

ANEXOS

A. Espectros (FTIR, ^1H -RMN)

1. Copolímeros estadísticos

PDAP-*st*-PDEGMA (75:25)

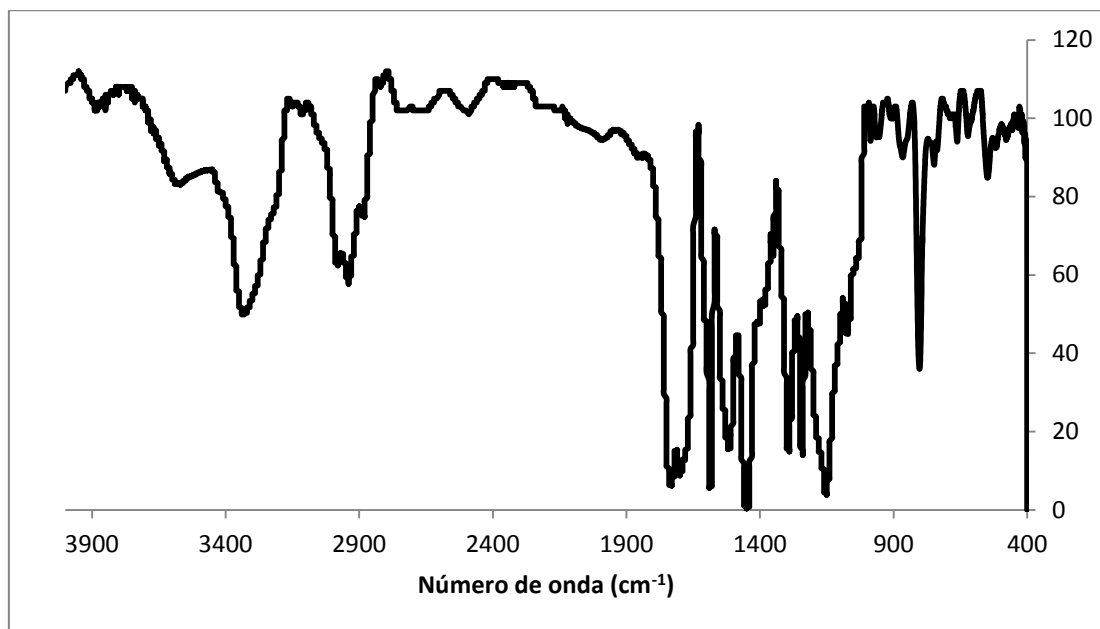


Fig. A.1.1. Espectro de FTIR (KBr)

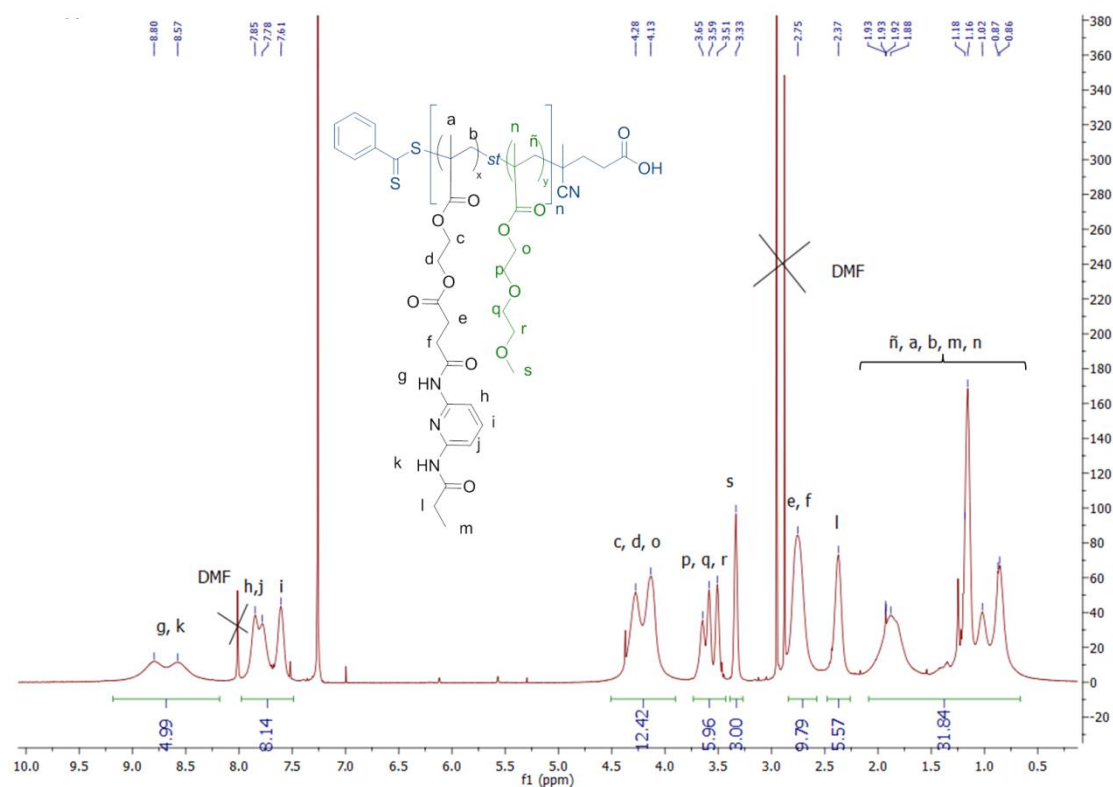


Fig. A.1.2. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm)

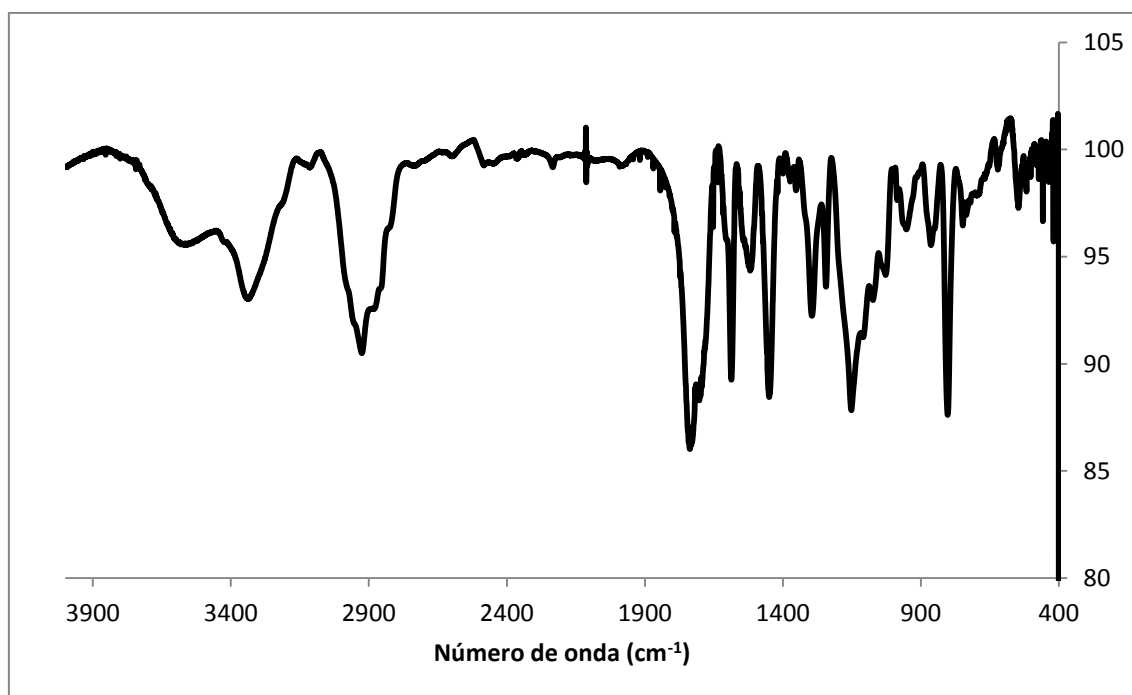


Fig. A.1.3. Espectro de FTIR (KBr)

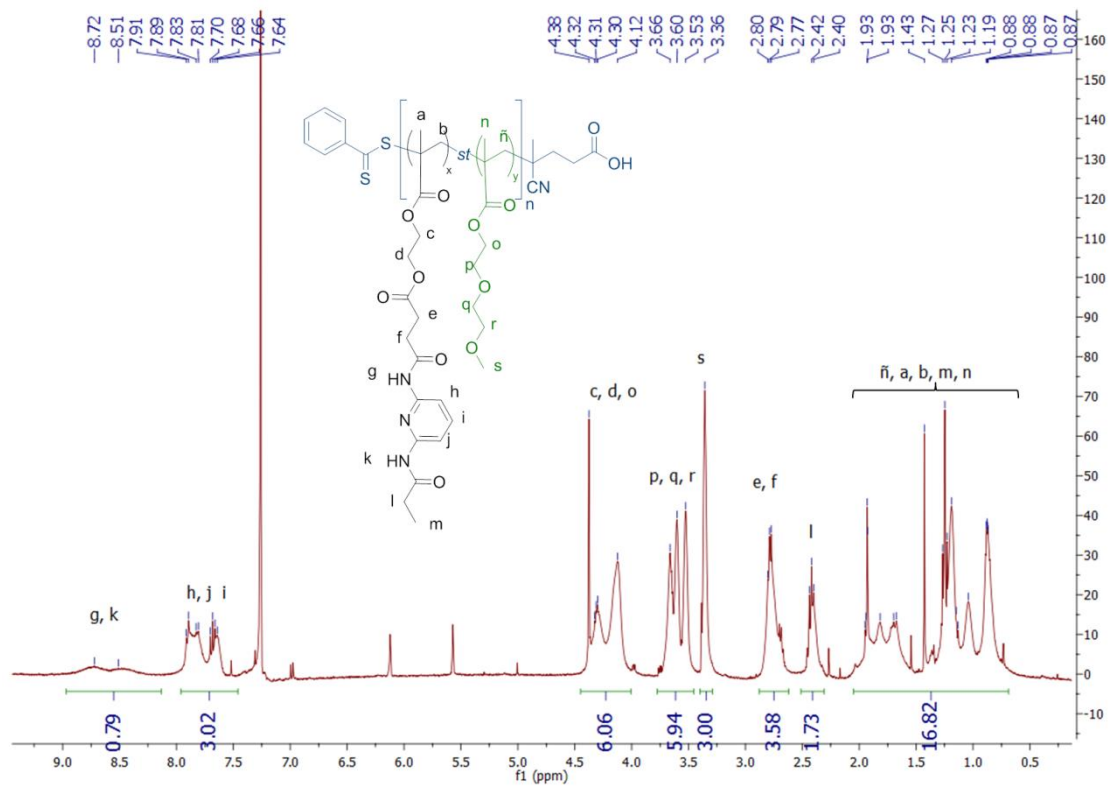


Fig. A.1.4. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm)

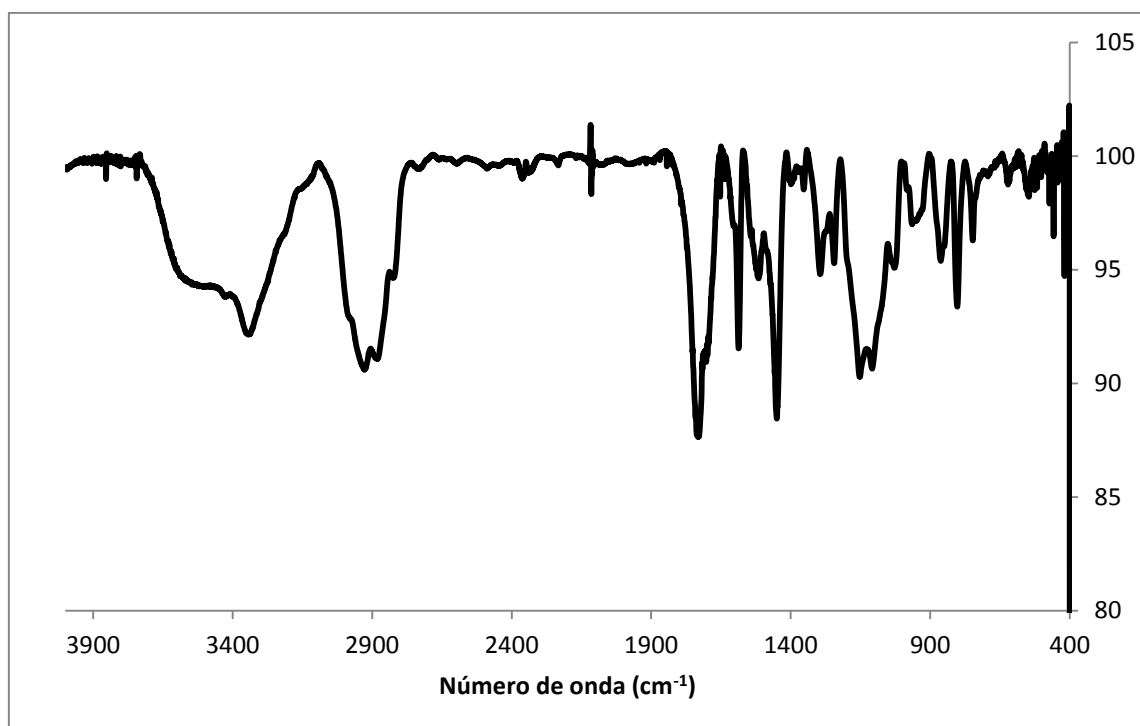


Fig. A.1.5. Espectro de FTIR (KBr)

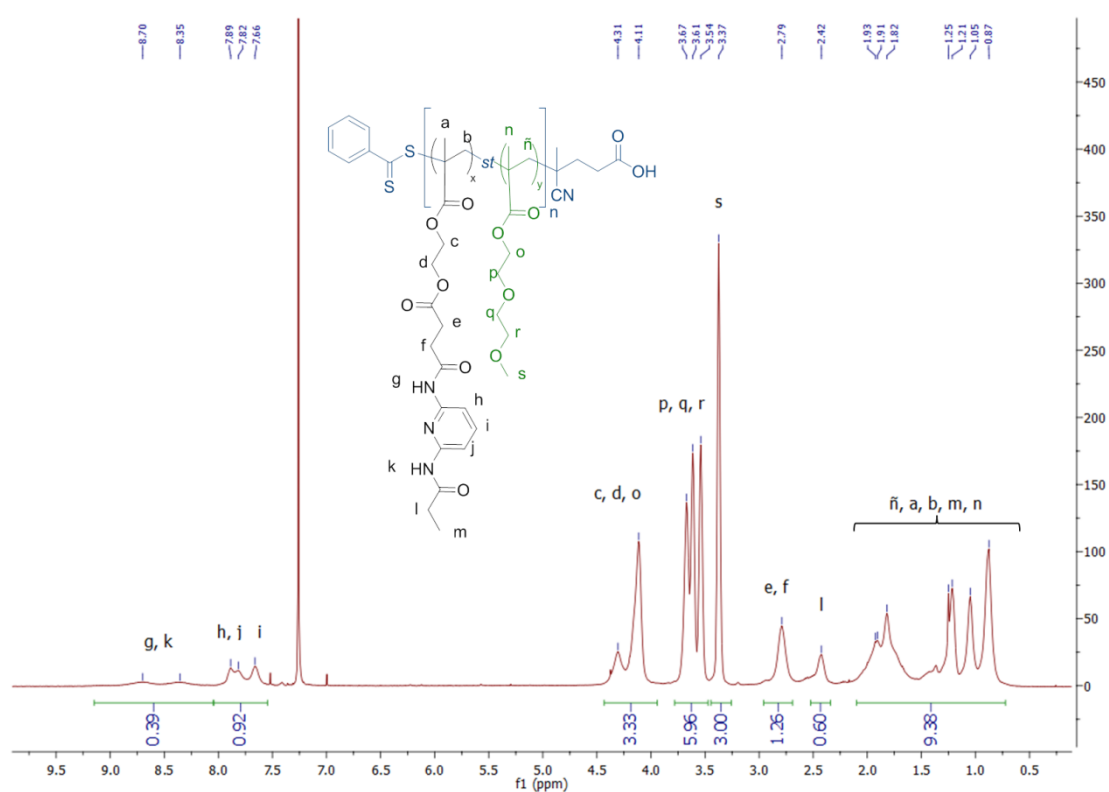


Fig. A.1.6. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm)

