

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**Simulación mesoscópica de copolímeros dibloque: Autoensamble  
del copolímero Poliestireno-*b*-Polietilenglicol**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES PRESENTA:

Q.I. RUBÉN BAUTISTA REYES

Director de Tesis: Dr. Luis Alberto Vicente Hiestroza

Facultad de Química

México. D.F. Agosto. 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Agradecimientos

Un agradecimiento para mi Director de Tesis el Dr. Luis Alberto Vicente Hines-troza, por su dedicación, apoyo y el tiempo destinado para que este proyecto de tesis fuera posible.

Agradezco a los integrantes de mi comité tutorial, el Dr. César Soto Figueroa y el Dr. Héctor Domínguez Castro por sus aportaciones al proyecto.

Agradezco a mis sinodales, el Dr. Ricardo Vera Graziano, a la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, Dra. Angélica Estrella Ramos Peña y la Dra. Karina Martínez Mayorga, por el tiempo invertido en la revisión de este manuscrito y que gracias a sus correcciones, se obtuvo un mejor resultado del mismo.

A la Facultad de Química de la UNAM, en especial al departamento de física y química teórica por la facilitación de las instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de Maestría otorgada por medio del programa de apoyo para la formación de recursos de alto nivel. Al proyecto PAPIIT IN109712. Estudio teórico de copolímeros bloque: procesos de modelización e inversión de fase vía pH, temperatura y fuerza iónica.

Y finalmente, agradezco de manera especial a la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme mi formación académica.

## Dedicatorias

Una dedicatoria muy especial para mis padres, el Sr. Fernando Bautista Cruz y la Sra. Juliana Reyes Bautista, por todo su cariño y apoyo, espero que siempre se sientan orgullosos de mi, como yo lo estoy siempre de ellos.

A mis hermanos Georgina y Fernando, sólo puedo decirles gracias por todo su apoyo.

A la memoria de mi hermano †Alfredo Bautista Reyes.

Y finalmente para todas aquellas personas que sin su ayuda no hubiese sido posible la culminación de este trabajo y no las mencione, les doy las gracias.

# Índice

<b>Objetivos</b>	<b>I</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>I</b>
<b>1. Aspectos generales sobre copolímeros</b>	<b>1</b>
1.1. Copolímeros en bloque . . . . .	1
1.2. Auto organización y aplicaciones de copolímeros en bloque . . . . .	2
1.3. Principales arquitecturas de los copolímeros en bloque . . . . .	3
1.4. Estructuras de copolímeros en bloque . . . . .	8
1.4.1. Copolímeros sólidos . . . . .	9
1.4.2. Copolímeros fundidos (líquido) . . . . .	10
1.4.3. Copolímeros en solución . . . . .	11
1.4.3.1. Especies anfifílicas . . . . .	12
1.4.3.2. Auto-ensamble de moléculas anfifílicas . . . . .	13
1.5. Separación en microfases . . . . .	15
1.5.1. Control de la morfología en copolímeros . . . . .	22
1.5.2. Variación de la topología de cadena . . . . .	22
1.5.3. Asimetría de bloques . . . . .	23
1.6. El sistemas PS- <i>b</i> -PEG . . . . .	24
<b>2. Simulación Computacional</b>	<b>26</b>
2.1. Generalidades sobre la simulación computacional . . . . .	26
2.2. Métodos de simulación aplicados a polímeros . . . . .	29
2.2.1. Métodos a escala molecular . . . . .	29
2.2.1.1. Dinámica molecular . . . . .	30
2.2.1.2. Simulación Monte Carlo . . . . .	32
2.2.2. Métodos en mesoescala . . . . .	34
2.2.2.1. Dinámica Browniana . . . . .	37
2.2.2.2. Gas Reticular de Boltzmann . . . . .	37

2.2.2.3. Dinámica de partícula disipativa . . . . .	38
2.2.3. Densidad de energía cohesiva y parámetro de solubilidad . . . . .	45
<b>3. Metodología</b>	<b>47</b>
3.1. Selección de copolímeros y disolventes . . . . .	47
3.2. Construcción de los modelos . . . . .	48
3.2.1. Obtención de los parámetros de repulsión $a_{ij}$ . . . . .	49
3.2.2. Predicción de morfologías . . . . .	49
<b>4. Resultados y análisis</b>	<b>51</b>
4.1. Modelos y parámetros de interacción cuenta-cuenta . . . . .	51
4.2. Simulación mesoscópica . . . . .	54
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>67</b>
<b>6. Anexo1. Perfiles de densidad para los sistemas simulados</b>	<b>71</b>
<b>Referencias</b>	<b>79</b>

## RESUMEN

En el presente proyecto se han empleado métodos teóricos (modelación y simulación mesoscópica) para visualizar el proceso de autoensamble del copolímero Poliestireno-*b*-Polietilenglicol (PS-*b*-PEG) bajo diferentes arquitecturas (dibloque lineal y dibloque lineal dendrítico) en agua y ciclohexano. Las estructuras moleculares del copolímero y disolventes fueron construidas y posteriormente representadas por modelos *coarse grained* constituidos por resortes y cuentas. Las interacciones segmento-segmento que representan la naturaleza química de cada sistema fueron obtenidas por medio de la relación entre el parámetro de repulsión  $a_{ij}$  de DPD y  $\chi$  que es el parámetro de interacción de Flory-Huggins los cuales fueron extraídos de datos experimentales. Posteriormente se efectuaron simulaciones de dinámica de partícula disipativa con el fin de observar la morfología de cada sistema, la cual se considera dependiente de la composición, parámetro de repulsión y arquitectura del polímero. Los resultados obtenidos muestran que la morfología depende de la elección del disolvente. Claramente se aprecia la formación de estructuras definidas en agua, mientras que en ciclohexano no existe la formación de agregados.

La morfología también es afectada por la arquitectura del copolímero, pues mientras las arquitecturas dendríticas muestran morfologías similares aunque con claras diferencias, estos copolímeros evolucionan desde agregados esféricos, seguidos de estructuras cilíndricas y la posterior formación de arreglos más complejos, el copolímero lineal muestra un comportamiento distinto.

El efecto del contenido de polímero en el sistema es un contribuyente mayor a la formación de agregados de distinto tipo en el solvente acuoso, no así en ciclohexano. Por último, algunas de las estructuras obtenidas corresponden a cierto tipo de arreglos que han sido observados de forma experimental, lo que muestra que el empleo la dinámica de partícula disipativa, permite obtener una imagen y dar una interpretación simplificada de fenómenos de interés como lo es el auto-ensamble de materiales poliméricos en diferentes ambientes.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, los investigadores se han enfocado en el desarrollo de nuevos materiales con estructuras y características definidas, entre éstos, los copolímeros en bloque son de los materiales más ampliamente estudiados. Sus propiedades únicas los hacen deseables para intervenir en una gran variedad de procesos. Actualmente en el campo de los nano y micromateriales se han desarrollado copolímeros en bloque capaces de formar una gran variedad de estructuras con la propuesta de usarse en varias aplicaciones que van desde medicina hasta catálisis heterogénea.

Como es bien sabido, los copolímeros en solución se comportan de forma análoga a los surfactantes de bajo peso molecular, es decir, tienden a auto-ensamblarse en una serie de estructuras ordenadas al ser puestos en un solvente selectivo. Además, con el gran avance en el campo de la síntesis de polímeros es posible diseñar una enorme cantidad de estos materiales, por lo que, conducir estudios para una gran variedad de sistemas polímero-disolvente parece ser poco práctico. Sin embargo con los grandes avances en capacidad de procesamiento de las computadoras, y, en las técnicas de simulación de materiales, parece ser posible el investigar este tipo de sistemas desde el punto de vista cuali y cuantitativo.

Entre los polímeros comerciales más usados se encuentran el poliestireno y el polietilenglicol, estos polímeros son usados en un gran número de aplicaciones, y, actualmente ha surgido un gran interés por su sistema copolimerizado, sin embargo la mayoría de los estudios de auto-ensamble se enfocan en un solo tipo de arquitectura (dibloque lineal) y en sistemas diluidos por lo general en agua. La existencia de arquitecturas ramificadas como los copolímeros de injerto, o copolímeros dendríticos lineales pueden exhibir un comportamiento distinto a su contraparte lineal, el comportamiento en su auto-ensamble puede ser diferente dependiendo del grado de ramificación. Por esta razón se propone el investigar el comportamiento del copolímero Poliestireno-*b*-Polietilenglicol en solventes selectivos para cada bloque. Se eligió el agua como disolvente selectivo para el bloque de Polietilenglicol y ciclohexano como solvente selectivo al bloque de Poliestireno. Para las simulaciones se

emplea dinámica de partícula disipativa, que ha mostrado ser una técnica de bajo costo computacional que permite simular varios fenómenos que ocurren en la mesoescala, entre ellos la separación de fases en copolímeros en estado fundido y en solución.

## Objetivos

**Objetivo general:** Estudiar las morfologías que presenta el copolímero dibloque Poliestireno-*b*-Polietilenglicol en los disolventes agua y ciclohexano empleando dinámica de partícula disipativa.

**Objetivo particular:** Analizar los factores que influyen en el auto-ensamble del copolímero Poliestireno-*b*-Polietilenglicol, las variables a considerar son: arquitectura, contenido de polímero en solución y efecto del disolvente.

## Hipótesis

A) Si se establecen modelos *coarsed grained* de resortes y cuentas representativos para los sistemas dibloque PS-*b*-PEG/Agua y PS-*b*-PEG/Ciclohexano, entonces se podrá simular la morfología del polímero en solución por simulación numérica.

B) Si se modifican la arquitectura, la composición y el disolvente, entonces se verá afectada la morfología.

# 1. Aspectos generales sobre copolímeros

## 1.1. Copolímeros en bloque

Los copolímeros se forman por la unión química de dos o más unidades repetitivas diferentes. Las cadenas poliméricas resultantes pueden estar formadas por unidades repetitivas dispuestas al azar, alternadas o en bloques. Nuestro interés se centra en los copolímeros en bloque, debido a las características morfológicas que pueden presentar. Los copolímeros en bloque son macromoléculas compuestas de secuencias o bloques de unidades repetitivas, químicamente diferentes, donde cada bloque presenta secuencias de 50-1000 unidades, enlazadas covalentemente [1]. Con esta clase, son posibles una variedad de arquitecturas moleculares. El estudio de los copolímeros en bloque ha alcanzado un alto nivel comercial, incluyendo a industrias y un número importante de grupos de investigación. La importancia e interés en los copolímeros en bloque depende principalmente de sus propiedades únicas, ya sea cuando estos se encuentran en solución o en estado sólido y son una consecuencia de su estructura molecular y arquitectura [2-4]. Las propiedades anfífilas en solución y formación de microdominios en el estado sólido se relacionan directamente con esta arquitectura molecular específica, la cual puede ser diseñada usando los monómeros y polímeros existentes. Los copolímeros en bloque pertenecen a la categoría de materia condensada a menudo referida como materia condensada suave. La cual en contraste con los sólidos cristalinos se caracterizan por un desorden fluido en la escala molecular y un alto grado de orden en escala macromolecular. La estructura compleja de los copolímeros en bloque puede generar muchas propiedades útiles, altamente deseables imposibles de alcanzar con las mezclas de homopolímeros [3]. Recientemente la ciencia de materiales poliméricos se ha enfocado en la síntesis de nuevos polímeros con estructuras de dimensiones características entre 1 y 100 nm, los copolímeros en bloque son una opción importante para generar estructuras en éstos intervalos.

## 1.2. Auto organización y aplicaciones de copolímeros en bloque

Una propiedad notable que presentan los copolímeros en bloque es su habilidad de ensamblarse a sí mismos ó auto-ensamblarse en una variedad de estructuras ordenadas. Estas estructuras se controlan variando la composición del copolímero en bloque o la segregación entre los bloques (vía la temperatura o el grado de polimerización). Con estos notables materiales el ingeniero molecular puede combinar distintos polímeros para generar materiales con propiedades físicas definidas [4]. Por ejemplo, un compuesto que comprende dominios vítreos o cristalinos en una matriz elástica se auto-ensambla tomando los componentes con estas características formando un copolímero en bloque con propiedades específicas. Debido a que las cadenas del polímero se entrelazan unas a otras, la separación de la fase macroscópica no puede ocurrir y la organización estructural solo ocurre en los dominios con intervalos de periodicidad de 1-100 nm. Las propiedades que presentan los copolímeros en bloque son únicas y al igual que su aplicación se fundamentan en su ensamble mesoscópico (escala de 10 nm en adelante) en combinaciones de estados condensados: líquido (arriba del punto de fusión o  $T_g$ ) viscoelástico (hules), vítreo (amorfos por debajo de su  $T_g$ ) cristalino (por debajo de  $T_m$ ) y en emulsión. Los patrones de ensamble se refieren como microfases, mesofases, o nanofases, dependiendo de la escala de longitud. La separación de la fase es conducida por la incompatibilidad química (inmiscibles) entre los diversos bloques que constituyen las moléculas del copolímero en bloque. Los copolímeros en bloque se usan ampliamente en cualquier tipo de industrias. Las aplicaciones más comunes de los copolímeros en bloque son como resinas termoplásticas, membranas, mezclas de polímero, nano-partículas. En estado sólido y elástico se utilizan como elastómeros y termoplásticos, presentando grandes aplicaciones tales como: resistencia al impacto, compatibilización y adhesivos. En solución actúan como agentes con actividad superficial, estos se emplean en espumas, aditivos de aceites automovilísticos, solubilizantes, espesadores y agentes de dispersión por nombrar algunos [4-6]

### 1.3. Principales arquitecturas de los copolímeros en bloque

La arquitectura de los copolímeros en bloque puede controlarse por el proceso de síntesis y es posible preparar sistemas de macromoléculas lineales (dibloque, tribloque, multibloque), bloques en forma de estrella, ó de H, injertados, escalera por nombrar algunos. Uno de los métodos de elección para la síntesis de copolímeros en bloque es la polimerización aniónica, en este proceso se puede obtener una distribución de peso molecular monodispersa. En la polimerización aniónica, el polímero crece por la adición de más unidades repetitivas a la cadena aniónica. Las primeras copolimerizaciones en bloque aniónicas se realizaron desde los años cincuenta por Szwarc et al. [7]. Industrialmente, los copolímeros se preparan por este proceso. El desarrollo en los métodos de síntesis han permitido obtener nuevos copolímeros en bloque y contemplan un amplio espectro de monómeros a polimerizar, ya que algunos monómeros por su baja reactividad no se consideraban anteriormente, como ejemplo, existe la polimerización radicalica viviente. Con este tipo de polimerización se pueden diseñar macromoléculas de copolímeros en bloque con arquitecturas bien definidas [8–10]. Las cadenas de los copolímeros en bloque pueden extenderse de moléculas lineales simples de dos componentes, a cadenas radiales y ramificadas multicomponentes (las posibilidades para el diseño molecular de estos sistemas macromoleculares parecen ser casi ilimitadas, sólo está limitado por el tipo de centro activo que permite que los bloques se desarrollen en diferentes arquitecturas). Las arquitecturas más importantes reportadas para los copolímeros en bloque se muestran esquemáticamente en la Figura 1.

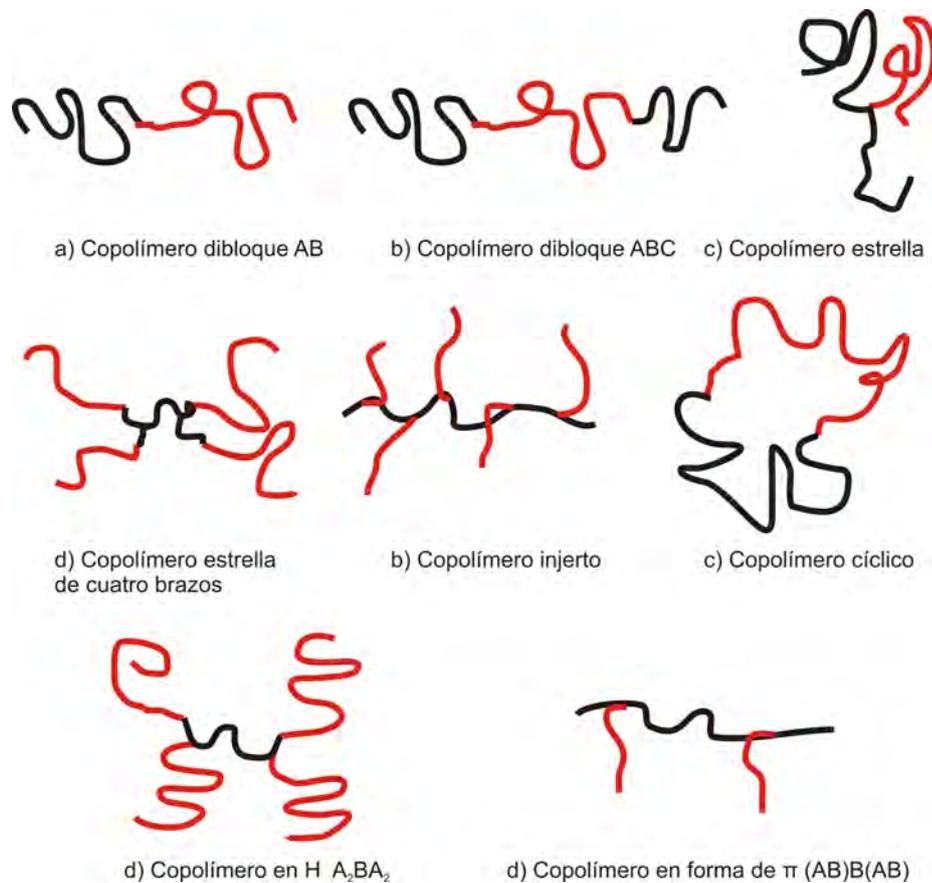


Figura 1: Principales arquitecturas que presentan los copolímeros en bloque.

Otro tipo de arquitectura de los copolímeros son los dendrímeros. Los polímeros dendríticos son conocidos como una de las clases de arquitecturas poliméricas, y se dividen a su vez en cinco subclases: (1) polímeros hiperramificados al azar, (2) polímeros arborescentes (“Dendrigrraft”) ó estructuras dendríticas insertadas, (3) dendrones, (4) dendrímeros y (5) tecto(dendrimeros) o megámeros [11] (Figura 2). El término “dendrimeros” fue propuesto a principios de 1985 por Tomalia [12] y proviene del término griego *dendra* que significa árbol. En la década de los 90 se produce un crecimiento explosivo tanto a nivel de publicaciones académicas como de patentes, lo que contribuye a la comercialización de los mismos. De momento sus precios son elevados, aunque se espera que su mayor demanda en el futuro los haga más asequibles. Los dendrímeros, (Figura 2a) contienen tres elementos estructurales: el

núcleo, que determina el tamaño, forma, dirección y multiplicidad, la zona intermedia formada por las unidades de ramificación y los grupos funcionales terminales en la periferia. Cada capa existente entre el núcleo y la periferia determina lo que se conoce como generación de la estructura dendrítica. Por otra parte estas unidades estructurales pueden dejar cavidades en el interior de la macromolécula dependiendo de las interacciones entre las unidades de ramificación y los grupos funcionales de la periferia.[11]

Los dendrones, (Figura 2b), también llamados cuñas, son moléculas ramificadas monodispersas que tienen diferentes grupos funcionales en el núcleo y en la periferia. Los dendrones se sintetizan paso a paso, lo que conlleva un aumento exponencial del número de grupos terminales. En el último paso de la síntesis los dendrones se unen desde su punto focal a un núcleo central dando lugar al dendrúmero.

Los polímeros hiperramificados al azar (Figura 2c), son macromoléculas menos perfectas que los dendrúmeros [13, 14] pero todavía presentan una arquitectura ampliamente ramificada con multitud de grupos terminales. Normalmente la síntesis de los dendrúmeros es laboriosa, compuesta por varios pasos que hay que ir purificando cada vez. Por este motivo los polímeros hiperramificados al azar, con un alto número de grupos funcionales y más bajo coste de producción, son una alternativa muy prometedora para muchas aplicaciones cuando éstas toleran la imperfección.[15]

Los copolímeros híbridos dendríticos-lineales, son estructuras híbridas que combinan dos tipos de arquitectura macromolecular muy diferentes y pueden dividirse en cuatro familias: i) copolímeros dibloque AB (Figura 2f); ii) copolímeros tribloque ABA, a veces referidos como “dumbell” cuando B es una macromolécula lineal (Figura 2g); iii) copolímeros dendronizados “dendronized”(Figura 2e); iv) copolímeros estrella dendríticos-lineales, (Figura 2h). Los copolímeros híbridos dendronizados son un tipo de arquitectura formada por una cadena principal rodeada de dendrones como cadenas laterales. [16]

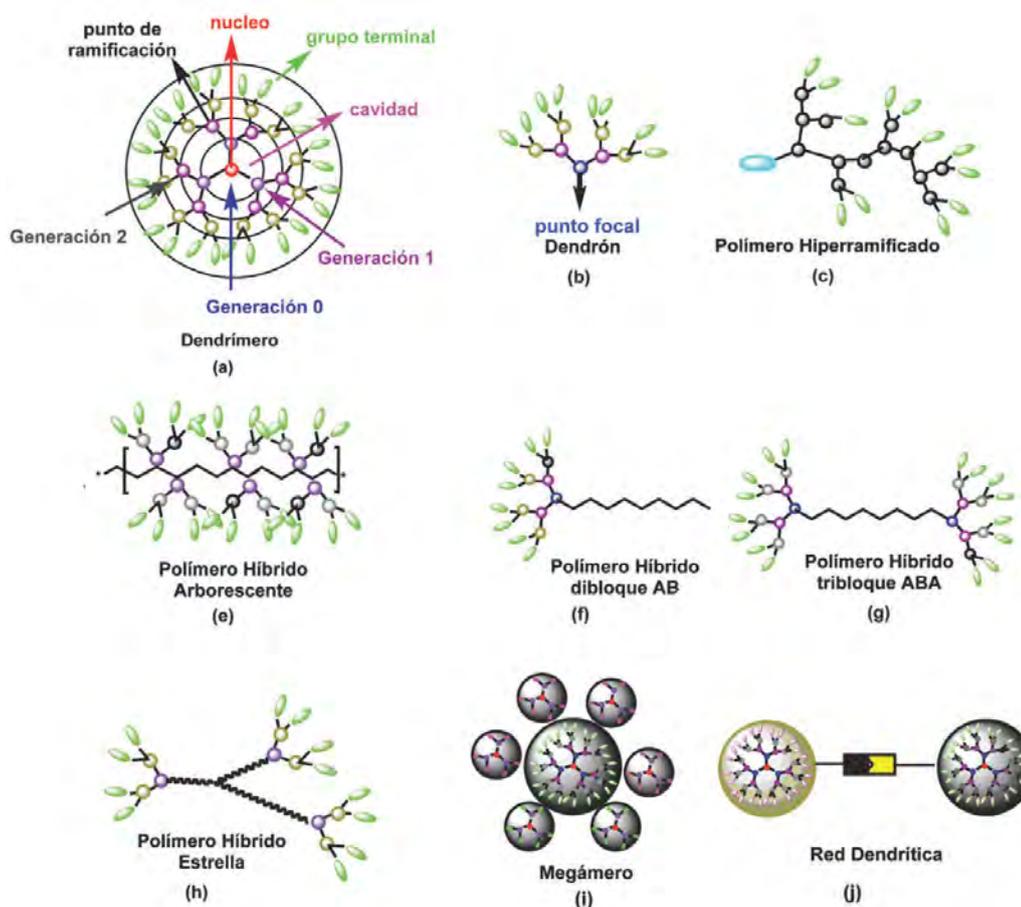


Figura 2: Representación esquemática de diferentes tipos de polímeros dendríticos y macromoléculas híbridas dendríticas-lineales.

El término genérico “megámero” fue propuesto por Tomalia para describir un núcleo catiónico dendrímero rodeado por un caparazón de dendrímeros aniónicos en exceso que da origen a una especie neutra llamada “core shell tecto(dendrimers)”. Los megámeros pueden estar formados por enlaces covalentes (estructura controlada, supermolecular) o contruidos al azar (supramolecular). (En la figura 2i puede verse una representación esquemática de un megámero).[17]

Las “redes dendríticas” (Figura 2j), son polímeros formados por entrecruzamiento de dendrímeros,[18] fueron sugeridas hace varios años y representan el orden más alto de los ensamblajes macromoleculares. Una red dendrítica se define como la conexión intencionada, a través de enlaces covalentes o no covalentes de múltiples unidades

dendríticas (normalmente preconstruidas) dando lugar a estructuras con dimensiones más grandes que las que se obtendrían por preparación de dendrímeros estándar. Las redes dendríticas pueden dividirse, en principio, por el modo de ensamblaje en: (1) al azar, cuando la conexión no es controlada, de forma análoga a la preparación de polímeros clásicos, donde los dendrímeros actúan como monómeros o bloques y se orientan de una manera esencialmente “no sistemática”, (2) ordenada, cuando existe una conexión controlada de los elementos o bloques. Las redes dendríticas tienen aplicaciones, al igual que los dendrímeros, en diversas áreas de la ciencia de materiales tal como electrónica molecular, ingeniería biomolecular y cristales líquidos por mencionar unas pocas aplicaciones.

Si aceptamos que los dendrímeros pueden ser considerados en esencia como esferas, se puede predecir que las interacciones entre los dendrímeros puede ocurrir en la región exterior (superficie) y la región interior (área interna). Las conexiones dendríticas pueden tener lugar a través de una combinación de estas regiones: a) exterior-exterior de las esferas b) exterior-interior de las esferas c) interior-interior de las esferas.[18]

### **Aplicaciones de los polímeros dendríticos**

Los polímeros dendríticos tienen aplicación en campos tan diversos como: Ciencia de Materiales, Ciencia Interfacial, Química Supramolecular, y Biomedicina. Aplicaciones técnicas. Las aplicaciones técnicas las podemos resumir en los apartados que se recogen a continuación:

**1. Sistemas “Host-Guest” dendríticos.** Una de las aplicaciones más importantes de los dendrímeros está relacionada con la posibilidad de encapsular moléculas huésped. Los dendrímeros de poli(amidoamina) (PAMAM) y poli(propilenimina) (PPI) son un ejemplo de estos sistemas, que pueden encapsular un número de moléculas huésped y liberarlas luego por diferentes mecanismos [19]

**2. Dendrímeros fotoactivos.** Se han descrito cajas dendríticas fotodireccionables derivadas de dendrímeros de poli(propilenimina) (G=1-4) que llevan unidos grupos azobenceno, los cuales cuando se irradian con luz sufren reacciones reversibles de

fotoisomerización que van acompañadas de grandes cambios geométricos (forma E y Z). [20]

**3. Dendrímeros en catálisis.** Se ha descrito que algunos dendrímeros encapsulando metales presentan actividad catalítica, actuando como nanoreactores porosos. Una de las aplicaciones más interesantes de estas especies es el campo de la catálisis homogénea. Aunque, en general, estos metalodendrímeros están pensados para ser materiales macromoleculares que puedan combinar las ventajas de ambas catálisis, homogénea y heterogénea. [21]

**4. Dendrímeros cristales líquidos.** Los dendrímeros cristal líquido o dendromesógenos han demostrado ser especialmente interesantes en los estudios sobre la relación entre la estructura de un compuesto y su actividad como cristal líquido. En estos compuestos, la interacción entre las unidades mesógenas puede modificar en buena medida la geometría molecular y por consiguiente, el tipo de mesofase observado, sus propiedades y sus posibles aplicaciones. [22]

**5. Aplicaciones médicas.** Los dendrímeros son sistemas ideales para aplicaciones en medicina, como el transporte de fármacos ó de genes, porque aumentan la solubilidad en agua, incrementan el tiempo de vida en circulación, traspasan ciertos tejidos, mejoran el tránsito a través de las barreras biológicas y presentan un lento metabolismo del fármaco. [23]

#### **1.4. Estructuras de copolímeros en bloque**

Cuando se unen dos bloques de cadenas de homopolímeros químicamente diferentes para formar un copolímero dibloque se forman estructuras características que definen al material polimérico. Cuando los bloques son miscibles estos materiales son homogéneos, en contraste cuando ellos son incompatibles se genera segregación local entre los dos bloques (en un nivel microscópico) lo que conduce a la formación de estructuras heterogéneas características. El ordenamiento de las estructuras que exhiben estos materiales varían dependiendo del comportamiento de la microfase en algún estado condensado (líquido, elastomérico, vítreo, cristal líquido y semicrista-

lino [24]

#### 1.4.1. Copolímeros sólidos

La estructura de copolímeros en bloque en estado líquido (fundidos) presenta el fenómeno de vitrificación (cuando las fases ordenadas de un copolímero en bloque en estado líquido se enfrían por debajo de su temperatura de transición vítrea). Los mecanismos fundamentales de la transición vítrea son similares a aquéllos que constituyen a los homopolímeros. Así hay pequeñas diferencias físicas asociadas con la formación de fases sólidas para copolímeros en bloque vítreos. En contraste la cristalización de uno o ambos componentes de un copolímero en bloque es acompañado por cambios estructurales y dinámicos profundos. El proceso fundamental en la cristalización de cadenas en un copolímero en bloque es el cambio en la conformación del bloque, es decir la adopción de una estructura extendida o plegada en lugar de una conformación al azar como se presenta en estado líquido, ver Figura 3.

