas, b) vesículas, c) Cilindros, d) Bastones con brazos, e) micelas largas compuestas y f) vesículas largas compuestas.

La morfología de los agregados pueden variar entre un tipo y otro para un mismo copolímero, lo cual depende de algunas variables en la formación de estos agregados, estas variables son: la composición del copolímero, su concentración, adición de iones, pH, temperatura, solvente y en algunos casos el efecto de la cantidad de agua añadida.^{28,34,35} Estos parámetros han sido estudiados por Eisenberg y Zhang, quienes reportan diferentes morfologías para un copolímero dibloque de PS-*b*-PAA, variando la composición, la concentración del copolímero, la adición de iones, la cantidad de agua agregada y añadiendo poliestireno.³⁵

Los agregados polimoleculares poliméricos, se producen cuando la concentración del copolímero en solución acuosa es mayor a la concentración de asociación crítica a temperatura constante, denominada concentración micelar crítica (CMC). Bajo esta concentración crítica solo se encuentra en solución el copolímero disuelto y cerca de la CMC se encuentran en equilibrio los agregados poliméricos con los unímeros,³⁶ en la Figura 7 se esquematiza esta situación.

En la región de la concentración crítica, determinadas propiedades del sistema sufren un cambio brusco en su tendencia; entre estas propiedades se encuentran la tensión superficial, presión osmótica, intensidad de la luz dispersa, conductividad, tensión interfacial, entre otras.

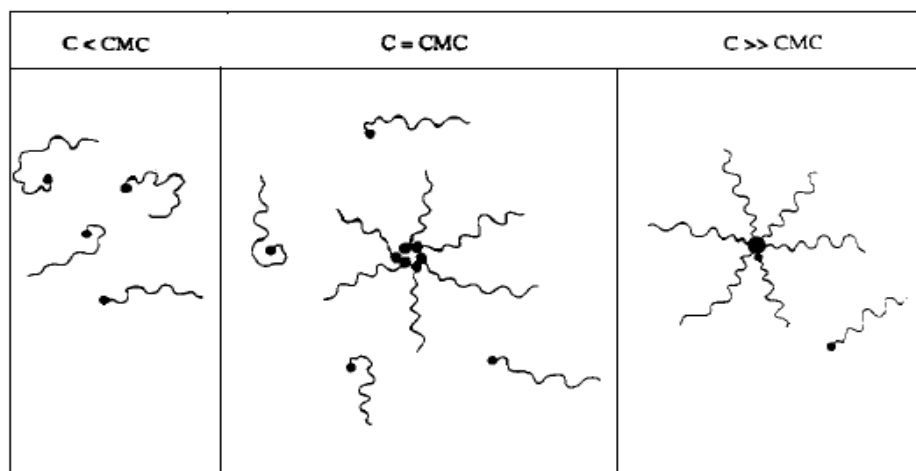


Figura 7. Presentación esquemática de los procesos de micelización a distintas concentraciones.³⁷

Los sistemas de agregados poliméricos se caracterizan por presentar una serie de propiedades, entre las que se encuentran: poseer un constante equilibrio entre unímeros y agregados, CMC, peso molecular aparente de los agregados M^A , número de agregación o asociación Z (el cual depende de la relación entre los pesos moleculares de los agregados y los unímeros, $Z = M^A/M^U$). Si los agregados presentan morfología esférica poseen radio de giro R_g y radio hidrodinámico R_h , la relación R_g/R_h informa sobre la forma de estos agregados. Si el agregado es micelar, posee un radio de núcleo R_c y un grosor de la corona L .³⁸

En los últimos años se ha estudiado la polimerización de componentes biodegradables y biocompatibles para originar posteriormente agregados con estas mismas características, que les confieren la potencialidad de ser usados en transporte de drogas, y para solubilizar compuestos orgánicos liposolubles en medios acuosos.^{39,40}

I.3 Nanopartículas metálicas:

La nanotecnología hoy en día presenta un gran interés debido a sus numerosas aplicaciones en las áreas de la Física, Química, Biología e Ingeniería.^{41,42}

Las nanopartículas son partículas con tamaños del orden de la mil millonésima parte del metro (10^{-9} a 10^{-7}). Por definición se considera una nanopartícula aquella con tamaño menor a 100 nm en al menos una dimensión. Estas nanopartículas poseen propiedades físicas y químicas distintas al mismo material en tamaño micro o macro escala.⁴¹

Las nanopartículas de algunos metales nobles (Au, Ag, Pt) son fácilmente obtenidas en este tamaño y presentan propiedades que son de gran importancia en la actualidad para el quehacer investigativo y tecnológico.⁴³

Existen muchos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas, que van desde la reducción de tamaño por métodos mecánicos (métodos llamados “*Top-Down*”),⁴⁴ hasta la reducción de los metales desde su forma iónica, usando un agente reductor (métodos llamados “*Bottom-Up*”), la Figura 8 esquematiza los métodos de “*top down*” y “*bottom up*”.⁴⁵

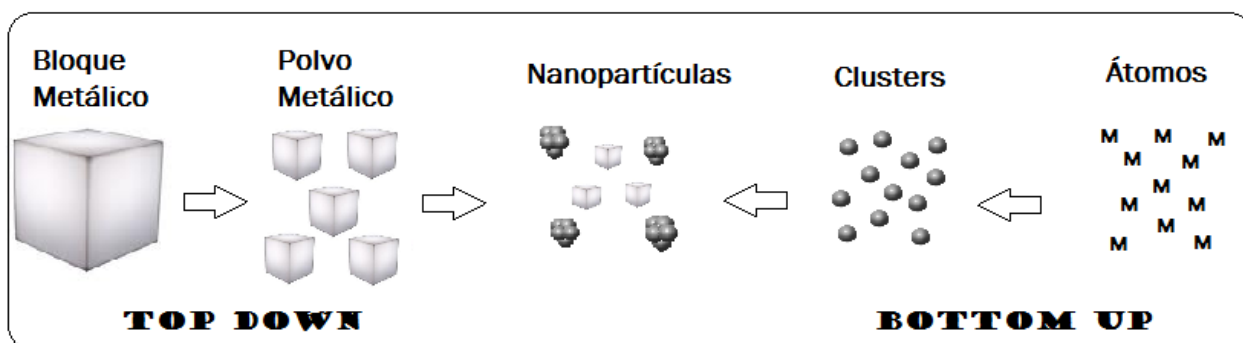


Figura 8. Métodos de obtención de nanopartículas “*top down*” y “*bottom up*”.

En la síntesis de las nanopartículas algunos copolímeros en bloque presentan la capacidad de reducir el metal oxidado a nanopartículas metálicas, lo que corresponde a un método “*bottom up*”.⁴⁶ También se encuentran en literatura, sistemas de agregados poliméricos en donde, nanopartículas metálicas son encapsuladas por el ordenamiento

estructural de un polímero en un determinado solvente. Estos sistemas en los cuales las nanopartículas metálicas pueden ser removidas son denominados *core-shell*.⁴⁷

I.4 Nanopartículas metálicas de Cobre y óxidos de Cobre.

El Cobre es un metal de gran interés para nuestro país, al ser Chile el principal productor de Cobre en el mundo. El Cobre metálico y los óxidos de cobre son considerados agentes antimicrobianos, al poseer características de inactivador de microorganismos. En los organismos vivos se requieren bajas concentraciones de Cobre que actúan como cofactor para metaloproteínas y algunas enzimas,⁴⁸ pero a altas concentraciones está demostrado que el cobre genera especies reactivas de oxígeno (ROS) las cuales por reacciones de Fenton y/o Haber-Weiss inhiben algunas enzimas,⁴⁹ lo que luego puede llevar a la muerte.⁵⁰

Un descubrimiento de la nanotecnología es que los metales nanoparticulados poseen comportamientos diferentes y no predecibles en comparación a los metales en tamaños micro o superiores.⁵¹ Algunos estudios, demuestran las propiedades antimicrobianas del cobre metálico nanoparticulado y de óxidos de cobre nanoparticulados,⁵² obteniendo resultados como inhibidores del crecimiento bacterial con menores cantidades de cobre que los utilizados en tamaño micro o superior.⁴⁵

Dentro de los métodos de síntesis de nanopartículas de Cobre u óxidos de Cobre, en la literatura se encuentran métodos en su mayoría “bottom up”, por ser el método más efectivo para la obtención de Cobre nanoparticulado, en el cual se utilizan como componentes de partida sales de Cobre II; CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, entre otros. El Cobre II puede ser reducido con ayuda de agentes reductores fuertes y según el procedimiento de reducción se pueden obtener, Cobre nanoparticulado metálico,⁵³ óxidos de Cobre I u óxidos de Cobre II de diferentes morfologías.^{54,55}

El cobre es usado en la agricultura, explotando su propiedad antimicrobiana para eliminar hongos en los cultivos, igualmente, se usa con los mismos efectos en los textiles y en las maderas. El Cobre es usado como agente activo en pinturas y revestimientos para las embarcaciones, debido que este metal posee además una propiedad anti-

incrustaciones. En el área de la salud se usan incubadoras de cobre para evitar el crecimiento microbiano y soluciones de cobre (II) como desinfectantes y esterilizantes. El cobre es usado también como agente activo en enjuagues bucales, pastas de dientes y medicamentos.⁵⁶

Dentro de la industria alimentaria, existen una gran cantidad de infecciones que se generan en los procesos, por una diversidad de patógenos, haciendo que los alimentos pierdan inocuidad. Como una forma de disminuir las infecciones, la industria alimenticia incorpora superficies de cobre que reducen la incidencia de contaminación cruzada. El cobre es utilizado porque cuenta con la capacidad intrínseca de inactivar rápidamente a los microorganismos tanto a temperatura de refrigeración (4°C) como a temperatura ambiente (20°C).⁵⁷

Debido a lo expuesto anteriormente, resulta especialmente interesante el desarrollo de una línea de trabajo, dirigida a obtener nanopartículas de Cobre y óxidos de Cobre suspendidos y estabilizados en agregados poliméricos biodegradables.

El contar con nanopartículas de Cobre y sus óxidos embebidos sobre agregados copoliméricos como se esquematiza en la Figura 9, permitiría en primer término disponer de las nanopartículas en suspensión y también lograr una considerable área de estas expuestas al medio, lo que provocaría una acción antimicrobiana y/o fungicida, controlable por manejo del grado de exposición y/o cantidad de las nanopartículas embebidas.

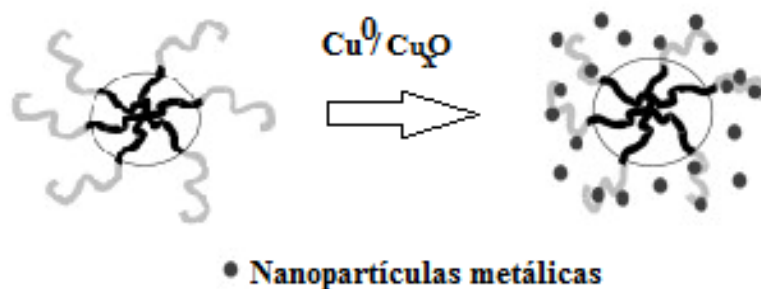


Figura 9. Representación esquemática de nanopartículas de Cu y Cu_2O embebidos en agregados poliméricos.

II. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

Los copolímeros en bloque sintetizados, los agregados formados de copolímeros en bloque, las nanopartículas metálicas y los sistemas de agregados embebidos con nanopartículas se caracterizan usando distintas técnicas dirigidas a determinar, estructura, composición, morfologías y tamaños de partículas.

En este trabajo se plantea estudiar los sistemas formados de agregados de copolímeros en bloque con nanopartículas de cobre y sus óxidos. Para estudiar las morfologías y tamaños de estos sistemas se utiliza la microscopía de transmisión electrónica, esta técnica se puede corroborar con la determinación de tamaños promedio en suspensión usando Difusión de luz dinámica. Para estudiar la estabilización en suspensión se utiliza la técnica de Potencial Z. mientras que el UV-Vis permite caracterizar los sistemas que contienen nanopartículas y a su vez, puede ser una herramienta para estimar y comparar la turbidez de un sistema que contiene agregados de copolímeros en bloque.

La caracterización básica de la síntesis de polímeros corresponde a H^1 -RMN, FT-IR, TGA y DSC, para luego determinar el peso molecular y su polidispersidad mediante cromatografía de exclusión por tamaño y finalmente por fluorescencia se puede determinar la CMC de cada copolímero sintetizado.

II.1 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Técnica de microscopia que necesita electrones de alta energía ($>100\text{kV}$) y lentes electromagnéticos para la ilustración de la composición cualitativa de una muestra.

El haz de electrones se hace incidir sobre la muestra electrónicamente transparente dando origen a una imagen amplificada usando un set de lentes, esta imagen se proyecta sobre una pantalla fluorescente, obteniéndose resoluciones de $0,2\text{nm}$. El contraste de la imagen es obtenido por la interacción del haz de electrones con la muestra, los efectos de contrastes juegan un rol fundamental en la visualización de la imagen, generando diferencias de tonalidades en las imágenes para diferenciar las áreas densas y las áreas que poseen elementos pesados. La dispersión de los planos de un cristal introduce los contrastes de difracción, estos contrastes dependen de la

orientación del área cristalina en la muestra con respecto al haz de electrones. En TEM la imagen resultante consiste en la orientación aleatoria del cristal en donde cada cristal tendrá su propio nivel de densidad electrónica, esta es la manera para distinguir distintos materiales.

Durante la interacción del haz de electrones con la muestra, parte de la energía es transferida de los electrones incidentes a la muestra. La excitación y relajación de átomos y moléculas en la muestra permiten un análisis químico.⁵⁸

La Figura 10 muestra a manera de ejemplo una micrografía TEM para nanopartículas de oro obtenidos con copolímeros.⁵⁹

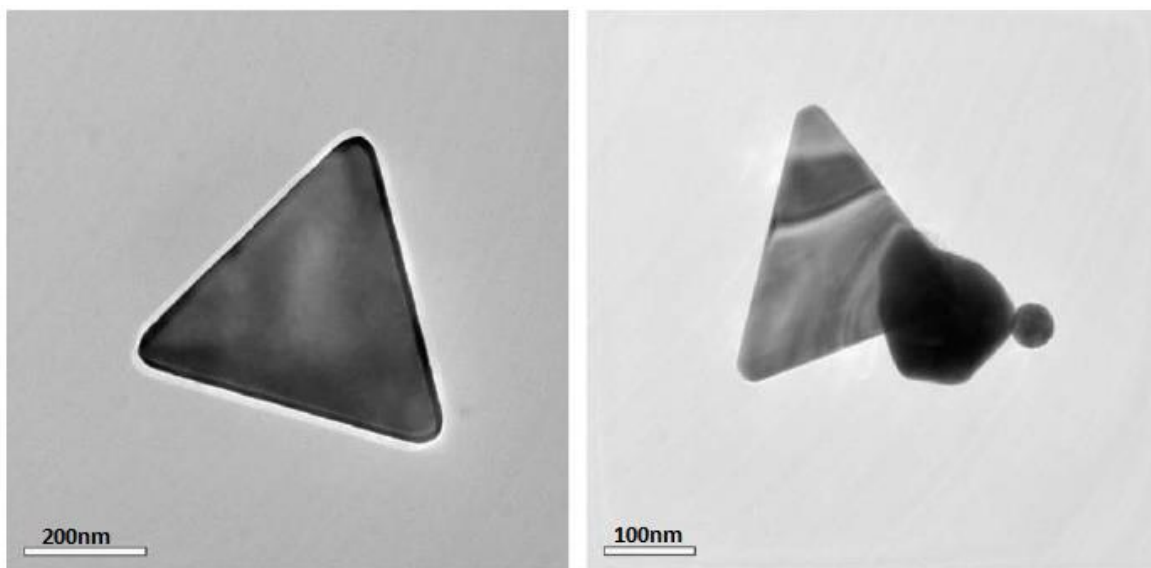


Figura 10. Imagen de alta resolución mediante análisis TEM, la muestra corresponde a nanopartículas de oro con copolímeros en bloque.⁵⁹

Este método posee numerosas aplicaciones entre las que se destacan:

- Determinación de la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, entre otros.
- Determinación de la morfología: forma, dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra.

- Determinación de la composición: composición química de fases o mezcla de fases.

II.2 Difusión de Luz Dinámica (DLS)

La técnica de difusión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering), también llamada difusión de luz cuasi-elástica (QELS) o espectroscopia de correlación de fotones (PCS), es una técnica muy usada para caracterizar la distribución de tamaños de partículas suspendidos en un solvente.

La luz proveniente de un láser se hace incidir en la celda que contiene una muestra diluida con partículas en suspensión, la temperatura de la celda de difusión se mantiene constante. De esta manera cada partícula iluminada por el láser incidente difunde la luz en todas las direcciones. La intensidad de la luz dispersada por una sola partícula depende de su peso molecular, tamaño y forma, la diferencia de índices de refracción de la partícula y del solvente.

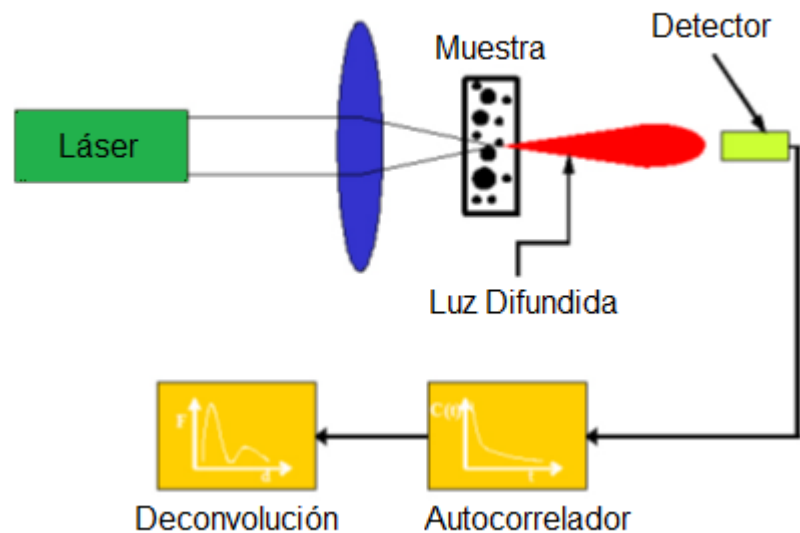


Figura 11. Diagrama de un equipo de Difusión de luz dinámica.

La intensidad (I_s) es la cantidad de luz de una onda dispersa, la cual está relacionada con la amplitud (E_s) (ecuación 1):

$$I_s = (E_s)^2 \quad (1)$$

Para tamaños de partículas muy pequeños existe una dependencia de la intensidad con el peso molecular de la partícula (MW) o el volumen (V) y de la amplitud con los índices de refracción del solvente (η_n) y de la partícula (η_p). Las expresiones que determinan las relaciones antes mencionadas son:

$$I_s = f(\eta_n, \eta_p) (MW)^2 I_0 \quad (2)$$

$$\text{o, } I_s = g(\eta_n, \eta_p) (V)^2 I_0 \quad (3)$$

Dónde; I_0 es la intensidad incidente del láser, $f(\eta_n, \eta_p)$ y $g(\eta_n, \eta_p)$ son funciones de los índices de refracción de la partícula y del solvente.

La intensidad dispersada no es constante en el tiempo, esto se debe a que las partículas en suspensión no se encuentran estacionarias, presentan movimiento continuo, además al presentar diferente tamaño de partícula emitirán diferentes longitudes de ondas generando interferencia.

Existe un método matemático de “autocorrelación”, el cual relaciona la velocidad de decaimiento promedio de la intensidad dispersada $\bar{\Gamma}$ y el vector de onda q . Estos valores están directamente relacionados (ecuación 4 y 5):

$$\bar{\Gamma} = q^2 D_z \quad (4)$$

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (5)$$

Donde, λ es la longitud de onda del láser incidente, n_0 es el índice de refracción de la muestra, θ es el ángulo del detector con respecto a la muestra y D_z es el coeficiente de difusión promedio traslacional z .

Al realizar un gráfico de $\frac{\bar{\Gamma}}{q^2}$ vs. q^2 dará como resultado una línea recta para la que el intercepto será D_z y a partir de la inclusión este en la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 6) se puede calcular el radio hidrodinámico R_H para una esfera equivalente.

$$D_z = \frac{k_b T}{6\pi R_H} \quad (6)$$

Donde, k_b es la constante de Boltzmann, T temperatura, R_H el radio hidrodinámico de la partícula. De esta forma se puede obtener un diámetro estimado de la partícula en suspensión.⁶⁰

II.3 Potencial Z.

La medición del potencial Z tiene su principio en la repulsión de los coloides. Los sistemas coloidales generalmente presentan carga, la carga de una nanopartícula genera una repulsión con otras de igual carga. La repulsión evita que estas se aglomeren y aumenten su peso evitando así la precipitación. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión.

El modelo de la doble capa es usado para visualizar la atmosfera iónica en la profundidad del coloide cargado, este modelo considera una secuencia de zonas que se encuentran alrededor del coloide. Inicialmente se genera una capa rígida adyacente formada por contra-iones, llamada capa de Stern. La atracción de los contra-iones hacia el coloide es compensada por la repulsión de los iones pertenecientes a la capa de Stern, generándose una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

Los iones que contienen la misma carga que el coloide son denominados co-iones; en la capa difusa existe un déficit de co-iones, incrementando su concentración al aumentar la distancia con el coloide. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa en conjunto conforman la doble capa, el espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones en solución (Figura 12).

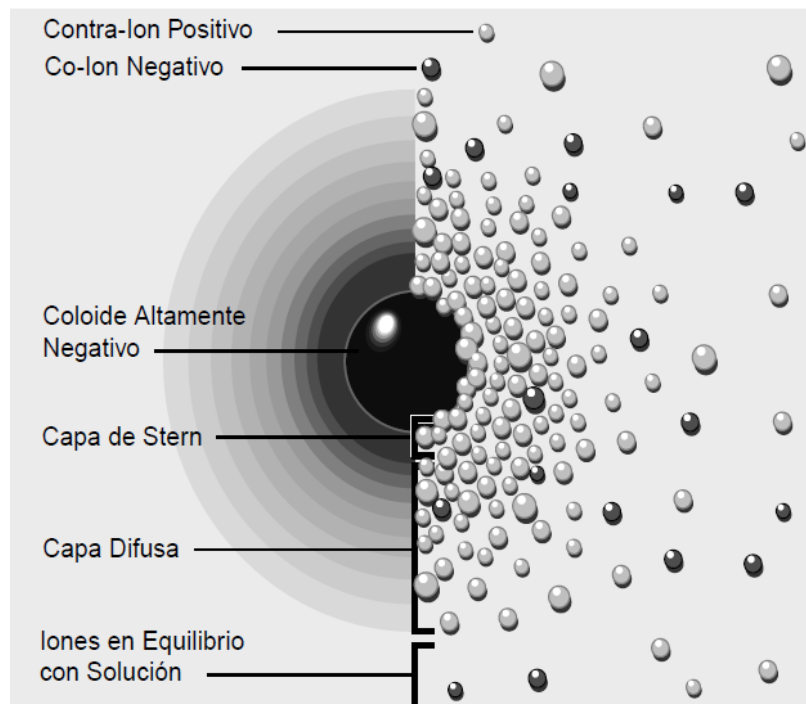


Figura 12. Representación de la doble capa en las cercanías de un coloide.

El coloide cargado y su atmósfera de carga contraria producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

El potencial Z es el potencial presente donde se unen la capa de Stern y la capa difusa, el cual puede ser determinado experimentalmente.⁶¹ Si el sistema no puede estar cargado, se recurre a la polarización, el alto voltaje empleado para la determinación del potencial Z, es capaz de polarizar un sistema, de esta forma se puede medir el potencial Z para sistemas que no presentan carga.

II.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra en función al tiempo y/o la temperatura bajo una atmosfera específica. Para esto se realiza un programa de calentamiento, en donde se puede mantener constante la

temperatura (isotérmico), calentar a velocidad constante, enfriar, o la combinación de estos.

Lo que se produce es una pérdida o ganancia de peso de la muestra, permitiendo determinar procesos en los que se produce una variación del peso, tales como, descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción o adsorción. Esta técnica carece de la posibilidad de determinar temperaturas de fusión o transiciones de fases.

El equipo utilizado incluye una microbalanza dentro de un horno con sensores de temperatura, la muestra es contenida dentro de un crisol de porcelana o cerámica y es introducida dentro de horno del TGA.⁶²

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de grafica conocida como termograma o curva termogravimétrica, la Figura 13 representa un ejemplo de termograma.

En polímeros el análisis termogravimétrico es una caracterización fundamental, debido a que se puede determinar la pureza del polímero sintetizado, el porcentaje de hidratación, el porcentaje en masa de los componentes dentro de un copolímero, entre otros.

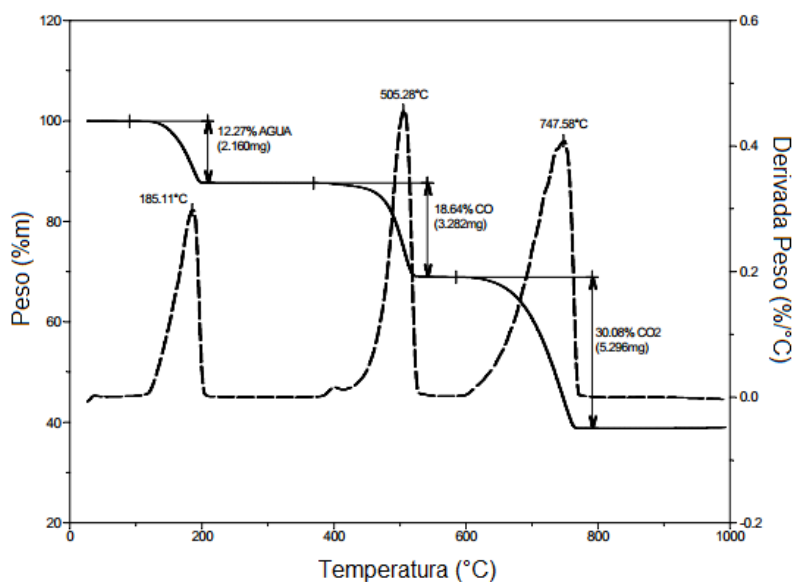


Figura 13. Gráfico representativo de un termograma o curva termogravimétrica.

II.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite cuantificar el calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es enfriada o calentada a una velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Esta técnica permite la cuantificación de energía en transiciones de fases.

El equipo presenta un compartimiento, equipado con un sensor que mide temperatura, donde se introducen dos capsulas, la muestra y la referencia, se usan calefactores individuales para cada una de ellas y un sistema control detecta si se producen diferencias de energía entre la muestra y la referencia. Esto quiere decir que, si ocurre un proceso exotérmico o endotérmico, el equipo compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas capsulas.

Por calorimetría diferencial de barrido se pueden medir todas las transformaciones o reacciones que producen un cambio de energía, por ejemplo, temperatura de transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, entre otras.⁶³

II.6 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

La cromatografía de exclusión por tamaño o también denominada cromatografía de permeabilidad sobre gel (GPC), es una técnica de separación por cromatografía en columna, en donde la fase móvil es líquida y la fase estacionaria es sólida.

En un inicio esta técnica se estableció a partir de microesferas de geles de compuestos orgánicos y biológicos solubles en agua, aplicándolos para la separación de polímeros disueltos en solventes orgánicos utilizando un relleno de poliestireno. Hoy en día esta técnica permite obtener análisis rápidos y trabaja a presiones altas.

El relleno de la columna se comporta como un tamiz o filtro. Los productos que se quieren separar pueden ser clasificados en tres tipos de moléculas; las moléculas permeables, que son moléculas pequeñas capaces de introducirse en el relleno poroso, aumentando el camino recorrido y por consecuencia el tiempo de retención. Las moléculas fraccionables,

que son moléculas intermedias que se introducen de manera parcial en el relleno poroso. Y las moléculas excluidas, que son moléculas de tamaños mayores al tamaño de poro del relleno, por consecuencia pasan por fuera de los poros disminuyendo su tiempo de retención en la columna. Una vez fuera de la columna el detector es el encargado de determinar el tiempo de retención de cada componente, dentro de los detectores para polímeros se utiliza tradicionalmente un detector de índice de refracción, ya que la mayor parte de los polímeros presenta variaciones de este parámetro en función a su peso molecular. También se utilizan detectores espectrofotométricos de longitud de onda variable en la zona de 200 nm.

El tamaño de una molécula está relacionado con el peso molecular, de esta forma, el tiempo de elución o tiempo de retención proporcionará un valor aproximado del peso molecular. Dentro de los factores a considerar son la forma y la linealidad de la molécula. Para la cuantificación se realizan curva de calibrado, usando patrones de pesos moleculares conocidos.⁶⁴

Para un sistema polímero-solvente-temperatura, el tamaño molecular de la macromolécula es sólo función de su peso molecular. Por tanto, se puede decir que se produce una elusión gradual de mayor a menor peso molecular.

II.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

La técnica de espectroscopia de UV-Vis comprende sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, donde la radiación de longitud de onda más corta tiene mayor energía. Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia, entre otras. Siendo importante para la espectroscopia UV-Vis que sólo ocurra absorción. Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz causa una excitación de los electrones de las moléculas, la mayoría de las transiciones que involucran electrones de la capa de valencia se extiende por longitudes de onda entre 100 y 1000 nm, regiones del ultravioleta-visible e infrarrojo.

También esta técnica permite realizar análisis cuantitativos, usando la ley de Lambert-Beer, la cual relaciona directamente la concentración de una especie con la absorbancia. La ecuación 7 representa la ley de Lambert-Beer.

$$A = \varepsilon bC \quad (7)$$

Donde b es la distancia de la luz recorrida en la muestra (o ancho de la celda), ε es el coeficiente de extinción característico para cada sustancia en condiciones específicas de disolvente, longitud de onda y temperatura, y C es la concentración de la sustancia⁶⁵.

Para nanopartículas metálicas en suspensión no se cumple la determinación cuantitativa de la Ley de Lambert-Beer, ya que, para emplear esta ley, se debe usar una disolución y no una suspensión. Pero esta técnica es usada cualitativamente para la determinación de nanopartículas metálicas, debido a que estas presentan plasmones de resonancia característicos del tamaño y el tipo de material.⁶⁶

En este trabajo, esta técnica es implementada para el análisis cualitativo de turbidez de los sistemas de agregados de copolímeros en bloque, para visualizar el efecto de la temperatura. Al aumentar la temperatura del sistema, los agregados tienden a presentar un arreglo estructural diferente, aumentando su solubilidad, este efecto se traduce en un cambio de la turbidez del sistema. Debido a la reversibilidad de estos sistemas, al disminuir la temperatura, la turbidez se debe volver a visualizar.

II.8 Espectroscopia de Fluorescencia.

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de la radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Normalmente, el tiempo de vida media de una especie excitada es del orden de nanosegundos y existen diversas formas en las cuales un átomo o una molécula excitada pueden liberar su exceso de energía y se relajan a su estado fundamental.

Un fluorímetro contiene una fuente de emisión de luz, que generalmente es de mayor intensidad que las utilizadas en espectrofotómetros de UV-Vis, esto se debe a que la

intensidad de la señal de salida por fluorescencia es muy baja, y la magnitud de la señal de salida y su sensibilidad son directamente proporcionales a la potencia de la fuente. La luz que proviene de la fuente es incidida en un monocromador que selecciona la longitud de onda de excitación. La fluorescencia se examina con un segundo monocromador el cual se coloca de manera que forme un ángulo de 90° con la luz incidente. Manteniendo fija la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) y haciendo un barrido de la radiación emitida, se obtiene un espectro de emisión. Si la longitud de onda de emisión (λ_{em}) se mantiene constante y se hace variar la longitud de onda de excitación (λ_{ex}), se obtiene el espectro de excitación.

Es posible determinar la concentración micelar crítica de un surfactante al usar una sonda fluorescente, que se comporte diferente dependiendo del medio en el que esté presente.

III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS

III.1 Hipótesis

Los copolímeros en bloque anfífilos de POE-PCL y PVP-PCL deberían ser excelentes candidatos para formar agregados en suspensión acuosa debido a su naturaleza química. Estos agregados pueden ser optimizados manejando parámetros termodinámicos.

Los agregados poliméricos en suspensión acuosa, dada su característica anfífila y su estructura química, deberían ser capaces de adsorber y/o incorporar en su estructura nanopartículas de cobre metálico y sus óxidos.

La adsorción de nanopartículas debería ser controlables mediante parámetros termodinámicos. Por lo cual sería posible la obtención de nano-agregados con diferente grado de incorporación de nanopartículas.

III.2 Objetivos

III.2.1 Objetivo General

Realizar un estudio de agregados poliméricos estables de los copolímeros en bloque (dibloque y tribloque) de Polietilenoxido/Policaprolactona (POE-PCL) y Polivinilpirrolidona/Policaprolactona (PVP-PCL) como estabilizadores y portadores de nanopartículas de cobre y sus óxidos.

III.2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar copolímeros en bloque formados con polivinilpirrolidona/policaprolactona (PVP-PCL) y polietilenoxido/policaprolactona (POE-PCL) de diferentes pesos moleculares y largos de la cadena.
2. preparar agregados copoliméricos, estudiando diferentes metodologías de formación de agregados y variables, tales como, composición, concentración, pesos moleculares de los copolímeros, solvente y temperatura.
3. Caracterizar los sistemas de agregados poliméricos, mediante las técnicas; Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM), Difusión de Luz Dinámica (DLS), Fluorescencia y Potencial Z.

4. Estudiar de forma sistemática los parámetros que influyen en la formación de los agregados copoliméricos anfifílicos propuestos. Determinar condiciones óptimas para la preparación de distintos agregados.
5. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de Cu, CuO y Cu₂O. de acuerdo a metodologías informadas en literatura, no descartando modificar los métodos si lo amerita.
6. Estudiar de forma sistemática los parámetros que influyen en la asociación de las nanopartículas metálicas con los agregados poliméricos.
7. Caracterizar los sistemas de agregados copolímero/nanopartículas metálicas, mediante técnicas como; Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM), Difusión de Luz Dinámica (DLS), Difusión de Luz Estática (SLS) y Potencial Z.
8. Obtener por procedimiento optimizado de acuerdo a los resultados anteriores, sistemas de agregados copolímero/nanopartículas metálicas de Cu, CuO y Cu₂O.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 Reactivos Utilizados

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

IV.1.1 Polímeros comerciales, monómeros y catalizadores.

1. Poli (óxido de etileno) (POE 2000) PM:2000 g/mol, Sigma-Aldrich, inc.
2. Poli (óxido de etileno) (POE 4600) PM: 4600 g/mol, Sigma-Aldrich, inc.
3. Poli (óxido de etileno) metileter (POE-Me) 2000 g/mol, Sigma-Aldrich, inc.
4. Poli (caprolactona) dio PM: 2000 g/mol, Sigma-Aldrich, inc
5. 1-vinil-2-pirrolidona, Sigma-Aldrich, inc.
6. ϵ -Caprolactona, Sigma-Aldrich, inc.
7. Octanoato de Estaño (Oct)₂Sn, Sigma-Aldrich, inc.
8. 2,2 Azoisobutironitrilo, Fluka.
9. 2-Mercapto etanol, Sigma-Aldrich, inc.
10. Poli (N-vinil-2-pirrolidona) 55000 g/mol, Sigma-Aldrich, inc.

