

Cristalización isotérmica de poli(ϵ -caprolactona) en copolímeros en estrella y ramificados

Isothermal crystallization of poly(ϵ -caprolactone) in star-grafted copolymers

María Carolina Giaroli^{1,2}, Franco Leonardo Redondo^{1,2}, Augusto G.O. De Freitas³,
Andrés Eduardo Ciolino^{4,5}, Ninago Mario Daniel^{1,2}

1. Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael (5600), Mendoza, Argentina.
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, (C1425FQB), Buenos Aires, Argentina.
3. Universidade Federal do Pampa (Unipampa), Rua Luiz Joaquim de Sá Brito, Itaqui, RS 97650-000, Brazil.
4. Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, Bahía Blanca (8000), Buenos Aires, Argentina.
5. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur (DIQ-UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Buenos Aires, Argentina.

E-mail: cgiaroli@fcai.uncu.edu.ar

Resumen

Las propiedades fisicoquímicas en los polímeros semicristalinos dependen, entre otras características, de su estructura química y de las condiciones de cristalización empleadas. Por ejemplo, el tamaño de los cristales, el grado de cristalinidad y la microestructura de las entidades cristalinas formadas pueden modificarse variando las condiciones de cristalización. Por esta razón, el estudio cinético del proceso de cristalización es una herramienta usada para modelar y predecir propiedades físicas finales en polímeros semicristalinos, como así también para cuantificar las barreras de energía asociadas con el proceso de nucleación y crecimiento de cristales. En este trabajo se estudió la cristalización isotérmica de copolímeros en estrella poli(HEMA-*g*-PCL)₃ sintetizados a partir de la combinación simultánea de polimerizaciones por apertura de anillo (ROP) y adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT), empleando ϵ -caprolactona (PCL) y 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) monómeros. Los poli(HEMA-*g*-PCL)₃ obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente mediante Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Cromatografía por exclusión de tamaños (SEC). Mediante Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA) se determinaron sus transiciones de fase y su estabilidad térmica. Por otra parte, la cinética de cristalización isotérmica se estudió por DSC comparando PCL homopolímero lineal y los copolímeros sintetizados. Mediante la teoría de Hoffman-Weeks (H-W) se obtuvieron parámetros cinéticos de interés tales como: velocidad de crecimiento y constante de nucleación secundaria. Como resultados más importantes, los poli(HEMA-*g*-PCL)₃ sintetizados exhibieron masas molares comprendidas entre 27.700 y 61.100 g mol⁻¹, con dispersiones (\bar{D}) menores a 1,7. Mediante SEC y FTIR se confirmó la presencia de PCL y PHEMA en los materiales finales. En cuanto a los parámetros evaluados mediante la teoría de H-W, los copolímeros presentaron valores de velocidad de crecimiento global y de constante de nucleación secundaria menores a los obtenidos para el PCL homopolímero lineal como consecuencia de la estructura ramificada final obtenida.

Palabras clave: Síntesis controlada, poli(ϵ -caprolactona), poli(2-hidroxietilmetacrilato), cristalización isotérmica.

Abstract

Physicochemical properties of semicrystalline polymers depend, among other characteristics, on their chemical structures and the crystallization conditions used. For example, the size of the crystals, the degree of crystallinity and the microstructure of the crystalline entities formed can be modified by varying the crystallization conditions. In this sense, the kinetic study of the crystallization process is used to predict final physical properties in semicrystalline polymers, as well as to quantify the energy

barriers associated with the process of nucleation and crystal growth. In this work, the isothermal crystallization of poly(HEMA-g-PCL)₃ star-grafted copolymers synthesized by the combination of simultaneous ring-opening polymerization (ROP) and reversible chain addition, fragmentation and transfer (RAFT) polymerization was studied, using ϵ -caprolactone (PCL) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as monomers. Poly(HEMA-g-PCL)₃ copolymers were physicochemically characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Size exclusion chromatography (SEC). By using Differential scanning calorimetry (DSC) and Thermogravimetric analysis (TGA), their thermal transitions and stability were determined. Moreover, the isothermal crystallization kinetics was studied by using DSC technique comparing a linear PCL homopolymer with the synthesized copolymers. By using the Hoffman-Weeks (H-W) theory, kinetic parameters of interest were obtained such as: growth rate and secondary nucleation constant. As more important results, the synthesized poly(HEMA-g-PCL)₃ copolymers exhibited molar masses between 27,700 and 61,100 g mol⁻¹, with dispersion values (\bar{D}) less than 1.7. SEC and FTIR analysis confirmed the presence of PCL and PHEMA in the final materials. Regarding the parameters evaluated using the H-W theory, copolymers presented values of global growth rate and secondary nucleation constant lower than those obtained for the linear homopolymer PCL as a consequence of the final branched structure obtained.

