



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Síntesis y caracterización de copolímeros bloque para el desarrollo de patrones periódicos en la nano-escala

Vivina Hanazumi

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2017



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Síntesis y caracterización de copolímeros bloque para el desarrollo de patrones periódicos en la nano-escala

Vivina Hanazumi

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2017

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre Abril de 2012 y Marzo de 2017, bajo la dirección de los Doctores Enrique M. Vallés y Jorge A. Ressa.



Vivina Hanazumi



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 27/03/2017, mereciendo la calificación de 10 (Sobresaliente)

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente a mis directores, los Dres. Enrique Vallés y Jorge Ressia, quienes me permitieron esta oportunidad, confiando en mí desde un principio y me guiaron a lo largo de esta Tesis. Por su experta labor de dirección y su constante apoyo, necesarios para mi formación en el campo de la investigación.

Al Dr. Andrés Ciolino, quien sin ser mi director, me ayudó continuamente en el desarrollo de la Tesis, quien dedicó horas en el laboratorio y me brindó su apoyo profesional y humanista en todo momento.

Hago extensivo mi agradecimiento al personal del grupo de Polímeros y a las personas que forman parte de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) por su ayuda permanente. A Mario por introducirme en el mundo de la síntesis polimérica y, a Camila y Leonardo por compartir estos años en el laboratorio conmigo.

Quiero agradecer al Dr. Daniel Vega, Director del Instituto de Física del Sur (IFISUR, UNS-CONICET) y a su grupo de trabajo, Anabella y Soledad, por sus enseñanzas y consejos con los ensayos de Microscopía por Fuerza Atómica (AFM). A M. Julia Yañez y M. Claudia Marchi, por su ayuda con el análisis morfológico, parte fundamental de la Tesis.

A mis compañeros de oficina actuales, que me apoyaron constantemente, y a los anteriores, que formaron parte de mis inicios en esta etapa, a Carolina por escucharme y entenderme, siempre. Así como también aquellos con quienes compartí trabajos, viajes y al grupo polimérico en general, quienes hicieron que esta estadía se convierta en un momento imborrable.

Quiero agradecer fundamentalmente, a mi familia y amigos, por sus consejos y constante apoyo en mi vida. Gracias a ustedes hoy logro finalizar otra etapa, y sé que siempre podré contar con su compañía.

Por último, agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur por su apoyo financiero para desarrollar este trabajo.

La mente que se abre a una nueva
idea jamás volverá a su tamaño
original.

Albert Einstein

Resumen

En las últimas décadas, el interés por los sistemas poliméricos, en particular por los copolímeros bloque, ha ido incrementándose, no solo desde el punto de vista académico sino también desde el tecnológico, porque permiten obtener materiales con propiedades específicas debido a la presencia de sus dos o más fases. Además, los copolímeros bloque presentan procesos de separación en microfases o formación de estructuras auto-ensambladas que los convierte en excelentes candidatos para aplicaciones en nanotecnología y electrónica.

En esta Tesis se desarrollan técnicas para la obtención de membranas nanoporosas a partir del auto-ordenamiento de copolímeros bloque de Poli(estireno)-*bloque*-Poli(metil metacrilato), PS-*b*-PMMA.

Los copolímeros fueron sintetizados, empleando polimerización aniónica en alto vacío, y caracterizados química y térmicamente mediante numerosas técnicas analíticas, tales como Cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), Resonancia Magnética Nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA).

Todos los copolímeros mostraron tener un control adecuado de las masas molares, presentando bajos índices de polidispersión para un amplio rango de masas molares y composiciones, además los resultados permitieron corroborar la formación de nanoestructuras.

Se prepararon películas de los copolímeros sobre sustratos de silicio (Si), en los cuales se implementaron técnicas para la orientación de los dominios de PMMA en la matriz de PS. La metodología con mejores resultados fue la aplicación de una película de un copolímero al azar de PS-*r*-PMMA, de composición similar a los copolímeros bloque, que actúe como neutralizante del sustrato de modo que ambos bloques del copolímero sean afines a la superficie.

Posteriormente, se degradó el bloque de PMMA, de manera de obtener una membrana nanoporosa. Estas membranas se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía de Fuerza atómica (AFM), y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las membranas nanoporosas presentaron poros de los tamaños esperados de modo de poder convertirse en prototipos para la preparación de membranas de filtración en aplicaciones industriales, como por ejemplo, filtros de virus.

Los resultados informados en esta Tesis constituyen un aporte de interés respecto a las técnicas de preparación de membranas ya existentes. En tal sentido, se ha desarrollado una metodología de separación de las películas del sustrato, de modo de poder desarrollar una tecnología que permita soportarlas en sustratos porosos con el objeto de obtener membranas de filtración de virus u otras sustancias de tamaños similares.

Abstract

In recent decades, interest in polymeric systems, in particular block copolymers, has been increasing, not only from the academic but also from the technological point of view. This allows obtaining materials with specific properties due to the presence of the two or more phases. In addition, block copolymers exhibit microphase separation and the formation of self-assembled structures, which makes them excellent materials for applications in nanotechnology and electronics.

In this thesis, techniques were developed for obtaining nanoporous membranes from the self-ordering of polymer blocks in Poly(styrene) -*block*-Poly (methyl methacrylate), PS-*b*-PMMA.

The copolymers were synthesized using high vacuum anionic polymerization and characterized chemically and thermally using analytical techniques such as Size Exclusion Chromatography (SEC), Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA).

All the copolymers showed adequate control of the molar masses, presenting low polydispersity rates on a wide range of molar masses and compositions, besides the results allowed to corroborate the formation of nanostructures.

Films of the copolymers were prepared on silicon (Si) substrates, in which several technics were implemented for the orientation of the PMMA domains in the PS matrix. The methodology with the best results was the application of a film of a random PS-*r*-PMMA copolymer, of similar composition to the block copolymers, which acts as a neutralizer of the substrate so that both blocks of the copolymers are surface related.

Subsequently, the PMMA block was degraded in order to obtain a nanoporous membrane. These membranes were characterized morphologically by Atomic Force Microscopy (AFM), and Scanning Electron

Microscopy (SEM). Nanoporous membranes presented pores of the expected sizes for converting in prototypes for the preparation of filtration membranes in industrial applications, such as virus filters.

The results reported in this thesis constitute a contribution of interest regarding the techniques of preparation of already existing membranes. In this sense, a methodology has been developed for separating the films from the substrate, in order to develop a technology that allows them to be supported on porous substrates with the object of obtaining filtration membranes for virus or similar sized substances.

Certificamos que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridos por los jurados.

Director: Dr. Enrique M. Vallés

Director Adjunto: Dr. Jorge A. Ressa

Índice

Índice de Figuras

Índice de Tablas

Nomenclatura

Índice.

Pág.

Capítulo 1. Introducción y Objetivos

1.1	Introducción general	1
1.2	Objetivos del trabajo	3
1.3	Organización de tesis	3
1.4	Referencias	5

Capítulo 2. Fundamentos y generalidades

2.1	Fundamentos y generalidades	8
2.2	Métodos de polimerización para la síntesis de copolímeros bloque	11
2.2.1	Masa molar	12
2.2.2	Comportamiento térmico	14
2.3	Auto-ensamblado de copolímeros	16
2.4	Degradación de los polímeros	20
2.5	Referencias	22

Capítulo 3. Síntesis de copolímeros: Parte teórica

3.1	Introducción	27
3.2	Mecanismos generales de reacción	28
3.2.1	Reacciones de iniciación	28
3.2.1.1	Iniciadores	30
3.2.2	Reacciones de propagación	31
3.2.2.1	Influencia del contraión metálico	32
3.2.2.2	Influencia del disolvente	32
3.2.2.3	Influencia de la temperatura	32
3.2.2.4	Influencia de la estructura del monómero	33
3.2.3	Reacciones de finalización	33
3.2.3.1	Reacciones de finalización de cadenas	33
3.2.3.1.1	Estabilidad de los compuestos poliméricos organolíticos	33
3.2.3.2	Reacciones de transferencia de cadenas	34
3.3	Condiciones generales para las reacciones de polimerización ...	34
3.4	Síntesis aniónica de copolímeros bloque	35
3.5	Síntesis de copolímeros bloque por polimerizaciones por transferencia atómica (ATRP)	38
3.6	Referencias	40

Capítulo 4. Síntesis aniónica de copolímero: Obtención y caracterización de los copolímeros bloque	
4.1	Introducción 44
4.2	Síntesis de <i>sec</i> - Butil litio (<i>sec</i> - Bu ⁻ Li ⁺) 44
4.2.1	Determinación del título de la solución de <i>sec</i> - Bu ⁻ Li ⁺ sintetizada por método indirecto 47
4.3	Polimerización del estireno monómero 48
4.4	Copolimerización PS- <i>b</i> -PMMA en THF. Bloque de MMA 52
4.4.1	Polimerización aniónica de MMA 53
4.5	Caracterización de los macroiniciadores y de los copolímeros bloque PS- <i>b</i> -PMMA 57
4.5.1	Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) 57
4.5.2	Cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) 57
4.5.3	Resonancia magnética nuclear (¹ H-NMR) 58
4.5.4	Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) 58
4.5.5	Análisis térmico de lo copolímeros mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) 58
4.6	Análisis y discusión de resultados 58
4.7	Síntesis de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP 66
4.8	Conclusiones 66

Índice

4.9	Referencias	68
Capítulo 5. Técnicas para la preparación de membranas		
5.1	Introducción	73
5.2	Mecanismo de deposición de las películas. Teoría del Spin-coating	77
5.2.1	Determinación de las velocidades de rotación y medición de espesores	80
5.2.1.1	Selección de la velocidad de rotación	81
5.3	Mecanismo de preparación de las películas nanoporosas	83
5.3.1	Técnica de orientación alternativa mediante la aplicación de un campo eléctrico	84
5.4	Tratamiento térmico para facilitar el ordenamiento de la microestructura	85
5.5	Degradación Ultravioleta (UV)	85
5.6	Obtención de películas separadas del sustrato	89
5.7	Caracterización morfológica de las películas	90
5.8	Referencias	91
Capítulo 6. Análisis y discusión de resultados. Parte I		
6.1	Introducción	98
6.1.1	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	98
6.1.2	Medición de las longitudes de los dominios	100

Índice

6.2	Análisis morfológico de PS- <i>b</i> -PMMA depositados sobre el sustrato de Si	100
6.2.1	Medición de las longitudes de los dominios	106
6.3	Técnica de orientación alternativa mediante la aplicación de un campo eléctrico	108
6.4	Caracterización de las películas mediante Microscopía Electrónica de Barrido SEM	109
6.5	Conclusiones	110
6.6	Referencias	112
Capítulo 7. Análisis y discusión de resultados. Parte II		
7.1	Introducción	114
7.2	Películas soportadas en el sustrato de Si	114
7.3	Caracterización de las películas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM	123
7.3.1	Análisis de las películas “flotadas” por TEM	123
7.4	Conclusiones	125
7.5	Referencias	127
Capítulo 8. Conclusiones generales y trabajos futuros		
8.1	Conclusiones generales	129
8.2	Propuestas de Trabajos futuros	130
8.2.1	Flotación de las membranas nanoporosas	131

Índice

8.2.2	Síntesis de copolímeros por polimerizaciones radicalarias controladas CRP	131
8.2.3	Métodos alternativos de ordenamiento de los dominios en las películas	131
8.3	Referencias	134

Anexos

Anexo 1:	Sistema de Vacío	136
Anexo 2:	Purificación de solventes y reactivos	138
Anexo 3:	Determinación de las composiciones por $^1\text{H-NMR}$	141
Anexo 4:	Síntesis de copolímeros bloque de PS- <i>b</i> -PMMA por ATRP ...	151
Anexo 5:	Reacción de polimerización radicalaria de PS- <i>r</i> -PMMA	159

Índice de Figuras

		Página
Figura 2.1	Esquema de copolímeros al azar, bloque e injertados. Ref: ● Monómero A; ○ Monómero B.	8
Figura 2.2	Detalle de la formación de una micela de geometría esférica en disolución a partir de un copolímero de dos bloques genérico A- <i>b</i> -B	9
Figura 2.3	Esquema de los métodos de polimerizaciones vivas para la preparación de copolímeros bloque. Referencia: PCV: polimerización controlada viva.	12
Figura 2.4	Distribución de masas molares típica de un material polimérico.	13
Figura 2.5	Transiciones de fase de diferentes materiales en función de la temperatura. A: amorfo; B: semicristalino; C: totalmente cristalino	15
Figura 2.6	Esquema de varias estructuras ordenadas formadas por copolímeros bloque, presentadas como una función de la fracción de volumen de bloque minoritario (rojo claro). A medida que la fracción de volumen del bloque minoritario aumenta de 0 (izquierda) a 0,50 (derecha), los elementos básicos de la estructura ordenada cambian como: esferas → cilindros → bicontinuo → láminas.(Sarkar and Alexandridis 2015)	19
Figura 2.7	Esquema del procedimiento de fabricación de membranas nanoporosas.	20

Figura 3.1	Esquema del mecanismo de finalización. Transferencia de cadenas.	34
Figura 3.2	Esquema de la polimerización aniónica del copolímero bloque PS- <i>b</i> -PMMA.	37
Figura 3.3	Esquema de la reacción de polimerización por ATRP.	39
Figura 4.1	Esquema del reactor empleado para la síntesis de <i>sec</i> -Bu·Li ⁺ . Referencias: (a) : Reactor de síntesis; (b) : Sección de purga; (c) Balón colector; I : cloruro de <i>sec</i> -butilo; Li⁰ : Litio metálico; P : ampolla con solución de <i>sec</i> -Bu·Li ⁺ purga; VCL : Conexión a la línea de vacío; MC : Constricción media; PC : Constricción purga; F : filtro de vidrio sinterizado	45
Figura 4.2	Fotografía del equipo utilizado, conectado a la línea de vacío y en proceso de destilación del solvente.	45
Figura 4.3	Reacciones de iniciación y propagación en la polimerización aniónica de Poli(estireno) (PS)	48
Figura 4.4	Esquema del reactor empleado para la síntesis de PS·Li ⁺ . Referencias: I : <i>sec</i> -Bu·Li ⁺ ; S : ampolla con el estireno monómero; A : ampolla de recolección del polímero; R : Reactor de síntesis; P : Sección de purga; VCL : Conexión a la línea de vacío; PC : Constricción de la purga; s : Septum; RC : Constricción del reactor.	49
Figura 4.5	Síntesis de PS: Esquema del proceso de destilación del solvente desde la purga (P) hacia el reactor (R). Ref: A : Ampolla de almacenado; I : Iniciador, <i>sec</i> -	50

