

## ANEXO I

Tabla 11

Propiedades físicas y químicas de las sustancias usadas en la presente tesis.

| SUSTANCIA                            | PESO MOLECULAR (g/mol) | DENSIDAD <sup>a</sup> (g/ml) | TEMPERATURA DE EBULLICION <sup>b</sup> (°C) |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------------|---|
| Acetato de cadmio dihidratado        | 266,53                 | -                            | -   |
| Acido clorhídrico                    | 36.46                  | -                            | -   |
| Benzonitrilo                         | 103.1                  | 1.01                         | 35°C / 1 mmHg                               |
| Carbonato de sodio anhidro           | 105.99                 | -                            | -   |
| 2-Carboxietil-2-oxazolina (ESTEROXA) | 157.11                 | 1.15                         | 125°C / 1 mmHg                              |
| Cloroformo                           | 50.49                  | 1.492                        | 62  |
| Cloruro de 2-cloroetilamonio         | 115.99                 | -                            | -   |
| Cloruro de metil succinilo           | 150.56                 | 1.230                        | 58 - 65°C / 1 mmHg                          |
| Diclorometano                        | 84.93                  | 1.325                        | 39.8 - 40°C / 1 mmHg                        |
| 1,4-Dibromo-buteno                   | 213.91                 | 1.83                         | -   |
| Etanol                               | 46.00                  | 0.794                        | 78.4  |
| Etanolamina                          | 61.08                  | 1.02                         | 170   |
| Heptano                              | 100.20                 | 0.68                         | 98  |
| Hidróxido de sodio                   | 40.00                  | -                            | -   |
| Hidróxido de potasio                 | 56.11                  | -                            | -   |
| Isobutironitrilo                     | 69.11                  | 0.77                         | 103.8                                       |
| 2-Isopropil-2-oxazolina (ISOXA)      | 113.11                 | 0.95                         | 137   |
| Metanol                              | 32.00                  | 0.790                        | 65  |
| Nitrógeno                            | 28.01                  | -                            | -   |

|                                |        |       |                      |
|--------------------------------|--------|-------|----------------------|
| Sulfato de sodio               | 142.04 | -     | -                    |
| Trietilamina                   | 101.19 | 0.730 | 90                   |
| 2-Undecil-2-oxazolina (UndOXA) | 225    | -     | 106 – 107 / 0.4 mmHg |

<sup>a</sup> A 20°C.

<sup>b</sup> Determinación realizada a una presión de 760 mmHg, a menos que se especifique una presión distinta.



## ANEXO II

### CALCULOS ESTEQUIOMETRICOS EN LAS REACCIONES DE SÍNTESIS DE LOS MONÓMEROS DE 2-OXAZOLINA.

#### II.1. Síntesis del 2-carboxietil-2-oxazolina (ESTEROXA):

Las cantidades de los reactivos requeridas para la síntesis de 2-carboxietil-2-oxazolina, se calcularon de la siguiente manera.

**ETAPA I:** Síntesis del Metil éster del 7-cloro-oxo-5-aza-ácido heptanoico “Intermediario”.

Para calcular la cantidad en gramos del intermediario, se tomó como base la cantidad que se quería obtener de ESTEROXA (aproximadamente 40 gramos).

##### ➤ Cantidad de “intermediario”

40 gr. (ESTEROXA) X (1 mol de ESTEROXA / 157.08 gr. ESTEROXA) X (1 mol Int./ 1 mol ESTEROXA) X (193.53 gr. de int./1 mol ESTEROXA) = **49.28 gr. intermediario.**

Entonces tenemos que preparar 49.28 gr. de intermediario para poder obtener 40 gr. de ESTEROXA.

Entonces calculamos los gramos de cloruro de 2-cloroetilamonio, cloruro de metil succinilo y trietilamina que necesitamos para obtener 49.28 gr. de “Intermediario”:

##### ➤ Cantidad de cloruro de 2-cloroetilamonio (ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl)

49.28 gr. int. X (1 mol int. /193.53 gr. int.) X (1 mol ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl /1 mol int.) X (115.99 gr.ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl/1mol ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl) = **29.53 gr. ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl.**

##### ➤ Cantidad de cloruro de metil succinilo (OXO).

49.28 gr. int. X (1 mol int/193.53 gr. int) X (1 mol oxo/1 mol int.) X (150.56 gr. oxo/ 1 mol oxo) = **38.34 gr. de oxo.**

Para calcular la trietilamina se tomó como base 38.34 gr. de cloruro de metil succinilo.

➤ **Cantidad de trietilamina (Et<sub>3</sub>N)**

38.34 gr. oxo X (1 mol oxo / 150.56 gr.oxo) X (2 mol Et<sub>3</sub>N / 1 mol oxo) X (101.19 gr. Et<sub>3</sub>N / 1 mol Et<sub>3</sub>N) = **51.53 gr. Et<sub>3</sub>N.**

Experimentalmente se trabajó con 60 gr. de trietilamina (exceso de 16%), se obtuvieron 40.3 gr. de metil éster del 7-cloro-oxo-5-aza-ácido heptanoico "Intermediario" y la cantidad teórica máxima era de 49.28 gr. Entonces el rendimiento fue:

Rendimiento = 40.3 gr. experimental / 49.28 gr. teórico X 100%

Rendimiento = 81.7 %

**ETAPA II: Síntesis del derivado 2-carboxietil-2-oxazolina (ESTEROXA)**

Para calcular la cantidad necesaria de Carbonato de sodio anhidro a utilizar, se tomó como base 40.3 gr. de Metil éster del 7-cloro-oxo-5-aza-ácido heptanoico "Intermediario":

➤ **Cantidad de carbonato de sodio anhidro Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

40.3 gr. de int. X (1 mol int/ 193.53 gr. int) X (1 mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 2 mol int) X 105.99 gr. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1 mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = **11.03 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.**

Experimentalmente se optó por utilizar 16.1 gr. de Carbonato de sodio anhidro (exceso de 46 %).

➤ **El peso máximo de 2-carboxietil-2-oxazolina (ESTEROXA)**

40.3 gr. de int. X (1 mol int/ 193.53 gr. int) X (1 mol ESTEROXA / 1 mol Int) X (157.08 gr. ESTEROXA / 1 mol EXTEROXA) = **32.7 gr. ESTEROXA**

Experimentalmente se obtuvieron = 20 gr. de 2-carboxietil-2-oxazolina

Rendimiento = (20 gr. experimental / 32.7 gr. teórico) X 100%

Rendimiento = 61 %

## II.2. Síntesis de 2-isopropil-2-oxazolina (ISOXA):

Las cantidades requeridas de los reactivos para la síntesis de 2-isopropil 2-oxazolina, se calcularon de la siguiente manera.

**Considerando los gramos iniciales de Isobutironitrilo = 86.0 gr**

➤ **Calculo de gramos de etanolamina H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH:**

$$86 \text{ gr. C}_4\text{H}_7\text{N} \times \frac{1 \text{ mol. C}_4\text{H}_7\text{N}}{69.11 \text{ gr. C}_4\text{H}_7\text{N}} \times \frac{1 \text{ mol. H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_7\text{N}} \times \frac{61.08 \text{ gr. H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$$

$$76.36 \text{ gr. H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

➤ **Calculo gramos de Acetato de cadmio dihidratado: Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (AcCd)**

Para calcular la cantidad de Acetato de cadmio dihidratado se considero que se usaría la relación molar aconsejada por Witte y Seeliger [11]:

$$\text{Acetato de cadmio/ Isobutironitrilo} = 0.025$$

$$86.40 \text{ gr. C}_4\text{H}_7\text{N} \times \frac{1 \text{ mol. C}_4\text{H}_7\text{N}}{69.11 \text{ gr. C}_4\text{H}_7\text{N}} \times \frac{0.025 \text{ mol. AcCd}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_7\text{N}} \times \frac{266.53 \text{ gr. AcCd}}{1 \text{ mol AcCd}} = 8.33 \text{ gr. AcCd}$$

➤ **Calculo gramos de monómero ISOXA.**

$$86.40 \text{ gr. C}_4\text{H}_7\text{N} \times \frac{1 \text{ mol. C}_4\text{H}_7\text{N}}{69.11 \text{ gr. C}_4\text{H}_7\text{N}} \times \frac{1 \text{ mol. ISOXA}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_7\text{N}} \times \frac{113.11 \text{ gr. ISOXA}}{1 \text{ mol ISOXA}} = 141.41 \text{ gr. ISOXA}$$

El rendimiento teórico de la 2-isopropil-2-oxazolina será = 141.41 gramos.

## ANEXO III

## CALCULO DE LOS RENDIMIENTOS EN LOS EXPERIMENTOS

III.1. Homopolímero: PoliISOXA

Se sumaron todos los pesos de los reactivos usados en el sistema de reacción:

Peso inicial:

$$\text{Iniciador: } (0.00042 \text{ moles}) \times (213.91 \text{ gr./mol}) = 0.09 \text{ gr.}$$

$$\text{Monómero: } (0.0185 \text{ moles}) \times (113.11 \text{ gr./mol}) = 2.09 \text{ gr.}$$

$$\text{Solvente: } = 4.7 \text{ gr}$$

Los pesos los dividimos entre sus densidades para hallar el volumen total

$$\text{Iniciador: } = (0.09 \text{ gr.}/1.83 = 0.049$$

$$\text{Monómero: } = 2.09 \text{ gr.}/0.95 = 2.2$$

$$\text{Solvente: } = 4.7 \text{ gr.}/1 = \underline{4.7}$$

$$6.9 \text{ ml.}$$

En la primera etapa del experimento se extrajo 2.5 ml para determinar la conversión del monómero.

Peso teórico:

$$(4.4 \text{ ml} / 6.9) \times 2.2 (0.95 \text{ gr/ml}) = 1.33 \text{ gr.}$$

Peso experimental fue: 1.32 gr.

$$\text{Rendimiento: } (1.32 \text{ gr. experimental} / 1.33 \text{ gr. teórico}) \times 100\% = 99\%$$

**Rendimiento: 99 %**

### III.2. Homopolímero: PoliUndOXA

Se sumaron todos los pesos de los reactivos usados en el sistema de reacción:

#### **Peso inicial:**

Iniciador: = 0.1 gr.

Monómero: = 1.7 gr.

Peso teórico del polímero 1.71 gr.

Peso experimental fue: 1.67 gr.

Rendimiento:  $(1.67 \text{ gr. experimental} / 1.71 \text{ gr. teórico}) \times 100\% = 98\%$

**Rendimiento: 98%**

### III.3. Copolímero TBL-I

Se suman todos los pesos de los reactivos que intervienen en el sistema de reacción, considerando la estructura que tendría el copolímero.

#### **PESO INICIAL:**

Iniciador (1,4-Dibromo-Buteno) = 0.039 +

Monómero 1 (ISOXA) = 1.23

Monómero 2 (ESTEROXA) = 0.49

Peso teórico del copolímero 1.76 gr

Peso experimental del copolímero = 1.64 g.

Rendimiento =  $(1.64 \text{ gr} / 1.76 \text{ gr}) \times 100\%$

**Rendimiento = 93 %**

## ANEXO IV

## CALCULO DEL PORCENTAJE MOLAR Y GRADO DE POLIMERIZACION DE LOS EXPERIMENTOS.

IV.1. Homopolímero: PolilSOXA

El grado de polimerización se determinó a partir del espectro  $^1\text{H}$  – RMN  
Figura 15.

El grado de polimerización es “n”

$$n = \frac{\text{Número de unidades de } \text{NCH}_2\text{CH}_2}{\text{Número de unidades del iniciador (}=\text{CH)}}$$

Luego, se divide el valor de cada integral entre el número de hidrógenos que la genera, para hallar las unidades relativas del iniciador y monómero.

Las unidades del iniciador están representadas por la señal “e”, y las unidades del monómero representada por la señal “a” de la figura 15.

$$(e) \quad 4.16/1 = 4.16$$

$$(a) \quad 377.51/4 = 94.38$$

Entonces hallamos “ n ”

$$n = 94.38/4.16 = 22 \text{ monómeros}$$

Pero multiplicamos por 2, debido a que el crecimiento de las cadenas es por ambos extremos del iniciador.

|                                     |
|-------------------------------------|
| <b>Grado de polimerización = 44</b> |
|-------------------------------------|



#### IV.2. Homopolímero: PoliUndOXA

El grado de polimerización se determinó a partir del espectro  $^1\text{H}$  – RMN  
Figura 17.