2. Copolímeros bloque

PEG₁₀₀₀₀-*b*-PDAP

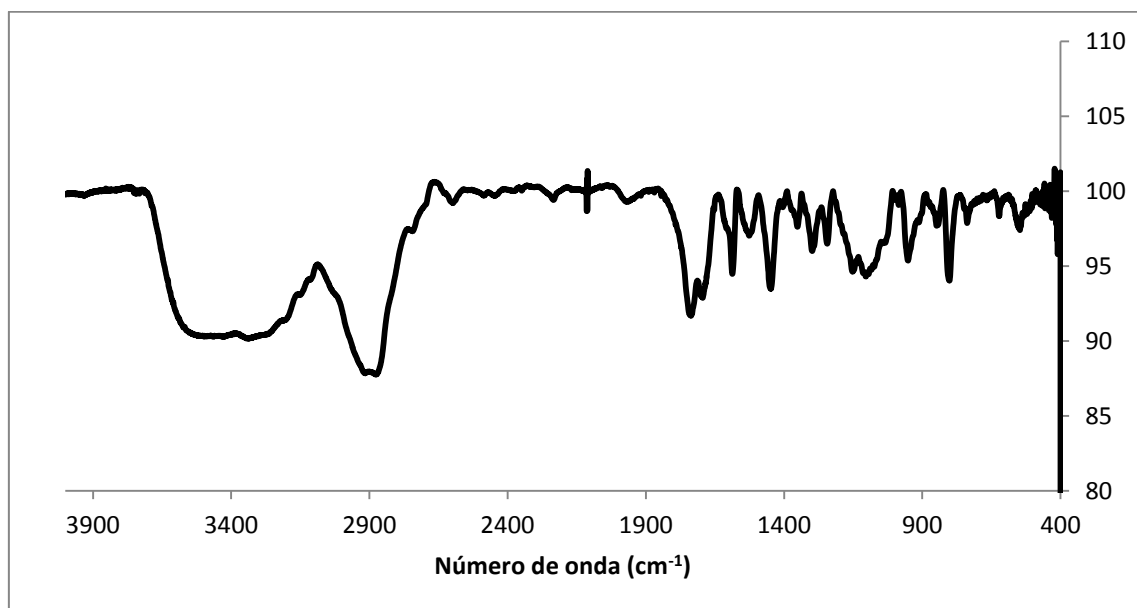


Fig. A.2.1. Espectro de FTIR (KBr)

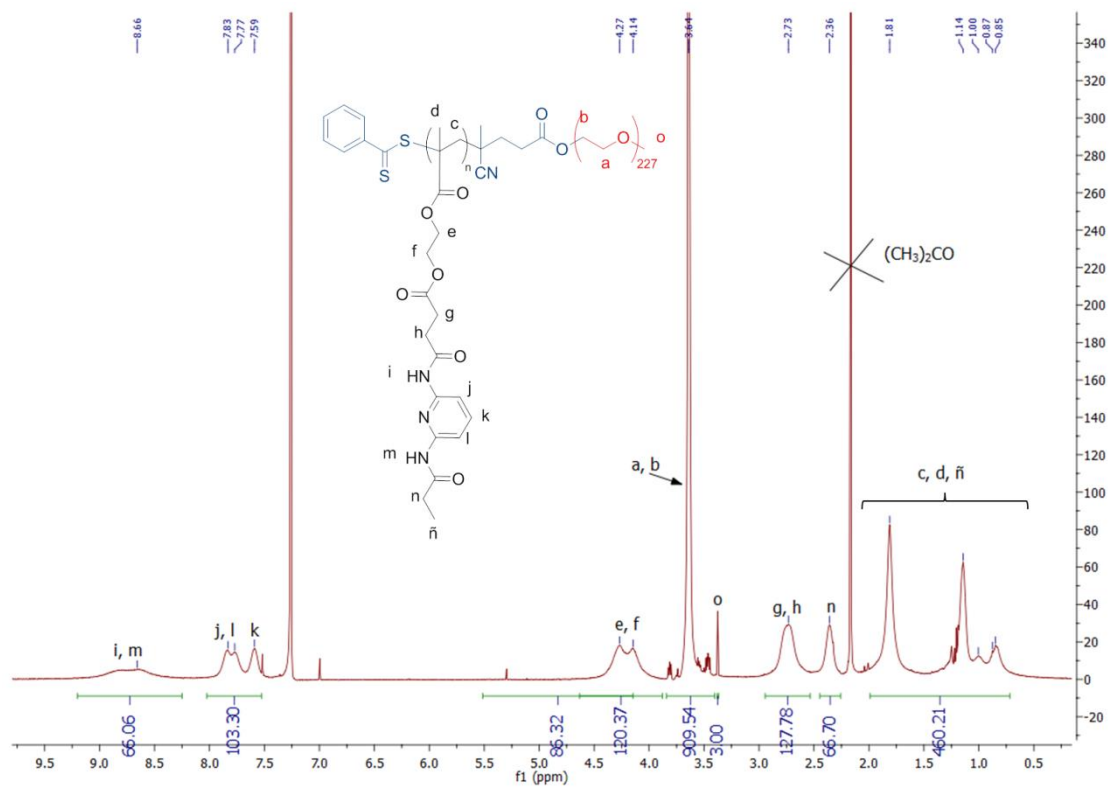


Fig. A.2.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

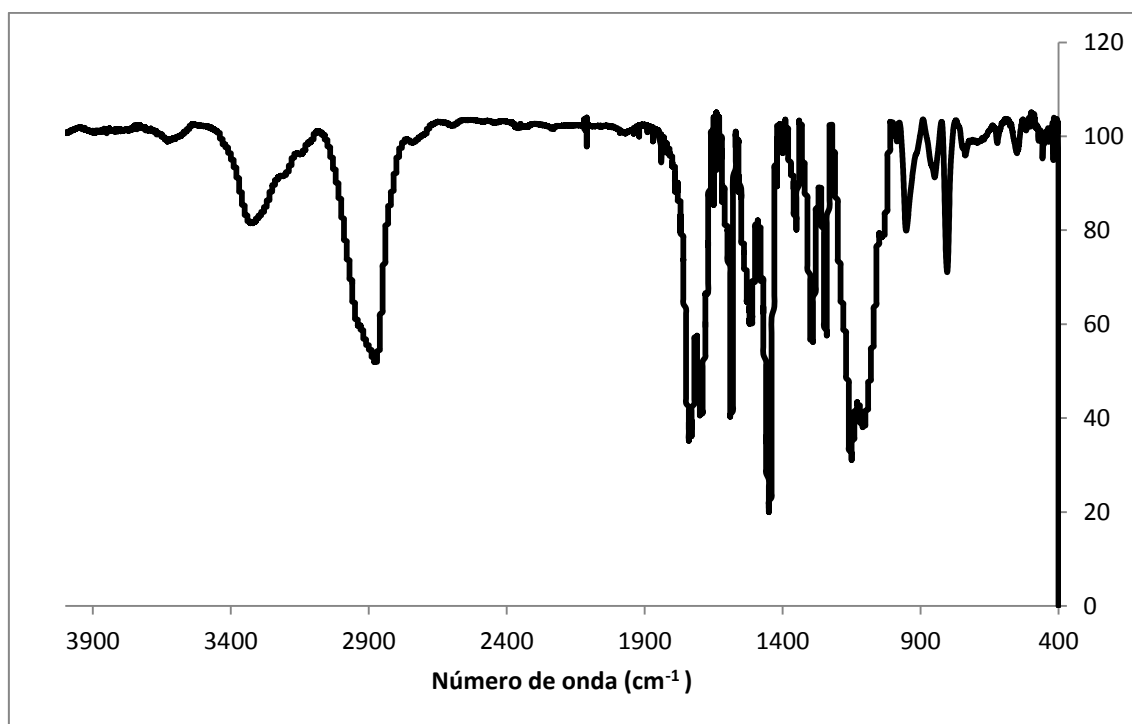


Fig. A.2.3. Espectro de FTIR (KBr)

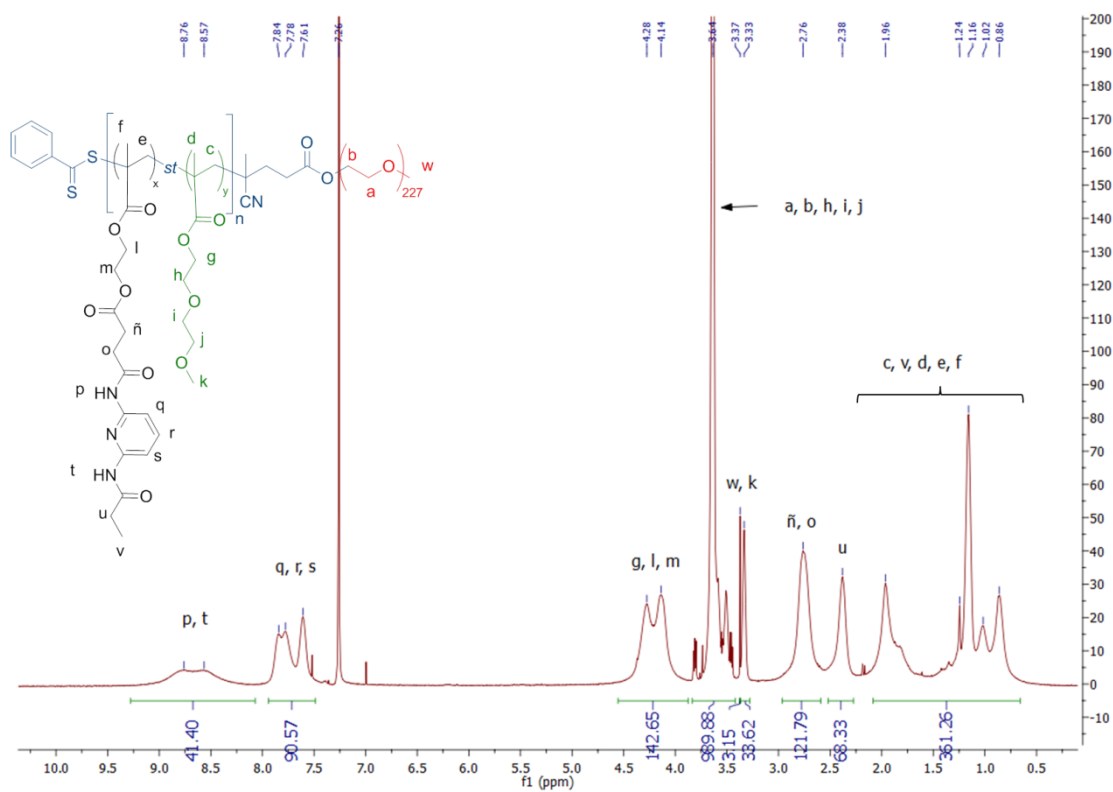


Fig. A.2.4. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

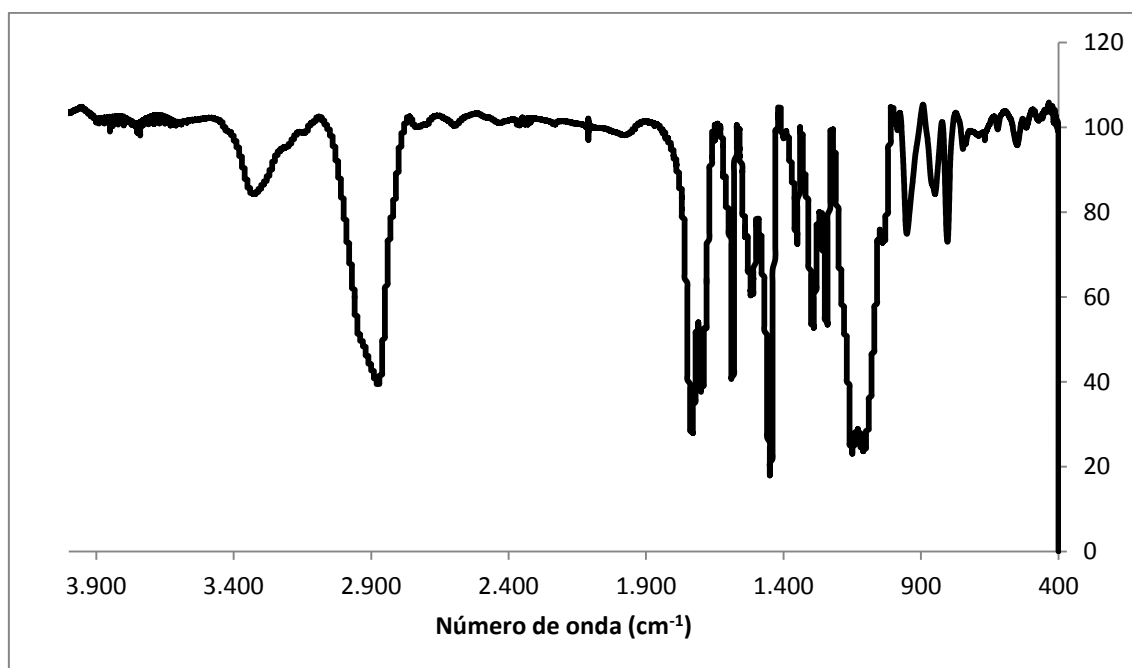


Fig. A.2.5. Espectro de FTIR (KBr)