	Bu·Li ⁺ ; S : Ampolla con estireno monómero; RC : Constricción del reactor.	
Figura 4.6	Fotografía del primer bloque del copolímero, PS·Li ⁺ en ciclohexano, (E1).	51
Figura 4.7	Esquema de mezclas de THF/C ₆ H ₁₂ a -78 °C en N ₂ líquido e Isopropanol. Referencias: 20% (80/20 v/v); 30% (70/30 v/v); 50%(50/50 v/v).	53
Figura 4.8	Esquema del reactor empleado para la síntesis de PS- <i>b</i> -PMMA. Referencias: P1 : <i>sec</i> -Bu·Li ⁺ de purga; I : DFE; M1 : PS·Li ⁺ ; M2 : ampolla con metil metacrilato monómero; F : Metanol para la finalización; R : Reactor de síntesis; P : Sección de purga; VCL : Conexión a la línea de vacío; PC : Constricción purga; RC : Constricción del reactor.	54
Figura 4.9	Fotografía del reactor de polimerización del bloque de PMMA, separado de la purga.	55
Figura 4.10	Fotografía del reactor con el complejo formado por el PS·Li ⁺ y DFE.	55
Figura 4.11	Fotografía de la reacción de polimerización del bloque de MMA a baja temperatura en un baño de N ₂ líquido e Isopropanol.	56
Figura 4.12	Fotografía del copolímero PS- <i>b</i> -PMMA precipitado en un exceso de metanol helado.	56
Figura 4.13	Espectros FTIR correspondientes al PS (E1) (naranja, superior), PMMA (negro, medio) y PS- <i>b</i> - PMMA (C69) (azul, inferior).	59

Figura 4.14	Distribución de masa molares E1 (azul) y C69 (rojo) determinado por SEC en THF a temperatura ambiente.	62
Figura 4.15	Distribución de masa molares E3 (azul) y C65 (rojo) determinado por SEC en THF a temperatura ambiente.	62
Figura 4.16	Curvas de DSC en el 2º calentamiento, de 20 a 200 °C. Referencia: C69 (curva roja), C78 (curva azul), C65 (curva fucsia) y C68 (curva negra).	64
Figura 4. 17	Análisis Termogravimétrico del copolímero C69 . Referencia: Curva de pérdida de peso (curva negra); DTG (curva azul).	65
Figura 5.1	Copolímero bloque PS- <i>b</i> -PMMA depositado sobre sustratos de Si después del recocido.	77
Figura 5.2	Análisis mediante AFM, imagen de fase, del copolímero bloque depositado directamente sobre el sustrato de Si.	77
Figura 5.3	Esquema de las etapas en el proceso de <i>spin coating</i> .	79
Figura 5.4	Problemas recurrentes en el proceso de <i>spin coating</i> .	80
Figura 5.5	Espesor de la película del neutralizante antes y después del lavado.	82
Figura 5.6	Espesores de las películas de los copolímeros bloque a diferentes velocidades.	82
Figura 5.7	Esquema del proceso de deposición de películas	83

Figura 5.8	Fotografía del sistema para aplicación de campo eléctrico	84
Figura 5.9.	Degradación de PS (■) y PMMA (●) homopolímeros en cámara de UV en función del tiempo. Línea de tendencia: $M_n = a + b \cdot t$ PS (rojo) y PMMA (azul).	87
Figura 5.10	Distribución de masa molecular de PMMA homopolímero degradado por UV en función del tiempo. PMMA: 0 horas de exposición (azul), 24 horas de exposición (rojo), 300 horas de exposición (negro), 300 horas de exposición más lavado con ácido acético (fucsia).	87
Figura 5.11	Distribución de masa molecular de PS homopolímero degradado por UV en función del tiempo. PS: 0 horas de exposición (azul), 24 horas de exposición (rojo), 100 horas de exposición (naranja), 300 horas de exposición (negro), 300 horas de exposición más lavado con ácido acético (fucsia).	88
Figura 5.12	Esquema del procedimiento de obtención de películas flotadas.	90
Figura 6.1	Esquema de la longitud de onda periódica	100
Figura 6.2	Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C69 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, previo al tratamiento térmico. Área escaneada: a) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$; b) $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.	101

Figura 6.3	Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C69 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 °C por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 3 μm x 3 μm.	102
Figura 6.4	Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C78 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, previo al tratamiento térmico. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 1 μm x 1 μm.	103
Figura 6.5	Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C78 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 °C por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 3 μm x 3 μm.	103
Figura 6.6	Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C68 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 °C por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 3 μm x 3 μm.	105
Figura 6.7	Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C65 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 °C por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 3 μm x 3 μm.	106
Figura 6.8	Esquema de la medición de dominios	107
Figura 6.9	Imagen de fase de AFM. C69 sobre Si con un campo de 1.000 V, área escaneada 0,5 μm x 0,5 μm	108

Figura 6.10	Imágenes de SEM, copolímeros bloque soportados en un sustrato de Si neutralizado antes de degradar el bloque PMMA. a) C69 ; b) C78 ; c) C65 (esta muestra se encontraba teñida con oxido de Rutenio (RuO_4)); d) C68	110
Figura 7.1	Imágenes de SEM para el copolímero C69 sobre el sustrato de Si, expuesto una vez a la cámara de degradación UV y posterior lavado con ácido acético.	116
Figura 7.2	Imágenes de SEM para el copolímero C78 sobre el sustrato de Si, expuesto una vez a la cámara de degradación UV y posterior lavado con ácido acético.	117
Figura 7.3.	Imágenes de SEM para el copolímero C69 sobre el sustrato de Si, expuesto a dos ciclos de degradación en la cámara UV y posterior lavado con ácido acético.	119
Figura 7.4.	Imágenes de SEM para el copolímero C78 sobre el sustrato de Si, expuesto a dos ciclos de degradación en la cámara UV y posterior lavado con ácido acético.	120
Figura 7.5	Histograma de los tamaños de poros. Referidos a las Figuras: a) 7.3 a; b) 7.3 b; c)7.4 a; d) 7.4 b.	121
Figura 7.6	Imágenes de SEM de perfil para el copolímero C78 sobre el sustrato de Si, expuesto una vez a la cámara de degradación UV y posterior lavado con ácido acético.	122

Figura 7.7	Imágenes de las películas del copolímero C78 sobre una grilla TEM.	123
Figura 7.8	Imágenes de TEM para el copolímero C78 soportada sobre la grilla TEM. a) 20.000 x; b) 50.000 x; c) 100.000 x; d) 200.000 x.	125
Figura 8.1	Imagen de fase de AFM de una película del C68 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar. $\omega = 3.000$ rpm, área escaneada $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.	133
Figura A1.1	Esquema del sistema de vacío implementado.	137
Figura A3.1	Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C69 en CDCl_3	142
Figura A3.2	Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C78 en CDCl_3	144
Figura A3.3	Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C65 en CDCl_3	146
Figura A3.4	Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C68 en CDCl_3	148
Figura A3.5	Espectro $^1\text{H-NMR}$ de PS-<i>r</i>-PMMA en CDCl_3	150
Figura A4.1	Espectro FTIR del Copolímero PS- <i>b</i> -PMMA (Cop B)	155
Figura A4.2	Espectro $^1\text{H-NMR}$ del Cop B.	156
Figura A5.1	Fracción molar del componente S en el copolímero como función de la alimentación para una relación de reactividades $r_S = 0,52$ y $r_{\text{MMA}} = 0,46$	160

Índice de Tablas

Tabla 4.1	Análisis mediante SEC en tolueno a temperatura ambiente.	47
Tabla 4.2	Detalles de las reacciones de polimerización aniónica de los bloques de PS·Li ⁺	52
Tabla 4.3	Detalles de las condiciones experimentales para la polimerización aniónica de los copolímeros bloques de PS- <i>b</i> -PMMA	56
Tabla 4.4	Masa molar promedio en número (M _n), índice de polidispersión (PD) y fracción molar (x _{PS}) mediante SEC y ¹ H-NMR.	61
Tabla 5.1	Parámetros en los cálculos para las mediciones de espesor de cada película.	81
Tabla 6.1	Longitudes de los dominios a partir del análisis de imágenes	107
Tabla 7.1	Longitud de dominios promedio de las películas, determinado mediante Transformada de Fourier luego de dos ciclos de degradación.	121
Tabla A4.1	Relaciones molares de monómero (M), iniciador (I), catalizador (C), ligando (L), para la síntesis de PS por ATRP, M _w y PD.	153
Tabla A4.2	Crecimiento de la polimerización en función del tiempo	154

Nomenclatura

$^1\text{H-NMR}$	Resonancia magnética Nuclear de Protón
ΔG_{SA}	Energía libre de Gibbs
ΔH_{SA}	Cambio de entalpía
ΔS_{SA}	Cambio de entropía
ϵ_i	Constantes dieléctricas
λ	Longitud de onda
ω	Velocidad de rotación
$d\omega/dt$	Aceleración centrípeta
ρ_c	Densidad crítica de CO_2
ρ_S	Densidad del S
ϕ_{PS}	Fracción volumétrica del PS
χ_{eff}	Parámetro de interacción efectivo
A—H	Agente de transferencia, ácidos de Brønsted
A—Li	Especie intermedia
A—X	Agente de transferencia
A- <i>b</i> -B	Copolímero dibloque genérico
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
ATRP	Polimerización radicalaria por transferencia atómica
B \cdot	Compuesto organolítico (base de Lewis)
C_6H_{12}	Ciclohexano
$\text{CH}_2=\text{CHX}$	Monómero vinílico reactivo
CO_2	Dióxido de carbono
CRP	Polimerización radicalaria controlada
DFE	1,1'-difenil etileno

Nomenclatura

DPHLi	Difenilhexil litio
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura
f_i	Fracción volumétrica
FTIR	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier
IR_i	Índice de refracción
K	Potasio
KBr	Bromuro de potasio
k_i	Constante de iniciación
k_p	Constante de propagación
L_0	Separación entre dominios
Li^0	Litio metálico
Li	Litio
M	Masa molar del polímero
MC	Constricción media
MMA	Metil metacrilato
Mn	Masa molar promedio en número
Mw	Masa molar promedio en peso
N	Grado global de polimerización
N_2	Nitrógeno
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butil litio
Na	Sodio
n_i	número de moles cuya masa es M_i
P_c	Presión crítica de CO ₂
PC	Constricción purga

Nomenclatura

PCV	Polimerización controlada viva
PD	Índice de polidispersión
PDMS- <i>b</i> -PMMA	Poli(dimetil siloxano)- <i>bloque</i> -Poli(metil metacrilato)
pKa	Constante de acidez
PLi	Cadena en crecimiento
PMMA	Poli(metil metacrilato)
PS	Poli(estireno)
PS- <i>b</i> -PMMA	Poly(estireno)- <i>bloque</i> -Poli(metil metacrilato)
PS·Li ⁺	Poli(estiril) litio
PS- <i>r</i> -PMMA	Poli(estireno)-azar-Poli(metil metacrilato)
PSS	Poli(estiren sulfonato)
R·	Especie radical
RuO ₄	Óxido de rutenio
RX	Haluro orgánico
S	Estireno monómero
SEC	Cromatografía por Exclusión de Tamaños
<i>sec</i> -Bu·Li ⁺	<i>sec</i> -Butil litio, 2-litio butano
[<i>sec</i> -Bu·Li ⁺]	Concentración de <i>sec</i> -Butil litio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Si	Silicio
SiO ₂	Óxido de silicio
T200	Grilla de cobre para TEM
T _c	Temperatura crítica del CO ₂
T _d	Temperatura de degradación
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TESLA	Generador de alto voltaje

Nomenclatura

Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
Tm	Temperatura de fusión
UV	Ultravioleta
VCL	Conexión a la línea de vacío
Vol_I	Volumen del iniciador
Vol_S	Volumen de monómero
X	Grupo electroceptor
x_{PS}	Fracción molar del PS



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción general

La síntesis de macromoléculas de estructura y masa molar conocida ha contribuido en gran medida a la interpretación de las relaciones existentes entre estructura molecular y propiedades físicas de homo y copolímeros. En los últimos años se ha estudiado la síntesis de copolímeros bloque por polimerización aniónica. Esta técnica es uno de los métodos más utilizados para asegurar un buen control, tanto de la estructura de la macromolécula como de la distribución de masas moleculares (Saam, Gordon, and Lindsey 1970; Hadjichristidis et al. 2000; Morton 1983).

Debido al gran control sobre el material obtenido que caracterizó este tipo de síntesis, se ha demostrado que es posible obtener el ordenamiento de los dominios en los copolímeros (Ryu et al. 2009; Seung Yun Yang et al. 2010). Sin embargo, una de las desventajas principales de la síntesis aniónica es fundamentalmente la complejidad de los procedimientos involucrados, como el alto nivel de pureza requerido para los reactivos y el cuidadoso control de las condiciones de reacción.

Una posibilidad de gran relevancia que permite esta técnica, consiste en obtener películas nanoestructuradas, a partir de los copolímeros bloque, que pudieran servir como materiales de base para ser utilizados en aplicaciones tecnológicas, tales como la producción de máscaras para nanolitografía, nanoreactores para la síntesis de nanopartículas inorgánicas, cristales fotónicos para almacenar y confinar la luz, arreglos de puntos cuánticos para láseres, materiales nanoporosos, membranas y dispositivos de separación molecular, filtración de virus, *screening* de ADN, materiales con propiedades ópticas no-lineales y materiales con propiedades mecánicas sin precedentes (Ruzette and Leibler 2005).

De todas estas aplicaciones de alto impacto tecnológico, una de las más interesantes y con mayor perspectiva de poder constituirse en un desarrollo de gran relevancia, es la posibilidad de obtener membranas nanoporosas con buena estabilidad dimensional que podrían ser utilizadas

para la filtración selectiva de virus, u otras sustancias de escala nanométrica.

Una vez seleccionado el copolímero de interés, en términos de composición, masa molar, arquitectura y selectividad ante ataques químicos, la generación de membranas porosas requiere, en primer lugar, de la obtención de patrones altamente ordenados con morfologías bien definidas y, en segundo, la posibilidad de producir ataques selectivos a uno de los dos bloques para generar los poros del tamaño deseado.

La síntesis exitosa de este tipo de membranas comenzó a ser reportada recientemente, principalmente a partir de los trabajos de Russell, Yang y otros (S. Y. Yang et al. 2006; Jackson and Hillmyer 2010; Seung Yun Yang et al. 2008). Ellos trabajaron con copolímeros bloque del tipo Poliestireno-*bloque*-Polimetil metacrilato (PS-*b*-PMMA) que les permitieron obtener membranas de PS conteniendo cilindros de PMMA de radio nanométrico orientados en sentido perpendicular a la superficie de la membrana. Estos cilindros de PMMA pueden ser posteriormente degradados y eliminados de forma tal de obtener membranas con poros homogéneos de radios del orden de ~20 nm, permitiendo su utilización para filtrar virus y moléculas de diferentes tamaños con gran selectividad.

Una de las grandes ventajas del empleo de copolímeros bloque para la preparación de películas nanoestructuradas, además de permitir un gran control de las propiedades a partir de las características individuales de cada bloque, es la distribución extremadamente angosta y la uniformidad de tamaño de poros que pueden obtenerse con esta técnica (Park, Yoon, and Thomas 2003). Sin embargo, uno de los principales desafíos para lograr estos resultados es el control de la microestructura. Dado que la gran mayoría de las aplicaciones requiere de una alta precisión en la localización de los dominios, alto grado de ordenamiento y baja densidad de defectos, han sido propuestas diferentes estrategias para manipular y ordenar la microestructura de los copolímeros. Por ejemplo, en la literatura se encontraron trabajos donde se induce el ordenamiento de las

Capítulo 1

nanoestructuras mediante la aplicación de campos eléctricos, aprovechando el contraste dieléctrico entre los bloques para eliminar defectos y orientar dominios (Olszowka et al. 2009; Xu et al. 2005). La aplicación de tensiones de corte permite también generar patrones altamente ordenados en la escala de los centímetros (Marencic et al. 2010). Otra técnica que se ha reportado es la modificación de la superficie del sustrato donde se deposita la solución de polímero que va a generar la membrana (Andreozzi et al. 2011).