Keywords: Controlled synthesis, poly(ϵ -caprolactone), poly(2-hydroxyethylmethacrylate), isothermal crystallization.

1. Introducción

Las mezclas físicas de polímeros semicristalinos con estructuras químicas diferentes presentan segregación de fases como consecuencia de la escasa o nula compatibilidad termodinámica que existe entre los materiales que la conforman. La síntesis controlada de copolímeros surge como una alternativa efectiva que permite combinar dos o más homopolímeros termodinámicamente incompatibles en una misma molécula, obteniendo materiales con propiedades híbridas finales. Por ejemplo, seleccionando polímeros con diferentes temperaturas de transición vítrea (T_g) y fusión (T_m), se pueden obtener materiales que presenten temperaturas de fusión intermedias y diferentes grados de cristalización, ampliando o modificando sus potenciales usos tecnológicos.

Particularmente, la transformación de un polímero desde su estado fundido a un arreglo semicristalino no es instantánea, y se requieren dos procesos básicos. Primero, la iniciación o nucleación, en la cual aparece una nueva fase que se desarrolla dentro de la fase amorfa fundida en la que se encuentra. El segundo proceso involucra el crecimiento de la nueva fase a expensas de la fase amorfa donde está integrado el núcleo. Para describir el proceso, variables como la velocidad global de cristalización y el tiempo medio pueden calcularse a partir de dos magnitudes: la velocidad de formación de núcleos y la velocidad de crecimiento de tales núcleos hasta formar el agregado cristalino final (Ninago, 2012). Por esta razón, el estudio cinético del proceso de cristalización es una herramienta útil para predecir el comportamiento de polímeros semicristalinos.

La poli(ϵ -caprolactona), PCL, es un poliéster semicristalino alifático e hidrófilo con una temperatura de fusión relativamente baja (~60 °C)

que lo convierte en un excelente candidato para aplicaciones técnicas, tales como el desarrollo de materiales para impresión 3D (Redondo et al., 2018), y de membranas de porosidad controlada (Malikmammadov et al., 2017). Por su parte, el poli(2-hidroxiethyl metacrilato) (PHEMA), es un polímero biocompatible empleado para producir dispositivos oculares debido a su capacidad para formar geles en contacto con el agua (Pamfil, et al., 2017). Los copolímeros en bloque, segmentados o por injerto constituyen una clase particular de macromoléculas capaces de autoensamblar en estructuras supramoleculares complejas por enfriamiento, calentamiento o en presencia de disolventes selectivos (Ninago et al., 2010). Por esta razón, el estudio de los procesos de cristalización isotérmica en polímeros injertados y/o en estrella constituidos por bloques semicristalinos contribuye a la comprensión y predicción de sus propiedades finales.

En este trabajo se empleó la combinación simultánea de polimerizaciones por apertura de anillo (ROP) y por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT) para sintetizar copolímeros en estrella y ramificados P(HEMA-g-PCL)₃. Los materiales obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente por cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Su estabilidad térmica y sus transiciones de fase se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), respectivamente. Finalmente, empleando la teoría de Hoffman-Weeks, se estudió la cinética de cristalización isotérmica en los P(HEMA-g-PCL)₃ sintetizados.

2. Materiales y métodos

Síntesis de copolímeros en estrella y ramificados

Monómeros, reactivos y solventes de grado analítico (ϵ -CL y HEMA monómeros, difenilfosfato DPP, 1,1'-azo bis(ciclohexano-carbonitrilo), VAZO 88 catalizador, tolueno y metanol) se emplearon sin tratamientos previos.

Para la síntesis de los copolímeros ramificados, en un matraz Schlenk seco y equipado con una barra magnética se colocaron HEMA ϵ -CL monómeros, el agente de transferencia CTA y los catalizadores ROP y RAFT (DPP y VAZOTM-88). En la Figura 1 se muestra el mecanismo de síntesis propuesto, el cual ha sido probado con éxito en trabajos previos del grupo (Ninago et al., 2019).