Los monómeros de ϵ -Caprolactona y 1-vinil-2-pirrolidona se purificaron mediante técnica de destilación a presión reducida.

IV.1.2 Solventes.

1. Tetrahidrofurano (THF) P.A., Merck.
2. N,N dimetil formamida (DMF) P.A., Merck
3. Acetona P.A., Merck.
4. Cloroformo HPLC, Merck.
5. Cloroformo Deuterado, Sigma-Aldrich, inc.
6. Pireno, Sigma-Aldrich, inc.
7. Etilen Glicol P.A., Sigma-Aldrich, inc.
8. Metanol P.A., Merck.
9. Etanol P.A., Merck.
10. Éter etílico p.a., Sigma-Aldrich, inc.

11. Diclorometano, Merck.

Los solventes fueron utilizados sin purificación previa.

IV.1.3 Reactivos sólidos.

1. Sulfato de Cobre pentahidratado, Merck.
2. Nitrato de cobre, Sigma-Aldrich, inc.
3. Ácido ascórbico, Sigma-Aldrich, inc.
4. Boro Hidruro de Sodio, Merck.
5. 1,3-Diciclohexil-carbodiimida 99%, Sigma-Aldrich, inc.
6. 3,3-Ditiobis ácido propanoico 99%, Sigma-Aldrich, inc.
7. 4-Dimetil amino piridina 99%, Sigma-Aldrich, inc.
8. DL-Ditiotreitol, Sigma-Aldrich, inc.
9. Cloruro de Sodio 99,5%, Sigma-Aldrich, inc.

IV.1.4 Equipos utilizados.

1. Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Bruker Vector 22, en pastillas de KBr, resolución de 1cm^{-1} .
2. Espectrofotómetro Bruker ACP 400 RMN, con tetrametilsilano (TMS) de estándar interno y Cloroformo deuterado como solvente.
3. TGA/SDTA 851^e, Mettler Toledo, provisto de una microbalanza con una precisión de 0,0001 mg.
4. Calorímetro Mettler Toledo con un software de análisis térmico Star^e versión 8.10, provisto de un procesador de celda DSC- 821.
5. Z-Meter 3.0. modelo ZM 3-155.
6. Microscopio electrónico de Transmisión Modelo Philips Tecnai 12
7. Submicron Particle Sizer. Autodilute Modelo 370 NICOMP (DLS).
8. Centrifuga Hermle Labortechnik, modelo Z-206^a.

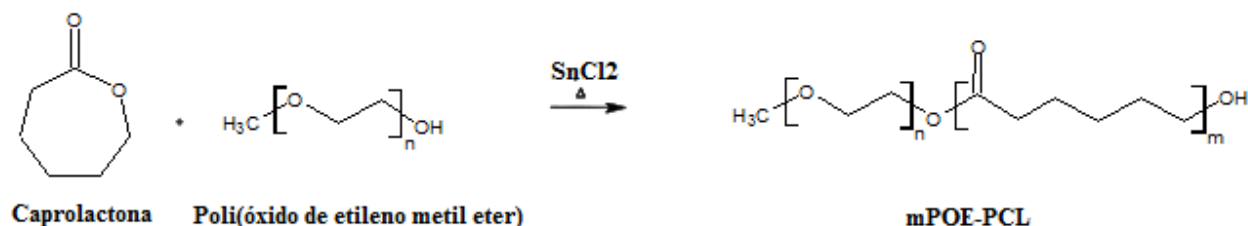
IV.2 Síntesis de Copolímeros en Bloque

La síntesis de copolímeros en bloque de serie POE con PCL se efectuó por polimerización de la ϵ -caprolactona sobre el bloque central de POE o POE-Me, según corresponda, mediante apertura de anillo usando Octanoato de Estaño ($(\text{Oct})_2\text{Sn}$) como catalizador. De esta forma se obtienen los copolímeros tribloque de PCL-b-POE-b-PCL y dibloque de PCL-b-POE-Me respectivamente.⁶⁷

La síntesis de copolímeros en bloque de serie PVP con PCL se efectuó por medio de una reacción radicalaria usando AIBN como catalizador. El copolímero tribloque se genera a partir de un bloque central de PCL modificada y el copolímero dibloque es a partir de un bloque inicial de PVP modificada.

IV.2.1 Síntesis de copolímero Dibloque PCL-b-POE-Me.

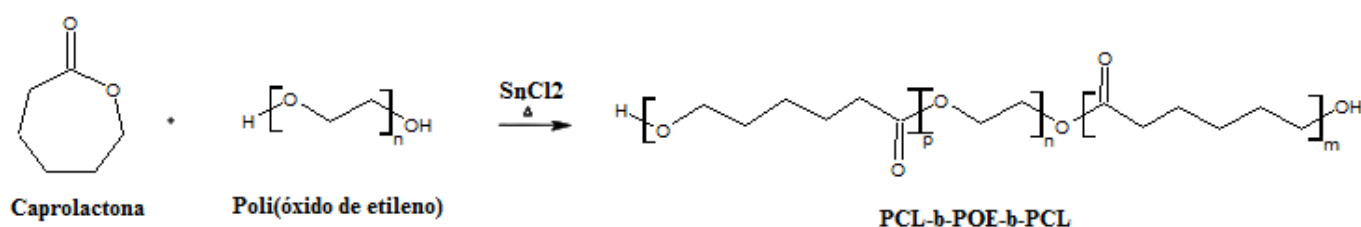
En un balón de polimerización se adicionan 5mL de ϵ -caprolactona (45,1 mmol) y 5g de POE-Me (2,5 mmol) para obtener el Dibloque 1 (DB1) y en un segundo balón de polimerización se adicionan 10mL de ϵ -caprolactona (90,2 mmol) y 5g de POE-Me (2,5 mmol) para obtener el dibloque 2 (DB2). Se mantienen en agitación magnética hasta la solubilización completa en baño de agua a temperatura controlada de 40°C, posteriormente se adiciona 2-3 gotas de catalizador $(\text{Oct})_2\text{Sn}$ y se lleva a línea de vacío para la liberación de gases. Una vez finalizada la purga de gases, se mantienen bajo agitación magnética en baño de glicerina a temperatura controlada de 130°C durante 16 horas. El esquema 1 ilustra la reacción.



Esquema 1. Reacción general para la síntesis de copolímeros Dibloque de PCL-b-POE-Me.

IV.2.2 Síntesis de copolímeros Tribloque PCL-b-POE-b-PCL.

En un balón de polimerización se adicionan 5 mL de ϵ -caprolactona y 5 g de POE 2000 g/mol (2,5 mmol) para obtener el Tribloque 1 (TB1) y en un segundo balón de polimerización se adicionan 5 mL de ϵ -caprolactona y 5 g de POE 4600 g/mol (1,1 mmol) para obtener el Tribloque 2 (TB2). Se procede de forma análoga a la síntesis de copolímeros Dibloque mencionados anteriormente. El siguiente esquema ilustra la reacción.



Esquema 2. Reacción general para la síntesis de copolímeros Tribloque de PCL-b-POE-b-PCL.

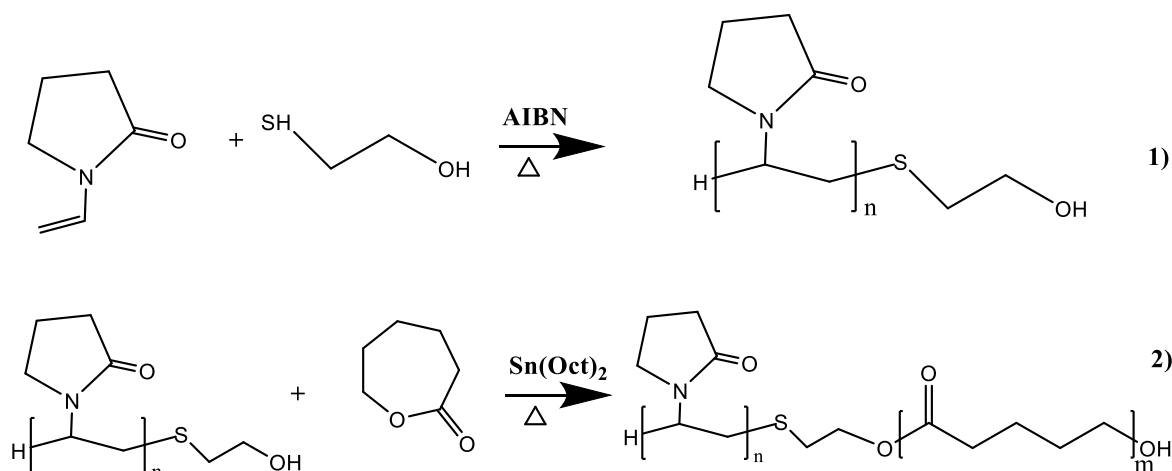
IV.2.3 Síntesis de copolímeros en dibloque de PVP-b-PCL.

La síntesis del copolímero en bloque de PVP-PCL se realizó en dos etapas, el primer paso es la síntesis del homopolímero de PVP-OH y el segundo paso es la formación del copolímero en bloque de PVP-b-PCL por reacción de apertura de anillo de la ϵ -caprolactona usando $(\text{Oct})_2\text{Sn}$ como catalizador.

PVP-OH: En un tubo de polimerización se adicionan 9,6 mL de 1-Vinil-2-pirrolidona (89,8 mmol), 70 μL de Mercaptoetanol (1 mmol) y 150 mg de AIBN, en 20 mL de etanol como solvente, la solución se introduce en un baño de aceite a 75°C durante 8 horas de reacción. Finalizada la reacción se obtiene un líquido viscoso el cual es disuelto en etanol. Para purificar el homopolímero se precipita en éter etílico frío, se filtra para eliminar el sobrenadante y se lava con éter etílico para disolver las impurezas. Se seca en estufa a vacío por 48 horas.

PVP-b-PCL: en un balón de reacción de dos cuellos se adicionan 1 gr de PVP-OH, 7 mL de ϵ -caprolactona (63,8 mmol) y 2-3 gotas de catalizador Octanoato de Estaño ($(\text{Oct})_2\text{Sn}$). La mezcla es homogenizada con agitación magnética por 2 a 3 horas y purgada con nitrógeno gaseoso durante 10 minutos. Finalizada la purga se introduce la solución en un baño de aceite a 130°C por 48 horas.

El esquema 3 ilustra las dos etapas de la reacción del copolímero dibloque de PVP-b-PCL.



Esquema 3. Reacciones de la síntesis del copolímero dibloque de PVP-b-PCL, 1) PVP-OH y 2) PVP-b-PCL.

IV.2.4 Síntesis de Copolímero Tribloque PVP-b-PCL-b-PVP.

La síntesis del copolímero en bloque de PVP-b-PCL-b-PVP se realizó mediante varias etapas, la primera etapa es la modificación del terminal de PCL diol para formar DTPA-PCL-DTPA, luego la modificación del terminal DTPA a un grupo tiol y finalmente la polimerización radicalaria por crecimiento del monómero de VP en los extremos modificados de la PCL.

DTPA-PCL-DTPA: en un balón de reacción se adicionan 4g (2 mmol) de HO-PCL-OH, 2g (10 mmol) de DTPA y 22 mL de THF como solvente, la mezcla se mantuvo en agitación magnética hasta homogenización completa. Luego se agregan 1,6 g (8 mmol)

de DCC y 40 mg de DMAP, disueltos en 10 mL de THF. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente con agitación magnética durante 48 horas.

La solución resultante se filtró para remover la dicitclohexilurea (DCU) formada en la reacción, el sobrenadante se concentró a vacío en un rotavapor. Para precipitar trazas de dicitclohexilurea se adicionan 100 mL de DCM por goteo durante 1 hr., luego se vuelve a filtrar y concentrar en rotavapor. Se adicionó DCM, hasta asegurar precipitación de toda la dicitclohexilurea.

La solución se extrae con 3 porciones de 50 mL de una solución acuosa al 5% NaCl en embudo de decantación. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro. El DCM fue evaporado a presión reducida en rotavapor, el producto final fue secado al vacío por 48 horas.

HS-PCL-SH: En un balón de reacción se adicionó 2 g de DTPA-PCL-DTPA que fueron disueltos en 15 mL de DMF anhidro, se adicionó 0,61 g de DTT, la mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 24 hrs.

La solución fue vertida sobre 150 mL de agua ultra pura fría, precipitando HS-PCL-SH. El producto fue filtrado, lavado con agua ultra pura fría y secado a vacío por 48 hrs.

PVP-b-PCL-b-PVP: En un balón de dos cuellos, provisto de una columna de reflujo se adicionó 1,3 g (0,58 mmol) de HS-PCL-SH, 3,6 mL (34,2 mmol) de VP, 0,055 g (0,338 mmol) de AIBN y 15 mL de DMF anhidra. La solución fue purgada con Nitrógeno gaseoso por 10 min. El balón fue introducido en un baño de aceite precalentado a 80 °C, se dejó reaccionar por 24 hrs. con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno.

El copolímero obtenido fue precipitado en 100 mL de dietil éter frío, se realizó 2 a 3 lavados con dietil éter frío y fue secado a vacío por 48 hrs.

IV.2.5 Fraccionamiento de los copolímeros sintetizados.

Para obtener copolímeros con baja polidispersidad se realizó el fraccionamiento de las muestras crudas, esta técnica consiste en la separación de una disolución polimérica en dos fases, la cual, se puede obtener por varios métodos:

- Adición de un precipitante selectivo.
- Descenso de la temperatura del medio.
- Evaporación de un solvente.
- Combinación de los métodos anteriores.

El objetivo de esta técnica es obtener diferencias de solubilidad entre copolímeros de diferente peso molecular, permitiendo la separación de una disolución en dos fases en equilibrio.⁶² En este trabajo se realizó la precipitación fraccionada por adición lenta de no solvente sobre una solución del copolímero hasta la aparición ligera de turbidez a temperatura constante. Una vez alcanzado ese punto, se deja reposar la solución para que la fase precipitada alcance el equilibrio y se retira el sobrenadante. Se repite el proceso añadiendo no solvente al copolímero disuelto para volver a precipitar otra fracción. La fracción precipitada es sometida a secado al vacío.

Para todos los copolímeros en bloque de POE-PCL, tanto dibloques como tribloques, fueron utilizados como solvente DMF y como precipitante metanol. El copolímero de menor polidispersidad fue utilizado para los ensayos de agregación. Para el caso de los copolímeros en bloque de PVP-PCL, tanto el Dibloque como el tribloque, fueron solubilizados en THF y precipitados en metanol, utilizando los copolímeros precipitados de menor polidispersidad.

IV.2.6 Caracterización de copolímeros sintetizados.

Los copolímeros en bloque sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (H^1 -RMN), con la finalidad de identificar la presencia de

grupos funcionales específicos y comprobar la estructura polimérica. La técnica de H^1 -RMN además permite obtener un peso molecular del copolímero aproximado.

Adicionalmente se realizó un estudio termogravimétrico para obtener los perfiles de descomposición térmica de los copolímeros sintetizados mediante un calentamiento desde 25°C hasta 900°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de N_2 (g). Mediante calorimetría diferencial de barrido se obtuvo la temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros, los termogramas fueron obtenidos entre -100°C y 400°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, en atmósfera de N_2 (g).

Mediante cromatografía de exclusión por tamaño se determinó el peso molecular en peso (M_w) y en número (M_n), calculando así la polidispersidad de los distintos copolímeros en bloque. Las muestras fueron preparadas a concentración de 1 mg/mL y usado como eluyente Cloroformo HPLC. Los resultados fueron obtenidos usando una curva de calibrado estándar de poliestireno.

Mediante la técnica de fluorescencia se determinó la concentración micelar crítica (CMC) de cada copolímero en bloque anfifílico, usando como sonda fluorescente el Pireno, con concentración de Pireno en celda fluorescente 5×10^{-7} M. Se realizó un estudio de la excitación del Pireno frente a diferentes concentraciones de copolímero, usando concentraciones entre 1×10^{-3} y 0,7 mg/mL

IV.3 Formación de Agregados de Copolímeros en Bloque.

La formación de agregados se realizó mediante dos metodologías, considerando el efecto del solvente, temperatura, pesos moleculares, estructura y concentración de los copolímeros.

IV.3.1 Metodologías de la formación de agregados.

Se ensayaron dos metodologías para la formación de agregados con la finalidad de obtener la metodología óptima, considerando factores como estabilidad en suspensión, turbidez, estabilidad en tamaño, menor distribución de tamaños, un solo tipo de morfología y mayor facilidad en la reproducción del método.

1. Método directo o adición directa.

Consiste en la suspensión directa del copolímero en bloque en agua, usando técnica de ultrasonido y agitación magnética para la homogenización del sistema. No requiere solventes adicionales.

2. Método indirecto o técnica de diálisis.

Consiste en la solubilización del copolímero en bloque en un solvente orgánico que sea adecuado para la solubilización completa de ambas partes del copolímero anfifílico. Luego se añade la solución del copolímero mediante dispensador volumétrico a un recipiente que contiene el no solvente (agua) manteniendo la homogenización del sistema mediante agitación magnética. Finalizada la adición de la solución se realiza diálisis para la liberación del solvente orgánico y mantener dentro del sistema un medio acuoso.

La Figura 14 resume las dos metodologías de formación de agregados en medio acuoso.

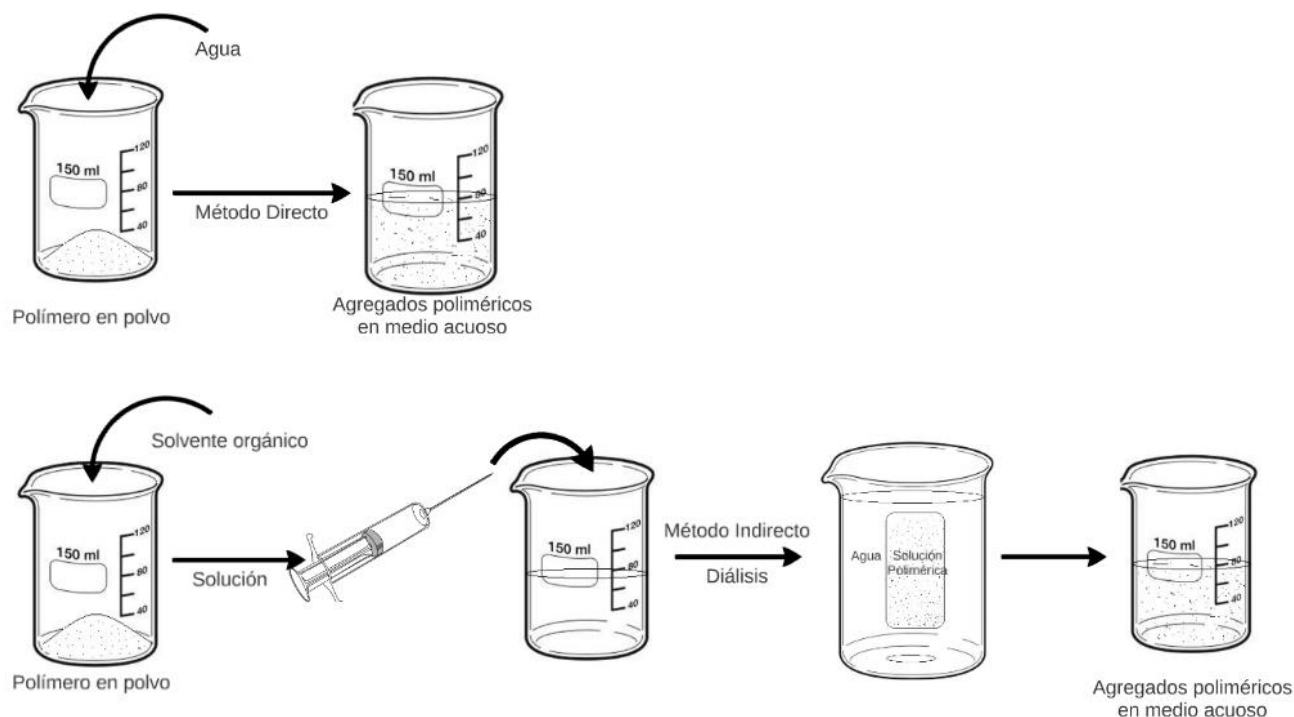


Figura 14. Esquema de las metodologías de formación de agregados en medio acuoso.

IV.3.2 Efecto del Solvente.

Los solventes orgánicos miscibles en agua comúnmente usados para los sistemas de copolímeros en bloque en la formación de agregados son DMF y THF, debido a que son solventes que poseen la característica de definir diferentes morfologías de agregados y son capaces de solubilizar una amplia gama de compuestos. De acuerdo a esto, en este trabajo se empleó THF y DMF para el estudio del efecto del solvente.

IV.3.3 Pesos moleculares, concentración y estructura del copolímero.

El peso molecular está relacionado directamente en el tamaño del copolímero, a diferentes tamaños el copolímero, se puede agregar en diferentes morfologías. También al variar la longitud de los bloques tanto hidrofílicos como hidrofóbicos o si la estructura del copolímero en bloque es dibloque o tribloque, se observan agregados de distintas morfologías.

El efecto de la concentración es un factor muy importante, ya que este influye en la turbidez de la solución, si se obtiene una concentración superior a la CMC, se observan agregados en suspensión, y al aumentar la concentración, los agregados son más grandes y con morfologías diferentes. En este trabajo se realizaron ensayos con concentraciones superiores a la CMC de cada copolímero de 0,25 % p/p, 0,5 % p/p, 1 % p/p y 2 % p/p.

IV.3.4 Efecto de la Temperatura.

La temperatura es una variable que determina la solubilidad de los componentes, al aumentar la temperatura en una suspensión turbia de agregados, se observa experimentalmente que la turbidez desaparece, esto se debe al aumento de la solvatación del copolímero en bloque, consecuentemente al variar la temperatura se observan cambios en los tamaños y morfologías de los agregados, convirtiendo a la temperatura en una variable de suma importancia. En este trabajo se realizaron ensayos con temperaturas controladas entre 20°C y 70°C.

IV.3.5 Caracterización de los agregados de copolímeros en bloque.

Los agregados de copolímeros en bloque fueron caracterizados mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM), para determinar las morfologías y tamaños de los agregados. Se utilizó una grilla de cobre cubierta con una capa de polímero Formvar y recubierto con carbón, se agregó 15 µL de muestra a la grilla y se esperó 1 minuto para favorecer la adsorción de la muestra, se retiró el sobrenadante, posteriormente se agregó 15 µL de acetato de uranilo como agente de tinción de muestra, se esperó 1 minuto para favorecer la adsorción del tinte y se retiró el sobrenadante. Las grillas fueron secadas en estufa a vacío durante 5 minutos y fueron incorporadas dentro del microscopio de transmisión electrónica para su visualización.

Para determinar la distribución de tamaño de los agregados copoliméricos en solución, se utilizó la metodología de dispersión de Luz Dinámica (DLS). En una celda se añadió

1 mL de solución de agregados y se introduce al equipo, en algunos casos fue necesario diluir debido a que la concentración supera el límite de medición del equipo.

La estabilidad en suspensión se determinó mediante la técnica de Potencial Z, en una celda se dispersaron 10-12 mL de muestra, se tapa con los electrodos y se hace circular corriente a altos voltajes, con la finalidad de cargar o polarizar las partículas, obteniendo el potencial Z en mV.

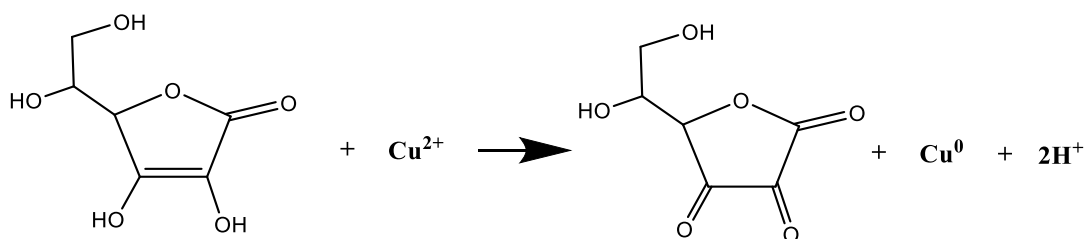
IV.4 Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y sus óxidos.

La síntesis de las nanopartículas de cobre y sus óxidos se realizó mediante modificación de metodologías reportadas en literatura. La síntesis corresponde a la obtención de nanopartículas de cobre (0), óxido de cobre (II) CuO y óxido de cobre (I) Cu₂O.

IV.4.1 Síntesis de Nanopartículas de Cobre.

La síntesis de nanopartículas de Cobre se realizó mediante la modificación de la síntesis de Wang et al.⁶⁸ En un balón de reacción se adicionó una solución de 1,0 g de Poli(N-Vinyl-2-pirrolidona) (PVP) de 55000 g/mol en 3 mL de etilen glicol (EG), la solución se calentó en baño de aceite a 120°C. por otro lado, en un vaso de precipitado se solubilizaron 75 mg de CuSO₄ x 5H₂O (0,3 mol) en 3 mL de EG y en otro vaso de precipitado se solubilizaron 132 mg de ácido ascórbico (0,74 mol) en 3 mL de EG.

Al balón de reacción con solución de PVP en caliente se adicionó por goteo las soluciones de CuSO₄ x 5H₂O y de ácido ascórbico. Después de una hora de reacción la solución obtenida fue de color rojo y fue enfriada a temperatura ambiente, el esquema de reacción se ilustra en el esquema 4.

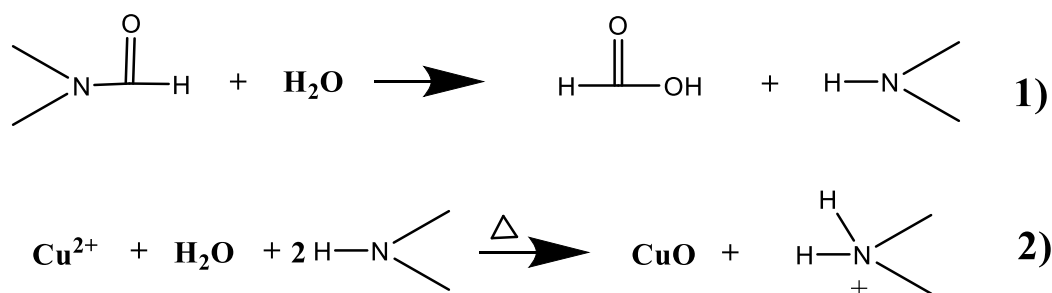


Esquema 4. Reacción para la síntesis de nanopartículas de cobre.

Las nanopartículas obtenidas fueron lavadas en etanol p.a. y centrifugadas a 6000 rpm en un tiempo de 5 minutos, este proceso se repitió de cuatro a seis veces. Las nanopartículas fueron finalmente resuspendidas en etanol y almacenadas en frío.

IV.4.2 Síntesis de Nanopartículas de óxido de Cobre (II).

La síntesis de nanopartículas de óxido de Cobre (II) se realizó mediante la modificación de la síntesis de Chang et al.⁶⁹ En un balón de reacción se adicionaron 400 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (1,65 mol) y 25 mL de DMF, la solución fue calentada en sistema de reflujo en un baño de aceite a 160-180°C por 4 horas. Finalizada la reacción se obtuvo una solución de color negro, la cual fue lavada con etanol y centrifugada a 6000 rpm durante 5 minutos, este proceso se repitió de cuatro a seis veces. Las nanopartículas obtenidas fueron re-suspendidas en etanol y almacenadas en frío. Las dos etapas de la reacción se resumen en el Esquema 5.

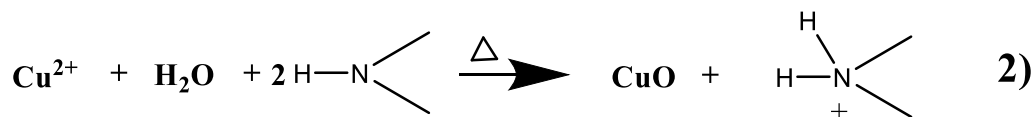
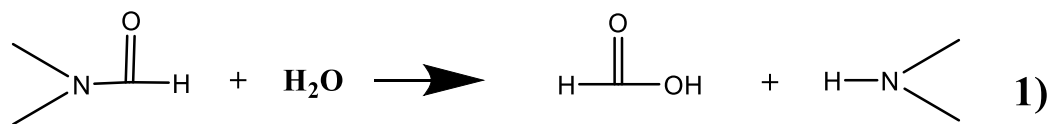


Esquema 5. Reacciones de síntesis en la formación de nanopartículas de CuO, 1) hidrólisis del DMF y 2) formación de óxido de cobre (II).

IV.4.3 Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Cobre (I).

La síntesis de nanopartículas de cobre (I) se realizó mediante la modificación de la síntesis de Chang et al.⁶⁹ En un balón de reacción se adicionaron 400 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (1,65 mol), 25 mL de DMF y 30 mg de NaBH_4 . La solución fue calentada en baño de aceite a 90°C durante 4 horas. Finalizado el tiempo de reacción se obtuvo una solución de color naranja, indicando la presencia de nanopartículas de Cu_2O , la reacción se esquematiza en la Esquema 6. La solución fue lavada con etanol y centrifugada a

6000 rpm durante 5 minutos, este proceso se repitió de cuatro a seis veces. Las nanopartículas obtenidas fueron re-suspendidas en etanol y almacenadas en frío.



Esquema 6. Reacciones de síntesis en la formación de nanopartículas de Cu_2O .

1) Hidrolisis del solvente, 2) formación de óxido de cobre (II) y 3) reducción a óxido de cobre (I).

IV.4.4 Caracterización de las Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.

Las nanopartículas de cobre y sus óxidos fueron caracterizados mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM), para la determinar las morfologías y tamaños. Se utilizó una grilla de cobre cubierta con una capa de polímero Formvar y recubierto con carbón, se agregó 15 μL de muestra a la grilla y se esperó 1 minuto para favorecer la adsorción de la muestra, se retiró el sobrenadante, para las nanopartículas metálicas no se necesitó un agente de tinción. Las grillas fueron secadas en estufa a vacío durante 5 minutos y fueron incorporadas dentro del microscopio de transmisión electrónica para su visualización.

Para determinar la distribución de tamaño de las nanopartículas metálicas en suspensión, se utilizó la metodología de dispersión de Luz Dinámica (DLS). En una celda se añadió 1 mL de suspensión de nanopartículas y se introdujo al equipo.

La estabilidad en suspensión de las partículas se pudo evaluar mediante el uso de la técnica de Potencial Z, en una celda se añadió 1 mL de muestra, se cerró el equipo y se reguló el voltaje, el equipo Z-meter entrega valores promedio de potenciales Z.

Mediante la técnica de UV-Vis fue posible determinar el plasmón de resonancia característico de las nanopartículas metálicas, para ello en una cubeta de cuarzo de 1 mL se agregó la suspensión de nanopartículas hasta llenar tres cuartos de la cubeta. Se realizó la medición de absorbancia en un barrido de 200 nm a 800 nm de longitud de onda.

IV.5 Formación de Sistemas de Agregados de Copolímeros en Bloque con Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.

La formación de los sistemas de agregados de copolímeros en bloque con nanopartículas de cobre y sus óxidos se realizó por mezcla directa de ambas suspensiones en un recipiente común. Los agregados son preparados a concentración 0,25% en peso, por diálisis y a temperatura ambiente.

A continuación, se detalla el procedimiento realizado tanto para las nanopartículas de cobre metálico como de sus óxidos.

En un vial de 10 mL se agregan 5 mL de suspensión de agregados de copolímeros en bloque y 2 mL de suspensión de nanopartículas de cobre (metálico u óxidos de cobre) estabilizadas en etanol. La mezcla es introducida en baño de ultrasonido por 3 minutos y luego se mantiene en agitación magnética por 2 a 3 horas para asegurar homogenización completa. La metodología de mezcla se resume en el esquema representado en la Figura 15.

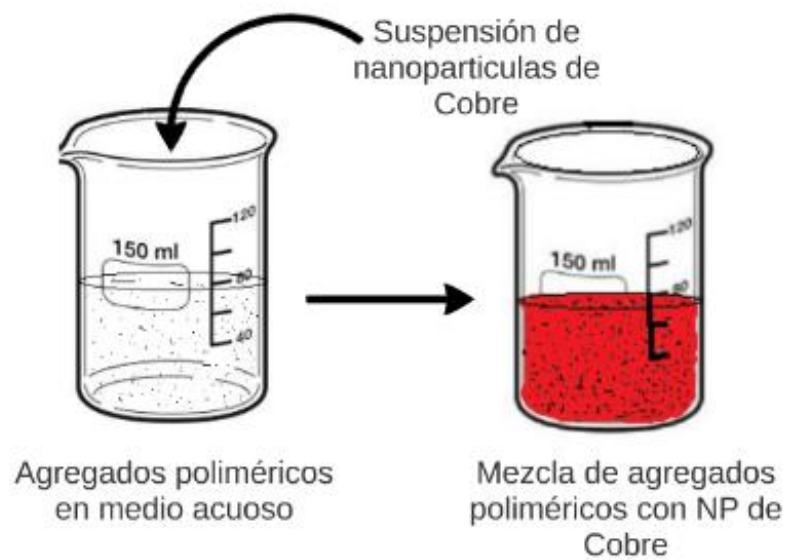


Figura 15. Representación de la formación de mezclas entre agregados de copolímeros en bloque con nanopartículas de cobre.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1 Síntesis de Copolímeros en Bloque.

V.1.1 Solubilidad de los copolímeros sintetizados.

Se realizaron ensayos de solubilidad tanto de los copolímeros en bloque sintetizados como de los polímeros de partida, los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Solubilidad de copolímeros sintetizados.

Polímero	DMF	THF	Hexano	Cloroformo	Agua
POE 2000	+	+	-	+	+
POE 4600	+	+	-	+	+
POE-ME 2000	+	+	-	+	+
DB PCL-b-POE 1	+	+	-	+	-
DB PCL-b-POE 2	+	+	-	+	-
TB PCL-b-POE-b-PCL 1	+	+	-	+	-
TB PCL-b-POE-b-PCL 2	+	+	-	+	-
PCL diol 2000	+	+	-	+	-
DB PCL-b-PVP	+	+	-	+	-
TB PCL-b-PVP	+	+	-	+	-

La elección de los solventes para la determinación de solubilidad se realizó con la intención de cubrir todos los solventes utilizados en la purificación de los copolímeros y posterior formación de agregados, los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

En términos generales, los polímeros iniciales de POE son hidrofílicos, obteniendo una solubilidad total en agua, pero al realizar la síntesis del copolímero, agregando un bloque hidrofóbico, los copolímeros pierden esta solubilidad. De forma contraria, el polímero inicial de PCL diol es hidrofóbico, al copolimerizar con PVP, el copolímero gana parcialmente solubilidad en agua, permitiendo la posibilidad de generar los agregados de interés en este trabajo de tesis.