1.2 Objetivo del trabajo.

En esta Tesis, se propone obtener membranas nanoporosas a partir de la utilización de copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA sintetizados por polimerización aniónica. Para ello se ha trabajado en el ordenamiento de largo alcance en películas delgadas de copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA con diferentes composiciones del bloque de PMMA. Esto hizo posible la obtención de dominios cilíndricos o en forma de lamelas de PMMA en una matriz de PS y orientados en forma perpendicular a la superficie de la membrana. Posteriormente se estudiaron técnicas de degradación para los bloques de PMMA de modo de generar poros de diámetro controlado en el orden de los nanómetros.

Finalmente, una vez obtenidas las membranas porosas soportadas sobre un sustrato sólido, se estudiaron técnicas que permitieran despegarlas del soporte en el que fueron obtenidos para obtener películas de copolímeros nanoporosas sin ningún medio de soporte, lo cual permite avanzar en el desarrollo de membranas para filtración de virus y otras entidades de dimensiones nanométricas.

1.3 Organización de la Tesis

El material teórico y experimental de esta Tesis se organizó como se detalla a continuación.

El Capítulo 2 presenta una clasificación de los materiales poliméricos, y describe las principales características de los materiales multifásicos y de

Capítulo 1

los copolímeros en general, mientras que en el Capítulo 3 se describen los métodos de síntesis de los copolímeros bloque.

En el Capítulo 4, se presentan las técnicas empleadas para sintetizar y caracterizar los copolímeros estudiados, y los resultados experimentales de las reacciones de polimerización obtenidos.

En el Capítulo 5 se discute el diseño experimental de la preparación de membranas nanoporosas. Se desarrollan, las técnicas de deposición de las películas, así como también los métodos de orientación y degradación del dominio de PMMA.

Los Capítulos 6 y 7 presentan el análisis y discusión de los resultados del estudio morfológico de las películas.

Finalmente, el Capítulo 8 presenta las conclusiones y las propuestas de trabajo futuro.

Toda otra información de interés ha sido recopilada en los Anexos correspondientes.

1.4 Referencias

- Andreozzi, A, E Poliani, G Seguíni, and M Perego. 2011. “The Effect of Random Copolymer on the Characteristic Dimensions of Cylinder-Forming PS- B -PMMA Thin Films.” *Nanotechnology* 22 (18): 185304. doi:10.1088/0957-4484/22/18/185304.
- Hadjichristidis, Nikos, Hermis Iatrou, Stergios Pispas, and Marinos Pitsikalis. 2000. “Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38 (18): 3211–34. doi:10.1002/1099-0518(20000915)38:18<3211::AID-POLA10>3.0.CO;2-L.
- Jackson, Elizabeth A., and Marc A. Hillmyer. 2010. “Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration.” *ACS Nano* 4 (7): 3548–53. doi:10.1021/nn1014006.
- Marencic, Andrew P, Douglas H Adamson, Paul M Chaikin, and Richard A Register. 2010. “Shear Alignment and Realignment of Sphere-Forming and Cylinder-Forming Block-Copolymer Thin Films.” *Physical Review E* 81 (1): 11503. doi:10.1103/PhysRevE.81.011503.
- Morton, Maurice. 1983. *Anionic Polymerization- Principles and Practice*. Academic Press.
- Olszowka, Violetta, Markus Hund, Volker Kuntermann, Sabine Scherdel, Larisa Tsarkova, and Alexander Böker. 2009. “Electric Field Alignment of a Block Copolymer Nanopattern: Direct Observation of the Microscopic Mechanism.” *ACS Nano* 3 (5): 1091–96. doi:10.1021/nn900081u.
- Park, Cheolmin, Jongseung Yoon, and Edwin L. Thomas. 2003. “Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns.” *Polymer* 44 (22): 6725–60. doi:10.1016/j.polymer.2003.08.011.
- Ruzette, Anne-Valérie, and Ludwik Leibler. 2005. “Block Copolymers in Tomorrow’s Plastics.” *Nature Materials* 4 (1): 19–31. doi:10.1038/nmat1295.

- Ryu, Du Yeol, Sujin Ham, Eunhye Kim, Unyong Jeong, Craig J Hawker, and Thomas P Russell. 2009. “Cylindrical Microdomain Orientation of PS- B -PMMA on the Balanced Interfacial Interactions: Composition Effect of Block Copolymers.” *Macromolecules* 42 (13): 4902–6. doi:10.1021/ma900110w.
- Saam, John C., David J Gordon, and Sarah Lindsey. 1970. “Block Copolymers of Polydimethylsiloxane and Polystyrene.” *Macromolecules* 3 (1): 1–4. doi:10.1021/ma60013a001.
- Xu, T, A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, K. S. Lyakhova, H. Jinnai, and T. P. Russell. 2005. “Electric Field Alignment of Asymmetric Diblock Copolymer Thin Films.” *Macromolecules* 38 (26): 10788–98. doi:10.1021/ma050521c.
- Yang, S. Y., Incheol Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang, and T. P. Russell. 2006. “Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses.” *Advanced Materials* 18 (6): 709–12. doi:10.1002/adma.200501500.
- Yang, Seung Yun, Jihoon Park, Jinhwan Yoon, Moonhor Ree, Sung Key Jang, and Jin Kon Kim. 2008. “Virus Filtration Membranes Prepared from Nanoporous Block Copolymers with Good Dimensional Stability under High Pressures and Excellent Solvent Resistance.” *Advanced Functional Materials* 18 (9): 1371–77. doi:10.1002/adfm.200700832.
- Yang, Seung Yun, Jeong-A Yang, Eung-Sam Kim, Gumhye Jeon, Eun Ju Oh, Kwan Yong Choi, Sei Kwang Hahn, and Jin Kon Kim. 2010. “Single-File Diffusion of Protein Drugs through Cylindrical Nanochannels.” *ACS Nano* 4 (7): 3817–22. doi:10.1021/nn100464u.



CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES

2.1 Fundamentos y Generalidades

Los materiales poliméricos son macromoléculas constituidas por la repetición de unidades monoméricas, unidas entre sí por enlaces covalentes (Callister Jr 2001; Strobl 2007). En algunos casos, la repetición es lineal, de forma semejante a los eslabones de una cadena. En otros casos, las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. Las altas masas molares de los polímeros permiten que las fuerzas intermoleculares crezcan lo suficiente como para impartir a los materiales excelentes propiedades finales, tales como resistencia mecánica, estabilidad dimensional, y otras propiedades mecánicas específicas (Billmeyer Jr. 1975).

Además de los polímeros formados por un único monómero, homopolímeros, también es posible obtener macromoléculas que posean más de un monómero en su cadena principal o en cadenas secundarias. El material resultante se denomina copolímero y, en función de la disposición espacial de las moléculas que lo conforman, el copolímero puede ser al azar, alternado, de tipo bloque, de injerto, lineal o en forma de estrella, entre otras, tal como se muestra en la Figura 2.1.

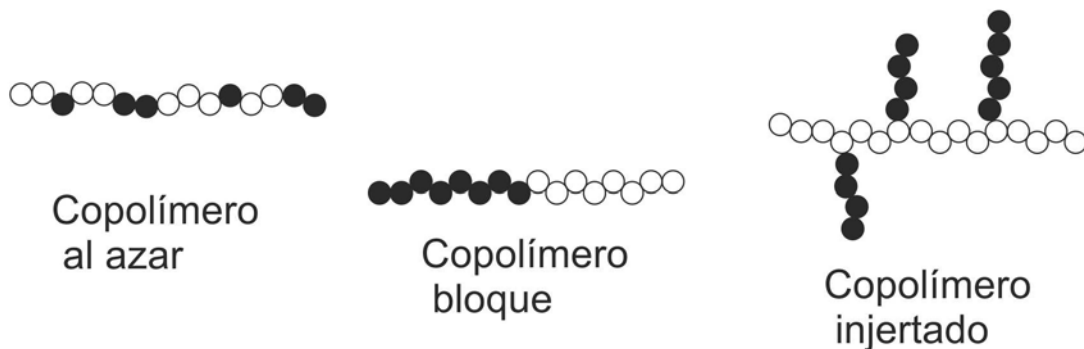


Figura 2.1. Esquema de copolímeros al azar, bloque e injertados.
Ref: ● Monómero A; ○ Monómero B.

La síntesis de copolímeros bloque ha sido uno de los campos de la química más desarrollados en los últimos años. El creciente interés en dichos materiales se basa en la combinación de propiedades, las cuales están directamente relacionadas con la estructura química y la

Capítulo 2

arquitectura macromolecular. Generalmente los segmentos de polímero de diferente composición química son termodinámicamente incompatibles y, si están desagrupados, tienden a segregarse en fases (Hadjichristidis, Pispas, and Floudas 2002) y a auto-organizarse en nanoestructuras, tanto en estado sólido como en solución (Lazzari, Liu, and Lecommandoux 2006). La existencia de dos o más bloques de distinta naturaleza unidos covalentemente (y generalmente inmiscibles), se traduce en una auto-organización de los mismos para generar microfases de dimensiones nanométricas como resultado de la reducción de la entropía libre del sistema. Por lo tanto, el tamaño y forma de los microdominios pueden ser ajustados convenientemente mediante cambios en la composición y masa molar de los copolímeros utilizados (Park, Yoon, and Thomas 2003).

Así por ejemplo, un copolímero bloque general, $A-b-B$, en presencia de un disolvente específico para el bloque A (buen disolvente para A y mal disolvente para B), podría organizarse de tal forma que se reduzcan las interacciones, bloque B-disolvente, y maximicen las interacciones, bloque A-disolvente, dando lugar a una estructura micelar donde el bloque B (núcleo) se encuentra rodeado por el bloque A (corona) como se observa en la Figura 2.2.

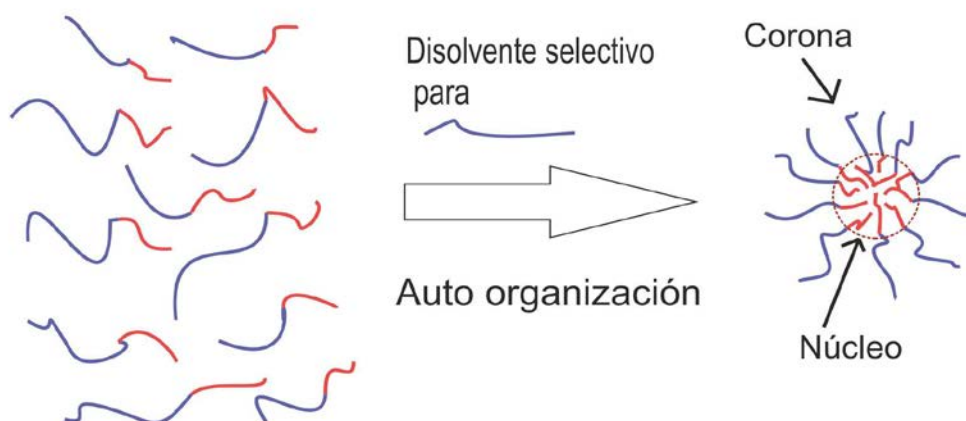


Figura 2.2. Detalle de la formación de una micela de geometría esférica en disolución a partir de un copolímero de dos bloques genérico $A-b-B$

Capítulo 2

La morfología resultante dependerá de la composición, la relación de tamaños entre los bloques, las interacciones con el disolvente y/o aditivos, la arquitectura de los segmentos y la masa molar del copolímero (Gohy 2005; Riess 2003). Las nanoestructuras obtenidas pueden tener, por tanto, periodicidad bidimensional o tridimensional como resultado de la minimización de la energía libre en la interfase núcleo-corona (Thomas et al. 1988). Esta característica convierte a los copolímeros bloque en candidatos idóneos para ser utilizados como precursores de nuevas nanoestructuras con distintas geometrías y composiciones químicas y, por ende, materiales especialmente atractivos en los campos de la nanotecnología y nanociencia (Lazzari, Liu, and Lecommandoux 2006).

Para la elección de un copolímero que pueda ser, posteriormente, empleado para el desarrollo de membranas auto-ordenadas tres características son imprescindibles: a) una adecuada selección de los monómeros, b) una distribución de masas molares angosta y c) una rápida dinámica de ordenamiento de los dominios. En la selección de monómeros debe tenerse en cuenta un importante número de propiedades inherentes a cada bloque. Por ejemplo, se debe considerar la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los bloques, la selectividad ante ataques mediante iones reactivos, propiedades ópticas o eléctricas y el grado de incompatibilidad entre bloques. En general, estos parámetros, junto con la arquitectura de la molécula, imponen serias restricciones sobre los materiales que se pueden emplear. La masa molar, junto con la T_g , juega, también, un rol muy importante en la dinámica de separación de fases. A temperaturas cercanas a T_g la dinámica difusional de las moléculas se vuelve extremadamente lenta y los procesos de ordenamiento se pueden inhibir completamente. Además, moléculas muy largas o con una estructura ramificada pueden tener una respuesta dinámica inadecuada para el proceso de auto-organización.

2.2 Métodos de polimerización para la síntesis de copolímeros bloque

Se desarrollaron una gran variedad de metodologías de polimerización viva tanto de monómeros orgánicos (principalmente tipo olefina), como inorgánicos u organometálicos (Honeyman et al. 1995), para la obtención de copolímeros. Estos trabajos extendieron la naturaleza, y por lo tanto las propiedades, de los bloques constituyentes de los copolímeros, dando lugar a una expansión exponencial de las aplicaciones derivadas de la auto-organización de los mismos (Riess 2003; Gohy 2005; Lazzari, Liu, and Lecommandoux 2006).

Los métodos de polimerización viva son muy variados (aniónicos, catiónicos, radicalarios) y permiten la preparación de copolímeros bloque de dos o más monómeros con un alto control de la masa molar e índices de polidispersión bajos. La versatilidad sintética alcanzada en los últimos años facilita el diseño de geometrías o arquitecturas del copolímero bloque final, modificando, por ejemplo, el número de segmentos poliméricos que salen del mismo punto, sus longitudes, composición, etc. Además, pueden combinarse bloques de distinta naturaleza química (orgánicos, inorgánicos u organometálicos) (Thomas et al. 1988) que posean distintas propiedades (flexibilidad, cristalinidad, quiralidad, etc.). Esta capacidad de combinación de distintas propiedades de cada uno de los materiales enriquece enormemente la variedad de nanoestructuras que se pueden obtener por auto-organización de estos materiales (Lazzari, Liu, and Lecommandoux 2006).

Las diferentes metodologías sintéticas basadas en polimerizaciones vivas que se utilizan en la preparación de copolímeros bloque se pueden ver representadas en la Figura 2.3.