El grado de polimerización es “n”

$$n = \frac{\text{Número de unidades de } \text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2}{\text{Número de unidades del iniciador ( =CH)}}$$

Luego, se divide el valor de cada integral entre el número de hidrógenos que la genera, para hallar las unidades relativas del iniciador y monómero.

Las unidades del iniciador están representadas por la señal “b”, y las unidades del monómero representada por la señal “f - i” de la figura 16.

$$(b) \quad 0.402/1 = 0.402$$

$$(f,i) \quad 62.587/16 = 3.912$$

Entonces hallamos “ n ”

$$n = 3.912/0.402 = 9.73 \approx 10 \text{ monómeros}$$

Pero multiplicamos por 2, debido a que el crecimiento de las cadenas es por ambos extremos del iniciador.

**Grado de polimerización = 20**

### IV.3. Copolímero estadístico de ISOXA, ESTEROXA.

A partir de los espectros  $^1\text{H-RMN}$  de los copolímeros estadísticos, se calculó el grado de polimerización de los copolímeros ( $n$ ) y el porcentaje molar del ISOXA y ESTEROXA.

#### **Ejemplo: Copolímero estadístico COPE- II.**

En el espectro  $^1\text{H-RMN}$  del copolímero estadístico COPE-II (Figura 20), se presentan como señales bien definidas aquellas correspondientes a los grupos  $\text{CH}_3$  de los meros de ISOXA (letra e), los grupos  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$  de los meros ESTEROXA (letras f y g) y CH del DBB (1,4-dibromo-buteno) (letra b).

Las integrales para ISOXA y ESTEROXA:

$$[\text{ISOXA}] = \text{Integral CH}_3 / \text{Nro. de protones CH}_3$$

$$= 6 / 6 = 1$$

$$[\text{ESTEROXA}] = (\text{Integral COCH}_2\text{CH}_2 - \text{integral ISOXA}) / \text{Nro. de protones COCH}_2\text{CH}_2$$

$$= (1.823 + 0.5 + 0.088 - 1) / 4 = 0.35$$

$$[\text{DBB}] = \text{Integral CH} / \text{Nro. de protones CH}$$

$$= 0.073 / 2 = 0.0365$$

A partir de las relaciones molares hallamos el grado de polimerización para cada bloque de ISOXA y ESTEROXA.

$$n_{(\text{ISOXA})} = \text{ISOXA} / \text{DBB} = 1 / 0.036$$

|  |
|--|
| $n_{(\text{ISOXA})} = 28 \text{ meros de ISOXA}$ |
|--|

$$n_{(\text{ESTEROXA})} = (\text{ESTEROXA} / \text{BDD})$$

$$n_{(\text{ESTEROXA})} = 0.35 / 0.036$$

$$n_{(\text{ESTEROXA})} = 10 \text{ meros de ESTEROXA}$$

$$n_{\text{total}} (\text{ISOXA} + \text{ESTEROXA}) = 38 \text{ meros}$$

#### Porcentaje molar de COPE- II:

$$\% \text{ molar ISOXA} = [\text{ISOXA} / (\text{ISOXA} + \text{ESTEROXA})] \times 100 = [1 / (1 + 0.35)] \times 100$$

$$\% \text{ molar ISOXA} = 74\%.$$

$$\text{Entonces, } \% \text{ molar ESTEROXA} = 100 - 74 = 26 \%$$

#### IV.4. Copolímero estadístico de ISOXA, UndOXA y ESTEROXA.

##### Ejemplo copolímero estadístico COPE-VI.

En el espectro  $^1\text{H-RMN}$  del copolímero estadístico COPE-VI (Figura 18), se presentan como señales bien definidas las correspondientes a los grupos  $\text{CH}_3$  de los meros de ISOXA (letra e), a los grupos  $\text{CH}_2\text{-CO}$  de los meros UndOXA (letra f) a los grupos  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$  de los meros ESTEROXA (letras m y n) y CH del DBB (1,4-dibromo-buteno) (letra b).

Las integrales para ISOXA, UndOXA y ESTEROXA:

$$\begin{aligned} [\text{ISOXA}] &= \text{Integral } \text{CH}_3 / \text{Nro. de protones } \text{CH}_3 \\ &= 13.133 / 6 = 2.18 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{ESTEROXA}] &= \text{Integral } \text{COCH}_2\text{CH}_2 - (\text{integral ISOXA}) / \text{Nro. de protones} \\ &\quad \text{COCH}_2\text{CH}_2 \\ &= (4.152 - 2.18) / 4 = 0.49 \end{aligned}$$

$$[\text{UndOXA}] = \text{Integral } \text{CH}_2 / \text{Nro. de protones } \text{CH}_2$$

$$= 0.354/2 = 0.177$$

$$[\text{DBB}] = \text{Integral CH} / \text{Nro. de protones CH}$$

$$= 0.093 / 2 = 0.0465$$

A partir de las relaciones molares hallamos el grado de polimerización para el ISOXA, UndOXA y ESTEROXA.

$$n_{(\text{ISOXA})} = \text{ISOXA} / \text{DBB} = 2.18 / 0.0465$$

$$n_{(\text{ISOXA})} = 46 \text{ meros de ISOXA}$$

$$n_{(\text{ESTEROXA})} = (\text{ESTEROXA} / \text{DBB})$$

$$n_{(\text{ESTEROXA})} = 0.493 / 0.0465$$

$$n_{(\text{ESTEROXA})} = 10 \text{ meros de ESTEROXA}$$

$$n_{(\text{UndOXA})} = \text{UndOXA} / \text{DBB}$$

$$n_{(\text{UndOXA})} = 0.177 / 0.0465$$

$$n_{(\text{UndOXA})} = 4 \text{ meros de UndOXA}$$

$$n_{\text{total}} (\text{ISOXA} + \text{ESTEROXA} + \text{UNDOXA}) = 60 \text{ meros.}$$

#### Porcentaje molar de COPE- VI:

$$\% \text{ molar ISOXA} = [\text{ISOXA} / (\text{ISOXA} + \text{ESTEROXA} + \text{UndOXA})] \times 100$$

$$\% \text{ molar ISOXA} = [2.18 / (2.18 + 0.493 + 0.177)] \times 100$$

$$\% \text{ molar ISOXA} = 77 \%$$

$$\% \text{ molar de ESTEROXA} = [\text{ESTEROXA} / (\text{ESTEROXA} + \text{ISOXA} + \text{UndOXA})] \times 100$$

$$\% \text{ molar de ESTEROXA} = [0.493 / (2.18 + 0.493 + 0.177)] \times 100$$

% molar de ESTEROXA = 17 %

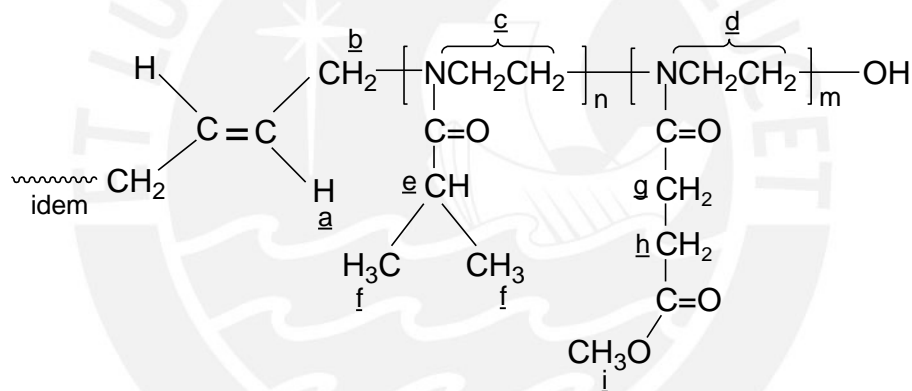
Entonces, % molar de UndOXA =  $100 - (77 + 17) = 6 \%$

#### IV.5. Copolímero tribloque

A partir de los espectros  $^1\text{H-RMN}$  de los copolímeros tribloque, se calculó el grado de polimerización  $2n$  y  $2m$  de ISOXA y ESTEROXA. Así también el porcentaje molar.

#### **Ejemplo copolímero tribloque TBL- I.**

A continuación se presenta la estructura del copolímero TBL- I.



**Figura 43:** Estructura del copolímero tribloque TBL- I.

En el espectro  $^1\text{H-RMN}$  de los copolímeros tribloque TBL-I (Figura 26), se presentan como señales bien definidas, aquellas correspondientes a los grupos  $\text{CH}_3$  de los meros de ISOXA (letra f), los grupos  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$  de los meros ESTEROXA (letras g y h) y CH del DBB (1,4-dibromo-buteno) (letra a).

Las integrales para ISOXA y ESTEROXA:

$$\begin{aligned}
 [\text{ISOXA}] &= \text{Integral CH}_3 / \text{Nro. de protones CH}_3 \\
 &= 600 / 6 = 100
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{ESTEROXA}] &= \text{Integral COCH}_2\text{CH}_2 - (\text{integral ISOXA}) / \text{Nro. de protones COCH}_2\text{CH}_2 \\
 &= (238.75 - 100) / 4 = 34.69
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{DBB}] &= \text{Integral CH} / \text{Nro. de protones CH} \\
 &= 1.46 / 2 = 0.73
 \end{aligned}$$

A partir de la relación molar hallamos el grado de polimerización para cada bloque de ISOXA y ESTEROXA.

$$2n_{(\text{ISOXA})} = \text{ISOXA} / \text{DBB} = 100 / 0.73$$

$$2n_{(\text{ISOXA})} = 137 \text{ meros de ISOXA}$$

$$2n_{(\text{ESTEROXA})} = \text{ESTEROXA} / \text{DBB} = 34.69 / 0.73$$

$$2n_{(\text{ESTEROXA})} = 48 \text{ meros de ESTEROXA}$$

#### Porcentaje molar del TBL-I:

$$\% \text{ molar ISOXA} = [\text{ISOXA} / (\text{ISOXA} + \text{ESTEROXA})] \times 100 = [100 / (100 + 34.69)] \times 100$$

$$\% \text{ molar ISOXA} = 74\%.$$

$$\text{Entonces, } \% \text{ molar ESTEROXA} = 100 - 74 = 26\%.$$


## ANEXO V

**TABLAS DE MEDICION DE PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA Vs. TEMPERATURA DE LOS COPOLIMEROS SINTETIZADOS.**

Todas las mediciones se realizaron a 550 nm de longitud de onda y solución acuosa de polímero al 1% en peso.

**Tabla 12: Copolímero estadístico COPE - I (ESTEROXA = 12%)**

| COPE - I        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.85           | 31.2             |
| 99.94           | 32.5             |
| 99.36           | 34.9             |
| 99.37           | 37.6             |
| 99.89           | 40.2             |
| 100.5           | 42.8             |
| 100.68          | 45.6             |
| 98.07           | 46.7             |
| 45.85           | 47.5             |
| 8.17            | 48.4             |
| 3.23            | 49.3             |
| Znh 1.83        | 50.2             |
| 0.93            | 52               |
| 0.58            | 54.7             |
| 0.41            | 60.1             |



LCST

**Tabla 13: Copolímero estadístico COPE - II (ESTEROXA = 26%)**

| COPE - II       |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.85           | 21.9             |
| 99.96           | 28.2             |
| 100.05          | 32.7             |
| 100.4           | 37.5             |
| 100.6           | 41.8             |
| 101.3           | 45.3             |
| 101.22          | 49.4             |
| 101.36          | 50.4             |
| 101.4           | 51.3             |
| 101.31          | 52.2             |
| 77.76           | 53.1             |
| 19.77           | 54.2             |
| 3.79            | 56               |
| 1.39            | 58.7             |
| 0.72            | 63.1             |
| 0.57            | 67.8             |

→ LCST



Tabla 14: Copolímero estadístico COPE - III (ESTEROXA = 50%)

| COPE – III      |                  |        |
|-----------------|------------------|--------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |        |
| 99.8            | 23.5             |        |
| 99.9            | 28.2             |        |
| 99.68           | 32.4             |        |
| 99.64           | 36               |        |
| 100.2           | 42.9             |        |
| 100.42          | 50               |        |
| 100.88          | 53.9             |        |
| 100.68          | 57.7             |        |
| 100.79          | 58.8             |        |
| 101.5           | 59.7             |        |
| 100.95          | 60.7             |        |
| 101.15          | 61.6             |        |
| 100.1           | 61.7             |        |
| 100.8           | 62.7             |        |
| 100.5           | 64               |        |
| 100.4           | 65.2             |        |
| 100.13          | 66.7             |        |
| 91.44           | 68               |        |
| 54.4            | 69.4             | → LCST |
| 17.1            | 71.5             |        |