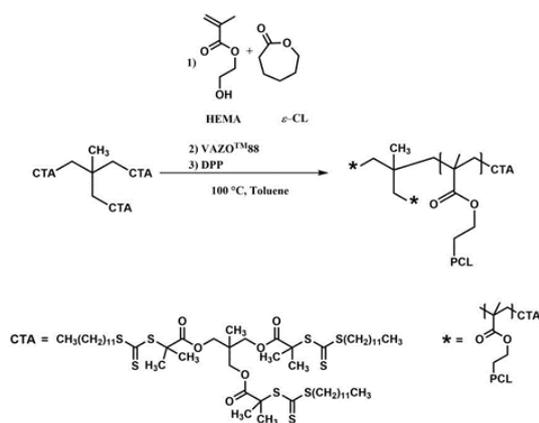


Figura 1. Mecanismo propuesto para la síntesis de copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ en estrella y ramificados.

Todos los reactivos se solubilizaron en tolueno antes de comenzar la reacción, para dar una solución monofásica translúcida. La mezcla se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, el matraz Schlenk se sumergió en un baño de aceite y la reacción de síntesis se llevó a cabo a 100 °C bajo atmósfera de nitrógeno (Figura 2). El aumento de viscosidad con el tiempo de reacción (ver Tabla 1) es un indicio cualitativo del éxito de la síntesis. Los copolímeros resultantes se precipitaron en metanol frío, se filtraron y se secaron en estufa de vacío durante 24 h, a temperatura ambiente, para su posterior caracterización.



Figura 2. Equipo de polimerización empleado para la síntesis de copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃.

Caracterización de los copolímeros en estrella y ramificados

Las masas molares y la dispersión (\mathbb{D}) de los copolímeros sintetizados se determinaron mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), empleando un sistema construido con una bomba de HPLC Waters 515 y un refractómetro diferencial Waters modelo 410, equipado con tres columnas lineales PLGel de lecho mixto y una pre-columna con un tamaño de perla de 5 μm (PLGel). El disolvente de elución empleado fue tolueno, a una velocidad de flujo de 1 mL min^{-1} a temperatura ambiente. El volumen de inyección fue de 200 μL y se utilizaron estándares de poliestireno (PS) para la calibración. Las constantes de calibración de Mark-Houwink utilizadas fueron: $K_{PS} = 0,012 \text{ mL g}^{-1}$, $\alpha_{PS} = 0,71$ para PS y $K_{PCL} = 1,395 \cdot 10^{-4} \text{ mL g}^{-1}$, $\alpha_{PCL} = 0,786$ para PCL (Gan et al, 1996). Los copolímeros obtenidos se denominaron COP1, COP2 y COP3, ordenados por masas molares crecientes según los valores determinados por SEC (Tabla 1).

Mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se identificaron señales características de los copolímeros. Los espectros FTIR-ATR (con reflectancia total atenuada) se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet iS5, (iD5-ATR7) con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos de acumulación en el rango 550 - 4000 cm^{-1} , empleando un cristal de seleniuro de zinc (ZnSe).

Las transiciones de fase de los copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ se determinaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), empleando un calorímetro diferencial TA-Instruments (Discovery Series). Los termogramas se obtuvieron bajo atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para dos

ciclos de calentamiento-enfriamiento para el rango -90 °C a 150 °C. Por otra parte, su estabilidad térmica se determinó mediante el uso de una balanza termogravimétrica (TA Instrument Discovery Series). Las muestras se calentaron desde 30 °C a 700 °C a 10 °C min⁻¹, empleando un flujo de nitrógeno igual a 25 mL min⁻¹.

Cinética de cristalización

El estudio teórico de la cinética de cristalización de polímeros fue desarrollado por Von Göler y Sachs, quienes determinaron que el modo de nucleación podría desarrollarse en forma simultánea y esporádica, entendiéndose por nucleación simultánea aquella en la que todos los cristales nuclean simultáneamente sin considerar el impedimento que ejercen unos núcleos sobre el crecimiento de otros (Mandelkern, 2004). Posteriormente, se desarrollaron expresiones que permitieron predecir la velocidad de crecimiento (G), considerando la influencia de la temperatura de cristalización en el transporte molecular y en la nucleación secundaria. Este efecto es tenido en cuenta por la siguiente expresión (Hoffman, 1982):

$$G(T) = G_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{K_g}{T_c \Delta T f} \right]$$

$$f = \frac{2 T_c}{T_c + T_m^o}$$

Donde:

U^* : Energía de activación del proceso de transporte

K_g : Constante de nucleación secundaria.