La adición secuencial de monómeros (Figura 2.3 a) es la metodología más comúnmente utilizada en la preparación de

Capítulo 2

copolímeros cuyos bloques sean de la misma (o parecida) naturaleza. Las metodologías que utilizan acoplamiento selectivos (Figura 2.3 b) o modificaciones de los grupos finales para adecuarlos a la polimerización de otro monómero (Figura 2.3 c) suelen utilizarse para la síntesis de copolímeros donde los bloques poseen distinta naturaleza (por ejemplo, orgánico-inorgánico) y, además, requieren mecanismos de polimerización distintos (por ejemplo, aniónico-catiónico). Por último, los ejemplos de iniciadores bifuncionales (Figura 2.3 d) deben ser, en general, compatibles con métodos de polimerización de distinta naturaleza (Lazzari, Liu, and Lecommandoux 2006).

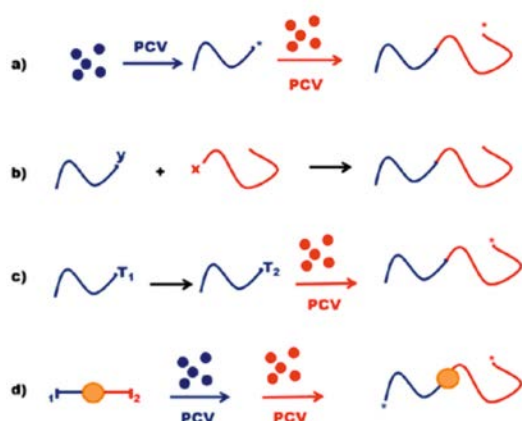


Figura 2.3. Esquema de los métodos de polimerizaciones vivas para la preparación de copolímeros bloque. Referencia: PCV: polimerización controlada viva.

Una característica importante a tener en cuenta al momento de sintetizar los polímeros es su masa molar, dado que la misma es capaz de modificar otras propiedades. A continuación se describen los aspectos fundamentales para la obtención de materiales nanoporosos con estructura controlada.

2.2.1 Masa Molar

Una de las características de los polímeros es su elevada masa molar. En general, no se puede hablar de una masa molar única ya que

Capítulo 2

estos materiales suelen presentar una distribución de masas moleculares como muestra la Figura 2.4 (Strobl 2007; Callister Jr 2001).

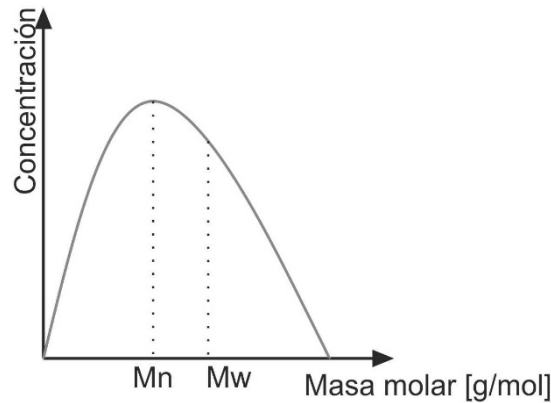


Figura 2.4. Distribución de masas moleculares típica de un material polimérico.

Muchas propiedades de los polímeros, como por ejemplo la temperatura de transición vítrea (T_g), se deben a sus altas masas molares. Los polímeros sintéticos y la mayoría de los polímeros naturales están formados por una mezcla de moléculas que alcanzaron diferentes grados de polimerización y poseen, por lo tanto, diferentes masas molares. En los polímeros sintéticos obtenidos por polimerización en cadena, la longitud de la cadena viene determinada por el tiempo en que esta está creciendo (Odian 2004). Esta diversidad de tamaños hace necesario establecer valores promedio de masa molecular, en general, se definen dos tipos de masa molar (Gedde 1995), su promedio en número, M_n , y su promedio en peso, M_w , usualmente determinados por métodos químicos y físicos.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N n_i M_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (2.1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N n_i M_i} \quad (2.2)$$

Donde n_i indica el número de moles cuya masa es M_i (Odian 2004).

El cociente de ambas magnitudes permite calcular un índice de polidispersión, PD, que es una medida de la homogeneidad en la longitud de cadenas, Ecuación 2.3.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.3)$$

El índice PD es siempre mayor que la unidad, aunque si este valor es levemente superior a la unidad, el polímero puede considerarse básicamente “monodisperso” o de distribución de masas molares estrecha.

2.2.2 Comportamiento térmico

Una de las características principales de los polímeros es la presencia de una temperatura de transición vítrea, T_g , por encima de la cual el polímero pasa de ser un material vítreo, a ser un material viscoso con cierta elasticidad provocada por su alta masa molecular (Donth 2001). En la transición vítrea se producen variaciones significativas de diversas magnitudes físicas como son el volumen específico, el calor específico, ciertas magnitudes mecánicas, dinámicas, y sus equivalentes acústicas y dieléctricas. Por debajo de la T_g , las cadenas se encuentran congeladas en posiciones fijas, mientras que para $T > T_g$, el aumento de volumen libre disponible permite el movimiento coordinado de las cadenas poliméricas (Strobl 2007).

Se pueden dar diferentes factores estructurales que influyen en la temperatura de transición vítrea, tales como la flexibilidad de la cadena, la presencia de grupos sustituyentes o ramas laterales en la cadena principal, los enlaces entre cadenas principales por entrecruzamiento, etc. Estos factores pueden dar lugar a impedimentos estéricos, que dificultan los cambios conformacionales de las cadenas.

La temperatura de transición vítrea de un polímero puede determinarse a partir de la variación del volumen específico con la temperatura. La Figura 2.5 es una gráfica de este tipo, en la cual las curvas A y C corresponden a polímeros amorfos y cristalinos respectivamente. En los materiales cristalinos, aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión T_m , mientras que los materiales no cristalinos presentan sólo una variación de volumen

Capítulo 2

específico cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea T_g . Por debajo de T_g , el material se considera un sólido amorfo, mientras que por encima de T_g es un líquido viscoso (Callister Jr 2001). Los polímeros semicristalinos (curva B) tienen un comportamiento intermedio y presentan tanto una temperatura de fusión (T_m) como de transición vítrea; T_m y T_g son propiedades características de las fases cristalina y amorfa. Por lo general, T_g es del orden de $2/3 T_m$ en unidades de temperatura absoluta.

La temperatura de transición vítrea depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas de vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta. Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación es menor a bajas temperaturas y, por tanto, el valor de T_g es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. El entrecruzamiento o reticulación entre cadenas disminuye la movilidad molecular y aumenta la T_g .

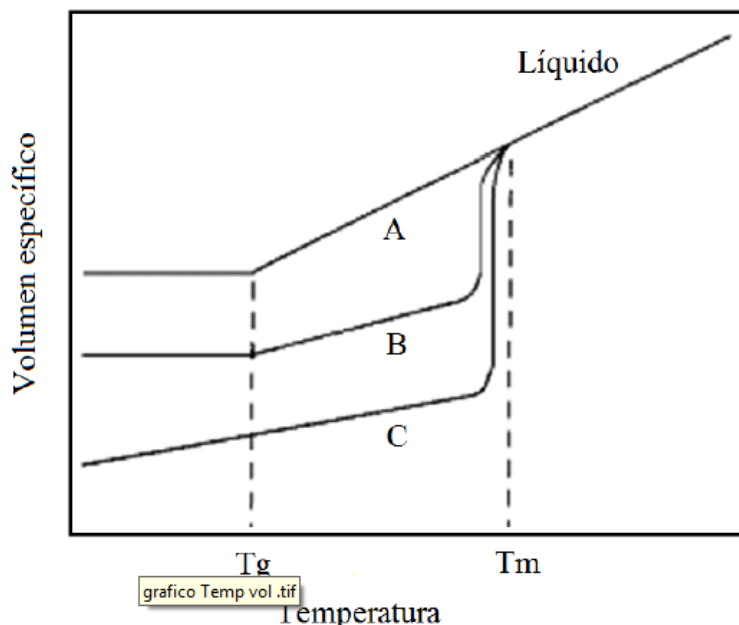


Figura 2.5. Transiciones de fase de diferentes materiales en función de la temperatura. A: amorfo; B: semicristalino; C: totalmente cristalino

2.3 Auto-ensamblado de copolímeros

En general, la nanotecnología se refiere científica y tecnológicamente al área de producción, caracterización y utilización de materiales en la escala nanométrica. De especial interés son los materiales funcionales nanoestructurados, que se pueden generar tanto en polímeros como en metales, cerámicas y compuestos, con una morfología bien definida en tamaño de entidad que varía de 10 nm a 50 nm. Los materiales nanoestructurados a esta longitud de escala pueden mostrar propiedades particulares mejoradas (Whitesides 2005).

La nanoestructuración, se puede definir como el proceso de fabricación de estructuras funcionales cuyos motivos tienen al menos una de sus dimensiones del orden de 100 nm o inferior. No resulta sencillo ni fabricarlas ni caracterizarlas, con lo cual tanto su obtención como su caracterización son un reto científico (Whitesides 2005).

En principio, existen dos tipos de aproximaciones para fabricar nanoestructuras: la llamada *bottom-up* o ascendente y la *top-down* o descendente. En el caso de la aproximación *top-down*, puede asimilarse al proceso de esculpir una escultura sobre un bloque de piedra: se va eliminando el material de las zonas que no interesan hasta quedar con las morfologías deseadas. Forman parte de la aproximación *top-down* las técnicas de fotolitografía y litografía por haz de electrones. Recientemente se han ido desarrollando nuevas técnicas litográficas más adecuadas para materiales más frágiles, orgánicos, como la litografía por nanoimpresión (Chou, Krauss, and Renstrom 1995) o la nanoestructuración por infiltración en fundido de plantillas nanoporosas (Martin 1994). Además, la aplicación de métodos como la generación de estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (Chichkov et al. 1996), y la litografía por interferencia láser (Wolferen and Abelman 2011), son otras posibles alternativas que dominan la fabricación de materiales nanoestructurados con una morfología bien definida. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas poseen un alto costo o sufren de

Capítulo 2

bajo rendimiento para los materiales poliméricos, en parte debido a la naturaleza de su estructura interna mucho más desordenada con respecto a los materiales inorgánicos. Por tanto, para su uso en aplicaciones, es crítico el control de su micro y nanoestructura, así como el control de la orientación de las cadenas o de los ejes cristalográficos en direcciones específicas, dependiendo de la geometría del dispositivo buscado (Z. Hu and Jonas 2010).

Como contraste, cuando las estructuras son generadas por auto-ensamblado de bloques tales como copolímeros, micelas, vesículas o partículas, se habla generalmente de aproximación *bottom-up* (Lu and Lieber 2007; Cai et al. 2010). Así mismo, también se habla de esta aproximación cuando las nanoestructuras se producen por manipulación individual de átomos, moléculas y objetos moleculares nanoscópicos (STROSCIO and EIGLER 1991). Estos procesos han atraído una atención creciente, como una solución alternativa a los problemas que aparecen en la metodología *top-down*. Particularmente, los copolímeros dibloque pueden auto-ensamblarse en diversas morfologías con características estructurales bien definidas.

Como se ha mencionado anteriormente, los copolímeros bloque pueden auto-organizarse en dominios, indistintamente del método de síntesis empleado, debido a la fuerza motriz termodinámica que conduce a la segregación de los dos (o más) bloques poliméricos químicamente dispares en la escala de las dimensiones naturales de las macromoléculas componentes. Por ejemplo, los copolímeros dibloque pueden auto-organizarse en dominios esféricos, cilíndricos, bicontinuos y lamelares, Figura 2.6. El tamaño de los dominios de varias nanoestructuras ordenadas varía en el rango de 5-100 nm (Sarkar and Alexandridis 2015; H. Hu, Gopinadhan, and Osuji 2014). En equilibrio, la simetría en el estado ordenado y los tamaños de las estructuras que emergen del proceso de autoensamblaje están gobernados en gran medida por la fracción volumétrica de cada bloque (composición, f_i) y el grado global de polimerización N del polímero en bloque (proporcional a

Capítulo 2

la masa molar). Sin embargo, se requiere suficiente incompatibilidad entre los monómeros constituyentes para el auto-ensamblaje. Siguiendo la mayoría de las interpretaciones modernas de la teoría de Flory-Huggins (Hiemenz and Lodge 2007), es conveniente combinar todas las contribuciones termodinámicas en exceso a la energía libre total (es decir, factores entálpicos y factores no combinatorios entrópicos) en un parámetro de interacción efectivo denotado χ_{eff} . La teoría de campo medio predice que los copolímeros dibloque simétricos AB ($f_A = 1 - f_B = 1/2$) producirán estructuras ordenadas cuando el producto $\chi_{eff} \cdot N$ (usando un valor de N basado en un volumen de referencia de segmento común, $f_A = f_B$, f_i fracción volumétrica) es mayor que 10,5 (Bates and Fredrickson 1999; Leibler 1980). Así, a un valor fijo de χ_{eff} , hay un valor mínimo de N necesario para el auto-ensamblaje. En términos generales, los valores de N por debajo de este límite dan estructuras desordenadas que tienen poco valor para las nanoestructuras. Dado que las dimensiones de las estructuras auto-ensambladas que resultan del orden de polímero en bloque están sensiblemente relacionadas con el tamaño total de las macromoléculas componentes, valores mayores de χ_{eff} permiten valores más bajos de N y, por tanto, características más pequeñas en los dominios (Sinturel, Bates, and Hillmyer 2015). Del mismo modo, un copolímero bloque con un alto valor de N puede auto-ensamblarse en una fase ordenada clásica tal como lamelar, hexagonal o esférica a bajos valores de f_i .

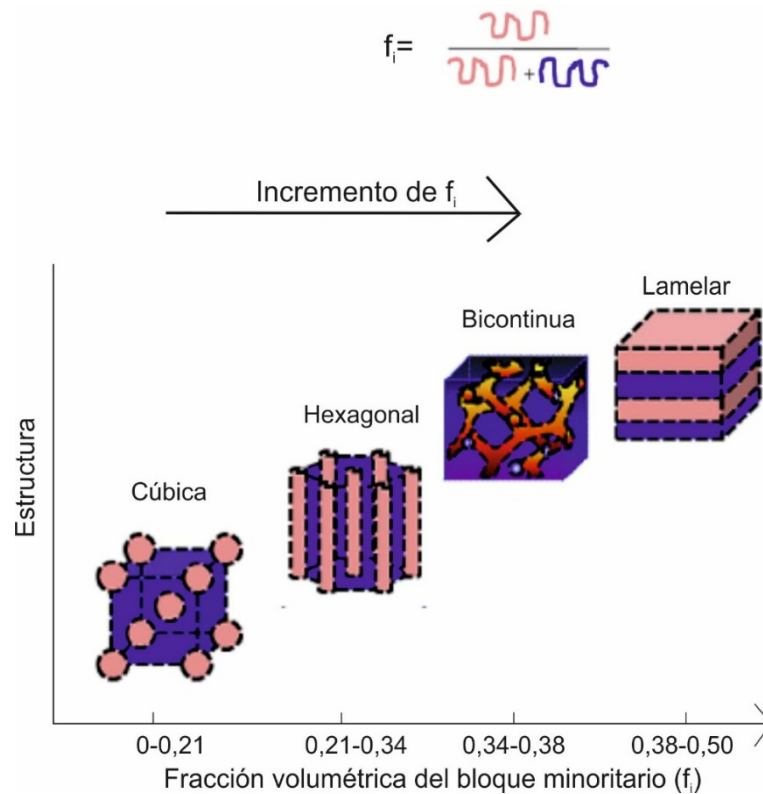


Figura 2.6. Esquema de varias estructuras ordenadas formadas por copolímeros bloque, presentadas como una función de la fracción de volumen de bloque minoritario (rojo claro). A medida que la fracción de volumen del bloque minoritario aumenta de 0 (izquierda) a 0,50 (derecha), los elementos básicos de la estructura ordenada cambian como: esferas → cilindros → bicontinuo → láminas (Sarkar and Alexandridis 2015).