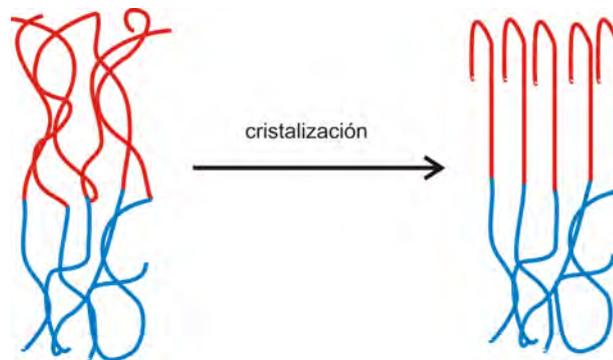


Figura 3: Conformación del estado líquido en un copolímero en bloque.

Si hay miscibilidad y ambos bloques son amorfos se presenta la microsegregación y pueden existir dos estados condensados ya que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada bloque es diferente. Si la vitrificación se realiza muy rápidamente no hay separación en microfases pero el sistema por debajo de las  $T_g$  es metaestable un ejemplo es el sistema estireno-butadieno donde la  $T_g$  de uno de los componentes es aproximadamente de  $-40\text{ C}$  y el otro es de  $100\text{ C}$ . La cristalización de sistemas

líquidos conduce a menudo a distintas estructuras (normalmente laminares), con periodicidades diferentes. La cristalización de sistemas en solución puede conducir a estructuras cristalinas no laminares, aunque éstos pueden presentar morfologías fuera del equilibrio. Además de la formación de cadenas extendidas o plegadas, la cristalización puede generar cambios de orientación en las cadenas. Por ejemplo, cadenas plegadas con tallos paralelos a la interfase laminar se han observado para copolímeros en bloque que contienen poli(etileno) [24].

#### 1.4.2. Copolímeros fundidos (líquido)

La entalpía  $\Delta H$  y la entropía  $\Delta S$  compiten y gobiernan la termodinámica de copolímeros en bloque en estado líquido. Por encima de la temperatura de fusión, las cadenas están mezcladas homogéneamente, como en cualquier polímero fundido. Cuando la temperatura se reduce gradualmente, la tendencia de los bloques a segregarse se refuerza, es decir se favorece el proceso entálpico de separación de fases. Sin embargo, este proceso es acompañado por una reducción en la entropía debido a que la configuración de las cadenas se vuelve más restringida. También en estado líquido puede haber micro segregación en reposo y a tiempos largos. En estado líquido las microfases no son estáticas, se desplazan por movimiento micro browniano o de reptación. La magnitud de segregación del copolímero se expresa usando el parámetro reducido  $\chi N$ , donde  $\chi$  es parámetro de interacción de Flory-Huggins, que contiene la contribución entálpica y es gobernada por la incompatibilidad de las unidades repetitivas y  $N$  que es el grado de polimerización del copolímero, que refleja la entropía configuracional y translacional [25]. La tendencia de los bloques a segregarse cuando la temperatura disminuye conduce a un proceso llamado separación en microfase dónde la separación de los componentes ocurre dentro de dominios a nanoescala. La separación de la microfase se ilustra en la Figura 4.

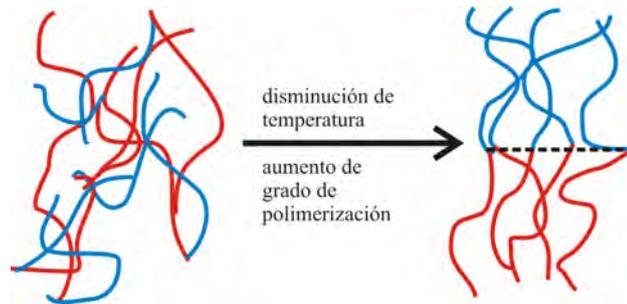


Figura 4: Representación esquemática de la separación de la microfase en un copolímero en bloque del tipo AB.

En el bulto la separación de la fase a nivel macroscópico se previene debido a la conectividad de las cadenas que definen al copolímero, en una mezcla de homopolímeros químicamente diferentes se observa la separación de la macrofase completamente. La transición del estado líquido puro homogéneo de cadenas a otros sistemas heterogéneos en dominios de dos o más microfases ordenadas se denomina transición orden-desorden [26] y se tratará más adelante. Esta transición conduce a materiales poliméricos que presentan estructuras con morfologías definidas dependiendo de la naturaleza química de las cadenas de homopolímeros que constituyen al material y de la longitud de los bloques.

### 1.4.3. Copolímeros en solución

Dos procesos básicos caracterizan el comportamiento de la fase en solución de los copolímeros en bloque, son la micelación y la gelación. La micelación ocurre cuando las cadenas del copolímero en bloque se asocian internamente, a menudo en forma esférica, es decir, forman micélas en un solvente selectivo. El centro de la micela se forma por la insolubilidad o la débil solvatación de uno de los bloques, la parte externa de la micela (corona) contiene el bloque selectivamente solvatado como se ilustra en la Figura 5.

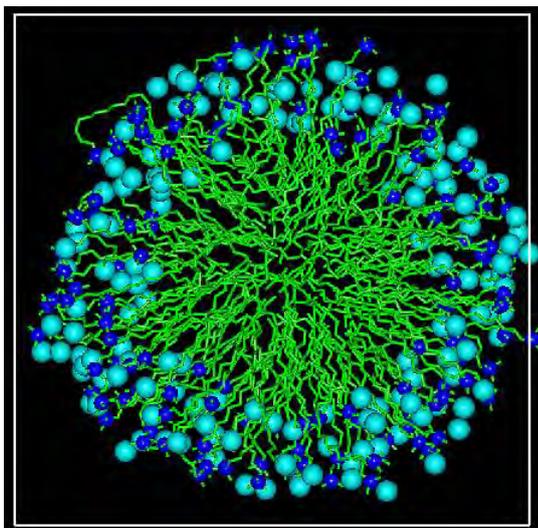


Figura 5: Esquema de una micela de un copolímero en bloque en solución

A una temperatura fija, la micelización ocurre con el incremento en la concentración hasta la concentración micelar crítica (cmc). La cmc normalmente se determina por la disminución en la tensión superficial en función de la concentración, aunque otras propiedades como la presión superficial exhiben cambios pronunciados [27]. La formación de micelas cilíndricas se favorece normalmente a concentraciones altas. Cuando las cadenas del copolímero se hinchan por el solvente, las micelas esféricas ya no pueden crecer, entonces tienden a formarse micelas cilíndricas. En soluciones concentradas, las micelas pueden formar geles ordenados. Hay geles suaves y duros, éstos se distinguen de otros por sus propiedades reológicas. Los geles duros se asocian en fases cúbicas de micelas esféricas, mientras que los geles suaves presentan fases laminares o cilíndricas empacadas hexagonalmente. [24]

**1.4.3.1. Especies anfífilas** Los anfífilos son moléculas que tienen afinidad por dos diferentes tipos de ambiente. Esta afiliación dual es desarrollada y/o causada por un enlace covalente que une dos partes o bloques de diferente carácter químico, dado que estas dos partes luchan por minimizar su contacto, obligan a la molécula anfífila a mantener alguna orientación preferencial. Como resultado, el anfífilo se auto-organiza en microfases al estar en solución y al hacer esto, modifica enorme-

mente sus propiedades interfaciales alterando su comportamiento.

Los sistemas que contienen anfífilos (surfactantes o copolímeros en bloque) son notables, ya que no se tiene que hacer nada especial, salvo mezclar los componentes “correctos” en las condiciones “correctas” para obtener una morfología auto-ensamblada de una estructura particular. [28]

**1.4.3.2. Auto-ensamble de moléculas anfífilas** Moléculas anfífilas tales como surfactantes, copolímeros en bloque y fosfolípidos son conocidos por presentar un efecto de auto-ensamble cuando son mezcladas en algún solvente. Los sistemas anfífilos exhiben, en general un sorprendente grado de polimorfismo debido a las pequeñas diferencias en energía libre entre varias estructuras posibles. Estos cambios pueden ocurrir por variaciones en la temperatura, concentración y estructura de las especies. La formación de estos agregados es substancialmente atribuible a el carácter anfífilo de estas moléculas, esto es, poseen una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. El efecto hidrofóbico es comúnmente citado como el causante del auto-ensamble, las moléculas anfífilas tienden a crear agregados en los que el bloque hidrofóbico es recluido en un núcleo rodeado de la parte hidrofílica, esto cuando un anfífilo es colocado en un solvente acuoso.

El auto-ensamble involucra la formación de dominios de grupos hidrofóbicos y dominios con grupos hidrofílicos. En general en un sistema compuesto por una especie anfífila y un solvente existirá una segregación entre este, y las secciones que componen al anfífilo, de esta manera se pueden generar agregados discretos como las micelas esféricas o cilíndricas, ó, por otra parte se pueden formar arreglos que se caracterizan por poseer conectividad sobre distancias macroscópicas, en la Figura 6 se muestran algunos de los arreglos que son comúnmente formados por moléculas anfífilas en solución, en (a) se muestra una micela esférica en la que la parte interior está formada por grupos hidrofóbicos y la superficie se compone de grupos hidrofílicos, (b) esquematiza una micela cilíndrica donde el núcleo y la periferia tienen la misma composición que en el arreglo esférico, (c) es una fase lamelar compuesta por

bicapas, (d) muestra una micela reversa, esto es un núcleo de agua rodeado por grupos polares, las cadenas hidrofóbicas en conjunto con un solvente no polar forman un medio continuo, (e) estructura bicontinua con las moléculas del anfífilo ensambladas en capas caracterizadas por dos curvaturas opuestas, (f) vesícula construida por bicapas de forma similar a las lamelas y caracterizada por tener dos dominios acuosos, uno en el núcleo y otro en el medio externo. [28, 29]

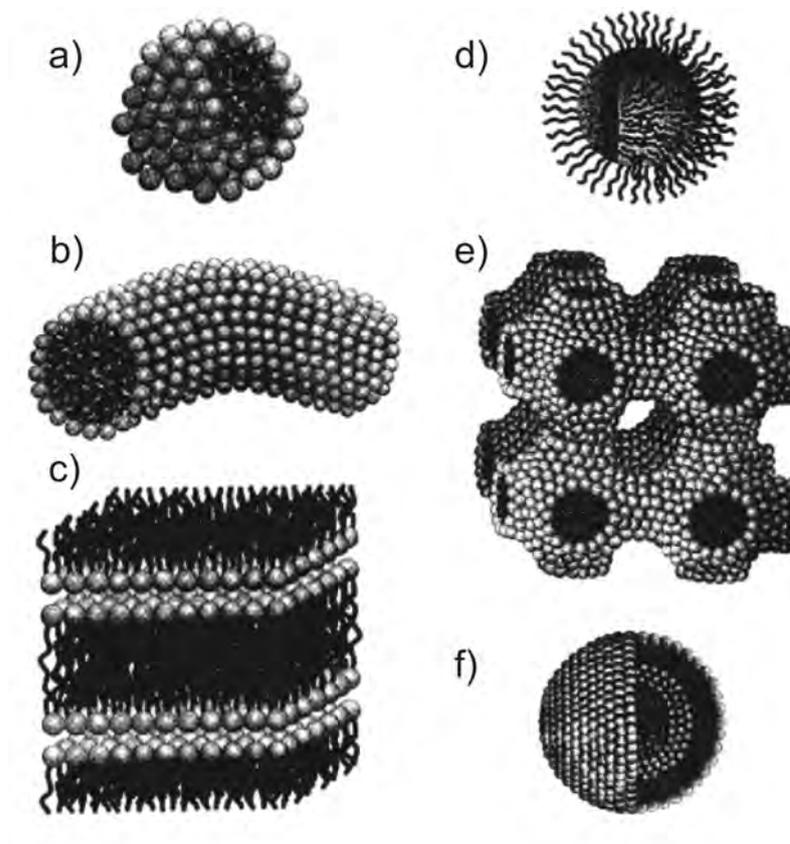


Figura 6: Posibles arreglos para el auto-ensamble de un compuesto anfífilico en solución acuosa: (a) Micela esférica, (b) Micela cilíndrica, (c) Lamela, (d) Micela reversa, (e) Estructura bicontinua, (f) Vesícula

En el caso específico de los copolímeros en bloque, sus micelas poseen varias de las propiedades de aquellas formadas por surfactantes de bajo peso molecular. Esto es consecuencia de la tendencia al auto-ensamble que tienen los copolímeros en bloque cuando son disueltos en un solvente selectivo, esto es, un buen solvente para uno

de los bloques y pobre para el otro. Este fenómeno se ha observado para una gran variedad de copolímeros en solventes polares, no polares y de forma reciente en fluidos supercríticos. Mediante la elección del tipo de las unidades repetitivas, tamaño de bloque, etc. estos agregados son capaces de proveer un rango más amplio de aplicaciones que las de los surfactantes convencionales, por ejemplo como agentes solubilizantes, compatibilización, nanoreactores, liberación de fármacos, entre otros. Cualquier macromolécula asume una conformación en solución, esto es ocasionado por el balance entre las fuerzas de interacción de los segmentos del polímero entre ellos mismos y con las moléculas del solvente. Este balance es generalmente llamado calidad del solvente y ha sido evaluado por una variedad de parámetros, de los cuales, los más comúnmente usados son el parámetro de solubilidad de Hildebrand  $\delta$  y el parámetro de interacción de Flory-Huggins  $\chi$ . De acuerdo a este enfoque un buen solvente suele presentar un parámetro de solubilidad cercano al de la macromolécula, al mismo tiempo el parámetro de interacción de Flory-Huggins, es pequeño o incluso negativo, esto indica una interacción favorable entre unidades repetitivas de un bloque particular y el disolvente. Además, el tamaño de la macromolécula juega un papel importante en el proceso de disolución debido a la contribución de entropía configuracional. Para un copolímero en bloque, este balance llega a ser más complejo al incluir las interacciones de los bloques. Una situación peculiar es aquella donde las interacciones involucran a un solvente selectivo para un bloque pero no para el otro. En este escenario el comportamiento anfífilo del copolímero lo obliga a autoensamblarse en alguna estructura ordenada como las mostradas en las Figuras 6 y 7 [30]

## 1.5. Separación en microfases

Cuando se mezclan dos polímeros, el resultado es la separación en fases del sistema, debido a que domina la interacción molecular repulsiva entre los componentes (es decir la incompatibilidad química entre los polímeros [31]). Desde el punto de vista termodinámico la miscibilidad total en una mezcla de dos polímeros requiere que se

cumpla la siguiente condición:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

donde  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  representan la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía de mezclado respectivamente. Generalmente,  $\Delta H_m$  y  $T\Delta S_m$  son positivos para cada homopolímero. El valor de  $T\Delta S_m$  es siempre positivo puesto que hay un aumento de la entropía por el mezclado. Por lo tanto el signo de  $\Delta G_m$  depende siempre del valor de la entalpía de mezclado  $\Delta H_m$  respecto a  $T\Delta S_m$ . El calor de mezclado en polímeros es generalmente positivo lo cual no favorece el mezclado. Por lo tanto, los homopolímeros se mezclan para formar una sola fase si la contribución entrópica para liberar energía excede a la contribución entálpica, es decir;

$$\Delta H_m < T\Delta S_m \quad (2)$$

La teoría de Flory y Huggins para la entalpía de mezclado se aplica a las mezclas de polímeros, lo que proporciona una estimación aproximada de la miscibilidad en el sistema. La entropía y la entalpía de mezclado de dos homopolímeros están dadas por: [32]

$$\Delta S_m = -k [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (3)$$

$$\Delta H_m = kT\chi_{12}N\phi_1\phi_2$$

donde  $\phi_i$  es la fracción del volumen del polímero,  $N = n_1 + n_2$  es el número total de moléculas ó grado de polimerización del polímero en la mezcla y  $\chi$  es el parámetro de interacción de Flory-Huggins a veces referido como parámetro de interacción segmental. Por lo tanto, la contribución entálpica y entrópica para la energía libre de mezclado depende de estos dos términos.

La termodinámica de la separación en fases de mezclas de polímeros es aplicable también a los copolímeros en bloque. El comportamiento de la fase de un copolímero en bloque de dos componentes AB, está determinado por tres factores experimentalmente controlables [33]: **i)** El grado de polimerización N.

**ii)** La arquitectura de los copolímeros en bloque lineales (dibloque, tribloque, multi-bloque), en bloques (en forma de estrella, ó de H, injertados, escalera) por nombrar

algunos y la composición (fracción en volumen).

**iii)** El parámetro de interacción  $\chi$  segmento-segmento A-B.

Los primeros dos factores son regulados por medio de la estequiometría, cinética y método de polimerización y afectan la entropía configuracional (orientación de las unidades repetitivas, por ejemplo: isotáctica, atáctica, sindiotáctica, cis y trans) y translacional (movimiento de las cadenas), mientras que la magnitud de  $\chi$  (en gran parte entálpica) está determinado por la selección de los pares de unidades repetitivas A-B y tienen una dependencia con la temperatura dada por:

$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (4)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes dependientes de la composición y arquitectura del copolímero en bloque. En el estado de equilibrio, la conformación (forma que adoptan las macromoléculas en el espacio) de las cadenas del copolímero en bloque asumen la energía libre más baja. Incrementando el parámetro  $\chi$  (es decir, bajando la temperatura), se favorece una reducción en los contactos de las unidades repetitivas A y B. Si el valor del grado de polimerización  $N$  es suficientemente grande, se genera una pérdida de entropía traslacional y configuracional por el ordenamiento de la composición local. La segregación local representa la separación de la microfase en el copolímero en bloque. Alternativamente, si  $\chi$  o  $N$  disminuyen, el factor entrópico dominará, conduciendo a una fase desordenada. La magnitud de segregación del copolímero se expresa usando el parámetro  $\chi N$  y se denomina parámetro interacción reducido [33, 34]. Cuando  $\chi N$  se incrementa, estructuras de microfase separadas evolucionan en el sistema. Este fenómeno se llama transición de separación de microfase (MST) o transición orden-desorden (ODT) [31]. Para un copolímero dibloque simétrico ( $f = 0.5$ , donde  $f$  es la fracción de composición de uno de los componentes) la transición ocurre cuando  $\chi N \approx 10.5$  [2, 31, 35]. Para valores de  $\chi N$  por encima de 10.5 diversas estructuras ordenadas se forman en el estado líquido. Estas estructuras son llamadas estructuras de microfase separadas (MSS) ver el diagrama de fases (Figura 2) el cual está construido graficando el parámetro  $\chi N$  en función de la fracción de composición.

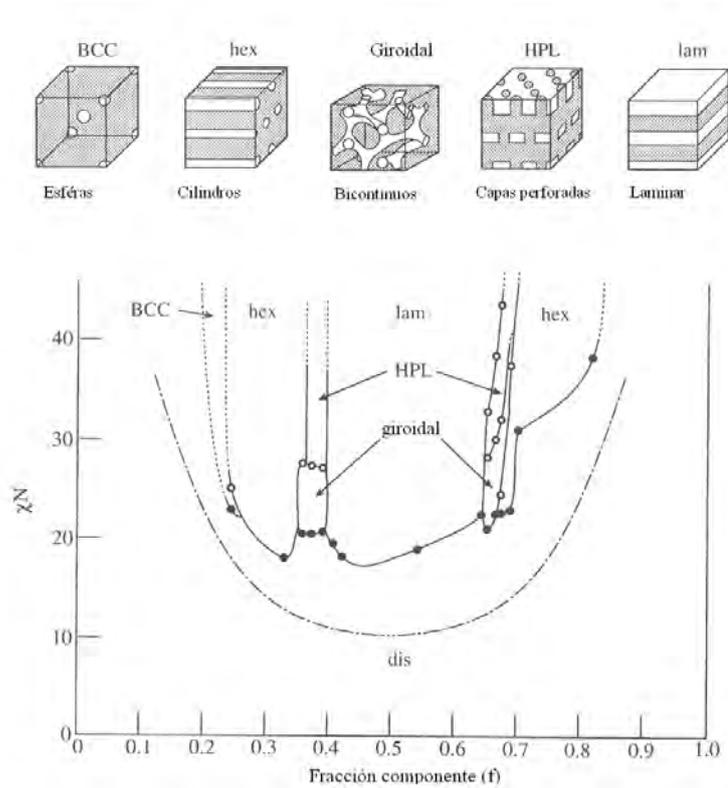


Figura 7: Diagrama de fases determinado experimentalmente para un sistema copolímero dibloque PS-PI

Para los diagramas de fase de copolímeros en bloque se han propuesto dos regímenes, como se ilustra en la Figura 3. Para  $\chi N \ll 1$ , un copolímero fundido es desordenado y la interacción A-B es baja, a tal grado que las cadenas individuales adoptan una estadística Gaussiana imperturbable. El perfil de composición es sinusoidal (Figura 8a) y la escala de periodicidad  $L$  del dominio se establece como [26]

$$L \propto R_g \propto aN^{1/2} \quad (5)$$

donde  $a$  es la longitud del segmento característico;  $R_g$  y  $N$  son el radio de giro de la molécula del copolímero y el grado de polimerización, respectivamente. Este comportamiento es llamado límite de segregación débil (WSL) y los copolímeros que exhiben esta conducta se caracterizan por tener una interfase ancha debido al incremento de la fase de mezclado. Cerca de este régimen, se predicen transiciones orden-orden.

Se permite una transición termo reversible de la morfología en la porción superior del diagrama de fase (Figura 2). Cuando el valor de  $N$  es mayor a 10, se forman dominios casi puros de A y B. La conformación de cadena es, en este caso, Gaussiana no muy grande (conformación de cadena lineal). Este comportamiento se llama límite de segregación fuerte (SSL). La interfase entre microdominios constitutivos en sistemas fuertemente segregados es absolutamente estrecho (del orden de 1 nm) con el perfil de composición de la unidad repetitiva semejante a un escalón agudo (Figura 8b). En este régimen las transiciones orden-orden (OOT) no son esperadas. Los límites de las diversas microfases se esperaran a ser verticales. La energía de interacción asociada con los contactos A-B se localiza en las regiones interfaciales; el sistema tiende a reducir al mínimo el área total de la interfase disminuyendo los contactos energéticamente desfavorables, pero lo hace bajo las restricciones de incompresibilidad y causan la disminución de la entropía de las conformaciones de cadena extendidas. Estas fuerzas de oposición conducen a configuraciones de cadena perturbada, y la periodicidad  $L$  puede ser escalada como [26]

$$L \propto R_g \propto aN^{2/3}\chi^{1/6} \quad (6)$$

Una amplia variedad de microestructuras se desarrollan en los sistemas copolímero en bloque sobre la separación de la microfase (SM). El proceso de SM es el resultado de dos efectos competentes. En primer lugar, los bloques diferentes prefieren segregarse debido a su incompatibilidad química inherente. La extensión espacial de la separación de la fase está limitada, por la conectividad de los bloques impuestos por la arquitectura de las moléculas. Como un compromiso de ambos efectos, las microestructuras periódicas evolucionan. La geometría de la estructura de microfase separada es por lo tanto, muy sensible a la naturaleza química y a la estructura molecular del copolímero así como a su composición total. A diferencia de las microfases separadas de copolímeros en bloque, el diámetro del dominio en la fase separada de la mezcla de polímeros son de varios cientos de nanómetros y la morfología es independiente de los detalles característicos de las moléculas [26, 32].

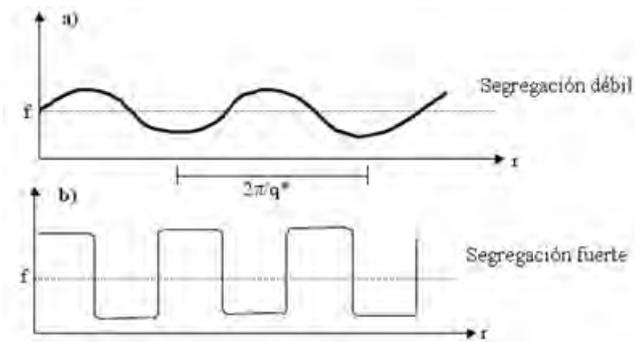


Figura 8: Comparación de los perfiles de composiciones unidimensionales característicos; a) WSL y b) SSL

Uno de los factores más importantes que determinan la morfología de la fase en los copolímeros en bloque es su composición. Esto se entiende fácilmente ya que la forma de la interfase polímero/polímero varía con la longitud de la cadena relativa del polímero componente. Un copolímero dibloque AB de composición simétrica forma una interfase plana como se muestra en la Figura 9a.

A medida que la fracción volumen de un componente continúa aumentando (es decir de A) en relación con la del otro componente (es decir, la composición del copolímero se hace asimétrico) es probable que una interfase curva se forme debido a que las cadenas de A se estiran lo suficientemente que impide la formación de una interfase plana (Figura 9b). En este caso la pérdida de entropía conformacional del componente principal (A) es demasiado alta. Por lo tanto, las cadenas de A tienden a expandirse a lo largo de la dirección paralela a la interfase para adquirir entropía conformacional bajo la condición de que las densidades de segmentos en ambas cadenas bloque tienen que mantenerse constantes y deben ser iguales a las densidades del bulto de los homopolímeros

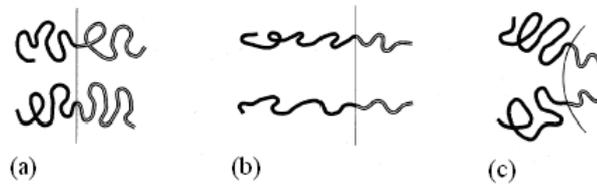


Figura 9: Representación esquemática de la conformación de cadena en el estado de separación de microfase; a) interfaces planas estables de un copolímero dibloque AB de composición simétrica es decir.  $\phi_A = \phi_B$ , b) interfaces planas inestables en el caso  $\phi_A > \phi_B$  y c) interfase curva estable en el caso de  $\phi_A \gg \phi_B$

Por lo tanto la interfase llega a ser convexa hacia el componente minoritario, Figura 9c. Este efecto de la curvatura en la interfase se hace más pronunciado conforme la composición del copolímero en bloque se hace más asimétrica. Las variaciones morfológicas con la composición observada para un copolímero en bloque de dos componentes se muestran en la Figura 10.

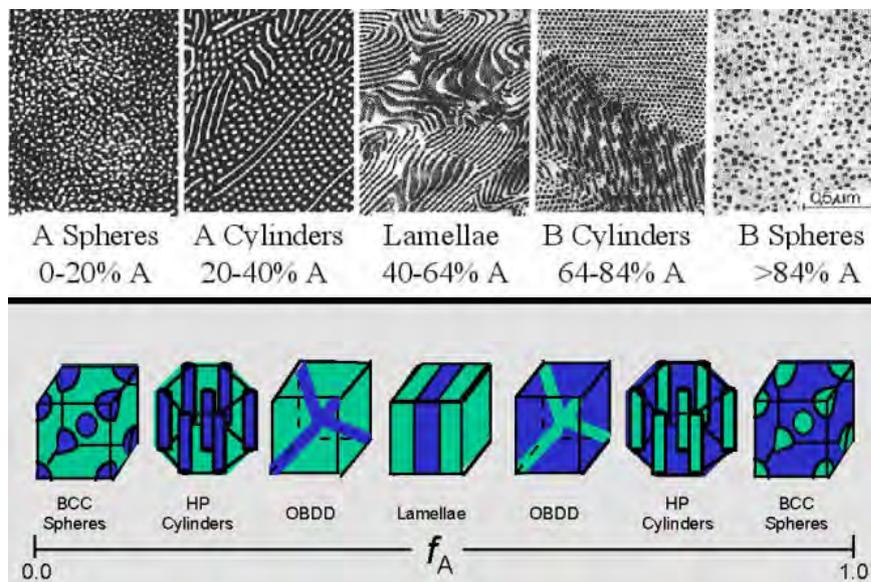


Figura 10: Imágenes TEM, muestran la morfología clásica de copolímeros en bloque, ejemplos observados en un sistema dibloque PS-PI (A = PS y B = PI).