V.1.2 Caracterización espectroscópica.

Se determinaron los espectros FT-IR de los copolímeros en bloque sintetizados PCL-b-POE DB1 y DB2, PCL-b-POE-b-PCL TB1 y TB2, PCL-b-PVP DB y PVP-b-PCL-b-PVP TB. Las señales principales se resumen en las tablas 2, 3 y 4.

Tabla 2: Señales FT-IR POE-Me 2000 y sus copolímeros.

Señal	Tipo de vibración	POE-Me 2000 cm ⁻¹	DB1 cm ⁻¹	DB2 cm ⁻¹
-OH	Estiramiento	3.499	3.436	3.436
-CH ₂ -	Est. C _{sp3} -H	2.886	2.945	2.945
-C-CO-C-	Est. éster α,β insaturado	-	1.724	1.724
-CH ₂ -	Deformación plano asimétrico	1.468	1.469	1.470
-CH ₂ -	Vibración en el plano	-	1.397	1.397
C-O	Tensión	1.281	1.281	1.281
-C- (CH ₂) _n -	Balanceo de cadena CH ₂	-	732	732

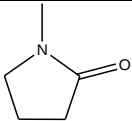
En la tabla 2 se observan las señales características del POE-Me, el grupo hidroxilo (-OH) a 3.499 cm⁻¹, -CH₂- a 2.886 y 1.468 cm⁻¹ y C-O a 1.281 cm⁻¹, los copolímeros en bloque presentan la banda del grupo hidroxilo (-OH) a 3.436 cm⁻¹ indicando que el grupo terminal hidroxilo es de la ϵ -caprolactona, el estiramiento -OH del POE-Me desaparece al iniciarse la reacción de polimerización de la ϵ -caprolactona y aparece el estiramiento -OH del grupo terminal del bloque de policaprolactona, además aparece el grupo éster -C-CO-C- a 1.724 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del carbonilo distintivo de la ϵ -caprolactona.

Tabla 3: Señales FT-IR POE 2000, POE 4600, TB1 y TB2.

Señal	Tipo de vibración	POE 2000cm ⁻¹	POE 4600cm ⁻¹	TB1 cm ⁻¹	TB2 cm ⁻¹
-OH	Estiramiento	3.447	3.441	3.433	3.434
-CH ₂ -	Est. C _{sp3} -H	2.887	2.879	2.868	2.867
-C-CO-C-	Est. éster α,β insaturado	-	-	1.726	1.724
-CH ₂ -	Deformación plano asimétrico	1.468	1.460	1.459	1.471
-CH ₂ -	Vibración en el plano	-	-	1.352	1.368
C-O	Tensión	1.242	1.249	1.246	1.245
-C-(CH ₂) _n -	Balanceo de cadena CH ₂	-	-	733	732

En la tabla 3 se observan las señales características del POE, el grupo hidroxilo (-OH) entre 3.440 y 3.450 cm⁻¹, -CH₂- a 2.880 y 1.460 cm⁻¹ y C-O a 1.240-1.250 cm⁻¹, de forma análoga a los copolímeros dibloque, los copolímeros tribloque presentan la señal del grupo hidroxilo (-OH) a 3.433-3.434 cm⁻¹ indicando que el grupo terminal hidroxilo es de la ϵ -caprolactona, los estiramientos -OH del POE desaparecen al iniciarse la reacción de polimerización de la ϵ -caprolactona, además, aparece el grupo éster -C-CO-C- a 1.724-1.726 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del carbonilo distintivo de la ϵ -caprolactona.

Tabla 4: Señales FT-IR PCL Diol, PVP-OH, PVP-b-PCL DB y PVP-b-PCL-b-PVP TB.

Señal	Tipo de Vibración	PCL-Diol cm ⁻¹	PVP-OH cm ⁻¹	TB cm ⁻¹	DB cm ⁻¹
-OH	Estiramiento	3529	_____	3441	3436
-CH ₂ -	Est. C _{sp3} -H	2945	2977	2952	2945
-COO-	Estiramiento éster	1471	_____	1462	1470
-CO-	Tensión	1724,5	_____	1733	1725
-CH ₂ S-	Estiramiento C-S	_____	_____	2951 439	_____
	Vibración en el plano	_____	1629	1653	1671

En la Tabla 4 se observan las señales características de los polímeros precursores PCL diol y PVP-OH y las comparaciones con los copolímeros sintetizados. Para el copolímero tribloque se encuentran señales características de la síntesis del copolímero que corresponden al enlace C-S a 2951 y 439 cm⁻¹, indicando que la copolimerización del tribloque se ha realizado con éxito, estas señales no se observan en el copolímero dibloque. Para ambos copolímeros se observan las señales de los polímeros precursores.

Se determinaron los espectros de resonancia magnética nuclear de protones RMN-H¹ para los polímeros POE precursores y los copolímeros en bloque sintetizados, también para los polímeros de PCL diol, PVP-OH y sus copolímeros. Las señales características se resumen en las tablas 5 a 7.

Tabla 5: Señales RMN- H^1 para POE-Me y sus copolímeros.

Número	Grupo Correspondiente	POE-Me ppm	DB1 ppm	DB2 ppm
1	-CH ₃	0,99	0,92	0,87
2	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	1,59	1,65	1,58
3	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	3,35	3,38	3,31
4	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	3,57	3,65	3,58
5	-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	-	4,07	3,99
6	-CH ₂ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -	-	2,31	2,24
7	-CH ₂ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -	-	1,67	1,61
8	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-O-	-	1,38	1,32
9	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-O-	-	1,58	1,58
10	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-O-	-	4,22	4,14

La señal 1 corresponde al grupo metilo terminal del POE-Me, el cual se encuentra en todos los copolímeros sintetizados, las señales del 2 al 4 corresponden a la cadena central del POE y las señales del 5 al 10 corresponden a la incorporación de la ϵ -caprolactona al copolímero.

Tabla 6: Señales RMN- H^1 para POE y sus copolímeros.

Número	Grupo Correspondiente	POE ppm	TB1 ppm	TB2 Ppm
1	-OH	0,72	0,89	0,89
2	-O-CH ₂ -CH ₂ -OH	3,74	3,82	3,81
3	-O-CH ₂ -CH ₂ -OH	3,50	3,46	-
4	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	3,56	3,65	3,64
5	-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	-	4,23	4,21
6	-CH ₂ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -	-	2,47	2,46
7	-CH ₂ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -	-	1,65	1,66

8	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-O-	-	1,38	1,38
9	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-O-	-	-	-
10	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-O-	-	4,06	4,05

La señal 1 corresponde al grupo hidroxilo terminal de POE, el cual se encuentra en todos los copolímeros sintetizados, las señales del 2 al 4 corresponden a la cadena central del POE, la señal 3 que debería aparecer para el copolímero TB2 no se logra observar debido al acoplamiento de las bandas y las señales del 5 al 10 corresponden a la incorporación de la ϵ -caprolactona al copolímero, en donde la señal 9 no se logra observar por acoplamiento de bandas.

Tabla 7: Señales RMN-H¹ para PCL diol, PVP-OH y sus copolímeros

Número	Grupo Correspondiente	PCL diol Ppm	PVP-OH ppm	DB ppm	TB ppm
1	-CH ₂ -	1,3-2,3	1,3-2,3	1,2-2,2	1,6-2,3
2	-CH ₂ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -	2,3	-	2,3	2,3
3	-CH ₂ -CO	-	3,1	3,2	3,2
4	-CH ₂ -S-	-	-	-	2,9
5	-CH ₂ -N-	-	3,7	3,7	3,7
6	COO-CH ₂ -	4,1	-	4,1	4,0

La señal 1 corresponde a los grupos CH₂ pertenecientes a las cadenas de cada polímero (PVP y PCL), siendo la señal 2 característica de la estructura de PCL. Las señales 3 y 5 corresponden a los protones cercanos a grupos altamente electronegativos de la PVP-OH, los cuales también se encuentran en los copolímeros formados. Estas últimas dos señales permiten estimar el peso molecular del copolímero sintetizado. Para corroborar la correcta polimerización del tribloque se observa la señal 4 que corresponde al grupo tiol añadido antes de la reacción de copolimerización.

De los resultados espectroscópicos de RMN- H^1 se pudo estimar de los pesos moleculares. Adicionalmente mediante esta técnica se pudo realizar un análisis de grupos, siendo una determinación relativamente simple, rápida y bastante confiable para polímeros de pesos moleculares menores a 10.000 g/mol. Esta técnica se basa en que la determinación de los pesos moleculares está directamente asociada al área de los peak de resonancia y a la concentración molar de las especies analizadas.⁸¹ Esto quiere decir que el área de la señal de una especie es directamente proporcional al número de moléculas de esa especie y su peso molecular.

Para cuando son copolímeros en bloque, por ejemplo, para POE-b-PCL se realizó el análisis de intensidad correspondiente a los grupos $-CH_2-$ del bloque de POE (3,7ppm) y se relacionó con los protones del grupo $-CH_2-O$ del bloque PCL (4,0 ppm). El peso molecular del copolímero fue estimado a partir de un peso molecular conocido, en este caso del bloque de POE.⁸⁸ Se puede asumir la intensidad de esta banda conocida como 1, de esta forma se relacionan las intensidades de las señales indicadas de ambos bloques, considerando el número de protones para cada señal. Se realiza una relación entre estas intensidades y conociendo las unidades repetitivas del polímero conocido se puede estimar el peso molecular del bloque sintetizado. Posteriormente se realiza la suma de los pesos moleculares de cada bloque para obtener el peso molecular del copolímero. La tabla 8 resume los resultados obtenidos para el peso molecular de cada copolímero.

Tabla 8: Pesos moleculares estimados mediante RMN- H^1 .

Copolímero	PM (g/mol)	PCL (g/mol)	Unidades de PCL	Copolímero Final
POE-PCL DB 1	3.088	1.088	10	POE ₄₅ -PCL ₁₀
POE-PCL DB 2	4.125	2.125	19	POE ₄₅ PCL ₁₉
POE-PCL TB 1	2.985	985	8	PCL ₄ -POE ₄₅ -PCL ₄
POE-PCL TB 2	8.533	3.933	34	PCL ₁₇ -POE ₁₀₄ -PCL ₁₇
PVP-PCL DB	15.600	10.830	95	PVP ₄₁ -PCL ₉₅
PVP-PCL TB	7.060	2.000	44	PVP ₂₂ -PCL ₁₇ -PVP ₂₂

V.1.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

La técnica de cromatografía de exclusión por tamaño permite la determinación del peso molecular medio para cada copolímero en bloque y su polidispersidad, se utilizó como polímero patrón Poli(estireno) disuelto en cloroformo. Los resultados obtenidos mediante esta técnica se resumen en la tabla 9.

Tabla 9: Pesos moleculares promedio mediante SEC de los copolímeros sintetizados.

Copolímero	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	PCL (g/mol)	Unidades de CL	Copolímero final
POE-PCL DB 1	7.900	13.800	1,74	5.912	52	POE ₄₅ -PCL ₅₂
POE-PCL DB 2	6.200	11.500	1,85	4.190	36	POE ₄₅ PCL ₃₆
POE-PCL TB 1	4.700	5.300	1,12	2.750	24	PCL ₁₂ -POE ₄₅ -PCL ₁₂
POE-PCL TB 2	8.300	14.400	1,73	3.653	32	PCL ₁₆ -POE ₁₀₄ -PCL ₁₆
PVP-PCL DB	10.200	15.400	1,51	5.485	48	PVP ₄₁ -PCL ₄₈
PVP-PCL TB	8.000	10.200	1,28	2.000	44	PVP ₂₅ -PCL ₄₄ -PVP ₂₅

El aumento de los pesos moleculares de los copolímeros formados con respecto a sus precursores corrobora la exitosa adición de ϵ -caprolactona o PVP-OH según corresponda.

El largo de cadena calculado de los bloques nos permite realizar comparaciones de hidrofobicidad al estimar polaridades de los copolímeros formados. Esto quiere decir que los copolímeros dibloques que presentan un bloque mayor de caprolactona en su estructura se estima que presenten mayor hidrofobicidad que los copolímeros que presentan el bloque hidrofílico mayor. Para los copolímeros tribloques el grupo central de POE es mucho mayor que la caprolactona incorporada, por lo que con un aumento en el bloque central se esperaría una disminución de la hidrofobicidad en comparación con los demás copolímeros formados.

Los copolímeros formados por vinilpirrolidona presentan un comportamiento distinto a los copolímeros formados con óxido de etileno, esto quiere decir que un aumento en la cadena de monómeros de vinilpirrolidona, no conlleva una disminución de la hidrofobicidad del copolímero, esto se debe al comportamiento anfifílico que presenta la vinilpirrolidona por sí misma. El monómero de vinilpirrolidona presenta un carácter hidrofóbico dentro de su estructura, al incorporarse a copolímeros con bloques

hidrofóbicos, se estima que el copolímero en bloque formado sea más hidrofóbico que hidrofílico. Para los copolímeros tribloque de PVP con PCL, el presentar dos bloques de PVP y tener un aumento en los grupos de vinilpirrolidona permitiría una disminución de la hidrofobicidad del copolímero en comparación con su copolímero dibloque o su análogo con óxido de etileno, en donde se presentan dos bloques extremos hidrofóbicos.

El análisis descrito de las hidrofobicidades de los copolímeros permitirá explicar algunos comportamientos de los agregados formados, tema que se aborda más adelante.

V.1.4 Termogravimetría (TGA).

Los resultados obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos se presentan en las Figuras 16,17 y 18, en la que se muestran el perfil de degradación térmica (TGA) y la derivada de la masa en función de la temperatura (DTGA).

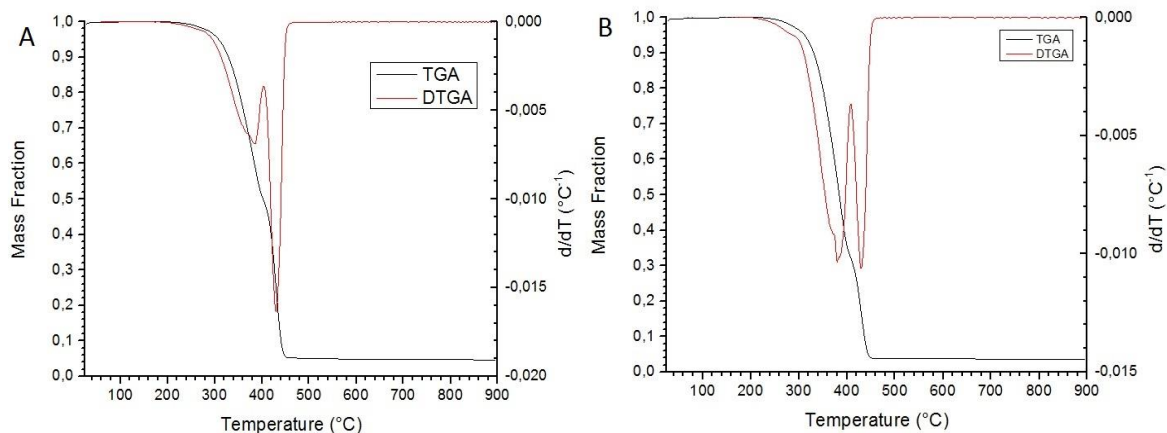


Figura 16. Perfil de degradación térmica y el correspondiente análisis diferencial de los copolímeros dibloques POE-PCL, A) DB POE-b-PCL 1 y B) DB POE-b-PCL 2.

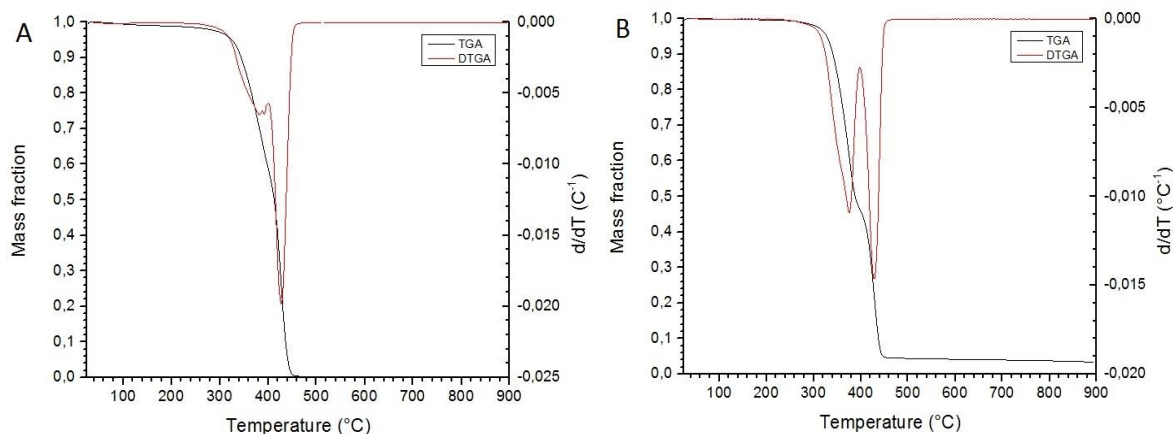


Figura 17. Perfil de degradación térmica y el correspondiente análisis diferencial de los copolímeros tribloques POE-PCL A) TB PCL-b-POE-b-PCL 1 y B) TB PCL-b-POE-b-PCL 2.

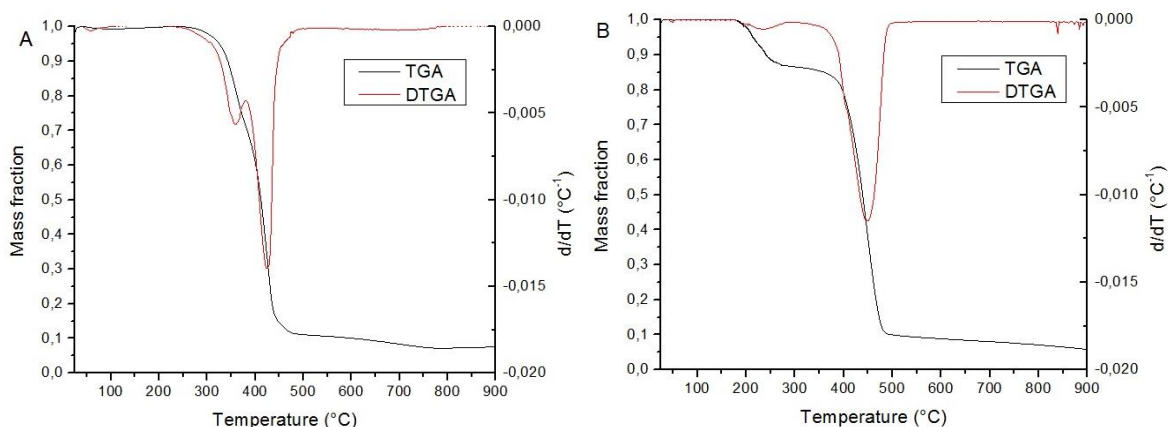


Figura 18. Perfil de degradación térmica y el correspondiente análisis diferencial de los copolímeros dibloque y tribloque de PVP con PCL, A) DB PVP-b-PCL y B) TB PVP-b-PCL-b-PVP.

De los perfiles de descomposición térmica se obtienen los valores de inicio de descomposición térmica (T_D), la temperatura a la cual se pierde el 50% de la masa (T_{50}) y los puntos mínimos de la DTGA, los cuales se pueden relacionar en la degradación de cada bloque del copolímero. Los resultados obtenidos para los copolímeros sintetizados se resumen en la tabla 10 y son comparados con los valores de los polímeros precursores.

Tabla 10: Valores de T_{ID} , T_{50} y DTGA para los copolímeros sintetizados y polímeros comerciales utilizados.

Copolímero	T_{ID} (°C)	T_{50} (°C)	DTGA 1 (°C)	DTGA 2 (°C)
DB POE-PCL 1	328	402	384	429
DB POE-PCL 2	329	383	379	428
POE-Me 2000	356	402	401	-
TB POE-PCL 1	344	412	384	428
TB POE-PCL 2	340	388	376	427
POE 2000	348	414	406	-
DB PVP-PCL	341	411	354	425
TB PVP-PCL	303	437	399	449
PVP-OH	360	424	430	-
PCL diol	320	407	410	-

En general, tanto los copolímeros dibloques como los copolímeros tribloques presentan dos señales en análisis por DTGA, indicando la degradación de los dos bloques de distinta naturaleza (uno de POE y otro de PCL o uno de PVP y otro de PCL según corresponda). Para los copolímeros de POE-PCL, la primera señal cercana a los 400°C pertenece a la degradación del bloque de POE y el segundo máximo sobre los 420°C pertenece a la degradación del bloque de PCL. Para los copolímeros de PVP-PCL, el primer máximo corresponde a la degradación del bloque de PCL y el segundo máximo superior a 420°C corresponde a la degradación del bloque de PVP. Estas señales fueron comparadas con los valores teóricos de sus precursores para validar las temperaturas de degradación de cada bloque.

La estabilidad térmica es levemente mayor para los copolímeros de partida en comparación con los copolímeros en bloque sintetizados, observando también que, entre los copolímeros sintetizados, los tribloques son levemente más estables que los dibloques.

V.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los resultados obtenidos para los análisis calorimétricos se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11: Valores de T_g , T_f y ΔH_f para los copolímeros sintetizados.

Copolímero	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (mJ/g)
DB POE-PCL 1	-64,80	47,00	-111,07
DB POE-PCL 2	-62,72	49,33	-84,18
TB POE-PCL 1	-63,78	44,04	-139,80
TB POE-PCL 2	-62,62	47,33	-108,85
DB PVP-PCL	-57,34 y 104,58	42,60	-97,15
TB PVP-PCL	-55,02 y 89,90	47,49	-74,21

La temperatura de transición vitrea que presentan los copolímeros de POE-PCL corresponde a la T_g del bloque de policaprolactona cercanos a los -60°C , una sola T_g debido a la miscibilidad que presentan estos dos polímeros. Por otro lado, los copolímeros de PVP con PCL presentan una segunda T_g , correspondiente a la PVP de temperaturas cercanas a los 100°C , efecto correspondiente a la inmiscibilidad de los segmentos de PCL y PVP.⁸⁹

En general, todos los copolímeros sintetizados presentan comportamiento térmico similar, obteniendo temperaturas de fusión entre 40°C y 50°C , y entalpías de fusión rondando los -100 mJ/g, no variando su temperatura de fusión al modificar el tamaño de las cadenas de cada bloque.

V.1.6 Fluorescencia.

Para obtener la CMC de cada copolímero sintetizado, se utilizó la técnica de fluorescencia con sonda de pireno. En donde, se realiza un barrido de mediciones de fluorescencia para distintas concentraciones del copolímero en agua, manteniendo constante la concentración final de pireno. Los resultados son obtenidos usando las bandas de excitación y graficando la razón I_{338}/I_{333} vs la concentración del copolímero. Los resultados se ilustran en las Figuras 19, 20 y 21.

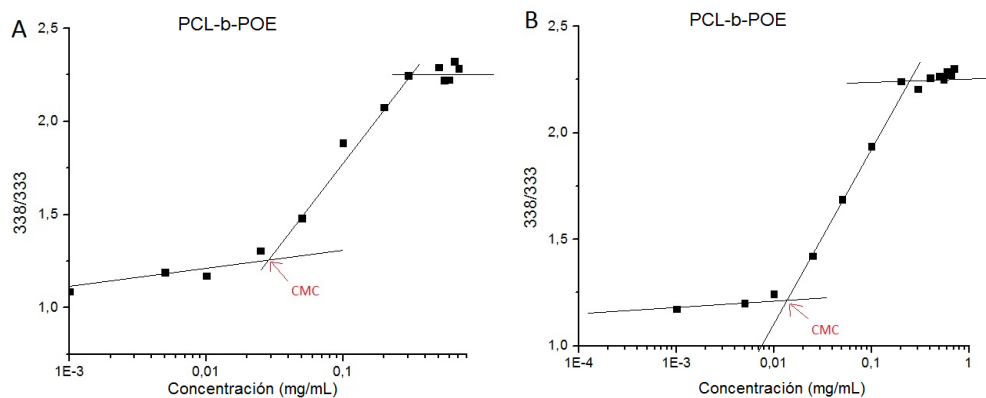


Figura 19. Gráficos de razón I_{333}/I_{338} vs concentración de copolímero, A) DB POE-PCL 1 y B) DB POE-PCL 2.

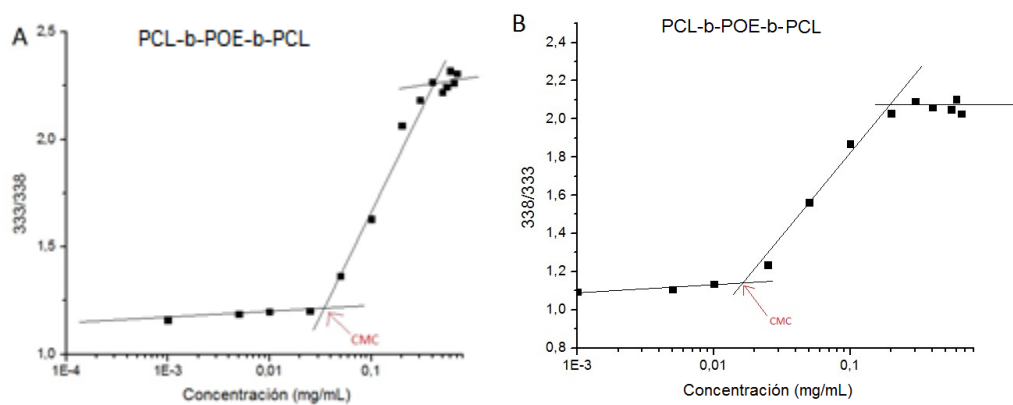


Figura 20. Gráficos de razón I_{333}/I_{338} vs concentración de copolímero, A) TB POE-PCL 1 y B) TB POE-PCL 2.

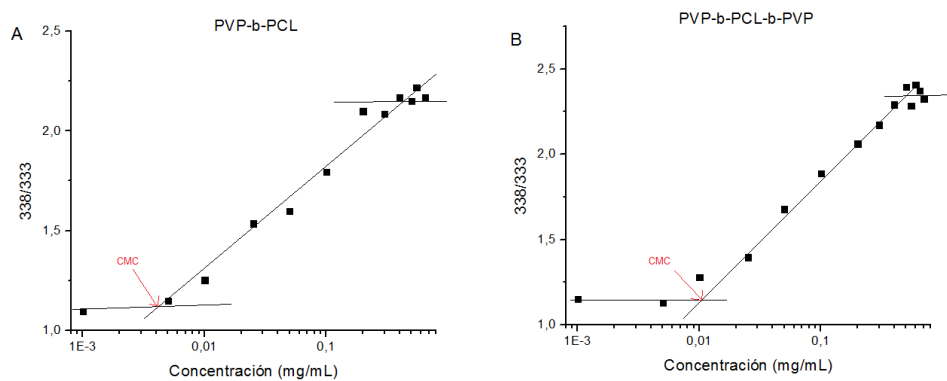


Figura 21. Gráficos de razón I_{333}/I_{338} vs concentración de copolímero, A) DB PVP-PCL y B) DB PVP-PCL.

Los resultados numéricos de la CMC obtenidos a partir de los gráficos se resumen en la tabla 12.

Tabla 12: Resultados de CMC para los copolímeros sintetizados.

Copolímero	Concentración Micelar Crítica (CMC) (mg/mL)
TB POE-PCL 1	$2,5 \times 10^{-2}$
TB POE-PCL 2	$1,59 \times 10^{-2}$
DB POE-PCL 1	$2,88 \times 10^{-2}$
DB POE-PCL 2	$1,44 \times 10^{-2}$
DB PVP-PCL	$4,24 \times 10^{-3}$
TB PVP-PCL	$1,04 \times 10^{-2}$

La concentración micelar crítica indica la concentración mínima a la cual se pueden encontrar los agregados copoliméricos en solución, un menor valor de CMC indica una mayor hidrofobicidad del copolímero, por el contrario, un mayor valor de CMC indica una menor hidrofobicidad del copolímero, este efecto fue estudiado por F. Kopecky et al, quienes llegaron a relacionar la CMC con el coeficiente de partición (1-octanol/agua), el cual a su vez es asociado a la hidrofobicidad del compuesto, logrando establecer que una menor concentración crítica de micelización conlleva una mayor hidrofobicidad⁸³. Para los copolímeros sintetizados de POE con PCL los valores de CMC son del mismo orden en todos los casos, indicando que poseen una hidrofobicidad parecida, esto quiere decir, que la diferencia en la incorporación de unidades de caprolactona no es significativo para aumentar mayormente la hidrofobicidad de los copolímeros. Por otra parte, los copolímeros sintetizados de PVP con PCL presentan valores de CMC de distinto orden, indicando que el copolímero tribloque es más hidrofílico que el copolímero dibloque, esto es concordante con la cantidad de grupos hidrofílicos que presenta el tribloque de PVP-PCL con respecto al dibloque de PVP-PCL.

Estos valores de CMC obtenidos corroboran los análisis de hidrofobicidad mencionados en el punto **V.1.3**.

V.2 Formación de Agregados en Medio Acuoso.

V.2.1 Metodologías de la formación de agregados.

Para la selección del método de formación de agregados adecuado, se ensayaron dos metodologías, la suspensión directa del copolímero en agua y la técnica de diálisis utilizando como solvente común DMF para solubilizar todos los bloques.

A continuación, se realiza una comparación de ambos métodos:

1. Método directo o adición directa.

Se obtienen suspensiones muy turbias, demorando en homogenizar la suspensión, requiriendo el uso de técnicas de ultrasonido y agitación magnética.

2. Método indirecto o técnica de diálisis.

Se obtienen suspensiones menos turbias, muy homogéneas. No se observa precipitado una vez finalizada la diálisis.

Para caracterizar los agregados obtenidos por ambos métodos se utilizan las técnicas de DLS y Potencial Z. Los resultados de los métodos directo e indirecto se resumen en las Tablas 13 y 14.

Tabla 13: Resultados de tamaños promedio obtenidos por DLS mediante los métodos directo e indirecto en la formación de agregados.

Copolímero	Directo (nm)			Indirecto (nm)		
	Poblaciones					
	1	2	3	1	2	3
TB POE-PCL 1	130 ± 12	232 ± 34	540 ± 65	170 ± 12	230 ± 12	296 ± 34
TB POE-PCL 2	88 ± 9	216 ± 13	392 ± 51	16 ± 2	166 ± 37	
DB POE-PCL 1	81 ± 5	284 ± 21		31 ± 4	111 ± 21	
DB POE-PCL 2	94 ± 4	318 ± 23		59 ± 6		
TB PVP-PCL	39 ± 6			27 ± 2		
DB PVP-PCL	>1000			>1000		

De los resultados de medición de tamaño se puede observar que el método directo presenta en la mayoría de los casos mayor cantidad de poblaciones de tamaño que el método indirecto, así como también mayores tamaños promedios de estas poblaciones (visualizar Figura 22). La presencia de más de una población significa que los agregados

superaron la fase de nucleación y crecimiento rápidamente y comienza la fase de aglomeración, la que pequeños agregados se unen a otros para formar agregados más grandes. La medición de distintas poblaciones por DLS permite asociar la estabilidad en suspensión a la aglomeración de estos agregados.⁸⁴⁻⁸⁵ Este efecto se puede apreciar en el método directo, en caso contrario, realizando una nucleación y crecimiento controlado, como es el caso del método indirecto, permite la formación de agregados más uniformes. A nivel experimental, en el método directo fue posible observar la formación de precipitado a las pocas horas de realizada la formación de agregados, en el caso del método indirecto, las suspensiones permanecieron uniformes varios días sin presentar un precipitado.

Para el caso puntual del copolímero dibloque de PVP-PCL la medición de los tamaños generó valores sobre el límite de detención del equipo, esto se debe a la alta turbidez que presenta este sistema.

Tabla 14: Resultados de estabilidad en suspensión por Potencial Z para el método directo y el método indirecto en la formación de agregados.

Copolímero	Directo (mV)	Indirecto (mV)
TB POE-PCL 1	22,1 ± 1,3	33,2 ± 2,3
TB POE-PCL 2	19,3 ± 1,2	24,7 ± 2,1
DB POE-PCL 1	15,3 ± 1,3	18,9 ± 1,6
DB POE-PCL 2	14,9 ± 1,1	19,4 ± 1,7
TB PVP-PCL	9,0 ± 0,6	13,7 ± 1,1
DB PVP-PCL	8,9 ± 0,6	11,6 ± 1,0

De los resultados de potencial Z en suspensión se puede observar que el método indirecto presenta para todos los casos una mayor estabilidad que el método directo (Figura 22), para este último, los valores indican que todos los sistemas tienden a precipitar. Como se describió en la sección II.3, la técnica de potencial Z permite la carga o polarización de los coloides en suspensión y medir su estabilidad mediante el tiempo de permanencia en suspensión al utilizar una celda electroquímica aplicando potencia, si el coloide es más fácilmente polarizado o cargado esté permanecerá más tiempo en suspensión indicando valores netos de potencial Z mayores, en caso contrario, la baja o nula estabilidad se reflejará en valores cercanos a cero de potencial Z.

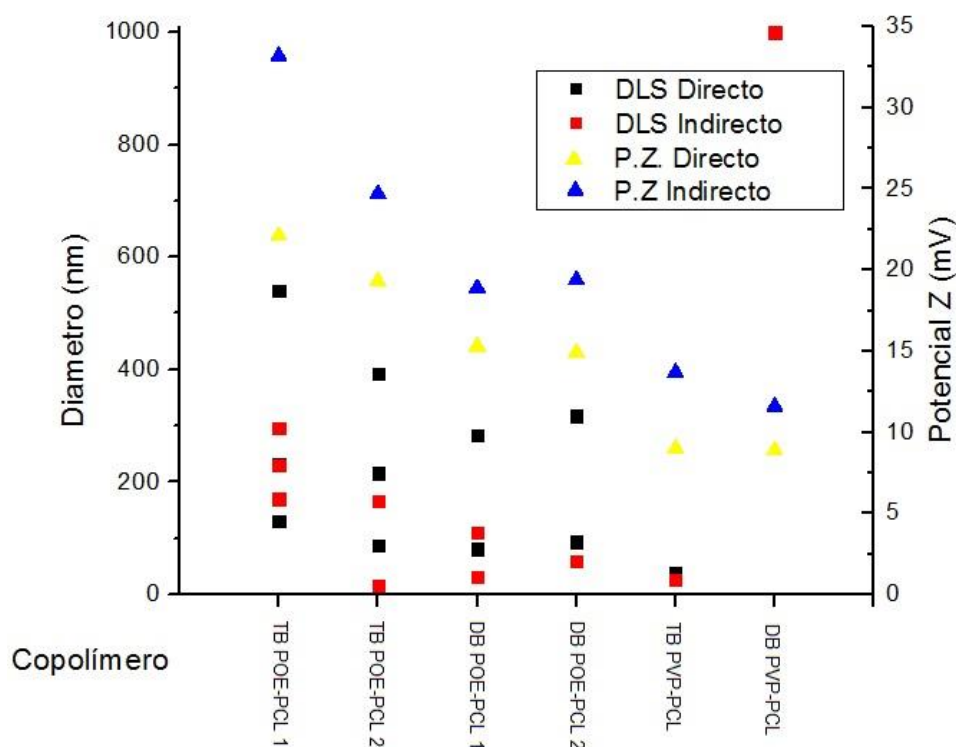


Figura 22. Gráfico de resultados de DLS y Potencial Z. para las metodologías directa e indirecta en la formación de agregados.