Teniendo en cuenta el objetivo de la Tesis de obtener membranas nanoporosas, es necesaria la orientación de los dominios de la fase minoritaria en forma de cilindros, orientados perpendicularmente a la superficie de las mismas, para luego degradarlos selectivamente y así generar poros.

En la bibliografía se han estudiado diversos sistemas entre los que se destaca el PS-*b*-PMMA, donde el copolímero bloque es auto-ordenado por la aplicación de un campo eléctrico, utilizando la diferencia en las propiedades dieléctricas de los bloques, de modo de orientar los cilindros de metacrilato de forma perpendicular a la membrana. Una vez

Capítulo 2

orientados los cilindros, se procede a la remoción selectiva del PMMA aplicando radiación ultravioleta (UV) y un posterior lavado con ácido acético (Mahbub Alam et al. 2010; Andreozzi et al. 2011; Kamcev et al. 2013; Olson, Chen, and Hillmyer 2008). La Figura 2.7 muestra un esquema del procedimiento para la fabricación de membranas nanoporosas.



Figura 2.7 Esquema del procedimiento de fabricación de membranas nanoporosas.

2.4 Degradación de los polímeros

La vida útil de un polímero depende no sólo de los eslabones débiles del material sino también de su entorno. La degradación debe ser cuidadosamente monitoreada con el fin de evaluar la utilidad y la vida útil de los polímeros en diferentes aplicaciones (Kaplan et al. 1994).

En principio, todos los polímeros orgánicos son degradables, difiriendo sólo en el modo de degradación y en el tiempo. En la práctica, casi todos los polímeros a granel son materiales inertes, ya sea por sí mismos o por la adición de compuestos que los hacen insensibles al envejecimiento (Billingham 1996).

Como se ha mencionado, las propiedades de los polímeros dependen, en principio, de su gran tamaño. Por lo tanto, cualquier pérdida en la longitud de cadena disminuye, por ejemplo, la resistencia a la tracción y es una causa primaria de craqueo prematuro. La degradación del polímero se manifiesta como un cambio en las propiedades, como la resistencia a la tracción, color, forma, etc., bajo la

Capítulo 2

influencia de uno o más factores ambientales tales como calor, luz o sustancias químicas, tales como ácidos, álcalis y algunas sales.

Varios de los polímeros comerciales más comunes son susceptibles a la foto-oxidación. Cada uno de estos polímeros tiene sus propios modos característicos de degradación y resistencias al calor, la luz y los productos químicos. El polietileno, el polipropileno y el poli(metil metacrilato) son sensibles a la oxidación y a la radiación UV (Kaplan et al. 1994; Pielichowski and Njuguna 2005).

Entre la diversidad de materiales poliméricos que pudieron ser sintetizados, en esta Tesis se estudia la síntesis de copolímeros lineales y en bloque de polímeros termoplásticos, amorfos, como poli(estireno) (PS) y poli(metil metacrilato) (PMMA). En el presente trabajo se obtuvieron los copolímeros de interés mediante síntesis aniónica, por adición secuencial de monómeros. La descripción de éste método de polimerización será más extensamente desarrollada en el Capítulo 3. Particularmente, en el desarrollo de esta Tesis se busca la orientación perpendicular de los dominios formados por el bloque de PMMA y su posterior degradación mediante radiación ultravioleta.

2.5 Referencias

- Andreozzi, A, E Poliani, G Seguíni, and M Perego. 2011. “The Effect of Random Copolymer on the Characteristic Dimensions of Cylinder-Forming PS- B -PMMA Thin Films.” *Nanotechnology* 22 (18): 185304. doi:10.1088/0957-4484/22/18/185304.
- Bates, Frank S, and Glenn H Fredrickson. 1999. “Block Copolymers—Designer Soft Materials.” *Physics Today* 52 (2): 32–38. doi:10.1063/1.882522.
- Billingham, N.C. 1996. “Degradable Polymers: Principles and Applications.” *Polymer Degradation and Stability* 53 (2): 269–70. doi:10.1016/0141-3910(96)90012-9.
- Billmeyer Jr., Fred W. 1975. *Ciencia de Los Polímeros*. Editorial Reverté, S.A.
- Cai, Jinming, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, et al. 2010. “Atomically Precise Bottom-up Fabrication of Graphene Nanoribbons.” *Nature* 466 (7305): 470–73. doi:10.1038/nature09211.
- Callister Jr, William D. 2001. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Edited by Wayns Anderson. 5th ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Chichkov, B. N., C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann. 1996. “Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids.” *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 63 (2): 109–15. doi:10.1007/s003390050359.
- Chou, Stephen Y., Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom. 1995. “Imprint of sub- 25 Nm Vias and Trenches in Polymers.” *Applied Physics Letters* 67 (21): 3114–16. doi:10.1063/1.114851.
- Donth, Ernst-Joachim. 2001. *The Glass Transition*. Edited by R Hull, R M Osgood Jr, H Sakaki, and A Zunger. Vol. 48. Springer Series in

- MATERIALS SCIENCE. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-662-04365-3.
- Gedde, Ulf W. 1995. *Polymer Physics*. Cambridge: Chapman & Hall.
- Gohy, Jean-François. 2005. “Block Copolymer Micelles.” In *Block Copolymers II*, 190:65–136. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. doi:10.1007/12_048.
- Hadjichristidis, Nikos, Stergios Pispas, and George Floudas. 2002. *Block Copolymers*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471269808.
- Hiemenz, Paul C, and Timothy P Lodge. 2007. *Polymer Science*. Second Edi. CRC Press.
- Honeyman, Charles H, Ian Manners, Christopher T Morrissey, and Harry R Allcock. 1995. “Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control.” *Journal of the American Chemical Society* 117 (26): 7035–36. doi:10.1021/ja00131a040.
- Hu, Hanqiong, Manesh Gopinadhan, and Chinedum O Osuji. 2014. “Directed Self-Assembly of Block Copolymers: A Tutorial Review of Strategies for Enabling Nanotechnology with Soft Matter.” *Soft Matter* 10 (22): 3867. doi:10.1039/c3sm52607k.
- Hu, Zhijun, and Alain M. Jonas. 2010. “Control of Crystal Orientation in Soft Nanostructures by Nanoimprint Lithography.” *Soft Matter* 6 (1): 21–28. doi:10.1039/B918168G.
- Kamcev, Jovan, David S. Germack, Dmytro Nykypanchuk, Robert B. Grubbs, Chang-Yong Nam, and Charles T. Black. 2013. “Chemically Enhancing Block Copolymers for Block-Selective Synthesis of Self-Assembled Metal Oxide Nanostructures.” *ACS Nano* 7 (1): 339–46. doi:10.1021/nn304122b.
- Kaplan, D.L., J.M. Mayer, M. Greenberger, R. Gross, and S. McCarthy. 1994. “Degradation Methods and Degradation Kinetics of Polymer

- Films.” *Polymer Degradation and Stability* 45 (2): 165–72. doi:10.1016/0141-3910(94)90133-3.
- Lazzari, Massimo, G Liu, and S Lecommandoux. 2006. *Block Copolymers in Nanoscience*. Edited by Massimo Lazzari, Guojun Liu, and Sébastien Lecommandoux. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Leibler, Ludwik. 1980. “Theory of Microphase Separation in Block Copolymers.” *Macromolecules* 13 (6): 1602–17. doi:10.1021/ma60078a047.
- Lu, Wei, and Charles M Lieber. 2007. “Nanoelectronics from the Bottom up.” *Nature Materials* 6 (11): 841–50. doi:10.1038/nmat2028.
- Mahbub Alam, Md., Yu-Rim Lee, Jin-Yeol Kim, and Woo-Gwang Jung. 2010. “Fabrication of Nanopatterns Using Block Copolymer and Controlling Surface Morphology.” *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (1): 206–10. doi:10.1016/j.jcis.2010.04.039.
- Martin, C R. 1994. “Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach.” *Science* 266 (5193): 1961–66. doi:10.1126/science.266.5193.1961.
- Odian, George. 2004. *Principles of Polymerization*. 4th ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Olson, David A., Liang Chen, and Marc A. Hillmyer. 2008. “Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers †.” *Chemistry of Materials* 20 (3): 869–90. doi:10.1021/cm702239k.
- Park, Cheolmin, Jongseung Yoon, and Edwin L. Thomas. 2003. “Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns.” *Polymer* 44 (22): 6725–60. doi:10.1016/j.polymer.2003.08.011.
- Pielichowski, Krzysztof, and James Njuguna. 2005. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 1st ed. Rapra Technology Limited.

- Riess, Gérard. 2003. "Micellization of Block Copolymers." *Progress in Polymer Science* 28 (7): 1107–70. doi:10.1016/S0079-6700(03)00015-7.
- Sarkar, Biswajit, and Paschalis Alexandridis. 2015. "Block Copolymer–nanoparticle Composites: Structure, Functional Properties, and Processing." *Progress in Polymer Science* 40. Elsevier Ltd: 33–62. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009.
- Sinturel, Christophe, Frank S. Bates, and Marc A. Hillmyer. 2015. "High χ –Low N Block Polymers: How Far Can We Go?" *ACS Macro Letters* 4 (9): 1044–50. doi:10.1021/acsmacrolett.5b00472.
- Strobl, Gert. 2007. *The Physycs of Polymers*. Edited by Intergovernmental Panel on Climate Change. 3rded. Cambridge: Cambridge University Press. <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>.
- STROSCIO, J. A., and D. M. EIGLER. 1991. "Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope." *Science* 254 (5036): 1319–26. doi:10.1126/science.254.5036.1319.
- Thomas, Edwin L., David M. Anderson, Chris S. Henkee, and David Hoffman. 1988. "Periodic Area-Minimizing Surfaces in Block Copolymers." *Nature* 334 (6183): 598–601. doi:10.1038/334598a0.
- Whitesides, George M. 2005. "Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry." *Small* 1 (2): 172–79. doi:10.1002/sml.200400130.
- Wolferen, Henk van, and Leon Abelmann. 2011. "Laser Interference Lithography." In *Lithography: Principles, Processes and Materials*, edited by Theodore C Hennessy, 133–48. Nova Science Publishers, Inc.



CAPÍTULO 3

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS: PARTE TEÓRICA

3.1 Introducción

La polimerización aniónica de ciertos dienos (promovida por metales alcalinos en polvo o finamente divididos) era conocida desde principios del siglo XX, aunque su mecanismo de reacción se explicó posteriormente. En 1930, Ziegler y colaboradores desarrollaron los mecanismos de polimerización del polietileno a baja presión con compuestos organolíticos (Ziegler et al. 1934; Ziegler and Jakob 1934; Ziegler, Dersch, and Wollthan 1934). Pero no fue hasta 1956 que Szwarc logró explicar de una manera más clara y lógica el mecanismo que gobierna a la polimerización aniónica (SZWARC 1956). Desde entonces, este método constituye una de las formas más eficientes para la síntesis de homopolímeros y copolímeros bloque y de injerto con baja polidispersión (H. Hsieh and Quirk 1996; Morton 1983).

Los métodos de polimerización aniónica (técnicas de alto vacío) iniciadas por compuestos organolíticos, presentan considerables ventajas para la síntesis de copolímeros bloque, ya que permiten obtener macromoléculas con bajos índices de polidispersión (PD) y un alto control de la masa molar, así como también una estructura controlada, con un alto grado de homogeneidad y composición química para una amplia variedad de materiales (Hadjichristidis et al. 2000). Además, es una de las rutas más atractivas para la síntesis de polímeros vivientes. Si los reactivos de partida son puros y se eliminan del reactor de polimerización trazas de humedad y otros contaminantes (como por ejemplo, dióxido de carbono y oxígeno), entonces la reacción de propagación ocurre de manera indefinida o hasta que todo el monómero inicialmente presente se consume, conservando la reactividad del carbanión polimérico formado. Es por esta razón que las polimerizaciones aniónicas también se denominan polimerizaciones vivientes, ya que la cadena polimérica puede continuar creciendo al agregar una cantidad adicional de monómero. Por ejemplo, al polimerizar estireno, es posible obtener aniones de poli(estiril) litio ($\text{PS}\cdot\text{Li}^+$) que, en principio, proporcionan una vía directa para la adición secuencial de otro monómero y

así obtener copolímeros di- o multibloque definidos (Hadjichristidis, Pispas, and Floudas 2002).

Su capacidad para formar macromoléculas bien definidas se debe principalmente a la ausencia de reacciones de terminación y de transferencia de cadena (H. L. Hsieh and Quirk 1996). Las reacciones de finalización en la polimerización aniónica ocurren solo cuando se agregan al reactor especies químicas que pueden reaccionar con los sitios carbaniónicos de las cadenas poliméricas, tales como oxígeno, dióxido de carbono, metanol o agua (Sandler and Karo 1996). Esta ventaja de las polimerizaciones vivientes las hace muy atractivas para la síntesis de polímeros con grupos funcionales terminales específicos. Sin embargo, la alta reactividad de los sitios reactivos exige equipos especialmente diseñados y técnicas adecuadas para evitar la terminación prematura de las cadenas (Hadjichristidis et al. 2000).

Se deben considerar los mecanismos de reacción que intervienen para comprender de una manera más clara cuáles son los procesos que ocurren durante la síntesis. Por tal motivo, se deben contemplar las diferentes etapas de la reacción, tales como iniciación, propagación y finalización, de forma tal de lograr un control adecuado de las propiedades finales de los polímeros buscados. A continuación, se muestran los diferentes tipos de reacciones que ocurren durante una polimerización aniónica.

3.2 Mecanismo general de reacción

3.2.1 Reacción de iniciación

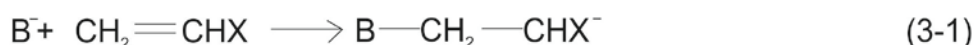
Las reacciones de polimerización que involucran dobles enlaces carbono-carbono pueden ser iniciadas principalmente por tres tipos de iniciadores: (i) metales alcalinos, (ii) complejos aromáticos de metales alcalinos, y (iii) compuestos organoalcalinos, mayoritariamente organolíticos. Estos tres tipos de iniciadores tienen diferentes mecanismos de reacción.

Capítulo 3

Seguidamente se detallaran las reacciones de iniciación por compuestos organolíticos, dado que son las reacciones que se utilizaron durante el desarrollo de la Tesis Doctoral.

Los compuestos organoalcalinos funcionan como iniciadores de las polimerizaciones de monómeros vinílicos, heterocíclicos, entre otros. Los más versátiles son los organolíticos, debido a que son solubles tanto en solventes orgánicos polares como no polares. Además, pueden ser utilizados en condiciones que eviten reacciones secundarias no deseadas.