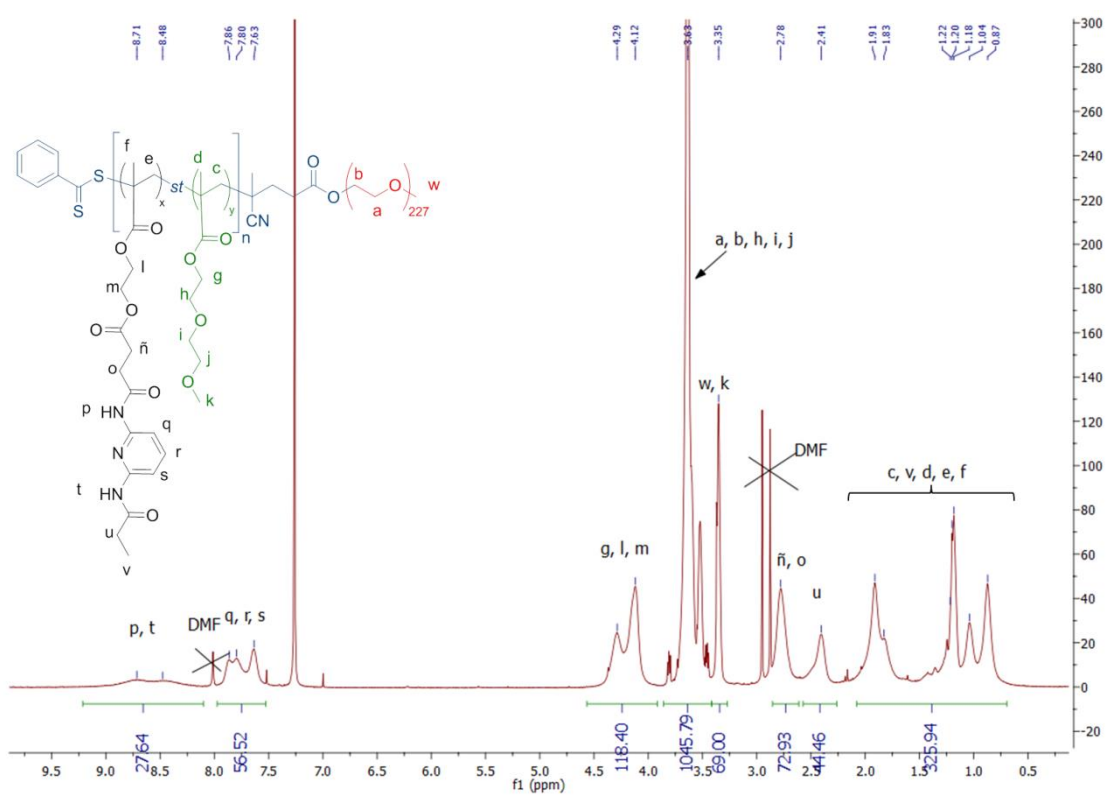


Fig. A.2.6. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

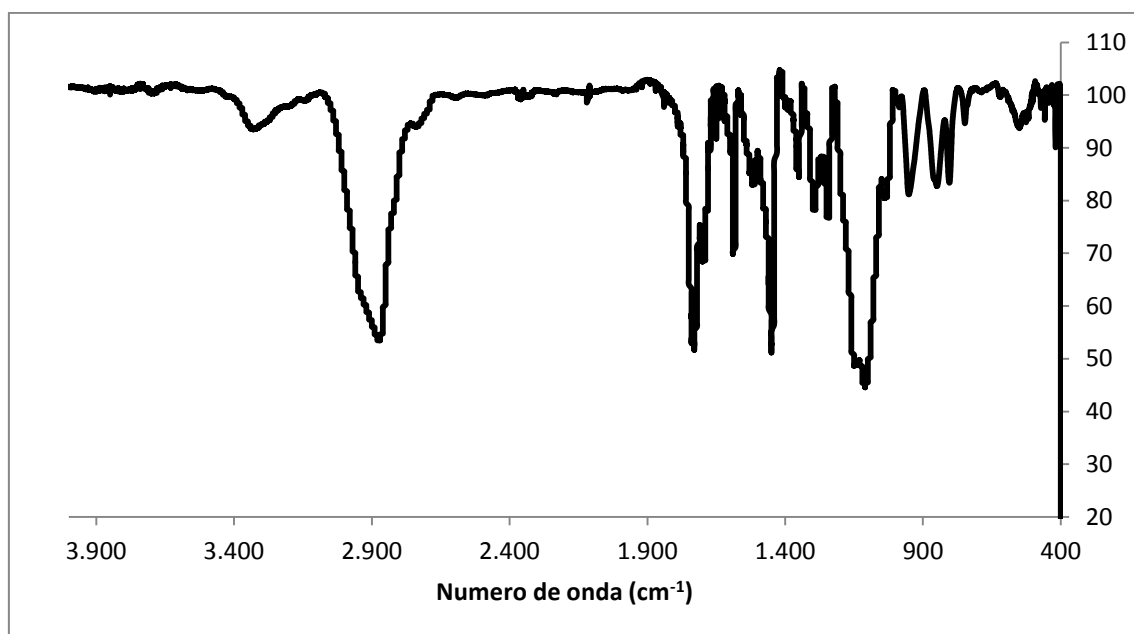


Fig. A.2.7. Espectro de FTIR (KBr)

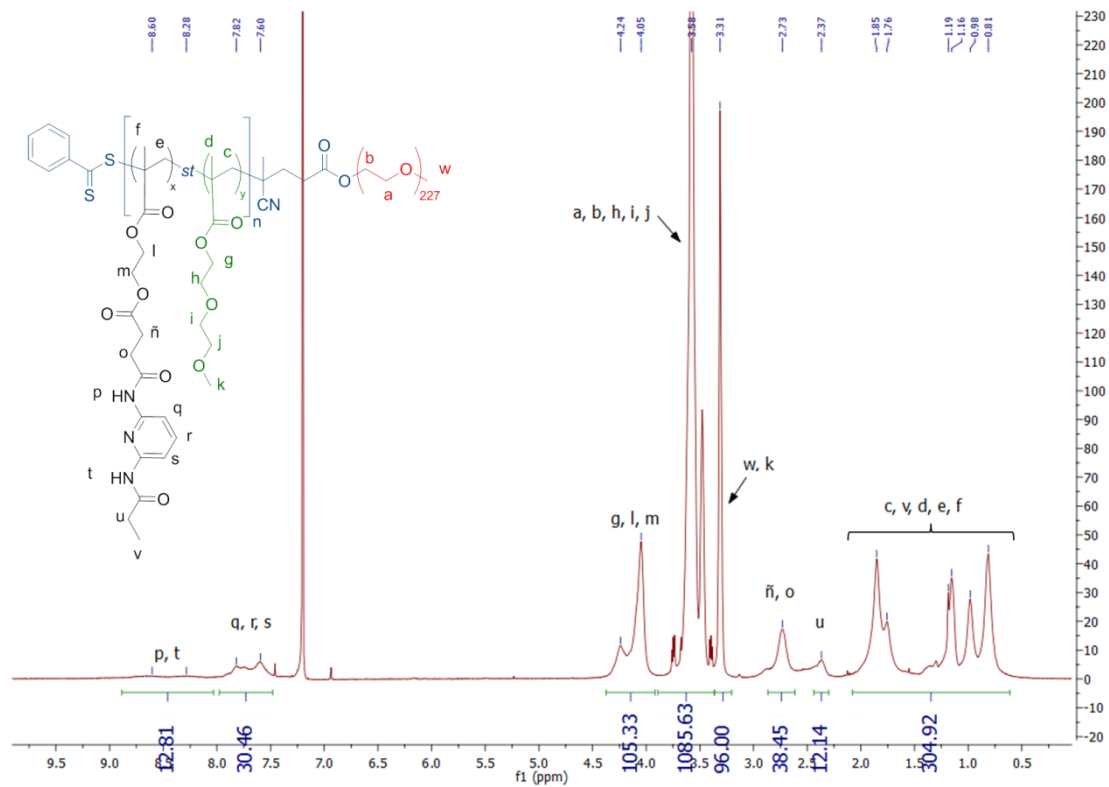


Fig. A.2.8. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm)

B. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

En todos los cromatogramas se observa un pequeño pico que aparece a un tiempo de elución de 18 minutos. Se ha comprobado que corresponde a una impureza presente en el THF utilizado como eluyente.

1. Copolímeros estadísticos

PDAP-*st*-PDEGMA (75:25)

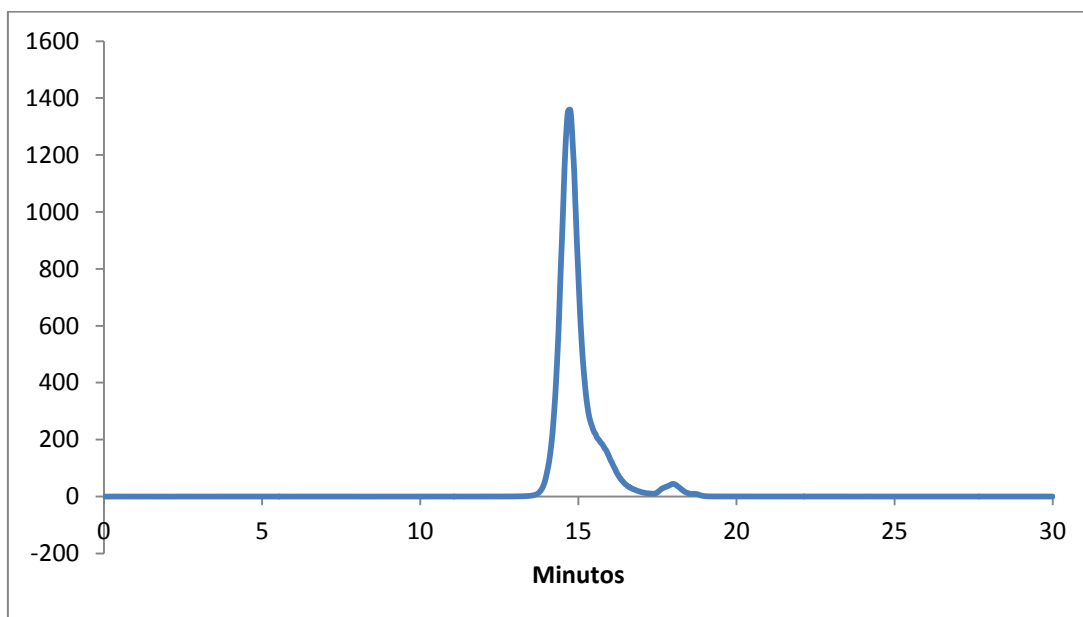


Fig. B.1.1. GPC del copolímero PDAP-*st*-PDEGMA (75:25)

PDAP-*st*-PDEGMA (50:50)

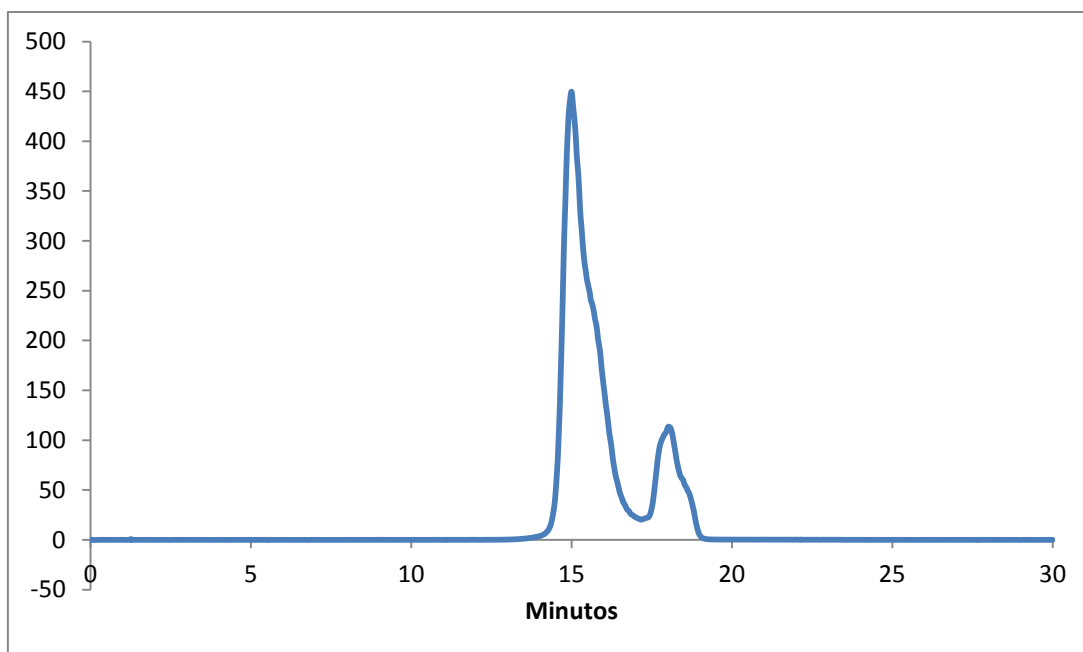


Fig. B.1.2. GPC del copolímero PDAP-*st*-PDEGMA (50:50)

PDAP-*st*-PDEGMA (25:75)

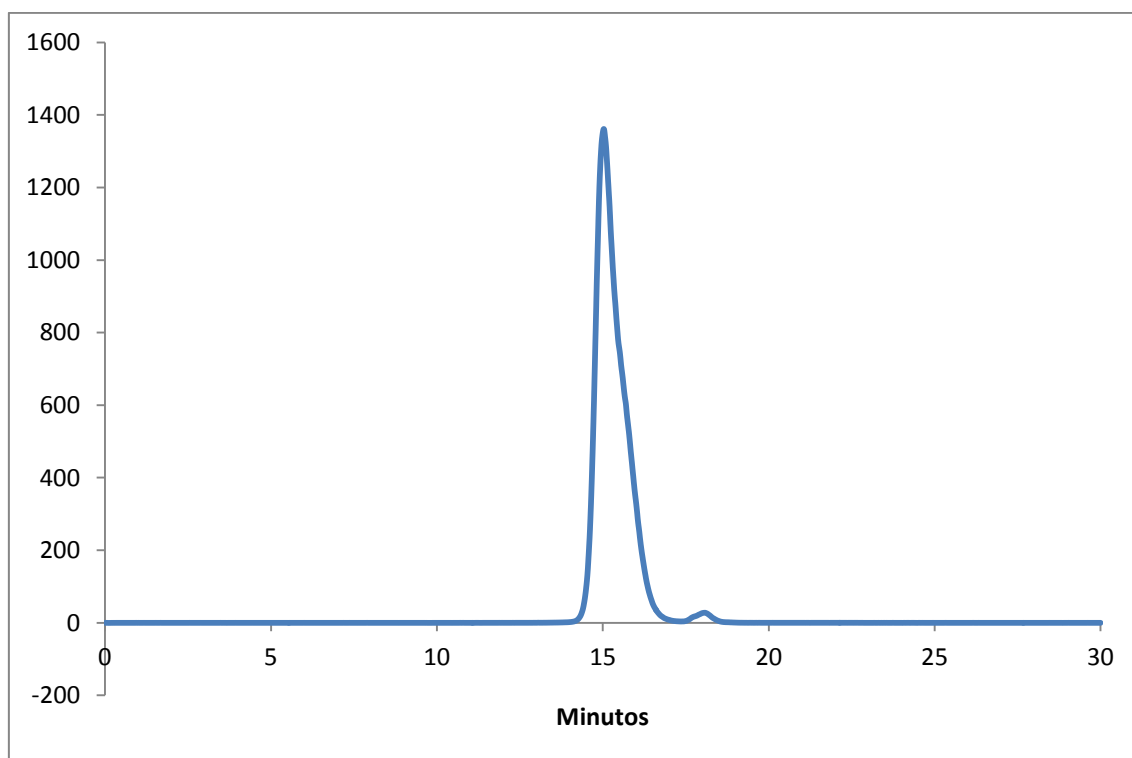


Fig. B.1.3. GPC del copolímero PDAP-*st*-PDEGMA (25:75)