### 1.5.1. Control de la morfología en copolímeros

El desarrollo de los métodos de polimerización ha permitido diseñar moléculas de copolímeros en bloque con arquitecturas bien definidas. Las cadenas del copolímero en bloque pueden extenderse de moléculas lineales de dos componentes simples a cadenas radiales y ramificadas multicomponentes (estrella, injertado, con brazos). La modificación de la arquitectura (que incluye la modificación de la interfase, la topología de cadena y la simetría del bloque) puede conducir a una desviación significativa en la morfología de los copolímeros en bloque. Algunas de las estrategias adoptadas se esbozan brevemente a continuación.

### 1.5.2. Variación de la topología de cadena

Esta estrategia consiste en combinar las diferentes topologías de las cadenas en bloque: lineales (dibloque, tribloque, multibloques), radiales (estrella simple, estrella con micro brazos), copolímeros injertados. Hadjichristidis et al. [36], han sintetizado una amplia gama de copolímeros en bloque injertado, y han estudiado sus morfologías. Ellos han observado cambios pronunciados en el comportamiento de la fase de los copolímeros en bloque injertados con respecto a los copolímeros dibloque correspondiente. Por ejemplo, la morfología laminar fue observada en un copolímero en bloque tipo estrella de tres brazos de PS/PI/PB en un intervalo de composición en la cual una morfología cilíndrica es esperada para un copolímero dibloque que tiene una composición equivalente. La discrepancia en el comportamiento de la fase se ha explicado en base a su limitación de empaquetamiento. Puesto que ambas cadenas elastoméricas emanan de un punto común de intersección en este copolímero tipo estrella, las cadenas tienden a eludir su estiramiento (y alcanzar entropía máxima posible) por relajación y formación de una interfase curva [37]. Observaciones experimentales de copolímeros en bloque tipo estrella con estructuras de red por Hashimoto et al. [38], laminillas (no exactamente laminares) por Yamaoka [39] y estructuras bicontinuas (identificadas posteriormente como giroidales), en un intervalo de composición específico para la morfología cilíndrica en un copolímero dibloque

lineal son evidencias adicionales que justifican la influencia de la topología de la cadena en su comportamiento de la fase. Con el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, arquitecturas más complejas comenzaron a surgir, lo que, alternadamente, inspiró nuevos estudios teóricos del efecto de la arquitectura molecular en el comportamiento morfológico. Milner et al. [40] calcularon el diagrama de fase de copolímeros en bloque asimétricos tipo estrella con micro brazos y demostró que la estabilidad para una morfología particular cambia dramáticamente en función de la arquitectura del copolímero en bloque.

### 1.5.3. Asimetría de bloques

Otra forma de controlar la morfología en estos materiales es controlando la asimetría de los bloques. Los copolímeros del tipo  $A_1BA_2$  presentan estructuras en bloque asimétricos (donde A y B son bloques vítreos y elásticos respectivamente; y el peso molecular de  $M_{A_1}$  y  $M_{A_2} \neq 1$ ). Se observa tanto experimental como teóricamente que la asimetría en la longitud de los bloques causa una significativa desviación en la morfología, [41, 42]. Se ha demostrado que las regiones de estabilidad de la fase en copolímeros injertados, tribloque asimétricos, multibloque lineales y copolímeros poli-injertados cambian con respecto al diagrama de fase de copolímeros dibloque [43]. Mayes y Olvera han extendido la teoría de Leibler a los copolímeros tribloque asimétricos y copolímeros en bloque más complejos (estrella  $(AB)_n$ ) y generalizaron la influencia de la asimetría como razón para los diagramas de fase asimétricos. Demostraron que los diagramas de fase de los copolímeros tribloque ABA son altamente asimétricos [44]. La fracción de composición ó fracción volumen de un componente ( $f$ ), en la cual ocurren las transiciones de fases, está en función del parámetro de simetría. Los puntos de transiciones continuos pueden cambiar también en los copolímeros en bloque tipo estrella dependiendo del número de brazos. En los copolímero dibloque AB, la transición directa de la fase desordenada a la fase laminar ocurre a  $f = 0.5$ , una transición de la fase desordenada a la hexagonal y después a la fase laminar fue predicha para un copolímero tribloque asimétrico del tipo ABA

a la misma composición que en el dibloque (parámetro asimétrico,  $\tau = N_{A_1} / (N_{A_1} + N_{A_2}) = 0.5$ ). Para un copolímero tribloque asimétrico ABA a  $\chi N = 19$  ( $\tau = 0.50$ ), donde en el estado líquido está desordenado a  $f = 0.40$ , mientras se predice tener una fase hexagonal a  $f = 0.60$  (Figura 11a). Por lo tanto, para un copolímero tribloque asimétrico, zonas de estabilidad BCC y hexagonales se predicen (por ejemplo,  $\tau = 0.25$ , Figura 11b).

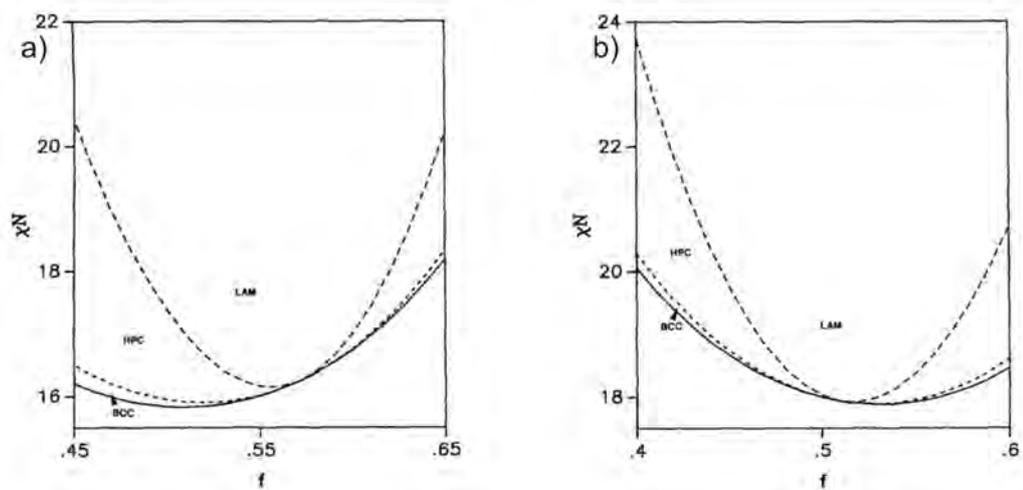


Figura 11: Diagrama de fase de Landau para un copolímero tribloque asimétrico ABA con  $\tau=0.5$  (a) y  $\tau=0.25$

La asimetría de los diagramas de fase en los copolímeros tribloque ABA se explican como sigue; a una  $f_A = 0.40$  y  $f_B = 0.60$ , es entrópicamente más difícil confinar dos bloques de A en un solo dominio de B, es decir, como la matriz componente, el bloque central de B debe deformarse para acomodar a los bloques externos de A en dominios de A. Por lo tanto, en el fundido tienden a un estado desordenado

## 1.6. El sistemas PS-*b*-PEG

La aplicación de materiales poliméricos en ciencia e ingeniería con diversos propósitos es frecuente, su uso en construcción, medicina, dispositivos electrónicos es amplio. Entre los polímeros más usados encontramos al Poliestireno el cual es un polímero termoplástico que se obtiene por la polimerización del monómero de estireno, es un

material fuerte y resistente al agua, es fácilmente moldeable. Su aplicación incluye la fabricación de juguetes, CD's, aislante térmico y eléctrico, embalaje, construcción, etc. El Polietilenglicol es un poliéter, se obtiene por la polimerización del óxido de etileno, entre sus principales características encontramos que es un polímero flexible fácilmente soluble en agua. Es un material muy versátil con varias aplicaciones, puede actuar como disolvente, excipiente, como fase estacionaria en cromatografía, electrolito. [47]

El copolímero Poliestireno-*b*-Polietilenglicol es un material que como la mayoría de los copolímeros combinan las propiedades de sus constituyentes, en este caso del Poliestireno y el Polietilenglicol. Como resultado se obtiene un polímero anfifílico cuyas propiedades dependen de la disposición y tamaño en que los bloques están dispuestos. Las arquitecturas en las que encontramos a este copolímero incluyen a las estructuras dibloque, cíclicas, estrella, injerto, lineal dendríticas. Diversos estudios muestran la dependencia de las propiedades físicas, químicas, térmicas, eléctricas con la variación de diversos parámetros, como la temperatura, fuerza iónica, razón entre los bloques PEG/PS, etc.[47–49]

El copolímero PS-*b*-PEG ha sido propuesto para una gran variedad de aplicaciones en diversos campos, por ejemplo se ha empleado en la fabricación de celdas solares [50], soporte para la síntesis de polipeptidos [51], síntesis de partículas con diversos fines farmacéuticos [52], ha sido empleado como biomaterial [53], modificación de tensión interfacial [54], fabricación de membranas [55], síntesis de materiales porosos [56] . Es necesario destacar que el sistema Poliestireno/Polietilenglicol como copolímero posee una ventaja sustancial sobre la mezcla de los homopolímeros ya que permite sintetizar materiales con características definidas que no son posibles de obtener por simples mezclas [57, 58]. La propiedad de auto-ensamble del copolímero modifica de forma sustancial la propiedades y por lo tanto su desempeño por lo que es un fenómeno que requiere ser estudiado mas a profundidad.

## 2. Simulación Computacional

### 2.1. Generalidades sobre la simulación computacional

La realidad física puede estudiarse mediante modelos matemáticos adecuados para diferentes escalas o tamaños, esto es, considerando que su estructura básica es de un tamaño dado, desde nanómetros hasta metros. El desarrollo de los computadores digitales a partir de la década de los 50's, y su aplicación a la resolución de problemas científicos, ha introducido lo que algunos han llamado una tercer metodología a la investigación científica: la simulación computacional [59]. Este método, de carácter complementario y muchas veces alternativo a los modos convencionales de hacer ciencia, el experimental y el teórico, ha ejercido un fuerte impacto en prácticamente todos los campos de la ciencia. El objetivo de la simulación computacional es resolver los modelos teóricos en toda su complejidad, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, haciendo uso intensivo (y extensivo) de computadores. Los métodos computacionales son convenientes para la investigación de materiales. Debido al reciente incremento de la velocidad de las computadoras, memoria y accesibilidad, así como los importantes avances en los métodos de algoritmos y métodos de simulación, la simulación de materiales es ahora predictiva tanto cuantitativa como cualitativamente. Como resultado, la ciencia computacional de materiales es una herramienta científica en paridad con la teoría y la experimentación [60]. Teniendo esto en consideración, una de las posibles maneras de concebir modelos de trabajo para el análisis de fenómenos moleculares, es la implementación de herramientas computacionales. Estos modelos generados por computador tienen ciertas ventajas comparadas con los modelos mecánicos, siendo una de los más importantes el hecho de poder ser interrogados para obtener información cuantitativa, tales como energía o el área superficial; sumándole a esto la capacidad que se tiene para conseguir rotar, trasladar y aumentar la imagen computacional de la molécula, así como la posibilidad que poseen algunos paquetes para generar una retro alimentación cuantitativa del efecto de alterar la estructura molecular [61]. La experimentación que es lleva-

da a cabo empleando modelos computacionales se conoce como experimentación *in silico*; sin embargo también es común denominarla como simulación computacional. Existe una creciente incursión de la simulación en distintas áreas científicas a nivel mundial. En México, se han realizado también esfuerzos importantes donde vale la pena destacar aportaciones realizadas por grupos de investigación en los departamentos de Química Teórica, Ingeniería química, Procesos Químicos y Bioquímicos, entre otros, pertenecientes a diferentes instituciones educativas y del sector público. [62–69]

La simulación computacional posee métodos que permiten el estudio de fenómenos físicos y químicos a determinadas escalas de tiempo y longitud dependiendo de las características propias del método utilizado. De modo general se pueden agrupar las diferentes técnicas de simulación en 4 grandes áreas: Métodos cuánticos, métodos atomísticos, métodos a mesoescala y métodos del continuo, tal como se ilustra en la Figura 12. Esta clasificación se da principalmente con relación a los niveles de tiempo y longitud que pueden ser alcanzados por una técnica de simulación dada, bajo los actuales recursos computacionales existentes. En investigación, es común encontrar la siguiente división.

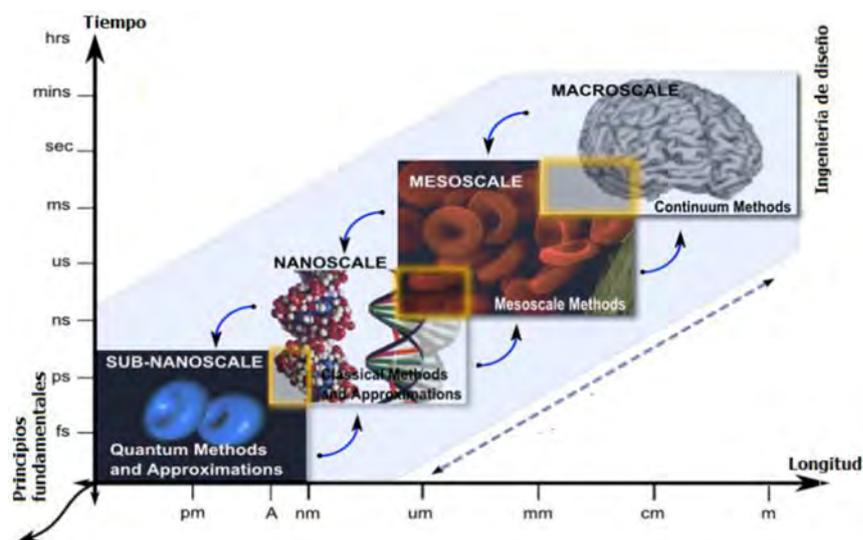


Figura 12: Métodos de simulación computacional disponibles, de acuerdo a la escala de tiempo y longitud de los fenómenos que pueden reproducir

Los métodos del continuo o macro-escala se pueden considerar como todas aquellas técnicas computacionales que son empleadas en el marco de la ingeniería química por ejemplo, que incluye el modelado con elementos finitos, y que permiten considerar que los sistemas simulados se componen principalmente de fluidos continuos. Los otros 3 métodos se pueden enmarcar en el paradigma de la ciencia e ingeniería de materiales, la cual incluye el diseño de producto considerando las interacciones moleculares que determinaran su funcionalidad. Los métodos cuánticos o ab-initio se basan en la solución de la ecuación de Schrödinger mediante aproximaciones numéricas, y se puede decir con respecto a este que considera los movimientos de los electrones dentro del átomo [61, 70]. Debido a lo costoso que llega a ser computacionalmente la solución de los métodos numéricos que emplean estos métodos y la cuantificación de cada uno de los electrones del sistema, este tipo de simulaciones en la actualidad solo es posible para sistemas con un orden de hasta  $10^2$  átomos, y en periodos de hasta pico segundos. Por otra parte los métodos atomísticos, asumen que el movimiento de los átomos se debe principalmente al movimiento de neutrones y protones, ya que la masa de los electrones es despreciable en comparación a la de estos, esta simplificación es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer. Dentro de estos métodos atomísticos se destacan principalmente Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC)[61, 70]. La potencia computacional hoy en día permite simular con estos métodos sistemas con un orden de hasta  $10^6$  átomos, y en periodos de hasta nanosegundos; la simulación a escala atomística o molecular, permite el cálculo de propiedades termodinámicas como ecuaciones de estado, equilibrio de fases, y también de propiedades de transporte como viscosidad, conductividad térmica, etc. [71] vale la pena destacar que una de las principales limitantes de estos modelos es la incapacidad de simular fenómenos como difusión, transformación de fases, ya que ocurren a escalas de tiempo de hasta microsegundos, y se caracterizan por estar asociadas con sistemas macromoleculares [72].

## **2.2. Métodos de simulación aplicados a polímeros**

Aunque la experimentación es muy importante en el estudio de las propiedades y comportamiento de los sistemas poliméricos, el origen microscópico de muchas propiedades macroscópicas no está muy claro. Para este tipo de estudios son ideales las simulaciones pueden cubrir el vacío existente entre las investigaciones analíticas y experimentales, asimismo proporcionan una conexión directa entre el modelo microscópico y las magnitudes observables experimentalmente. Las cadenas poliméricas, formadas por numerosos enlaces químicos con múltiples rotaciones posibles que dan lugar a una gran cantidad de configuraciones, pueden ser estudiadas mediante aproximaciones estadísticas. Se trata de un complejo problema de muchos cuerpos, de difícil tratamiento desde el punto de vista teórico y de simulación que, como ya se ha descrito anteriormente, requiere de modelos simplificados para su comparación. Dado que una cadena polimérica se comporta como un sistema de muchas partículas con muchos grados de libertad, en las simulaciones se genera gran número de configuraciones de un sistema constituido por muchas partículas. Estas configuraciones son generadas una a una de manera secuencial, bien mediante cambios esencialmente aleatorios en las posiciones de las partículas (como en las simulaciones de Monte Carlo), o bien mediante la resolución de la ecuación que describe el movimiento del sistema (en el caso de la Dinámica Molecular y en el de la Dinámica Browniana). Las propiedades del sistema que se desea estudiar son obtenidas como valores promedio sobre todas las configuraciones obtenidas. [73]

### **2.2.1. Métodos a escala molecular**

Dentro de los métodos de simulación a nivel molecular usualmente se emplean átomos, moléculas o sus agregados como unidades básicas a considerar. Los métodos más populares incluyen a la mecánica molecular (MM), dinámica molecular (MD) y Monte Carlo (MC), en esta escala la modelación y simulación es dirigida predominantemente a extraer propiedades termodinámicas, cinéticas, estructura molecular e interacciones. En la Figura 13 se presenta un esquema donde se presenta la ecua-

ción de movimiento involucrada en cada método y las propiedades predichas por él [61, 70, 74, 75].

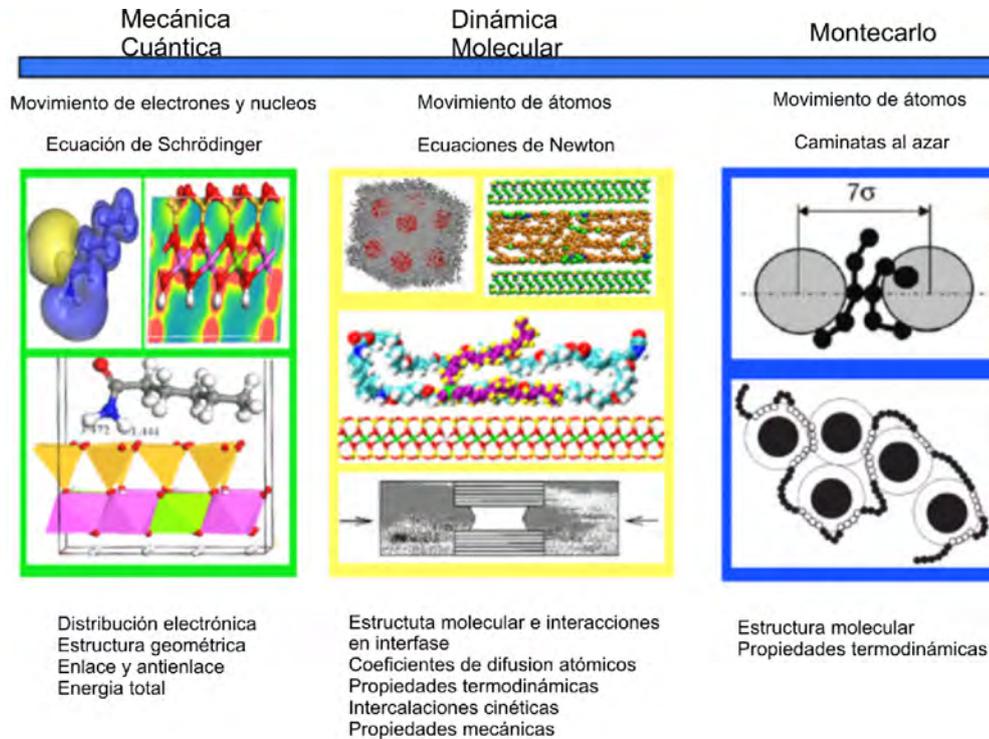


Figura 13: Métodos de modelado y simulación comúnmente usados en polímeros

**2.2.1.1. Dinámica molecular** MD es una de las técnicas de simulación computacional que permiten la evolución en el tiempo de un sistema de partículas interactuando entre ellas (como átomos, moléculas, granulos, etc) y estimar propiedades físicas relevantes [61, 70]. Específicamente, se genera información tal como las posiciones atómicas, velocidades y fuerzas de las cuales propiedades macroscópicas (por ejemplo, presión, energía, capacidades caloríficas) pueden ser derivadas por medio de la mecánica estadística. La simulación MD usualmente consiste de tres constituyentes: (i) un conjunto de condiciones iniciales, generalmente posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas en el sistema; (ii) los potenciales de interacción que representan las fuerzas entre todas las partículas; (iii) la evolución del sistema en el

tiempo por la resolución de un conjunto de las ecuaciones del movimiento de Newton para todas las partículas en el sistema.

La ecuación de movimiento es generalmente dada por.

$$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$$

donde  $\vec{F}_i$  es la fuerza actuando sobre la  $i$ ésima partícula al tiempo  $t$ , esta fuerza es obtenida como un gradiente negativo de un potencial de interacción  $U$ ,  $m_i$  es la masa de la partícula y  $\vec{r}_i$  es su posición. Una simulación física involucra la selección de potenciales de interacción, integración numérica, condiciones periódicas de frontera, y, el control de la presión y temperatura a través de un ensamble termodinámico. Los potenciales de interacción junto con sus parámetros son denominados campos de fuerza, y, describen en detalle como las partículas en un sistema interactúan unas con otras. Un campo de fuerza es obtenido por métodos cuánticos, empíricos, o híbridos. Generalmente el campo de fuerza consiste en un una suma de términos que contienen interacciones de enlace, no enlace.

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{i_{enlace}}^{N_{enlace}} U_{enlace}(i_{enlace}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \sum_{i_{angulo}}^{N_{angulo}} U_{angulo}(i_{angulo}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c) +$$

$$\sum_{i_{torsion}}^{N_{torsion}} U_{torsion}(i_{torsion}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d) + \sum_{i_{inversion}}^{N_{inversion}} U_{inversion}(i_{inversion}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d) +$$

$$\sum_{i=i}^{N-1} \sum_{j>1}^N U_{vdw}(i, j, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \sum_{i=i}^{N-1} \sum_{j>1}^N U_{electrostatic}(i, j, \vec{r}_a, \vec{r}_b)$$

Los primeros cuatro términos representan la interacciones de enlace, mientras que las últimas dos contienen interacciones de no enlace, esto es energía derivada de las fuerzas de van der Waals y electrostática, en la ecuación  $\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d$  son las posiciones de los átomos o de las partículas específicamente involucradas en alguna interacción.

Existen muchos algoritmos para la integración de las ecuaciones del movimiento usando métodos de diferencias finitas. Los algoritmos de Verlet, velocidad de Verlet, “leap-frog”, son comunmente usados en simulaciones de MD. Todos los algoritmos

asumen que las posiciones y velocidades atómicas, así como las aceleraciones pueden ser aproximadas por una expansión en series de Taylor:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + 1/2\vec{a}(t)\delta t^2 + \dots,$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t + 1/2\dot{\vec{a}}(t)\delta t^2 + \dots,$$

$$\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}(t) + \dot{\vec{a}}(t)\delta t + \dots,$$

Generalmente hablando, un buen algoritmo debe conservar la energía total y el momento y ser reversible en el tiempo. Debe ser fácil de implementar y eficiente, así como permitir un paso de tiempo relativamente grande, de entre la mayoría de algoritmos, el más usado es de algoritmo de Verlet.[61, 70, 76, 77].

Las aplicaciones de dinámica molecular han permitido estudiar varios aspectos de compuestos poliméricos, por ejemplo, dinámica de mezclas poliméricas, efectos de la arquitectura sobre la conformación de las cadenas, estimar propiedades termodinámicas como el parámetro de solubilidad, se han conducido estudios sobre miscibilidad, predicción de coeficientes de partición, propiedades en solución, incorporación de fármacos en micelas poliméricas, etc. [78–84]

**2.2.1.2. Simulación Monte Carlo** En la técnica MC, también llamada método de Metropolis [85], es un método estocástico que usa números aleatorios para generar una muestra de una población del sistema del cual uno calcula sus propiedades. Una simulación MC usualmente consiste en tres pasos. En el primer paso, el problema físico bajo investigación es trasladado hacia un modelo probabilístico o estadístico análogo. En el segundo paso, el modelo probabilístico es resuelto por un experimento de muestreo estocástico. En el tercer paso, se obtienen datos que son analizados por uso de métodos estadísticos. MC provee solo información de propiedades en el equilibrio (por ejemplo la energía libre), en este sentido difiere de MD la cual también proporciona propiedades de no equilibrio. En un ensamble NVT con  $N$  átomos, uno genera una configuración hipotética arbitraria o sistemáticamente puede mover un átomo de posición  $i \rightarrow j$ . Debido a este movimiento, uno puede calcular el cambio en Hamiltoniano del sistema  $\Delta H$ :

$\delta H = H(j) - H(i)$  donde  $\Delta H(i)$  y  $\Delta H(j)$  son el Hamiltoniano asociado con la configuración original y la nueva. Esta nueva configuración es evaluada de acuerdo a las siguientes reglas. Si  $\Delta H < 0$ , entonces el movimiento atómico puede conducir a el sistema a un estado de más baja energía. Entonces el movimiento es inmediatamente aceptado y el desplazamiento del átomo se mantiene en su nueva posición. Si  $\Delta H \geq 0$  el movimiento es aceptado solo con cierta probabilidad  $p_{i \rightarrow j}$  la cual es dada por

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman. De acuerdo a Metropolis et al [85] se puede generar un número aleatorio  $\xi$  entre 0 y 1 y determinar una nueva configuración de acuerdo a la siguiente regla:

$$\begin{aligned} \xi &\leq \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \text{ se acepta} \\ \xi &> \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \text{ se rechaza} \end{aligned}$$

Si la nueva configuración es rechazada, se toma la imagen original y el proceso se repite usando otros átomos de manera arbitraria.

En un ensamble  $\mu VT$ , se genera una configuración hipotética  $j$  por medio de la elección arbitraria de un átomo y proponer que este pueda ser intercambiado por un átomo de diferente tipo. Este procedimiento afecta la composición química del sistema. También, el movimiento es aceptado con cierta probabilidad. Sin embargo, se calcula el cambio de energía  $\Delta U$  asociado con el cambio en la composición. La nueva configuración es examinada de acuerdo a las siguientes reglas. Si  $\Delta U < 0$ , el cambio en la composición es aceptado. Sin embargo, si  $\Delta U \geq 0$ , el movimiento es aceptado con una probabilidad dada por.

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right)$$

donde  $\Delta U$  es el cambio en la suma de la energía de mezclado y el potencial químico de la mezcla. Si la nueva configuración es rechazada se mantiene la configuración original y el proceso se repite al usar otro átomo seleccionado arbitrariamente. Para la investigación en materiales poliméricos, MC se ha usado en la exploración

de estructuras moleculares de nanopartículas, polímeros fotovoltaicos, dinámica de cadena, polímeros confinados, reacciones y segregación en interfaces [77, 86–91]

### **2.2.2. Métodos en mesoescala**

En congresos sobre física aplicada en materia condensada, modelos de dinámica mesoscópica han recibido gran atención, debido a que estos modelos forman un nexo entre la dinámica molecular y la termodinámica de sistemas en mesoescala. Muchos sistemas de interés industrial son ejemplos de materia condensada suave, por ejemplo los copolímeros, estos no son completamente sólidos ni completamente líquidos. Cuando uno analiza estos sistemas surge una escala de longitud intermedia entre la escala atómica y la escala macroscópica. Simulaciones en la mesoescala usando modelos simples de cuentas y resortes han sido probadas. Sorprendentemente la conducta que resulta de estos modelos muestra un comportamiento similar al establecido en muchos sistemas experimentales aún con la incorporación de interacciones hidrodinámicas. Esto indica por sí mismo que para macromoléculas como los polímeros la naturaleza química no es tan relevante, pero el tiempo de vida y conexión de la estructura en el polímero sí lo son. Otro tipo de sistemas, por ejemplo, surfactantes poliméricos presentan mesofases formando mecanismos estructurales e intervalos de fases. Para estudiar estos sistemas complejos se han desarrollado en tiempos recientes diferentes métodos de simulación mesoscópica que por su naturaleza permiten predecir estructuras morfológicas. Dentro de estas técnicas mesoscópicas se encuentra la dinámica de partícula disipativa (DPD), la cual será empleada en la investigación.