G_0 : Constante empírica, que incluye factores independientes de la temperatura.

T_c : Temperatura de cristalización.

T_∞ : Temperatura a la que cesa el movimiento molecular (usualmente $T_g - 30K$)

ΔT : Grado de subenfriamiento $\Delta T = (T_m^o - T_c)$

T_m^o : Temperatura de fusión en el equilibrio.

f : Factor de corrección que considera la variación de la entalpía de fusión con la temperatura.

3. Resultados y Discusión

Caracterización fisicoquímica

Los copolímeros **P(HEMA-g-PCL)₃** sintetizados presentan masas molares comprendidas entre 27.700

y 60.100 g mol⁻¹, con dispersiones (\mathcal{D}) inferiores a 1,7 (Tabla 1).

Tabla 1. Caracterización SEC de copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ en estrella y ramificados.

Muestra	Tiempo ^(a) (h)	M _n ^(b) (g mol ⁻¹)	\mathcal{D} ^(b)
PCL*	--	11000	1,14
COP1	2	27700	1,68
COP2	5	60100	1,32
COP3	8	37900	1,14

^(a)Tiempo de reacción, ^(b)Masa molar promedio numeral (M_n) y dispersión (\mathcal{D}) determinados por SEC. *PCL homopolímero lineal obtenido por síntesis anónica (Ninago et al., 2019).

Los espectros FTIR muestran bandas de absorción correspondientes a bloques de PCL y PHEMA (ver Tabla 2). Se detectaron bandas de absorción de PCL a 1.724 cm⁻¹ (vibración de estiramiento del grupo carbonilo C=O), a 1.240 cm⁻¹ (enlaces O-C=O, Perova y Vij, 1996), y entre 3.500 y 3.100 cm⁻¹ se observó una fuerte banda de estiramiento asociada a la vibración del grupo O-H. Además, se detectaron bandas de estiramiento de C-H alifáticas a 2.985 y 2.854 cm⁻¹, típicas de poliésteres (Sahiner y Demirci, 2017). También se distinguieron bandas de absorción a 1.066 cm⁻¹ asignadas al agente de transferencia (Sun et al. 2006). Finalmente, se observó a 1.713 cm⁻¹ y 3.335 cm⁻¹ señales que corresponden a los grupos éster e hidroxilo. Respectivamente, del HEMA monómero, (Gupta et al. 2015).

Tabla 2. Bandas de absorción FTIR-ATR observadas en los copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ sintetizados.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignado a
1.724	Vibraciones de estiramiento del carbonilo C=O
1.240	Vibraciones de flexión del O-C=O
3.500 y 3.100	Banda de estiramiento asociada a la vibración O-H
2.985 y 2.854	C-H alifáticas
1.066	Bandas de absorción asignadas al agente de transferencia
1.713	Grupo éster R-CO-OR'

Caracterización térmica

Los copolímeros presentaron valores de temperatura de transición vítrea menores a los observados para PCL homopolímero lineal (-66,0 °C), comprendidos entre -62,3 °C y -59,8 °C. Asimismo, se observó una reducción en su temperatura de fusión obteniéndose valores de 35,4 °C, 50,1 °C y 38,3°C para COP1, COP2 y COP3, respectivamente. (Figura 3).

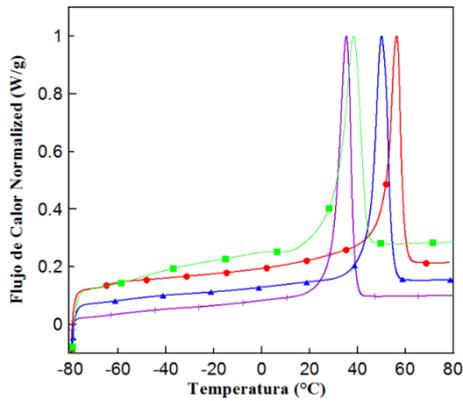


Figura 3. Curvas de DSC para PCL homopolímero lineal y P(HEMA-g-PCL)₃. Símbolos: (●) PCL, (+) COP1, (▲) COP2 y (■) COP3.