Estos iniciadores difieren de los otros tipos (metales alcalinos y complejos aromáticos de metales alcalinos) al seguir un mecanismo de reacción de ataque directo (nucleofilicidad) más que por un mecanismo de transferencia de electrones. En esta etapa, se considera el ataque directo del compuesto organolítico (base de Lewis) a un monómero reactivo (estireno, dienos, etc.). El doble enlace del monómero sufre una polarización, debido a la presencia de un grupo electroceptor que funciona como sustituyente, X, la base se adiciona sobre el carbono polarizado positivamente (adición de Michael), produciéndose un carbanión que puede atacar a otra molécula de monómero y continuar la polimerización (Ecuación 3.1):



Esto también conduce a una reacción de crecimiento de cadena monofuncional, que da como resultado un mejor control de la distribución de la masa molar que la propagación dianiónica implicada en la iniciación por transferencia de electrones. Aquí la estequiometría es también muy simple, ya que cada molécula iniciadora genera presumiblemente una cadena polimérica, es decir, la masa molar del polímero (M) puede calcularse de acuerdo a la siguiente Ecuación 3.2 (Hadjichristidis et al. 2000).

$$M = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{moles de iniciador}} \quad (3.2)$$

En principio, monómeros como el estireno y sus derivados (en los que existe una ausencia de cualquier reacción de terminación o transferencia

visible) deberían presentar las reacciones de polimerización más simples para estudios de tipo cinético, debido a la permanencia de la cadena en crecimiento. En otras palabras, la etapa de iniciación debe ser una simple reacción bimolecular entre una molécula iniciadora y el monómero, mientras que la etapa de propagación también debe implicar una reacción bimolecular simple entre el monómero y la cadena en crecimiento. Lamentablemente, la situación rara vez ha sido tan simple. Por lo tanto, la cinética (tanto de la iniciación como de las etapas de propagación) se ha encontrado invariablemente que es de primer orden con respecto a la concentración de monómero, independientemente del tipo de disolvente, temperatura u otras variables. Sin embargo, ambas etapas muestran diversas dependencias de orden fraccionario sobre la concentración de iniciador, dependiendo del disolvente utilizado e incluso de la concentración de monómero. Esto indica un mecanismo mucho más complejo de lo que al principio se suponía. No obstante, incluso en estos casos, la reacción de iniciación generalmente sólo se puede estudiar en medios no polares (hidrocarburos), porque los disolventes polares tales como éteres pueden reaccionar directamente con muchos de los iniciadores (Morton 1983).

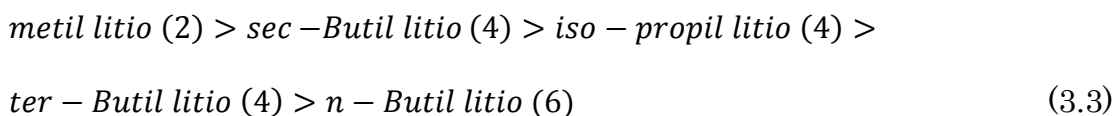
3.2.1.1 Iniciadores

Si se desea obtener macromoléculas con estructura y propiedades homogéneas empleando polimerización aniónica, es fundamental el empleo de iniciadores adecuados. Los trabajos pioneros de Szwarc y colaboradores (SZWARC 1956) dan cuenta de la eficiencia de los aniones radicales formados por metales alcalinos y compuestos aromáticos como iniciadores para la síntesis de homo y copolímeros con estructura controlada. Sin embargo, fueron rápidamente reemplazados por alquilos de litio, debido a la solubilidad de éstos en solventes orgánicos no polares (H. Hsieh and Quirk 1996).

Hadjichristidis y colaboradores (Hadjichristidis et al. 2000) han demostrado que la reactividad de los alquilos de litio está conectada con su grado de asociación: menor es el grado de asociación, mayor es la reactividad

Capítulo 3

del iniciador. Esto lo evidenciaron por los datos sobre las reactividades relativas de varios iniciadores de alquilos de litio frente al grado de asociación (en paréntesis) para polimerizaciones de estireno, como se muestra a continuación, Ecuación 3.3:



Los iniciadores de alquilos de litio son preferidos en las polimerizaciones de poliestireno, sin embargo son muy reactivos para las polimerizaciones de metacrilatos, debido a que atacan el grupo carbonilo. Por esta razón, para estas reacciones, se utilizan iniciadores de menor reactividad como por ejemplo, difenilhexil litio (DPHLi), obtenido a partir de la reacción entre el *n*-BuLi y 1,1-difenil etileno (DFE).

3.2.2 Reacciones de propagación

En el estudio de las reacciones de polimerización, el paso más importante a considerar es el crecimiento de la cadena o la reacción de propagación. Una característica especial de la polimerización aniónica homogénea es que, en condiciones apropiadas, esta etapa puede estudiarse independientemente de cualquier interferencia de los procesos de terminación o de iniciación. En estas circunstancias, se puede esperar que la reacción de propagación, que es de naturaleza homogénea, tenga las siguientes características (Morton 1983):

(i) Debe ser independiente del modo de iniciación, ya sea por metales alcalinos, complejos aromáticos o por compuestos organolíticos.

(ii) Se espera que dependa de la naturaleza del contraión introducido por el iniciador, que puede estar asociado con el extremo de la cadena aniónica en crecimiento.

(iii) Se espera que se vea afectada por la naturaleza del medio (disolvente), lo que podría influir en el carácter del final de la cadena en crecimiento.

Es por ello que deben considerarse las siguientes variables:

3.2.2.1 Influencia del contraión metálico

Los enlaces carbono-sodio y, sobre todo, carbono-litio tienen un carácter iónico. Son muy sensibles a la constante dieléctrica y a la polaridad del disolvente. Para metales alcalinos más pesados, el enlace carbono-metal es puramente iónico y la influencia del disolvente será menor, siendo el grado de disociación iónica el que determinará la velocidad de polimerización.

3.2.2.2 Influencia del disolvente

De acuerdo al tipo de disolvente usado, se tienen diferentes comportamientos: a) Hidrocarburos no polares (benceno por ejemplo): la muy débil constante dieléctrica de estos disolventes impide la disociación. Los pares de iones formados con los metales alcalinos ligeros se asocian entre ellos y no se promueve la polimerización. b) Éteres con constante dieléctrica débil (por ejemplo dioxano): para este tipo de disolventes no hay asociación de pares de iones, y su constante dieléctrica es demasiado débil como para que tenga lugar la disociación en iones libres que permitan promover la polimerización. c) Disolventes más polares: la velocidad de propagación crece con la polaridad del disolvente. Así, la velocidad de polimerización del estiril-litio es 200 veces mayor en tetrahidrofurano (THF) puro que en una mezcla de benceno-THF conteniendo un 1% de THF. Este aumento de velocidad se debe a una mayor participación de los aniones libres en la polimerización. d) Fenómeno de solvatación: es posible que se presenten diferencias notables en las velocidades de polimerización para diferentes solventes, aunque el valor de su constante dieléctrica tenga el mismo valor. Es por ello que se debe considerar cierta solvatación específica de los pares iónicos que darían especies separadas del tipo polímero/disolvente/metal alcalino (Morton 1983).

3.2.2.3 Influencia de la temperatura

La solvatación de los iones y la disociación iónica aumentan cuando disminuye la temperatura, por lo que la polimerización por los pares de

iones no solvatados tiene cada vez menor importancia. Por tal motivo, la velocidad de polimerización puede permanecer constante o incluso crecer cuando disminuye la temperatura. En solventes no polares y con contraiones alcalino ligeros, las asociaciones de pares de iones de las cadenas en crecimiento disminuyen cuando se incrementa la temperatura (Ninago 2012).

3.2.2.4 Influencia de la estructura del monómero

La reactividad de los monómeros depende, esencialmente, de su afinidad electrónica. Los grupos aceptores aumentan la reactividad y los grupos donores la disminuyen (Ninago 2012).

3.2.3 Reacciones de finalización

Generalmente no hay reacción de terminación durante una polimerización aniónica normal, y los polímeros formados quedan activos o “*vivos*”. Sin embargo, cuando se busca finalizar la síntesis polimérica, la terminación consiste en la destrucción, o neutralización de un centro activo.

3.2.3.1 Reacciones de finalización de cadenas.

3.2.3.1.1 Estabilidad de los compuestos poliméricos organolíticos

A temperatura ambiente en un medio hidrocarbonado, el poli(estiril litio) posee una gran estabilidad durante la polimerización, e incluso hasta días después de la misma. Sin embargo, a altas temperaturas, la absorción UV inicial a 334 nm decrece y se observa una nueva absorción en 450 nm, debido a la generación de un nuevo anión. En general, se observa un cambio de color en los compuestos poliméricos organolíticos (H. Hsieh and Quirk 1996).

Se espera que los compuestos poliméricos organolíticos sean inestables en éteres. Los polímeros carbaniónicos vivientes reaccionan en éteres, como THF, en un proceso de decaimiento de pseudo primer orden; la velocidad de reacción decrece en orden $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. Tanto los iniciadores de alquil litio como poli(estiril litio) tienen una estabilidad limitada en THF a temperatura ambiente. Se espera que las polimerizaciones en THF a

temperatura ambiente de polímeros con peso molecular mayor al estequiométrico y una distribución de masas molares ancha (Morton 1983).

3.2.3.2 Reacciones de transferencia de cadenas

La transferencia de cadena en polimerizaciones aniónicas es análoga a la reacción de transferencia en el mecanismo de crecimiento de la cadena. Básicamente se requiere un agente de transferencia (A—X), que contenga un átomo o grupo X que pueda ser transferido al final de la cadena en crecimiento (PLi), para finalizar la propagación y formar una nueva especie (A—Li). La nueva especie intermedia, A—Li, debe ser capaz de reiniciar el crecimiento a la misma velocidad de propagación, de modo de no alterar la velocidad de polimerización (Figura 3.1). En general, en las polimerizaciones aniónicas, los agentes de transferencia son especies que funcionan como ácidos de Brønsted, por ejemplo, A—H, transfiriendo el protón al final de la cadena carbaniónica y formando la correspondiente base conjugada (A—Li) que puede reiniciar el crecimiento (H. Hsieh and Quirk 1996).

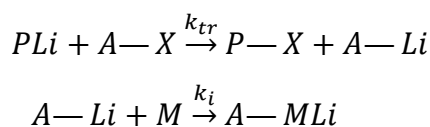


Figura 3.1 Esquema del mecanismo de finalización. Transferencia de cadenas.

3.3 Condiciones generales para las reacciones de polimerización

A las condiciones generalmente necesarias para la obtención de reacciones reproducibles (trabajar en medio diluido con agitación suficiente y una buena solubilidad del monómero y polímero en el disolvente), hay que agregar algunas condiciones específicas:

- (1) Eliminar las reacciones de terminación: las reacciones de terminación son responsables de los bajos rendimientos y el aumento de la polidispersión de los polímeros obtenidos. Una de las posibles

soluciones es trabajar en condiciones de elevada pureza de los reactivos así como una exhaustiva limpieza de los equipos.

(2) Evitar las reacciones de redistribución: en ciertos casos se debe operar a baja temperatura, ya que las reacciones de redistribución originan un ensanchamiento en la distribución de masas moleculares.

(3) Tener una relación elevada entre las constantes de iniciación y propagación (k_i/k_p): si la iniciación se completa antes que la propagación, se puede asumir que todos los centros activos tienen la misma probabilidad de encontrar el mismo número de moléculas de monómero, esto asegura el crecimiento simultáneo de todas las cadenas poliméricas (H. Hsieh and Quirk 1996).

3.4 Síntesis aniónica de copolímeros bloque

El logro más importante de los métodos de polimerización "*vivos*" y controlados es la síntesis de copolímeros bloque hechos a medida con arquitectura macromolecular específica, composición, funcionalidad química e índice de polidispersión y heterogeneidad molecular bajas (Müller and Matyjaszewski 2009).

Como ya fue mencionado, en condiciones experimentales apropiadas, debido a la ausencia de reacciones de terminación y de transferencia de cadena, los carbaniones (o, en general, los sitios aniónicos) permanecen activos después del consumo completo de monómero, dando la posibilidad de formar copolímeros en bloque, en el caso más sencillo, mediante la introducción de un segundo monómero en la mezcla de polimerización (Hadjichristidis et al. 2000).

El tipo de copolímero bloque más simple y ampliamente estudiado es el dibloque **AB**, en el que sólo dos bloques de diferente naturaleza están unidos entre sí por un solo enlace covalente.

El método más general para la preparación de copolímeros bloque **AB** es adición secuencial de monómero. Las condiciones más importantes (características mecánicas y experimentales) que deben cumplirse para sintetizar copolímeros bloque bien definidos son (Müller and Matyjaszewski 2009; Hadjichristidis, Pispas, and Floudas 2002):

i) El carbanión formado por el segundo monómero debe ser más o al menos igualmente estable que el derivado del primer monómero, para evitar reacciones secundarias. En otras palabras, el primer carbanión de monómero debe ser capaz de iniciar la polimerización del segundo monómero, es decir, el primer carbanión del monómero debe ser un nucleófilo más fuerte que el segundo.

ii) La velocidad de la reacción de cruce, es decir, el inicio de la polimerización del segundo monómero por el anión de la primera, debe ser mayor que la velocidad de propagación del monómero **B**. Esto asegura una distribución estrecha de masa molecular para el bloque **B** y la ausencia de un homopolímero en el copolímero de bloque final que puede surgir de una iniciación incompleta.

iii) La pureza del segundo monómero debe ser alta. De lo contrario, puede producirse la terminación parcial de los aniones **A** vivos que conduce a la presencia del homopolímero **A** en el producto final. Adicionalmente, se producirá una pérdida de masa molar y control de composición del segundo bloque y de todo el copolímero porque se reducirá la concentración de los centros activos.

Para cumplir estos requisitos, los monómeros deben añadirse secuencialmente en el orden de creciente afinidad electrónica (por ejemplo, α -metil estireno < estireno \approx butadieno < vinilpiridina < metil metacrilato (MMA)). Los valores de pKa de los ácidos conjugados de los carbaniones proveen una guía útil para conocer su estabilidad y permiten predecir qué monómeros pueden iniciar la polimerización de otros.

Un buen ejemplo es la síntesis de copolímeros de bloque de poliestireno-*b*-poli(metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA) (Rempp, Franta, and

Herz 1981; Ninago 2012). De acuerdo con la Figura 3.2, el estireno (pKa \approx 43) se polimeriza primero usando *sec*-BuLi⁺ como iniciador. La polimerización de los monómeros de metil metacrilato (pKa \approx 30-31) requieren bajas temperaturas de polimerización (-78 °C), disolventes polares (por lo general THF), e iniciadores relativamente menos activos y estéricamente impedidos con el fin de evitar la reacción de aniones activos con el grupo carbonilo de los monómeros de metacrilato (Allen, Long, and McGrath 1986; Hadjichristidis et al. 2000). Dado que la nucleofilicidad de los carbaniones de poliestireno es muy alta para MMA, se necesita una adición intermedia de 1,1-difeniletileno (DPE) para evitar el ataque a la función éster de MMA. La ventaja de la adición de DPE se basa en el hecho de que no se propaga (Figura 3.2). Por lo tanto, la adición de este monómero en exceso proporciona un bloqueo cuantitativo de los sitios activos sin pérdida del sitio carbaniónico activo. De esta manera, la polimerización de los monómeros de metacrilato procede de manera controlada, dando copolímeros dibloque con características moleculares bien definidas.