El modelado y la simulación mesoescala constituyen un puente entre los métodos del continuo y la escala molecular. En específico, en los sistemas poliméricos es importante el estudiar la evolución estructural (por ejemplo la dinámica de separación de fases) la cual incluye la descripción de flujo en el bulto, es decir el comportamiento hidrodinámico. El comportamiento hidrodinámico es relativamente sencillo de manejar por métodos del continuo, pero es muy difícil y costoso de tratar por méto-

dos atomísticos. En contraste, las interacciones entre los componentes pueden ser examinados en un nivel atomístico, pero son difíciles de incorporar al nivel del continuo. Por esta razón, varios métodos de simulación han sido evaluados y extendidos para estudiar la escala mesoscópica, entre ellos tenemos a la Dinámica Browniana (BD), Gas Reticular de Boltzmann (LB) y Dinámica de partícula disipativa (DPD). En estos métodos, un sistema polimérico es usualmente tratado como partículas microscópicas que incorporan los detalles moleculares implícitamente. Por lo tanto son capaces de simular fenómenos en escalas de longitud y tiempo que resultan inaccesibles para métodos como la dinámica molecular [77].

El modelado mesoscópico se concentra en predecir las propiedades materiales que están determinadas por las estructuras y comportamiento entre las escalas microscópicas (atomísticas) y macroscópicas (continuo). Esta escala, típicamente se encuentra entre 10–1000nm y 1ns–10ms, es de particular importancia para el entendimiento de sistemas poliméricos, soluciones con surfactantes, biomoléculas y otros fluidos complejos. Un fluido complejo puede ser descrito como un fluido en el que el comportamiento observable es afectado de manera fundamental por su estructura microscópica. Esta puede ser una estructura molecular no trivial, por ejemplo un polímero o la presencia de una suspensión, como los coloides. Tales sistemas son de gran interés práctico debido a su aplicación en áreas tan diversas como la exploración de petróleo, desarrollo de recubrimientos, pinturas, procesamiento de alimentos y en medicina. Presentan un problema particularmente difícil debido a la disparidad inherente entre las escalas de longitud y tiempo involucradas en el sistema. Fenómenos físicos ocurren en escalas temporales y espaciales macroscópicas, mientras que las causas fundamentales de estos fenómenos pueden ocurrir en la propia escala de los elementos que forman el fluido complejo [92]. Este rango de escalas tan amplio representa un obstáculo significativo para muchas técnicas de simulación tradicionales. Es bien conocido que un fluido simple puede ser, bajo muchas condiciones experimentales, adecuadamente descrito a escala macroscópica por ecuaciones como las de Navier–Stokes [93]. Existen sofisticadas técnicas computacionales para la

solución de estas ecuaciones diferenciales [94]. Sin embargo, estos métodos pueden incluir solamente los detalles microscópicos del fluido de una manera fenomenológica y son entonces, malos candidatos para aplicarlos a fluidos complejos. En una escala microscópica, los métodos de dinámica molecular [95] permiten la simulación de líquidos mediante el seguimiento de la posición y el momento de cada partícula en el fluido. A pesar de que las aproximaciones de dinámicas moleculares se han ido incrementando exitosamente en la simulación de un relativamente pequeño número de partículas [70], intentos para aplicar estas técnicas microscópicas a sistemas de fluidos complejos muchas veces resultan en necesidades computacionales irreales. Mientras que los métodos computacionales convencionales como dinámicas moleculares en escalas microscópicas y dinámicas de fluidos en escalas macroscópicas han sido conocidos por sus éxitos considerables, la escala mesoscópica de los fluidos complejos todavía se mantiene lejos de su alcance. Las razones se deben a los requerimientos de una gran cantidad de poder computacional para el caso de las dinámicas moleculares microscópicas y a la ruptura de la descripción del continuo para el caso de las dinámicas de fluidos macroscópicas. Esta situación ha disparado el desarrollo de métodos mesoscópicos específicamente destinados a llenar el hueco entre las aproximaciones micro y macroscópica. Durante la década pasada se alcanzó un gran progreso en el área de simulación mesoscópica. Entre las técnicas sobresalientes se encuentran: el método de Boltzmann (LB) [96], dinámica del funcional de la densidad [97, 98] y la familia de métodos basados en partículas de grano grueso como el caso de la dinámica de partícula disipativa (DPD) [99, 100]. La simulación mesoscópica no solamente ha tenido un área de investigación interesante para la comunidad académica durante los últimos años, la industria también ha mostrado gran interés en ello e incluso, han sido los responsables de muchos logros. Por ejemplo, el método DPD fue concebido en Shell [99] y luego desarrollado en Unilever [100]. También ha sido aplicado en la industria mexicana en COMEX [101]

**2.2.2.1. Dinámica Browniana** La simulación BD es similar a MD [102]. Sin embargo, se introducen algunas aproximaciones que permiten desempeñar simulaciones en escala de tiempo de microsegundos mientras que las simulaciones MD permiten duraciones de nanosegundos. En BD la descripción explícita de las moléculas del solvente es remplazada por una descripción implícita de él. Además, el movimiento interno de las moléculas suele ignorarse, permitiendo pasos de tiempo mucho más grande que las de MD. Por lo tanto, BD es útil para sistemas donde la diferencia en escala de tiempo que gobierna el movimiento de los diferentes componentes es grande. Por ejemplo, en las mezclas polímero/solvente, un paso de tiempo corto es requerido para resolver el rápido movimiento de las moléculas de solvente, mientras que la evolución de acomodo del polímero requiere un paso de tiempo mayor. En algunas situaciones el disolvente es removido de la simulación y sus efectos sobre el polímero son representados por una fuerza disipativa  $-\gamma p$  y otra aleatoria  $\sigma\xi(t)$ . Así, la fuerza total queda expresada de la forma

$$F_i = \sum_{j \neq i} F_{ij}^C - \gamma p_i + \sigma \xi(t)$$

que es la ecuación de Langevin, donde  $F_{ij}^C$  es una fuerza conservativa de la partícula  $j$  sobre la partícula  $i$ ,  $\gamma$  y  $\sigma$  son constantes que dependen del sistema,  $p_i$  es el momento de la partícula  $i$  y  $\xi(y)$  es un término aleatorio Gaussiano. Una consecuencia de esta aproximación es que la energía y el momento no son conservados, lo cual implica que el comportamiento macroscópico del sistema puede no ser hidrodinámico. Además, el efecto de una molécula de soluto sobre otra a través del flujo del solvente es despreciado. Así, BD puede solo reproducir las propiedades de difusión pero no las propiedades hidrodinámicas ya que no se obedece la ecuación Navier-Stokes. En aplicaciones a polímero BD se ha empleado en la obtención de propiedades de difusión, conformación, absorción de cadenas en diferentes ambientes.[103, 104]

**2.2.2.2. Gas Reticular de Boltzmann** El método LB [96] es otro de los métodos mesoescala que ha mostrado ser útil en el tratamiento de la dinámica de polímeros. También ha sido usado al investigar la separación de fluidos en presencia de

partículas sólidas.[77]

El metodo LBE se basa en la ecuación de Boltzmann y en el concepto de espacio-fase (en un instante dado, un conjunto de partículas tiene una posición y una velocidad definida). En este método se define una función de distribución de las partículas  $f(x, \xi t)$ , la cual determina el número de partículas por unidad de volumen o de espacio-fase. Donde  $x$  es la posición espacial,  $\xi$  es la velocidad de la partícula en el espacio de fase  $(x, \xi)$  y  $t$  es el tiempo. Tomando el promedio de las cantidades físicas microscópicas (momentos de la función de distribución de las partículas), las propiedades macroscópicas se pueden obtener. Información detallada del procedimiento anterior se encuentra en [95, 105, 106].

**2.2.2.3. Dinámica de partícula disipativa** El método de dinámica de partícula disipativa (DPD) fue introducido por Hoogerbrugge y Koelman [99, 107], como una mejora a la dinámica molecular (MD) convencional para describir el comportamiento hidrodinámico de sistemas complejos constituidos por cuentas y/o partículas. Español y Warren [100], establecieron el vínculo entre el algoritmo de DPD y una ecuación diferencial estocástica para el movimiento de las partículas, de tal modo establecieron a DPD como un método válido para la simulación dinámica de partículas mesoscópicas. Groot y Warren [108–110], relacionaron el método de DPD con la teoría de Flory-Huggins de soluciones, lo que permite estudiar sistemas macromoleculares bajo condiciones eficientes de operación y han demostrado la consistencia con la teoría de campo promedio.

En años pasados, ha crecido el número de publicaciones en las que se hace uso de DPD (Figura 14), que ha llegado a ser conocido como un excelente método para investigar sistemas que corresponden al régimen de materia condensada suave como los polímeros. Comparado con otros esquemas, solamente una fuerza repulsiva es usada en DPD. Entonces el sistema puede ser llevado al equilibrio de forma rápida y predecir su estructura. Durante la última década, la áreas que usan DPD en investigación se extienden a inmiscibilidad de mezclas de polímeros y copolímeros,

formación de micelas en solventes, y en propiedades dinámicas de fluidos. Por lo que aun se esperan futuras aplicaciones. [111]

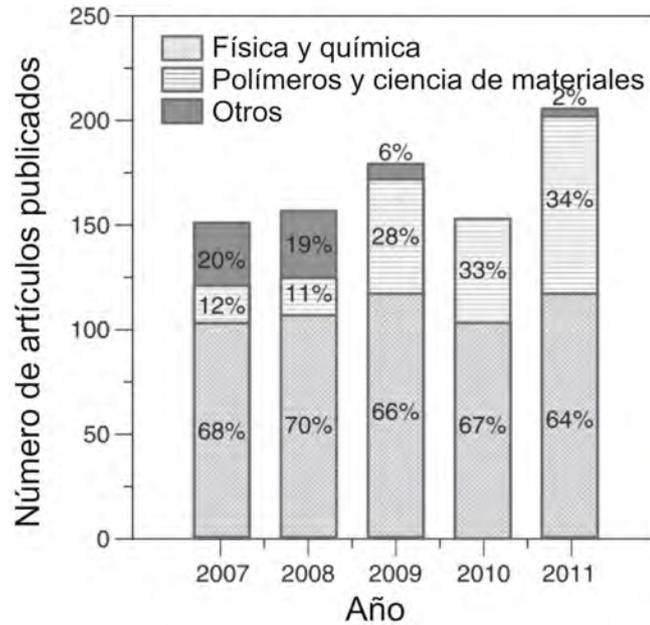


Figura 14: Artículos DPD publicados en años recientes

**2.2.2.3.1. Descripción de DPD** En DPD las partículas fundamentales son cuentas que representan regiones pequeñas de material en lugar de átomos y moléculas. Se establecen tres tipos de fuerza entre los pares de cuentas, cada una de las cuales conserva el número de cuenta y la velocidad lineal adquirida; una interacción armónica conservativa (fuerza conservativa,  $(F^C)$ ), una fuerza disipativa ( $F^D$ ) que representa el arrastre viscoso entre las cuentas y una fuerza aleatoria ( $F^R$ ) que mantiene la entrada de energía en el sistema contra la dispersión. Todas las fuerzas de interacción son de intervalo pequeño al radio límite establecido. Para una apropiada elección de las magnitudes relativas de estas fuerzas, un sistema puede mostrar una evolución apropiada para un estado uniforme que corresponde al ensamble canónico. La integración de las ecuaciones de movimiento para las cuentas genera una trayectoria a través del espacio de fase desde la cual todas las observables termodinámicas (por ejemplo, campos de densidad, funciones de correlación) pueden calcularse de

promedios convenientes.

### 2.2.2.3.2. Ecuaciones de movimiento para un sistema multicomponente

Considerando un conjunto de cuentas que interactúan recíprocamente entre sí por las fuerzas especificadas anteriormente su evolución dinámica será gobernada por las leyes de Newton

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = v_i, \quad \frac{\partial v_i}{\partial t} = f_i \quad (7)$$

donde  $r_i$ ,  $v_i$  y  $f_i$  son el vector de posición, velocidad y fuerza total en la  $i$ -ésima cuenta. Por simplicidad, la masa  $m_i = 1$ . El algoritmo básico de DPD es similar al de DM la diferencia es que en adición a la fuerza conservativa entre las partículas, la fuerza total en la partícula considera una fuerza disipativa (proporcional a la velocidad relativa de las dos cuentas) y una fuerza aleatoria (entre la cuenta y cada uno de sus vecinos), donde la fuerza total en la partícula es:

$$F_i = \sum_{i \neq j} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R) \quad (8)$$

donde  $F_i$  representa la suma sobre todas las cuentas dentro de una distancia  $\mathbf{r}_c$  (interacción locales de corto alcance) de la  $i$ -ésima cuenta. La fuerza conservativa es una fuerza central repulsiva con una magnitud máxima  $\mathbf{a}_{ij}$ :

$$F_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{r}_{ij} & si |r_{ij}| < 1 \\ 0 & si |r_{ij}| > 1 \end{cases} \quad (9)$$

donde  $r_{ij}$  es la magnitud cuenta-cuenta del vector  $\mathbf{r}_{ij}$  y  $\hat{\mathbf{r}}$  es el vector unitario que une las cuentas  $i$  y  $j$ . La fuerza disipativa es proporcional a la velocidad relativa de dos cuentas y actúa para reducir su momento relativo

$$F_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma\omega^D(r_{ij})(v_{ij} \cdot \hat{r}_{ij})\hat{r}_{ij} & si |r_{ij}| < 1 \\ 0 & si |r_{ij}| > 1 \end{cases} \quad (10)$$

donde  $\omega^D(r_{ij})$  es una función de peso de corto alcance, que en la fuerza disipativa conserva el momento total de cada par de partículas y también del sistema. Las fuerzas aleatorias actúan entre todos los pares de cuentas sujetas a similares distancias,

con una función diferente  $\omega^R(r_{ij})$  y actúa como una bomba de energía dentro del sistema

$$F_{ij}^R = \begin{cases} \sigma\omega^R(r_{ij})\xi_{ij}\hat{r}_{ij} & si|r_{ij}| < 1 \\ 0 & si|r_{ij}| > 1 \end{cases} \quad (11)$$

$\sigma$  determina la magnitud de la fuerza aleatoria entre las partículas y  $\xi_{ij}$  es una variable aleatoria con distribución Gaussiana y varianza unitaria ( $\xi_{ij} = \xi_{ji}$ ), mientras que  $\omega^R(r_{ij})$  describe la variación de las fuerzas aleatorias con la distancia.

En esta etapa, hay dos funciones,  $\omega^D(r_{ij})$  y  $\omega^R(r_{ij})$ , y dos constantes  $\gamma$  y  $\sigma$  desconocidas. Para la solución de un estado estable las ecuaciones de movimiento en el ensamble de Gibbs, deben de satisfacer el teorema de fluctuación-disipación, únicamente por una de las dos funciones:  $\omega^D(r_{ij})$ , ó  $\omega^R(r_{ij})$  y puede escogerse arbitrariamente satisfaciendo la siguiente relación;

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)] \quad (12)$$

$\gamma$  y  $\sigma$  están relacionados por la temperatura de acuerdo a:

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (13)$$

donde T es la temperatura absoluta y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Por simplicidad se selecciona:

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = (1 - r)^2 \quad r \leq 1 \quad (14)$$

A primera vista, el método de DPD lleva una fuerte semejanza al método de dinámica Browniana ambos esquemas emplean una combinación de fuerzas aleatorias y disipantes. Sin embargo, en la dinámica browniana las fuerzas friccionales y aleatorias no conservan el momento. De hecho, la única propiedad que se conserva en dinámica browniana es el número total de partículas. En DPD sin embargo, las formas funcionales particulares de las fuerzas friccionales y aleatorias aseguran que todas las fuerzas obedecen la acción de reacciones iguales y por lo tanto el modelo conserva el momento. Esto es esencial para recuperar el comportamiento hidrodinámico (Navier-Stokes) correcto en escalas de tiempo y longitudes suficientemente grandes.

**2.2.2.3.3. Justificación del método DPD** Español y Warren [100] proporcionaron una base mecánico-estadística apropiada que relaciona a DPD con la termodinámica, demostrado que DPD se puede escribir en forma de una ecuación de Fokker-Planck [112]:

$$\partial_t N(r, p, t) = \zeta_C N(r, p, t) + \zeta_D N(r, p, t) \quad (15)$$

Donde  $\zeta_C$  es el operador de Liouville de un sistema Hamiltoniano que interactúa con fuerzas conservativas  $F^C$ .

$$\zeta_C = \left[ \sum_i \frac{P_i \partial}{m \partial r_i} + \sum_{i,j} f_{ij}^C \frac{\partial}{\partial P_i} \right] \quad (16)$$

y el operador  $\zeta_D$  considera los efectos de las fuerzas disipativas  $F^D$  y aleatorias  $F^R$ .

$$\zeta_D = \sum_{i,j} \hat{r}_{ij} \frac{\partial}{\partial p_i} \left[ \gamma \omega_D(r_{ij}) (\hat{r}_{ij} \cdot v_{ij}) + \sigma^2 \omega_R^2(\hat{r}_{ij}) \left( \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \right] \quad (17)$$

La derivación de estas ecuaciones utiliza técnicas desarrolladas para ecuaciones diferenciales estocásticas. La importancia de arreglar las ecuaciones de DPD en la forma de Fokker-Planck es que se puede utilizar la teoría de procesos de Markov para probar que el sistema evoluciona en una distribución al equilibrio, es decir, la solución del estado estacionario de la ecuación (15) corresponde a:

$$\partial_t N_{eq}(r, p, t) = 0 \quad (18)$$

Para hacer la conexión con la mecánica estadística, la solución de estado estacionario debe corresponder a la distribución canónica:

$$N_{eq}(r, p, t) = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp[-\beta H(r, p, t)] \quad (19)$$

$$N_{eq}(r, p, t) = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp \left[ -\beta \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r) \right) \right]$$

donde  $V(r)$  es el potencial que da lugar a las fuerzas conservativa,  $H(r,p)$  es el hamiltoniano y  $Q_{NVT}$  es la función de partición del ensamble NVT. Por definición esta distribución de equilibrio se satisface:

$$\zeta_C N_{eq}(r, p, t) = 0 \quad (20)$$

Por lo tanto se necesita asegurar que

$$\zeta_D N_{eq}(r, p, t) = 0 \quad (21)$$

Esto se alcanza imponiendo

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 \quad y \quad \sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (22)$$

Esto confirma la elección que se menciona anteriormente.

En escalas de tiempo y longitudes suficientemente grandes el líquido de DPD obedece la ecuación de Navier-Stokes de hidrodinámica. Esto se demuestra por una gran cantidad de estudios numéricos que sugieren que en el límite donde la integración del paso de tiempo  $\delta t \rightarrow 0$ , el comportamiento de la escala del fluido de DPD está descrito por la ecuación de Navier-Stokes. La teoría cinética para las propiedades de transporte de fluidos de DPD sustenta esta conclusión [113].

**2.2.2.3.4. Esquema de integración en DPD** Para integrar las ecuaciones de movimiento en DPD se utiliza el algoritmo modificado de velocidad de Verlet. En este esquema, se emplean valores actuales de posición, velocidad y fuerza en una partícula para calcular la posición y velocidad de la próxima partícula en un paso tiempo; la nueva posición y velocidad se usa para calcular la nueva fuerza y esto corrige la velocidad.

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 f_i(t) \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \lambda \Delta t f_i(t) \\ f_i(t + \Delta t) &= f_i(r(t + \Delta t), \vec{v}_i(t + \Delta t)) \\ v_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (f_i(t) + f_i(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (23)$$

**2.2.2.3.5. Correspondencia entre DPD y la teoría de Flory-Huggins** Se ha establecido una relación de las interacciones entre las cuentas de DPD y la teoría de mezclas de polímeros [110]. Esta relación consiste en comparar la energía libre de un fluido de DPD con la teoría de Flory-Huggins de mezclas de polímeros. En

la teoría de Flory-Huggins de polímeros la energía libre de mezcla en exceso puede expresarse de la forma:

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (24)$$

En esta ecuación el parámetro  $\chi$  controla las interacciones entre los polímeros: si es positivo, las dos especies prefieren la separación de fase, pero si este es negativo ellas prefieren el mezclado. El estado de equilibrio de la mezcla se establece por la minimización de energía libre que lleva a una relación implícita para la densidad:

$$\chi N_A = \frac{\ln(1 - \phi_A)/\phi_A}{1 - 2\phi_A} \quad (25)$$

cuando  $\chi$  incrementa de un valor negativo, las fases del sistema empiezan a separarse. El valor crítico de  $\chi$  en donde la separación de fases ocurre primero puede establecerse por la minimización de energía como:

$$\chi^{crit} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right) \quad (26)$$

La densidad de energía libre de un solo componente en DPD cuya ecuación de estado es cuadrática en la densidad:

$$\frac{Fv}{k_B T} = \rho \ln \rho - \rho + \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} \quad (27)$$

y para un sistema de dos componente se tiene:

$$\frac{Fv}{k_B T} = \frac{\rho_A}{N_A} \ln \rho_A + \frac{\rho_B}{N_B} \ln \rho_B - \frac{\rho_B}{N_B} + \frac{\alpha}{k_B T} (a_{AA} \rho^2 + 2a_{AB} \rho_A \rho_B + a_{BB} \rho_B^2) \quad (28)$$

Si  $a_{AA} = a_{BB}$  y asumiendo que la densidad total es constante, se tiene:

$$\frac{fv}{(\rho_A + \rho_B)k_B T} \approx \frac{x}{N_A} \ln x + \frac{1-x}{N_B} \ln(1-x) + \chi x(1-x) + \dots, \quad (29)$$

escribiendo  $\chi$  como  $x = \frac{\rho_A}{\rho_A + \rho_B}$ , e identificando

$$\chi = \frac{2\alpha(a_{AB} - a_{AA})(\rho_A + \rho_B)}{k_B T} \quad (30)$$

Al comparar la energía libre de DPD con la equivalente de Flory-Huggins hay una correspondencia entre las dos teorías, si el parámetro  $\chi$  es proporcional al parámetro

de repulsión como se especifica en esta ecuación. Groot y Warren demostraron la correspondencia entre las dos teorías, encontraron que la presión en exceso de una mezcla binaria de monómeros y de polímeros en DPD es proporcional al término  $x(1-x)$  para parámetros de repulsión específicos, sin embargo, para valores bastante grandes del parámetro  $\chi$  se espera que la teoría de campo promedio presente una razonable exactitud. Para probar la correspondencia entre la teoría de Flory-Huggins y DPD Groot y Warren encontraron:

$$\frac{\chi N k_B T}{(a_{AA} - a_{AB})} = (0.306 \pm 0.003)N \quad (31)$$

### 2.2.3. Densidad de energía cohesiva y parámetro de solubilidad

Si  $U$  es definida como la energía interna por mol de sustancia (la energía potencial molar de un material relativo a su vapor ideal a la misma temperatura), entonces la energía cohesiva (la energía asociada con las interacciones atractivas netas del material) es definida como  $-U$ . Es representada como

$$-U = {}_l\Delta_g U + {}_g\Delta_g U \quad (32)$$

Donde  ${}_l\Delta_g U$  es la energía molar de vaporización y  ${}_g\Delta_g U$  es la energía necesaria para expandir el vapor saturado hasta un volumen infinito a temperatura constante, esto es, la energía necesaria para separar completamente a las moléculas. El efecto cohesivo en fases condensadas puede ser expresado en términos de la densidad de energía cohesiva, definida como

$$c = \frac{-U}{V} \quad (33)$$

Donde  $V$  es el volumen molar. La energía cohesiva fue la base para la definición original de lo que ahora se conoce como parámetro de solubilidad o parámetro de solubilidad de Hildebrand [114]:

$$\delta = c^{0.5} = \left( \frac{-U}{V} \right)^{0.5} \quad (34)$$

El parámetro de solubilidad  $\delta$  puede ser relacionado a el parámetro de interacción de Flory-Huggins  $\chi$  via

$$\chi = \frac{V_i}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (35)$$

donde  $V_i$  es el volumen promedio de las unidades repetitivas,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Los valores de parámetro de solubilidad y parámetro de interacción de Flory-Huggins de una gran variedad de sistemas se encuentran disponibles en la literatura o pueden ser obtenidos por medio de dinámica molecular.

## 3. Metodología

### 3.1. Selección de copolímeros y disolventes

Existe una gran variedad de copolímeros formados por Poliestireno y Polietilenglicol, las arquitecturas que se pueden construir son diversas, destacan los arreglos tipo lineal dibloque, tribloque, estrella con dos, tres y hasta seis ramificaciones e injerto, también de forma reciente se reportó la síntesis de un copolímero lineal dendrítico donde el bloque dendrítico está compuesto por Polietilenglicol. El auto-ensamble de este tipo de arquitecturas ha sido documentado para soluciones con concentraciones moderadas, por lo general hasta un treinta por ciento de polímero en agua. La selección de las topologías para la simulación obedece a dos factores; primero, el modelo empleado posee una limitación en la conectividad de las cuentas, la cual está restringida a tres; por otra parte, se desea hacer un comparativo entre arquitecturas, por un lado un copolímero lineal, que es bastante común, y por el otro una arquitectura que sea más compleja como la lineal dendrítica que es más novedosa. Se espera que el modelo propuesto sea capaz de reproducir el comportamiento de arquitecturas complejas como los copolímeros lineales dendríticos, pues ha sido probado que brinda buenos resultados para los copolímeros lineales. Los pesos moleculares seleccionados fueron elegidos de forma que sean representativos de los sistemas que han sido documentados y de esta forma se pueda realizar una comparación cualitativa de los agregados formados. Los pesos moleculares se mantienen fijos para mantener consistencia entre los copolímeros seleccionados pues lo único que se desea variar es la arquitectura y la concentración de las soluciones que serán simuladas.

La elección de los disolventes subyace de la selectividad hacia alguno de los bloques en el copolímero, pues se desea observar el comportamiento de los copolímeros seleccionados en solventes selectivos a cada uno de los bloques. El agua es un disolvente que es selectivo para el bloque de Polietilenglicol y un mal disolvente para el Poliestireno, mientras que en ciclohexano la selectividad es inversa.

### 3.2. Construcción de los modelos

Las estructuras moleculares de los bloques de los copolímeros Poli(Estireno)-*b*-Poli(Etilenglicol) (PS-*b*-PEG) fueron construidas a partir de las unidades repetitivas de etilenglicol y estireno, las arquitecturas consideradas son  $[\text{PS}]_{n_1-b-}[\text{PEG}]_{n_2}$  y  $[\text{PS}]_{n_1-b-}[\text{PEG}]_{G_x}$ , donde  $n_1 \sim 152$ ,  $n_2 \sim 22$  son el grado de polimerización de los bloques en el copolímero lineal y  $x=1,2$  es la generación del bloque dendrímérico en el copolímero dendrítico lineal. Los pesos moleculares seleccionados son del orden de  $\sim 16000$  g/mol en el bloque de PS y  $\sim 2000$  g/mol para PEG, en todos los casos los pesos moleculares se mantienen mientras la única modificación es la arquitectura del copolímero.