Los ensayos de estabilidad térmica mostraron los siguientes valores de temperaturas de descomposición máxima: 412,6 °C, 405,4 °C y 416,3 °C para COP1, COP2 y COP3, respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados en PCL y PHEMA homopolímeros (Redondo, 2018). Asimismo, los copolímeros presentaron menores valores de temperatura de inicio de degradación (T_{005}) respecto de PCL homopolímero lineal (Tabla 3), encontrándose todos por encima de 250°C (Figura 4).

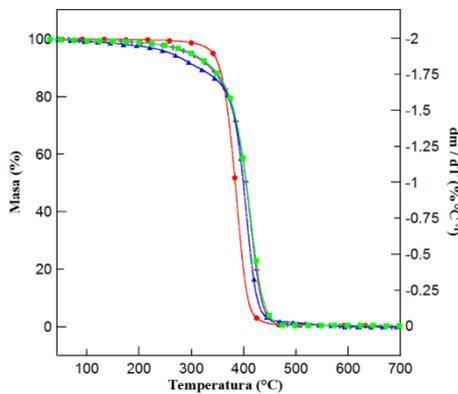


Figura 4. Curvas TGA de PCL homopolímero lineal y P(HEMA-g-PCL)₃. Símbolos: (●) PCL, (+) COP1, (▲) COP2 y (■) COP3.

Cristalización isotérmica

Los ensayos de cristalización isotérmica se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido, en el rango de temperaturas de 16 a 22 °C, con incrementos de 2 °C, siguiendo la secuencia experimental que se muestra en la Figura 5.

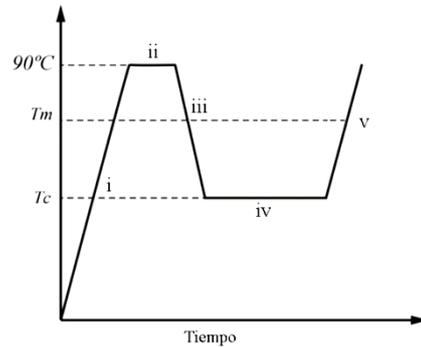


Figura 5. Secuencias de calentamientos, enfriamientos y pasos isotérmicos empleados en el estudio de cristalización isotérmica de los materiales estudiados.

- i. Se calentó la muestra de 15 a 90 °C a una velocidad de calentamiento de 10° C min⁻¹.
- ii. Se mantuvo a temperatura constante (90 °C) durante 5 minutos.
- iii. Se enfrió rápidamente (60 °C min⁻¹) hasta la temperatura de ensayo (T_c) con el propósito de evitar la cristalización del bloque de PCL en los P(HEMA-g-PCL)₃, y así analizar características del proceso de cristalización isotérmica.
- iv. Cristalización isotérmica a T_c .
- v. Una vez finalizada la cristalización del bloque de PCL en los P(HEMA-g-PCL)₃, se calentó la muestra hasta 90 °C a 10 °C min⁻¹ para determinar su porcentaje de cristalinidad.

Para evaluar el efecto de la presencia de ramas en la cristalización isotérmica de los copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃, se comparó con PCL homopolímero lineal sintetizado en trabajos previos del grupo (Ninago et al., 2019). En todos los casos, el flujo de calor en función del tiempo se registró para diferentes temperaturas de cristalización isotérmica (T_c). La Figura 6 muestra, a modo de ejemplo, las curvas de cristalización isotérmica a $T_c = 22$ °C para los polímeros estudiados. Como puede observarse, el proceso de cristalización completo en los copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ ocurre a tiempos mayores comparados con PCL homopolímero lineal. En este sentido, Wietor et al. 2011 reportaron que la presencia de ramificaciones dificulta la formación de cristalitas, incrementando el tiempo final de cristalización. Como se observa en la Figura 6, los copolímeros desplazan el pico exotérmico a tiempos mayores (la curva se vuelve más plana), aumentando el tiempo necesario para alcanzar el máximo grado de cristalización. Todas las experiencias se realizaron

bajo atmósfera de nitrógeno utilizando 0,01 g de muestra en cada ensayo.

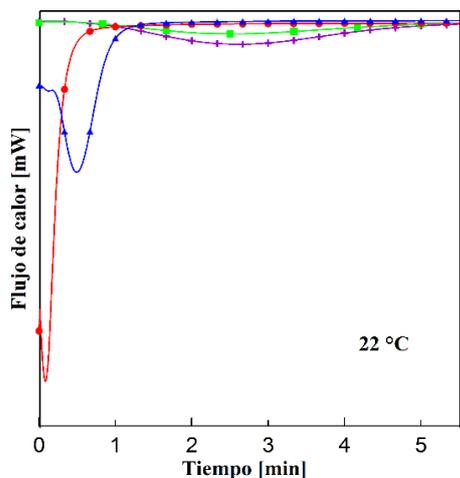


Figura 6. Curvas de cristalización isotérmica para PCL homopolímero lineal y copolímeros a 22 °C. Símbolos: (●) PCL, (+) COP1, (▲) COP2 y (■) COP3.