Tabla 15: Copolímero estadístico COPE - V (ESTEROXA = 17%, UndOXA = 4%)

| COPE – V        |                |
|-----------------|----------------|
| % Transmitancia | Temperatura °C |
| 100             | 21.7           |
| 100.03          | 22             |
| 100.05          | 23.4           |
| 100.09          | 25.1           |
| 100.18          | 26             |
| 99.96           | 27             |
| 4.9             | 28.7           |
| 2.51            | 29.7           |
| 0.45            | 35             |
| 0.39            | 37.8           |

→ LCST

Tabla 16: Copolímero estadístico COPE - VI (ESTEROXA = 17%, UndOXA = 6%)

| COPE – VI       |                |
|-----------------|----------------|
| % Transmitancia | Temperatura °C |
| 100             | 18.1           |
| 100.4           | 18.6           |
| 100.78          | 19.3           |
| 101.12          | 20.2           |
| 101.26          | 20.9           |
| 101.41          | 21.7           |
| 101.47          | 22.4           |
| 101.23          | 23.4           |
| 94.21           | 24.2           |
| 5.98            | 25.1           |
| 1.4             | 26             |
| 0.51            | 28.5           |



LCST

Tabla 17: Copolímero Tribloque TBL - I (ESTEROXA = 21%)

| TBL - I         |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100.1           | 26.7             |
| 100.45          | 27               |
| 100.89          | 29.3             |
| 100.95          | 31.8             |
| 100.94          | 34.5             |
| 73.13           | 36.5             |
| 20.32           | 37.4             |
| 7.16            | 38.4             |
| 2.8             | 40.2             |
| 1.46            | 42.8             |
| 0.86            | 47.5             |
| 0.69            | 51.8             |
| 0.62            | 56.3             |
| 0.61            | 60.8             |



LCST

Tabla 18: Copolímero Tribloque TBL- II (ESTEROXA = 22%)

| TBL – II        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.95           | 23.6             |
| 102.6           | 27.5             |
| 107.5           | 32.1             |
| 109.2           | 36.6             |
| 111.06          | 41.2             |
| 111.82          | 43.2             |
| 85.4            | 45               |
| 20.78           | 46.7             |
| 8.48            | 48               |
| 2.8             | 51.6             |
| 2.6             | 56.3             |
| 2.12            | 62.3             |

LCST

Tabla 19: Copolímero tribloque TBL- III (ESTEROXA = 46%)

| TBL – III      |                  |
|----------------|------------------|
| %Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100.18         | 22.90            |
| 100.22         | 26.30            |
| 100.43         | 29.90            |
| 100.49         | 33.80            |
| 100.57         | 37.50            |
| 100.60         | 41.20            |
| 100.66         | 44.00            |
| 100.41         | 46.80            |
| 100.62         | 48.60            |
| 100.39         | 50.60            |
| 100.12         | 52.50            |
| 101.43         | 54.30            |
| 101.07         | 55.80            |
| 99.59          | 57.10            |
| 95.92          | 58.40            |
| 87.50          | 59.90            |
| 76.11          | 61.20            |
| 36.02          | 65.50            |
| 22.71          | 68.30            |
| 15.26          | 71.10            |

LCST

Tabla 20: Copolímero Tribloque TBL- IV (ESTEROXA = 54%)

| TBL – IV        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.97           | 24.5             |
| 100.4           | 28.9             |
| 101             | 33.3             |
| 102.5           | 37               |
| 107.23          | 39.6             |
| 108.05          | 41.6             |
| 107.96          | 43.8             |
| 108.6           | 45.5             |
| 108.8           | 47.8             |
| 109.76          | 49.8             |
| 109.63          | 52               |
| 109.32          | 54.3             |
| 108.99          | 54.5             |
| 104.72          | 55.3             |
| 90.4            | 55.7             |
| 49.21           | 56.1             |
| 26.88           | 57               |
| 10.27           | 58.3             |
| 5.07            | 60.5             |
| 3.5             | 63               |

LCST

Tabla 21: Copolímero Tribloque TBL - V (ESTEROXA = 65%)

| TBL - V        |                  |
|----------------|------------------|
| %Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.92          | 25.10            |
| 99.21          | 33.50            |
| 99.24          | 42.00            |
| 99.13          | 50.90            |
| 98.92          | 60.20            |
| 98.63          | 69.60            |
| 98.56          | 72.20            |



Tabla 22: Copolímero Tribloque TBL - VI (ESTEROXA = 25% + UndOXA = 0.76%)

| TBL - VI        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100.2           | 24.1             |
| 100.29          | 27               |
| 100.06          | 28.2             |
| 100.14          | 29.5             |
| 99.21           | 30.4             |
| 38.86           | 31.3             |
| 8.76            | 32.2             |
| 4.45            | 33               |
| 2.97            | 33.9             |
| 1.7             | 35.7             |
| 0.58            | 42.7             |
| 0.48            | 51.4             |
| 0.45            | 56.4             |

→ LCST

**Tabla 23: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE-I pH = 1  
 (ESTEROXA = 12%)**

| HCOPE - I       |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.8            | 28.1             |
| 99.52           | 30.1             |
| 99.46           | 33.2             |
| 99.98           | 36.5             |
| 100.47          | 40.1             |
| 98.34           | 43.7             |
| 88.34           | 46.5             |
| 67.14           | 47.5             |
| 20.18           | 48.5             |
| 3.89            | 49.4             |
| 1.29            | 51.1             |
| 0.84            | 54.7             |
| 1.17            | 59.2             |
| 2.08            | 62.9             |
| 3.8             | 65.7             |

LCST

**Tabla 24: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE – I pH = 5  
 (ESTEROXA = 12%).**

| HCOPE – I       |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100.8           | 28.1             |
| 102.95          | 29.6             |
| 103.4           | 32.1             |
| 103.95          | 35.4             |
| 104.09          | 39.2             |
| 103.36          | 42.8             |
| 103.33          | 46.4             |
| 103.35          | 49.1             |
| 103.73          | 51.9             |
| 103.89          | 54.7             |
| 103.87          | 56.6             |
| 101.68          | 57.7             |
| 87.32           | 58.4             |
| 35.02           | 59.5             |
| 14.77           | 60.4             |
| 8.9             | 61.4             |
| 4.46            | 63.2             |
| 2.48            | 65.7             |
| 1.73            | 68.4             |

LCST

**Tabla 25: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE – I pH = 11  
 (ESTEROXA = 12%)**

| HCOPE – I       |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.95           | 27.1             |
| 100.96          | 28.8             |
| 101.64          | 32.9             |
| 102.32          | 37               |
| 102.69          | 41.1             |
| 102.97          | 45.3             |
| 103.2           | 49.3             |
| 103.16          | 53.4             |
| 95.49           | 55.9             |
| 78.42           | 58.2             |
| 69.06           | 59.5             |
| 60.21           | 60.1             |
| 52.96           | 60.1             |
| 34.81           | 62.5             |
| 30.3            | 63.5             |
| 20.8            | 66.9             |

→ LCST

**Tabla 26: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE – II pH = 1  
 (ESTEROXA = 26%)**

| HCOPE - II      |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.89           | 27.9             |
| 99.22           | 29.3             |
| 99.13           | 31.9             |
| 98.92           | 34.7             |
| 98.9            | 37.4             |
| 99.16           | 39.3             |
| 99.52           | 41.2             |
| 100.05          | 43               |
| 100.07          | 44.8             |
| 99.99           | 46.7             |
| 99.61           | 47.6             |
| 99.78           | 48.5             |
| 99.79           | 49.5             |
| 99.53           | 51.4             |
| 98.84           | 53.2             |
| 94.27           | 54.2             |
| 58.42           | 55               |
| 17.2            | 56               |
| 2.4             | 56.9             |
| 1.1             | 60.4             |

LCST

**Tabla 27: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE – II pH = 5  
 (ESTEROXA = 26%)**

| HCOPE – II      |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.95           | 28.2             |
| 99.73           | 32.2             |
| 99.45           | 36.5             |
| 98.88           | 41.2             |
| 98.42           | 45.7             |
| 97.94           | 50.1             |
| 97.87           | 53.1             |
| 98.76           | 54.9             |
| 99.9            | 56.7             |
| 101.13          | 59.4             |
| 101.74          | 62.1             |
| 102.34          | 64.8             |
| 102.56          | 66.7             |
| 102.71          | 69.4             |
| 102.17          | 72.2             |

**Tabla 28: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE – V pH = 5  
 (ESTEROXA = 17 %, UndOXA = 4 %).**

| HCOPE- V        |                |
|-----------------|----------------|
| % Transmitancia | Temperatura °C |
| 100             | 30.1           |
| 100             | 33             |
| 100             | 36             |
| 100             | 39             |
| 99.95           | 41.5           |
| 100.05          | 42.7           |
| 100.07          | 45.3           |
| 100.07          | 48             |
| 92.06           | 50.5           |
| 75.43           | 51.6           |
| 40.23           | 53.4           |
| 8.76            | 56.1           |
| 1.19            | 60.6           |
| 0.83            | 63.2           |
| 0.69            | 65.1           |

→ LCST

**Tabla 29: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE - V pH = 11  
 (ESTEROXA = 17%, UndOXA = 4%).**

| HCOPE- V        |                |
|-----------------|----------------|
| % Transmitancia | Temperatura °C |
| 100.2           | 24.2           |
| 100.84          | 27.6           |
| 101.49          | 30.7           |
| 101.79          | 34             |
| 101.94          | 37.8           |
| 102.18          | 41.2           |
| 102.15          | 45.6           |
| 102.1           | 48.7           |
| 101.67          | 50.5           |
| 100.33          | 52.4           |
| 96.76           | 54.2           |
| 87.01           | 56.1           |
| 78.55           | 57.9           |
| 70.59           | 59.6           |
| 62.42           | 61.3           |
| 60.74           | 61.6           |
| 45.29           | 65.4           |
| 34.13           | 68             |
| 24.16           | 70.9           |

→ LCST



**Tabla 30: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE - VI pH = 5  
 (ESTEROXA = 17%, UndOXA = 6%).**

| HCOPE- VI       |                |
|-----------------|----------------|
| % Transmitancia | Temperatura °C |
| 100             | 23.8           |
| 100.12          | 24.3           |
| 100.18          | 25.9           |
| 100.23          | 26.9           |
| 100.27          | 27.9           |
| 100.29          | 28.7           |
| 100.24          | 29.6           |
| 100.26          | 30.6           |
| 100.22          | 31.4           |
| 100.22          | 31.6           |
| 100.21          | 32.5           |
| 100.14          | 33.5           |
| 100.12          | 34.4           |
| 100.15          | 35.2           |
| 100.26          | 36             |
| 100.23          | 37.1           |
| 100.21          | 38.9           |
| 100.19          | 40             |
| 100.18          | 41.6           |
| 100.16          | 43             |
| 100.18          | 44.2           |
| 100.04          | 47             |
| 98.23           | 48.1           |
| 90.45           | 49.3           |
| 78.24           | 50.3           |
| 61.3            | 51.3           |
| 32.8            | 53             |
| 11.44           | 54.9           |
| 4.12            | 56.2           |
| 1.6             | 57.6           |
| 0.61            | 60.5           |
| 0.36            | 64.6           |

→ LCST


**Tabla 31: Copolímero estadístico hidrolizado HCOPE - VI pH = 11  
 (ESTEROXA = 17%, UndOXA = 6%).**

| HCOPE- VI       |                |
|-----------------|----------------|
| % Transmitancia | Temperatura °C |
| 99.79           | 22.7           |
| 98.64           | 25.1           |
| 98.2            | 27.9           |
| 99.33           | 29.6           |
| 100.82          | 32.4           |
| 101.73          | 35.1           |
| 102.81          | 38             |
| 102.92          | 40.6           |
| 103.54          | 43.5           |
| 103.11          | 46.2           |
| 103.23          | 49             |
| 102.1           | 51.8           |
| 94.81           | 53.7           |
| 83.81           | 54.7           |
| 71.85           | 55.6           |
| 52.96           | 57.4           |
| 36.61           | 59.5           |
| 25.92           | 61.4           |
| 18.08           | 64.2           |
| 12.97           | 67.8           |
| 8.83            | 71.5           |