2. Copolímeros bloque

PEG₁₀₀₀₀-*b*-PDAP

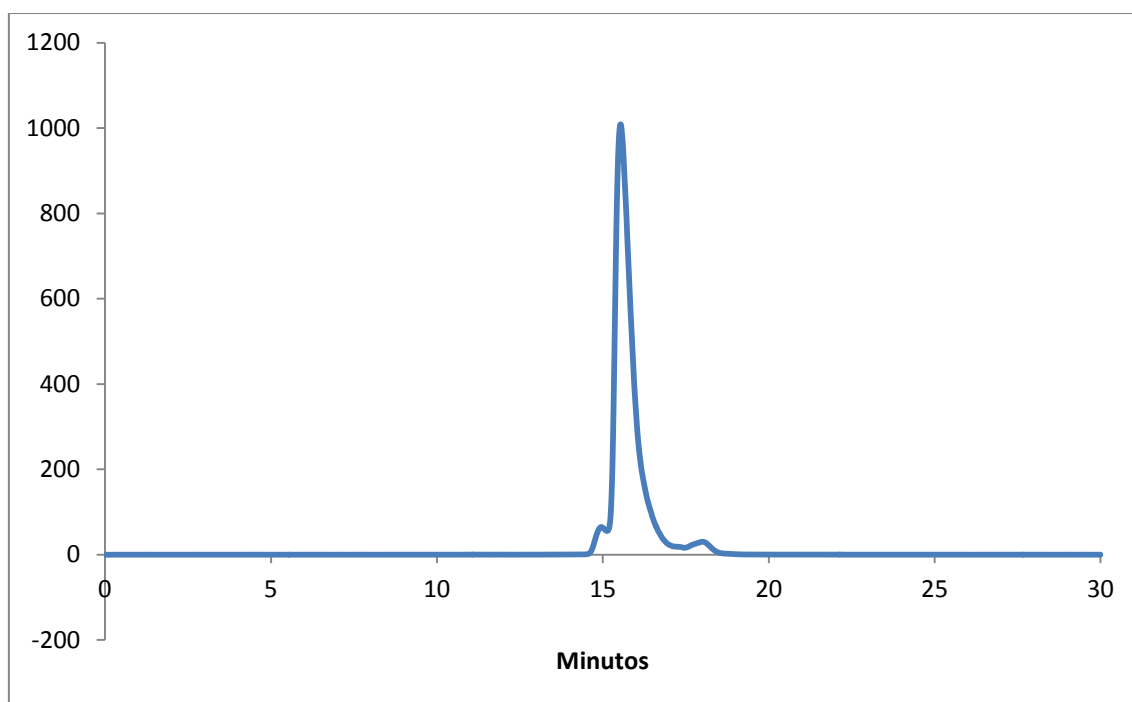


Fig. B.2.1. GPC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-PDAP

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

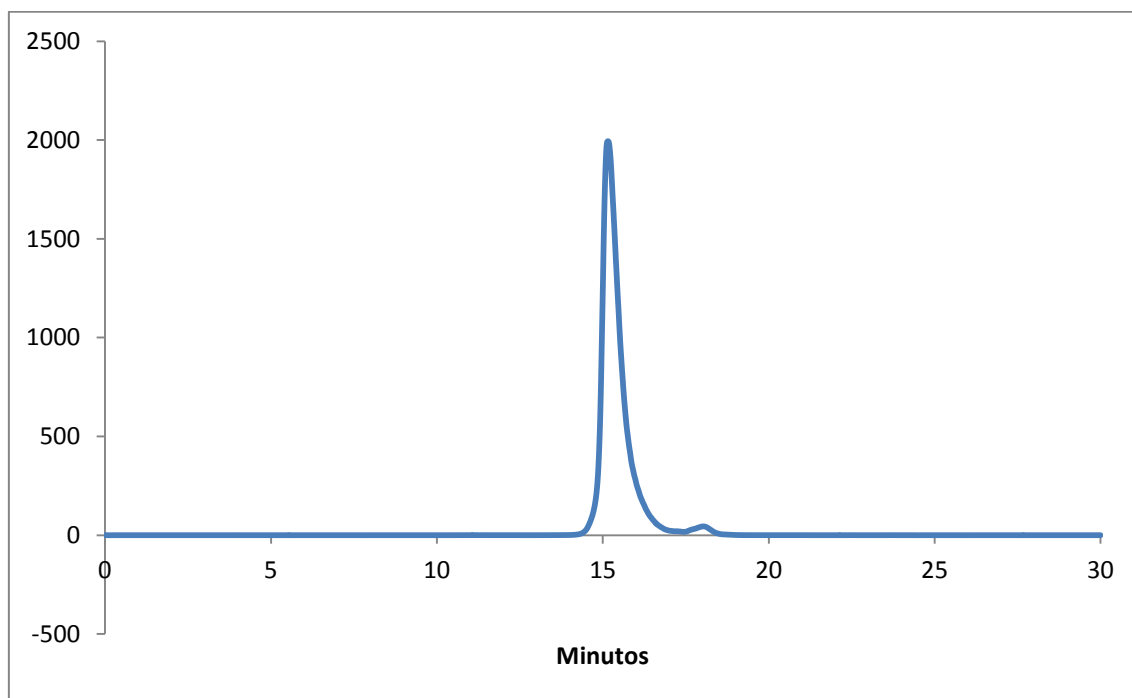


Fig. B.2.2. GPC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

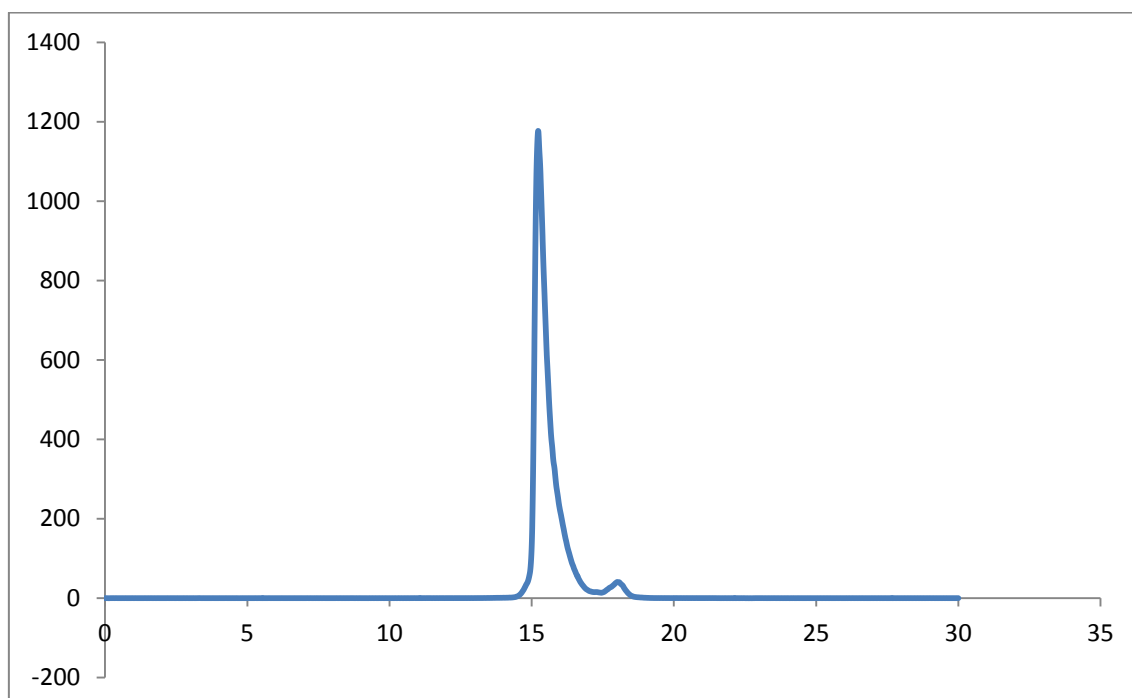


Fig. B.2.3. GPC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

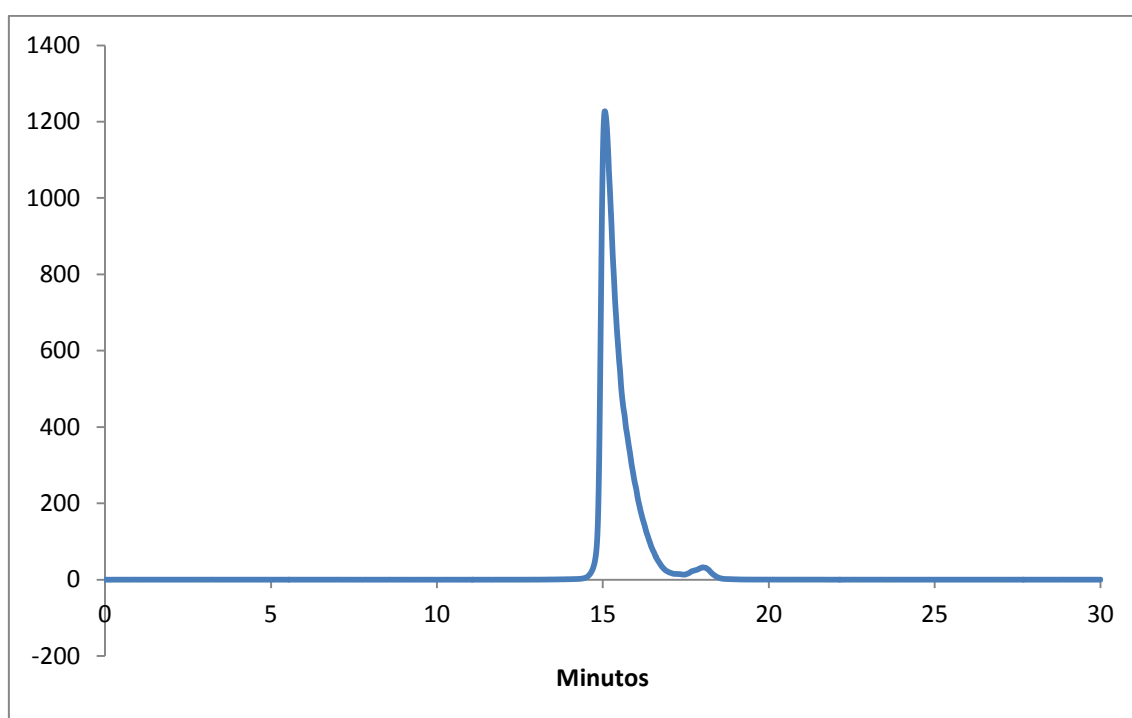


Fig. B.2.4. GPC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

C. Estudio enlaces de hidrógeno (FTIR, 1H-RMN)

1. Estudio por FTIR

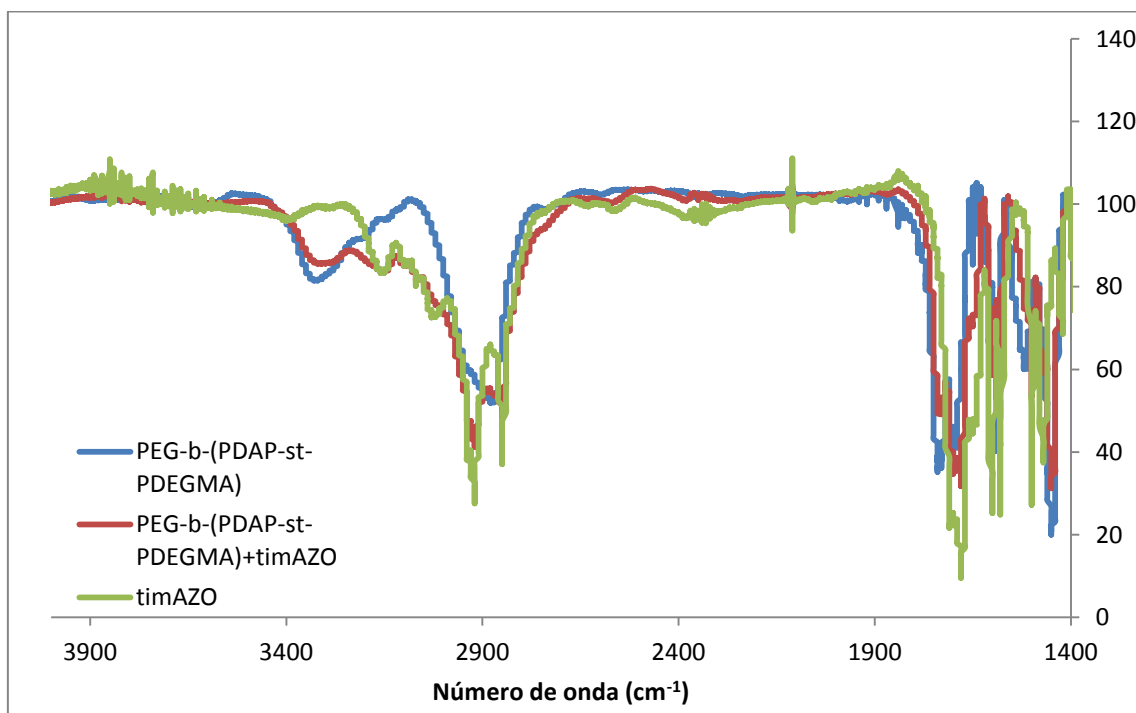


Fig.C.1.1. Espectro de FTIR de PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (75:25) y sus componentes por separado: PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25) y timAZO.

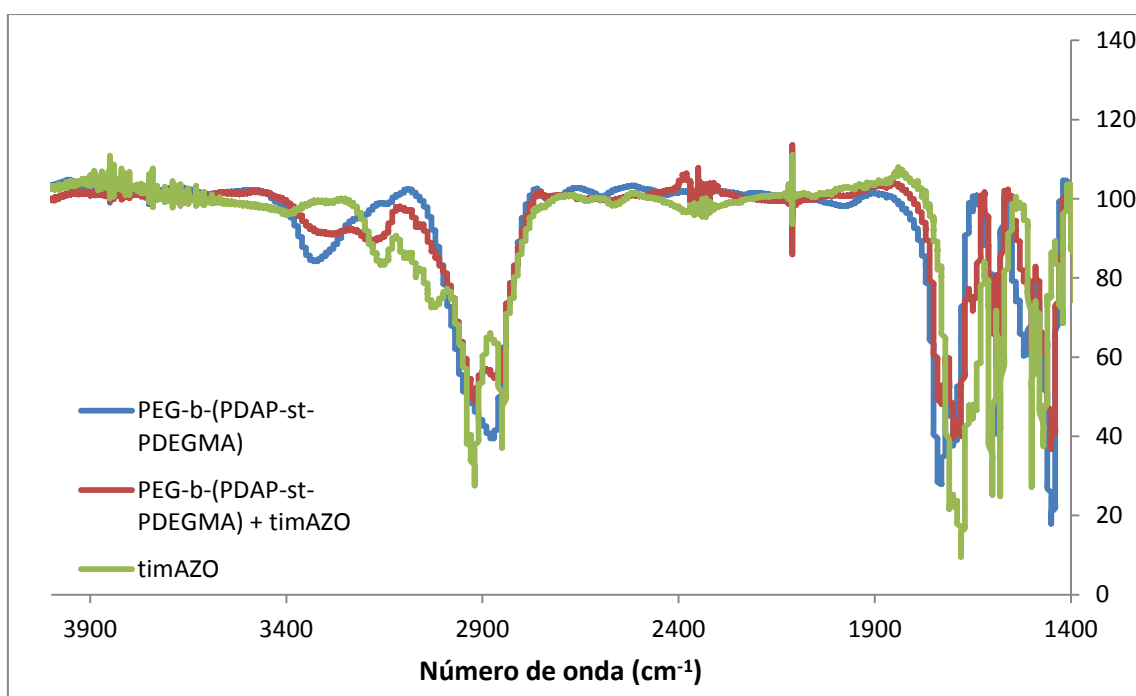


Fig.C.1.2. Espectro de FTIR de PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (50:50) y sus componentes por separado: PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50) y timAZO.