En la Figura 7 se muestran los datos de temperatura de fusión en el equilibrio (T_m^0) para PCL y los copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ sintetizados.

Estos valores son necesarios para el cálculo del factor f (que considera la variación de la entalpía de fusión con la temperatura) para hallar la velocidad de crecimiento global de los cristales.

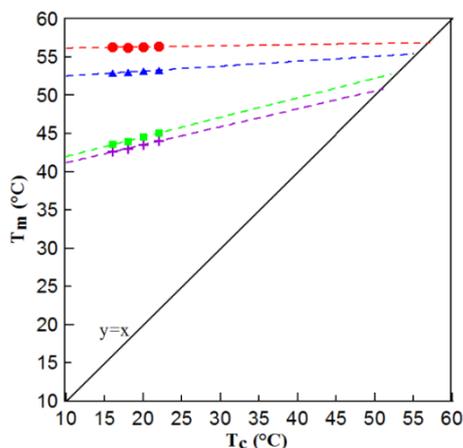


Figura 7. Temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0) para PCL y copolímeros. Símbolos: (●) PCL, (+) COP1, (▲) COP2 y (■) COP3.

Los datos experimentales obtenidos se utilizaron para trazar la ecuación de Hoffman-Week linealizada (Figura 8) y calcular los valores de K_g y G_0 . Como puede observarse en la Tabla 3, los valores de velocidad de crecimiento y de K_g para los

copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ resultaron menores a los obtenidos para PCL homopolímero lineal. Esto podría explicarse si se asume que la presencia de ramificaciones disminuye la movilidad global de las cadenas de PCL, reduciendo la capacidad de cristalización final del material en su conjunto.

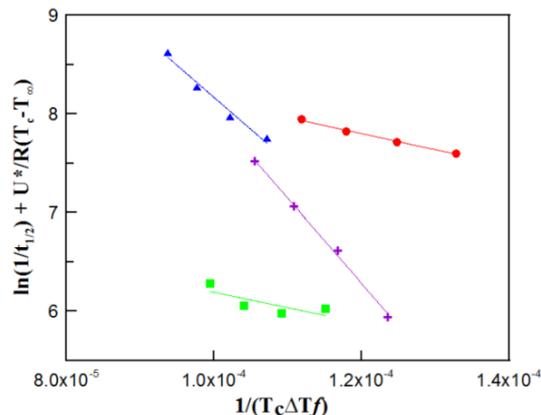


Figura 8. Modelo linealizado de Hoffman-Week para PCL y copolímeros. Símbolos: (●) PCL, (+) COP1 y (▲) COP2.

Tabla 3. Temperaturas de inicio de degradación determinadas por TGA y parámetros cinéticos de la ecuación H-W.

Muestra	$T_{005}^{(a)}$ °C	T_m^0 ^(b) °C	k_g ^(c) K ²	G_0 min ^{-1(c)}
PCL*	341,5	56,9	1,63E+04	1,73 E+04
COP1	297,5	50,8	1,12E+05	8,21 E+07
COP2	261,1	55,4	6,53E+04	2,37 E+06
COP3	299,9	53,0	2,71E+04	8,79 E+03

^(a) Determinado por TGA ^(b) Determinado gráficamente (Figura 7).
^(c) Determinado a partir del Modelo linealizado de Hoffman-Week (Figura 8).

4. Conclusiones

Se sintetizaron con éxito copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ ramificados y en estrella mediante la combinación de técnicas de polimerización ROP y RAFT, obteniéndose macromoléculas con masa molar controlada y valores de dispersión (\bar{M}_w/\bar{M}_n) inferiores a 1,7. Los ensayos térmicos revelaron que los copolímeros sintetizados presentaron temperaturas de fusión menores a las reportadas para

el PCL homopolímero lineal; sin embargo, su estabilidad térmica no se vio comprometida. De los datos obtenidos por DSC, se observó que los copolímeros P(HEMA-g-PCL)₃ exhiben valores de tasa de crecimiento más altas en comparación con PCL homopolímero lineal, según el análisis de la teoría de Hoffman-Weeks empleada. Estos resultados sugieren que las ramificaciones presentes podrían disminuir la movilidad de las cadenas PCL y afectar la capacidad de cristalización del material en su conjunto.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET, Argentina), la Universidad Nacional del Sur (UNS, Argentina), el Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT, Argentina Grant PICT-2016-0181), y la Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo, Argentina, Beca SIIP 06/L030-B) por el apoyo financiero brindado para la realización de esta investigación.