Posteriormente las cadenas moleculares de cada sistema y solvente se representaron por un conjunto de cuentas o partículas esféricas conectadas por resortes armónicos, ya que en el enfoque de DPD, las unidades repetitivas de una cadena polimérica son representadas por cuentas, donde cada cuenta representa una sección de la cadena polimérica. El número de cuentas para cada segmento del copolímero fue obtenido mediante la relación.

$$N_c = \frac{M_p}{M_m C_n} \quad (36)$$

donde  $N_c$  es el número de cuentas de DPD,  $M_p$  es la masa del bloque del polímero,  $M_m$  es la masa de la unidad repetitiva y  $C_n$  es la proporción característica del polímero. Esta estrategia nos permite mapear la estructura del polímero real en una cadena constituida por segmentos estadísticos equivalentes llamados segmentos de Kuhn. De esta forma la simulación mesoscópica toma en cuenta dos características importantes de una cadena polimérica; la dimensión dada por el cociente  $\frac{M_p}{M_m}$  es decir el número de unidades repetitivas en la cadena y la flexibilidad que está dada por  $C_n$ . Este tipo de mapeo ha sido aplicado en una gran variedad de sistemas y ha mostrado ser apropiado para reproducir el comportamiento de diversos polímeros en diferentes ambientes. [115–119]

No obstante que en este caso el modelo fue restringido para representar un copolímero con bloques de pesos moleculares fijos, éste puede ser fácilmente modificado para

incluir variación en el tamaño de los bloques y por lo tanto representar distintos copolímeros de peso molecular variable con diferentes arquitecturas. La flexibilidad y simpleza del modelo permite simular diferentes polímeros bajo diferentes situaciones, ya que se puede incorporar deformación por corte, y realizar simulaciones multicomponente que incluyan mezcla de polímeros y disolventes.

### 3.2.1. Obtención de los parámetros de repulsión $a_{ij}$

El parámetro de interacción de Flory-Huggins ( $\chi$ ) para el par PEG-H<sub>2</sub>O se obtuvo a través de las mediciones experimentales hechas por Güner y colaboradores, donde se midió  $\chi$  para el Poli(Etilenglicol) con diferentes pesos moleculares y varias temperaturas en distintos solventes [120], mientras que los demás pares de interacciones se estimaron mediante la aplicación de la ecuación 35 con valores de  $\delta$  experimentales tomados del Physical Properties of Polymers Handbook [114]. Esto permite estimar de forma más realista y simplificada las interacciones entre los diferentes componentes, principalmente para el par PEG-H<sub>2</sub>O donde la predicción del parámetro de interacción usando parámetros de solubilidad es pobre, ya que como es bien conocido este polímero es altamente soluble en agua lo que indica un valor pequeño en  $\chi_{PEO-H_2O}$ . Por otra parte la estimación de  $\chi$  con la ecuación 35 espera que produzca valores razonables para los demás pares de interacción. En todos los casos T=298 K, y se considera que los valores de  $\chi$  y por lo tanto los de  $a_{ij}$  permanecen constantes y son independientes de la concentración.

### 3.2.2. Predicción de morfologías

Para predecir la estructura de la microfase de los copolímeros dibloque se ha empleado el método de dinámica de partícula disipativa (DPD). Todas las simulaciones para la predicción de la morfología se realizaron en una celda de simulación DPD de  $30rc \times 30rc \times 30rc$  ( $rc$  = radio de interacción) que contenía un total de 81000 cuentas, la densidad en todos los casos fue  $\rho = 3$ . Todas las simulaciones se llevaron a cabo a una temperatura  $k_B T=1$ , con el fin de llevar a cabo el proceso con una

relajación eficiente y razonable se tomaron  $1.25 \times 10^5$  pasos de tiempo, ya que se ha demostrado que DPD es una técnica que alcanza rápidamente condiciones de equilibrio [121–126]. En todos los sistemas PS-*b*-PEG en solución, las composiciones seleccionadas se encuentran en las proporciones  $n/m$  donde  $n, m = 10, 20, \dots, 100$  y  $n+m=100$ , aquí  $n$  y  $m$  representan las cantidades relativas de polímero y disolvente en la caja de simulación. En la siguiente tabla se generaliza el rango de concentraciones simulados para cada par copolímero/disolvente.

Simulación	Concentración de copolímero (%)	Simulación	Concentración de copolímero (%)
1	10	6	60
2	20	7	70
3	30	8	80
4	40	9	90
5	50	10	100

Tabla 1: Variación del contenido de copolímero durante la simulación. Las concentraciones simuladas son iguales para cada sistema copolímero/disolvente.

Todas las simulaciones se realizaron usando el algoritmo de DPD obtenido del software comercial Materials Studio 5.0 en una computadora armada con las siguientes características; procesador Intel Core i7 de 3.40GHz, RAM 16 GB, en el departamento de Física y Química teórica de la unidad de posgrado de la Facultad de Química. Las simulaciones se efectuaron por duplicado con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados, además de realizar un conjunto de simulaciones adicional en una caja con dimensiones  $40rc \times 40rc \times 40rc$  con el fin de observar la influencia del tamaño de la caja en las estructuras resultantes de las diferentes simulaciones.

## 4. Resultados y análisis

### 4.1. Modelos y parámetros de interacción cuenta-cuenta

Para establecer los modelos representativos de los sistemas poliméricos PS-*b*-PEG, en su arquitectura dibloque lineal y lineal dendrítico, los parámetros de interacción  $\chi$ , arquitectura molecular, grado de polimerización y parámetro de interacción segmento-segmento  $a_{ij}$  fueron considerados. En la Tabla 2 se resumen los parámetros que fueron usados para el mapeo de los diferentes componentes para generar los modelos.

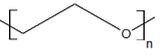
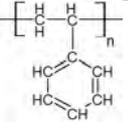
	Estructura molecular	Masa de la unidad repetitiva <sup>a</sup>	Masa del bloque <sup>b</sup>	Proporción característica <sup>c</sup>	Parámetro de solubilidad <sup>d</sup>
PEG		44	2000	4	23.7
PS		102	16000	10	19
H <sub>2</sub> O		18	-	-	47.9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		84	-	-	16.8

Tabla 2: Propiedades físicas<sup>a,b,c</sup> y termodinámicas<sup>d</sup> de los polímeros y disolventes seleccionados [114, 127]. Las unidades respectivas son:  $a, b$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $c$  adimensional,  $d$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )

En la Tabla 3 se resumen los parámetros de interacción y los parámetros de repulsión cuenta-cuenta usados en las simulaciones. Valores de  $\chi$  pequeños exhiben afinidad entre componentes, mientras que un valor elevado del parámetro de interacción favorece la segregación, de esta manera, esto se ve reflejado en los valores de  $a_{ij}$  donde el valor de 25 es usado actualmente como estándar y corresponde a la compresibilidad del agua, por lo que se espera que valores elevados generen una separación entre

componentes, y, mientras más grande sea esta cantidad mayor será la incompatibilidad. Como se esperaría, la compatibilidad para los pares H<sub>2</sub>O-PEG y CH-PS es alta dado su pequeño valor de  $\chi$  generando un  $a_{ij}$  cercano a 25, por el contrario las parejas PS-H<sub>2</sub>O y CH-PEG resultan ser poco compatibles, de igual manera existe poca afinidad en el par PEG-PS y se esperaría segregación entre ellos.

Parámetros de Flory-Huggins ( $\chi$ ) <sup>a</sup>					Parámetros de repulsión $a_{ij}$ de DPD <sup>b</sup>				
$\chi$	PEG	PS	H <sub>2</sub> O	CH	$a_{ij}$	PEG	PS	H <sub>2</sub> O	CH
PEG	0.000				PEG	25.000			
PS	0.962	0.000			PS	28.368	25.000		
H <sub>2</sub> O	0.500	20.100	0.000		H <sub>2</sub> O	26.750	95.348	25.000	
CH	1.768	0.542	-	0.000	CH	31.186	26.898	-	25.000

Tabla 3: Parámetros de interacción de Flory-Huggins ( $\chi$ )<sup>a</sup> y parámetros de repulsión ( $a_{ij}$ )<sup>b</sup> usados en las simulaciones.

En la figura 15 se muestran los modelos moleculares de los copolímeros dibloque y los solventes, así como su representación en el modelo de resortes y cuentas empleado en las simulaciones de dinámica de partícula disipativa. Así, el copolímero dibloque lineal (figura 15a) consta de 16 cuentas que representan al poliestireno y 12 que corresponden al polietilenglicol, en la arquitectura lineal dendrítico, el número de cuentas permanece constante, sin embargo aquellas correspondientes al polietilenglicol son arregladas bajo una arquitectura dendrítica (figuras 15 b y c).

Para los disolventes, se ha mostrado que el agua puede ser representada como una cuenta que engloba a tres moléculas de solvente (figura 15d) [128–130], de igual manera para el solvente orgánico (figura 15e) una cuenta es suficiente para representarlo. Bajo este modelo, los detalles de las unidades repetitivas no son relevantes, debido a la escala mesoscópica que representa la morfología final. La química característica de cada copolímero se imparte por las interacciones cuenta-cuenta y la arquitectura. Las interacciones entre los diferentes segmentos son expresados por la magnitud repulsiva entre las diversas unidades repetitivas (monómeros) y solventes.

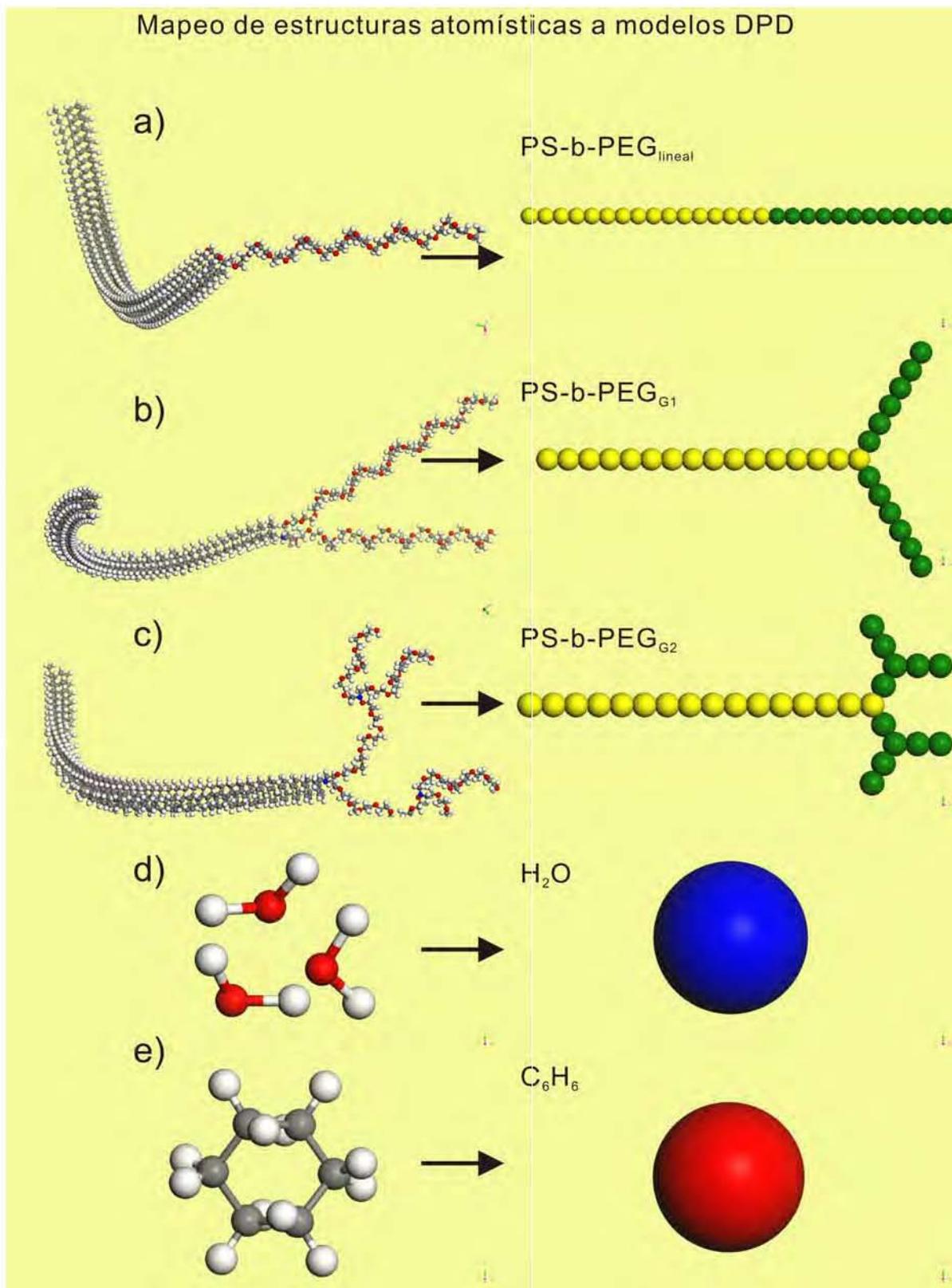


Figura 15: Modelos de resortes y cuentas de los copolímeros y solventes. PS(Amarillo), PEG(Verde), Agua (Azul), Ciclohexano (Rojo)

## 4.2. Simulación mesoscópica

Todas las simulaciones iniciaron de un estado desordenado en el que la posición de las meso-moléculas (modelos de resortes y cuentas) se disponen de forma aleatoria dentro de la caja de simulación, las estructuras finales se consideran dependientes de la composición y arquitectura. La descripción de cada modelo de copolímero generó un sistema de grano grueso suficientemente grande para determinar la separación de fases y la formación de estructuras con morfologías específicas y definidas para cada sistema. Las morfologías expresan microdominios formados por un solo tipo de cadenas de homopolímero separados por interfases.

En las figuras 16, 17 y 18 se muestra la evolución de las morfologías obtenidas para los sistemas PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1,2</sub></sub> y PS-*b*-PEG lineal en agua. Las imágenes se dividen en un intervalo *a-j*, donde el subintervalo *a-d* corresponde a un contenido de polímero de 10-40 %, además se ha removido el solvente para facilitar la visualización de la morfología de los agregados formados, en el subintervalo *e-i* para un contenido de polímero 50-90 % cada sistema muestra un par de imágenes p. ej. *e1* y *e2*, una sin el solvente *e1* y otra con el solvente *e2*, esto para observar de mejor manera la estructura formada y el confinamiento del solvente a concentraciones elevadas de polímero, por último la imagen *j* comprende un sistema con solamente copolímero, adicionalmente se ha proyectado en uno de los planos un mapa de densidades de los bloques de PEG y PS.

Cuando la concentración del copolímero en el sistema es de 10 % los agregados que se forman son en todos los casos micelas esféricas (Figuras 16, 17 y 18 a), tal y como puede comprobarse en los perfiles de densidad proporcionados en el Anexo 1, la confinación de los bloques presentan una gran simetría, lo cual es típico en este tipo de agregados, como era de esperarse, el bloque de Poliestireno es fuertemente confinado hacia el núcleo de la micela mientras que el Polietilenglicol forma la corona, las micelas son del tipo “crew-cut”, este tipo de micelas han sido observadas en copolímeros constituidos por estireno y etilenglicol [131], estas micelas se caracterizan por componerse de un núcleo voluminoso y una corona corta.

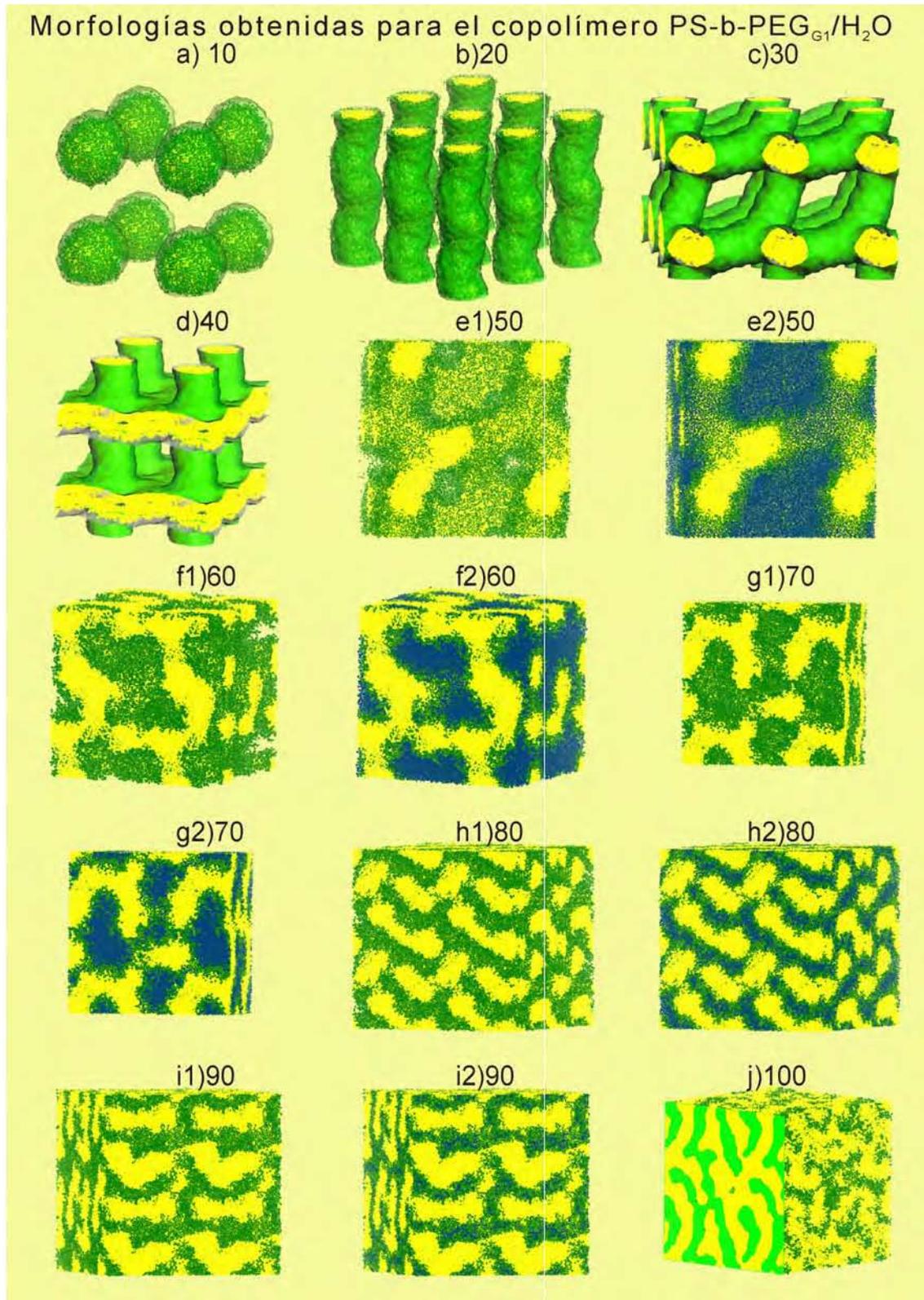


Figura 16: Morfologías obtenidas para el sistema PS-*b*-PEG<sub>G1</sub>/H<sub>2</sub>O. PS(Amarillo), PEG (Verde), Agua(Azúl).

Al aumentar la concentración, cuando el contenido de copolímero es de 20 % (Figuras 16, 17 y 18 b), la morfología cambia y se forman agregados cilíndricos, para los copolímeros dendríticos una vez más el Poliestireno es segregado al interior del agregado y el Polietilenglicol está en la parte externa, en estos sistemas el efecto de la arquitectura se hace notar pues el PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1</sub></sub> presenta cilindros comunes, a diferencia del PS-*b*-PEG<sub>G<sub>2</sub></sub> donde los cilindros se mantienen, sin embargo presentan una perturbación en el diámetro, la formación de los cilindros se explica por el aumento de contenido de copolímero, las coronas de las micelas esféricas que se encontraban aisladas en un principio, comienzan a interactuar y posteriormente los núcleos se fusionan. En contraste el sistema dibloque lineal (Figura 18b) forma agregados tipo esferoides en lugar de cilindros. Al analizar los perfiles de densidad correspondientes, observamos que para la estructura lineal el empaquetamiento del bloque de Poliestireno forma un dominio menos estrecho comparado con las estructuras dendríticas, el hecho de que el bloque de Polietilenglicol sea lineal en lugar de una estructura ramificada resulta en la formación micelas esferoideas, resultados similares se han obtenido para simulaciones de sistemas anfifílicos usando DPD [132] . Recordemos que en todos los sistemas las composiciones en el copolímero se mantienen, variando solamente su arquitectura, entonces podemos establecer que las estructuras dendríticas favorecen el confinamiento del bloque de Poliestireno. Si se incrementa el contenido de copolímero a 30 % (Figuras 16, 17 y 18 c), se comienzan a obtener estructuras bicontinuas para los sistemas PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1,2</sub></sub> se obtienen estructuras cubicas bicontinuas. En cambio, se obtienen capas perforadas para el PS-*b*-PEG<sub>lineal</sub>, este tipo de agregados han sido documentados para sistemas anfifílicos similares al simulado tanto de forma experimental como por métodos teóricos y simulación [28, 29, 133–136], el efecto de la arquitectura, es, de nuevo el parámetro más importante ya que claramente existe una diferencia entre los agregados formados por la arquitectura lineal y la dendrítica. Esto se debe a que el empaquetamiento de las cadenas en los agregados no es igual, esto deriva en la alteración de la interface homopolímero-homopolímero, lo que a su vez modifica la morfología.

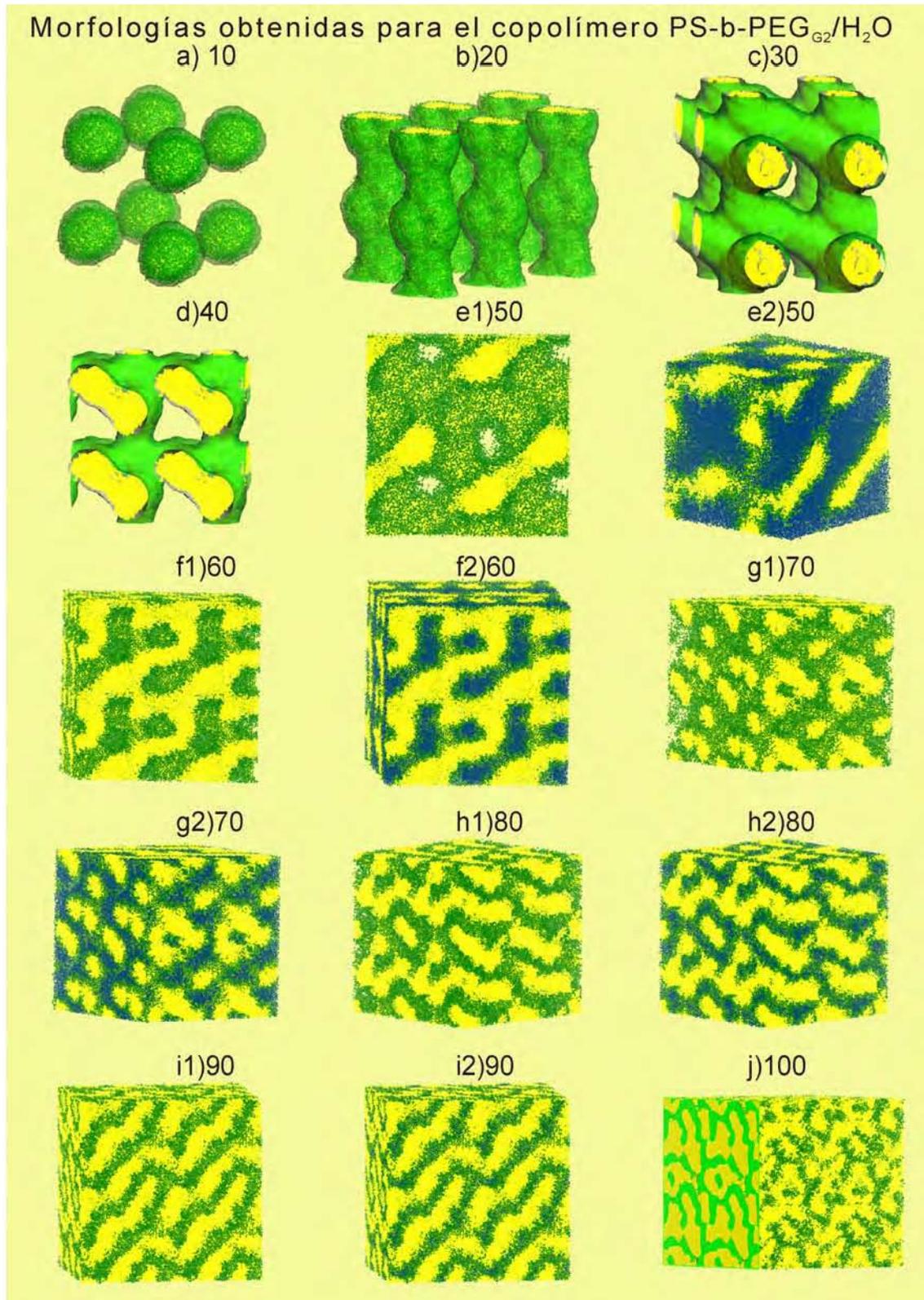


Figura 17: Morfologías obtenidas para el sistema PS-*b*-PEG<sub>G2</sub>/H<sub>2</sub>O. PS(Amarillo), PEG (Verde), Agua(Azúl).

Aumentando la concentración a 40 % (Figuras 16, 17 y 18 d), las morfologías son de nuevo estructuras bicontinuas siendo distintas para cada arquitectura. Para los sistemas PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1,2</sub></sub> se obtienen lamelas perforadas por cilindros y cilindros interconectados respectivamente, para el sistema con G=1, su morfología es más ordenada que aquella con G=2; al comparar los perfiles de densidad para estos dos sistemas, observamos que en el primer caso se tiene una variación regular en las densidades de los componentes alrededor del Poliestireno, esto indica un empaquetamiento más efectivo que el logrado por el sistema PS-*b*-PEG<sub>G<sub>2</sub></sub> donde la distribución de las cuentas asociadas para cada componente son distribuidas de una forma menos regular, esto queda demostrado en el perfil de densidad correspondiente. Para el sistema PS-*b*-PEG<sub>lineal</sub> se obtiene una estructura bicontinua cubica donde tanto el Poliestireno y el Polietilenglicol forman un arreglo continuo donde de igual forma que en los sistemas dendríticos el Poliestireno es recubierto por Polietilenglicol, la morfología formada por el sistema lineal es altamente simétrico como puede verse en la figura correspondiente, y, en su perfil de densidad donde se aprecia una variación igualmente simétrica en la distribución de los diferentes componentes. Cuando la concentración toma valores de 50 a 80 (Figuras 16, 17 y 18 e-h), nos encontramos en un punto en el que existe la misma cantidad del copolímero y del solvente, para posteriormente ser el copolímero la especie mayoritaria en el sistema, bajo estas condiciones se forman estructuras bicontinuas las cuales denominaremos tipo esponja dado sus características, ya que cuando se observan los arreglos formados, encontramos que a diferencia de las estructuras anteriores, los cuales exhiben agregados bien definidos mostrando regularidad en sus formas, las morfologías creadas a concentración igual o superior a 50 % dan lugar a estructuras que en su mayoría carecen de simetría en su organización, si se observan las figuras correspondientes, se aprecian en su mayoría agregados irregulares, ahora, la denominación de esponjas es debido a que estas estructuras tridimensionales poseen en su interior un gran número de cavidades en las cuales el disolvente es confinado, esto subyace de la formación de microdominios para el copolímero, de los diferentes perfiles de densidad asociados

para estos sistemas, lo que se nota de forma inmediata es la manera en que los distintos componentes son distribuidos, existe la formación de vario microdominios de diferente tamaño y forma, esto se evidencia en la existencia de varios picos para cada componente en dichos perfiles. Aunque se ha englobado a estos agregados como tipo esponja, su forma no resulta idéntica para las arquitecturas simuladas, para los sistemas PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1</sub></sub> y PS-*b*-PEG<sub>G<sub>2</sub></sub> el comportamiento es similar, aunque el agregado resultante no es el mismo, esto puede verse en sus respectivas imágenes y perfiles de densidad, pues ambos forman estructuras con dominios ricos en Poliestireno recubiertos con dominios de Polietilenglicol en donde el Agua es confinada. Para el sistema PS-*b*-PEG<sub>lineal</sub> la segregación entre los bloques de Poliestireno y Polietilenglicol es menor que para la arquitectura dendrítica como lo evidencian los perfiles de densidad correspondientes al existir variaciones menos pronunciadas se forman agregados con dominios más bien alargados que aquellos voluminosos exhibidos por las estructuras dendrítica. Para los sistemas con una concentración de 90 y 100 %, el comportamiento de las tres arquitecturas es bastante similar, para el sistema de concentración 90 % en todos los casos se obtuvieron estructuras formadas por dominios fuertemente separados de Poliestireno y Polietilenglicol, en este ultimo el agua es confinada, el arreglo de los dominios no posee ninguna orientación preferencial. De igual forma, la serie de sistemas constituidos por solamente copolímero en sus diferentes arquitecturas presentan una separación de dominios formados por cada homopolímero, esto se observa en las imágenes y perfiles de densidad correspondientes, aunque existe una clara separación entre los bloques del copolímero, no se observa algún tipo de arreglo preferencial. Simulaciones en sistemas semejantes arrojan resultados similares y han denominado a estas fases como isotrópicas [137].