LCST


**Tabla 32: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL- I pH = 1  
 (% ESTEROXA = 21%)**

| HTBL - I        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100             | 27.7             |
| 99.7            | 29.4             |
| 98.86           | 33.7             |
| 97.3            | 36.4             |
| 95.31           | 37.6             |
| 93.1            | 38.5             |
| 88.35           | 39.4             |
| 64.42           | 40.3             |
| 15.46           | 41.2             |
| 5.28            | 42.2             |
| 2.39            | 43.9             |
| 1.25            | 47.4             |
| 1.47            | 51.9             |
| 2.55            | 57               |
| 6.6             | 60.8             |


LCST


**Tabla 33: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL- I pH = 5  
 (% ESTEROXA = 21%).**

| HTBL – I        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.93           | 26               |
| 99.23           | 26.3             |
| 99.38           | 29.9             |
| 99.66           | 34.2             |
| 99.82           | 38               |
| 99.74           | 39.9             |
| 100.18          | 41.8             |
| 98.51           | 43.7             |
| 89.26           | 44.8             |
| 70.62           | 45.8             |
| 50.09           | 46.7             |
| 19.48           | 48.3             |
| 6.1             | 50.3             |
| 2.87            | 52               |
| 2               | 53.8             |
| 1.61            | 56.5             |
| 1.31            | 62.4             |


LCST

**Tabla 34: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL- I pH = 11**  
 (% ESTEROXA = 21%)

| HTBL - I        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 99.98           | 25.8             |
| 99.64           | 29.2             |
| 97.97           | 33.7             |
| 98.13           | 38.1             |
| 98.06           | 42.7             |
| 87.85           | 47.3             |
| 70.28           | 50.8             |
| 64.81           | 52               |
| 57.61           | 53.8             |
| 50.24           | 56.5             |
| 44.65           | 60.1             |
| 40.56           | 65.6             |
| 39.64           | 68.4             |


LCST

**Tabla 35: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL- II pH = 1  
 (% ESTEROXA = 22%)**

| HTBL - II      |                  |
|----------------|------------------|
| %Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 98.70          | 24.70            |
| 98.54          | 29.20            |
| 98.48          | 33.80            |
| 98.98          | 38.50            |
| 98.54          | 43.80            |
| 98.51          | 47.90            |
| 98.77          | 52.60            |
| 98.62          | 57.30            |
| 98.96          | 62.00            |
| 99.22          | 66.80            |
| 99.63          | 70.60            |

**Tabla 36: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL- II pH = 5  
 (ESTEROXA = 22%)**

| HTBL- II        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 98.63           | 25.4             |
| 97.74           | 29.7             |
| 97.28           | 34.4             |
| 96.99           | 38.8             |
| 96.81           | 43.4             |
| 96.55           | 45.3             |
| 96.64           | 47.2             |
| 96.79           | 49               |
| 96.82           | 50.8             |
| 97.85           | 53.2             |
| 99.28           | 55.1             |
| 99.65           | 58               |
| 99.62           | 60.8             |
| 99.87           | 62.6             |
| 100.16          | 64.9             |
| 98.84           | 68.1             |
| 94.7            | 70.8             |

Tabla 37: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL - VI pH = 1 (ESTEROXA = 25% + UNDOXA = 0.76%)

| HTBL - VI       |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100.11          | 27.7             |
| 99.55           | 29.5             |
| 96.64           | 29.8             |
| 95.54           | 30.2             |
| 57.47           | 31               |
| 8.54            | 32               |
| 4.3             | 32.9             |
| 2.4             | 34.7             |
| 2.5             | 35.6             |
| 2.07            | 39               |
| 2.27            | 43.4             |
| 2.67            | 45.5             |
| 2.46            | 48               |
| 2.14            | 52               |
| 1.99            | 56               |
| 4.46            | 60.2             |

LCST



**Tabla 38: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL - VI pH = 5 (ESTEROXA = 25% + UNDOXA = 0.76%)**

| HTBL - VI       |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100             | 26.2             |
| 100.02          | 30.9             |
| 100.18          | 35.1             |
| 100.06          | 37.4             |
| 99.88           | 38.5             |
| 99.48           | 39.5             |
| 99.2            | 40.5             |
| 98.86           | 41.4             |
| 97.98           | 42.3             |
| 94.13           | 43.2             |
| 88.56           | 44               |
| 80.28           | 45               |
| 70.82           | 45.9             |
| 51.84           | 47.7             |
| 36.42           | 49.5             |
| 30.15           | 50.4             |
| 17.27           | 53.1             |
| 9               | 56.7             |
| 5.28            | 61.2             |
| 3.62            | 65.8             |

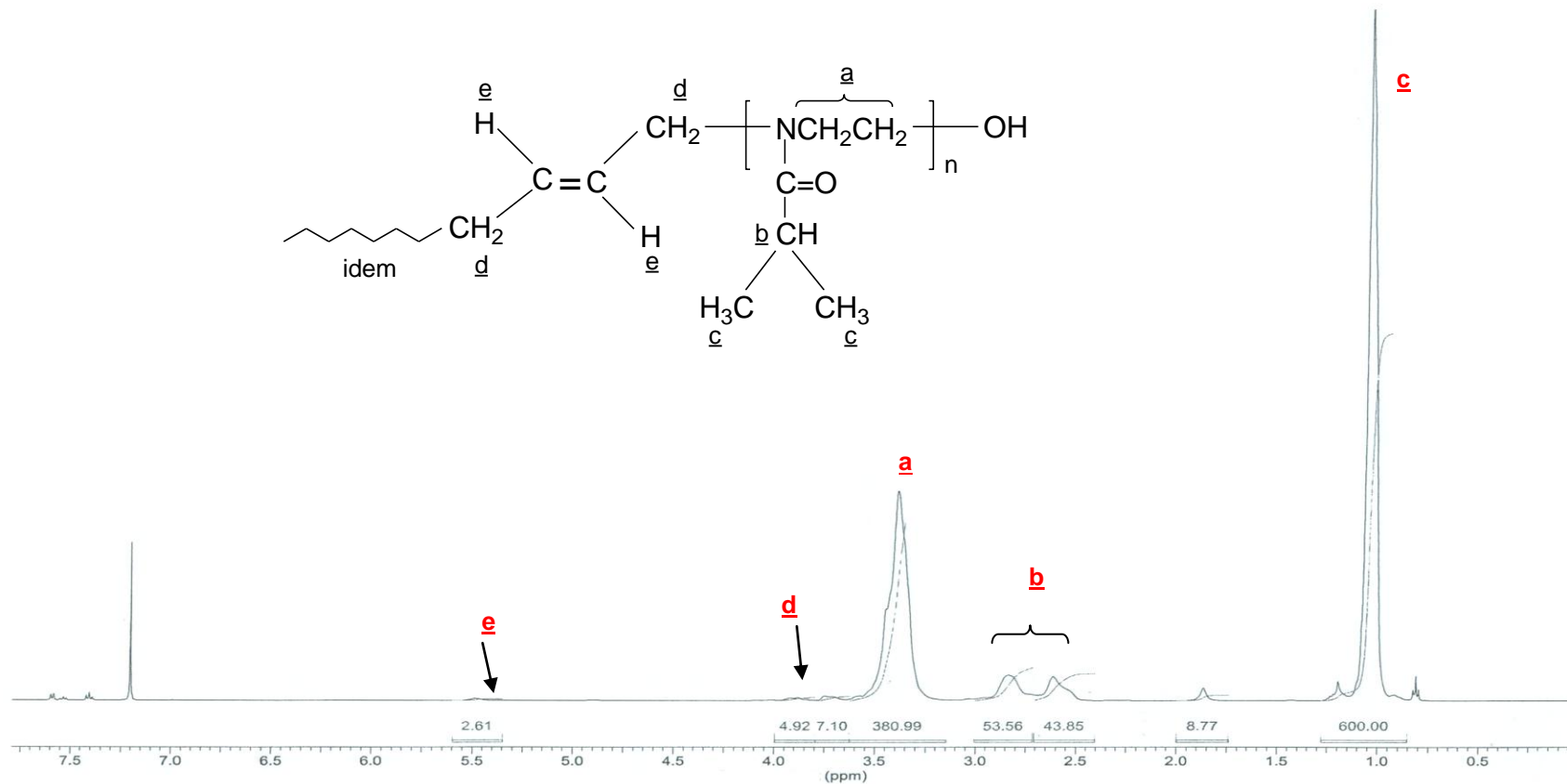
→ LCST

**Tabla 39: Copolímero Tribloque hidrolizado HTBL- VI pH = 11 (ESTEROXA = 25% + UNDOXA = 0.76%)**

| HTBL- VI        |                  |
|-----------------|------------------|
| % Transmitancia | Temperatura (°C) |
| 100.05          | 26.3             |
| 99.22           | 28.7             |
| 99.03           | 33.8             |
| 99.33           | 35.6             |
| 99.45           | 38.1             |
| 98.14           | 40.8             |
| 90.3            | 43.6             |
| 80.77           | 46.3             |
| 74.58           | 49.1             |
| 69.87           | 51.7             |
| 67.17           | 54.5             |
| 65.07           | 57.3             |
| 63.38           | 60               |
| 61              | 65.4             |
| 60.7            | 68.1             |

→ LCST

## ANEXO VI

LISTA DE ESPECTROS  $^1\text{H}$  - RMN Y  $^{13}\text{C}$  - RMN DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS.Figura 44: Espectro  $^1\text{H}$  - RMN del polímero TBL-l-p en  $\text{CDCl}_3$  25°C.

**Figura 45:** Espectro  $^{13}\text{C}$  – RMN del polímero TBL-I-p en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

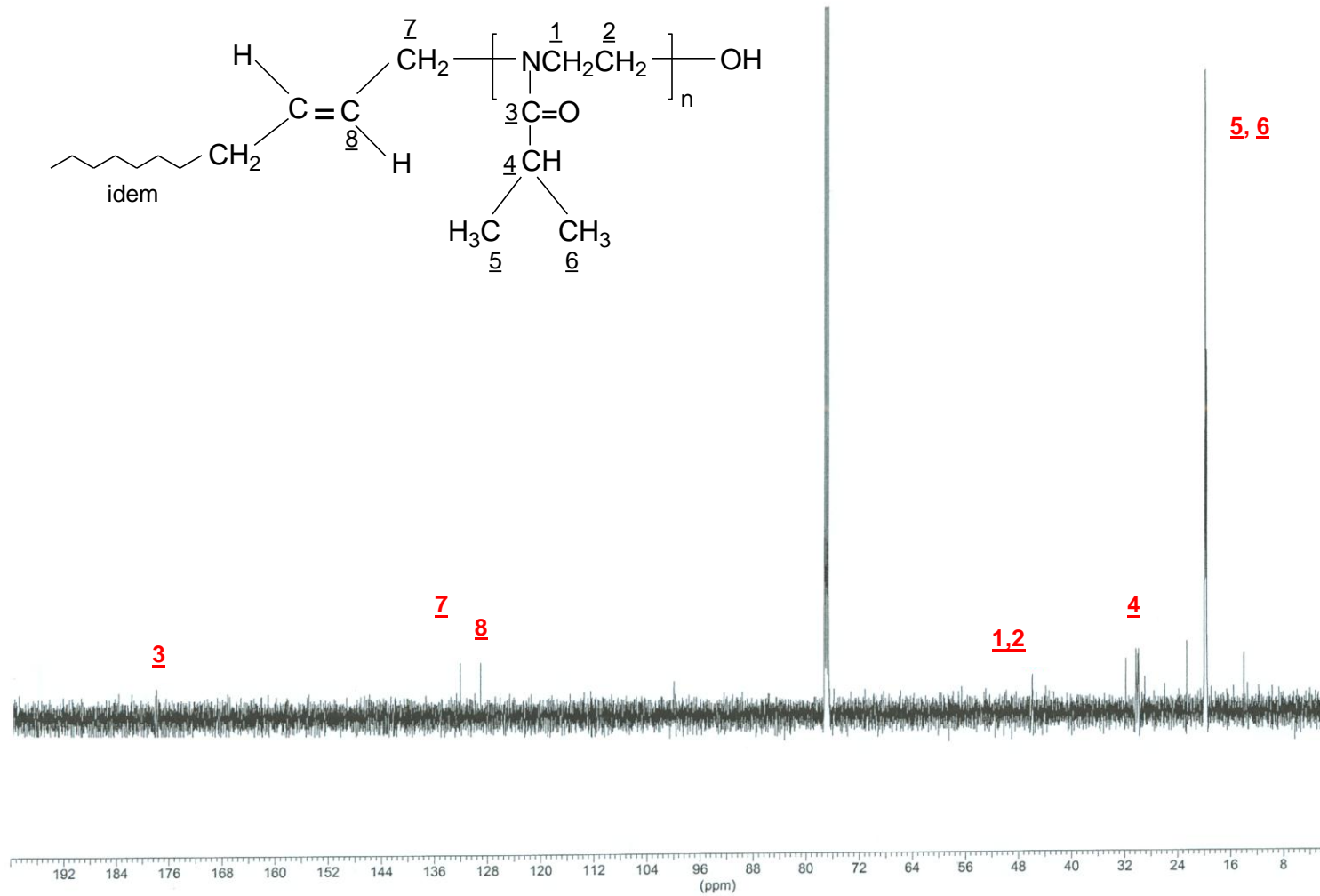


Figura 46: Espectro  $^1\text{H}$  – RMN del copolímero estadístico COPE – I en DMSO a 25°C.