5. Referencias

- Gan Z., Jianc B., and Zhang J. (1996). *Poly(8-Caprolactone)/Poly(Ethylene Oxide) Di Block Copolymer. Isothermal Crystallization and Melting Behavior*. Journal of Applied Polymer Science, 56(6), 961-67.
- Gupta V.K., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-ghoshekandi R., Yari M., and Yousefinejat O. (2015). *Experimental study of surfaces of hydrogel polymers HEMA, HEMA-EEMA-MA, and PVA as adsorbent for removal of azo dyes from liquid phase*. Journal of Molecular Liquids, 206, 129-136.
- Hoffamn J. D. (1982). *Role of reptation in the rate of crystallization of polyethylene fractions from the melt*. Polymer, 23, 656-670.
- Malikmammadov, E., Tanir, T. E., Kiziltay, A., Hasirci, V., & Hasirci, N. (2018). *PCL and PCL-based materials in biomedical applications*. Journal of Biomaterials science, Polymer edition, 29(7-9), 863-893.
- Mandelkern, L. (2004). *Crystallization Kinetics of Homopolymers: Overall Crystallization: A Review*. Biophysical Chemistry, 112 (2-3), 109-116.
- Ninago M. D., Redondo F.L., De Freitas A. G.O., Giacomelli C., Ciolino A. E., and Villar M. A. (2019). *Effects of Branches on the Isothermal Crystallization of Copolymers Based on Poly(ε-Caprolactone)*. Macromolecular Symposia, 383(1), 1-6.
- Ninago, M. D. (2012). *Síntesis y Caracterización de Copolímeros En Bloque Lineales Basados En Siloxano*. Tesis de Doctor en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- Ninago, M. D., Satti A., Ciolino A. E., Valles E. M., Villar M. A., Vega D. A., Sanz A., Nogales A. and Rueda D.R. (2010). *Synthesis and Morphology of Model PS-b-PDMS Copolymers*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 48(April): 3119-3127.
- Pamfil, D., Vasile, C., Tartău, L., Vereștiuc, L., & Poiată, A. (2017). *pH-Responsive 2-hydroxyethyl methacrylate/citraconic anhydride-modified collagen hydrogels as ciprofloxacin carriers for wound dressings*. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 32(4), 355-381.
- Redondo, F. L., Ninago M. D., De Freitas A. G.O., Giacomelli C., Ciolino A. E. and Villar M. A. (2018). *Tailor-Made, Linear, and 'Comb-like' Polyester-Based Copolymers: Synthesis, Characterization, and Thermal Behavior of Potential 3D-Printing/Electrospinning Candidates*. International Journal of Polymer Science, 2018 1-15.
- Redondo, F. L. (2018). *Síntesis y Caracterización de Copolímeros Bloque Biocompatibles*. Tesis de Doctor en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- Shanier, N., and Demirci S. (2017). *The Use of Graphene Oxide-Embedded Superporous Poly (2-Hydroxyethylmethacrylate) Cryogels for p (Aniline) Conductive Polymer Synthesis and Their Use in Sensor Applications*. Materials & Design, 120, 47-55.
- Sun, H., Lin M., Cunxian S. Ā., Xiumin C., and Wang P. (2006). *The in Vivo Degradation , Absorption and Excretion of PCL-Based Implant*. Biomaterials, 27(9), 1735-1740.
- Perova T.S., Vij J. K., . Xu. (1996). *"Fourier Transform Infrared Study of Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) PHEMA"*. Colloid Polym Sci 17 (4), 319-25.

Wietor, J. L., Van Beek, D. J. M., Peters, G. W.,
Mendes, E., and Sijbesma, R. P. (2011). *Effects of
branching and crystallization on rheology of
polycaprolactone supramolecular polymers with
ureidopyrimidinone end groups*. *Macromolecules*,
44, 1211.