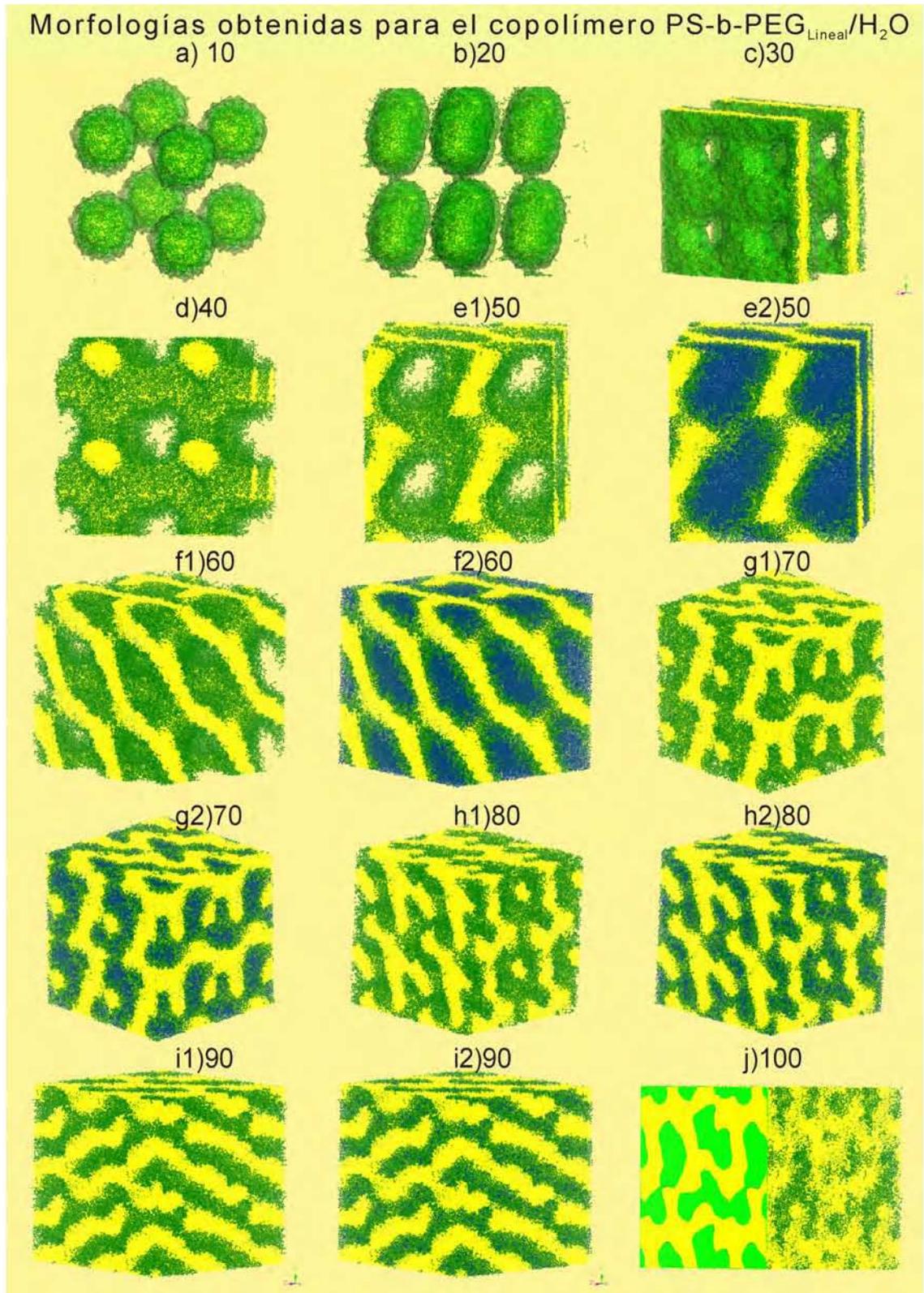


Figura 18: Morfologías obtenidas para el sistema PS-*b*-PEG/H<sub>2</sub>O. PS(Amarillo), PEG (Verde), Agua(Azúl).

Recapitulando los resultados, el comportamiento generalizado, puede ser expresado de la siguiente manera. Al incrementar la concentración de polímero en el sistema, la cantidad de agua disponible para la asociación entre el grupo hidrofílico del copolímero decrece. Como resultado, el grado de hidratación también decrece, al reducirse la hidratación existe una reducción en el área efectiva del grupo hidrofílico, y las interacciones entre el copolímero y el solvente llegan a ser más intensas ya que ahora existe una interacción extra, así que para que se efectúe la minimización en la energía libre, el factor de empaquetamiento del copolímero se ve afectado favoreciendo una geometría menos curvada lo que implica el cambio en la morfología [134, 138]. Existen evidencias de que el cambio de curvatura es motivado por varios factores entre ellos el aumento de concentración, asimetría del copolímero, parámetro de interacción. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de observaciones experimentales como lo muestra la figura 19 que corresponde a observaciones experimentales para diferentes tipos de copolímero dibloque PS-*b*-PEG en solución acuosa y en bulto, además de que parte de las estructuras obtenidas a concentraciones elevadas corresponden a predicciones teóricas y observaciones experimentales para sistemas similares a los simulados por lo que se esperaría cierta correspondencia. [133, 138–141]

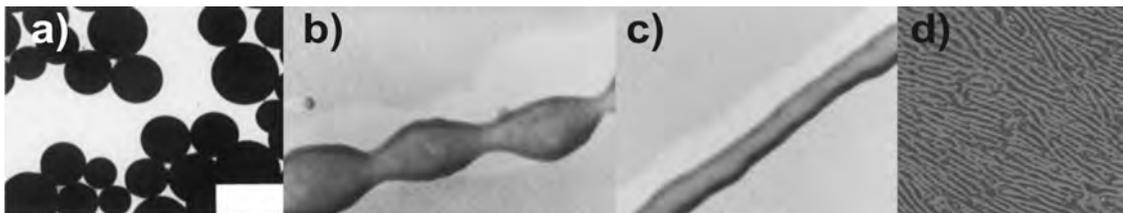


Figura 19: Morfologías experimentales para sistema PS-*b*-PEG a)Esféras, b)Cilíndro con radio variable c) Cilíndro d)Bulto [142, 143]

En las figuras 20, 21 y 22 se muestra la evolución de los sistemas PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1,2</sub></sub> y PS-*b*-PEG<sub>lineal</sub> en solución, con ciclohexano como solvente, cada figura está conformado por un conjunto de imágenes de la *a* hasta la *j*, el primer sistema *a* corresponde a un contenido de 10 % de polímero en el sistema, la concentración aumenta en 10 %

hasta el inciso  $j$  que corresponde a un contenido de copolímero de 100 %. De manera complementaria, en el Anexo 1 se encuentran los respectivos perfiles de densidad para cada sistema.

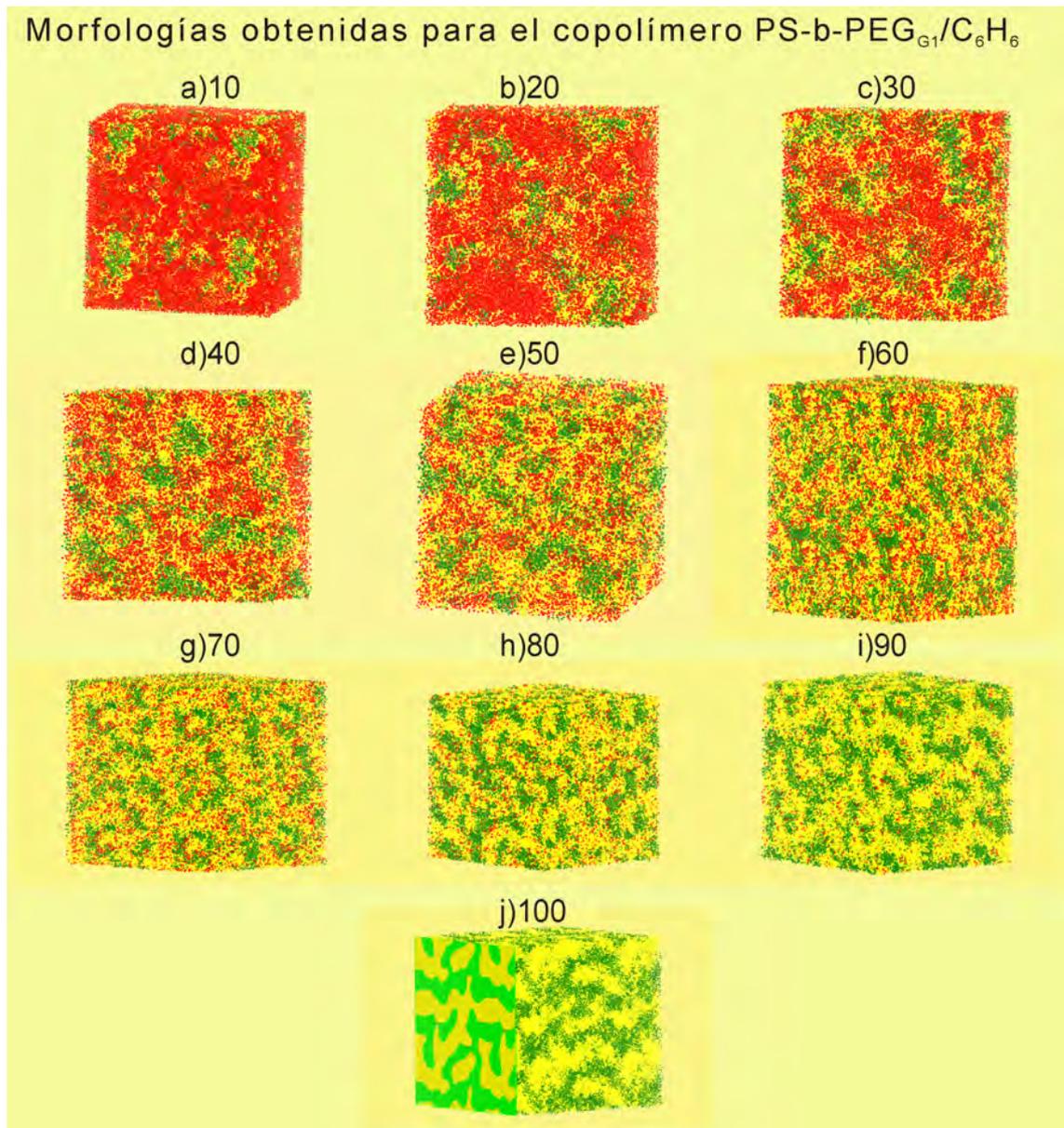


Figura 20: Morfologías obtenidas para el sistema PS- $b$ -PEG<sub>G1</sub>/CH. PS(Amarillo), PEG (Verde), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(Rojo)

El interés de explorar este sistema se encuentra en el hecho de observar la influencia de la selectividad del solvente, pues mientras el agua es selectiva hacia el Polieti-

lenglicol, el ciclohexano es selectivo hacia el Poliestireno por lo que se esperaría un comportamiento distinto al presentado en el solvente acuoso, además de que existen relativamente pocos estudios tanto experimentales como teóricos acerca del auto-ensamble de copolímeros en solventes no acuosos, así que la modelación y simulación son una herramientas adecuadas para indagar este fenómeno.

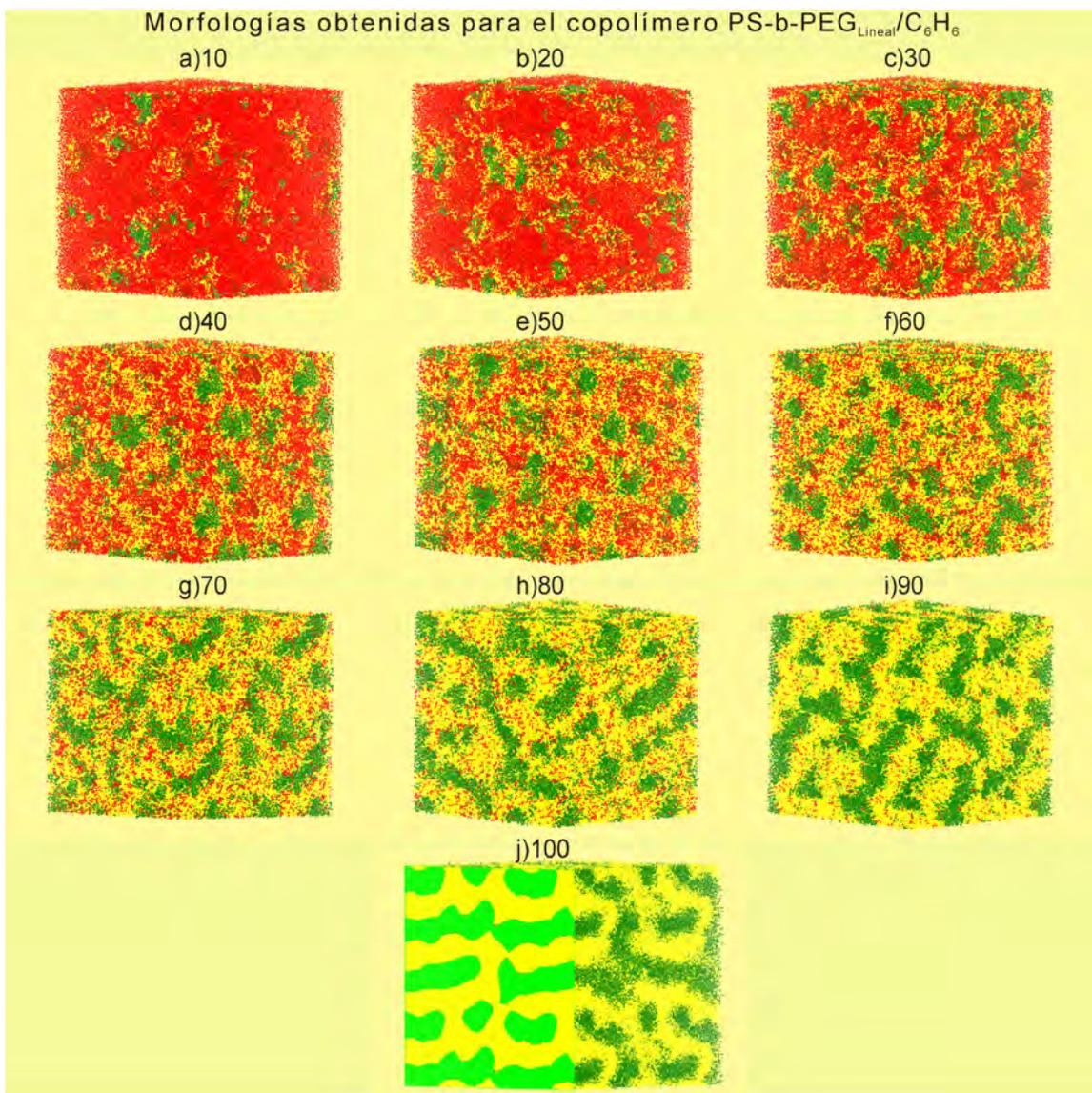


Figura 21: Morfologías obtenidas para el sistema PS-*b*-PEG<sub>G2</sub>/CH. PS(Amarillo), PEG (Verde), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(Rojo).

Los resultados obtenidos para este conjunto de simulaciones pueden ser generalizados, ya que para estos sistemas el comportamiento es similar e independiente de la arquitectura del copolímero. Esto se hace evidente cuando observamos las imágenes y comparamos los perfiles de densidad asociados a las arquitecturas dendríticas, para estos sistemas, no se observa la formación de algún tipo de agregado, en lugar de esto, las cadenas se extienden en el disolvente, esta observación es apoyada

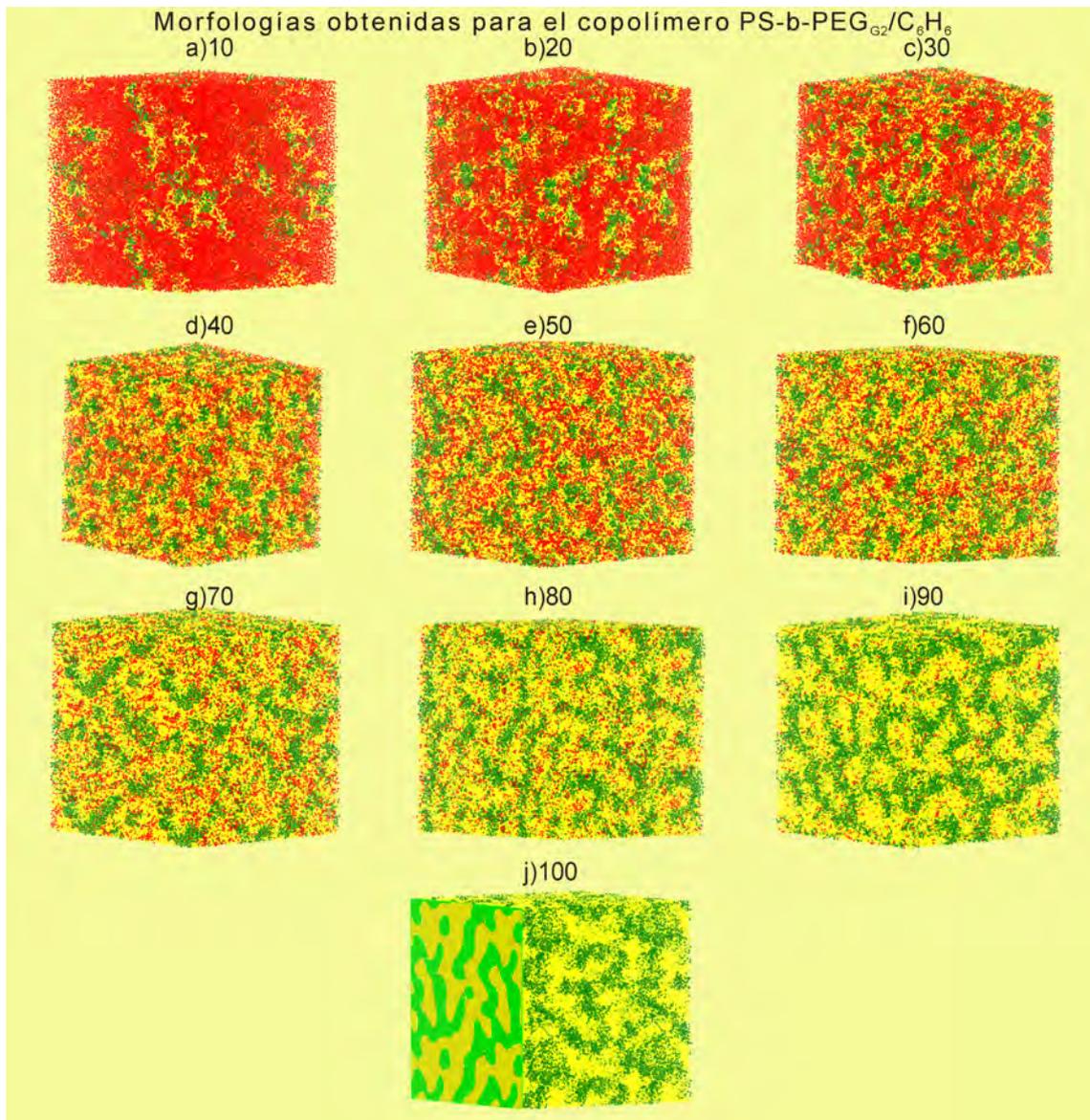


Figura 22: Morfologías obtenidas para el sistema PS-*b*-PEG/CH. PS(Amarillo), PEG (Verde), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(Rojo).

por los perfiles de densidad, estos no presentan variaciones importantes lo cual indica que el copolímero solamente está disperso en el disolvente resultando en una fase homogénea. Al aumentar el contenido de copolímero, se comienza a notar una débil segregación, esto se hace evidente a concentraciones superiores a 50 %, en ambos casos la segregación se hace más evidente, este fenómeno es idéntico al observado en las soluciones acuosas, la formación de dominios locales en el material puede explicarse como sigue, recordemos que el parámetro de interacción de Flory-Huggins  $\chi$  mide el grado de compatibilidad entre diferentes homopolímeros, de esta manera, el incremento en el valor de este parámetro, se favorece una reducción en los contactos de las unidades repetitivas en el copolímero, como se ha establecido una relación entre  $\chi$  y  $a_{ij}$  que es el parámetro de repulsión de DPD, como esta relación es lineal, un valor grande de  $\chi$  implica un valor grande de  $a_{ij}$ , en este sentido el sistema prefiere minimizar los contactos entre especies que sean incompatibles pues en el estado de equilibrio, la conformación que adoptan las moléculas o en este caso las cuentas asumen la energía más baja, esto deriva en la formación de microdominios. La arquitectura PS-*b*-PEG<sub>lineal</sub>, presenta un comportamiento diferente a las estructuras dendríticas, pues presenta un mayor grado de segregación, para este sistema, a concentraciones igual o mayores de 30 % se generan estructuras con dominios cada vez mejor definidos, el efecto de la arquitectura se hace notar para este sistema pues visiblemente el empaquetamiento cambia entre las arquitecturas dendríticas y la lineal.

El hecho de que no se generen estructuras ordenadas, es un fenómeno bastante interesante, pues se esperaría que existiera auto-ensamble por parte del copolímero con morfologías inversas donde el PEG sería confinado en el interior de las estructuras y el PS estaría en contacto con el solvente. El ciclohexano, es como ya se ha mencionado, un buen solvente para el bloque de Poliestireno, esto puede verse en su bajo valor de parámetro de interacción  $\chi_{PS-CH}$ , además los valores de este parámetro están dados a temperatura ambiente. En el sistema PS/CH, el diagrama de fases indica que para pesos moleculares moderados como en nuestro caso, el sistema es

miscible en todas las composiciones a esta temperatura, es decir que no se genera ningún tipo de separación, por lo que puede suponerse que el Poliestireno inhibe el auto-ensamble del copolímero. Como lo muestra la figura 23, que corresponde al diagrama de fases para el Poliestireno en ciclohexano correspondiente a varios pesos moleculares [144], claramente se observa que con el descenso del peso molecular, se favorece la solubilidad del Poliestireno en el ciclohexano abatiendo la temperatura en la que se lleva a cabo la separación de fases.

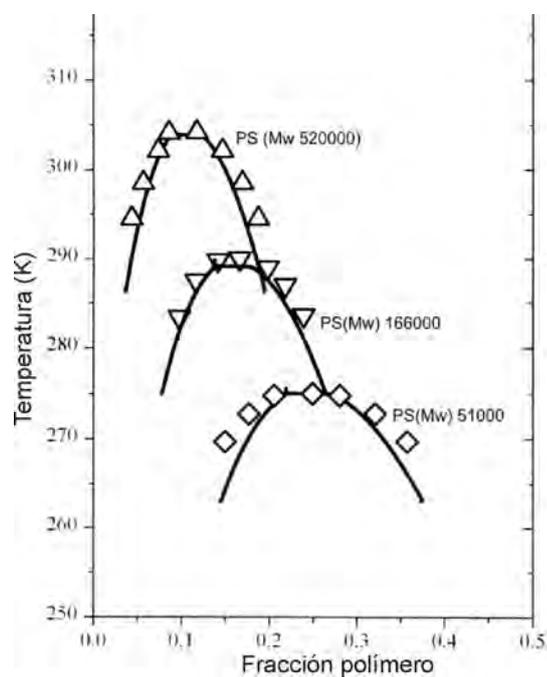


Figura 23: Diagrama de fases experimental para el sistema Polietireno/Ciclohexano

## 5. Conclusiones y perspectivas

En la primera etapa de este trabajo se construyeron los modelos moleculares del copolímero dibloque PS-*b*-PEG con diferentes arquitecturas y los solventes agua y ciclohexano mediante el empleo del módulo Polymer Builder de Accelrys Materials Studio, las arquitecturas seleccionadas fueron PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1,2</sub></sub> donde G=1,2 indica la generación del bloque dendrimérico constituido por Polietilenglicol, en adición, el sistema PS-*b*-PEG<sub>G<sub>lineal</sub></sub> también fue considerado. Posteriormente las cadenas de los diferentes copolímeros fueron mapeadas a un modelo de cadena Gaussiano constituido por resortes y cuentas, este modelo se determinó a partir de características físicas de los polímeros involucrados, en este caso a partir del grado de polimerización, masa molecular y proporción característica, esto permitió establecer un modelo de cadena adecuado que tomara en cuenta la dimensión y flexibilidad de la cadena, lo propio fue aplicado a los solventes. Bajo este esquema se ignoran los detalles atómicos de los compuestos involucrados ya que las cuentas representan agregados de unidades repetitivas en el caso de los copolímeros o un grupo de moléculas de solvente. Posteriormente se obtuvieron parámetros de interacción cuenta-cuenta, estos parámetros representan la magnitud repulsiva entre los diferentes componentes. Esta magnitud se determinó para cada cadena Gaussiana a partir del comportamiento termodinámico de mezclas binarias polímero/polímero y polímero/disolvente mediante la combinación del parámetro de solubilidad de Hildebrand y la teoría de Flory-Huggins. En este caso los valores empleados fueron extraídos de trabajos experimentales. La elección de los parámetros apropiados para la representación de los copolímeros dibloque es fundamental y se debe considerar para las simulaciones posteriores. Existen pocos reportes en la literatura hasta el momento referente a sistemas copolímero dibloque específicos así como de sus interacciones, lo que es un factor importante a considerar para la predicción de propiedades físicas, esto es un aspecto relevante en este trabajo.

En la segunda etapa de este trabajo se estudio el comportamiento y evolución de los modelos Gaussianos empleando Dinámica de Partícula Disipativa. Para cada ar-

quitectura se efectuaron simulaciones a diferentes concentraciones de copolímero, la variación de la fracción de copolímero en el sistema fueron seleccionadas de la siguiente manera: 10, 20,...,100 % donde el resto del sistema estaba conformado por disolvente. Todas las simulaciones iniciaron de un estado desordenado (homogéneo), las estructuras finales se consideraron dependientes de la composición y arquitectura inicial. La descripción de cada modelo copolímero dibloque generó un sistema de grano grueso suficientemente grande para determinar la separación de la microfase y la formación de estructuras con morfologías específicas para cada sistema.

Para cada arquitectura en solución acuosa se obtuvieron resultados particulares aunque muestran alguna correlación. A un contenido de 10 % de copolímero todos los sistemas desarrollaron micelas esféricas, a un contenido de 20 % las estructuras dendríticas generaron agregados cilíndricos, para el sistema PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1</sub></sub> se obtienen cilindros regulares mientras que para el PS-*b*-PEG<sub>G<sub>2</sub></sub> los cilindros presentan una variación en su diámetro, para el sistema lineal se obtuvieron agregados esferoides, a concentraciones de 30 % las estructuras dendríticas desarrollaron estructuras bicontinuas cúbicas, mientras que el copolímero lineal generó una estructura de lamelas perforadas, a concentraciones de 40 % el copolímero PS-*b*-PEG<sub>G<sub>1</sub></sub> mostró una morfología compuesta de lamelas interconectadas por cilindros, por otra parte la estructura desarrollada por el copolímero -*b*-PEG<sub>G<sub>2</sub></sub> consiste en tubos interconectados, el sistema con arquitectura lineal bajo estas mismas condiciones muestra una estructura bicontinua cubica. A partir de una concentración de 50 % en todos los sistemas se comienzan a generar estructura tipo esponja ya que son tridimensionales, son continuas, no poseen una forma definida pero contienen un gran número de cavidades donde el solvente es confinado. Cuando la concentración es de 90 %, el copolímero solamente desarrolla estructuras isotrópicas, donde se tienen dominios localizados de PS y PEG pero no poseen una orientación específica.