Los ensayos realizados mediante el método directo presentan precipitado a las tres o cuatro horas desde la formación de los agregados, por otro lado, los ensayos realizados mediante el método indirecto se mantienen estables en suspensión por más de dos días, esto se refleja en el leve aumento del potencial Z que tiene el método indirecto por sobre el directo.

Basados en las mismas condiciones de preparación de agregados y sólo diferenciando la metodología de agregación, el método que refleja mejores resultados para la obtención de agregados es el método indirecto o de diálisis, obteniendo agregados de tamaños más uniformes y mejores estabildades en suspensión. El método directo es usado para sistemas que presentan una solubilidad mayor en medio acuoso, permitiendo el arreglo espacial de las moléculas para producir la formación de los agregados en la totalidad de las moléculas poliméricas⁷⁰, para los sistemas poliméricos

que presentan una solubilidad más lenta en medio acuoso se utiliza el método indirecto o de diálisis para permitir el arreglo molecular en la formación de agregados.^{71,72} En concordancia con los resultados de CMC (sección V.1.6) y solubilidad (sección V.1.1) con respecto a hidrofobicidad, el método indirecto es el adecuado para la formación de estos sistemas de copolímeros en bloque. este último se utilizó en las siguientes caracterizaciones de los agregados.

V.2.2 Efecto del Solvente.

Para analizar el efecto del solvente se usaron dos solventes orgánicos; DMF y THF. Los ensayos fueron realizados manteniendo constante los parámetros de concentración del copolímero (1% p/p) y la temperatura del medio (25°C). A continuación, se muestran los resultados individuales para cada copolímero en bloque.

1. Agregados de copolímero Tribloque PCL-b-POE-b-PCL 1 (TB POE-PCL 1).

El solvente DMF origina una mayor uniformidad en tamaño y poblaciones de los agregados que el solvente THF, a su vez, existe una mayor estabilidad en suspensión determinada por potencial Z.

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 23, la Tabla 15 resume los resultados obtenidos por DLS, TEM y Potencial Z.

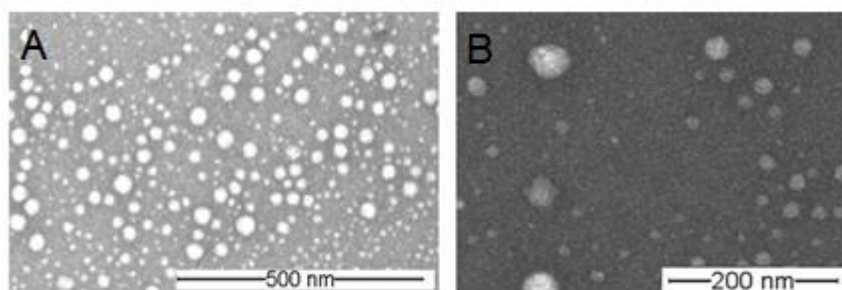


Figura 23. Micrografías TEM para efecto solvente de agregados de TB POE-PCL 1, A) DMF y B) THF.

Tabla 15: Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL1 en dos solventes.

Solvente	DLS (nm)			TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones					
	1	2	3	1	2	
DMF	70 ± 3	98 ± 9		74 ± 4		33,2 ± 2,3
THF	80 ± 6	130 ± 16	152 ± 23	48 ± 2	107 ± 12	23,3 ± 1,9

Las micrografías TEM permiten observar que los tamaños son más uniformes y presenta una mayor población en DMF que en THF, esto se debe a que, en THF los agregados son menos estables en suspensión, dificultando el extraer una muestra homogénea para incorporar en la celda del microscopio electrónico. Con respecto a la morfología, ambos casos presentan micelas de forma esférica.

2. Agregados de copolímero Tribloque PCL-b-POE-b-PCL 2 (TB POE-PCL 2).

El comportamiento de este copolímero se asemeja al del TB POE-PCL 1, los tamaños de los agregados son menores en DMF que en THF, pero con la diferencia de que cualitativamente la estabilidad en suspensión es muy similar en ambos solventes, visualizando el sistema con tendencia a precipitar.

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 24, la Tabla 16 resume los resultados obtenidos por DLS, TEM y Potencial Z.

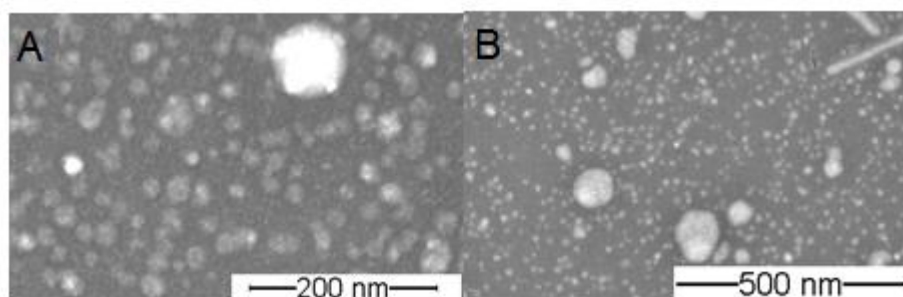


Figura 24. Imágenes TEM para efecto solvente de agregados de TB POE-PCL 2, A) DMF y B) THF.

Tabla 16: Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 2 en dos solventes.

Solvente	DLS (nm)			TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones					
	1	2	3	1	2	
DMF	13 ± 1	150 ± 24		16 ± 2	97 ± 5	9,6 ± 0,4
THF	50 ± 8	120 ± 11	155 ± 33	62 ± 6	103 ± 9	13,2 ± 1,1

Las micrografías TEM permiten observar tamaños de agregados muy dispersos, presentando al menos dos poblaciones de agregados de tamaños muy diferentes entre sí. La morfología principal para las poblaciones de menores tamaños tiende a ser micela esférica, en cambio las poblaciones de mayor tamaño presentan algunas estructuras amorfas debido a las aglomeraciones de varias micelas más pequeñas, este fenómeno se debe a la baja estabilidad en suspensión en medio acuoso, lo cual se corrobora con lo que inducen los bajos valores de potencial Z.

3. Agregados de copolímero Dibloque POE-b-PCL 1 (DB POE-PCL 1).

Es de esperar que un agregado de copolímero dibloque se ordene diferente a un copolímero tribloque debido a los cambios de hidrofobicidad que presenta, solo un bloque hidrofílico y un bloque hidrofóbico, lo que se traduce en un comportamiento muy similar al utilizar ambos solventes en la formación de agregados, obteniendo varias poblaciones de tamaños no muy elevados y baja estabilidad en suspensión.

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 25, la Tabla 17 resume los resultados obtenidos por DLS, TEM y Potencial Z.

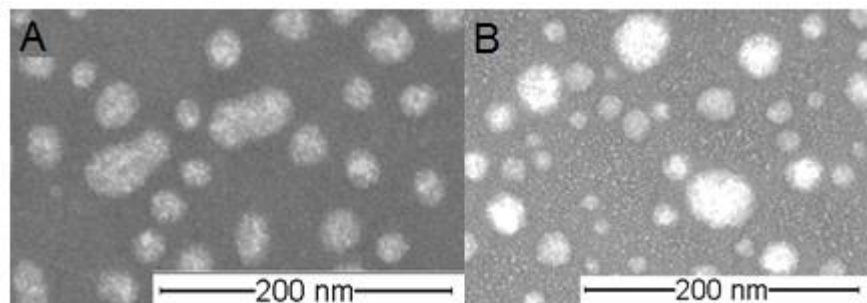


Figura 25. Imágenes TEM para efecto solvente para agregados de DB POE-PCL 1, A) DMF y B) THF.

Tabla 17: Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 1 en dos solventes.

Solvente	DLS (nm)			TEM (nm)			P.Z. (mV)
	Poblaciones						
	1	2	3	1	2	3	
DMF	19±2	93±16	147±19	29±3	68±4		15,8±1,3
THF	33±3	100±9	156±29	26±2	50±2	93±6	13,6±1,1

En las micrografías TEM se pueden observar las distintas poblaciones de tamaños encontradas en la técnica de DLS, comprobando también que los tamaños mayores se deben a aglomeraciones de las micelas más pequeñas. Con respecto a la morfología, se obtienen micelas esféricas en ambos casos, y en DMF presentan algunas micelas cilíndricas producto de las aglomeraciones.

4. Agregados de copolímero Dibloque POE-b-PCL 2 (DB POE-PCL 2).

El copolímero DB POE-PCL 2 presenta un bloque menor de caprolactona que el DB POE-PCL 1, esto se puede observar en un aumento en la estabilidad en suspensión, presentando una mayor solubilidad debido a la disposición del bloque hidrofílico. Basado en este mismo concepto, se puede observar una mayor estabilidad en suspensión y menores tamaños de poblaciones en un solvente más polar como el DMF.

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 26, la Tabla 18 resume los resultados de DLS, TEM y Potencial Z.

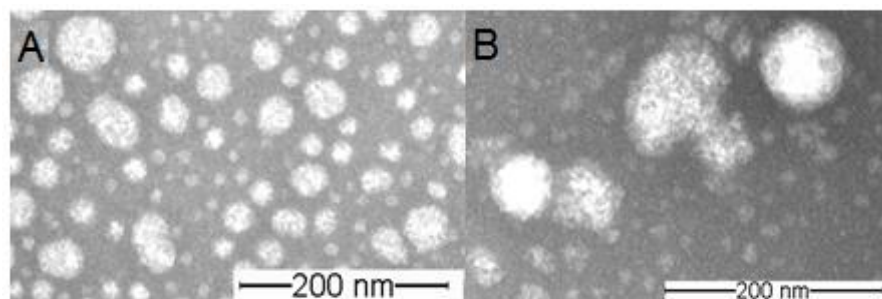


Figura 26. Imágenes TEM para efecto solvente para agregados de DB POE-PCL 2, A) DMF y B) THF.

Tabla 18: Resumen de resultados tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 2 en dos solventes.

Solvente	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
DMF	59 ± 6	-	51 ± 3	72 ± 6	27,0 ± 2,1
THF	43 ± 4	149 ± 27	63 ± 3	104 ± 9	18,1 ± 1,7

De las micrografías TEM se pueden observar tamaños muy poco uniformes lo que origina dos poblaciones de tamaños de los agregados con morfologías micelares esféricas, en THF se presentan algunas malformaciones de las poblaciones mayores producto de aglomeraciones de agregados más pequeños.

5. Agregados de copolímero Tribloque PVP-b-PCL-b-PVP (TB PVP-PCL).

Los copolímeros que presentan en su estructura bloques de Vinil Pirrolidona tienden a ser menos estables en suspensión que los que presentan bloques de Óxido de etileno, esto se debe a que la PVP presenta problemas de inmiscibilidad con los bloques de caprolactona, los copolímeros que presentan inmiscibilidad entre los bloques tienden a presentar repulsiones mayores cuando están en contacto con un solvente que favorece la

solubilidad de un solo bloque, esto hace que el bloque solvatado se expanda mientras que el otro bloque colapse formando glóbulos amorfos insolubles,⁸⁶ esta tendencia conlleva una inestabilidad en suspensión del sistema. Inestabilidad que se ve reflejada en los bajos valores de potencial Z.

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 27, la Tabla 19 resume los resultados de DLS, TEM y Potencial Z.

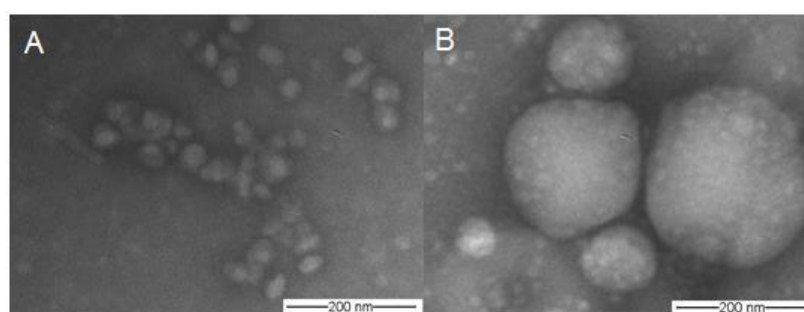


Figura 27. Imágenes TEM para efecto del solvente de TB PVP-PCL, A) DMF y B) THF.

Tabla 19: Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS, TEM y los valores de Potencial Z para TB PVP-PCL en dos solventes.

Solvente	DLS (nm)	TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones			
	1	1	2	
DMF	34 ± 11	44 ± 9	-	9,7 ± 0,8
THF	59 ± 14	85 ± 11	160 ± 14	7,8 ± 0,7

En las micrografías TEM se puede observar que la morfología es micelar esférica y que tienden a aglomerar en ambos casos. La estabilidad de los agregados se favorece en el solvente más polar, DMF, en donde se observa un solo tamaño de población, por el contrario, en THF, se encuentran agregados micelares sobre los 150 nm, producto de las aglomeraciones de agregados más pequeños.

6. Agregados de copolímero Dibloque PVP-b-PCL (DB PVP-PCL).

Los agregados del copolímero dibloque de PVP-PCL presentan valores de potencial Z menores que los agregados del copolímero tribloque de PVP-PCL, indicando que el bloque de vinilpirrolidona no es suficiente para estabilizar el agregado en suspensión.

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 28, la Tabla 20 resume los resultados de DLS, TEM y Potencial Z.

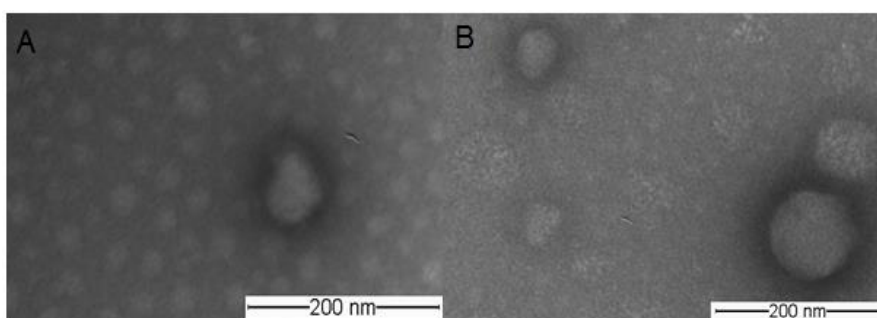


Figura 28. Imágenes TEM para efecto del solvente DB PVP-PCL, A) DMF y B) THF.

Tabla 20: Resumen de resultados de tamaños por DLS, TEM y los valores de P.Z para DB PVP-PCL en dos solventes.

Solvente	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
DMF	74 ± 16	233 ± 68	30 ± 3	51 ± 4	5,7 ± 0,3
THF	76 ± 12	143 ± 56	52 ± 5	86 ± 8	2,4 ± 0,1

Debido a la baja estabilidad en ambos solventes y la dificultad de homogenizar el sistema antes de poder visualizar la muestra en el equipo, se obtuvo micrografías TEM con pocas poblaciones. Existe una diferencia con los valores obtenidos por DLS, indicando que los agregados de mayor tamaño precipitaron antes de obtener la alícuota de medición, valor que, si es medido por la técnica de DLS, técnica que detecta en tiempo real la precipitación de las partículas más grandes.

En ambos casos se obtienen agregados con morfologías de micelas esféricas, siendo de menor tamaño para el solvente DMF.

En general, las preparaciones de agregados en DMF presentan mejores estabilidades en suspensión, tamaños más uniformes y más pequeños que las preparaciones a partir de THF, esto se debe a las polaridades que presentan los solventes, el DMF tiene una constante dieléctrica de 38, muy superior a la constante dieléctrica del THF (7,5). De acuerdo a lo anterior los copolímeros que presentan cadenas hidrofílicas más largas tienen mayor estabilidad en suspensión en solventes más polares.

No se detectó que existen grandes diferencias entre las morfologías de los agregados obtenidas usando ambos solventes, indicando que para estos sistemas las macromoléculas se arreglan de igual forma en el medio, independiente del solvente inicial a utilizar.

V.2.3 Efecto de la temperatura.

Para analizar el efecto de la temperatura, las muestras se mantienen en baño con temperatura controlada y los análisis se realizan también a temperatura controlada.

Los agregados son preparados por metodología indirecta en solvente DMF y las caracterizaciones se realizan usando las técnicas de UV-Vis para estimar la turbidez del sistema, DLS para determinar los tamaños de los agregados y Potencial Z para determinar su estabilidad en suspensión.

Los barridos de transmitancia se pueden relacionar con la turbidez del sistema debido la reflexión de los agregados, a menor transmitancia, presentan mayor turbidez. En sí, la turbidez es el grado de transparencia que pierde la solución por la presencia de partículas en suspensión, a mayor número y/o mayores tamaños de partículas en suspensión, menor será la transmitancia del sistema al incidir un haz de luz. Ésta técnica es una medida indirecta y no cuantitativa de estimar la turbidez del sistema, pero que nos permite visualizar el comportamiento de los agregados con respecto a la temperatura.

Se descarta el uso de la técnica de micrografías TEM, debido a que los procesos de agregación de copolímeros son reversibles con respecto a la temperatura, lo que imposibilita medir este efecto por técnica de microscopía electrónica.

1. Agregados de copolímero Tribloque 1 PCL-b-POE-b-PCL (TB POE-PCL 1).

Los resultados de turbidez para el copolímero tribloque TB POE-PCL 1 se presentan en la Figura 29. Se observa que a medida que aumenta la temperatura ocurre un descenso en la turbidez del sistema. Los tamaños promedio de los agregados son graficados con respecto a la temperatura para visualizar su tendencia, la Figura 30 representa el gráfico de diámetros vs temperatura. La tabla 21 resume los resultados de DLS y Potencial Z.

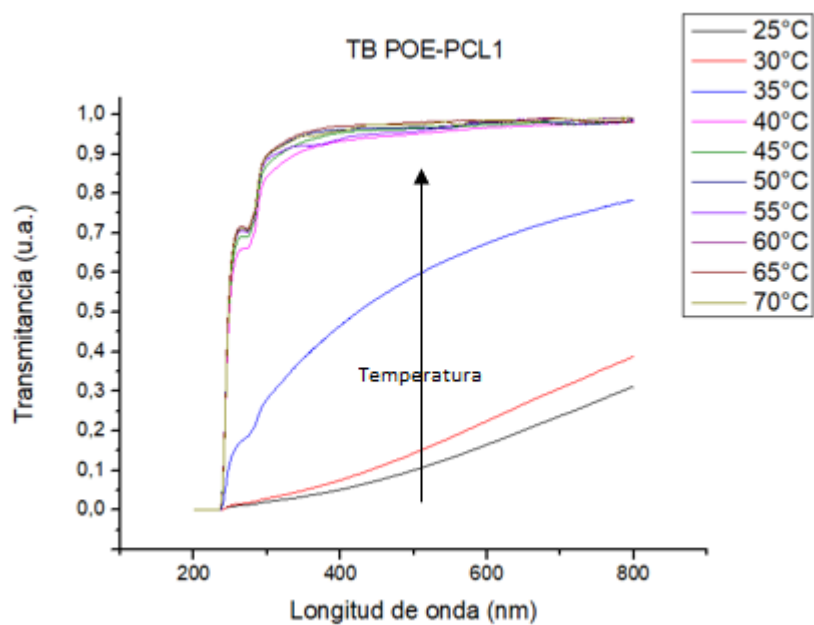


Figura 29. Gráfico de turbidez para el copolímero Tribloque 1 de PCL-b-POE-b-PCL, efecto de la temperatura.

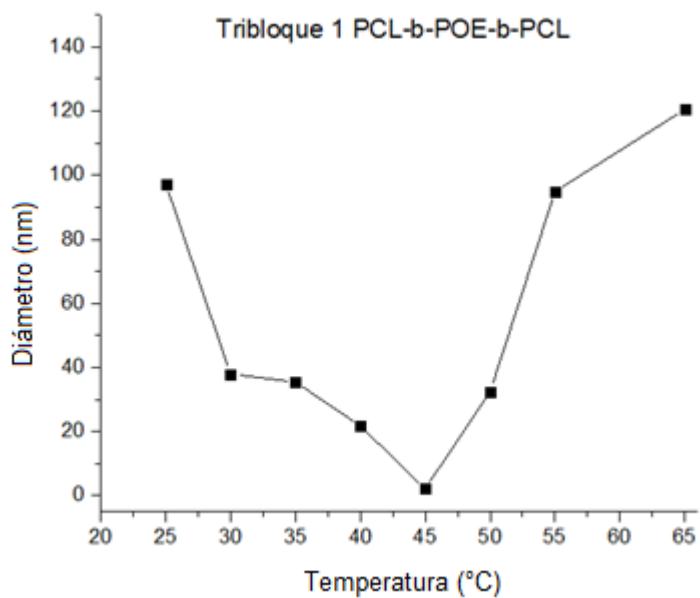


Figura 30. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero Tribloque 1 de PCL-b-POE-b-PCL.

Tabla 21: Resumen de resultados de tamaños medidos por DLS y valores de Potencial Z. para agregados de Tribloque 1 de PCL-b-POE-b-PCL efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	DLS (nm)	P.Z. (mV)
25	97,2 ± 12,8	20,9 ± 1,3
30	37,9 ± 9,0	12,8 ± 0,6
35	35,4 ± 8,7	12,5 ± 0,6
40	21,6 ± 6,6	33,2 ± 1,6
45	2,17 ± 0,67	7,5 ± 0,3
50	32,4 ± 8,1	6,6 ± 0,3
55	94,9 ± 12,4	23,3 ± 1,2
60	-	5,8 ± 0,3
65	120,4 ± 15,1	13,9 ± 0,7

El copolímero tribloque TB POE-PCL 1 presenta un comportamiento inusual con respecto a la temperatura, a medida que se aumenta la temperatura se observa un aumento en la disolución del agregado, permitiendo llegar a la solubilidad total del sistema a los 45°C. Si la temperatura aumenta más de 50°C, los agregados se van reordenando y aglomerando aumentando su tamaño, pero manteniendo baja la turbidez, este fenómeno se puede relacionar con la baja estabilidad en suspensión que se presenta en el intervalo de temperaturas de 50-70°C, los aglomerados en suspensión medidos por DLS son una porción menor con respecto al total de copolímeros que se encuentran en el sistema, debido al precipitado que se obtiene al finalizar la medición.

2. Agregados de copolímero Tribloque 2 PCL-b-POE-b-PCL (TB POE-PCL 2).

De forma análoga al tribloque POE-PCL 1, se realizaron los ensayos para los demás copolímeros en bloque. Los resultados de turbidez en UV-Vis se presentan en la Figura 31. Los resultados de tamaños por DLS se presentan en la Figura 32, y la tabla 22 resume los resultados obtenidos por DLS y Potencial Z.

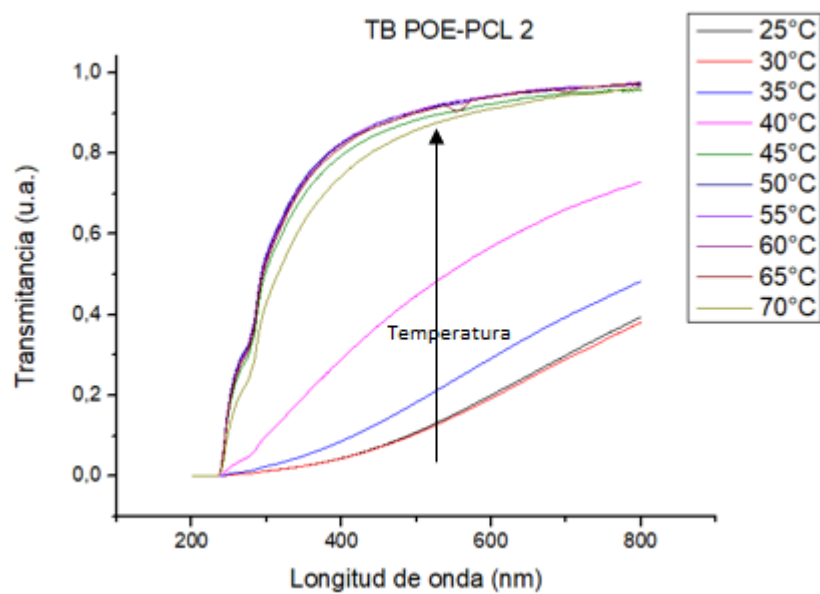


Figura 31. Gráfico de turbidez para agregados de Tribloque 2 de PCL-b-POE-b-PCL, efecto de la temperatura.

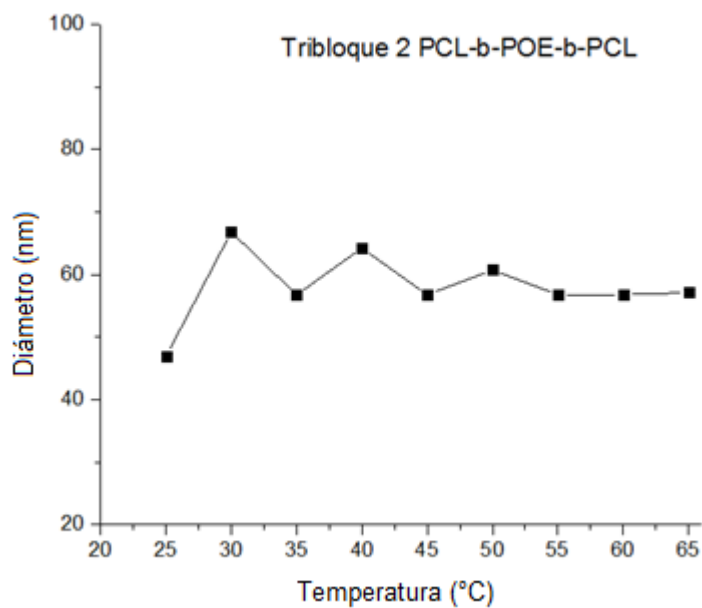


Figura 32. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero Tribloque 2 de PCL-b-POE-b-PCL.

Tabla 22: Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z. para agregado de TB POE-PCL 2 efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	DLS (nm)	P.Z. (mV)
25	46,9 ± 8,4	8,98 ± 0,8
30	66,8 ± 9,8	7,43 ± 0,8
35	56,7 ± 9,3	11,8 ± 1,3
40	64,2 ± 10,3	9,57 ± 0,7
45	56,7 ± 9,2	11,3 ± 1,1
50	60,7 ± 9,3	9,28 ± 1,0
55	56,7 ± 9,1	13,2 ± 1,5
60	56,7 ± 9,9	12,1 ± 1,4
65	57,1 ± 9,4	13,0 ± 1,5

Los agregados del TB POE-PCL 2 presentan un comportamiento distinto con respecto al TB POE-PCL 1, en donde al disminuir la turbidez del sistema con el aumento de la temperatura, no existe una variación en los tamaños de los agregados formados. Este efecto se puede atribuir a la baja estabilidad en suspensión de los agregados de este copolímero, por lo que los tamaños observados son sólo los que se mantienen en suspensión al momento de la medición.

3. Agregados de copolímero Dibloque 1 PCL-b-POE (DB POE-PCL 1).

Los agregados del copolímero DB POE-PCL1, presentan el mismo comportamiento de disminución de la turbidez al aumento de la temperatura.

Los resultados de turbidez se presentan en la Figura 33. Los tamaños de agregados por DLS se presentan en la Figura 34, y la tabla 23 resume los resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z.

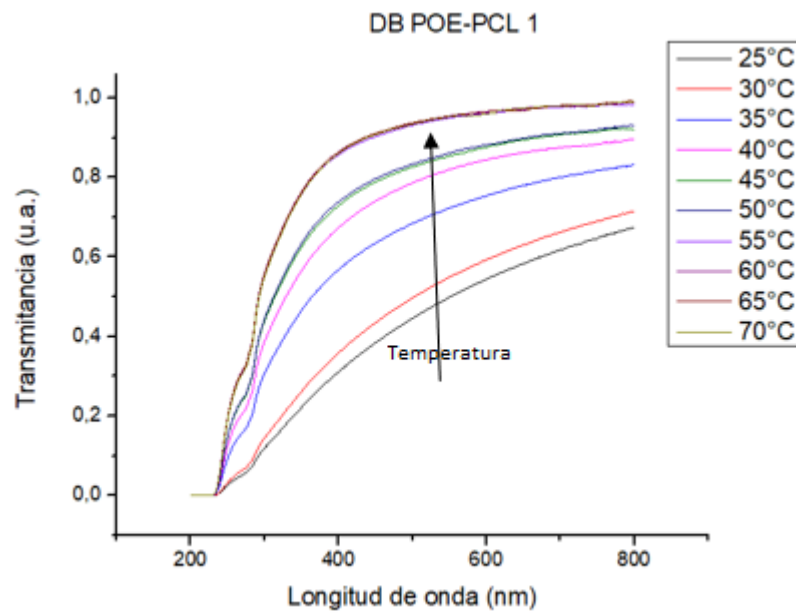


Figura 33. Gráfico de turbidez para agregados de Dibloque 1 de PCL-b-POE, efecto de la temperatura.

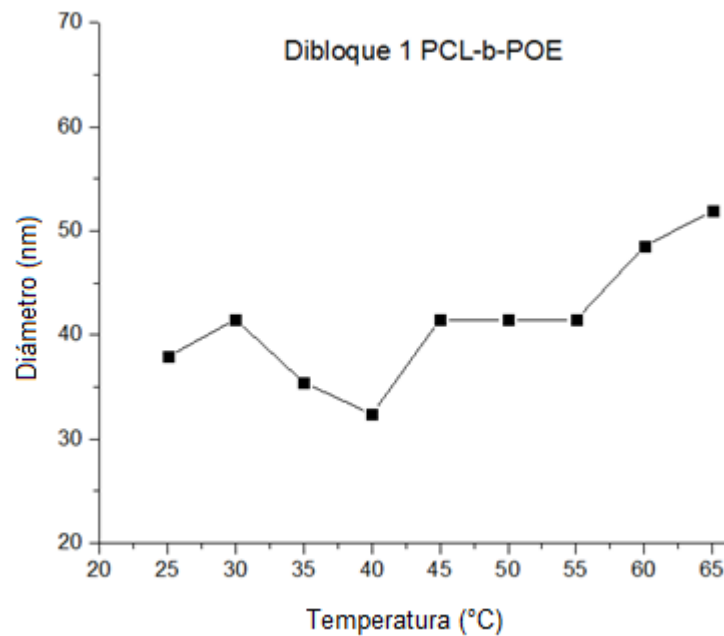


Figura 34. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero Dibloque 1 de PCL-b-POE.

Tabla 23: Resumen de resultados de tamaños por DLS y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 1 efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	DLS (nm)	P.Z. (mV)
25	37,92 ± 6,4	21,3 ± 2,2
30	41,48 ± 6,5	8,31 ± 0,6
35	35,45 ± 5,6	9,22 ± 0,7
40	32,40 ± 5,0	15,8 ± 1,4
45	41,48 ± 5,6	15,3 ± 1,4
50	41,48 ± 5,5	19,5 ± 1,9
55	41,48 ± 5,5	13,6 ± 1,3
60	48,52 ± 5,8	13,9 ± 1,2
65	51,91 ± 6,6	18,7 ± 1,7

Los tamaños de los agregados se mantienen relativamente constantes con los cambios de temperatura, y la estabilidad en suspensión es baja en todos los casos. Presenta un comportamiento muy similar al TB POE-PCL 2.

4. Agregados de copolímero Dibloque 2 PCL-b-POE (DB POE-PCL 2).

El Dibloque POE-PCL 2 presenta comportamiento similar con respecto a su turbidez al variar la temperatura, disminuyendo la turbidez del sistema al aumento de la temperatura. El DB POE-PCL 2 presenta una mayor estabilidad en suspensión que los agregados de copolímeros antes mencionados, esto efecto se observa en mejores mediciones de DLS, obteniendo a mayores temperaturas, soluciones transparentes sin precipitado.

Los resultados de turbidez se presentan en la Figura 35. Los promedios de diámetros medidos por técnica DLS se presentan en la Figura 36 la tabla 24 resume los resultados de DLS y Potencial Z.

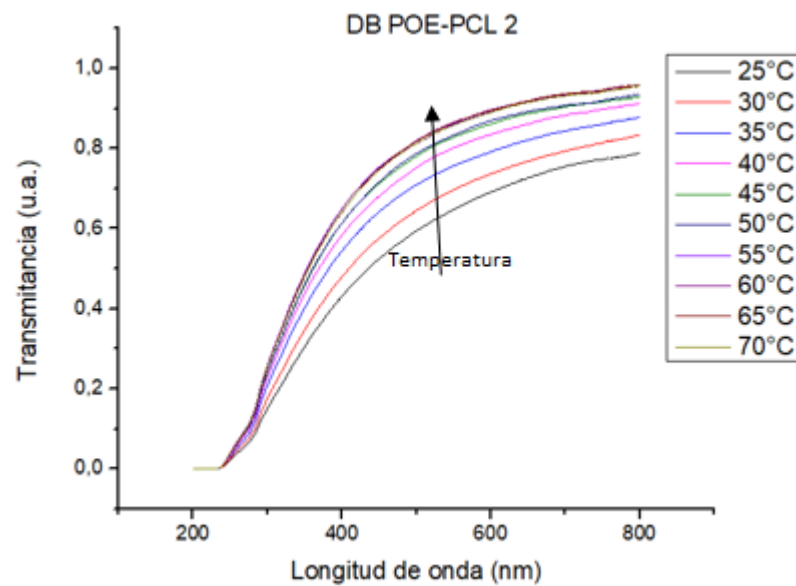


Figura 35. Gráfico de turbidez para agregados de Dibloque 2 de PCL-b-POE, efecto de la temperatura.

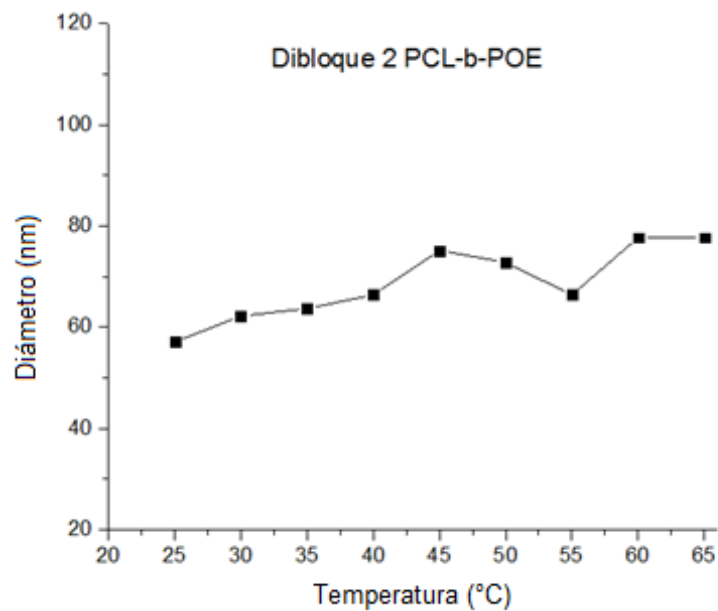


Figura 36. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para agregados de Dibloque 2 de PCL-b-POE.