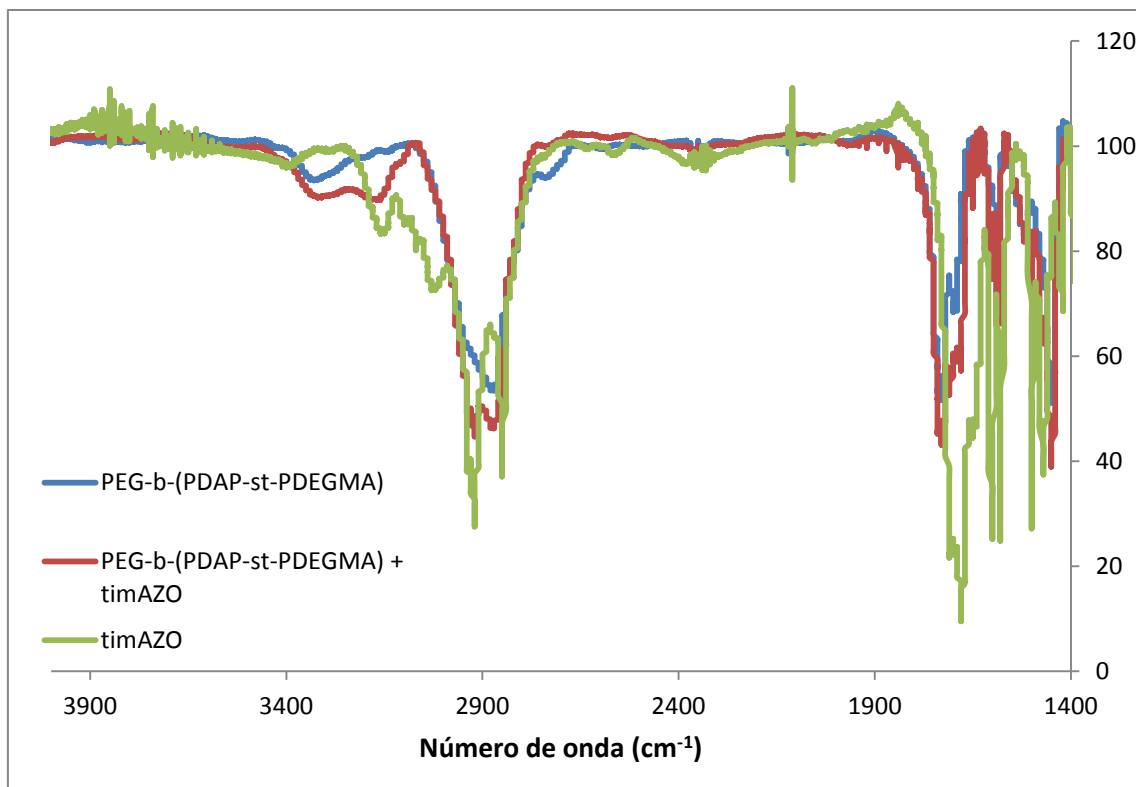


Fig.C.1.3. Espectro de FTIR de PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (25:75) y sus componentes por separado: PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75) y timAZO.

2. Estudio por ¹H-RMN

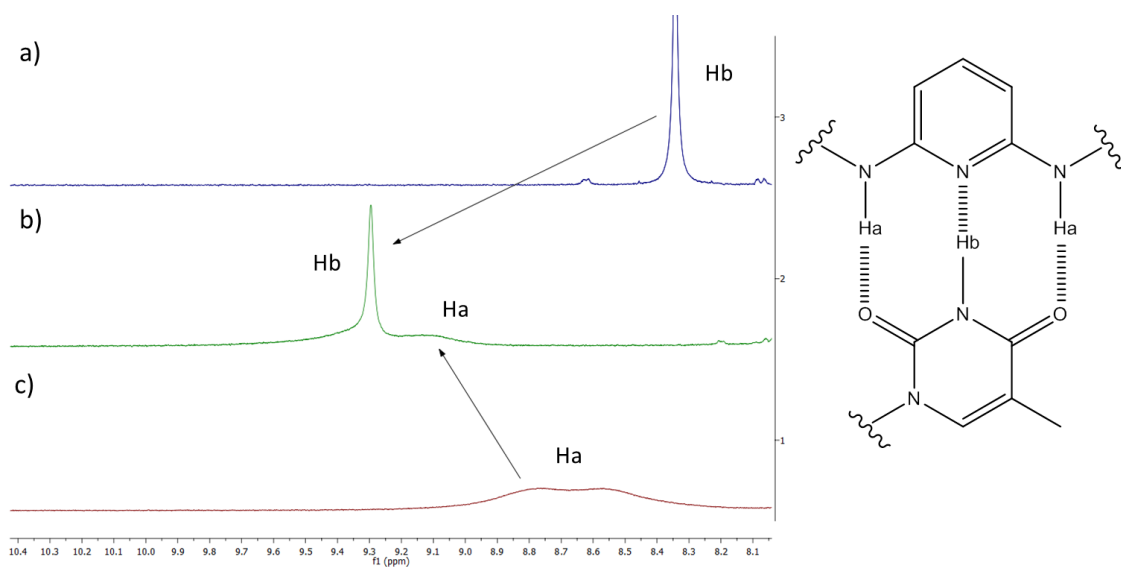


Fig. C.2.1. Detalle del espectro ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) [10.4-8 ppm] de: a) timAZO, b) PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (75:25) y c) PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

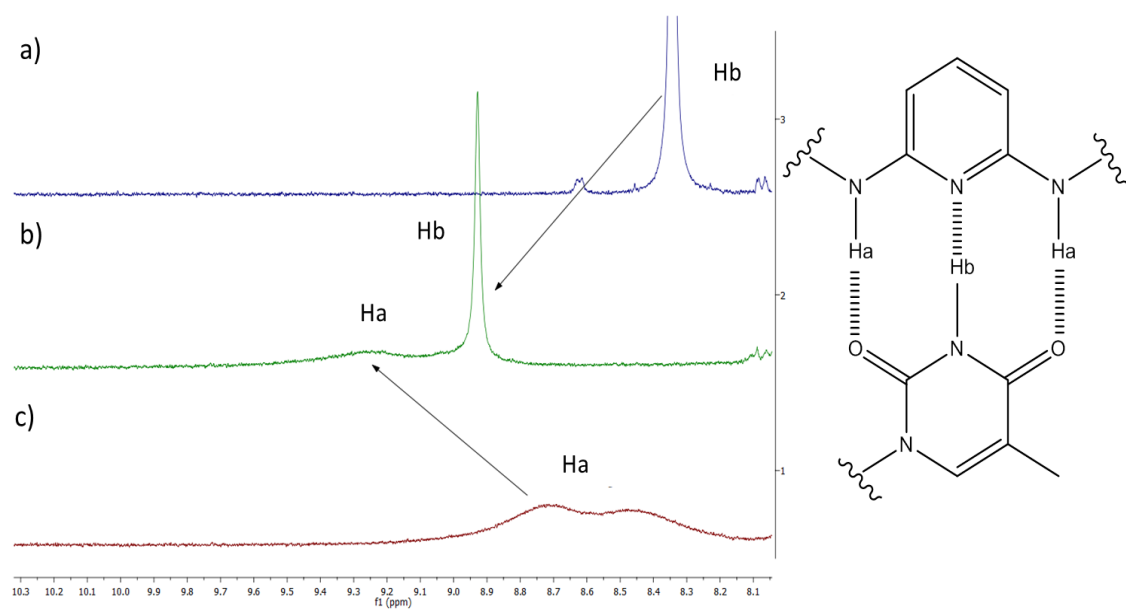


Fig. C.2.2. Detalle del espectro 1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) [10.4-8 ppm] de: a) timAZO, b) PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (50:50) y c) PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

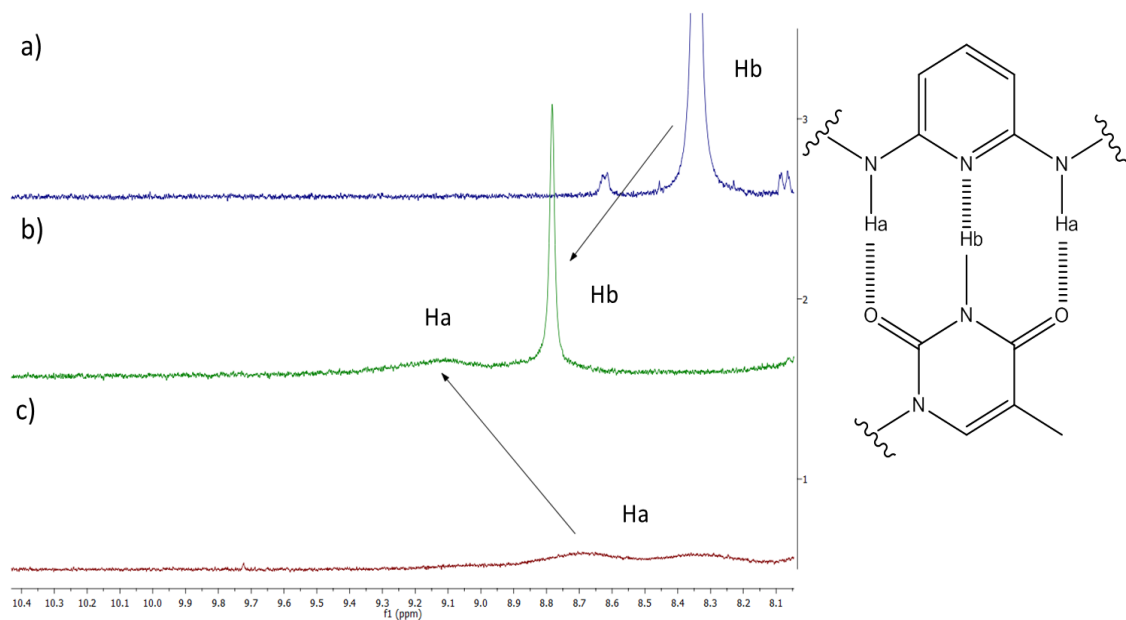


Fig.C.2.3. Detalle del espectro 1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) [10.4-8 ppm] de: a) timAZO, b) PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (25:75) y c) PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

D. Termogravimetría (TGA, DTGA)

1. Copolímeros estadísticos

PDAP-st-PDEGMA (75:25)

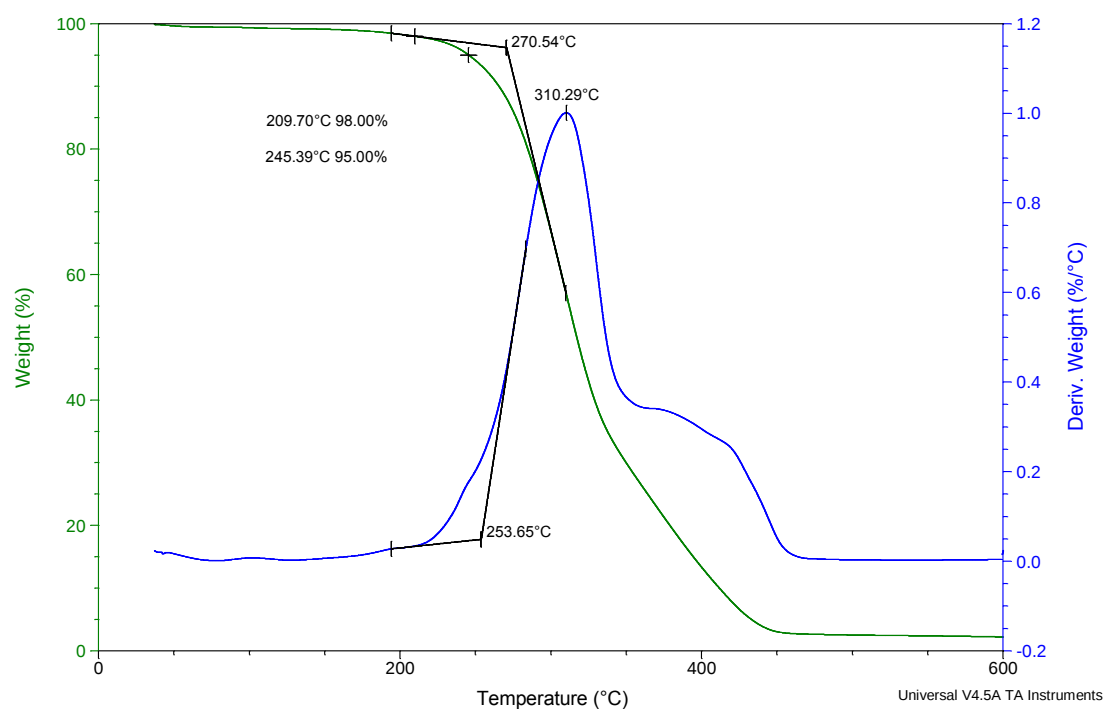


Fig. D.1.1. Curva TGA y DTGA del copolímero PDAP-st-PDEGMA (75:25)

PDAP-st-PDEGMA (50:50)

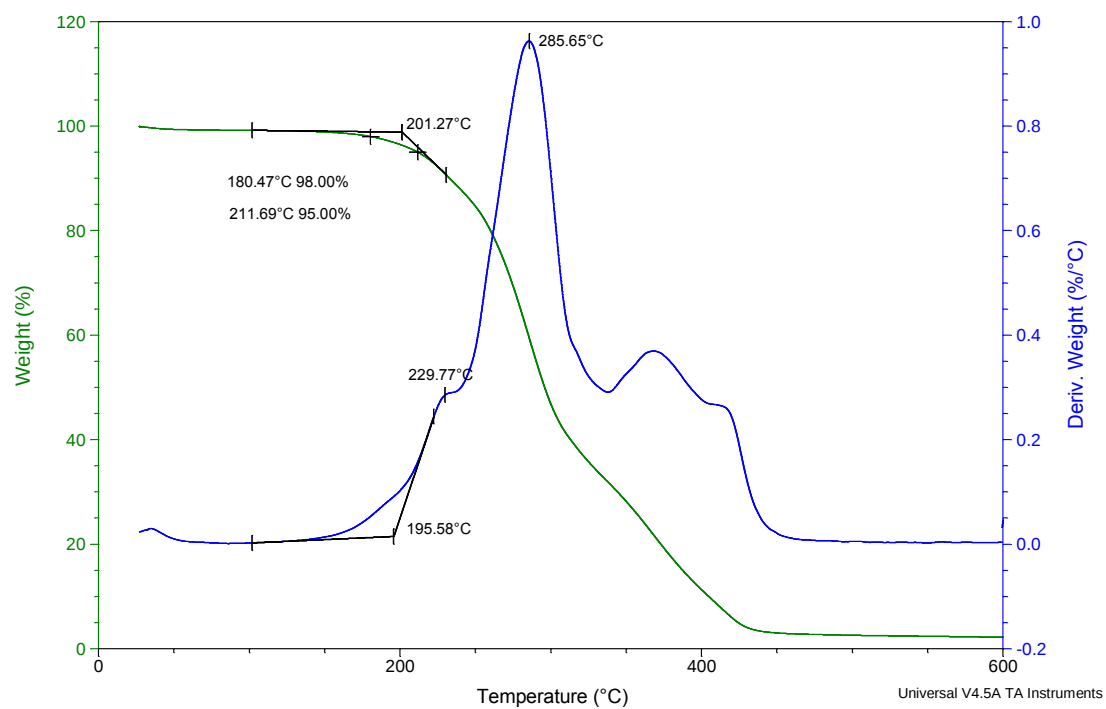


Fig. D.1.2. Curva TGA y DTGA del copolímero PDAP-st-PDEGMA (50:50)

PDAP-*st*-PDEGMA (25:75)

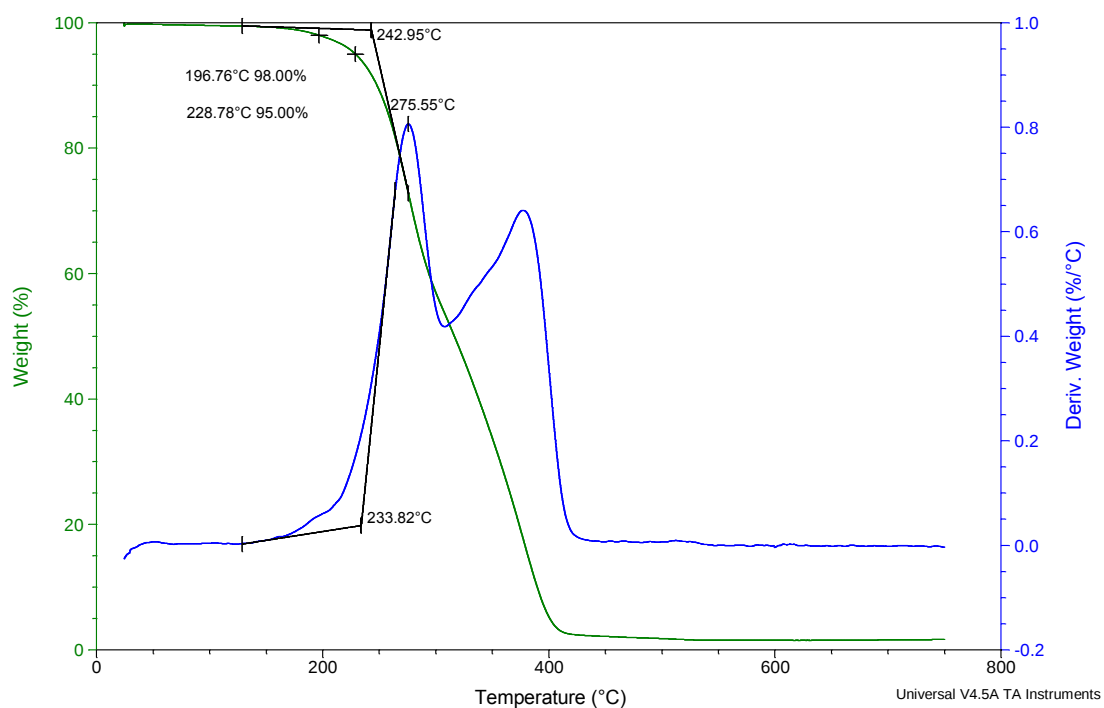


Fig. D.1.3. Curva TGA y DTGA del copolímero PDAP-*st*-PDEGMA (25:75)