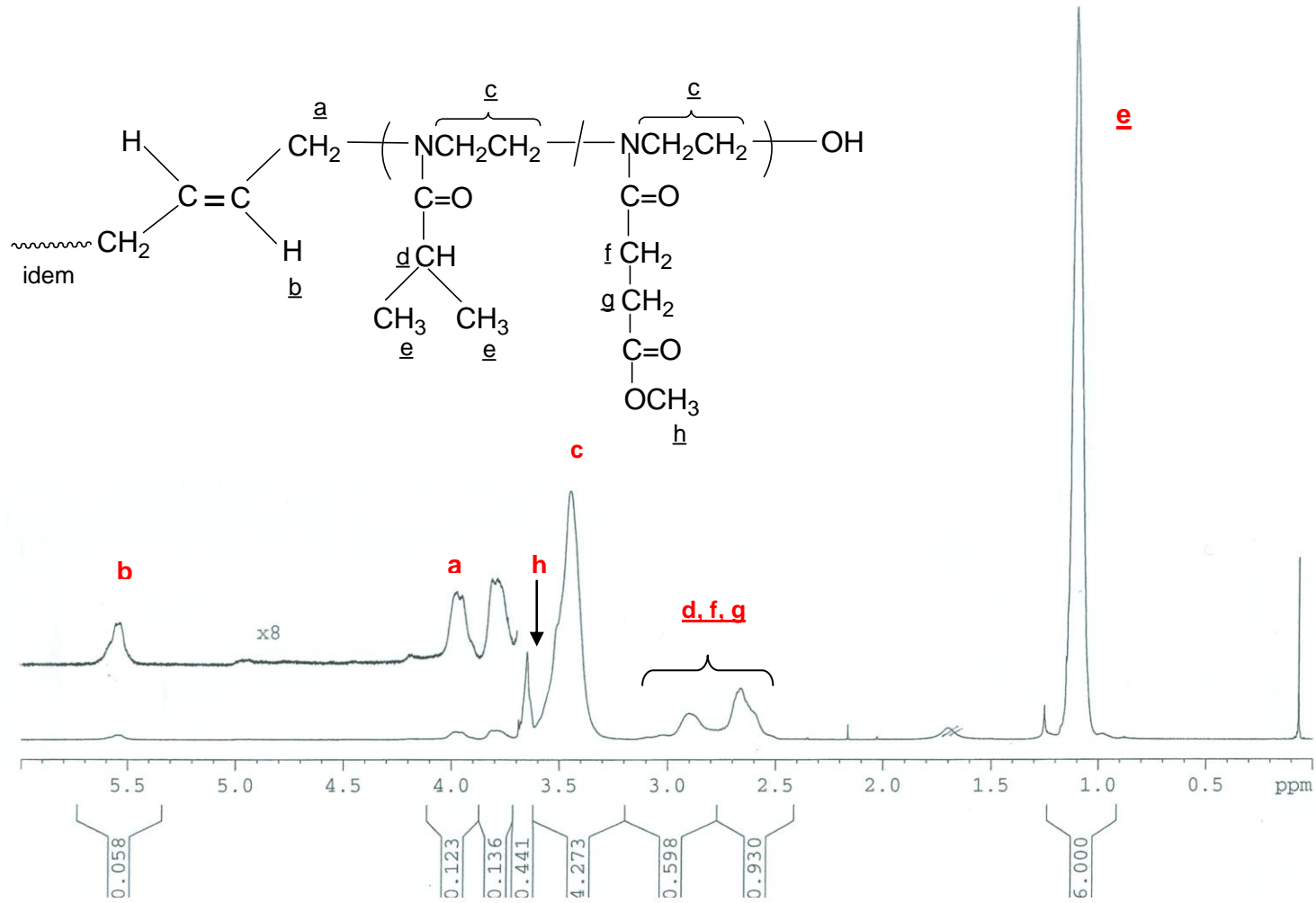
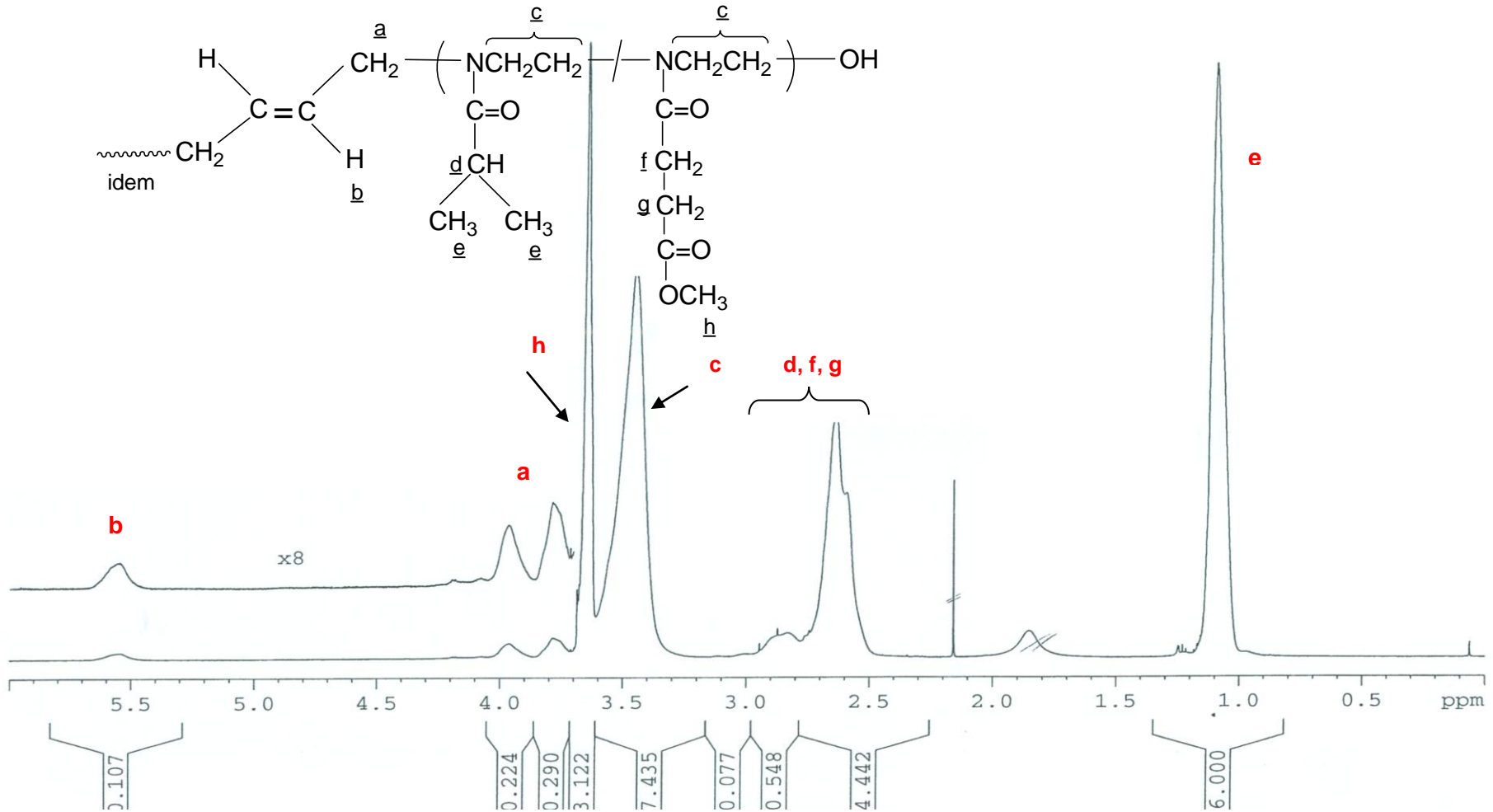


Figura 47: Espectro <sup>1</sup>H – RMN del copolímero estadístico COPE – III en DMSO a 25°C.



**Figura 48:** Espectro  $^1\text{H}$  – RMN del copolímero estadístico COPE – IV en DMSO a 25°C.

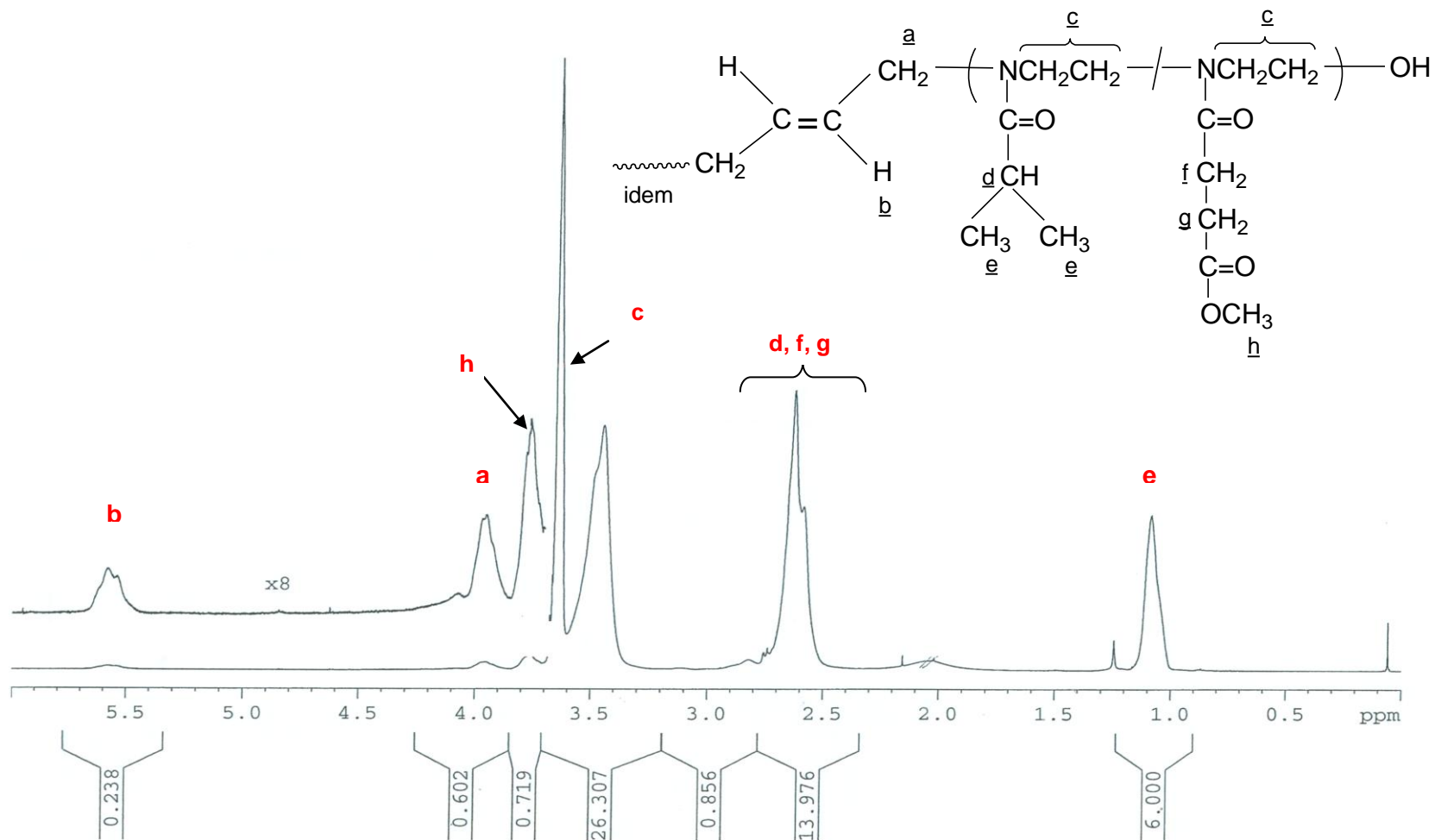


Figura 49: Espectro  $^1\text{H}$  – RMN del copolímero estadístico COPE – V en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