Tabla 24: Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 2 efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	DLS (nm)	P.Z. (mV)
25	57,1 ± 12,6	24,4 ± 2,3
30	62,2 ± 14,0	12,7 ± 1,1
35	63,7 ± 14,9	7,43 ± 0,5
40	66,4 ± 15,4	27,0 ± 2,5
45	75,1 ± 18,3	22,4 ± 2,0
50	72,8 ± 17,9	19,5 ± 1,9
55	66,4 ± 15,7	18,1 ± 1,9
60	77,7 ± 19,0	19,3 ± 1,7
65	77,7 ± 18,1	12,3 ± 1,1

Los agregados del copolímero DB POE-PCL 2 alcanzan su mayor estabilidad a temperaturas de 40-45°C, pero ésta disminuye al aumentar más la temperatura.

5. Agregados de copolímero Tribloque PVP-b-PCL-b-PVP (TB PVP-PCL)

Los agregados que tienen incorporados en su estructura bloques de Vinilpirrolidona, presentan una menor estabilidad en comparación a su homólogo con óxido de etileno.

Para este sistema, se observa que no existe una disminución significativa de la turbidez al aumentar la temperatura, esto se debe a que el medio no puede solubilizar mayores proporciones del copolímero gracias a su carácter hidrofóbico.

Los resultados de turbidez se presentan en la Figura 37. Los tamaños obtenidos por DLS se presentan en la Figura 38, y la tabla 25 resume los resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z.

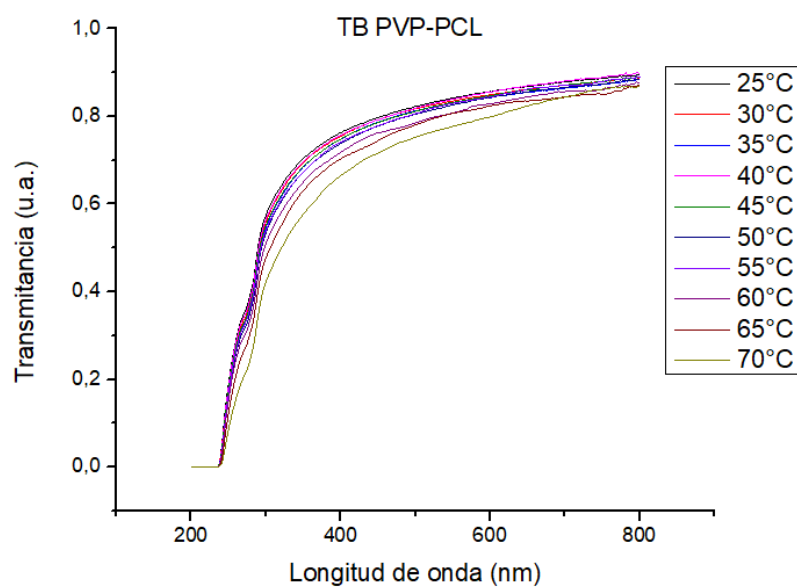


Figura 37. Gráfico de turbidez para agregados de Tribloque de PVP-PCL, efecto de la temperatura.

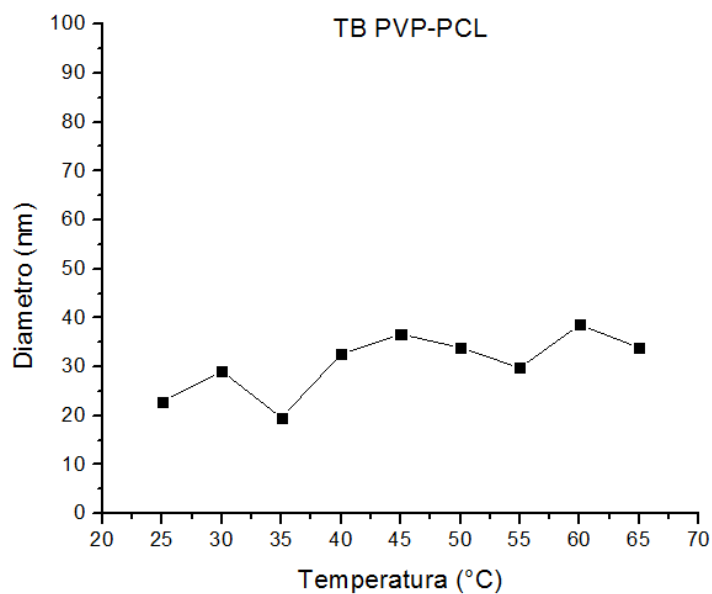


Figura 38. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero tribloque de PVP-b-PCL-b-PVP.

Tabla 25: Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	DLS (nm)	P.Z. (mV)
25	22,9 ± 3,2	9,76 ± 1,0
30	29,1 ± 4,0	10,4 ± 1,2
35	19,6 ± 3,0	12,7 ± 1,5
40	32,6 ± 4,1	15,3 ± 1,8
45	36,7 ± 4,2	14,6 ± 1,6
50	33,9 ± 4,2	9,53 ± 0,9
55	29,8 ± 3,9	9,42 ± 0,8
60	38,6 ± 4,4	8,77 ± 0,8
65	33,9 ± 4,2	8,65 ± 0,8

Para todos los casos se observan tamaños uniformes de los agregados de muy baja estabilidad en suspensión debido a la baja estabilidad antes mencionada.

6. Agregados de copolímero Dibloque PVP-b-PCL (DB PVP-PCL).

Los agregados del copolímero DB PVP-PCL presentan un fenómeno muy distinto en comparación a los agregados antes mencionados, la turbidez del sistema va aumentando con respecto al aumento a la temperatura.

Un aumento en la turbidez al aumentar la temperatura del sistema, indica que existe una total incompatibilidad del copolímero con el medio, debido a su alta hidrofobicidad, esto se puede comprobar con los valores bajos de estabilidad en suspensión.

Los resultados de turbidez mediante UV-Vis se presentan en la Figura 39. Los tamaños de los agregados obtenidos por DLS se presentan en la Figura 40, y la tabla 26 resume los resultados de tamaños obtenidos por DLS y los valores de Potencial Z.

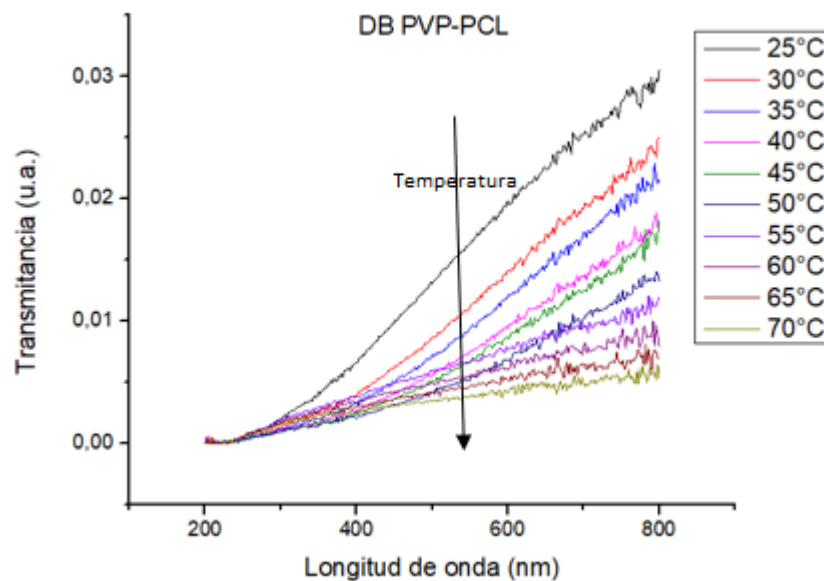


Figura 39. Gráfico de turbidez para agregados de Dibloque de PVP-PCL, efecto de la temperatura.

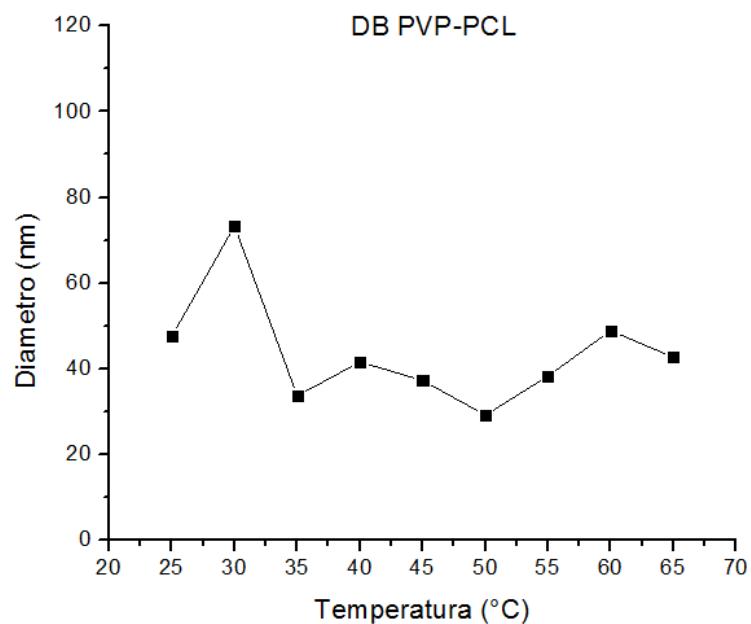


Figura 40. Gráfico de tendencia de los tamaños de los agregados con respecto a la temperatura para el copolímero dibloque PVP-b-PCL.

Tabla 26: Resumen de resultados de tamaños por DLS y valores de Potencial Z para agregados de DB PVP-PCL efecto temperatura.

Temperatura (°C)	DLS (nm)	P.Z. (mV)
25	47,6 ± 5,0	5,71 ± 0,62
30	73,3 ± 6,6	7,32 ± 0,71
35	33,7 ± 3,6	8,41 ± 0,82
40	41,6 ± 4,1	8,35 ± 0,83
45	37,3 ± 3,7	8,42 ± 0,82
50	29,2 ± 3,3	9,13 ± 0,91
55	38,3 ± 4,2	7,53 ± 0,69
60	48,9 ± 5,1	6,32 ± 0,65
65	42,7 ± 4,0	7,89 ± 0,68

Para desarrollar una mejor discusión del efecto de la temperatura se realizó un análisis de la turbidez a una longitud de onda fija, de 450nm, en la que absorbieran los agregados, representado en la Figura 41. Se observa que para todos los agregados de POE-PCL la transmitancia aumenta al aumento de la temperatura hasta mantenerse constante, en cambio, para los agregados de copolímeros de PVP-PCL la transmitancia se mantiene constante a medida que ocurren los aumentos de temperatura, esto puede deberse a que estos copolímeros presentan un carácter hidrofóbico superior al resto, la diferencia de la transmitancia entre los agregados de PVP-PCL puede deberse a que los agregados de TB PVP-PCL no presentan una hidrofobicidad tan alta como los agregados de DB PVP-PCL.

Para los casos en donde ocurre una disminución de la turbidez, este puede deberse a un aumento en la solvatación del copolímero. Se observa que a temperaturas de 40-45°C la turbidez es casi nula, manteniendo la suspensión transparente y homogénea, caso contrario ocurre con los agregados de DB PVP-PCL en donde el aumento de la solvatación de la corona hidrofílica permite un mayor arreglo del núcleo hidrofóbico que está en mayor proporción. El aumento de la solvatación no justifica una disminución en

los tamaños de los agregados, manteniendo aproximadamente constante los tamaños con respecto a la temperatura, solo en el caso de los agregados de TB POE-PCL 1 se presenta la anomalía con respecto a los otros copolímeros, en donde ocurre una disminución del tamaño de los agregados hasta los 45°C y luego un aumento considerable hasta los 65°C, observación que fue discutida anteriormente.

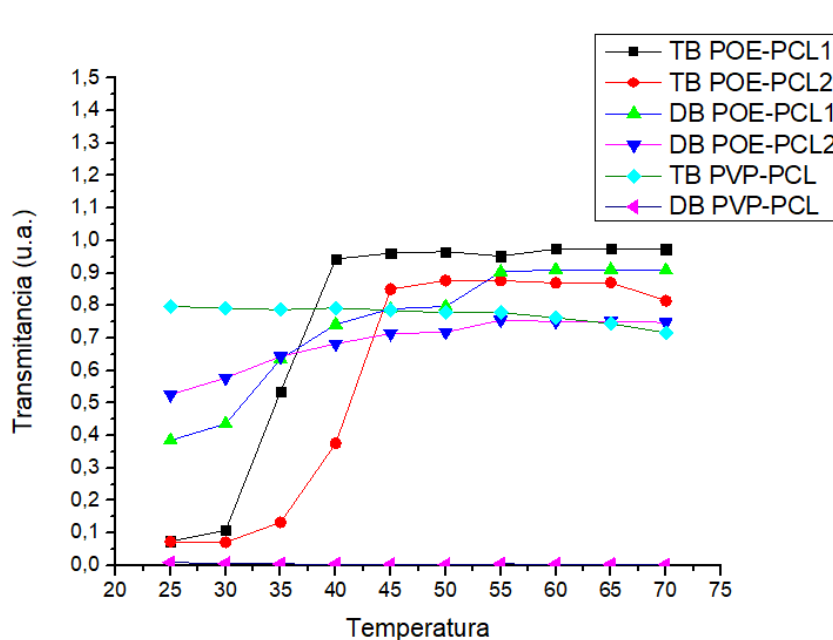


Figura 41. Gráfico de transmitancia a longitud de onda fija 450nm para los seis agregados de copolímeros en bloque, efecto de la temperatura.

IV.2.4 Efecto de la concentración.

Para determinar el efecto de la concentración del copolímero en la formación de agregados, se realizaron ensayos utilizando el método indirecto en solvente DMF, usando las concentraciones del copolímero a 0,25 %, 0,5 %, 1 % y 2 % p/p a la temperatura de 25°C.

Las concentraciones utilizadas fueron sobre la CMC de los copolímeros en todos los casos, permitiendo la formación de agregados.

1. Agregados de copolímero Tribloque 1 PCL-b-POE-b-PCL (TB POE-PCL 1).

Para visualizar el efecto de la concentración del copolímero se presentan los resultados de micrografías TEM en la Figura 42, y la tabla 27 resume los resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores que son indicadores de estabilidad en suspensión Potencial Z.

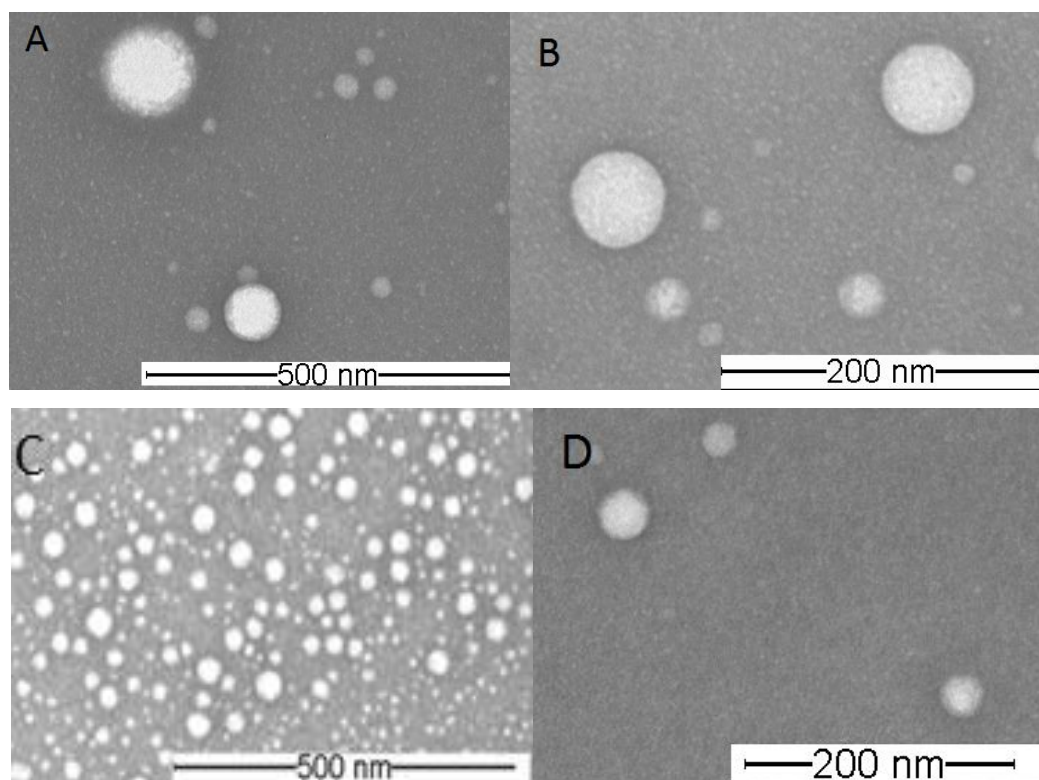


Figura 42. Micrografías TEM para agregados de TB POE-PCL 1 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2%.

Tabla 27: Resumen de resultados de tamaños por DLS, TEM y valores de Potencial Z. para agregados de TB1 PCL-b-POE-b-PCL, efecto de la concentración.

Concentración % p/p en DMF	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
0,25	81 ± 8		53 ± 3	80 ± 8	16,3 ± 1,5
0,5	27 ± 2	94 ± 12	30 ± 2	61 ± 5	14,6 ± 1,3
1	59 ± 5		51 ± 3	72 ± 6	27,0 ± 2,2
2	>1000		51 ± 4		4,6 ± 0,1

La morfología de los agregados se mantiene en micelas esféricas para todas las concentraciones del copolímero ensayadas. Al aumentar la concentración del copolímero, aumenta la cantidad de agregados formados, obteniendo suspensiones más turbias a concentraciones sobre 1 % p/p. Sobre esta concentración, experimentalmente se observa un precipitado luego de formar los agregados, lo que está de acuerdo con los bajos valores obtenidos por Potencial Z. A concentraciones del copolímero de 2 % p/p, el sistema se vuelve muy inestable, tendiendo a la aglomeración y precipitación de los agregados, este efecto evitó una buena medición de los tamaños por DLS, debido a que sólo fue posible medir los aglomerados de tamaños grandes, y no los agregados formados inicialmente, obteniendo valores de tamaños de poblaciones sobre los 1000nm (sobre el límite de detección).

2. Agregados de copolímero Tribloque 2 PCL-b-POE-b-PCL (TB POE-PCL 2).

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 43, la Tabla 28 resume los resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de P.Z. La Figura 44 muestra la tendencia de los resultados obtenidos.

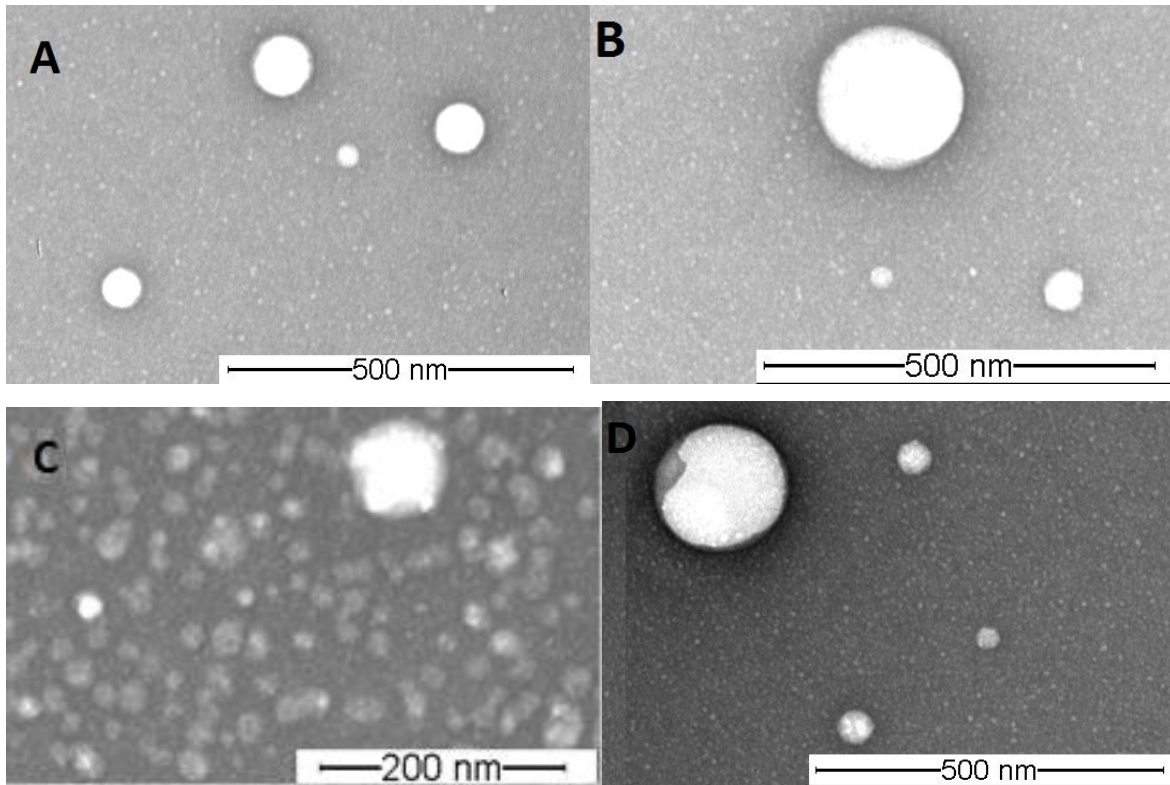


Figura 43. Micrografías TEM para agregados de TB POE-PCL 2 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2%.

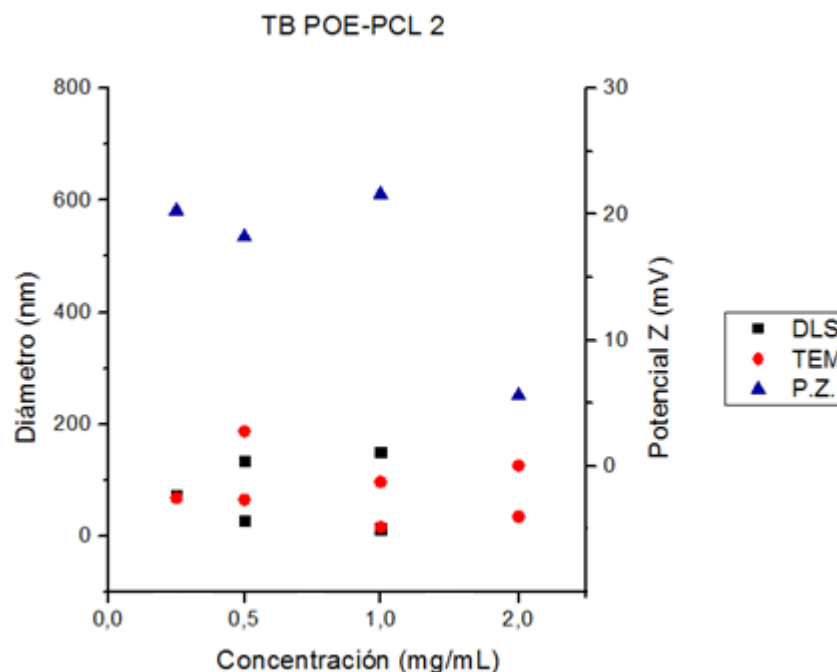


Figura 44. Tendencia de resultados obtenidos por DLS, TEM y P.Z para agregados de TB POE-PCL 2.

Tabla 28: Resumen de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 2, efecto de la concentración.

Concentración % p/p en DMF	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
0,25	73 ± 8		68 ± 4		20,3 ± 1,1
0,5	28 ± 2	134 ± 14	65 ± 5	187 ± 12	18,2 ± 1,0
1	13 ± 2	150 ± 16	16 ± 1	97 ± 6	21,6 ± 1,2
2	>1000		35 ± 3	126 ± 11	5,6 ± 0,4

De forma similar al TB POE-PCL 1, para todas las concentraciones se obtienen morfologías micelares esféricas, y a concentraciones superiores al 2 % del copolímero se supera el límite de detección de tamaños obtenidos por el equipo DLS, debido a la gran cantidad de agregados formados, los cuales por su alta tendencia a precipitar no

pueden ser observados en TEM. La Figura 45 muestra los resultados de tamaños de los agregados obtenidos por DLS y TEM, observando que ambas técnicas muestran población de tamaños similares, exceptuando los valores de concentración del copolímero al 2 %, por razones descritas anteriormente.

De acuerdo con la Figura 44, se pueden observar las tendencias de tamaños con respecto al aumento de la concentración de copolímero. En este caso, los tamaños de los agregados se mantienen constante con el aumento de la concentración hasta concentraciones de 1 % p/p, sobre esta concentración el sistema tiende a precipitar por aglomeración, efecto de acuerdo con la baja de valores de potencial Z a concentración de 2 %.

3. Agregados de copolímero Dibloque 1 PCL-b-POE (DB POE-PCL 1).

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 45, la Tabla 29 resume los resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de Potencial Z. La Figura 46 muestra la tendencia de los resultados obtenidos.

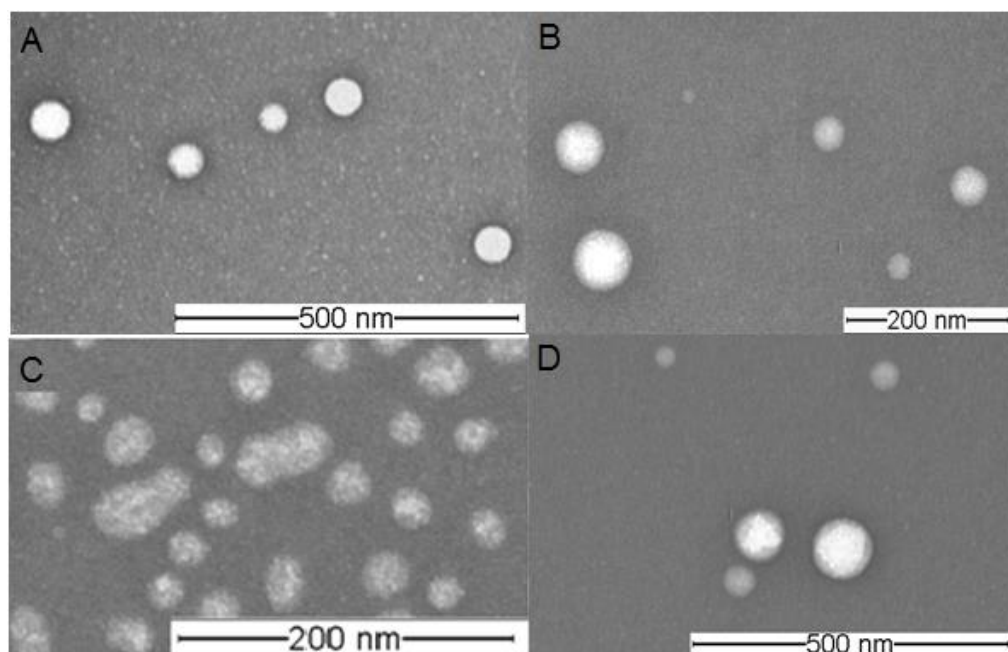


Figura 45. Imágenes TEM para agregados de DB POE-PCL 1 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2%.

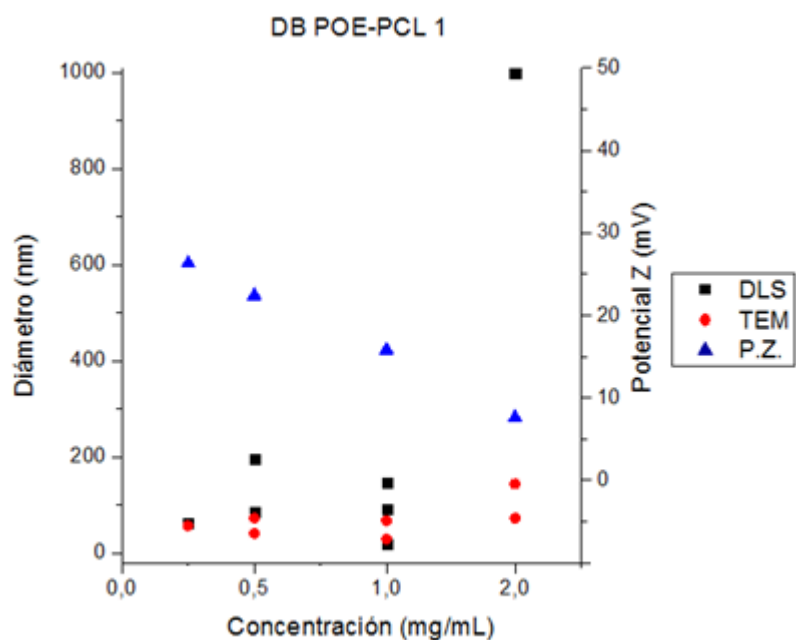


Figura 46. Tendencia de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de Potencial Z para agregados de DB POE-PCL 1.

Tabla 29: Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM y los valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 1, efecto de la concentración.

Concentración % p/p en DMF	DLS (nm)			TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones					
	1	2	3	1	2	
0,25	63 ± 7			57 ± 5		26,3 ± 2,6
0,5	85 ± 10	196 ± 16		41 ± 3	73 ± 9	22,4 ± 2,2
1	19 ± 2	93 ± 11	147 ± 13	29 ± 2	68 ± 8	15,8 ± 1,4
2	>1000			73 ± 5	144 ± 12	7,6 ± 0,6

Para el copolímero DB POE-PCL 1, se observa que, al aumentar la concentración, aumenta la cantidad de agregados en suspensión, la morfología es micelar esférica para todas las concentraciones ensayadas, y ocurre el mismo comportamiento que para los copolímeros tribloques de POE-PCL, por cuanto a la concentración de 2 % p/p, se dificultó

la medición de la población total obtenidas por TEM y DLS, debido a su baja estabilidad en suspensión.

La concentración que da mejor uniformidad de tamaños es la de menor concentración de 0,25% en peso, de la Figura 46 se observan las tendencias de los valores de tamaños de agregados obtenidos por TEM y DLS, presentado tamaños similares para las concentraciones entre 0,25 % y 1 % en peso, para concentraciones superiores a 2 % en peso los valores aumentan, debido a las posibles aglomeraciones de los agregados micelares. La tendencia de los valores de potencial Z tienden a disminuir con respecto al aumento de la concentración, indicando que los sistemas de agregados se vuelven inestables en suspensión al aumento de la concentración.

4. Agregados de copolímero Dibloque 2 PCL-b-POE (DB POE-PCL 2).

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 47, la Tabla 30 resume los resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de Potencial Z. La Figura 48 muestra la tendencia de los resultados obtenidos.

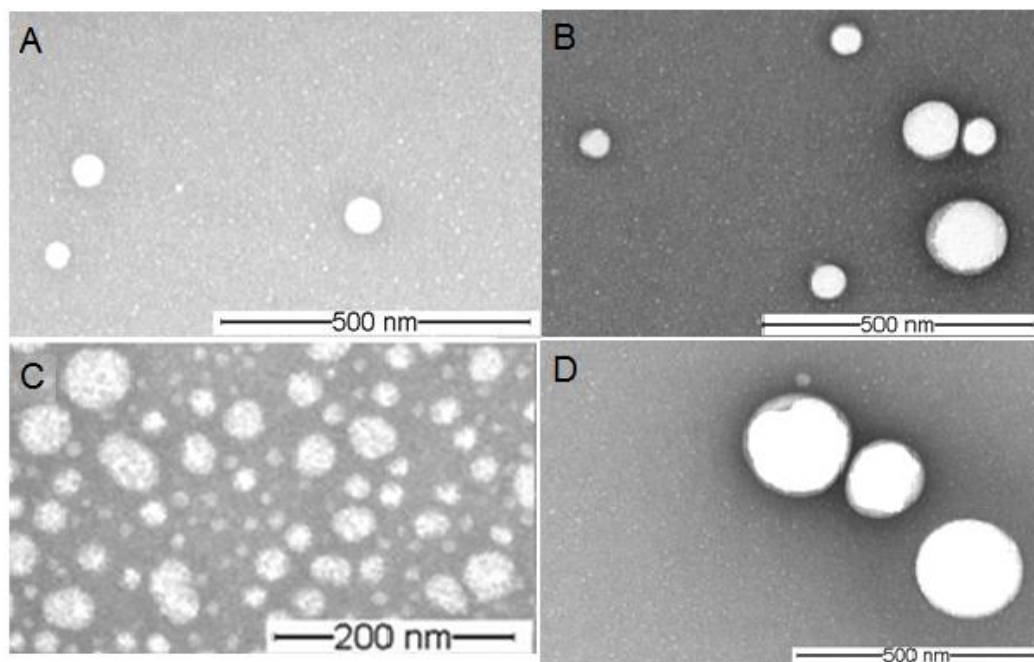


Figura 47. Micrografías TEM para DB POE-PCL 2 efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2% p/p.

Tabla 30: Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de DB POE-PCL 2 efecto de la concentración.

Concentración % p/p en DMF	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
0,25	72 ± 8		57 ± 3		29,3 ± 2,2
0,5	44 ± 4	131 ± 12	62 ± 3	121 ± 11	28,6 ± 2,6
1	59 ± 6		51 ± 2	62 ± 4	27,0 ± 3,1
2	>1000		208 ± 24		11,2 ± 0,9

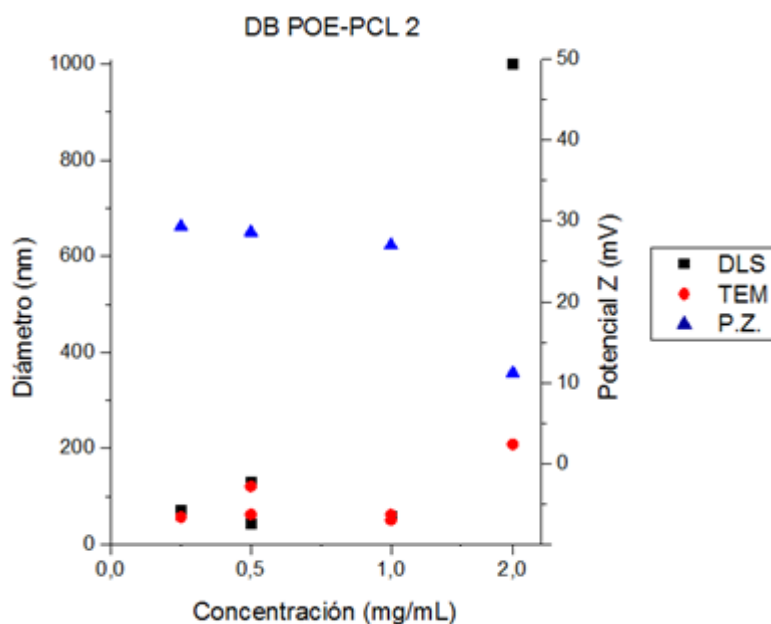


Figura 48. Tendencia de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para DB POE-PCL 2.