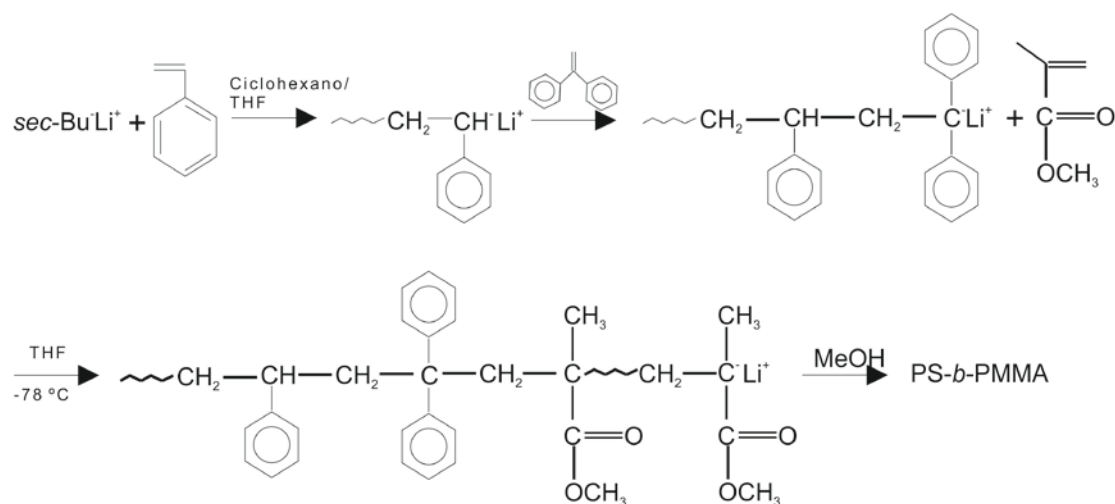


Figura 3.2. Esquema de la polimerización aniónica del copolímero bloque PS-*b*-PMMA.

3.5 Síntesis de copolímeros bloque por polimerizaciones por transferencia atómica (ATRP)

Debido a que los procedimientos experimentales para realizar las reacciones de síntesis aniónicas implican una gran demanda de tiempo y habilidades de vitroplastía, es decir la capacidad de manipular el vidrio de modo de poder diseñar los equipos de síntesis adecuados para las reacciones, se exploró la posibilidad de obtener copolímeros mediante una técnica más sencilla y rápida. Es por esto que se recurrió a la polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP), la cual, a diferencia de la síntesis aniónica, tiene menos requerimientos en la técnica experimental. Estas reacciones se pueden realizar con una atmósfera de aire o inerte, sin tener la necesidad de utilizar una línea de vacío, como es necesario en el caso de la polimerización aniónica.

Los procesos de síntesis radicalarios son ampliamente utilizados (Matyjaszewski 2012; Coessens, Pintauer, and Matyjaszewski 2001). Comparados con los métodos de polimerización iónicos, los procesos de radicales libres ofrecen las ventajas de ser aplicables a una amplia variedad de monómeros y no son tan exigentes como otros mecanismos de adición de cadenas con respecto a la pureza de los reactivos utilizados. Además, el crecimiento radical de las especies es aplicable a muchos grupos funcionales. La ATRP conlleva una oxidación reversible de un electrón de un metal de transición, abstrayendo un halógeno de un haluro orgánico (RX), generando así una especie radical ($R\cdot$) que puede atacar un monómero vinílico y posteriormente propagar, seguido por una reducción de un electrón del metal oxidado. Mientras tanto, el complejo metálico transfiere su halógeno a la cadena en crecimiento generando una nueva especie latente. Con la repetición de la abstracción del haluro y la subsecuente transferencia, la cadena polimérica va creciendo entre cada ciclo de activación/desactivación (Lazzari, Liu, and Lecommandoux 2006; Neumann, Keul, and Höcker 2000; Min, Gao, and Matyjaszewski 2005; Tom et al. 2010; Sarbu et al. 2002). En la Figura 3.3 se muestra un esquema de la reacción de polimerización

Capítulo 3

mediante ATRP. El polímero final contiene un haluro, lo que permite que se pueda utilizar como macroiniciador de un copolímero bloque.

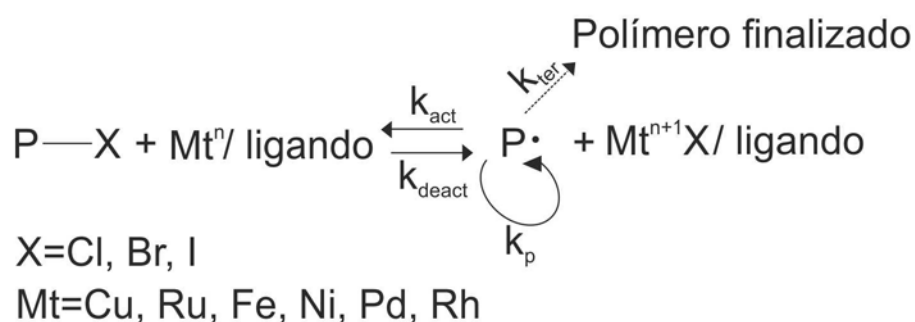


Figura 3.3 Esquema de la reacción de polimerización por ATRP.

La obtención de copolímeros bloque mediante síntesis radicalaria controlada permite la posibilidad de generar materiales capaces de auto-organizarse reemplazando la síntesis aniónica.

En el Capítulo 4 se presentaran las técnicas experimentales de las síntesis realizadas y la caracterización de los copolímeros bloque utilizados durante la Tesis.

3.6 Referencias

- Allen, R. D., T. E. Long, and J. E. McGrath. 1986. "Preparation of High Purity, Anionic Polymerization Grade Alkyl Methacrylate Monomers." *Polymer Bulletin* 15 (2): 127–34. doi:10.1007/BF00263389.
- Coessens, Veerle, Tomislav Pintauer, and Krzysztof Matyjaszewski. 2001. "Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization." *Progress in Polymer Science* 26 (3): 337–77. doi:10.1016/S0079-6700(01)00003-X.
- Hadjichristidis, Nikos, Hermis Iatrou, Stergios Pispas, and Marinos Pitsikalis. 2000. "Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38 (18): 3211–34. doi:10.1002/1099-0518(20000915)38:18<3211::AID-POLA10>3.0.CO;2-L.
- Hadjichristidis, Nikos, Stergios Pispas, and George Floudas. 2002. *Block Copolymers*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471269808.
- Hsieh, Henry L, and Roderic P Quirk. 1996. "Termination and Chain Transfer Reaction." In *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, 173–96. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Hsieh, Henry, and Roderic P Quirk. 1996. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Lazzari, Massimo, G Liu, and S Lecommandoux. 2006. *Block Copolymers in Nanoscience*. Edited by Massimo Lazzari, Guojun Liu, and Sébastien Lecommandoux. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Matyjaszewski, Krzysztof. 2012. "Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives." *Macromolecules* 45 (10): 4015–39. doi:10.1021/ma3001719.
- Min, Ke, Haifeng Gao, and Krzysztof Matyjaszewski. 2005. "Preparation of Homopolymers and Block Copolymers in Miniemulsion by ATRP Using

- Activators Generated by Electron Transfer (AGET).” *Journal of the American Chemical Society* 127 (11): 3825–30. doi:10.1021/ja0429364.
- Morton, Maurice. 1983. *Anionic Polymerization- Principles and Practice*. Academic Press.
- Müller, Axel H. E., and Krzysztof Matyjaszewski, eds. 2009. *Controlled and Living Polymerizations*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Neumann, Andreas, Helmut Keul, and Hartwig Höcker. 2000. “Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene and Methyl Methacrylate with A, α -Dichlorotoluene as Initiator; a Kinetic Study.” *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (9): 980–84. doi:10.1002/1521-3935(20000601)201:9<980::AID-MACP980>3.0.CO;2-K.
- Ninago, Mario Daniel. 2012. “Síntesis Y Caracterización de Copolímeros En Bloque Lineales Basados En Siloxano.” Universidad Nacional del Sur.
- Rempp, Pauk, Emile Franta, and Jean Herz. 1981. “Synthesis of Model Macromolecules of Various Types via Anionic Polymetion.” In *Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanisms, and Synthesis*, edited by James E. McGrath, 59–70. Washington, DC: American Chemical Society. doi:10.1007/978-4-431-54186-8.
- Sandler, Stanley R., and Wolf Karo. 1996. “Chapter 2.” In *Polymer Synthesis*, 354–414. Elsevier.
- Sarbu, Traian, Tomislav Pintauer, Blayne McKenzie, and Krzysztof Matyjaszewski. 2002. “Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in Toluene/water Mixtures.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40 (18): 3153–60. doi:10.1002/pola.10404.
- SZWARC, M. 1956. “Living’ Polymers.” *Nature* 178 (4543): 1168–69. doi:10.1038/1781168a0.
- Tom, Jessica, Ben Hornby, Andrew West, Simon Harrisson, and Sébastien Perrier. 2010. “Copper(0)-Mediated Living Radical Polymerization of

Styrene.” *Polymer Chemistry* 1 (4): 420. doi:10.1039/b9py00382g.

Ziegler, Karl, F Dersch, and H Wollthan. 1934. “Untersuchungen Über Alkaliorganische Verbindungen. XI. Der Mechanismus Der Polymerisation Ungesättigter Kohlenwasserstoffe Durch Alkalimetalle Und Alkalialkyle.” *Justus Liebig’s Annalen Der Chemie* 511 (1): 13–44. doi:10.1002/jlac.19345110103.

Ziegler, Karl, and L Jakob. 1934. “XII. Die „Katalyse” Der Polymerisation von Ungesättigten Kohlenwasserstoffen Durch Alkaliorganische Verbindungen.” *Justus Liebig’s Annalen Der Chemie* 511 (1): 45–63. doi:10.1002/jlac.19345110104.

Ziegler, Karl, L Jakob, H Wollthan, and A Wenz. 1934. “XIII. Die Ersten Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen Auf Butadiene.” *Justus Liebig’s Annalen Der Chemie* 511 (1): 64–88. doi:10.1002/jlac.19345110105.



CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS: OBTENCIÓN Y
CARACTERIZACIÓN

4.1 Introducción

Durante la presente Tesis se sintetizaron, mediante la técnica de polimerización aniónica, 4 copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA, con diferentes masas molares y composiciones del bloque de PS (65-75 %). La relevancia de obtener estas composiciones es que permiten obtener un arreglo morfológico que posibilite la generación de membranas nanoporosas con buena estabilidad dimensional, que eventualmente pueden ser utilizadas para filtración selectiva de elementos de dimensiones nanométricas como por ejemplo virus (Seung Yun Yang et al. 2008; S. Y. Yang et al. 2006; Jackson and Hillmyer 2010). En el Capítulo 2 se mostró un procedimiento general de la fabricación de membranas nanoporosas a partir de un copolímero bloque que, luego de auto-ordenarse, el bloque minoritario es eliminado, permitiendo así obtener la membrana nanoporosa.

El primer paso para la reacción de síntesis de los copolímeros, consistió en la obtención del iniciador monofuncional necesario para la polimerización del bloque de PS. Seguido a la polimerización del primer bloque, se sintetizó el bloque de PMMA por adición secuencial de cadenas. A continuación se describen estos procesos.

4.2 Síntesis de *sec*-Butil Litio (*sec*-BuLi⁺) como iniciador

El iniciador monofuncional (2-litio butano, *sec*-BuLi⁺) se sintetizó en vacío empleando cloruro de *sec*-Butilo (Fluka) y litio metálico (Li⁰) (Sigma Aldrich), empleando hexano (Dorwill) como solvente. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio principal, y el producto de reacción se fraccionó posteriormente en ampollas calibradas con distintos volúmenes.

El reactor de síntesis está equipado con una sección de purga, la cual se utilizó para la limpieza del equipo. Un esquema se muestra en la Figuras 4.1 y 4.2.

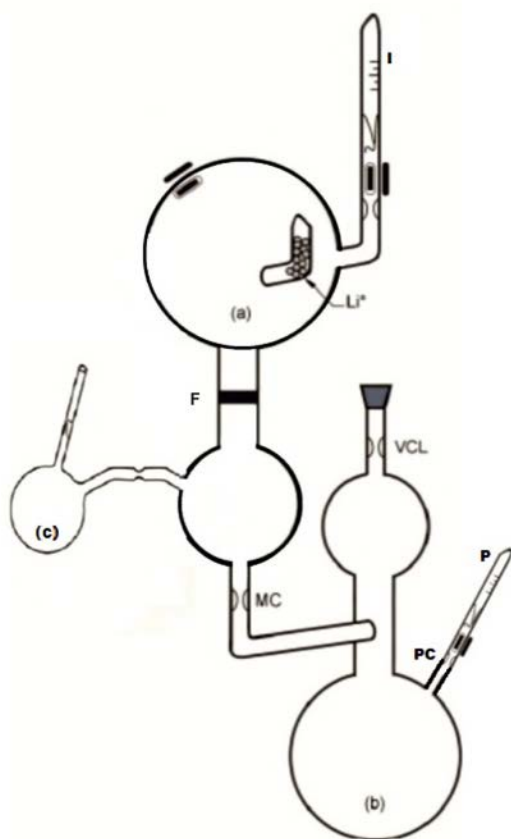


Figura 4.1. Esquema del reactor empleado para la síntesis de *sec*-Bu·Li⁺. Referencias: **(a)**: Reactor de síntesis; **(b)**: Sección de purga; **(c)** Balón colector; **I**: cloruro de *sec*-butilo; **Li⁰**: Litio metálico; **P**: ampolla con solución de *sec*-Bu·Li⁺ purga; **VCL**: Conexión a la línea de vacío; **MC**: Constricción media; **PC**: Constricción purga; **F**: filtro de vidrio sinterizado



Figura 4.2. Fotografía del equipo utilizado, conectado a la línea de vacío y en proceso de destilación del solvente.

A continuación, se describe brevemente el procedimiento experimental empleado. El equipo se conectó a la línea de vacío, se lo evacuó y se verificó la ausencia de poros o roturas empleando un generador de alto voltaje (TESLA, Modelo BD-10ASV, Electro-Technic Products, Inc.). Este dispositivo genera una descarga eléctrica controlada e ionizante que permite

Capítulo 4

visualizar la presencia de impurezas, como humedad dentro de la línea de vacío, y también eventuales poros o fisuras del equipo de vidrio empleado. Posteriormente se destiló la cantidad necesaria de solvente previamente purificado (hexano, 200 mL aproximadamente), se congeló y desgasificó durante 15 minutos, para evacuar completamente el reactor. Luego, se procedió al termosellado del vidrio mediante la ayuda de un soplete, separando el equipo de la línea de vacío por la constricción en **VCL**. Cuando el solvente contenido en el reactor se descongeló, se rompió la ampolla de *sec*-Bu⁻Li⁺ (**P**) utilizada como purga. Con la solución diluida así formada se procedió a limpiar todo el equipo, poniendo en contacto la superficie de vidrio con la solución. Seguidamente, se recogió el solvente en el balón de purga y se lo sumergió en un baño de agua tibia. El solvente comenzó a ebullición, y se lo forzó a condensar por las distintas paredes del reactor de síntesis, empleando paños mojados con nitrógeno líquido. Concluida esta operación, se recogió nuevamente el solvente en el balón de purga y se lo destiló desde la purga (**b**) hacia el reactor (**a**). La sección de la purga se encontraba en un baño de agua tibia, mientras que el reactor en un baño de agua y hielo, lo cual permitió el pasaje del solvente a través del filtro de vidrio sinterizado. Finalizado el proceso, se separó la purga del reactor por la constricción **MC**. Cabe mencionar, que el **Li⁰** inicialmente presente en el reactor de polimerización no se disuelve en solvente ni reacciona con la solución de purga formada; sólo se dispersa.