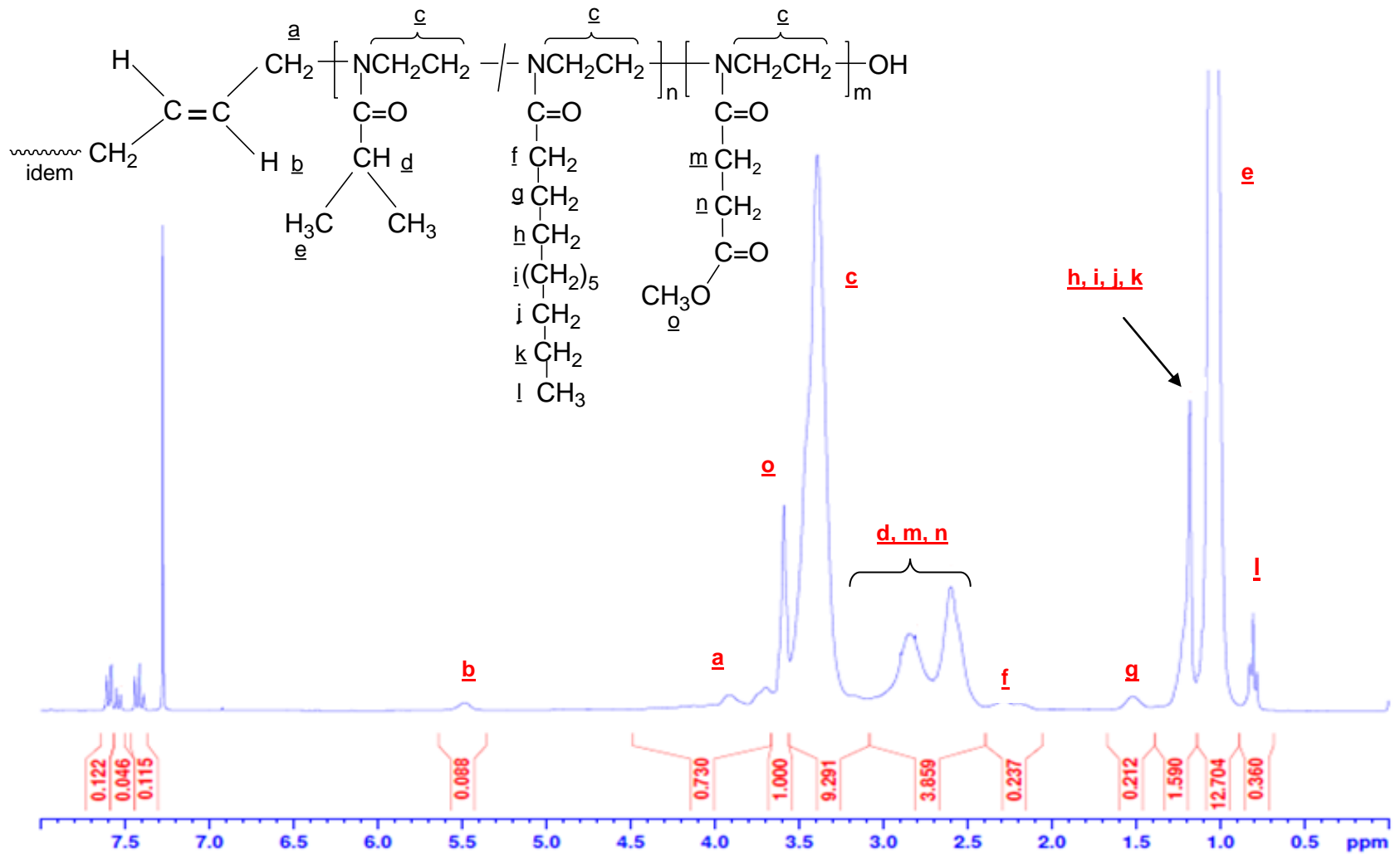
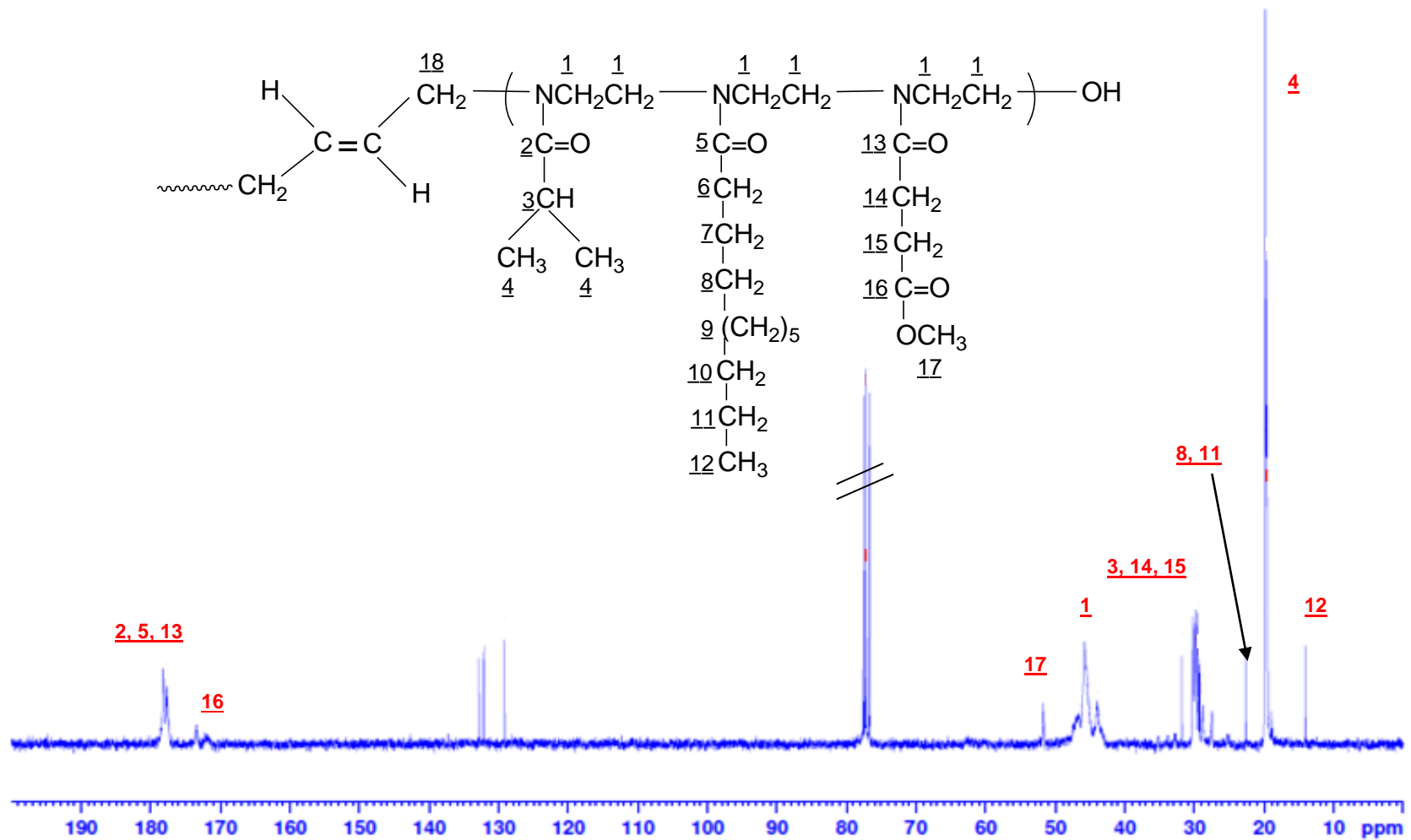




Figura 50: Espectro  $^{13}\text{C}$  – RMN del copolímero estadístico COPE – V en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura 51:** Espectro  $^1\text{H}$  – RMN del copolímero estadístico HCOPE – I hidrolizado en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

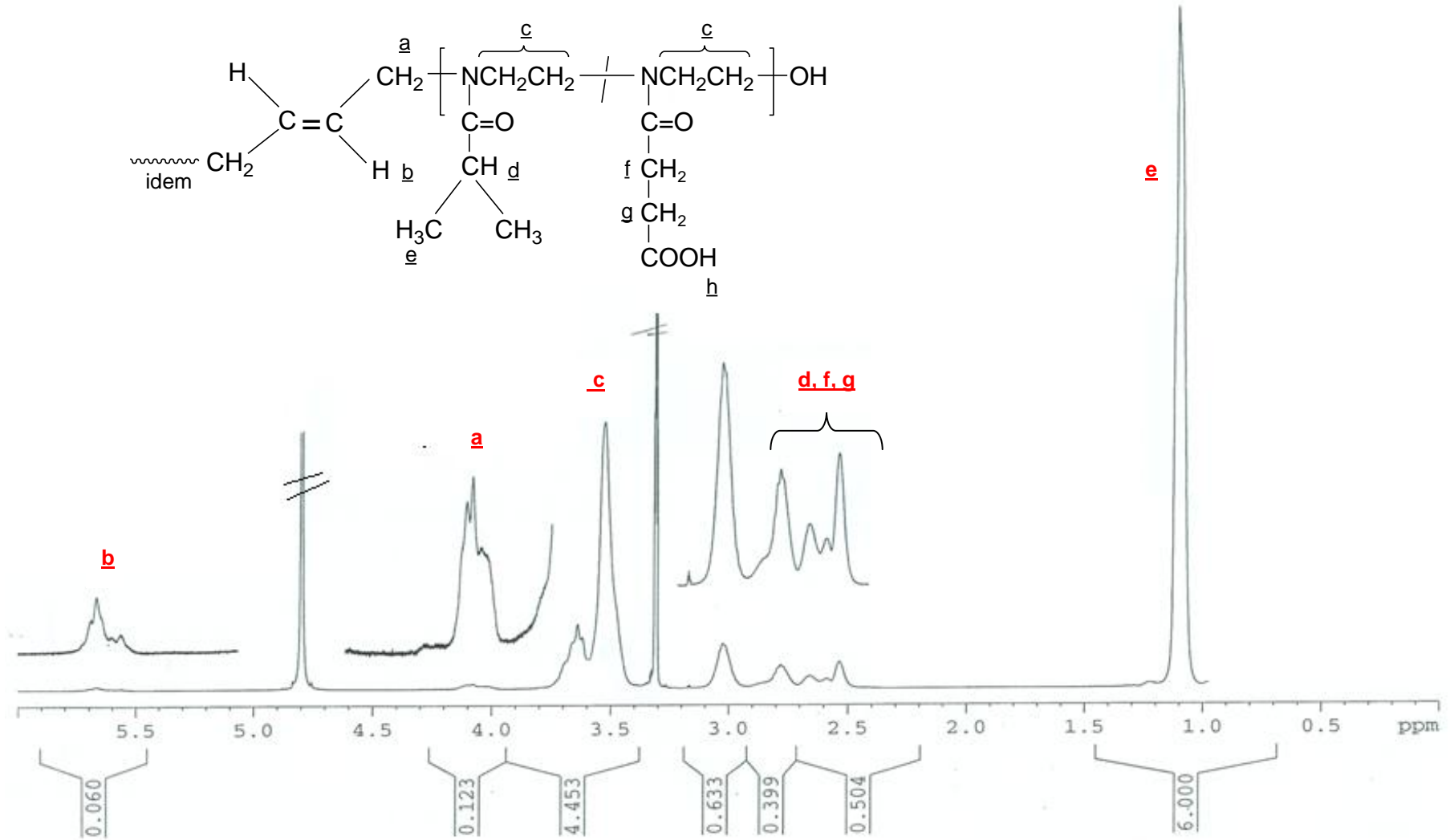


Figura 52: Espectro  $^1\text{H}$  – RMN del copolímero estadístico HCOPE – III hidrolizado en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