De forma similar a todos los copolímeros anteriores, se observa que, al aumentar la concentración, aumenta la cantidad de agregados en suspensión y la morfología es micelar esférica para todas las concentraciones ensayadas.

Los copolímeros dibloques presentan buenas estabilidades en suspensión a concentraciones menores a 1% p/p, sobre esta concentración, se presentan precipitaciones inmediatas en la preparación de los agregados, este efecto se puede corroborar con la baja en los potenciales Z, dificultando su caracterización.

De forma similar al DB POE-PCL 1, las tendencias de tamaños de agregados se mantienen constante con el aumento de la concentración hasta concentración de 1 % p/p, sobre esta concentración el sistema de agregados tiende a ser inestable en suspensión y se aglomera, este efecto concuerda con la disminución de los valores de potencial Z con el aumento de la concentración del copolímero.

5. Agregados de copolímero Tribloque PVP-b-PCL-b-PVP (TB PVP-PCL).

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 49, la Tabla 31 resume los resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de Potenciales Z. La Figura 50 muestra la tendencia de los resultados obtenidos.

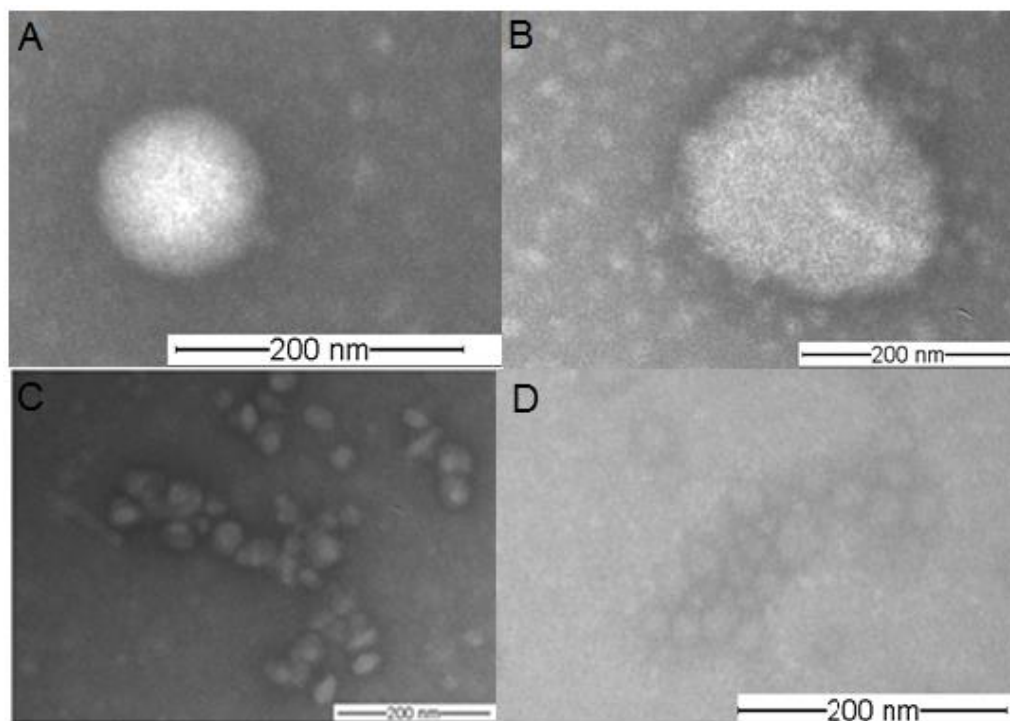


Figura 49. Micrografías TEM para agregados de TB PVP-PCL efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2% p/p.

Tabla 31: Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL, efecto de la concentración.

Concentración % p/p en DMF	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
0,25	158 ± 16		120 ± 11		10,7 ± 0,4
0,5	152 ± 14		232 ± 29		10,2 ± 0,3
1	34 ± 4		44 ± 3		9,76 ± 0,27
2	37 ± 4	250 ± 31	34 ± 2	112 ± 10	7,66 ± 0,18

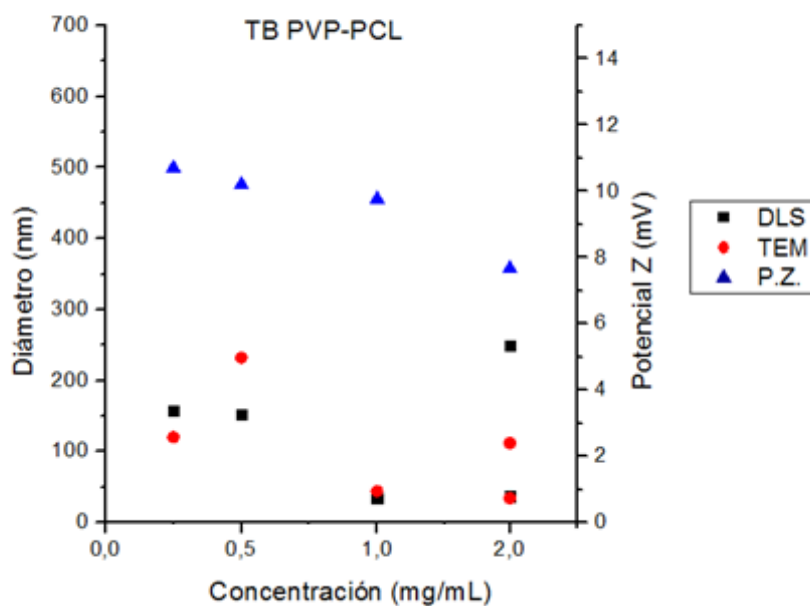


Figura 50. Tendencia de resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL.

A diferencia de los copolímeros TB de POE-PCL, el copolímero TB de PVP-PCL presenta una menor estabilidad en suspensión reflejados en los potenciales Z obtenidos, estabilidad que va disminuyendo con el aumento de la concentración del copolímero. La tendencia se

pierde al observar los tamaños de los agregados con respecto al aumento de la concentración. A concentraciones bajas se obtienen micelas esféricas aisladas de tamaños sobre los 150 nm, en 1% y 2% p/p los agregados micelares tienden a aglomerar formando sistemas con tamaños sobre 200 nm, tendiendo cada agregado a ser de dimensiones menores a los 50 nm.

6. Agregados de copolímero DB PVP-b-PCL (DB PVP-PCL).

Los resultados de micrografías TEM se presentan en la Figura 51, la Tabla 32 resume los resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de Potencial Z. La Figura 52 muestra la tendencia de los resultados obtenidos.

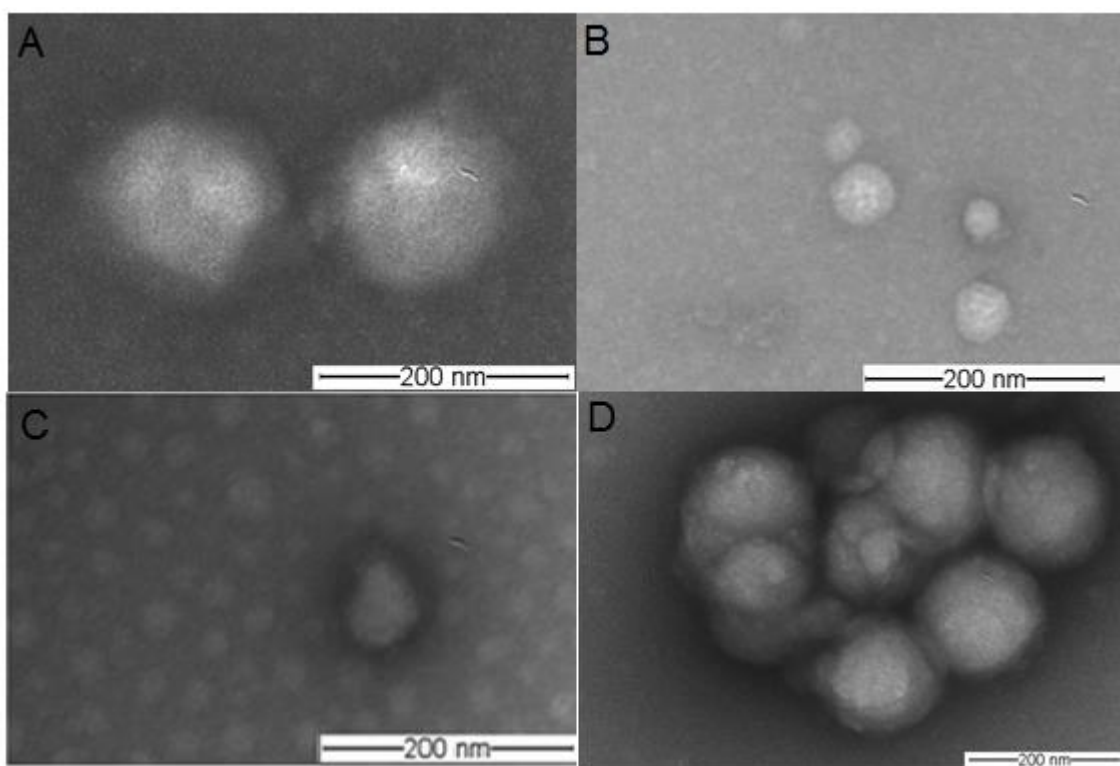


Figura 51. Micrografías TEM para agregados de DB PVP-PCL efecto de la concentración, A) 0,25%, B) 0,5%, C) 1% y D) 2% p/p.

Tabla 32: Resumen resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de DB PVP-PCL, efecto de la concentración.

Concentración % p/p en DMF	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
0,25	92 ± 8		146 ± 12		7,59 ± 0,26
0,5	73 ± 6		47 ± 6		7,69 ± 0,24
1	74 ± 6	233 ± 31	30 ± 2	51 ± 6	5,7 ± 0,17
2	541 ± 88		175 ± 16		2,46 ± 0,12

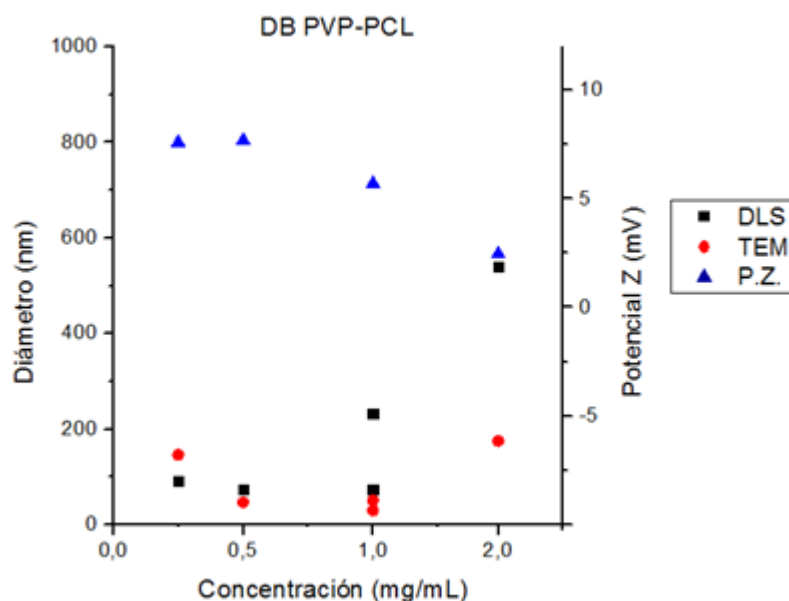


Figura 52. Tendencia de resultados obtenidos por DLS, TEM y Potencial Z. para agregados de DB PVP-PCL.

El copolímero dibloque presenta una mayor turbidez que el copolímero tribloque de PVP con PCL, esto se ve reflejado con un aumento en la población de agregados en suspensión y en las aglomeraciones de estos a altas concentraciones, esto se debe a que la CMC del copolímero dibloque es menor, presentando un mayor efecto hidrofóbico a la misma

concentración que el copolímero tribloque. En la Figura 52 se puede observar la tendencia de la estabilidad en suspensión con respecto al aumento de la concentración. Los bajos valores de potencial Z indican una baja estabilidad en suspensión de los agregados, tendiendo el sistema a precipitar en todos los casos de concentración.

En general, a bajas concentraciones se obtienen pocas cantidades de agregados que presentan distribución de tamaños angosta. A concentraciones mayores aumenta la cantidad de agregados en suspensión, lo que permite favorecer el fenómeno de aglomeración de estos, generando sistemas muchos más grandes y varias poblaciones de distintos tamaños, cuando la concentración es de 2% en peso, se registra en las micrografías TEM que la población de los agregados disminuye y los tamaños de estos también, debido a la baja estabilidad en suspensión.

Para todos los casos la morfología de los agregados son micelas esféricas, sólo para algunos casos específicos se observan malformaciones de los agregados producto de la aglomeración de estos.

La concentración que genera los mejores resultados es 1 % p/p, debido a que presenta poblaciones monodispersas en la mayoría de los casos.

V.3 Síntesis de Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.

V.3.1 Nanopartículas de Cobre.

Las nanopartículas de cobre fueron sintetizadas como se describió en la sección de metodología (Sección IV.4.1). Una vez obtenidas fueron caracterizadas mediante las técnicas de UV-vis, los tamaños de partículas fueron determinados por DLS y TEM, y la estabilidad en suspensión fue ingerida por los valores de Potencial Z.

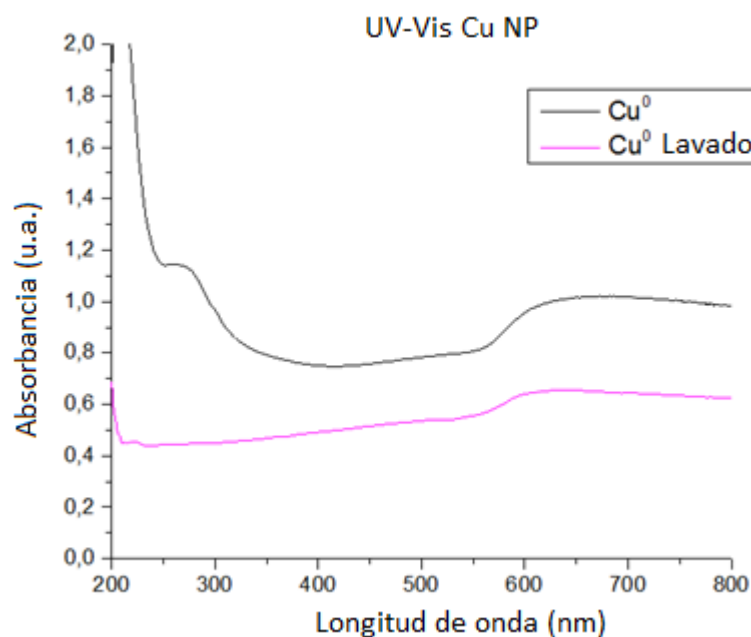


Figura 53. Espectro de UV-Vis para las nanopartículas de Cu⁰.

Para comprobar que la reacción de reducción de Cu⁺² a Cu⁰ se llevó a cabo exitosamente, se utilizó la técnica de espectroscopia de Uv-Visible. Las nanopartículas de Cu⁰ presentan una absorción a longitud de ondas superiores a los 600 nm, en cambio, el Cu⁺² libre presenta absorción a longitudes de ondas bajo los 300 nm.⁷³

Se realizó la medición de Uv-Visible inmediatamente después de realizar la reacción. La solución contiene tanto las nanopartículas de cobre como el exceso de Cu⁺² libre sin reaccionar. Ambos se pueden observar en la curva de color negro en la Figura 53. Al realizar los sucesivos lavados con etanol y posteriores centrifugados, la señal correspondiente a Cu⁺² libre desaparece, lo que se corrobora al analizar la curva de color rosa en la Figura 53. En esta misma figura, se mantiene después del lavado el máximo de absorbancia sobre los 610 nm característico del plasmón de resonancia de los coloides de cobre cero.⁷¹ Cualitativamente se observa la tonalidad de la suspensión de color rojo metálico.

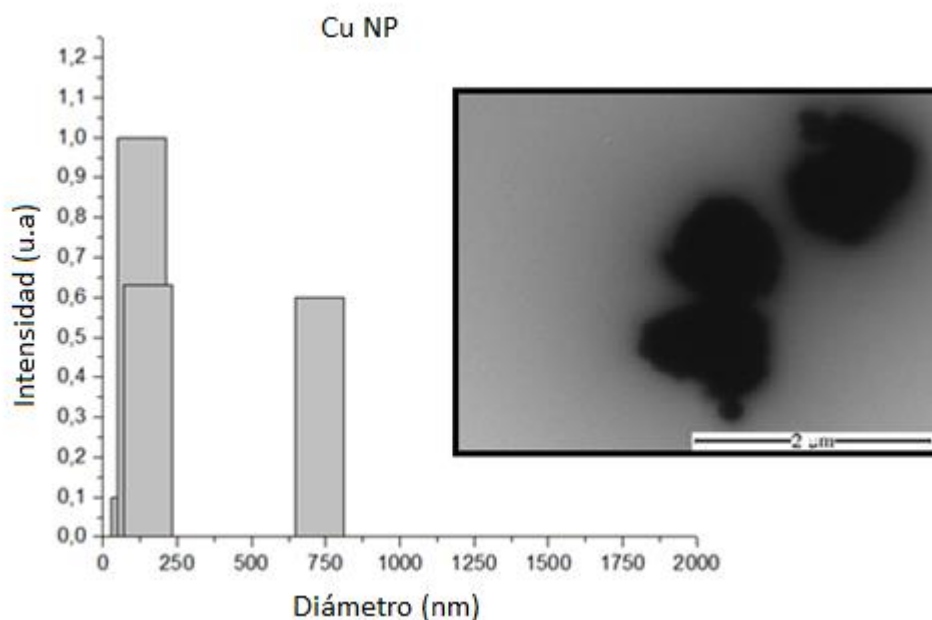


Figura 54. Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM para las nanopartículas de Cu^0 .

La Figura 54 presenta la distribución de los tamaños y morfologías de las nanopartículas de cobre cero. Es posible observar claramente dos poblaciones de tamaños, las de menores tamaños corresponden a partículas cercanas a los 150 nm y las de mayores tamaños son superiores a los 800 nm, estas últimas corresponden a las aglomeraciones de las partículas más pequeñas. La estabilidad en suspensión es regular en solvente etanol, según lo indican los valores de potencial Z y lo observado experimentalmente.

Las micrografías TEM corroboran los tamaños obtenidos por DLS. Se observan tamaños de aglomerados de partículas superiores a los 800 nm, pero por otro lado, se puede observar algunas partículas aisladas de tamaños cercanos a los 200 nm correspondientes a las partículas de cobre cero más pequeñas.

La Tabla 33 resume los valores de distribución de tamaños obtenidos por las técnicas de DLS y TEM, además se incluyen los valores de potencial Z.

Tabla 33: Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para las nanopartículas de Cu⁰.

Concentración	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
Cu ⁰	130 ± 32	>1000	252 ± 48	850 ± 88	30 ± 2,3

V.3.2. Nanopartículas de Óxido de Cobre II.

Las nanopartículas de óxido de cobre fueron sintetizadas como se describió en la sección de metodología (Sección IV.4.2). Una vez obtenidas fueron caracterizadas mediante técnicas de UV-vis, DLS, TEM y Potencial Z.

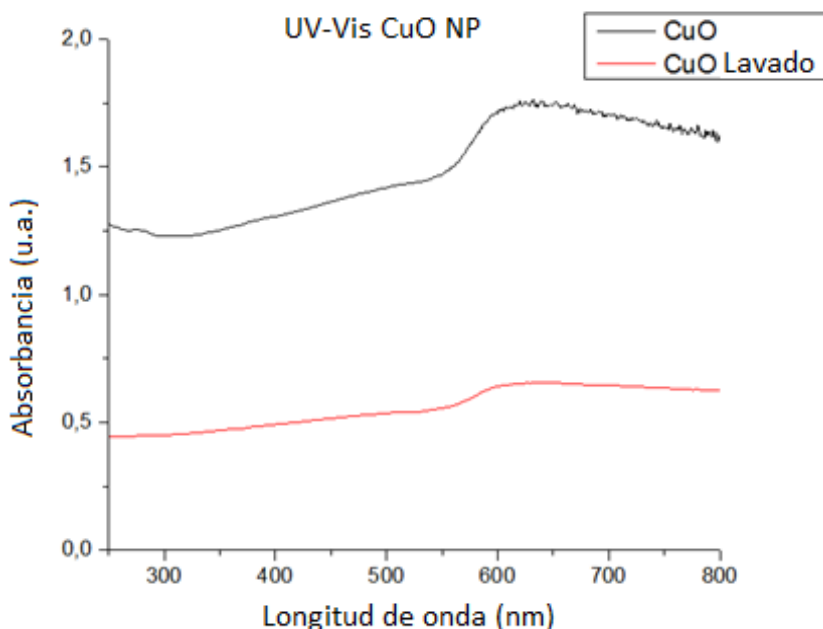


Figura 55. Espectro de UV-Vis para las nanopartículas de CuO.

Los máximos de absorción característicos para las nanopartículas de CuO corresponden a longitudes de onda sobre 630 nm, de acuerdo a los estudios de Ming Yin et al, al sintetizar nanopartículas de Cu₂O se forma una pequeña capa de CuO, la cual puede ser detectada por espectroscopias de UV-Vis y XPS. Para determinar la presencia de la capa de CuO se determina en espectroscopia de UV-Vis la absorción de longitudes de ondas a 630 nm y en espectroscopia XPS se corrobora por las energías de band gap de 1,2-15 eV.⁷⁴ Para la síntesis de nanopartículas de CuO se puede determinar la ausencia de partículas de Cu₂O al no presentar las bandas de absorción de 270 nm y 354 nm. La Figura 55 presenta el espectro UV-Vis de las nanopartículas de CuO comprobando la existencia de estas nanopartículas. Cualitativamente se

obtiene una suspensión de color negro indicando la presencia de las nanopartículas de CuO.⁷⁶

La Figura 56 presenta la distribución de tamaños de las nanopartículas mediante técnicas de DLS y TEM, se puede observar que los tamaños son concordantes entre las dos técnicas.

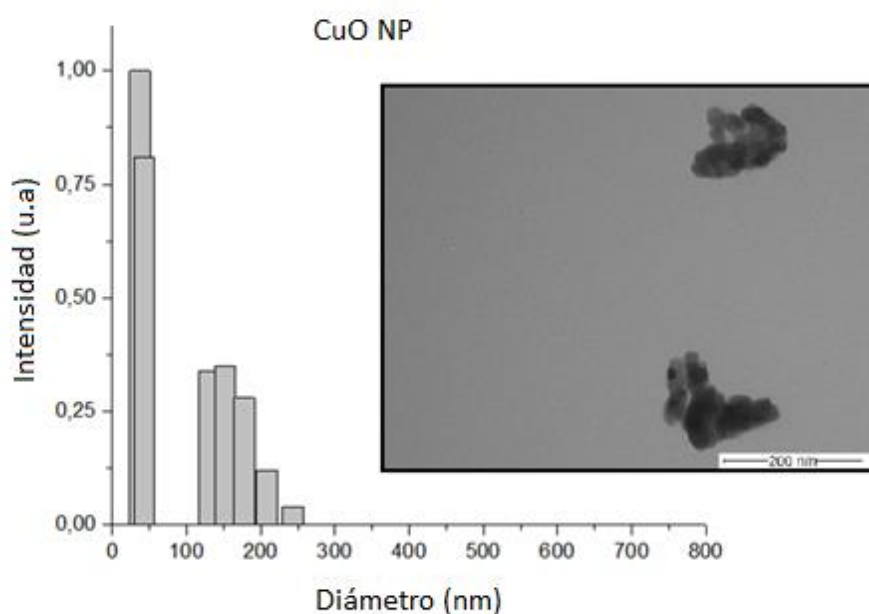


Figura 56. Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM para las nanopartículas de CuO.

Tabla 34: Resultados de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para las nanopartículas de CuO.

Concentración	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
CuO	40 ± 12	182 ± 44	31 ± 8	149 ± 26	3,3 ± 0,1

Las micrografías TEM demuestran la aglomeración de las nanopartículas de CuO, visualizando una clara limitación de cada una de estas partículas, pudiendo ser medidas

por separado, de esta forma se obtienen nanopartículas de tamaños de 30-40 nm. Las aglomeraciones presentan tamaños sobre los 150 nm.

La Tabla 34 resume los valores de distribución de tamaños obtenidas por las técnicas de DLS y TEM, además se incluyen los valores asociados a la estabilidad en suspensión indicados por el potencial Z. Los valores de potencial Z permiten inducir la estabilidad en suspensión de las partículas, para este caso indican que tienden a precipitar debido a los bajos valores obtenidos, esta propiedad se puede atribuir a la alta tendencia a aglomerarse visualizada en las micrografías TEM.

V.3.3. Nanopartículas de Óxido de Cobre I.

Las nanopartículas de óxido de cobre fueron sintetizadas como se describió en la sección de metodología (Sección IV.4.3). Una vez obtenidas fueron caracterizadas mediante técnicas de UV-vis, tamaños de las nanopartículas por DLS y TEM, y estabilidad en suspensión por Potencial Z.

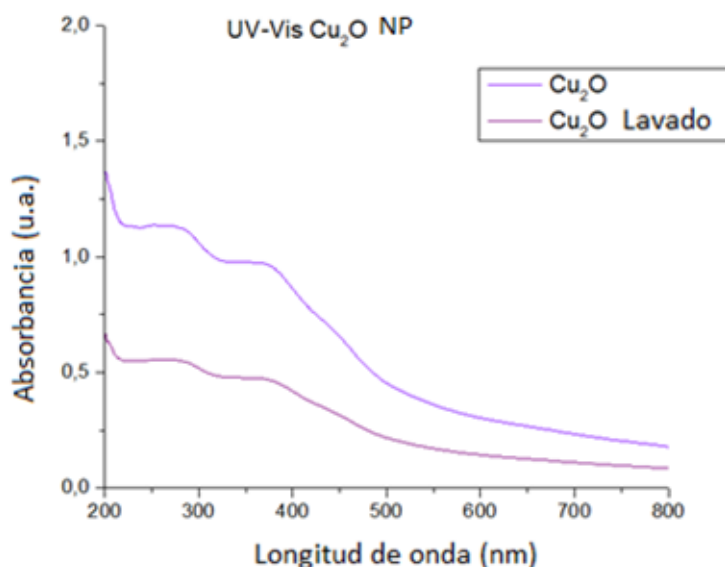


Figura 57. Espectro UV-Vis para nanopartículas de Cu₂O.

Las transiciones de banda-a-banda en los nanocristales de Cu₂O corresponden a longitudes de onda máximas de absorción de 270 nm y 354 nm,⁷⁵ la primera señal

describe la transición banda-banda del nanocrystal de Cu_2O , mientras que la segunda banda es atribuida al estado superficial del nanocrystal, presentando cambios en la longitud de onda de absorción de acuerdo al tamaño de las partículas, esta correlación es demostrada por Borgohain et al. usando la técnica de espectroscopia XPS en donde observan un cambio de energía de 1,77 eV a 2,37 eV al disminuir los tamaños de las partículas, observando que aumenta la longitud de banda de absorción.⁸⁷ Los espectros de absorción pueden ser observados en la Figura 57.

La Figura 58 presenta las distribuciones de tamaños y morfología de las nanopartículas de óxido de cobre I. Se observa la presencia de dos poblaciones, tanto para DLS como para TEM; las de menor tamaño corresponden a nanopartículas aisladas y las de mayor tamaño a las aglomeraciones de estas. La técnica de medición de tamaños de partículas por DLS, no diferencia las nanopartículas aisladas de los aglomerados, presentando solo tamaños elevados correspondientes. Las nanopartículas de óxido de cobre I presentan una mayor estabilización en suspensión que las nanopartículas de cobre y óxidos de cobre II.

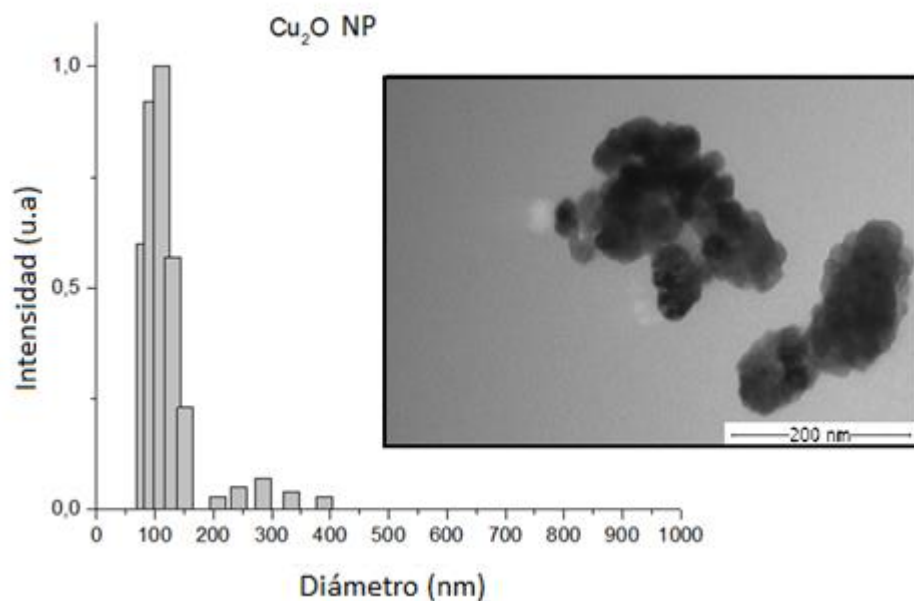


Figura 58. Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM para nanopartículas de Cu₂O.

Tabla 35: Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para las nanopartículas de Cu₂O.

Concentración	DLS (nm)		TEM (nm)		P.Z. (mV)
	Poblaciones				
	1	2	1	2	
Cu ₂ O	113 ± 29	291 ± 41	41 ± 2,2	204 ± 37	29,1 ± 2,2

Cualitativamente se obtiene una suspensión de color naranja, color característico que corresponden a las nanopartículas de Cu₂O.⁷⁵

La Tabla 35 resume los valores de distribución de tamaños obtenidas por las técnicas de DLS y TEM, además se incluyen los valores de potencial Z, en donde, los altos valores de potencial Z indican que estas partículas son estables en suspensión.

V.4. Sistemas de Agregados de Copolímeros en Bloque con Nanopartículas de Cobre y sus Óxidos.

Los sistemas fueron preparados como se describió en la sección de metodología IV.5, posteriormente fueron caracterizados por DLS y TEM, para determinar tamaños y morfologías de los sistemas obtenidos.

De las micrografías TEM se pueden obtener los tamaños para las nanopartículas, ya que se diferencian de los agregados poliméricos al presentar una mayor densidad de carga, teniendo colores negros muy oscuros. Por otro lado, se puede realizar la medición de los agregados si presentan una morfología determinada y las mediciones del sistema completo de los agregados embebidos con nanopartículas.

V.4.1 Agregados de copolímero Tribloque PCL-b-POE-b-PCL 1 (TB POE-PCL 1).

Los agregados obtenidos con el copolímero tribloque POE-PCL 1 presenta un cambio en su morfología al estar en contacto con las nanopartículas metálicas, perdiendo su

característica de micela esférica. Los agregados tienden a estabilizar a las nanopartículas, quienes se adsorben sobre la superficie de los agregados.

Se dificulta la medición de tamaños por DLS, debido a que son sistemas muy grandes saliendo del límite de detección del equipo y no poseen una morfología determinada. Las micrografías TEM se muestran en la Figura 59 y los valores de distribución de tamaños obtenidas por las técnicas de DLS y TEM, y los valores de potencial Z se resumen en la tabla 36.

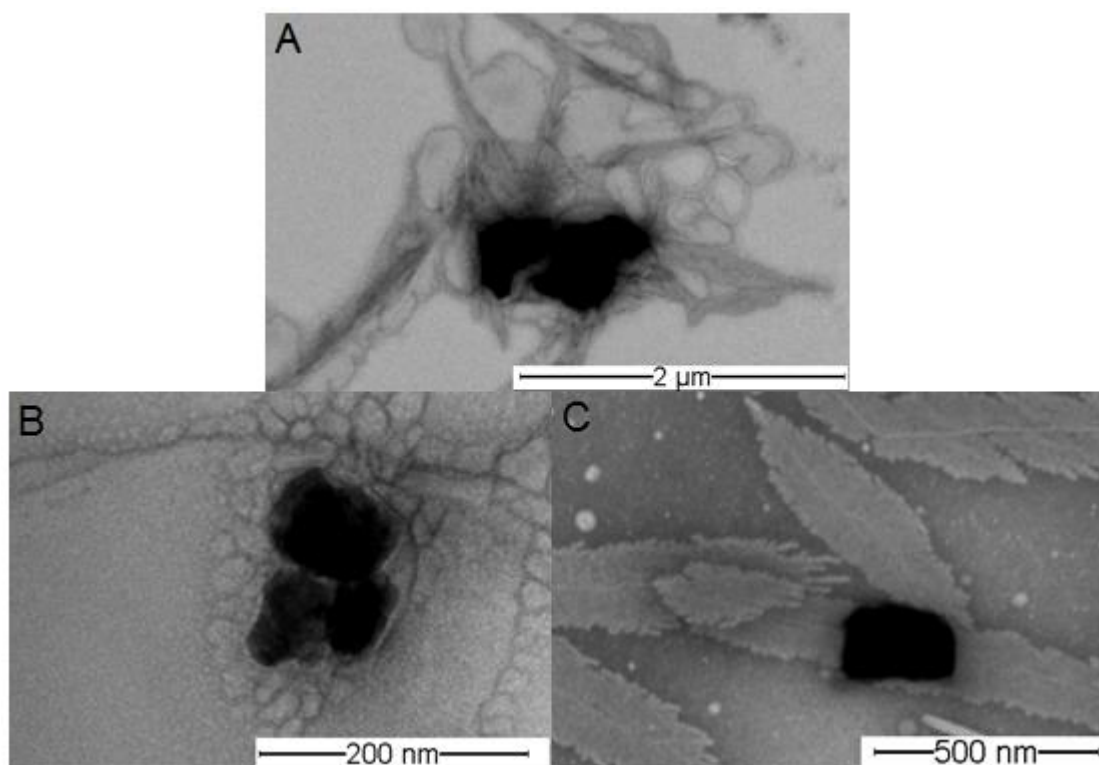


Figura 59. Micrografías TEM de sistemas de agregados TB POE-PCL 1 con NP de Cobre, A) NP de Cu^0 , B) NP de CuO y C) NP de Cu_2O .

Tabla 36: Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 1 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.

NP	DLS (nm)	TEM (nm) Nanopartículas	TEM (nm) Agregados	TEM (nm) Sistema	P.Z. (mV)
Cu ⁰	>1000	534 ± 89	-	854 ± 53	10,7 ± 0,7
CuO	340 ± 62	76 ± 11	43 ± 4	233 ± 36	12,6 ± 1,1
Cu ₂ O	>1000	320 ± 61	-	-	9,76 ± 0,6

Los sistemas de agregados embebidos con nanopartículas presentan una muy baja estabilidad en suspensión indicado por los bajos valores de los potenciales Z, esta tendencia se debe a los grandes tamaños de los sistemas, los cuales tienden a precipitar.