2. Copolímeros bloque

PEG₁₀₀₀₀-*b*-PDAP

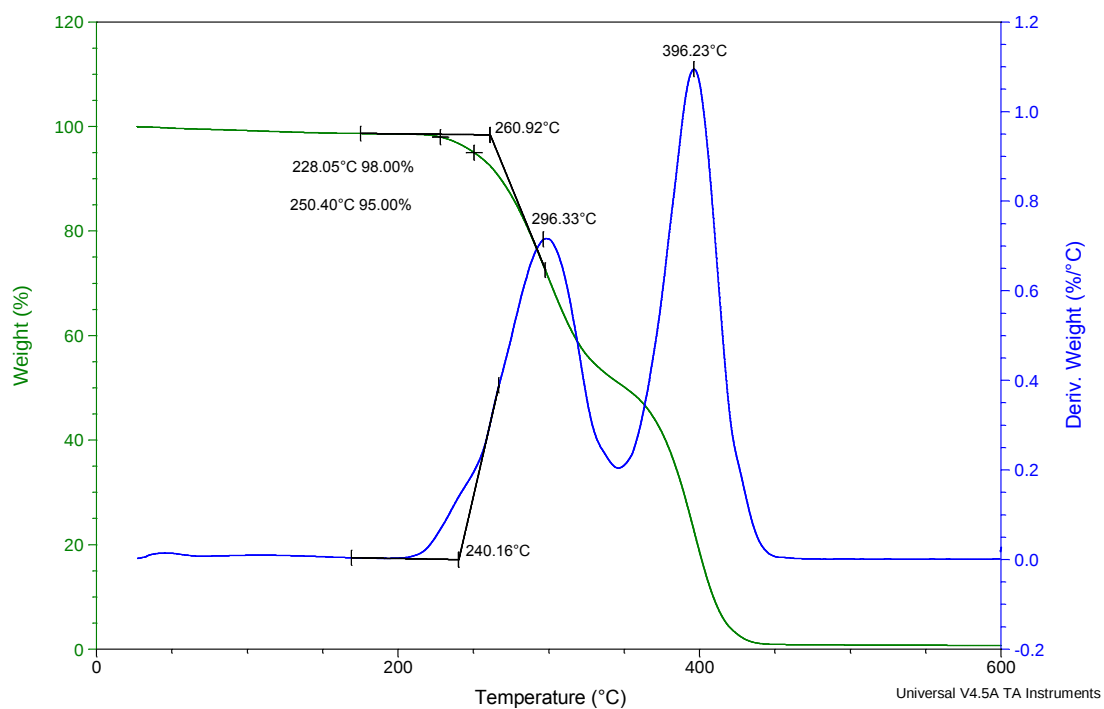


Fig. D.2.1. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-PDAP

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

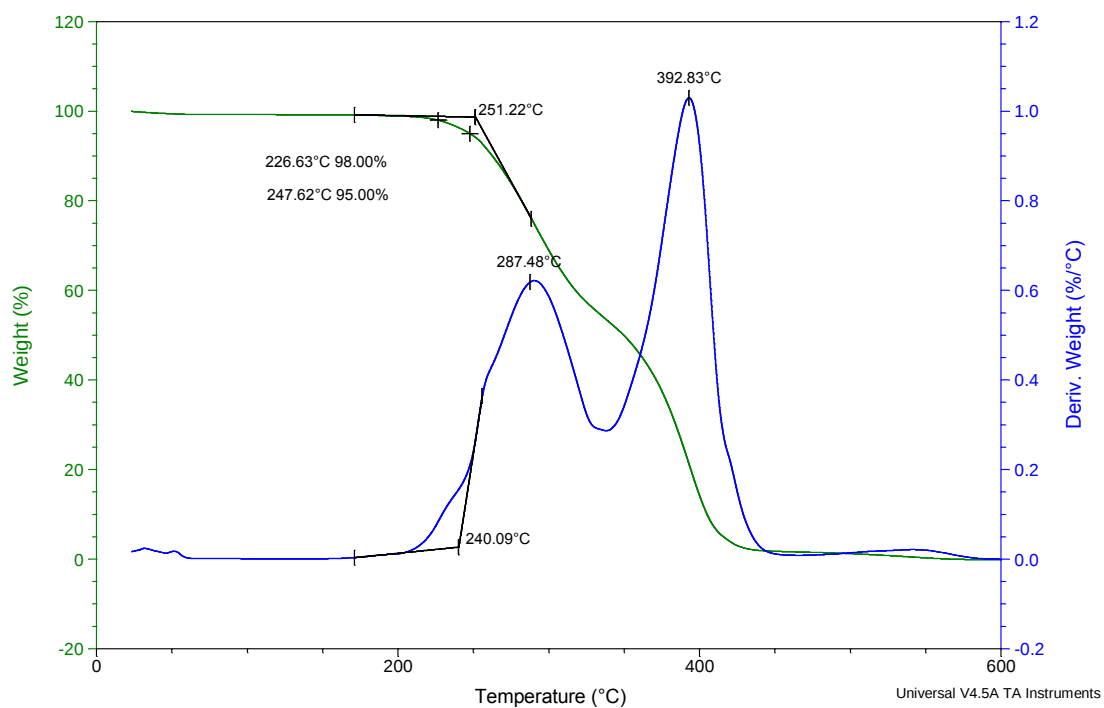


Fig. D.2.2. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

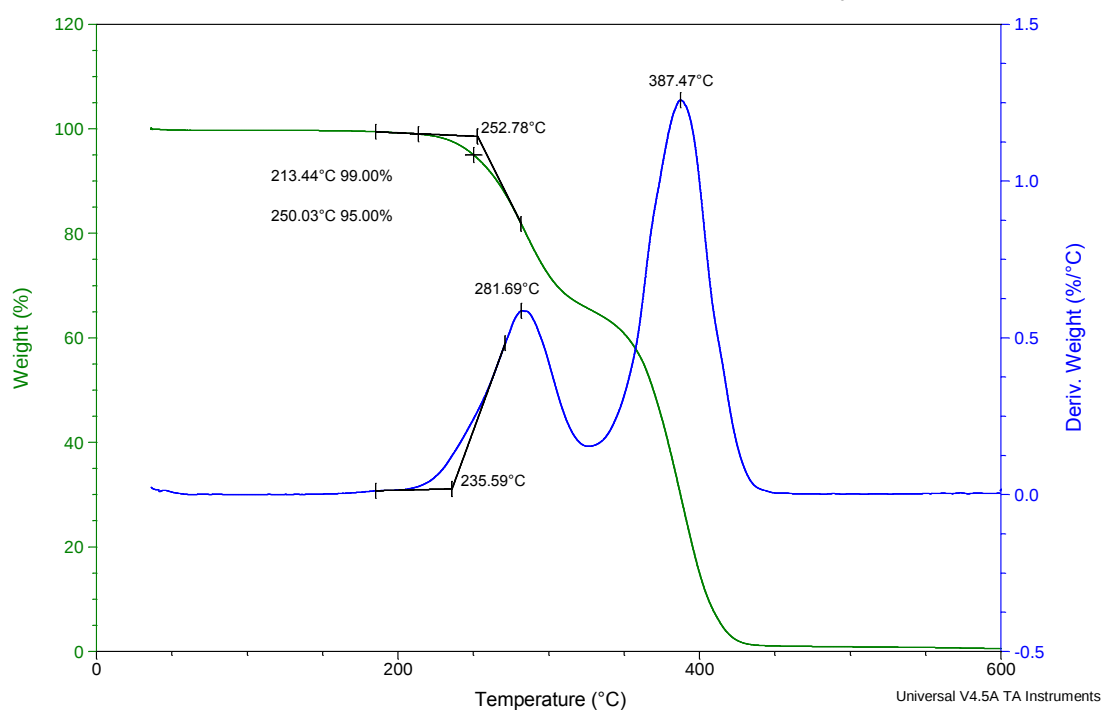


Fig. D.2.3. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

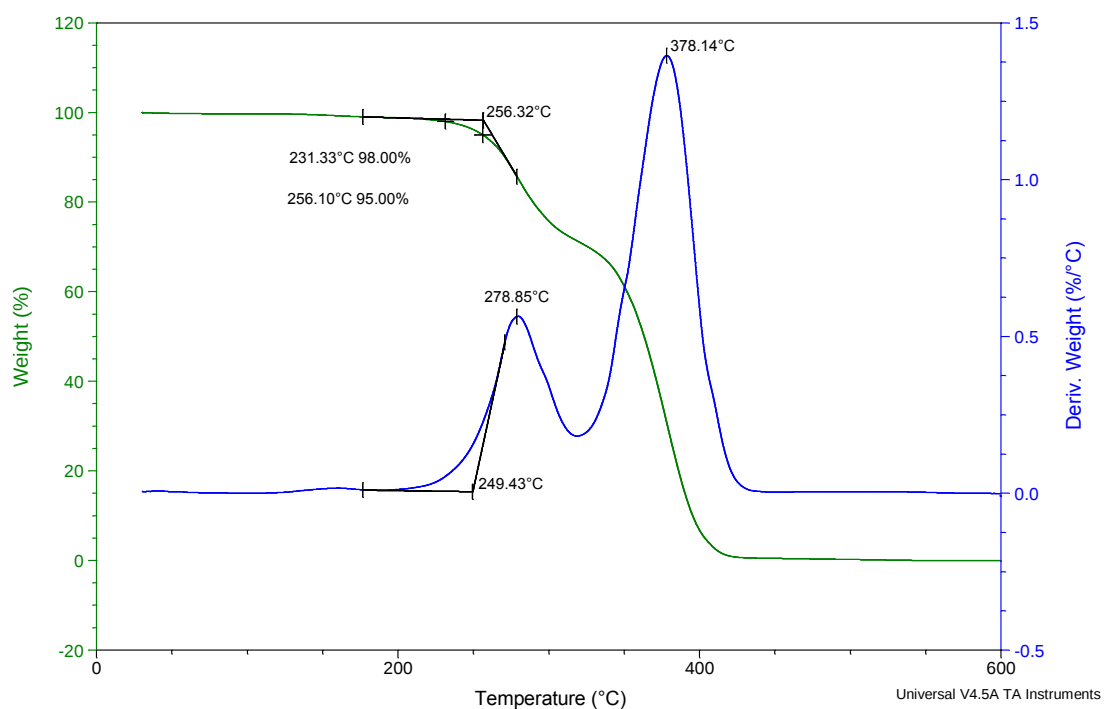


Fig. D.2.4. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

3. Copolímeros bloque supramoleculares

PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (75:25)

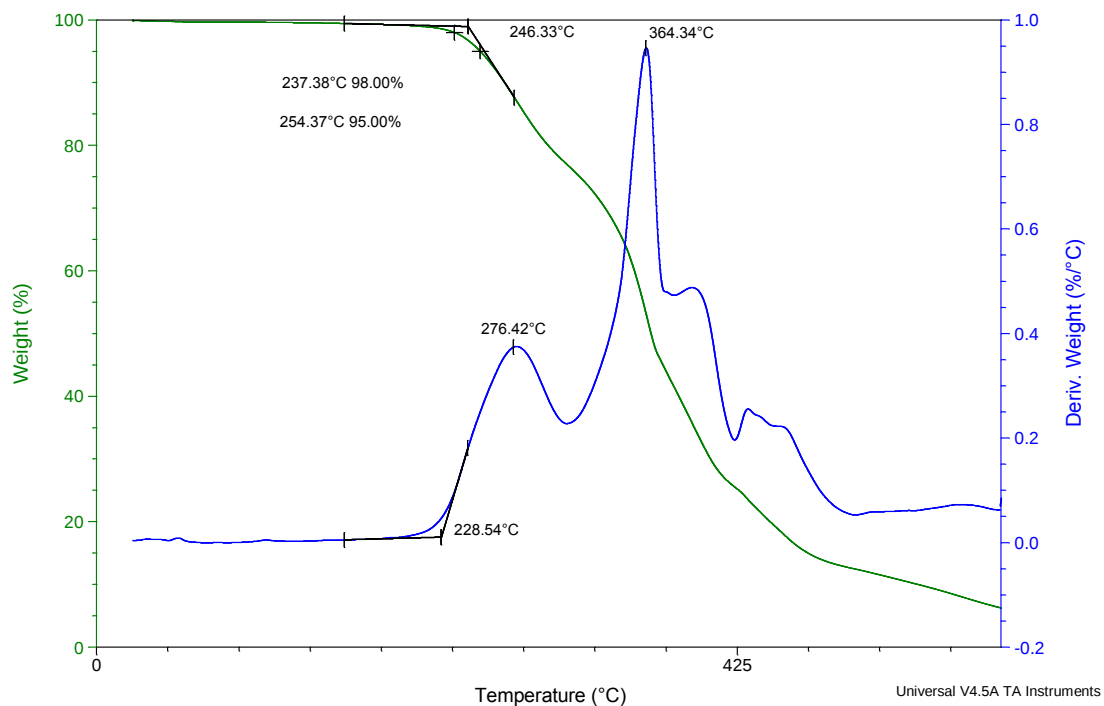


Fig. D.3.1. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (75:25)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (50:50)

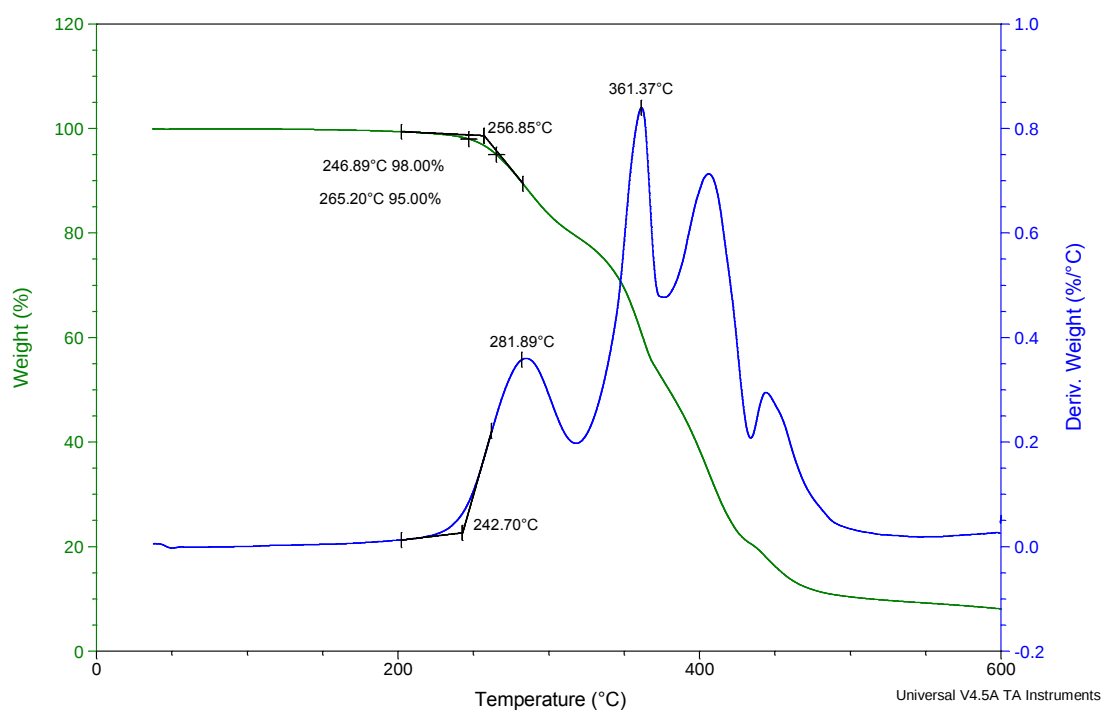


Fig. D.3.2. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (50:50)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (25:75)