Para los sistemas compuestos por copolímero y ciclohexano, no se observó la formación de agregados con formas definidas, en lugar de esto se obtuvieron estructuras isotrópicas en todos los casos, esto es debido al bloque de Poliestireno, el cual es

totalmente miscible con el solvente bajo estas condiciones por lo que se impide la formación de mesoestructuras.

El efecto de la arquitectura resulta ser un parámetro importante para la generación de las mesofases, esto visiblemente afecta el empaquetamiento de las cadenas, generando diferentes estructuras, esto queda demostrado al comparar las distintas morfologías obtenidas para cada arquitectura. Entre las arquitecturas simuladas, la que presenta mayor regularidad en sus agregados, es el copolímero lineal, seguido por la estructura dendrímica de primera generación y por último el de segunda generación, esto puede apreciarse en los perfiles de densidad. La concentración es otro parámetro importante, esto era de esperarse pues evidentemente el aumento de contenido de alguna especie modifica de forma significativa las interacciones existentes, en este caso el aumento de copolímero en el sistema deriva en la modificación de las estructuras formadas, evolucionando desde agregados discretos como lo son las micelas esféricas y los cilindros, pasando por estructuras bicontinuas con alto grado de regularidad como la estructura cubica bicontinua o lamelas perforadas, hasta la generación de estructuras continuas irregulares.

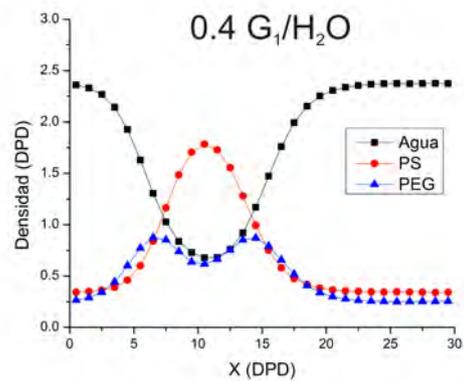
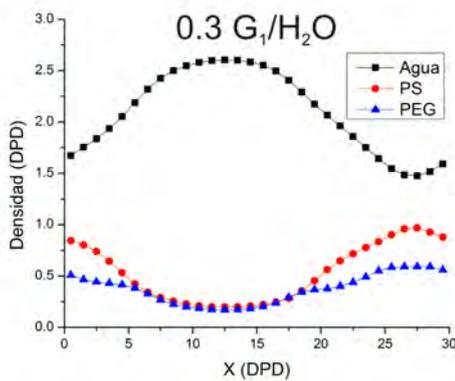
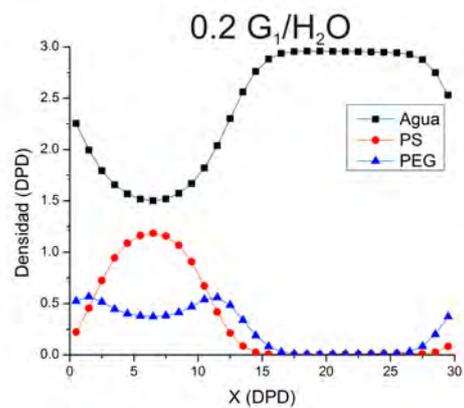
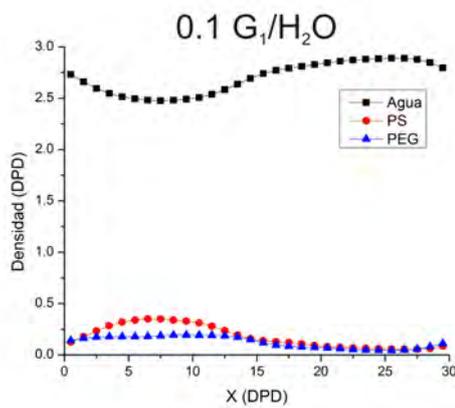
El hecho de que parte de los resultados obtenidos puedan ser contrastados con observaciones experimentales, brinda validez al trabajo, sin embargo esto solo es en el campo cualitativo, por lo que será motivo de un trabajo posterior validar los resultados de forma cuantitativa, además de ampliar dichos resultados mediante la investigación de varios fenómenos que pueden ocurrir, tales como difusión de moléculas a través de soluciones poliméricas, evaluar el efecto de cosolventes sobre la morfología, efecto del polímero sobre mezcla de disolventes inmiscible, etc. Esto puede ser posible mediante el perfeccionamiento y modificación del modelo, de manera que pueda ser extraída esta información y será motivo de un trabajo futuro.

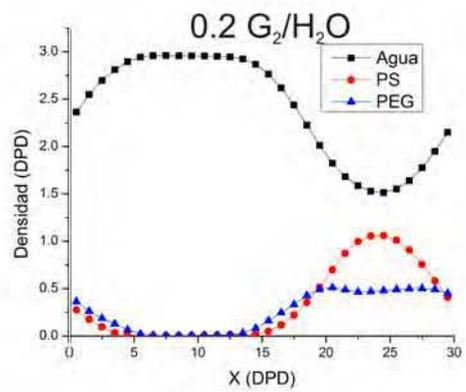
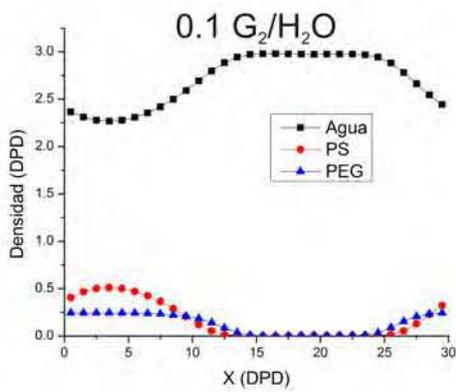
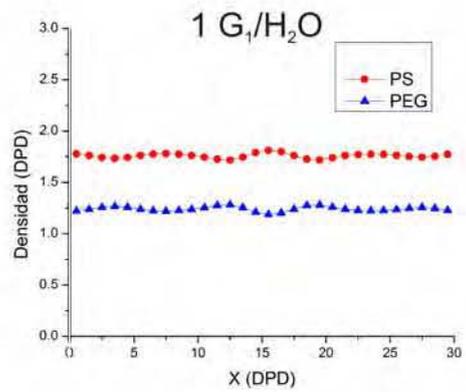
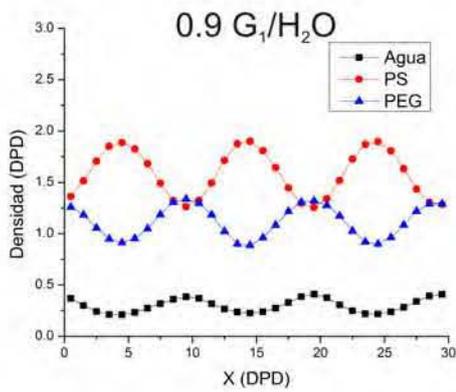
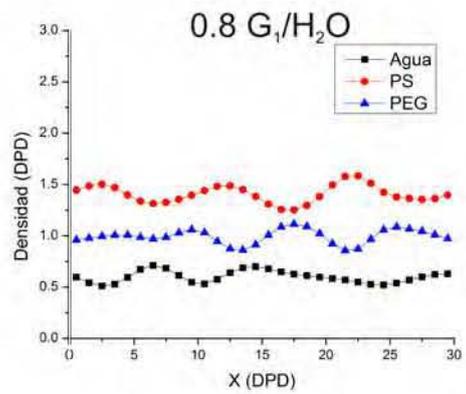
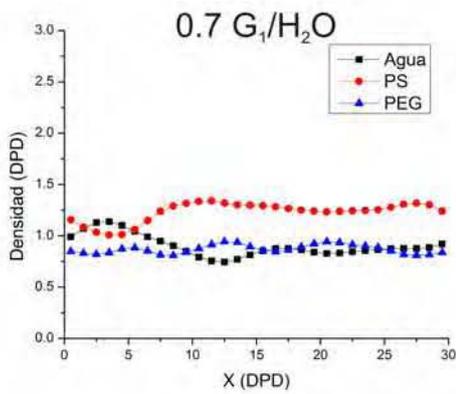
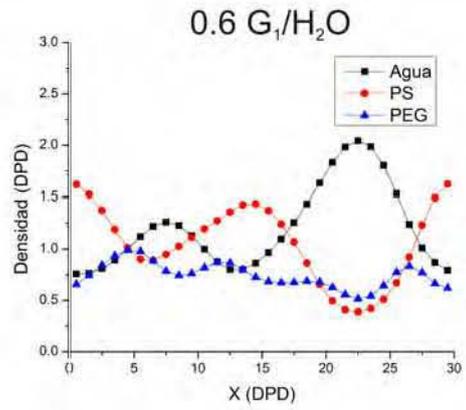
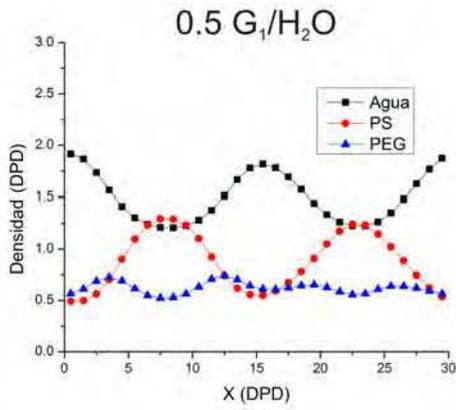
Por último, los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto la importancia de los estudios de modelado y simulación como herramienta complementaria de la experimentación, en particular el uso de la simulación mesoscópica como instrumento en trabajos teórico-experimentales relacionados con procesos que ocurren

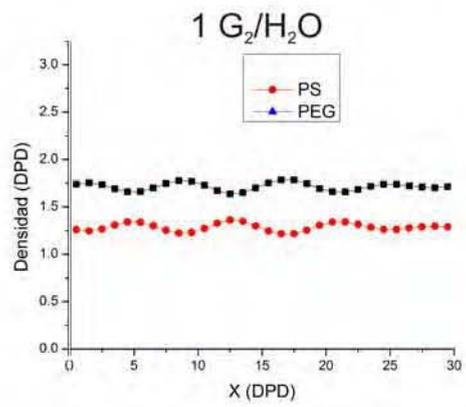
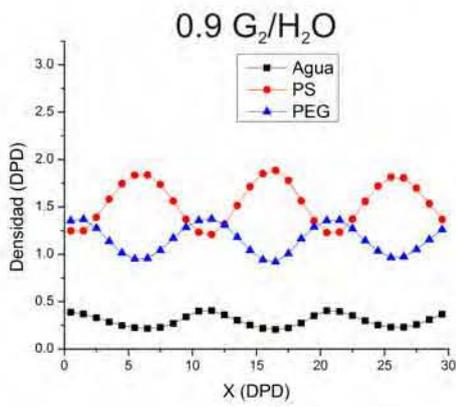
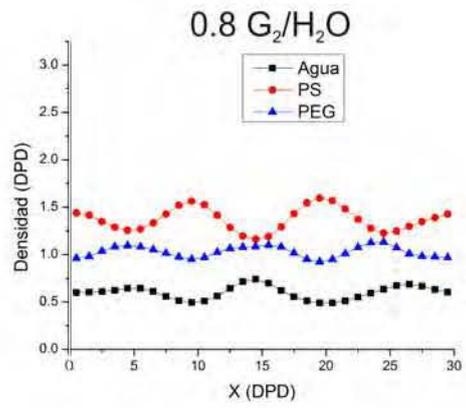
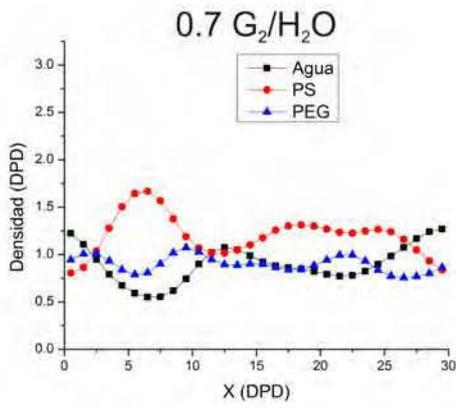
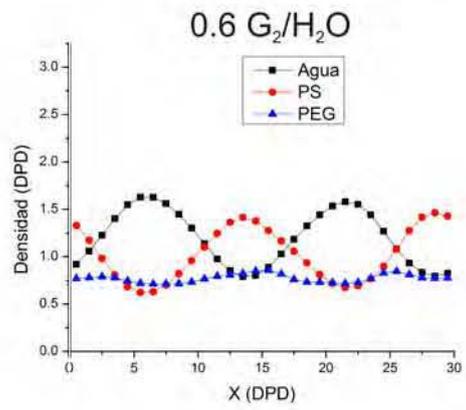
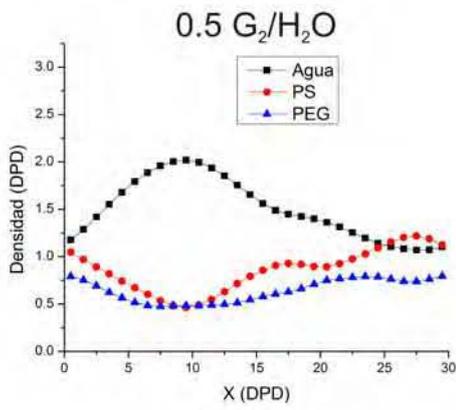
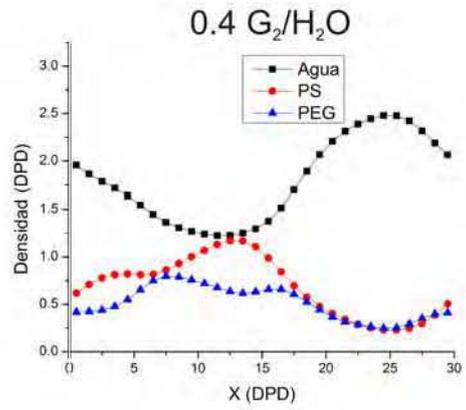
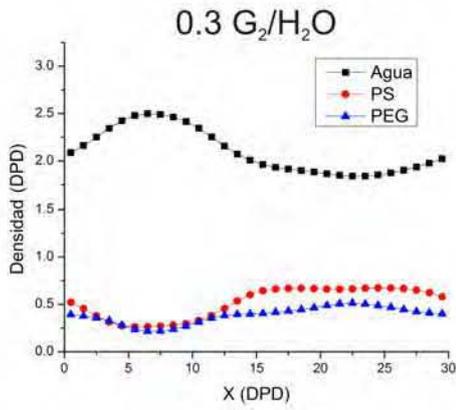
en fases condensadas (sólidos y líquidos). El empleo de modelos de grano grueso (coarsed-grained) conjuntamente con la reducción del número de grados de libertad del sistema permite dar un enorme salto en accesibilidad a escalas de tiempo y dimensiones mayores a las de simulación atómica (Dinámica Molecular). Por lo tanto, los modelos coarsed-grained, permiten obtener una imagen y brindan una interpretación enormemente simplificados de fenómenos moleculares complejos haciendo un promedio sobre los detalles atómicos del sistema. Esto permite incrementar enormemente la posibilidad de efectuar simulaciones de fenómenos de interés que ocurren en fases condensadas sin tener que recurrir a descripciones minuciosas de los componentes que intervienen en el proceso

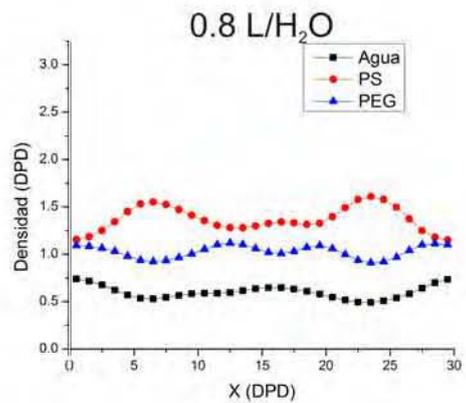
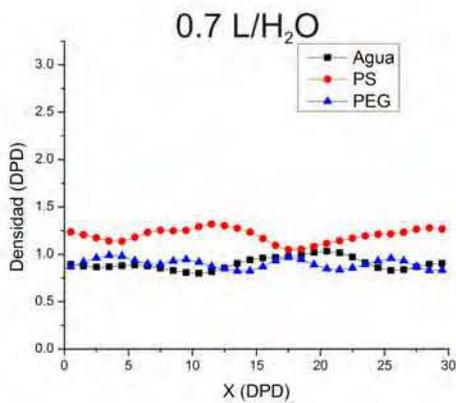
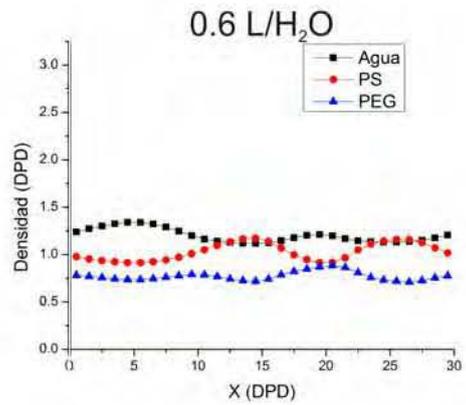
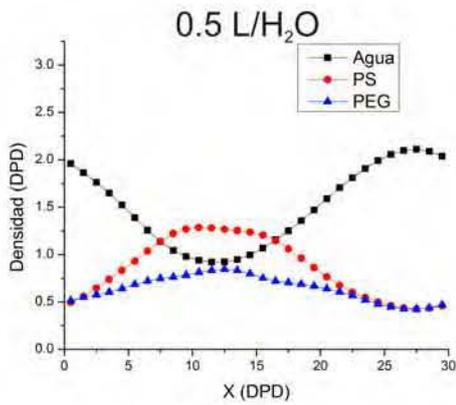
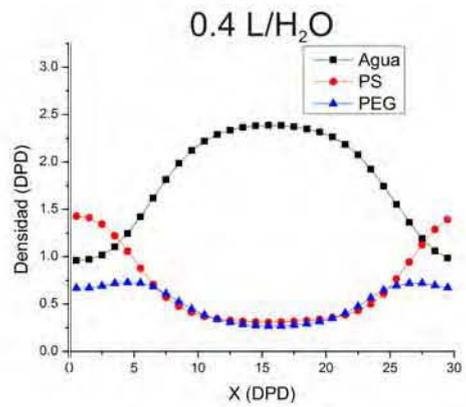
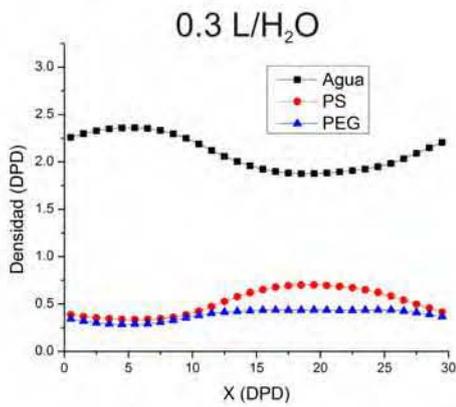
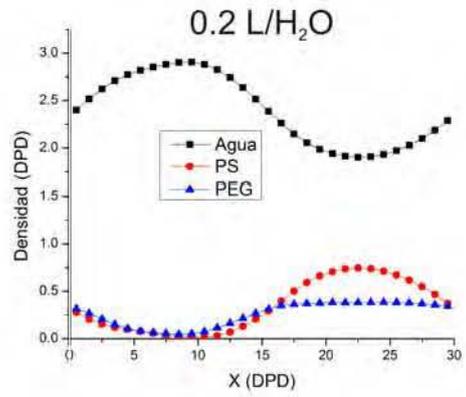
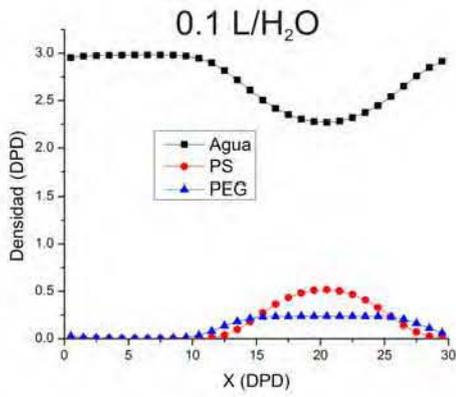
## 6. Anexo1. Perfiles de densidad para los sistemas simulados

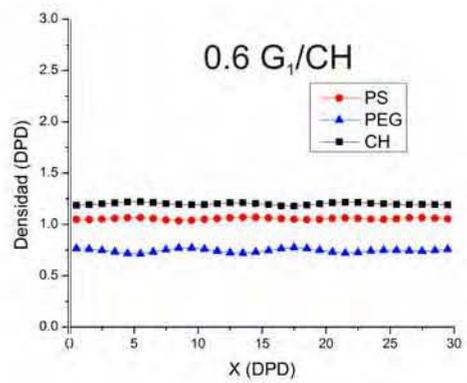
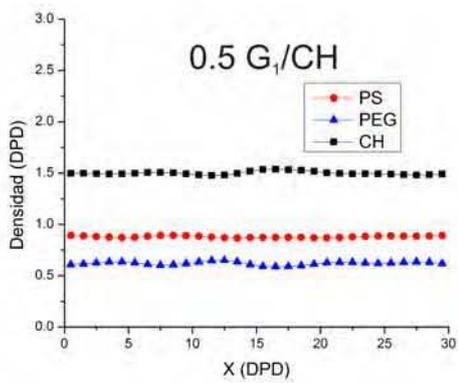
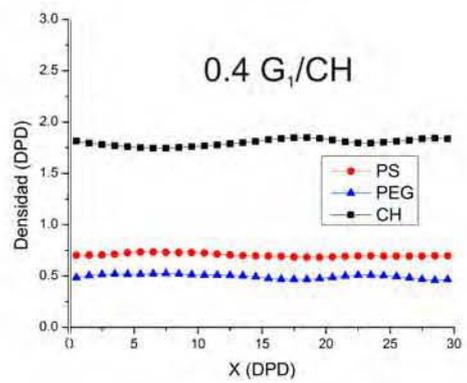
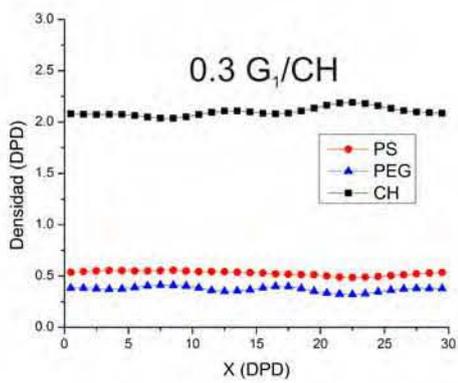
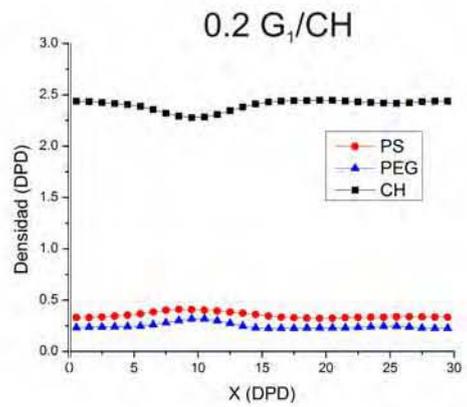
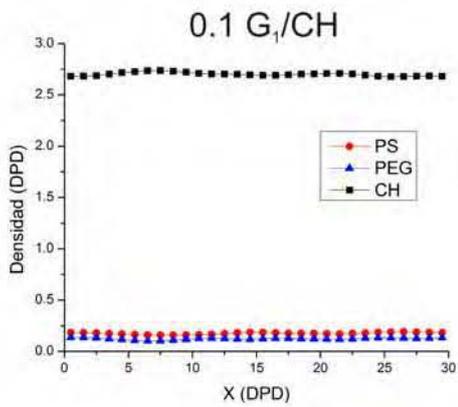
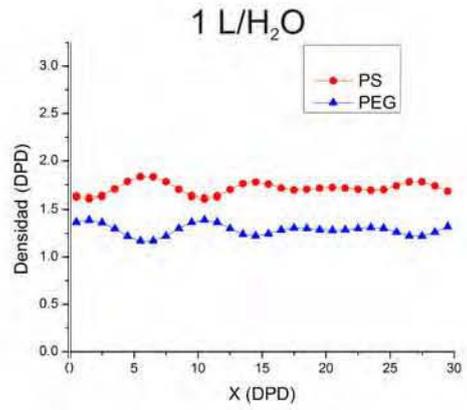
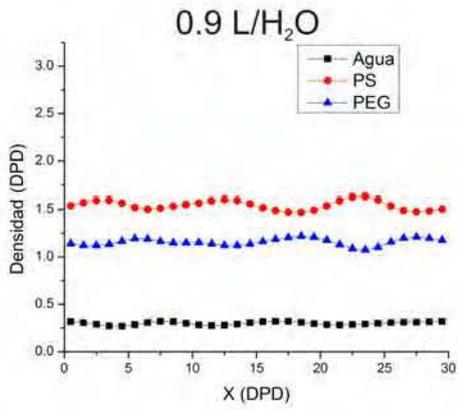
Se presentan los perfiles de densidad en la dirección del eje  $x$  para el total de simulaciones del copolímero dibloque PS- $b$ -PEG en sus diferentes arquitecturas en solución acuosa ( $H_2O$ ) y ciclohexano (CH). El encabezado de cada gráfico indica la composición, es decir la fracción de copolímero en el sistema que varía de 0.1 hasta 1 acompañado del tipo de arquitectura al que se hace referencia  $G_1$  para PS- $b$ -PEG $_{G_1}$ ,  $G_2$  para PS- $b$ -PEG $_{G_2}$  y L para PS- $b$ -PEG $_{lineal}$  así también el disolvente en el que se encuentra.