V.4.2 Agregados de copolímero Tribloque PCL-b-POE-b-PCL 2 (TB POE-PCL 2).

De forma similar a los agregados de Tribloque POE-PCL 1, los agregados del tribloque POE-PCL 2 mantienen su morfología esférica en los casos que están aislados de las nanopartículas, cuando hay nanopartículas involucradas, los agregados se reordenan perdiendo su morfología. De las micrografías TEM se puede observar que existe una leve asociación de las nanopartículas de cobre con los agregados formados, pero no existe incorporación de las nanopartículas en los agregados. Las micrografías TEM se muestran en la Figura 60 y los valores de tamaños y potencial Z se resumen en la tabla 37.

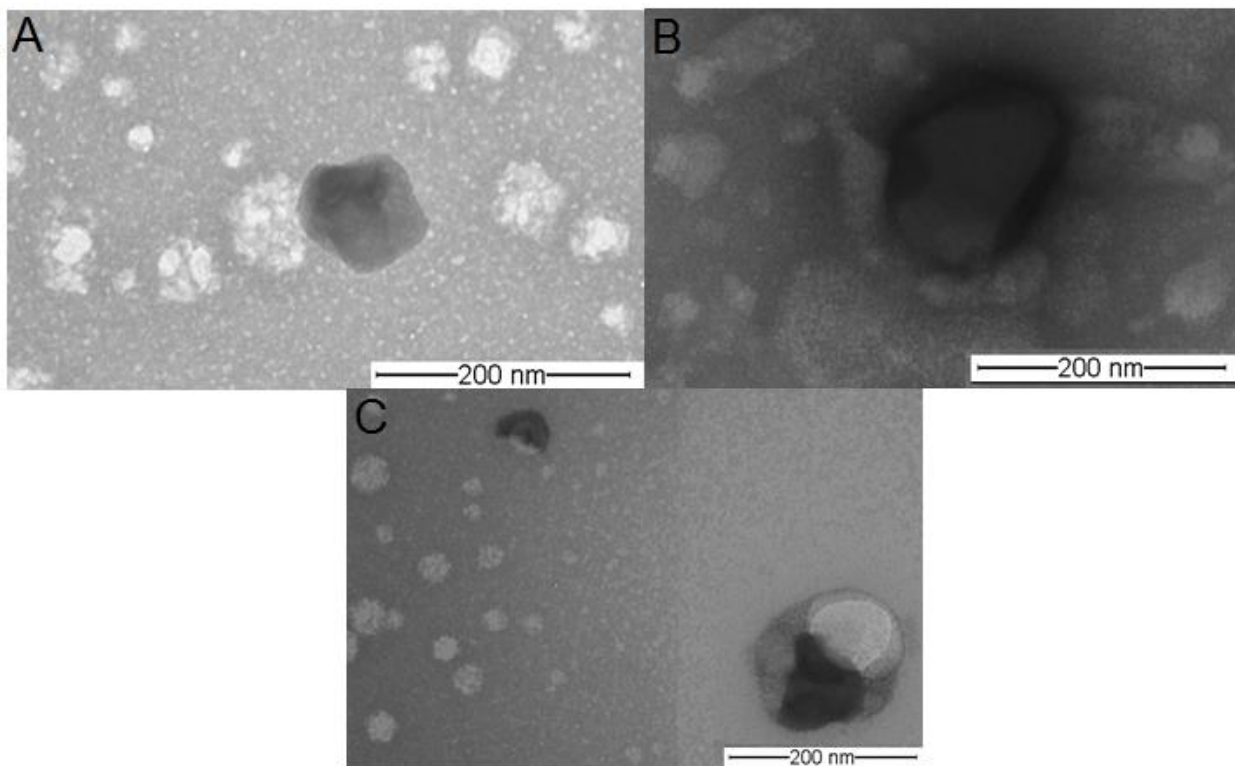


Figura 60. Micrografías TEM de sistemas de agregados TB POE-PCL 2 con NP de Cobre, A) NP de Cu^0 , B) NP de CuO y C) NP de Cu_2O .

Tabla 37: Resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB POE-PCL 2 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.

NP	DLS (nm)	TEM (nm) Nanopartículas	TEM (nm) Agregados	TEM (nm) Sistema	P.Z. (mV)
Cu^0	111 ± 23	97 ± 9	55 ± 6	-	$12,1 \pm 1,1$
CuO	75 ± 16 y 220 ± 45	152 ± 11	86 ± 6	193 ± 13	$11,2 \pm 0,9$
Cu_2O	122 ± 21	81 ± 7	51 ± 4	102 ± 11	$9,64 \pm 0,7$

De forma similar al tribloque POE-PCL 1, los bajos valores de potencial Z demuestran la baja estabilidad en suspensión que presentan estos sistemas, la ausencia en la detección de sistemas grandes por las técnicas de DLS y TEM se debe a la rápida precipitación de

estos sistemas, al tener una rápida precipitación no es posible ser detectados por estas técnicas.

V.4.3 Agregados de copolímero Dibloque PCL-b-POE 1 (DB POE-PCL 1).

Para los agregados del dibloque 1 de PCL-b-POE se observa la presencia de al menos dos poblaciones, las cuales representan, por un lado, a los agregados de copolímero en bloque y, por otro lado, a los sistemas de nanopartículas de cobre con los agregados. Esto se debe a que las nanopartículas se encuentran en menor cantidad en comparación a los agregados. Los promedios de tamaños de las poblaciones de los sistemas obtenidos por DLS son corroborados en las micrografías TEM presentadas en la Figura 61, en donde se puede observar la morfología de los agregados en conjunto a las nanopartículas de cobre. Tanto para las nanopartículas de cobre cero como para óxido de cobre II se observan aglomeraciones en donde los agregados de copolímero se adsorben alrededor de las nanopartículas metálicas.

La Tabla 38 resume los resultados de tamaños promedio de DLS, TEM y Potencial Z para el DB POE-PCL 1 con las tres nanopartículas sintetizadas.

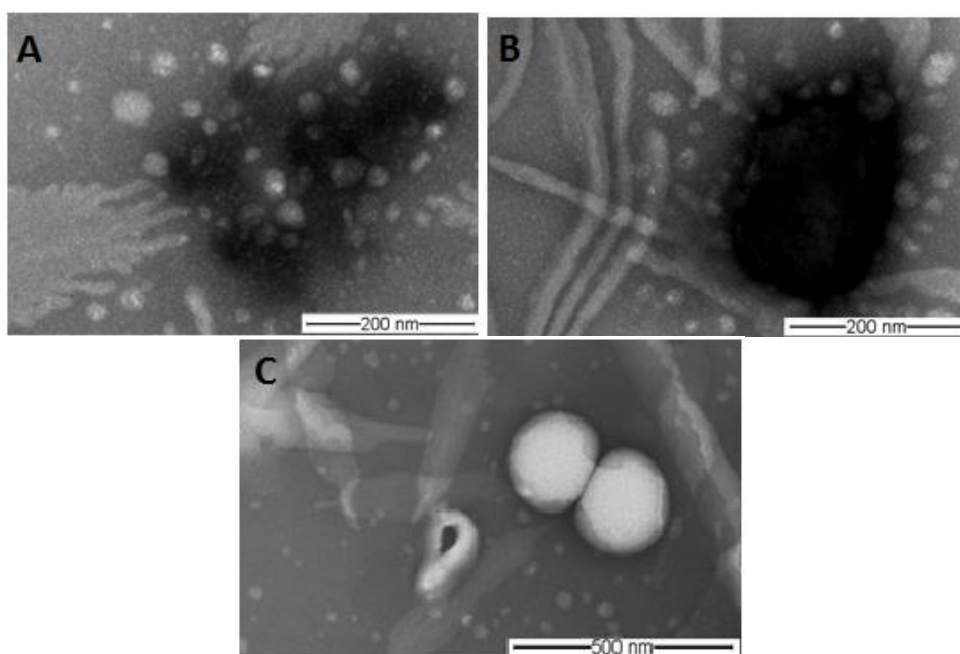


Figura 61. Micrografías TEM de sistemas de agregados DB POE-PCL 1 con NP de Cobre, A) NP de Cu⁰, B) NP de CuO y C) NP de Cu₂O.

Tabla 38: Resumen de resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM y valores de Potencial Z para agregados de DB POE-PCL 1 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.

NP	DLS (nm)	TEM (nm) Nanopartículas	TEM (nm) Agregados	TEM (nm) Sistema	P.Z. (mV)
Cu ⁰	47 ± 12 y 284 ± 43	80 ± 7	38 ± 3	265 ± 44	15,7 ± 1,4
CuO	267 ± 44 y 486 ± 67	258 ± 41	59 ± 4	399 ± 51	13,8 ± 1,3
Cu ₂ O	208 ± 49	60 ± 4	217 ± 38	230 ± 40	16,1 ± 1,6

La comparación de los valores de potencial Z de los sistemas de Dibloque POE-PCL 1 con respecto a los tribloques antes mencionados, se observan mejores resultados para el Dibloque POE-PCL 1, indicando una mayor estabilidad del sistema debido a una mejor asociatividad entre las nanopartículas metálicas y los agregados. De todas formas, los sistemas tienden a precipitar.

V.4.4 Agregados de copolímero Dibloque 2 PCL-b-POE (DB POE-PCL 2).

Los agregados del Dibloque de POE-PCL 2, pierden la morfología inicial de micelar esférica para el caso de Cobre 0, mientras que para los óxidos de cobre mantiene su morfología. De las micrografías TEM se puede observar que existe una asociación entre las nanopartículas de cobre y los agregados, los agregados tienden a adsorberse en la superficie de las partículas metálicas, obteniendo una estabilización de estos sistemas. Los copolímeros dibloques presentan una mayor estabilidad en suspensión que los copolímeros tribloques, esto se debe a que presentan una mayor estabilización de la corona hidrofílica, al presentar una mayor polaridad del copolímero. Las micrografías TEM se muestran en la Figura 62 y los resultados de tamaños y potencial Z se resumen en la tabla 39.

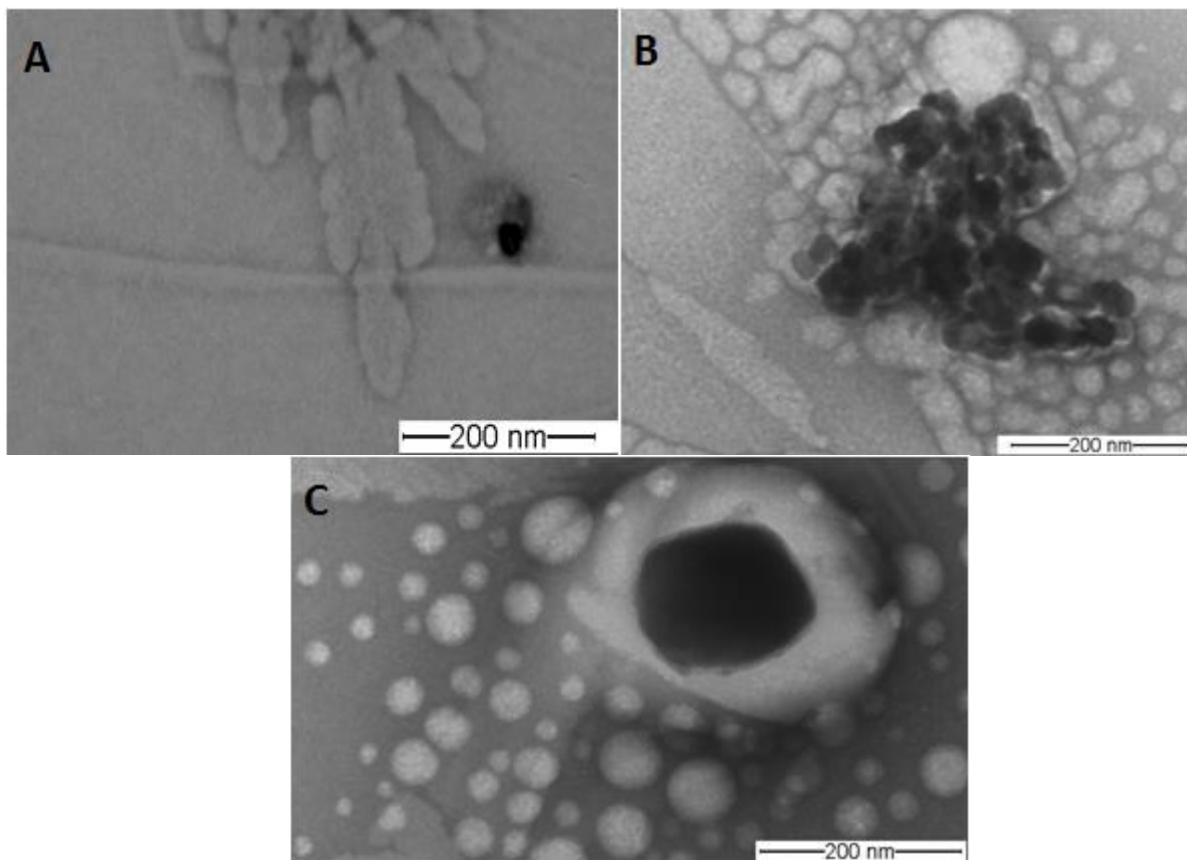


Figura 62. Micrograffías TEM de sistemas de agregados DB POE-PCL 2 con NP de Cobre, A) NP de Cu^0 , B) NP de CuO y C) NP de Cu_2O .

Tabla 39: Resumen de resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z para agregados de DB POE-PCL 2 con nanopartículas de cobre y sus óxidos.

NP	DLS (nm)	TEM (nm) Nanopartículas	TEM (nm) Agregados	TEM (nm) Sistema	P.Z (mV)
Cu^0	208 ± 47 y 730 ± 103	30 ± 2	163 ± 12	73 ± 6	$14,5 \pm 1,4$
CuO	533 ± 68	49 ± 3	41 ± 5	374 ± 45	$16,3 \pm 1,5$
Cu_2O	389 ± 53	172 ± 14	63 ± 5	331 ± 56	$13,8 \pm 1,4$

De forma similar al Dibloque POE-PCL 1, los resultados de potencial Z indicativos de la estabilidad en suspensión son mejores que los Tribloques de POE-PCL, pero de todas formas tienden a precipitar, ésta característica se debe a los grandes tamaños que presentan estos sistemas.

V.4.5 Agregados de copolímero Tribloque PVP-b-PCL-b-PVP (TB PVP-PCL)

Los agregados del copolímero tribloque de PVP-PCL presentan al menos dos poblaciones de agregados en todos los casos ensayados con nanopartículas de cobre y óxido de cobre II. Para los ensayos con nanopartículas de cobre cero y cobre II, se observa que las nanopartículas se incorporan dentro del agregado, a diferencia de las partículas de óxido de cobre I que presentan mayores tamaños. Esta estabilización de las nanopartículas dentro de los agregados se refleja en el aumento del potencial Z de los sistemas, el sistema de óxido de cobre II tiende a precipitar al no estar asociado, en comparación con los agregados con cobre cero y óxido de cobre II que al estar asociados presentan una mayor estabilización en suspensión.

Las micrografías TEM se muestran en la Figura 63 y los valores de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y los valores de Potencial Z. se resumen en la tabla 40.

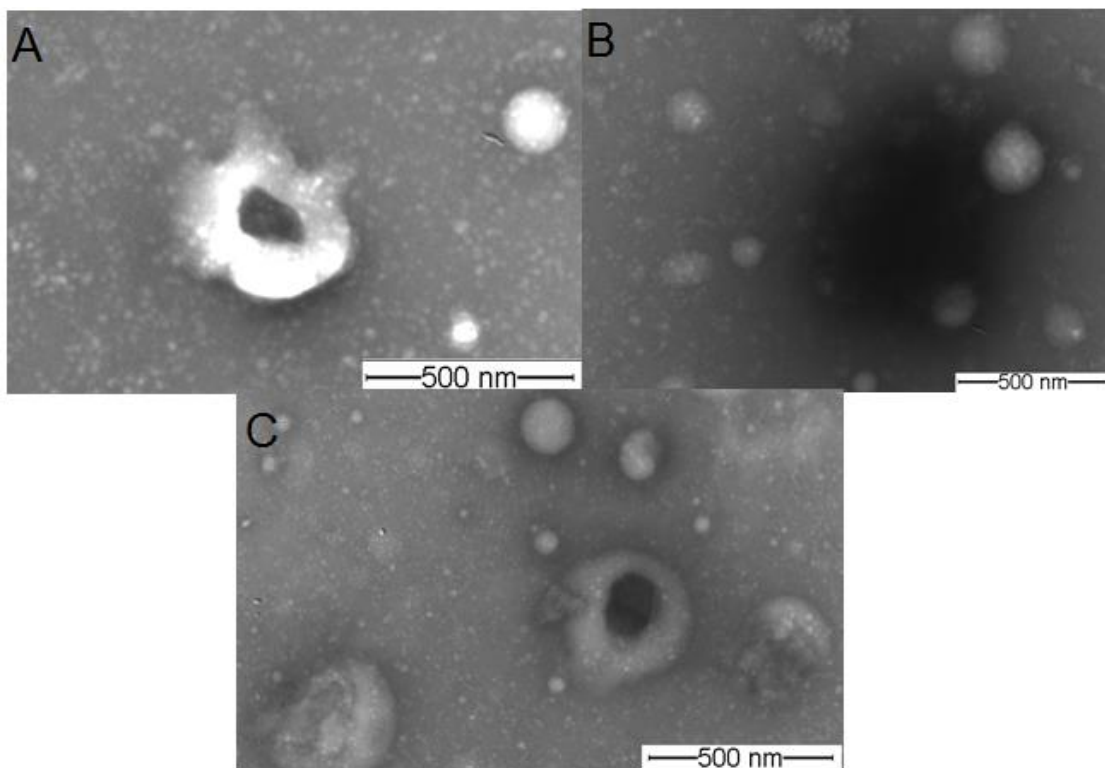


Figura 63. Micrografías TEM de sistemas de agregados TB PVP-PCL con NP de Cobre, A) NP de Cu^0 , B) NP de CuO y C) NP de Cu_2O .

Tabla 40: Resumen de resultados de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z. para agregados de TB PVP-PCL con nanopartículas de cobre y sus óxidos.

NP	DLS (nm)	TEM (nm) Nanopartículas	TEM (nm) Agregados	TEM (nm) Sistema	P.Z (mV)
Cu^0	139 ± 42 y 779 ± 164	150 ± 37	188 ± 39	375 ± 41	$16,3 \pm 1,6$
CuO	141 ± 44 y 646 ± 160	564 ± 79	154 ± 31	776 ± 105	$3,98 \pm 0,2$
Cu_2O	30 ± 9 y 328 ± 67	147 ± 29	66 ± 8 y 220 ± 37	383 ± 56	$16,0 \pm 1,5$

Como se mencionó anteriormente los sistemas de agregados del copolímero tribloque PVP-PCL que tienen incorporados nanopartículas de cobre II presentan una diferencia en

tamaños y morfologías con respecto a los sistemas de agregados con las nanopartículas de cobre cero y cobre I, este efecto se ve reflejado en los valores de potencial, obteniendo una baja estabilidad en suspensión, es decir, los sistemas de agregados con nanopartículas de cobre II tienden a precipitar inmediatamente a comparación con los sistemas de agregados con nanopartículas de cobre cero y cobre I que presentan valores mayores de potencial Z.

V.4.6 Agregados de copolímero Dibloque PVP-b-PCL (DB PVP-PCL).

Los agregados del copolímero dibloque de PVP-PCL presentan un aumento de su tamaño de agregados al estar asociados con las nanopartículas de cobre, manteniendo su morfología esférica en todos los casos. Para todas las nanopartículas de cobre y sus óxidos se presentan asociación e incorporación de estas en la matriz polimérica, esta incorporación se refleja en los valores de potenciales Z sobre 20 mV. Las micrografías TEM se muestran en la Figura 64 y los valores se resumen en la tabla 41.

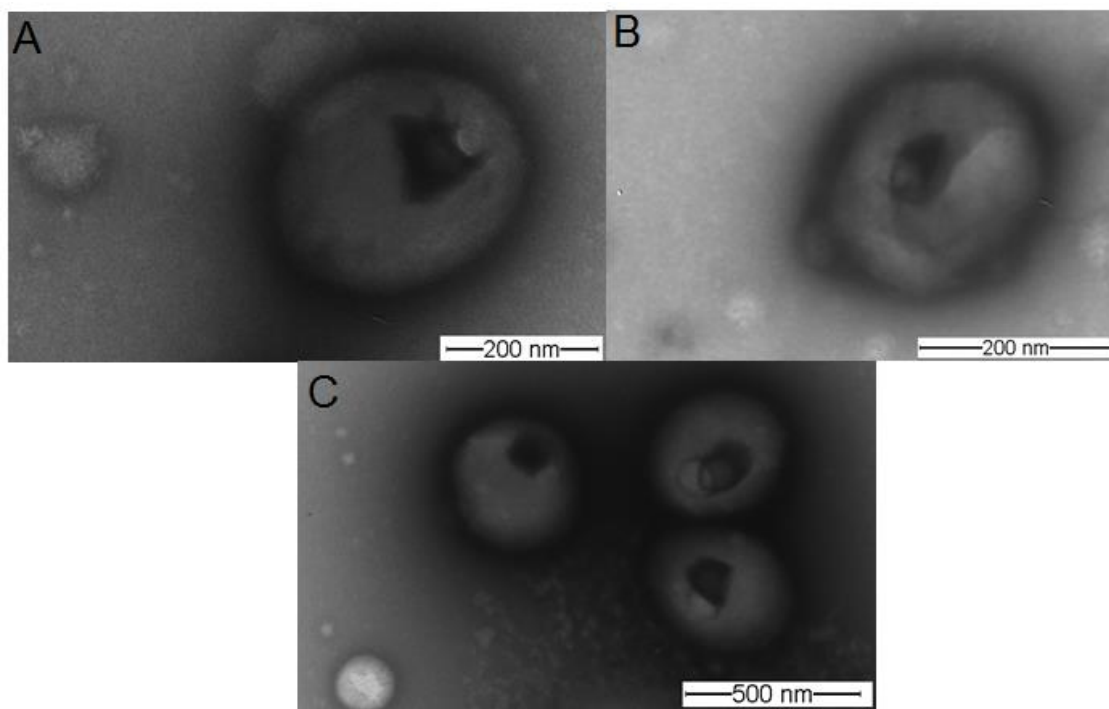


Figura 64. Micrografías TEM de sistemas de agregados DB PVP-PCL con NP de Cobre, A) NP de Cu^0 , B) NP de CuO y C) NP de Cu_2O .

Tabla 41: Resumen de distribución de tamaños obtenidos por DLS y TEM, y valores de Potencial Z para agregados de DB PVP-PCL con nanopartículas de cobre y sus óxidos.

NP	DLS (nm)	TEM (nm) Nanopartículas	TEM (nm) Agregados	TEM (nm) Sistema	P.Z (mV)
Cu ⁰	189 ± 44	108 ± 14	217 ± 46	320 ± 64	22,0 ± 2,3
CuO	175 ± 37	71 ± 8	44 ± 3	230 ± 51	21,7 ± 2,1
Cu ₂ O	137 ± 29	135 ± 21	156 ± 24	396 ± 60	23,9 ± 2,3

En general, existe una asociación entre las nanopartículas de cobre y los agregados de copolímeros en bloque, debido al carácter hidrofóbico que presentan los agregados, siendo los copolímeros que contienen dentro su estructura a la vinilpirrolidona, los que presentan una mejor incorporación de las nanopartículas con mejores estabilidades en suspensión. El aumento de afinidad de los copolímeros con vinilpirrolidona en comparación con los de óxido de etileno, puede ser corroborado por la extensa lista de estudios, en donde, se utiliza homopolímeros y copolímeros de vinilpirrolidona para la estabilización de nanopartículas de cobre.⁷⁷⁻⁸⁰

A modo de resumen de resultados y metodologías usadas en el trabajo de tesis podemos decir lo siguiente:

Los copolímeros en bloque fueron sintetizados siguiendo las rutas bibliográficas, para lo que la experiencia del grupo de investigación en polimerización fue muy provechosa. Los copolímeros en bloque fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y termogravimétricas para corroborar de la correcta copolimerización y mientras que por SEC fue posible determinar los pesos moleculares de cada copolímero. La diferencia en los grados de polimerizaciones conlleva a una diferencia en el comportamiento que van a presentar los agregados en suspensión acuosa y luego frente a la incorporación de las nanopartículas metálicas.

Los agregados de copolímeros en bloque se prepararon mediante el uso de técnicas reportadas realizando la comparación de dos técnicas altamente utilizadas, método directo y el método indirecto o diálisis, ambas técnicas permiten la formación de agregados para diferentes objetivos. El método directo permite la obtención de agregados rápidamente sin control de los tamaños, esto lleva a tener un alto número de poblaciones de agregados, de los cuales los de mayor tamaño tienden a precipitar inmediatamente, en cambio, el método indirecto o de diálisis permite la formación de agregados de forma lenta, pero controlada, formando agregados micelares más uniformes y estables.

Para estudiar los sistemas con nanopartículas se necesitan agregados lo más estables posible, tanto morfológicamente como en suspensión. Para lo anterior, el método indirecto presenta los mejores resultados en todos los casos estudiados en comparación con el método directo, por esta razón, el método indirecto es el indicado para continuar con el estudio de agregados de copolímeros con nanopartículas de cobre.

Para poder estudiar los sistemas de agregados poliméricos y encontrar las condiciones ideales u óptimas para la incorporación de nanopartículas metálicas, este trabajo se enfocó en estudiar las condiciones externas de la formación de agregados, es decir, se analizaron los casos con distintos solventes, concentraciones de los copolímeros y temperatura.

Efectos externos que son influyentes en los cambios de morfologías y de estabilidad en suspensión de los agregados poliméricos.

Finalmente, una vez encontradas las condiciones óptimas para los sistemas de agregados (método de diálisis en solvente DMF a temperatura ambiente y concentración 1 % en peso de copolímero), se sintetizaron las nanopartículas de cobre y sus óxidos. Se siguió una ruta bibliográfica de síntesis, siendo sólo modificadas en tiempos de reacción o en el procedimiento de purificación, modificaciones menores que no alteraron la reacción. Las nanopartículas fueron caracterizadas, para corroborar su naturaleza, mediante las técnicas de UV-Vis, DLS y TEM.

Las nanopartículas de cobre y sus óxidos fueron incorporadas en los sistemas de agregados poliméricos para formar un gran conglomerado. Se estudiaron sus interacciones y cómo las nanopartículas pueden influir en las morfologías y estabilidades de estos sistemas. Al incorporar las nanopartículas inmediatamente se observó una desestabilización de los sistemas (para todos los casos), perdiendo la morfología micelar esférica, pero se pudo apreciar una interacción de las nanopartículas metálicas con los polímeros, encontrando que, aunque son sistemas inestables, estos permanecen unidos en la formación de este gran conglomerado.

VI. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo de tesis son las siguientes:

1. Se logró sintetizar y caracterizar los copolímeros en bloque (dibloque y tribloque) anfifílicos de polivinilpirrolidona con policaprolactona (PVP-PCL) y de polioxido de etileno con policaprolactona (POE-PCL).
2. Se determinaron las condiciones óptimas para la obtención de agregados de copolímeros en bloque anfifílicos en solución acuosa, variando la metodología y las condiciones de preparación, tales como composición, concentración, peso molecular de los copolímeros, solvente y temperatura. Obteniendo como condiciones óptimas la preparación por método de diálisis en solvente DMF a temperatura ambiente y concentración 1 % en peso de copolímero.
3. En general las morfologías de los agregados de copolímeros en bloque son micelares esféricas, sin embargo, en algunos casos al variar la concentración se obtienen agregados de mayor tamaño sin morfología definida.
4. Se sintetizaron y caracterizaron las nanopartículas de Cobre y sus óxidos a partir de rutas sintéticas reportadas en la literatura, con algunas modificaciones menores. Las nanopartículas de cobre, debido a su inestabilidad, tienden a oxidarse rápidamente y a agregarse aumentando el tamaño de partícula.
5. Se obtuvieron sistemas de agregados de copolímeros con nanopartículas de cobre y sus óxidos a partir de la mezcla de cada uno de ellos previamente preparados. De los resultados obtenidos se puede concluir que, con respecto a la morfología, los sistemas que contenían agregados de copolímeros de POE-PCL presentaron la pérdida de la forma micelar esférica al incluir las nanopartículas de cobre, mientras que de los sistemas que incluían PVP-PCL mantenían su forma inicial. Con respecto a las estabildades en suspensión, se favorecen en estabilidad a los copolímeros de PVP-PCL con respecto a los de POE-PCL, y comparando las estructuras, en

general los copolímeros dibloques presentan mejores sistemas que los copolímeros tribloques.

6. Para todos los casos existe una asociación de los agregados de copolímeros en bloque con las nanopartículas de cobre y sus óxidos, debido a interacciones entre ambos sistemas que originan el sistema híbrido final.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Milazzo G, C. S., Sharma V.K. *wiley, chichester* **1978**.
- 2) Hausmann R., Hidalgo C. et al, The Atlas of Economic Complexity, **2008**, 134.
- 3) Hausmann R., Hidalgo C. et al, The Observatory of Economic Complexity, **2018**.
- 4) Cochilco, Ministerio de Minería de Chile, Reporte de Precios del Cobre Refinado Annual, **2017**.
- 5) Crandall, C. S. *University of Illinois, Agriculture experiment station* **1909**, bulletin N° 135, 205.
- 6) Raffi, M.; Mehrwan, S.; Bhatti, T.; Akhter, J.; Hameed, A.; Yawar, W.; ul Hasan, M. *M. Ann Microbiol* **2010**, 60, 75.
- 7) P.L.Nayak, I. S. a. *World Journal of Nano Science & Technology* **2013**, 2, 10.
- 8) Cioffi, N.; Torsi, L.; Ditaranto, N.; Tantillo, G.; Ghibelli, L.; Sabbatini, L.; Bleve-Zacheo, T.; D'Alessio, M.; Zambonin, P. G.; Traversa, E. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 5255.
- 9) Palza H., *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, 16(1), 2099-2116
- 10) Azzam T., Eisenberg A., Langmuir, **2007**, 23 (4), pp 2126–2132
- 11) Foldbjerg R., Olesen P., Hougaard M., Dang D., Hoffmann H.J., Autrup H. *Toxicology Letters*, volume 190, Issue 2, **2009**, 156-162.
- 12) Javed R., Ahmed M., Ul Haq I., Nisa S., Zia M. *Materials Science and Engineering: C*, Volume 79, **2017**, 108-115.
- 13) McBain, J. W.; Schryver, S. B.; Ramsden, W.; Cross, C. F.; Schidrowitz, P.; Dreaper, W. P.; Turner, T.; Worley, F. P.; Martin, C. J.; Bousfield, W. R.; Morse, H. N.; Henri, V.; Freundlich, H.; The, C.; Ostwald, W.; Chapman, C.; Senter, G. *Transactions of the Faraday Society* **1913**, 9, 93.
- 14) Hartley, G. S. *Aqueous Solution of the Paraffin-Chain Salt* **1936**, Hermann.
- 15) Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1989**, 22, 1449.
- 16) Krausch, G.; Magerle, R. *Advanced Materials* **2002**, 14, 1579.
- 17) Hamley, I. W. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, 13, R643.
- 18) Lazzari, M.; López-Quintela, M. A. *Advanced Materials* **2003**, 15, 1583.
- 19) Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G. p. *Science* **1996**, 273, 343.
- 20) Elbs, H.; Drummer, C.; Abetz, V.; Krausch, G. *Macromolecules* **2002**, 35, 5570.
- 21) Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voight-Martin, I.; Leibler, L. *Macromolecules* **1995**, 28, 3080.
- 22) Elbs, H.; Abetz, V.; Hadziioannou, G.; Drummer, C.; Krausch, G. *Macromolecules* **2001**, 34, 7917.
- 23) Takahashi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2002**, 35, 4859.
- 24) Alexandridis, B. L. a. P. *Editorial Elsevier* **2006**, 1.
- 25) Yu, K.; Bartels, C.; Eisenberg, A. *Langmuir* **1999**, 15, 7157.
- 26) Vangeyte, P.; Leyh, B.; Heinrich, M.; Grandjean, J.; Bourgaux, C.; Jérôme, R. *Langmuir* **2004**, 20, 8442.
- 27) Letchford, K.; Burt, H. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2007**, 65, 259.
- 28) Yu, Y.; Eisenberg, A. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 8383.

- 29) Kreutzer, G.; Ternat, C.; Nguyen, T. Q.; Plummer, C. J. G.; Månson, J.-A. E.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Sun, F.; Sheiko, S. S.; Herrmann, A.; Ouali, L.; Sommer, H.; Fieber, W.; Velazco, M. I.; Klok, H.-A. *Macromolecules* **2006**, 39, 4507.
- 30) Tuzar, Z.; Kratochvíl, P. *Advances in Colloid and Interface Science* **1976**, 6, 201.
- 31) Kataoka, K.; Harada, A.; Nagasaki, Y. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, 47, 113.
- 32) Rodríguez-Hernández, J.; Chécot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 691.
- 33) Choucair, A.; Lavigneur, C.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2004**, 20, 3894.
- 34) Yu, K.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **1996**, 12, 5980.
- 35) Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, 9, 677.
- 36) Ritacco, H.; Kurlat, D. H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, 218, 27.
- 37) Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, 26, 7353.
- 38) Riess, G. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1107.
- 39) Rösler, A.; Vandermeulen, G. W. M.; Klok, H.-A. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, 53, 95.
- 40) Zhao, C. L.; Winnik, M. A.; Riess, G.; Croucher, M. D. *Langmuir* **1990**, 6, 514.
- 41) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chemical Reviews* **2003**, 104, 293.
- 42) Pisignano, D.; Persano, L.; Gigli, G.; Visconti, P.; Stomeo, T.; Vittorio, M. D.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Cingolani, R. *Nanotechnology* **2004**, 15, 766.
- 43) Sau, T. K.; Rogach, A. L.; Jäckel, F.; Klar, T. A.; Feldmann, J. *Advanced Materials* **2010**, 22, 1805.
- 44) Castro, C. L. d. *New Orleans, USA* **2002**.
- 45) J.D.S., M. G. G. a. *Godget World Academy Of Science, Engineering and Technology* **2008**, 43, 357.
- 46) Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2002**, 18, 2888.
- 47) Kamata, K.; Lu, Y.; Xia, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 2384.
- 48) Gadd, G. M. *New Phytologist* **1993**, 124, 25.
- 49) M.E. Letelier, M. M., V. Gonzalez-Lira, M. Fáunder, P. aracena-Parks. *Chemico-Biological Interactions* **2006**, 164, 39.
- 50) Yelin G, T. M., Sadowski GE *Am J Forensic Med Pathol* **1987**, 8, 78.
- 51) Jr, C. P. P. *Wiley-Interscience* **2003**, 1.
- 52) Leon Kety, C. J. *ECIPerú* **2011**, 8, 3.
- 53) Lee, Y.; Choi, J.-r.; Lee, K. J.; Stott, N. E.; Kim, D. *Nanotechnology* **2008**, 19, 415604.
- 54) Gou, L.; Murphy, C. J. *Nano Letters* **2002**, 3, 231.
- 55) Anandan, S.; Lee, G.-J.; Wu, J. J. *Ultrasonics Sonochemistry* **2012**, 19, 682.
- 56) ProChile Chile: *Principal Productor y Exportador de Cobre del Mundo*, www.prochile.cl.
- 57) Pro-Cobre www.procobre.org **2011**.
- 58) Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, 8805.