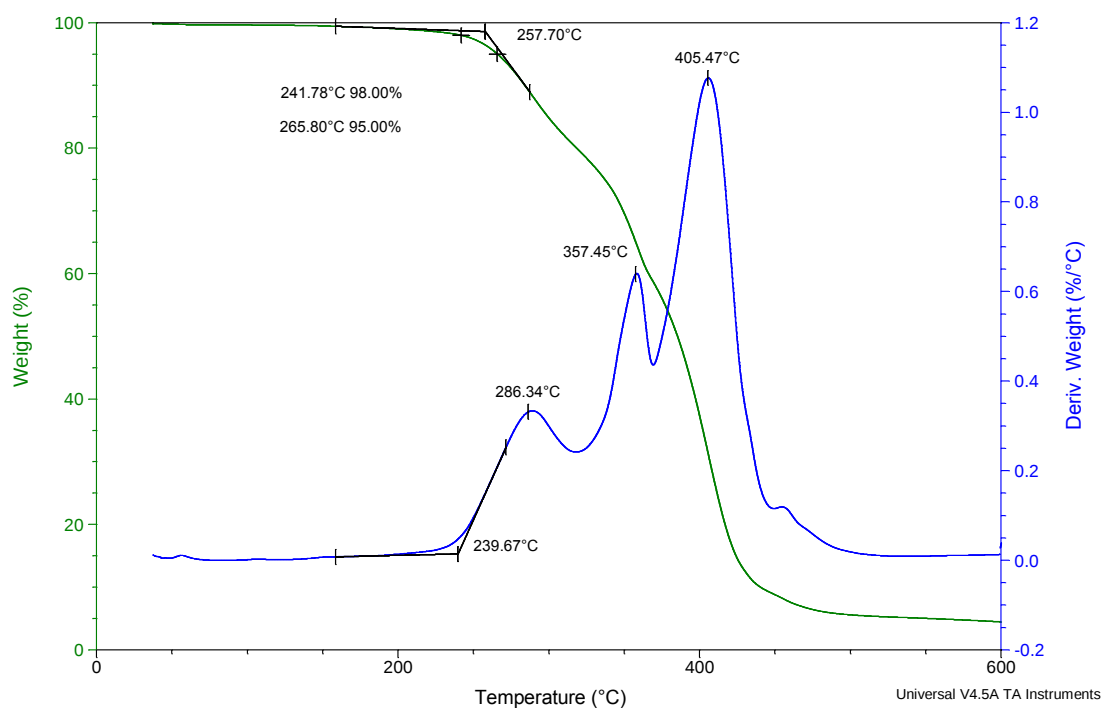


Fig. D.3.3. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) • timAZO (25:75)

E. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

1. Copolímeros estadísticos

PDAP-*st*-PDEGMA (75:25)

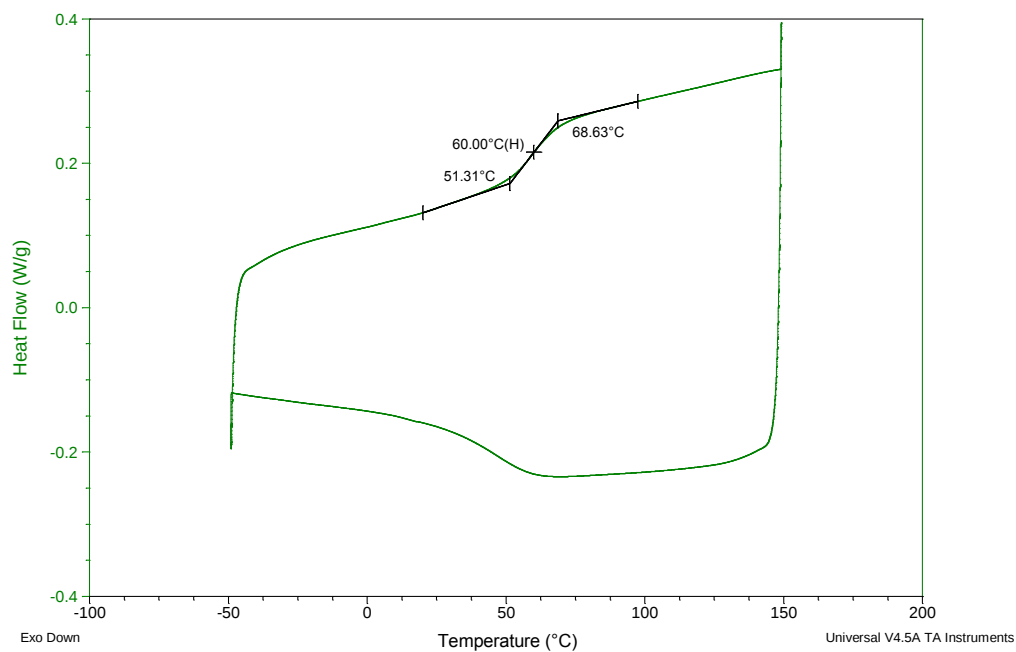


Fig. E.1.1. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PDAP-*st*-PDEGMA (75:25)

PDAP-*st*-PDEGMA (50:50)

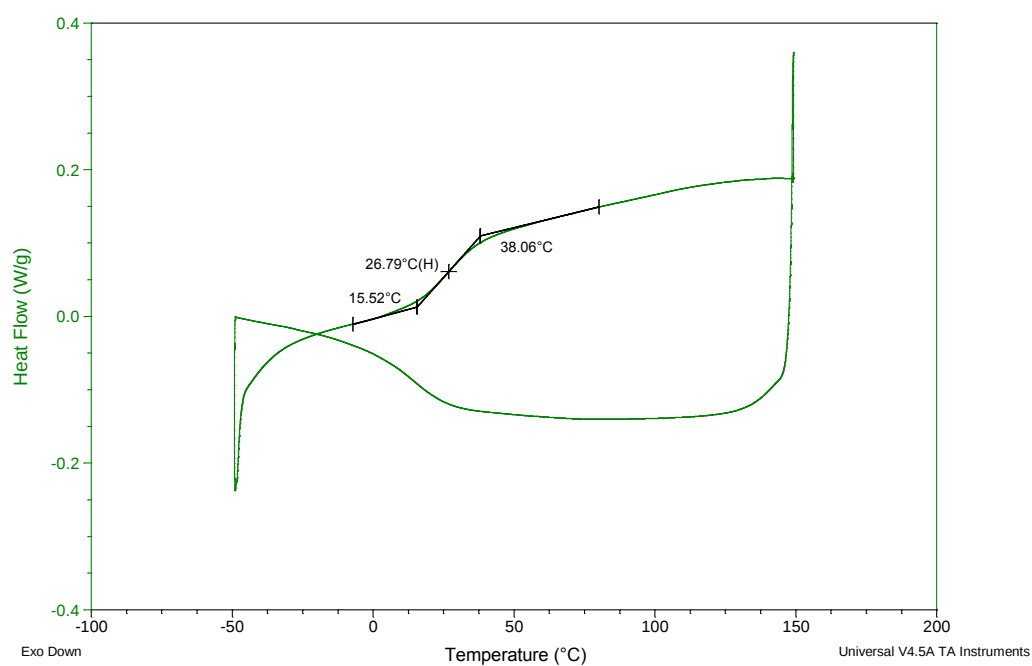


Fig. E.1.2. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PDAP-*st*-PDEGMA (50:50)

PDAP-*st*-PDEGMA (25:75)

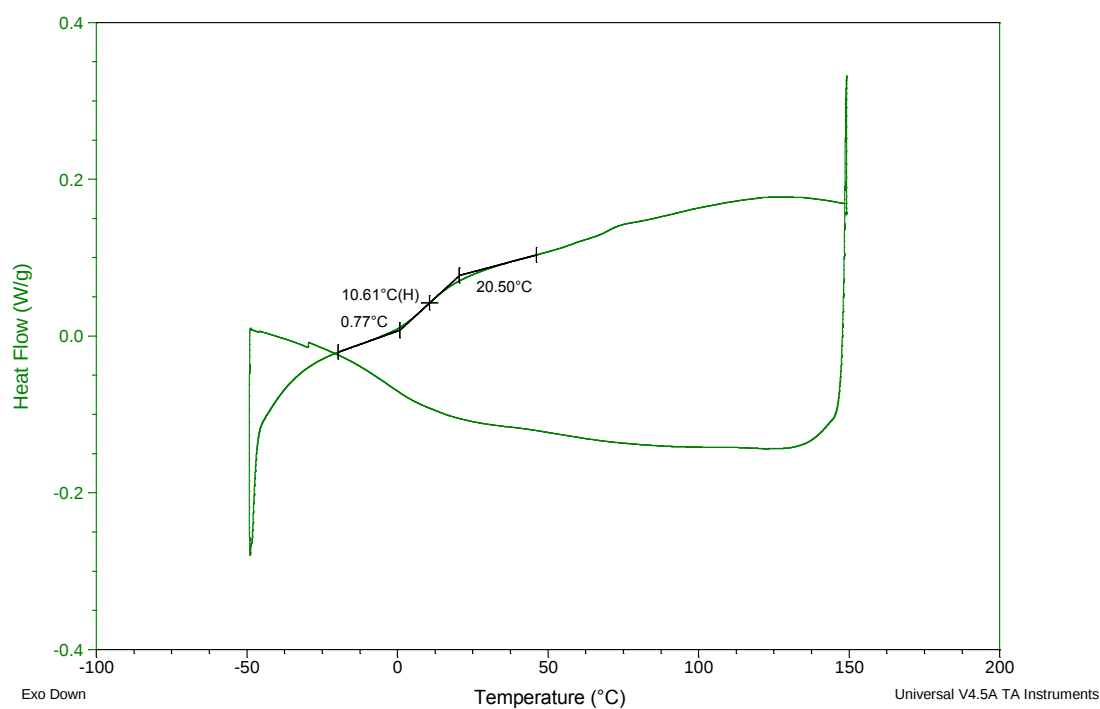


Fig. E.1.3. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PDAP-*st*-PDEGMA (25:75)

2. Copolímeros bloque

PEG₁₀₀₀₀-*b*-PDAP

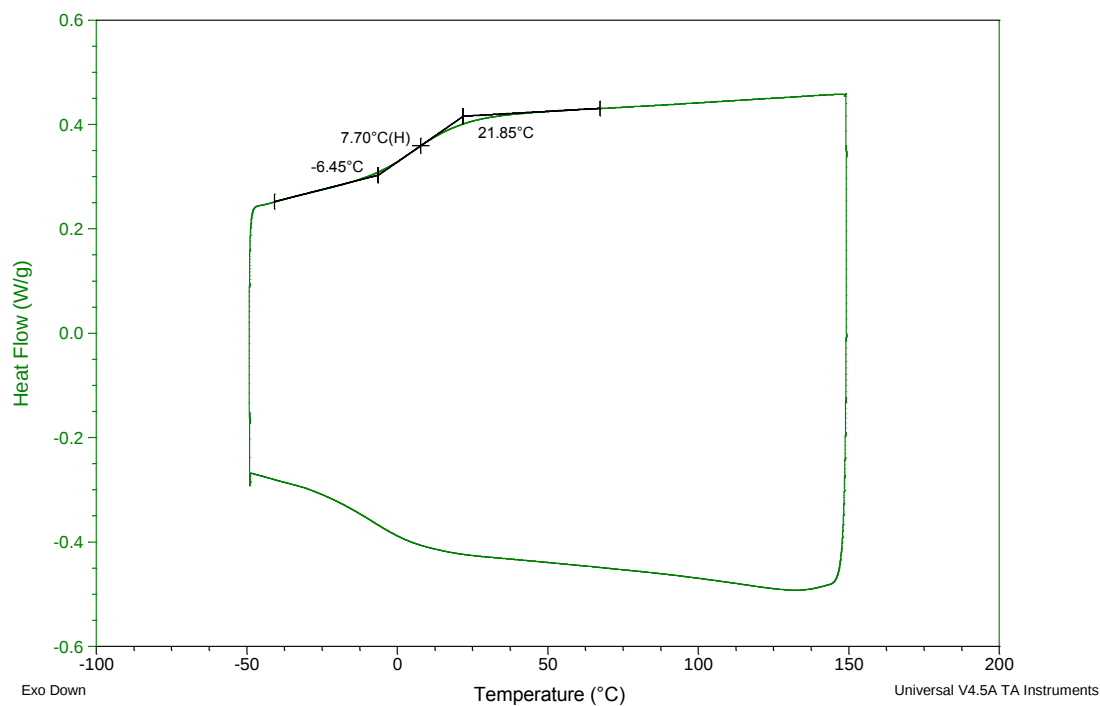


Fig. E.2.1. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-PDAP

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

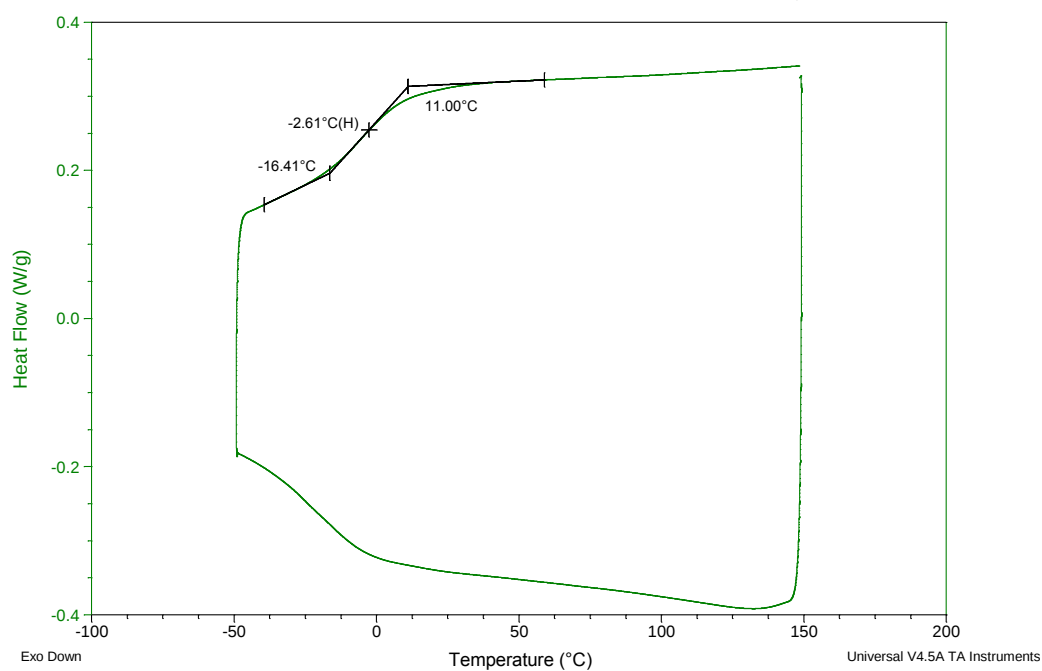


Fig. E.2.2. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (75:25)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