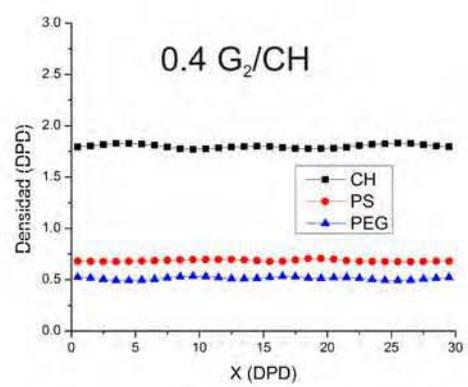
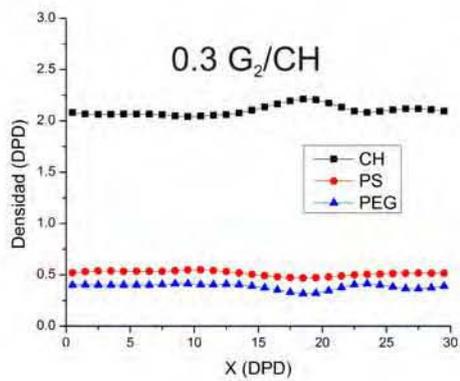
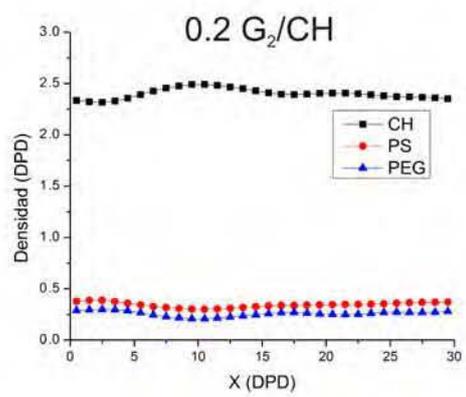
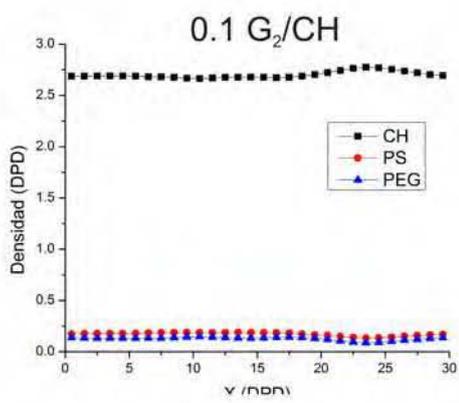
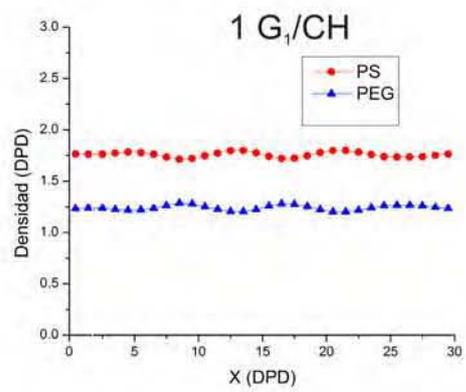
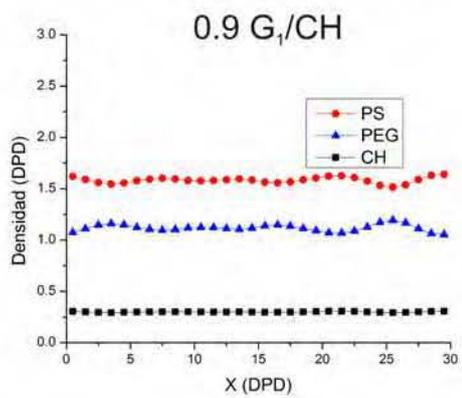
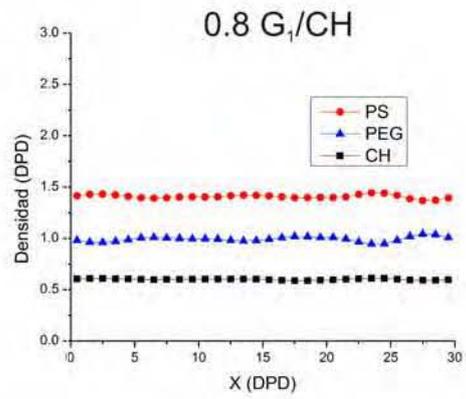
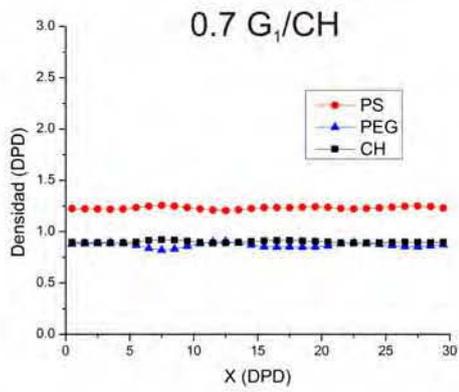


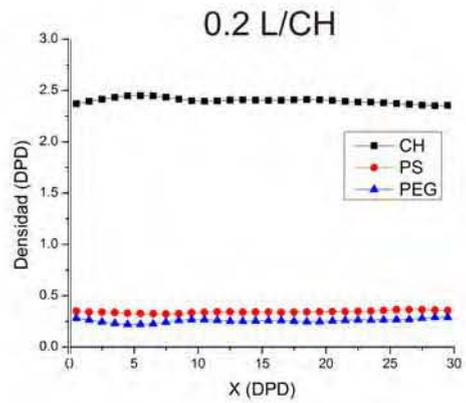
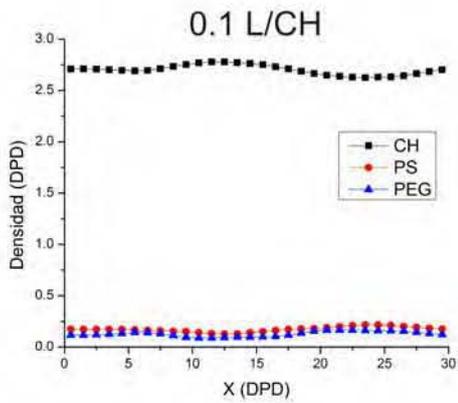
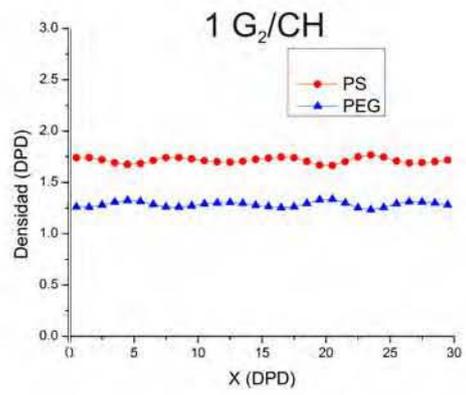
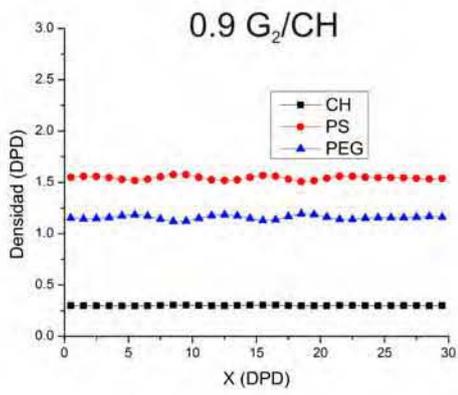
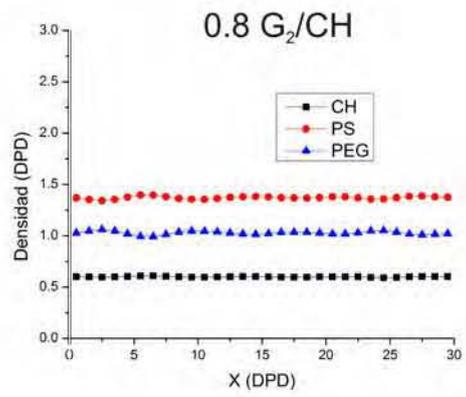
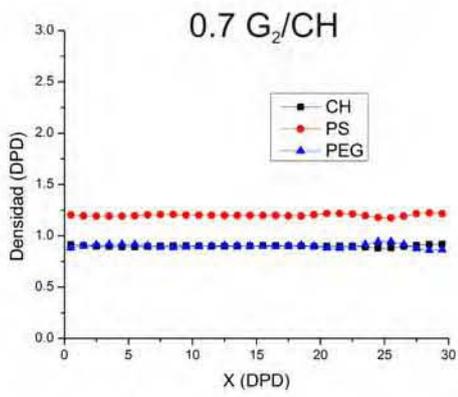
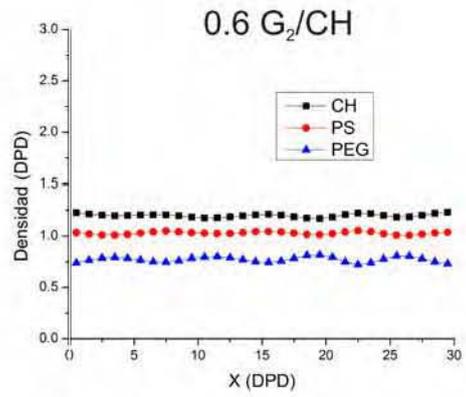
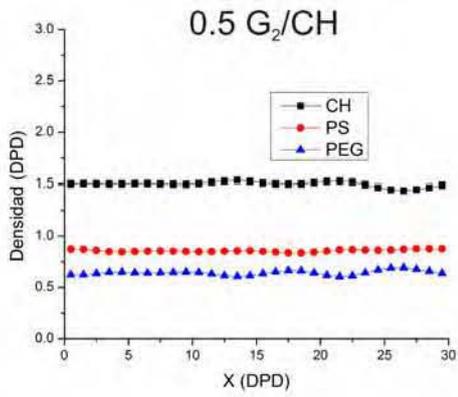


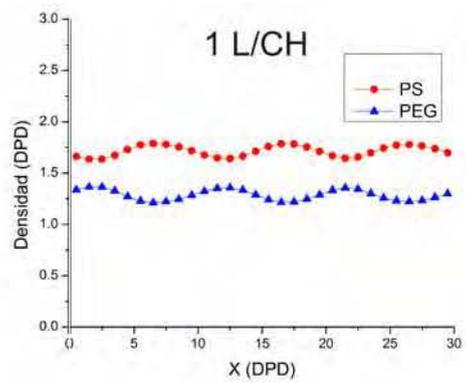
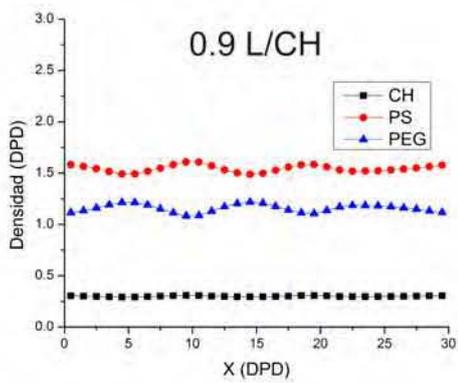
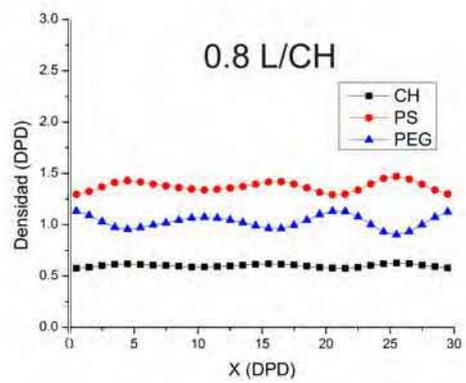
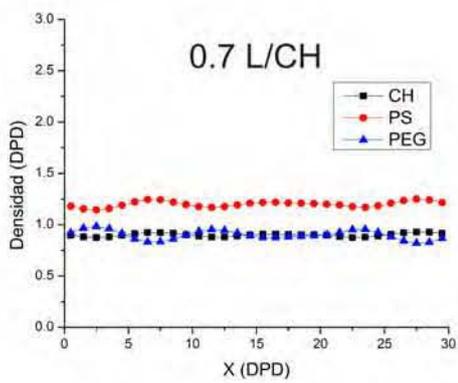
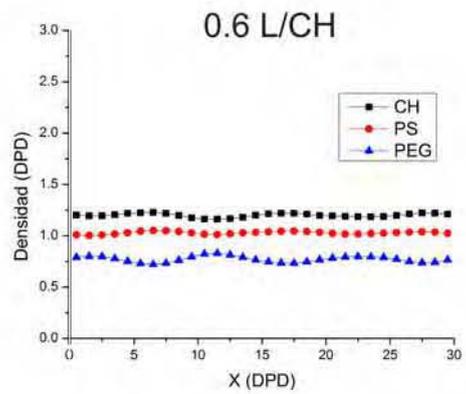
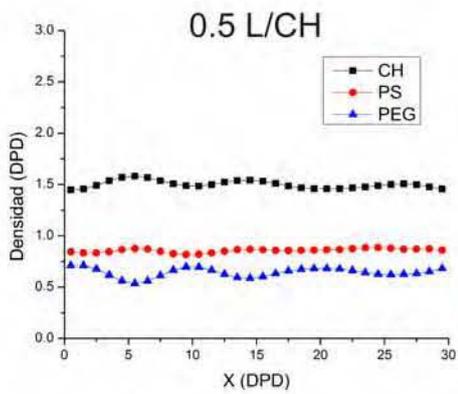
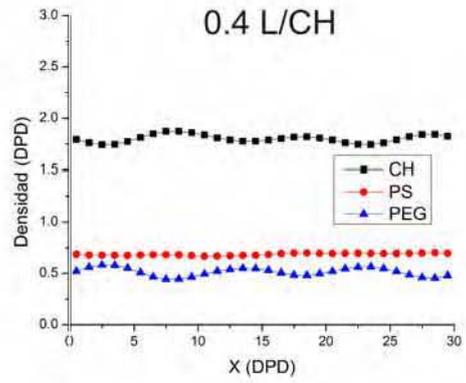
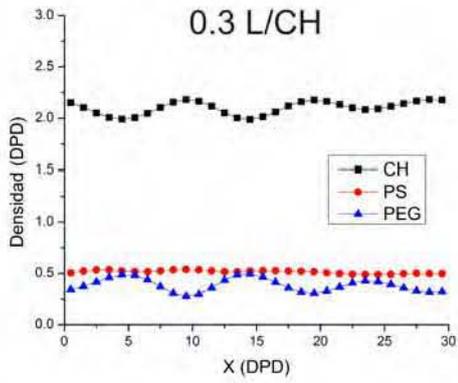












## Referencias

- [1] Ruzette A-V. *Nature Materials*. 2002: 1: 85-87
- [2] Leibler L. *Macromolecules* 1980: 13: 1602-1617
- [3] Holden G., Legge N. *Thermoplastic Elastomer*. 2da ed. Hanser , New York; 1996
- [4] Holden G., Legge N. *Thermoplastic Elastomer*. 2da ed. Hanser , New York; 1996
- [5] Holden G., Legge N. *Thermoplastic Elastomer*. 2da ed. Hanser , New York; 1996
- [6] Hamley I. W. (Edit), *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, John Wiley & Sons. England: 2004
- [7] Szwarc M., Levy M. *Journal of the American Chemical Society*.1956; 78: 2656
- [8] Matyjaszewski M. *Macromolecules*. 1996; 29, 4167
- [9] Matyjaszewski M. *Controlled radical polymerization*. Oxford: Oxford University Press, 1998
- [10] Matyjaszewski M. *Controlled/living radical polymerization*. Oxford: Oxford University Press, 2000
- [11] Tomalia D. A., Fréchet J. M. J. *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem*. 2002: 40: 2719-2728
- [12] Tomalia D. A., Baker H.,Dewald J.,Hall M.,Kallos G., Martin S., Roeck J. , Ryder J., Smith P., *Polym. J*. 1985: 17: 117-132
- [13] Buhleier E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis*, 1978: 155-158
- [14] Kim Y .H., *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem*. 1998: 36: 1685-1698
- [15] Gao C., Yan D., *Prog. Polym. Sci*. 2004: 29: 183-275
- [16] Schlüter A. A., *Top. Curr. Chem*. 1998: 197: 165-191

- [17] Li J., Swanson D. R., Qin D., Tomalia D. A., Meier D. J., Langmuir, 1999: 15: 7347-7350
- [18] Newkome G. R., Moorefield C. N., Vögtle F., Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications. Wiley-VCH, Weinheim, Germany; 2001
- [19] Jansen J.F.G.A., de Brabander- van den Berg E.M.M., Meijer E.W. Science. 1994: 266: 1226-1229
- [20] Vögtle F., Gestermann S., Hesse R., Schwierz H., Windisch B. Prog. Polym. Sci. 2000: 25: 987-1041
- [21] Hwang S.H., Shreiner C.D., Moorefield. N., Newkome G. R. New J. Chem. 2007: 31: 1192-1217.
- [22] Percec V., Kawasumi M., Macromolecules. 1992: 25: 3843-3850
- [23] Svenson S., Tomalia D. A. Adv. Drug Deliv. Rev. 2005: 57: 2106-2129
- [24] Hamley I.W. The Physics of Block Copolymers. Oxford: Oxford University Press, 1998
- [25] Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca. 1953
- [26] Bates F.S., Fredrickson G.H. Annu Rev Phys Chem. 1990: 41: 525
- [27] Shaw D. J. Introduction to colloid and surface chemistry. 2nd Edition. London, Butterworth & Co. 1977
- [28] Alexandridis, P., Lindman, B., Eds. Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications. Elsevier: Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, 2000
- [29] Holmberg, K., Jönsson, B.,Kronberg, B., Lindman, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons, 2002

- [30] Somasundaran P (Edit). Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition. Marcel Dekker. 2002
- [31] Binder K. Phase transitions in polymer blends and block copolymer melts: Some recent developments, In Advances in Polymer Science, Springer Verlag, Berlin. 112, p. 183-299, 1994
- [32] Eisele U. Introduction to Polymer Physics, Springer, Verlag Heidelberg 1990
- [33] Matshuhita Y. Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials. Marcel Dekker Inc. New York. 1998
- [34] Abetz V, Stadler R, Leibler L. Polymer Bulletin. 1996: 1: 135
- [35] iang M., Xie Hankun. Prog. Polym. Sci. 1991: 16: 977
- [36] Abetz V. Advances in Polymer Science 189 Block copolymers I. Springer, Germany, 2005
- [37] Lee C., Gido S.P., Poulos Y., Hadjichristidis N. Polymer. 1998: 39, 4631-4638
- [38] Hashimoto T., Koizumi S., Hasegawa H., Izumitani T. Macromolecules. 1992: 25, 1433
- [39] Yamaoka I., Kimura M. Polymer. 1995: 34, 4399
- [40] Milner S.T. Macromolecules. 1994: 27, 2333
- [41] Lee C., Gido S.P., Poulos Y., Hadjichristidis N. J. Chem. Phys. 1997: 107, 6460
- [42] Adhikari R., Michler G.H. Prog. Polym. 2004: 29: 949
- [43] Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Y. Macromolecules. 1993: 26, 276
- [44] Mayes A.M. and M. Olvera de la Cruz J. Chem. Phys. 1998: 91, 7228
- [45] Olvera M. and I.C. Sanchez. Macromolecules. 1986:19, 2501

- [46] Mayes A.M. and M. Olvera de la Cruz. *J. Chem. Phys.*1991: 95, 4670
- [47] Mark H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. WILEY. 2007
- [48] Yu K., Bartels C., Eisenberg A. *Langmuir*. 1999: 15: 7157
- [49] Bhargava P. *Dissertation*. Faculty of The University of Akron. 2007
- [50] Wang H., Oey C., Djurisic A. B., Xie M., Leung H. *Appl. Phys. Lett.* 2005: 87: 23507
- [51] Leena S., Kumar K. S. *J. Peptide Res.* 2001: 58: 117
- [52] Song L-H., Park S. H., Jung S. H., Kim S. D., Park S. B. *Korean J. Chem. Eng.* 2011: 28(2): 627
- [53] Nakayama Y., Miyamura M., Hirano Y., Goto K., Matsuda. *Biomaterials*. 1999: 20: 963
- [54] Seo Y. S., Kim M. W., Ou-Yang D. H., Peiffer D. G. *Polymer*. 2002: 43: 5629
- [55] Hahn J., Filiz S., Clodt J., Jung A., Buhr K., Abetz C., Abetz V. *J. Pol. Sci. B*. 20013: 51: 281
- [56] Huiming M., Arrechea L. P., Bailey S. T., Johnson B. J. S., Hillmyer M. A. *Faraday Discuss.* 2005: 128: 149
- [57] Yilmaz E., Yilmaz O., Caner H. *Eur. Polym. J.* 1996: 32: 927
- [58] Leung B. O., Hitchcock A. P., Brash J. L., Scoll A., Doran A. *Langmuir*. 2010: 26(18): 14759
- [59] Kaufmann W. J., Smarr L. L, *Supercomputing and the transformation of science*, Scientific American Library, New York, 1993
- [60] Glotzer S. C., Horsch M.A., Lamm M. H., Iacovella C.R., . Zhang Z. L. *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.* 2005: 10: 287

- [61] Leach A. R. Molecular modelling principles and applications. 2ed. Pearson Education. 2001
- [62] Sanchez-Salas N., Chimal-Eguia J. C., Guzman-Aguilar F. Entropy 2011: 13: 422
- [63] Cerda-Garcia-Rojas C. M., Catalán C. A. N., Muro A.C., Joseph-Nathan P. J. Nat. Prod. 2008: 71: 967
- [64] Ancheyta-Juárez J., Villafuerte-Macias E., Díaz-García L., González-Arredondo E. Energy & Fuels. 2001: 15: 887
- [65] Gómez B., Likhanova N. V., Domínguez Aguilar M. A., Olivares O., Hallen J. M., Martines-Magadan J. M. J. Phys. Chem. A. 2005: 109: 8950
- [66] Rosales-Hernández M. C., Mendieta-Wejebe J. E., Trujillo-Ferrara J.G. Eur. J. Med. Chem. 2010:45: 4845
- [67] Barrientos-Salcedo C., Arenas-Aranda D., Salamanca-Gómez F., Ortiz-Muñiz R., Soriano-Correa c.J. Phys. Chem. A. 2007: 111: 4362
- [68] Domínguez H. Langmuir. 2009: 25: 9006
- [69] Domínguez H., Ruvera M. Langmuir. 2005: 21: 7257
- [70] Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation. Academic Press, New York, 2002
- [71] University of Maryland. Chemical industry of the future technology roadmap for computational chemistry. Department of energy office of industrial technology. 1999
- [72] Guo X. D., Zhang L. J., Wu M. Z., Qian Y. Macromolecules 2010: 43: 7839
- [73] Binder K. Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science. Oxford University Press. Oxford. 1995

- [74] Doherty C. D., Hopfinger J. A. *Macromolecules*. 1989: 22: 2472
- [75] Cai W. *An Overview of Molecular Simulation. Introduction to Molecular Simulations*. Stanford University (Winter). 2007
- [76] Tuckerman E. M., Martyna J. G. *J. Phys. Chem. B*. 2000: 104: 159
- [77] Zeng Q. H., Yu A.B., Lu G. Q. *Prog. Polym. Sci.* 2008:33: 191
- [78] Kremer K., Grest S. G. *J. Chem. Phys.* 1990: 92: 5057
- [79] Suek W. N., Lamm H. M. *Langmuir* 2008: 24: 3030
- [80] Choi P., Kavassalis T. A., Rudin A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994:33: 3154
- [81] Yang H., Ze-sheng L., Qian Hu-jun., Yang Yong-biao., Zhang Xiu-bin., Sun chia-chung. *Polymer*. 2004: 45: 453
- [82] Gillet G., Vitrac O., Desobry S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009: 48: 5285
- [83] Balabanyan A. G., Mazo M. A., Ronova I. A. *Chemistry and Computational Simulation*. 2002: 2: 1
- [84] Kasimova A. O., Pavan G. M., Danani A., Mondon K., Cristiani A., Scapozza L., Gurny R., Möller M. *J. Phys. Chem. B*. 2012: 116: 4338
- [85] Metropolis
- [86] Meng L., Shang Y., Li Q., Li Y., Zhan X., Shuai Z., Kimber R. G. E., Walker A.B. *J. Phys. Chem. B*. 2010: 114: 36
- [87] Kreer T., Baschnagel J., Müller M., Binder K. *Macromolecules*. 2001: 34: 1105
- [88] Yethiraj A., Hall C. K. *Macromolecules*. 1990: 23: 1865
- [89] Müller M. *Macromolecules*. 1997: 30: 6353
- [90] Wang Z., Likhtman A. E., Larson G. R. *Macromolecules*. 2012: 45: 3557

- [91] Wang Z., Likhtman A. E., Larson G. R. *Macromolecules*. 2012: 45: 3557
- [92] Doi M., Edwards S. F. *The theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, United States, 1986
- [93] Batchelor G. K., *An Introduction to Fluid Dynamics*, Cambridge University Press, London, 1992
- [94] Tannehill J. C., Anderson D. A., Pletcher R. H. *Computational fluid mechanics and heat transfer*, Taylor & Francis, United States, 1997
- [95] Allen M. P., Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids* Oxford University Press, New York, 1987
- [96] Chen S., Doolen G.D., *Annu. Rev. Fluid Mech.* 1998: 30: 329
- [97] Fraaije J.G.E.M., Van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Postma M., *J. Chem. Phys.* 1997: 106: 4260
- [98] Kawakatsu T., Doi M., Hasegawa R., *Int. J. Mod. Phys. C*. 1999: 10: 1531
- [99] Hoogerbrugge P. J., Koelman J.M.V.A. *Europhys. Lett*, 1992: 19: 155
- [100] Español P., Warren P.B., *Europhys. Lett*.1995: 30: 191
- [101] Gama Goicochea A., Nahmad-Achar E., Pérez E. *Langmuir*, 2009: 25: 3529
- [102] Carmesin I., Kremer K. *Macromolecules*. 1988: 21: 2819
- [103] Iliafar S., Vezenov D., Jagota A. *Langmuir*. 2013: 29: 1435
- [104] Podtelezhnikov A., Vologodskii A. *Macromolecules*. 1997: 30: 6668
- [105] Lallemand P., Luo L-S. *Phys. Rev. E*. 2000: 69: 6546
- [106] Anderson D. J. *Hypersonic and High Temperature*. McGraw-Hill. 1989
- [107] Hoogerbrugge PJ, Koelman JMVA. *Europhysics Letters*. 1993: 21(3) 363-368

- [108] Groot R.D., Warren P.B. J. Chem. Phys. 1997: 107(11): 4423-4435
- [109] Groot R.D., Madden T. J, Tildesley DJ. J. Chem. Phys. 1999: 110 (19): 9739-9749
- [110] Groot R.D., Madden T. J. J. Chem. Phys. 1998: 108 (20) 8713-8724
- [111] Mittal V(Editor). Modeling an prediction of polymer nanocomposite properties. WILEY-VCH. Germany. 201
- [112] van Kampen. Stochastic Processes in Physics and Chemistry. North-Holland, Amsterdam, 1981
- [113] Master A.J., Warren P.B. Europhys. Lett. 1999: 48: 1-7
- [114] J.E. Mark(Editor), Physical Properties of Polymers Handbook. Springer, 2007
- [115] Maiti A., McGrother S. J. chem. Phys. 2004: 120: 1594
- [116] Maly M., Posocco P., Pricl S., Fermeglia M. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 5023
- [117] Ahmad S., Johnston F. B., Mackay P. Simon., Schatzlein G. A., Gellert P., Sengupta D., Uchegbu F. I., J. R. Soc. Interface. 2010: 7: S423
- [118] Toth R., Voorn D-J., Handrgaaf J-W., Fraaije G. E. M . J., Fermeglia M., Pricl S., Posocco P. Macromolecules. 2009, 42, 8260
- [119] Yildirim E., Yurtsever M. J. Theor. Comp. Chem. 2013: DOI: 10.1142/S0219633612501003
- [120] Özdemir C., Kibarar G., Güner A. J. App. Pol. Sci. 2010: 117: 1100
- [121] Soto-Figueroa C., Rodríguez Hidalgo M-R., L. Vicente. Chem. Phys. Lett. 2012: 531: 155

- [122] Soto-Figueroa C., Vicente L., Martinez-Magadan J-M., Rodríguez Hidalgo M-R. *J. Phys. Chem. B*, 2007: 40: 11756
- [123] Rodríguez Hidalgo M-R., Soto-Figueroa C., Martinez-Magadan J-M., Luis-Vicente, *Polymer*. 2009: 50: 4596
- [124] Soto-Figueroa C., Luis-Vicente, Martinez-Magadan J-M., Rodríguez Hidalgo M-R. *Polymer*. 2007: 48: 3902
- [125] Soto-Figueroa C., Rodríguez Hidalgo M-R., Martinez-Magadan J-M., Luis-Vicente, *Chem. Phys. Lett.* 2008: 460: 507
- [126] Ramos-Rodríguez D-A, Rodríguez Hidalgo M-R., Soto-Figueroa C., Vicente L., *Molecular Physics*: 2010: 5: 657
- [127] Billmeyer W. F. *Textbook of polymer science*. A Wiley-Interscience publication. Canada. 1984
- [128] Meier W. P.(Edit), Knoll W (Edit). *Advances in Polymer Science 224 Polymer Membranes/Biomembranes*. Springer-Verlag. 2010
- [129] Groot R. D., Rabone K. L. *Biophys. J.* 2001: 81: 725
- [130] Patterson K., Lisal M., Colina C. M. *Fluid Phase Equilib.* 2011: 302: 48
- [131] Yu K., Eisenberg A. *Macromolecules*. 1998: 31: 3509
- [132] Yiming L., Haixia Z., Mutai B. Qingguo C. *J. Dis. Sci. Tech.* 2012: 33: 1437
- [133] Jain S., Gong X., Scriven L. E., Bates F. S. *Phys. Rev. Lett.* 2006: 96: 138304
- [134] Smart T., Lomas H., Massignani M., Flores-Merino M. V., Ruiz Perez L., Battaglia G. *nanotoday*. 2008: 3: 38
- [135] Dong S., Zhang H., Cui X., Sui Z., Xu J., Wang H. *J. Theor. Comp. Chem.* 2010: 9: 767

- [136] van Vlimmeren B. A. C., Mauritis N. M., Zvelindovsky A. V., Sevink G. J. A., Fraaije J. G. E. M. *Macromolecules*. 1999: 32: 646
- [137] Shulz S. G. Dissertation. Duisburg-Essen University. 2004
- [138] Lockwood D. J (editor). *Self-Assembled Nanostructures*. Kluwer Academic Publisher. 2004
- [139] Roux D., Coulon C. J. *Phys, Chem*. 1992: 96: 4174
- [140] Hyde S. T., Fogden A., *Progr. Colloid. Polym. Sci*. 1998: 139: 152
- [141] Matsen M., W Bates F. S. *Macromolecules*. 1996: 29: 7641
- [142] Yu K., Eisenberg A. *Macromolecules*. 1998: 29: 6359
- [143] Yu K., Eisenberg A. *Macromolecules*. 1998: 31: 3509
- [144] Kim I. H., Bae Y. C., *Polymer*. 2000: 42: 875