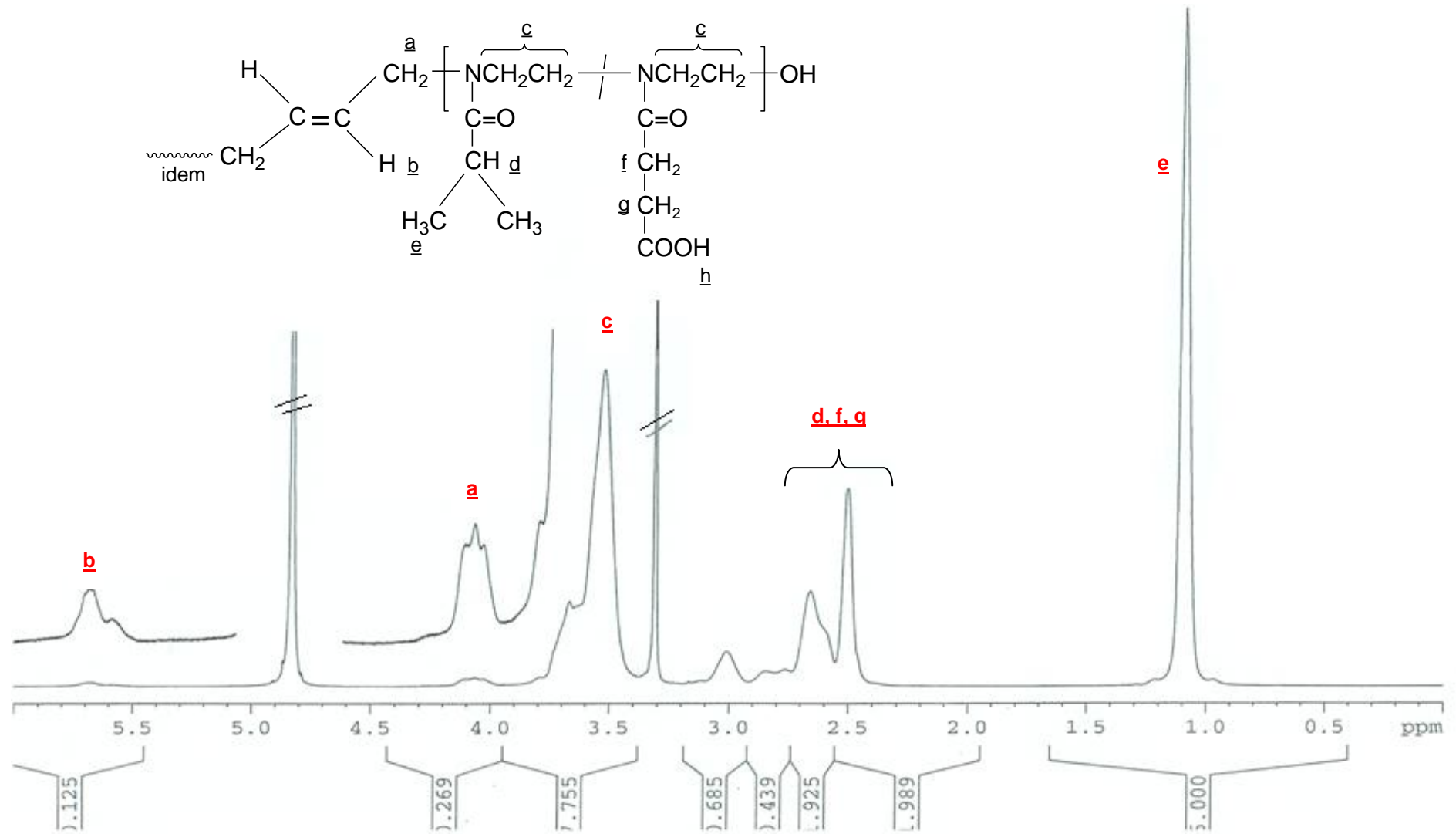


Figura 53: Espectro  $^1\text{H}$  – RMN del copolímero estadístico HCOPE – IV hidrolizado en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$

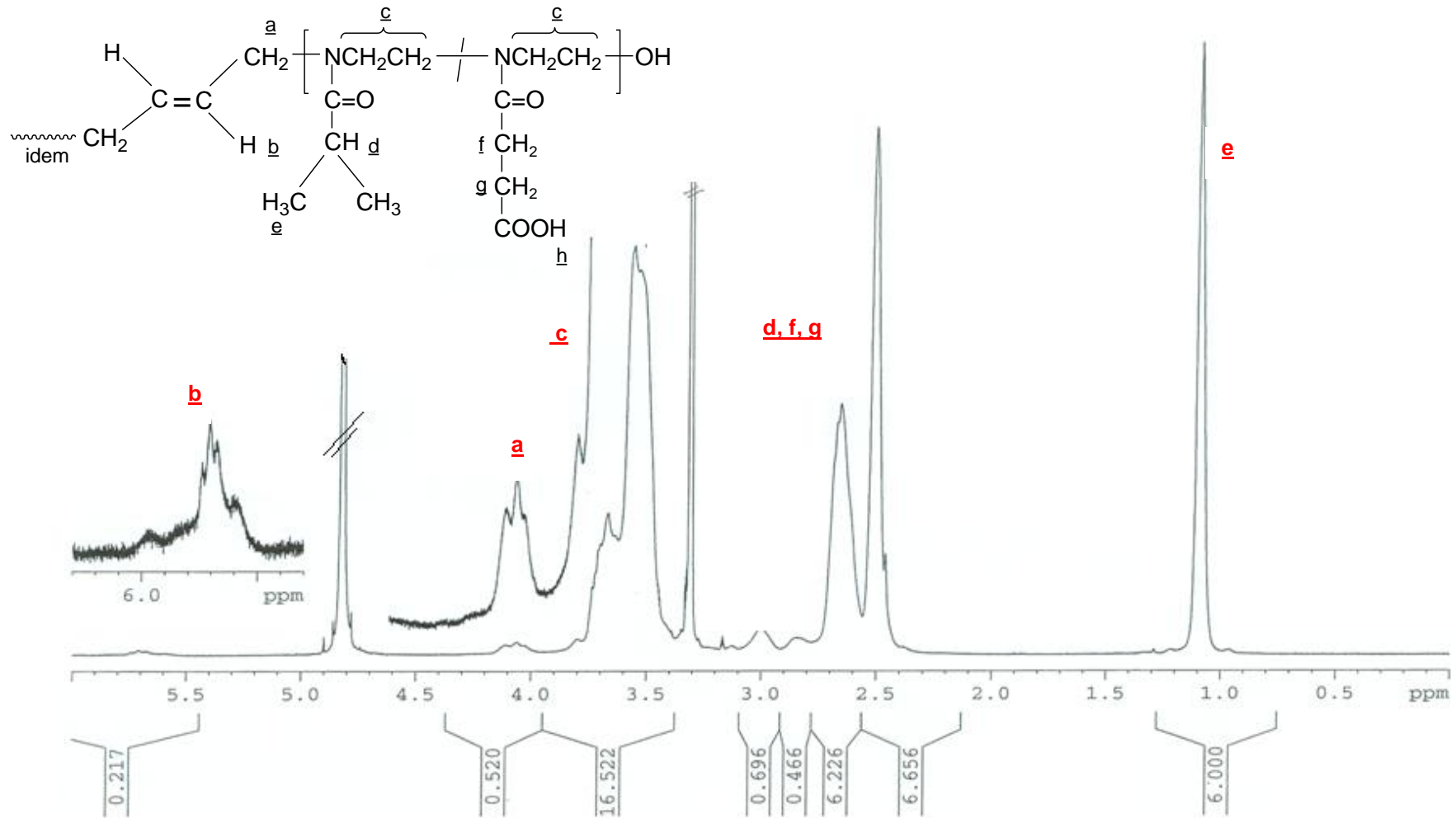


Figura 54: Espectro <sup>1</sup>H – RMN del copolímero estadístico HCOPE – V hidrolizado en D<sub>2</sub>O a 25°C.

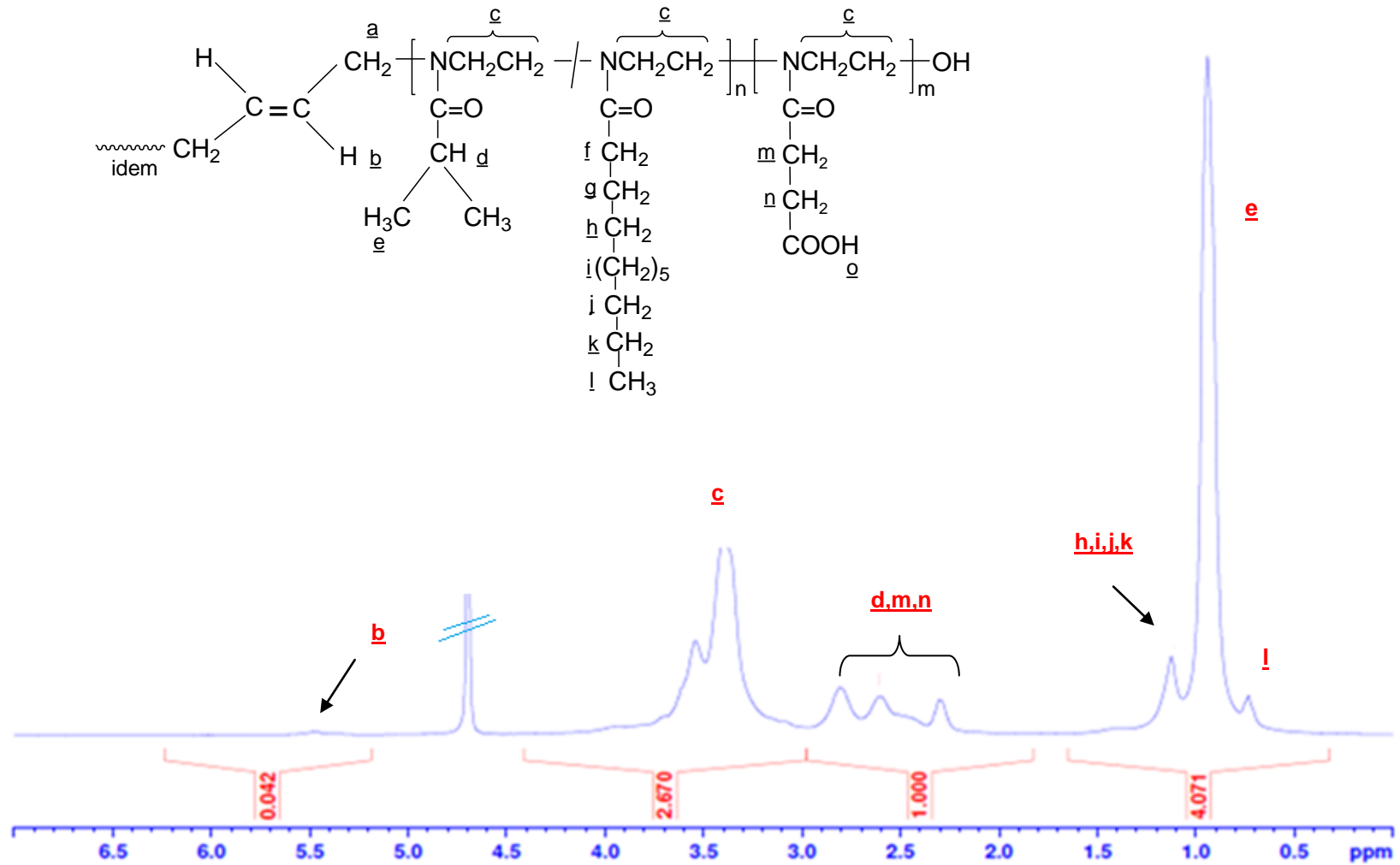
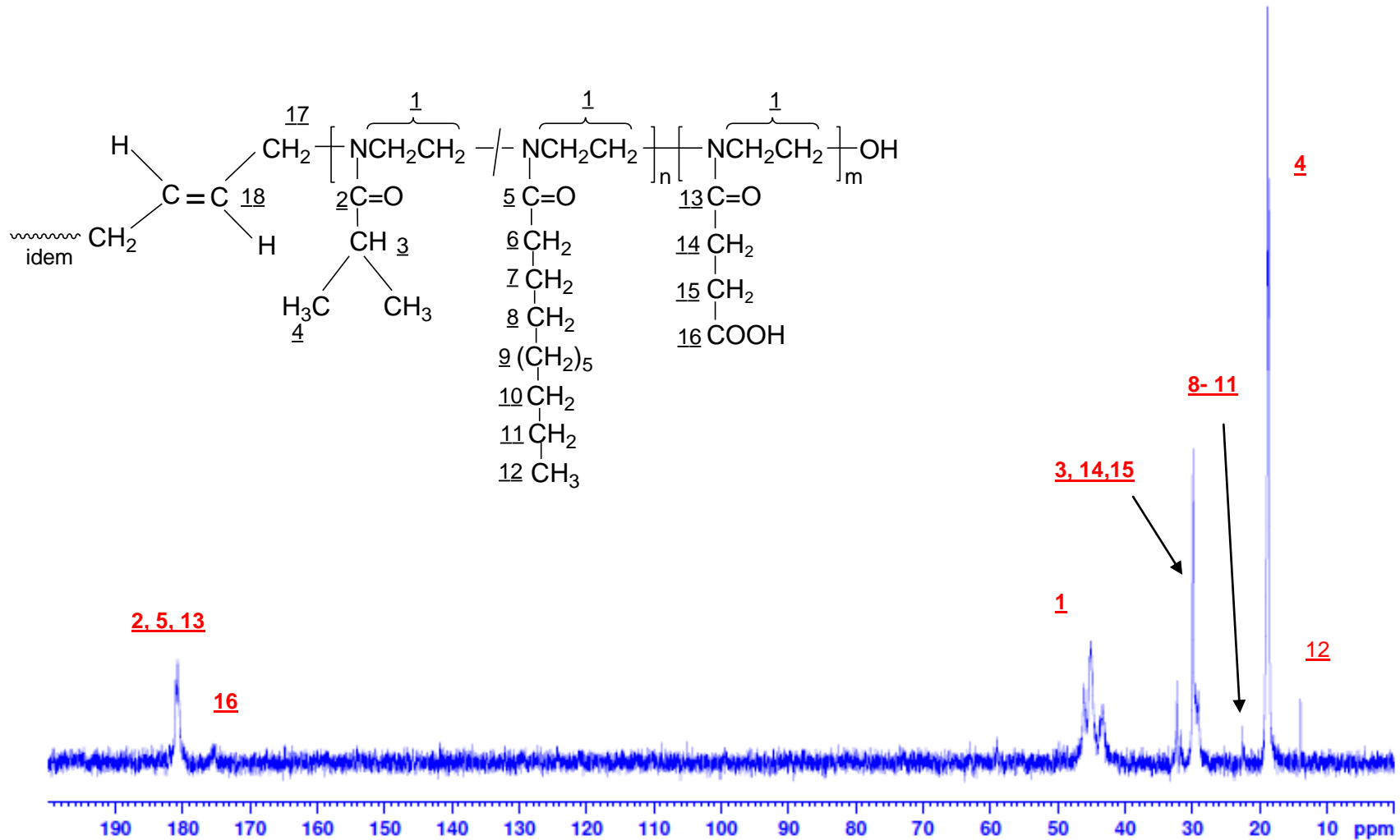