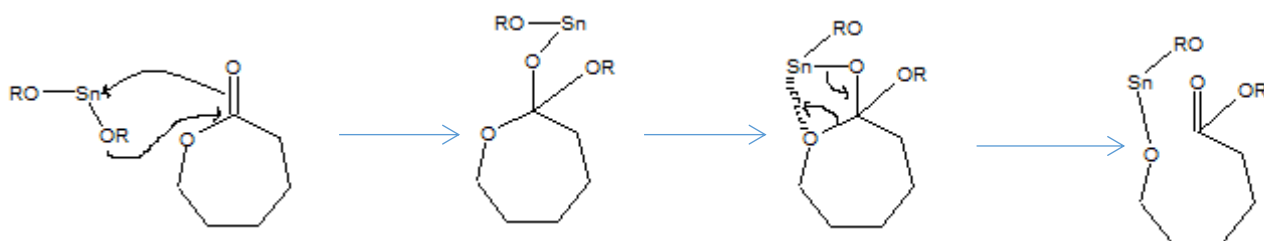
- 59) Leiva, A.; Saldías, C.; Quezada, C.; Toro-Labbé, A.; Espinoza-Beltrán, F. J.; Urzúa, M.; Gargallo, L.; Radic, D. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 3035.
- 60) *NICOMP 380 DLS, User Manual*, Section 2 DLS Theory.
- 61) *Z-Meter Inc. User Manual, Potencial Z*.
- 62) Qinn, T. H. a. F. X. *John Wiley and Sons Ltd* **1999**, *2nd Edition*.
- 63) Suriñach, S.; Bordas Alsina, S.; Baró, M.; Clavaguera-Mora, M.; Clavaguera, N. In *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 1992; Vol. 31, p 11.
- 64) Gutiérrez Bouzán, M. C.; Burdó Expósito, A.; Cegarra Sánchez, J. **2009**.
- 65) Owen, T. *Alemania, Agilent Technologies* **2000**.
- 66) Roldán, M.; Frattini, A.; Sanctis, O.; Pellegrini, N. In *Anales afa* 2005; Vol. 17.
- 67) Bogdanov, B.; Vidts, A.; Van Den Buicke, A.; Verbeeck, R.; Schacht, E. *Polymer* **1998**, *39*, 1631.
- 68) Llorente Uceta, M.A.; Horta Zubiaga, A; técnicas de caracterización de polímeros, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid (1991), 186-188.
- 69) Wang, Y.; Chen, P.; Liu, M. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 6000.
- 70) Kavanov A.V., Alakhov V.Y., Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst. 19, **2002**, 1–72.
- 71) Kim S.Y., Shin I.G., Lee Y.M., Cho C.S., Sung Y.K. J. Controlled Release. 51, **1998**, 13–22.
- 72) Kohori F., Yokoyama M., Sakai K., Okano T. J. Controlled Release. 78, **2002**, 155–163.
- 73) Chang, Y.; Teo, J. J.; Zeng, H. C. *Langmuir* **2004**, *21*, 1074.
- 74) Song, Y.; Doomes, E. E.; Prindle, J.; Tittsworth, R.; Holmes, J.; Kumar, C. S. S. R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9330.
- 75) Ming Yin, C.-K. W., Yongbing Lou, Clemens Burda, Jeffrey T. Koberstein, Yimei Zhu and Stephen O'Brien. *Journa of American Chemical Society* **2005**, *127*, 9506.
- 76) Thi My Dung Dang, Thi Tuyet Thu Le, Eric Fribourg-Blanc and Mau Chien Dang Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. **2011**, 2 015009
- 77) H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh, and S. H. Tang, *Langmuir*, **1997**, *13* (2), pp 172–175.
- 78) Volker Bühler, Ulrich Filges, Tanja Schneider, Patente US6592900B1, **1999**.
- 79) Zhenfang Zhang, Changming Dong, Cuihong Yang, Di Hu Jing Long, Ling Wang He Li, Yue Chen, Deling Kong, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2010**, volume 352, 10, 1600-1604.
- 80) Lata Sheo Bachan Upadhyay, Nikhil Kumar, *Journal Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, Volume 47, **2017**, *10*, 1436-1440.
- 81) Cheng, H. N. Barth, H. G.; Mays, J. W., Eds.; modern methods of polymer characterization, **1991**; pp 409493
- 82) Josephat U. Izunobi, Clement L. Higginbotham, *Journal of chemical Education*, **2011**, *88*, 1098–1104.
- 83) Kopecký, F., Fazekas T., Kopecká B., Kaclik, P. *Acta Facultatis Pharmaceuticae Universitatis Comenianae* · January **2007**, pp 84-94.
- 84) J. B. Bishop, J. C. Martin, W. M. Rosenblum. *J. Cryst. Growth*, **1991**, *110*, 164–170.
- 85) Bernard Lorber, Frédéric Fischer, Marc Bailly, Hervé Roy, Daniel Kern, *Biochemistry and molecular biology education*, **2012**, Vol. 40, No. 6, pp. 372–382,

- 86)Ricardo C. PASQUALI, Diego A. CHIAPPETTA & Carlos BREGNI, Acta Farm. Bonaerense, **2005**, 24 (4), pag 610 -8.
- 87)Kavita Borgohain, Norio Murase, and Shailaja Mahamuni. J. Appl. Phys. **2002**, 92, 1292.
- 88)Leiva Angel, Farias Alejandro, Gargallo Ligia, Radic' Deodato. Eur. Pol. Journal **2008**, 44, 2589-2598.
- 89)Chu-Hua Lu, Shiao-Wei Kuo, Wen-Teng Chang, Feng-Chih Chang, Macromol. Rapid Commun. **2009**, 30, 2121–2127

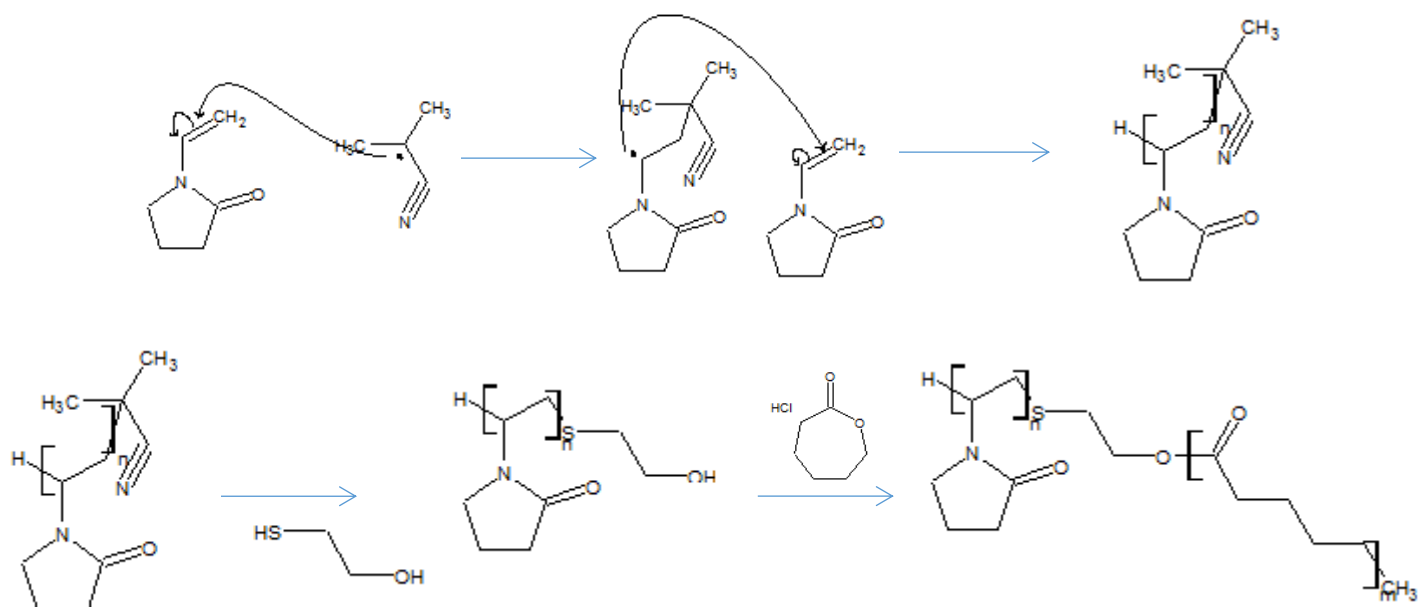
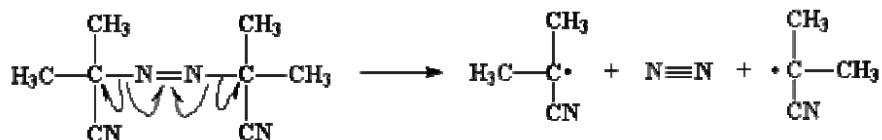
VIII. ANEXOS

Mecanismos de reacción

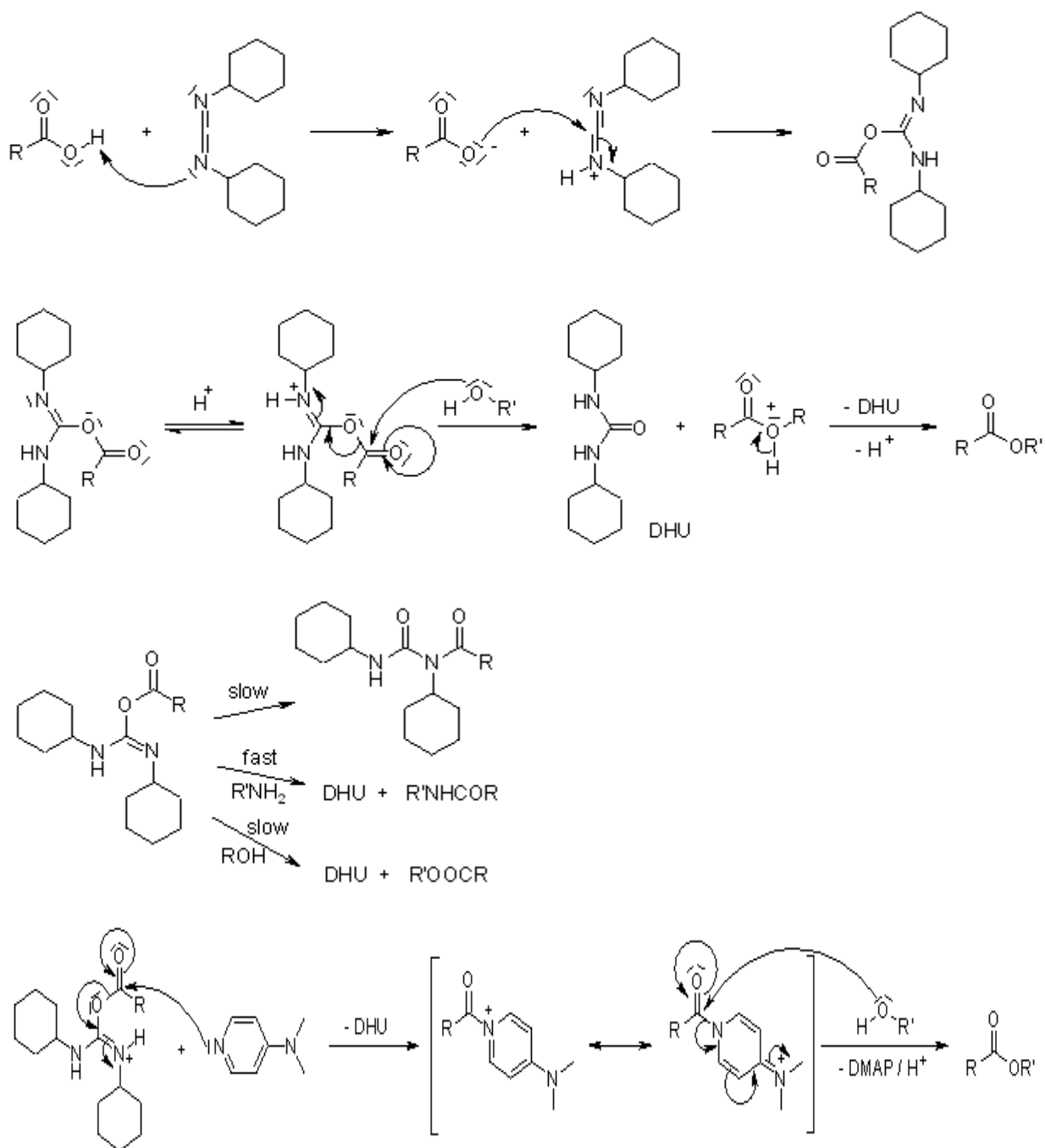
Mecanismo de reacción de POE-PCL por apertura de anillo de ε-caprolactona utilizando $(\text{OCT})_2\text{Sn}$ como catalizador.



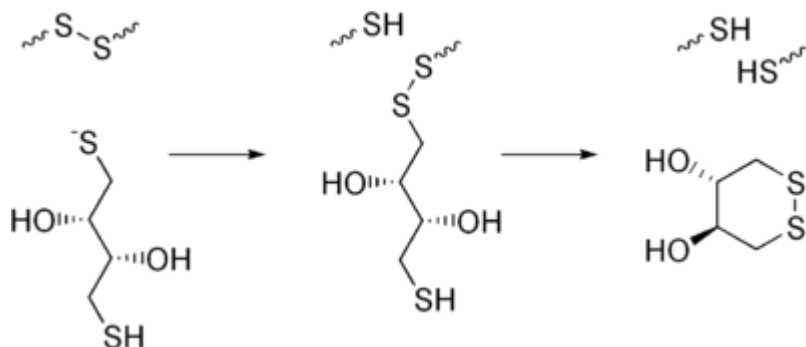
Mecanismo de reacción de PVP-PCL utilizando azobisisobutironitrilo



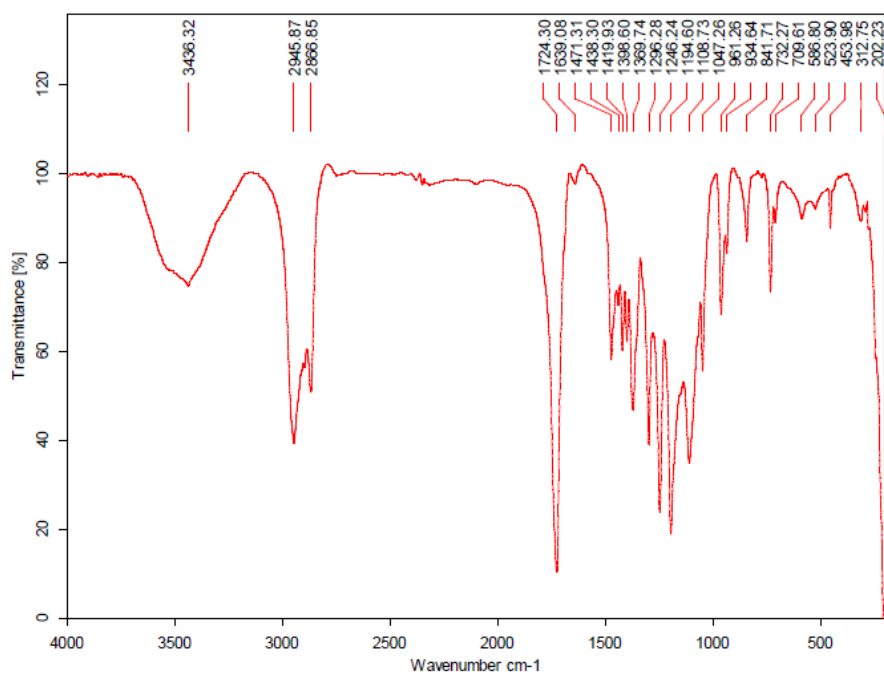
Mecanismos de reacción PVP-PCL utilizando ditiobis ácido propanoico, ciclohexilcarbodiimida y dimetilaminopiridina.



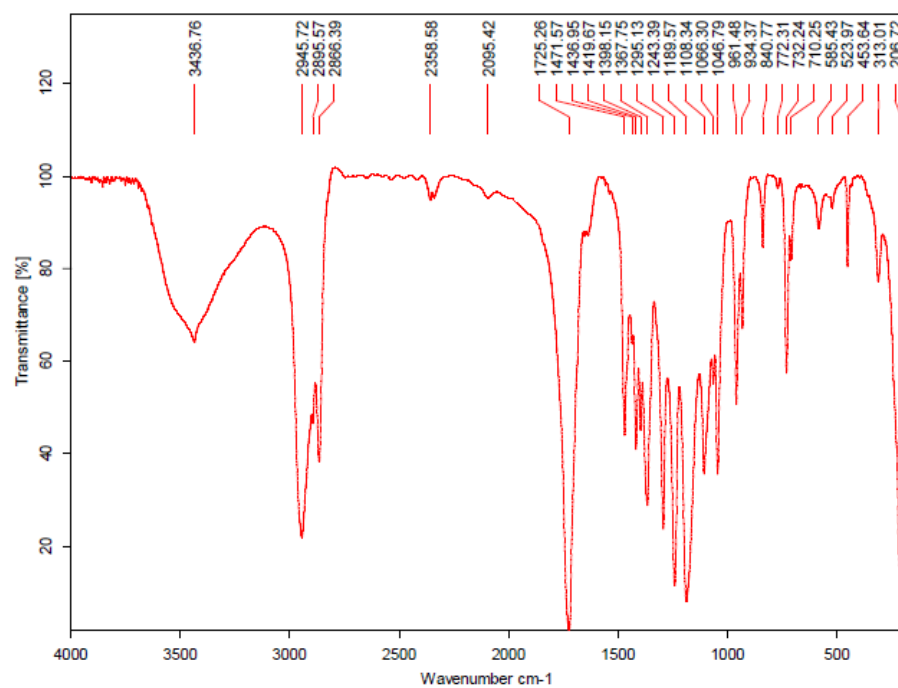
Mecanismo de reacción, efecto del ditiotretal en enlaces S-S



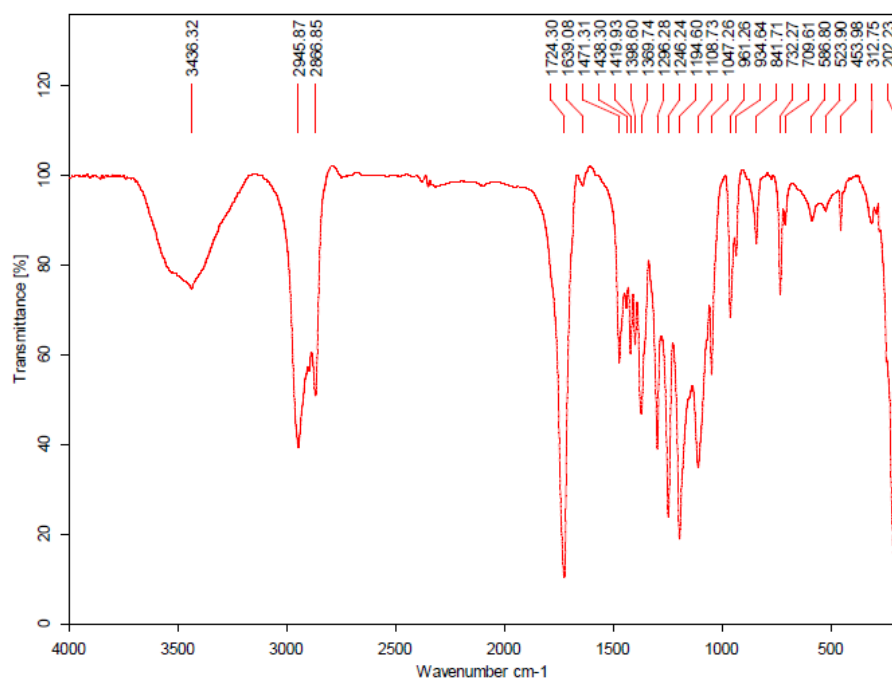
FT-IR de los copolímeros sintetizados y sus polímeros iniciales.



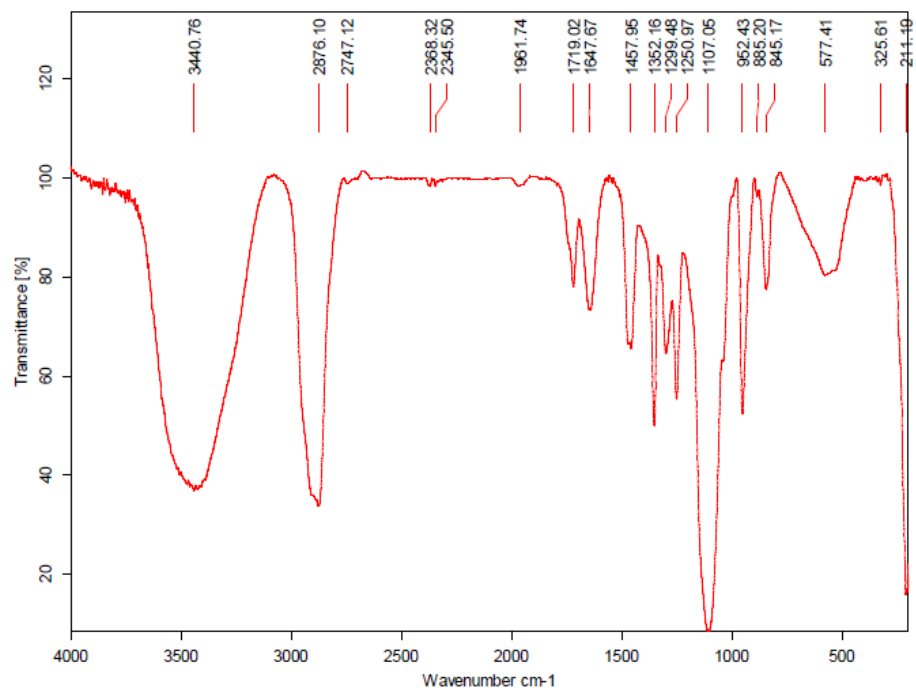
POE-Me 2000



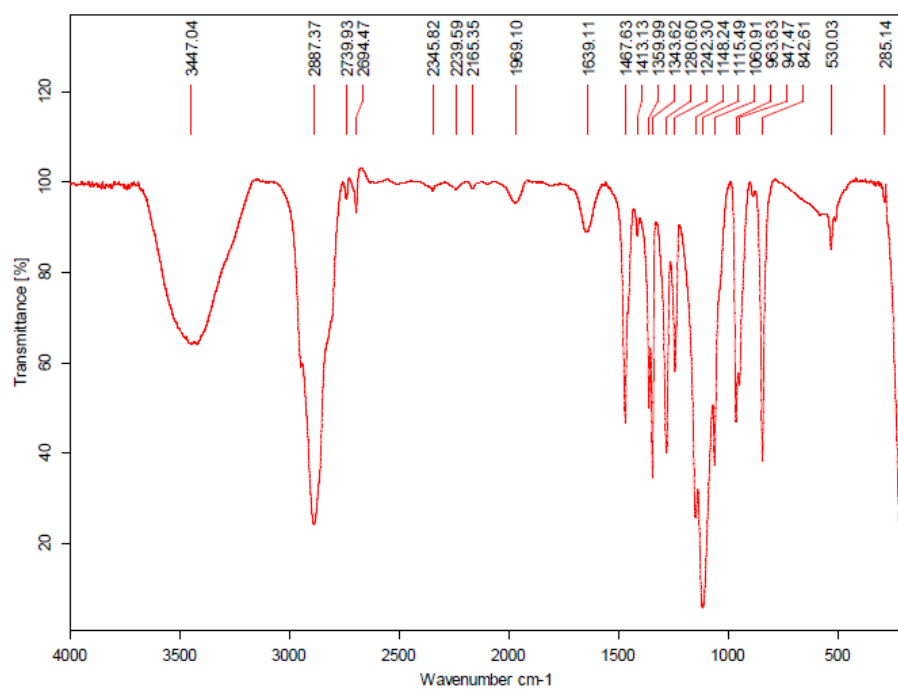
DB POE-b-PCL 1



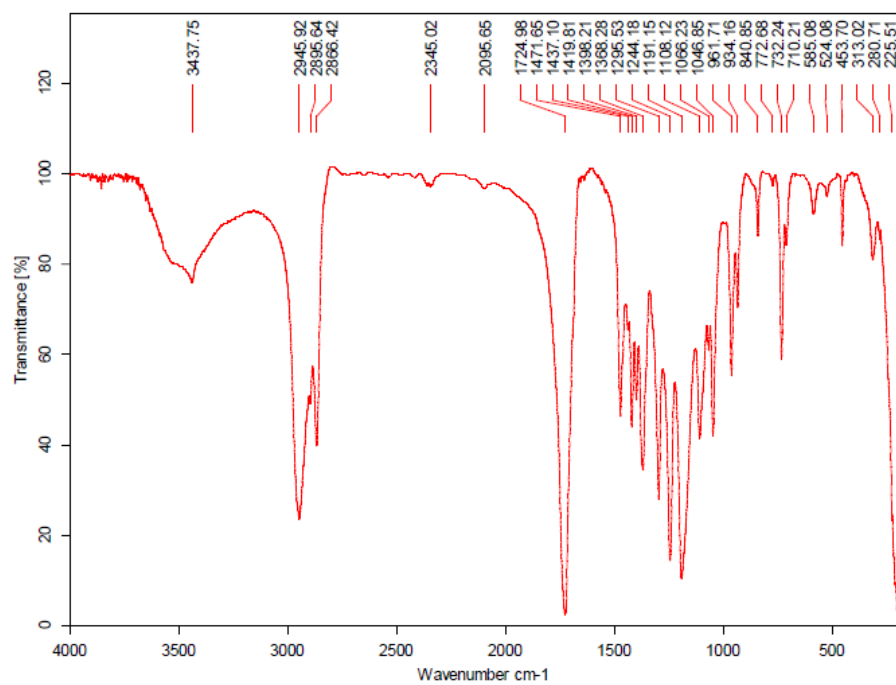
DB POE-b-PCL 2



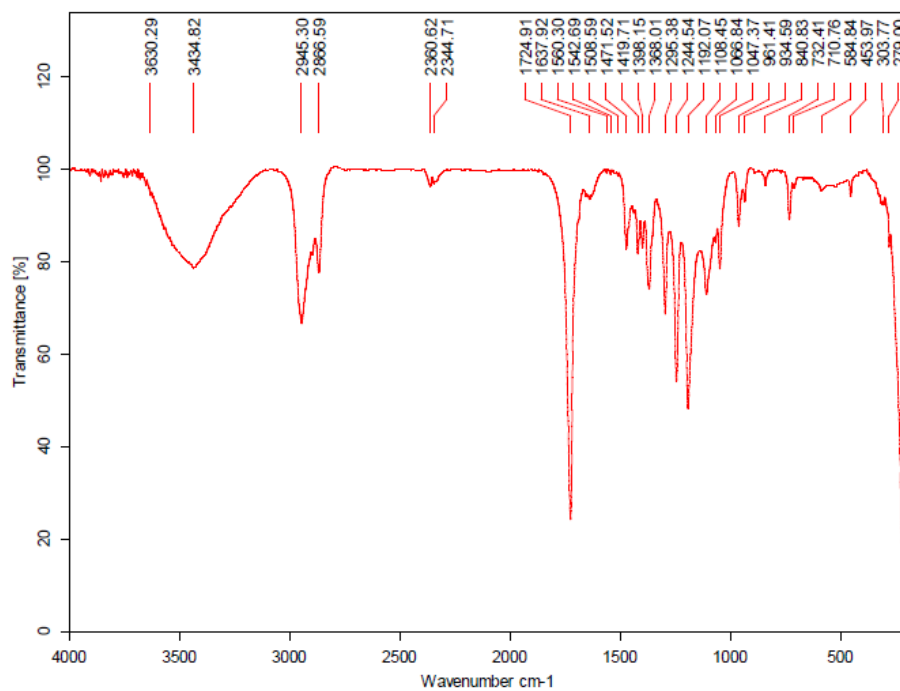
POE 2000



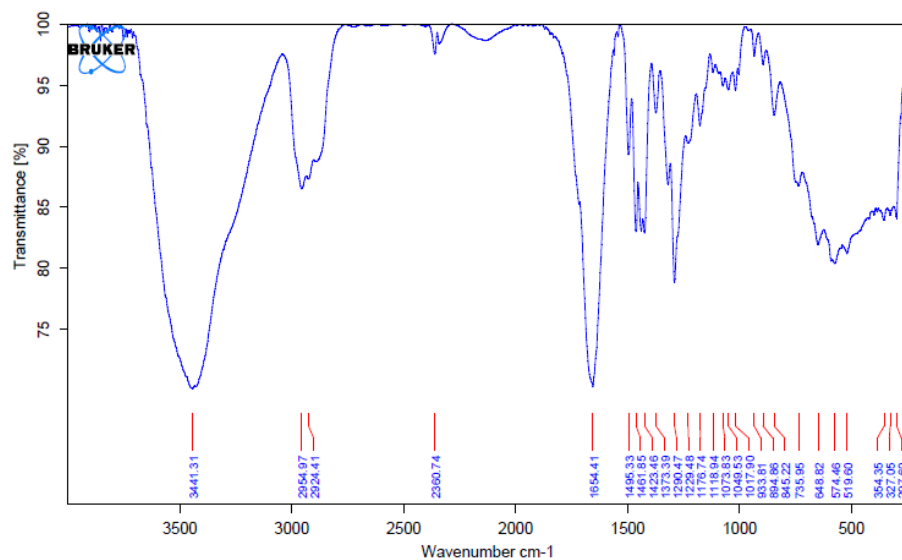
POE-4600



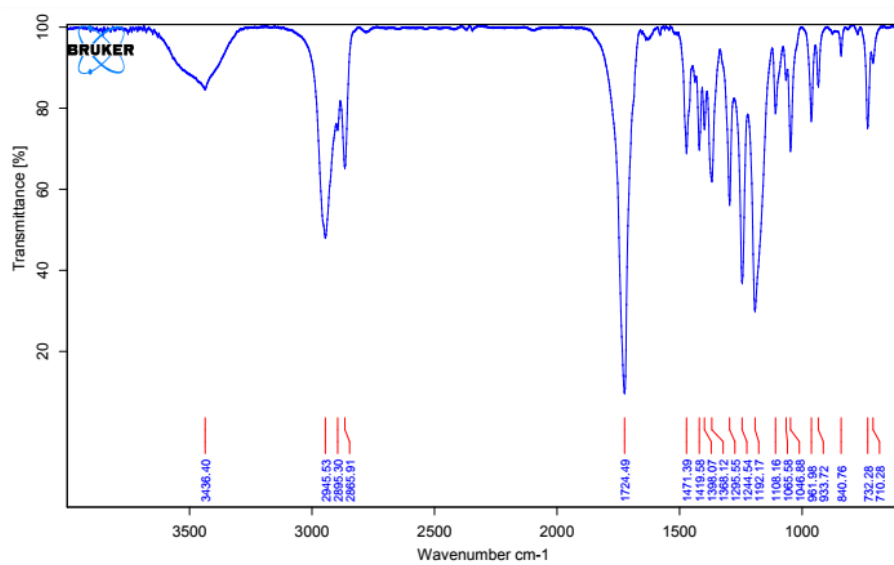
TB POE-PCL 1



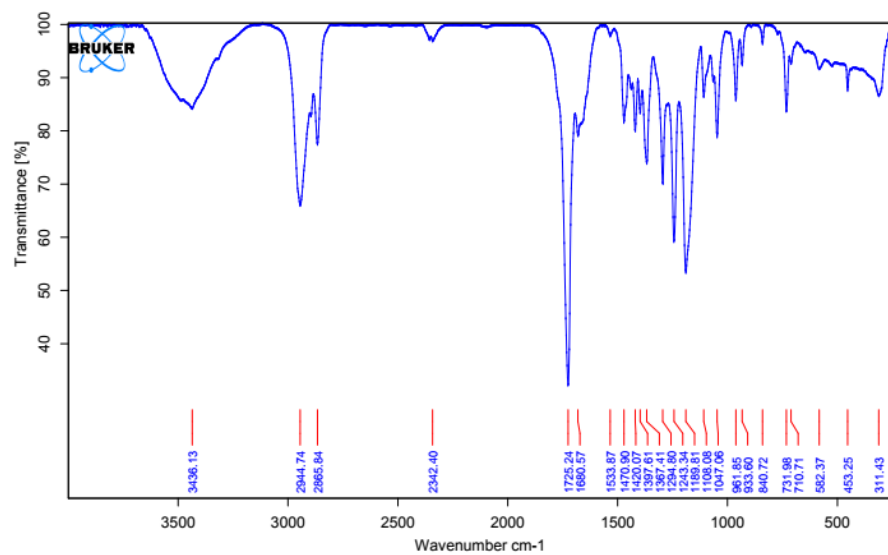
TB POE-PCL 2



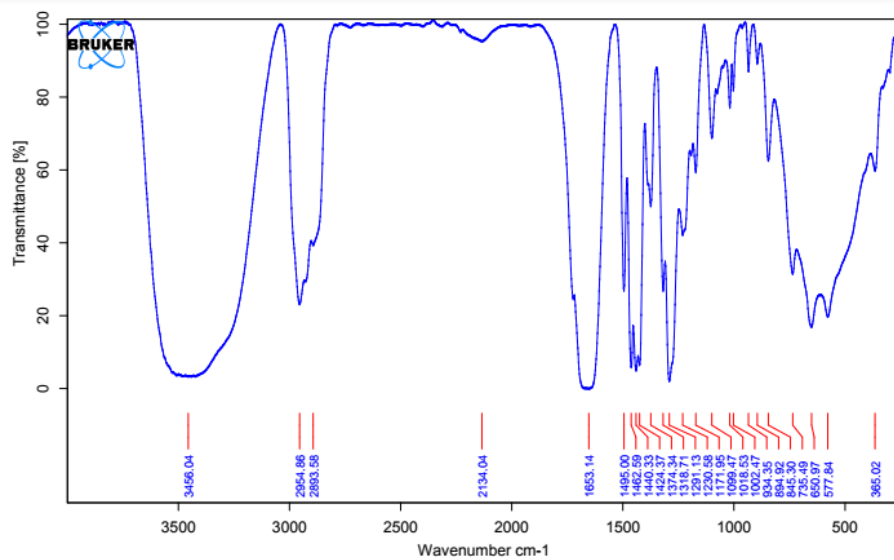
PVP-OH



PCL-Diol



TB PVP-PCL



DB PVP-PCL