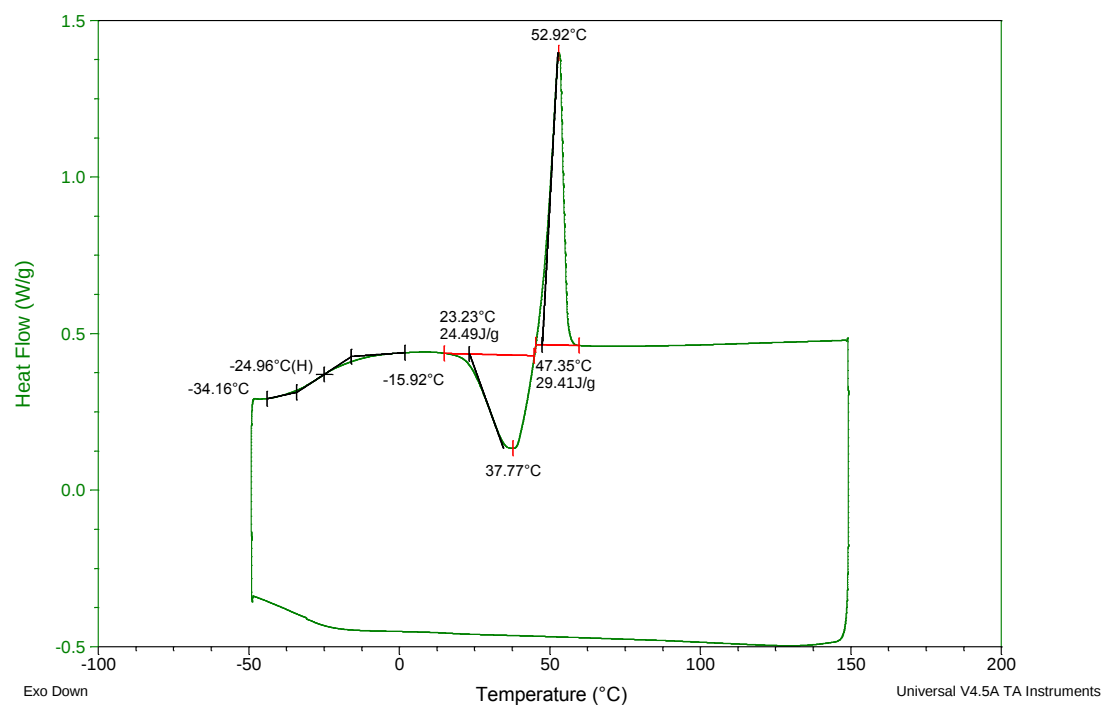


Fig. E.2.3. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-st-PDEGMA) (25:75)

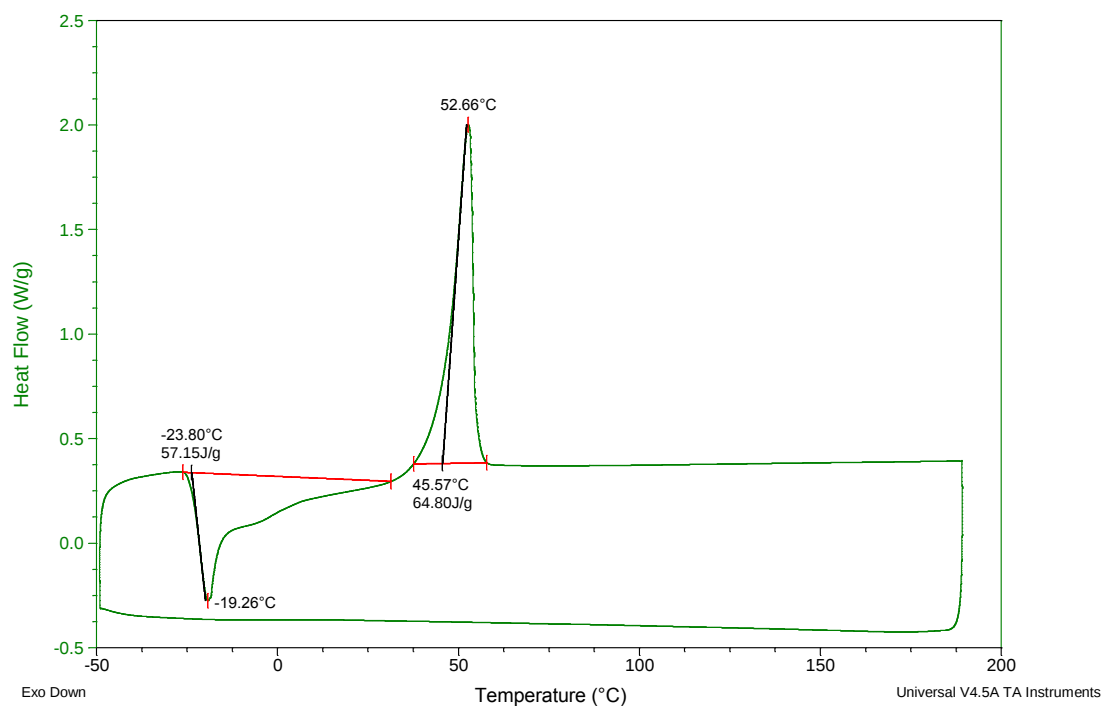


Fig. E.2.4. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-st-PDEGMA) (25:75)

3. Copolímeros bloque supramoleculares

PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-st-PDEGMA) (75:25)

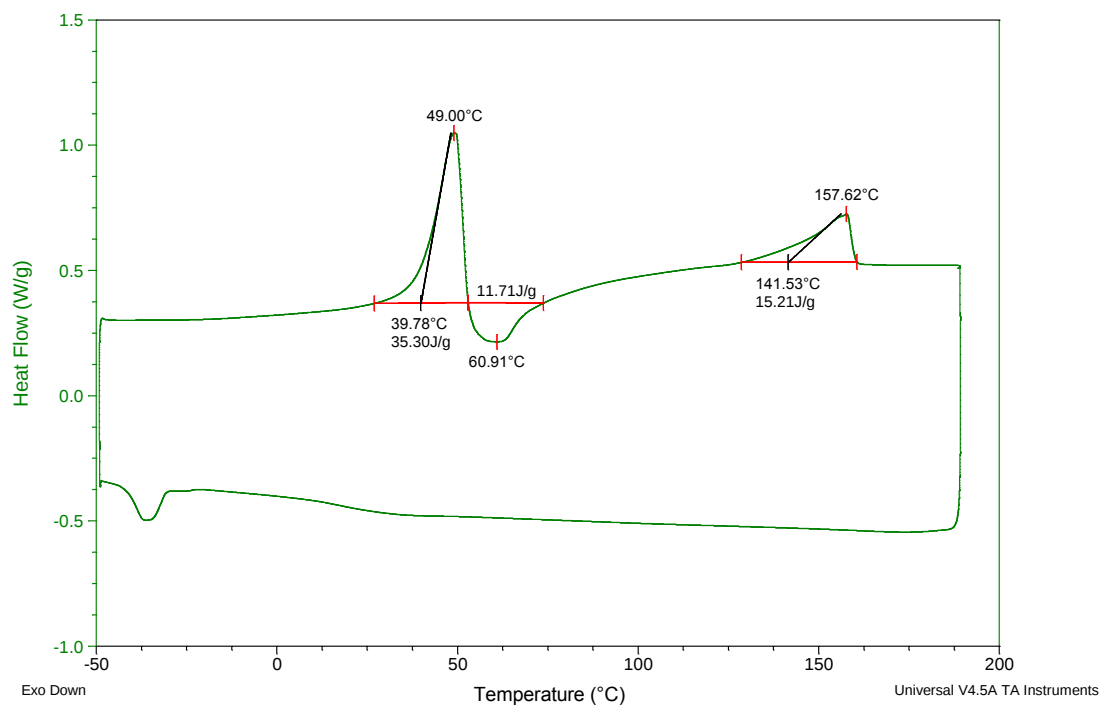


Fig. E.3.1. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-b-(PDAP-st-PDEGMA) (75:25)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

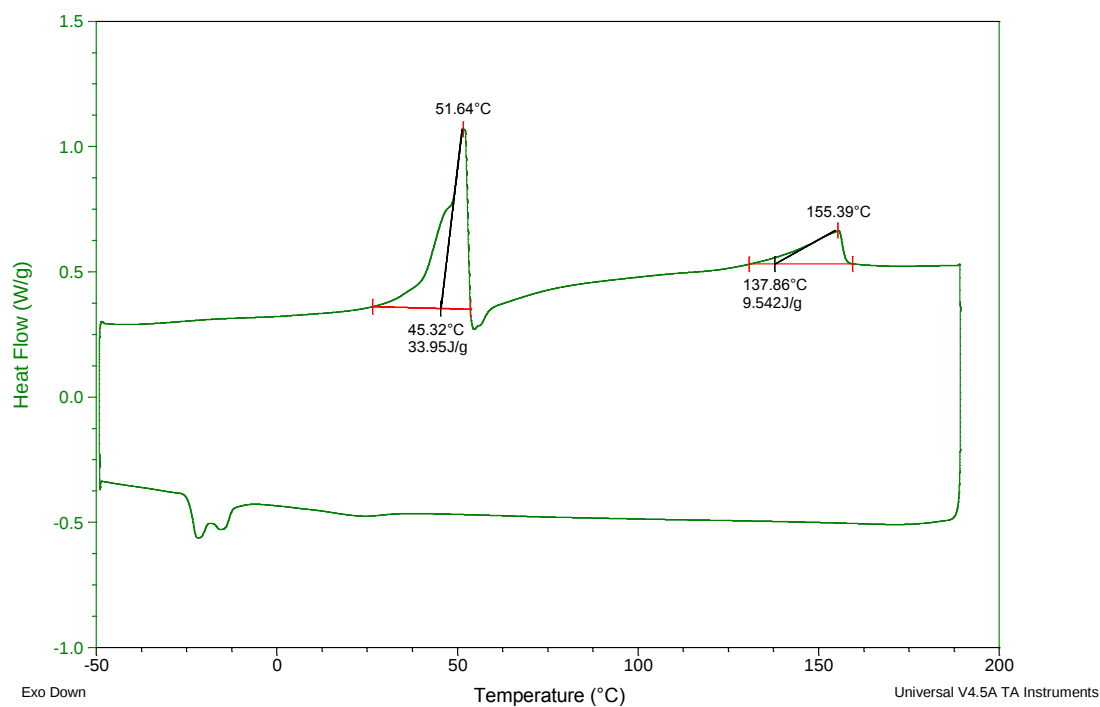


Fig. E.3.2. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (50:50)

PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

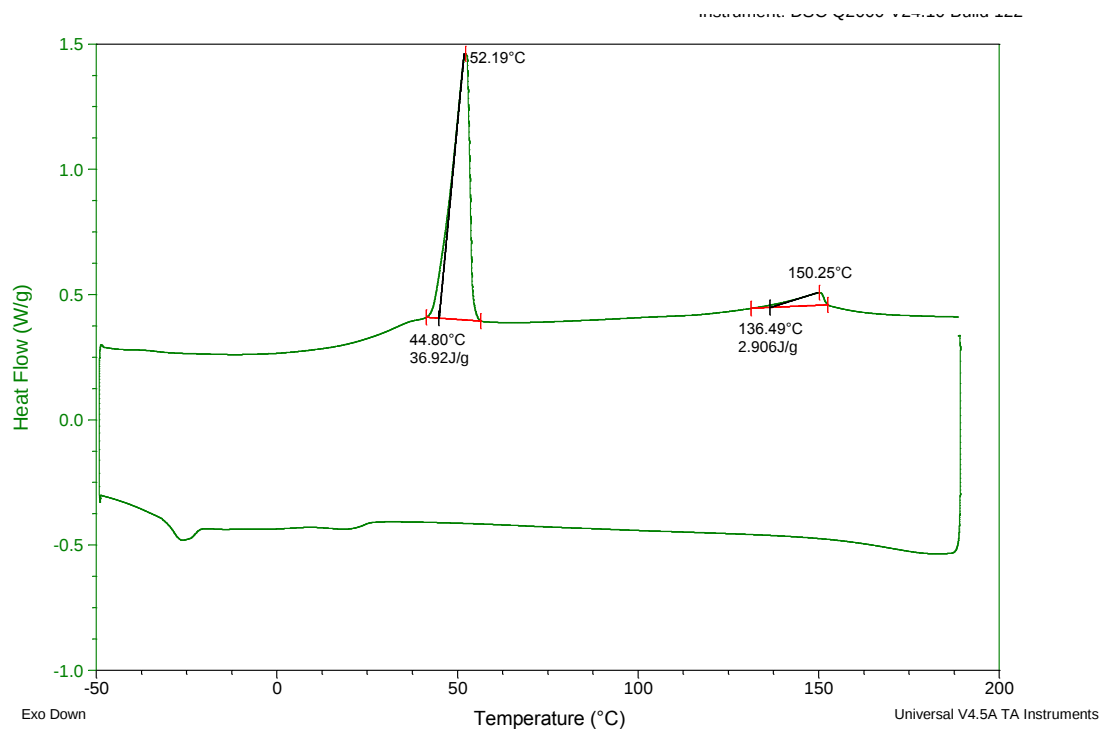


Fig. E.3.3. Segunda curva de calentamiento y segunda curva de enfriamiento del DSC del copolímero PEG₁₀₀₀₀-*b*-(PDAP-*st*-PDEGMA) (25:75)

F. Técnicas e instrumentos

- **Espectroscopía Infrarroja: (FTIR)**

Se ha empleado un equipo Nicolet Matson Avatar 360. Las muestras se han preparado en pastillas de KBr (2% en peso).

- **Resonancia magnética nuclear (RMN)**

Se ha empleado un equipo Bruker AV-400 (400 MHz). Los espectros han sido realizados en CDCl_3 .

- **Cromatografía de Exclusión por Tamaños o Permeabilidad en Gel (GPC)**

Se ha empleado un equipo Waters 2695 Alliance con detector de Light Scattering evaporative Waters 2420 y columnas Waters Styragel® (7.8mm I.D. x 300 mm) HR2 y HR4, usando THF como eluyente (flujo de 1 mL/min). La calibración fue realizada con patrones de PMMA. Las muestras se realizaron disolviendo 2 mg de producto en 2 mL de THF de calidad HPLC.

- **Termogravimetría (TGA y DTGA)**

Se ha empleado un equipo TA Instruments Q5000. Se han utilizado muestras en polvo (2-5 mg). Velocidad de barrido $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 30 a 600°C en atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas de 2% y 5% de pérdida de masa corresponden al valor de la curva en la que se produce dicha pérdida. La temperatura de onset se calcula en la primera derivada (DTGA) en el punto de corte de la tangente al pico de pérdida de masa y la línea base (esta temperatura está relacionada con el inicio de la descomposición en las condiciones de medida). La temperatura de descomposición máxima se calcula como el máximo del pico de pérdida de masa en la DTGA y corresponde a la temperatura en la que la velocidad de descomposición es máxima.

- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Se han empleado equipos TA Instruments Q2000. Se han usado muestras en polvo (2-5 mg) selladas en cápsulas de aluminio. La velocidad de barrido ha sido de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La transición vítrea, T_g ha sido calculada como el punto medio de altura del salto de capacidad calorífica, y las temperaturas de cristalización fría y de fusión, T_c y T_m , han sido calculadas en el máximo del pico de transición.

- **Espectroscopía ultravioleta-visible (para estudio turbidimétrico)**

Se ha empleado un equipo ATI Unicam, UV4-200.

- **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL-2000 FXII operando a 200 kV, del Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales de la Universidad de Zaragoza.