Figura 55: Espectro  $^{13}\text{C}$  – RMN del copolímero estadístico HCOPE – V hidrolizado en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura 56:** Espectro  $^1\text{H}$  – RMN del copolímero estadístico HCOPE – VI hidrolizado en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

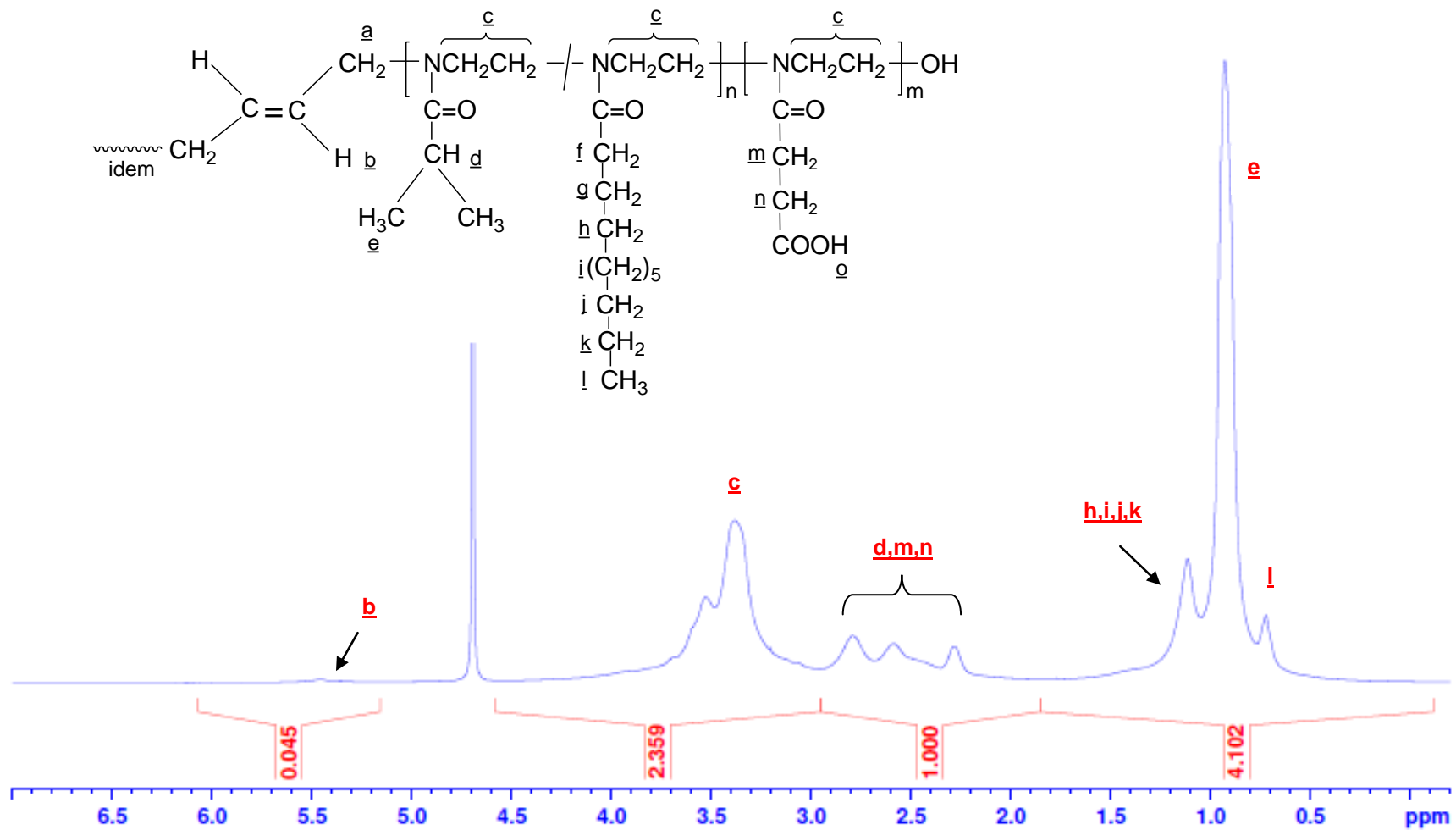
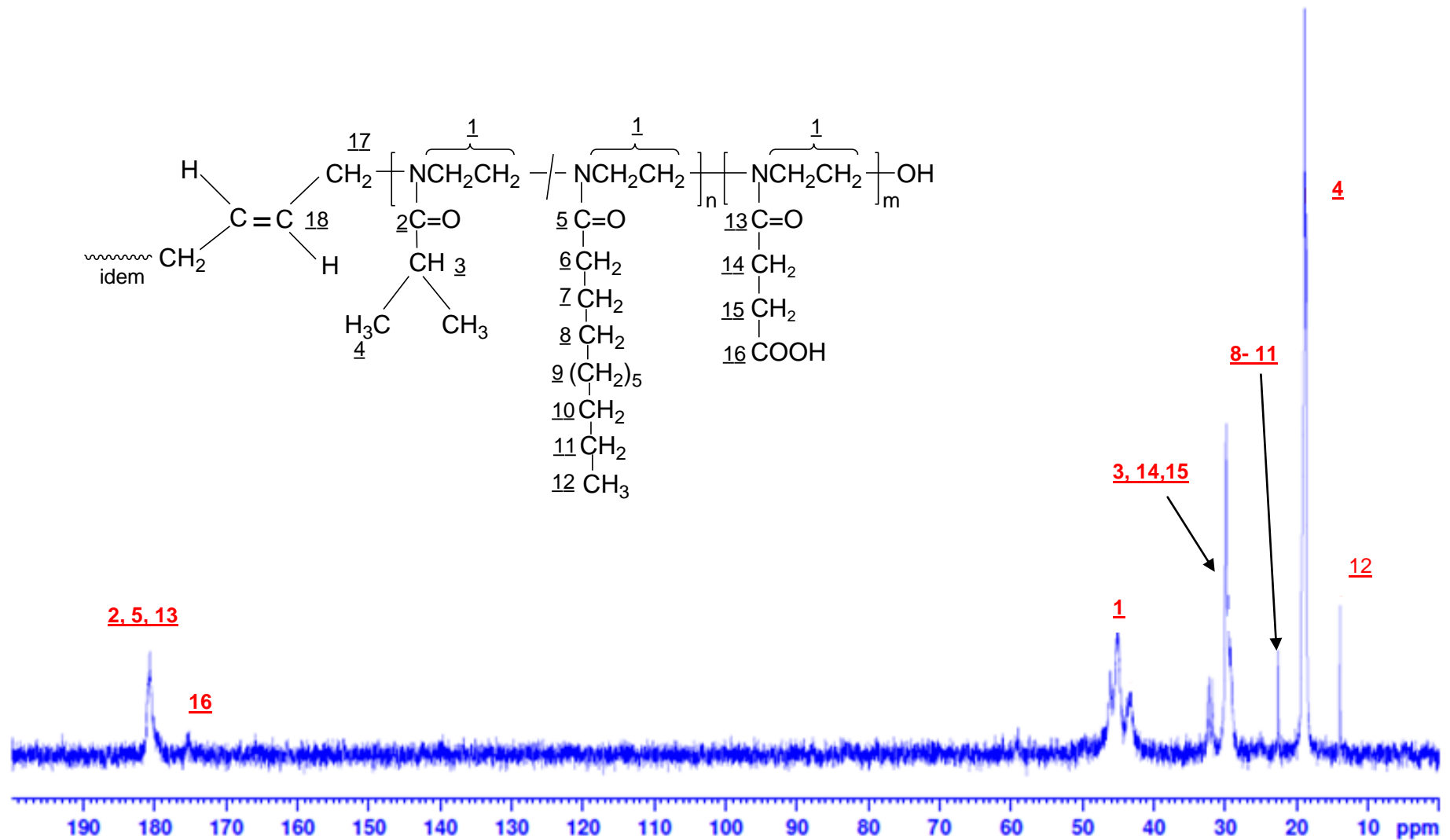


Figura 57: Espectro  $^{13}\text{C}$  – RMN del copolímero estadístico HCOPE – VI hidrolizado en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .





## ANEXOS VII

FOTOGRAFÍAS DE LA PARTE EXPERIMENTAL DE LA PRESENTE  
TESIS

**Figura 58:** Sistema de reacción utilizado para la síntesis del monómero 2-carboxietil-2-oxazolona (ESTEROXA). Laboratorio de Polímeros (Dr. Juan Rueda), Sección Física PUCP.



**Figura 59:** Compuesto (Metil éster del 7-cloro-4-oxo-5-aza-ácido heptanoico) aceite viscoso de color amarillo-rojizo.

**Figura 60:** Sistema de reacción para las polimerizaciones. Laboratorio de Polímeros, Sección Física PUCP.



**Figura 61:** Equipo evaporador rotatorio utilizado para eliminar los solventes de las soluciones poliméricas. Laboratorio de Polímeros, Sección Física PUCP.



**Figura 62:** Espectrómetro Ultravioleta/Visible conectado a un baño termostático. Sistema utilizado para determinar la temperatura de transición conformacional (LCST) de los copolímeros sintetizados. Laboratorio de Polímeros, Sección Física PUCP.