Para sintetizar el iniciador deseado, se colocó el balón con el **Li⁰** y el solvente en un baño con agua y hielo y se rompió el sello de la ampolla del Cloruro de *sec*-Butilo (**I**). Se dejó que el contenido de la ampolla pase por destilación, lentamente, hacia el balón sumergido en el baño de agua/hielo. Luego de 4 horas en baño de agua/hielo, se continuó la reacción bajo agitación constante, durante 44 horas adicionales a temperatura ambiente. Transcurrido este lapso, el producto de reacción se filtró a través del filtro de vidrio sinterizado y se colectó en el balón (**c**) adecuado para luego ser fraccionado en ampollas calibradas.

4.2.1 Determinación del título de la solución de *sec*-Bu⁻Li⁺ sintetizada por método indirecto.

El título de la solución de *sec*-Bu⁻Li⁺ obtenida se determinó a partir de la polimerización aniónica de una cantidad perfectamente conocida de estireno (S) monómero y un volumen conocido de solución de iniciador, asumiendo conversión completa del monómero inicialmente presente. El poliestireno (PS) resultante se caracterizó por Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC) para determinar su masa molar y la distribución de masas molares.

La Tabla 4.1 muestra los resultados del análisis por SEC. Las constantes de Mark-Houwink utilizadas para PS, en tolueno como solvente y a temperatura ambiente, son $K_{PS} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g}$, $\alpha = 0,71$, Polymer Data Handbook 1999, by Oxford University Press Referencia Mark-Houwink (Mark 1999).

Tabla 4.1 Análisis mediante SEC en tolueno a temperatura ambiente.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD
PS	3.300	3.800	1,19

A partir de estos resultados se puede determinar la concentración del iniciador, tomando en cuenta el criterio de que en síntesis aniónica la masa molar promedio es una función lineal con la conversión. Por lo tanto, para el caso de un iniciador monofuncional, y en condiciones ideales, por cada molécula de iniciador se genera una molécula de polímero. Entonces:

$$[\textit{sec} - \text{Bu}^{-}\text{Li}^{+}] = \frac{\text{Vol}_S \cdot \rho_S}{M_{nPS} \cdot \text{Vol}_I} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad (4.2)$$

$$[\textit{sec} - \text{Bu}^{-}\text{Li}^{+}] = \frac{1 \text{ mL} \cdot 0,909 \text{ g/mL}}{3.300 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$[\textit{sec} - \text{Bu}^{-}\text{Li}^{+}] = 0,278 \text{ M}$$

Donde, en la Ecuación 4.2, Vol_S indica el volumen de monómero en la reacción; ρ_S es la densidad del estireno; M_{nPS} es la masa molecular promedio

en número del polímero sintetizado determinado por SEC; y V_{0I} es el volumen del iniciador en la reacción.

4.3 Polimerización del estireno monómero

La Figura 4.3 muestra un esquema de la polimerización aniónica de estireno iniciada con *sec*-BuLi⁺.

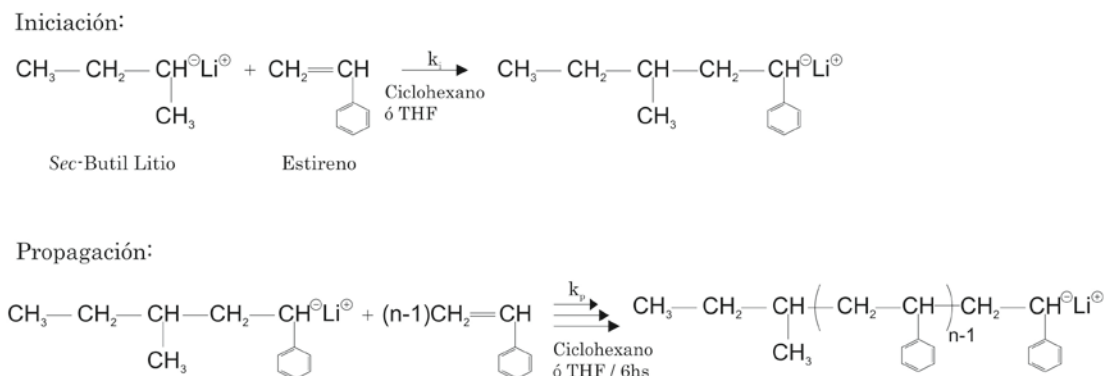


Figura 4.3. Reacciones de iniciación y propagación en la polimerización aniónica de Poli(estireno) (PS)

Se polimerizaron los bloques de S monómero empleando dos solventes: dos reacciones en ciclohexano (C₆H₁₂) (no polar) y otras dos en tetrahidrofurano (THF) (polar). Las reacciones del bloque de PS se sintetizaron en dos solventes diferentes de modo de analizar la eficiencia en los solventes, además, como se verá más adelante, la síntesis del bloque de PMMA se realizó en THF, por lo que no es necesario tener una mezcla de solventes en la copolimerización. Una vez purificados los solventes de reacción y los monómeros siguiendo las rutinas clásicas de síntesis aniónica (Hadjichristidis et al. 2000; Ninago 2012), se conectó el reactor de polimerización a la línea de alto vacío (Figura 4.4). Detalles adicionales relacionados con el funcionamiento de la línea de vacío se presentan en el Anexo 1.

Una vez conectado el equipo a la línea de vacío, y verificada la ausencia de fisuras o poros mediante el TESLA, el equipo se flameó con el soplete para evacuar las eventuales trazas de humedad. Posteriormente, se

cerró el robinete que conecta el reactor con la línea de vacío, y se inyectaron aproximadamente 5 mL de una solución de *sec*-Bu⁻Li⁺ [0,5 M] a la sección de purga (**P**) del equipo vía el septum (**s**). Luego se selló y cortó la constricción del septum correspondiente (**PC**) con un soplete.

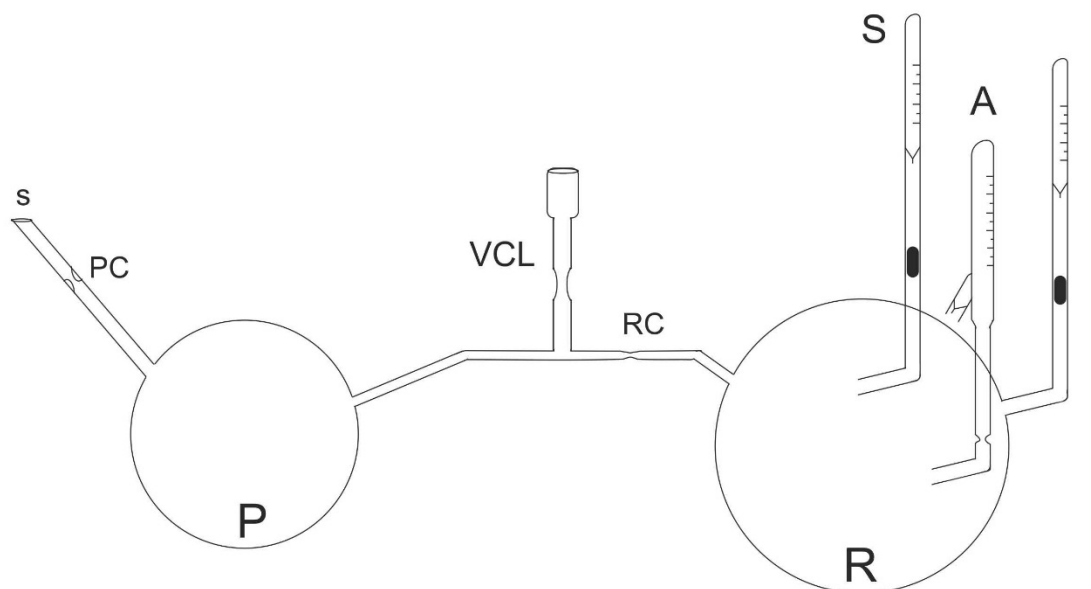


Figura 4.4 Esquema del reactor empleado para la síntesis de PS·Li⁺. Referencias: **I**: *sec*-Bu⁻Li⁺; **S**: ampolla con el estireno monómero; **A**: ampolla de recolección del polímero; **R**: Reactor de síntesis; **P**: Sección de purga; **VCL**: Conexión a la línea de vacío; **PC**: Constricción de la purga; **s**: Septum; **RC**: Constricción del reactor.

Una vez inyectado el *sec*-Bu⁻Li⁺, se destiló el solvente a la sección de purga, enfriando con nitrógeno líquido el balón de la purga y calentando el balón con el solvente. Se destiló una cantidad adecuada para llevar a cabo la reacción (50-60 mL), se lo congeló y desgasificó durante 20 minutos para sustraer eventuales trazas de humedad y/o aire. Transcurrido este lapso, el equipo se desconectó sellando la constricción que lo unía a la línea de vacío (**VCL**).

Una vez separado de la línea de vacío, el equipo se colocó en un recipiente con agua hasta descongelar totalmente la solución contenida en el balón de purga. A continuación, se realizó una limpieza, distribuyendo la solución por todas las paredes de vidrio, de forma tal que las trazas de

humedad o impurezas reaccionaran con el compuesto organolítico agregado, dejando el equipo en condiciones para su posterior utilización. Asimismo, se realizó una limpieza más profunda de las diferentes constricciones y el balón de reacción, empleando paños embebidos en nitrógeno líquido. De esta forma, y debido al vacío en su interior, toda la superficie interna del equipo (fundamentalmente, el reactor de polimerización **R** y las ampollas de reactivos) se limpió adecuadamente con el solvente, lo que permitió obtener el reactor listo para llevar a cabo la reacción de polimerización.

Con el equipo en condiciones, se procedió a destilar el solvente de la sección de purga hacia el balón de reacción. Para ello se emplearon agua caliente y una mezcla agua-hielo/sal (Figuras 4.5). Una vez destilado el solvente, se separó el reactor de la sección de purga sellando el vidrio por la constricción que los une, **RC**.

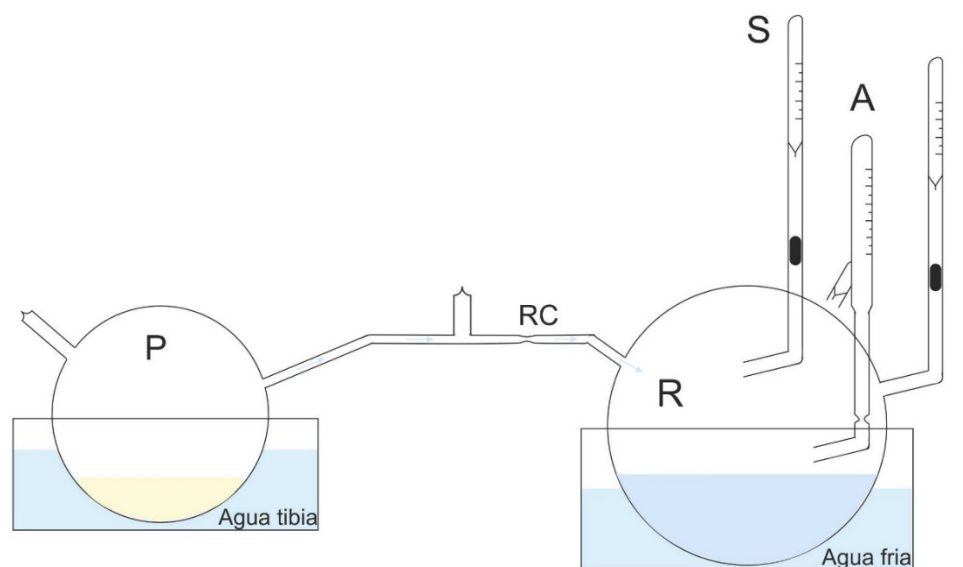


Figura 4.5 Síntesis de PS: Esquema del proceso de destilación del solvente desde la purga (**P**) hacia el reactor (**R**). Ref: **A**: Ampolla de almacenado; **I**: Iniciador, $sec\text{-Bu-Li}^+$; **S**: Ampolla con estireno monómero; **RC**: Constricción del reactor.

La reacción se inició al romper el sello de la ampolla de monómero (**S**), empleando para ello imanes externos. Una vez lograda la homogeneización del monómero en el solvente, se rompió el sello del iniciador (**I**), ($sec\text{-Bu-Li}^+$),

observándose la aparición de un color naranja característico debido a la formación de los aniones de poli(estiril) litio ($\text{PS}\cdot\text{Li}^+$). La reacción continuó por espacio de 24 horas a temperatura ambiente con el fin de obtener la conversión total del monómero agregado, Figura 4.6. Finalmente, se tomó una pequeña muestra de cada reacción para realizar el análisis correspondiente por SEC y FTIR, y se conservó el polímero resultante (A) de modo de utilizarlo en la iniciación de la polimerización del bloque de MMA.



Figura 4.6. Fotografía del primer bloque del copolímero, $\text{PS}\cdot\text{Li}^+$ en ciclohexano, (E1).

En la Tabla 4.2 se detallan las condiciones, y cantidades experimentales para la realización de las reacciones de polimerización del primer bloque de los copolímeros.

Tabla 4.2 Detalles de las reacciones de polimerización aniónica de los bloques de PS·Li⁺

Bloque	Monómero [mL] (g)	Iniciador [mL] (M) ^a	Solvente
E1	5,39 (4,90)	1,5 (0,135)	C ₆ H ₁₂
E2	4,92 (4,47)	1,5 (0,135)	C ₆ H ₁₂
E3	3,50 (3,18)	1,5 (0,135)	THF
E4	4,80 (4,36)	0,5 (0,28)	THF
^a . <i>Sec</i> -Bu·Li ⁺ sintetizado en Hexano.			

4.4 Copolimerización PS-*b*-PMMA en THF. Bloque de MMA

La polimerización del MMA se realizó a -78 °C empleando THF como solvente y los PS·Li⁺ anteriormente sintetizados como macroiniciadores de polimerización (E1 a E4). Dado que en algunas reacciones (E1 y E2) el PS·Li⁺ se encontraba en Ciclohexano ($T_{\text{fusión}} = 7 \text{ °C}$) fue necesario determinar una mezcla de solventes para la reacción del MMA que no se congelara a la temperatura de reacción. Esto se comprobó preparando soluciones de ciclohexano y THF en distintas proporciones, evaluando su comportamiento en una mezcla frigorífica preparada con N₂ líquido e Isopropanol durante 40 minutos ($T_{\text{mezcla}} \sim -79 \text{ °C}$), Figura 4.7. Se eligió aquella mezcla que no congelara con la menor cantidad de THF posible, que resultó ser la mezcla con 20% v/v de ciclohexano.

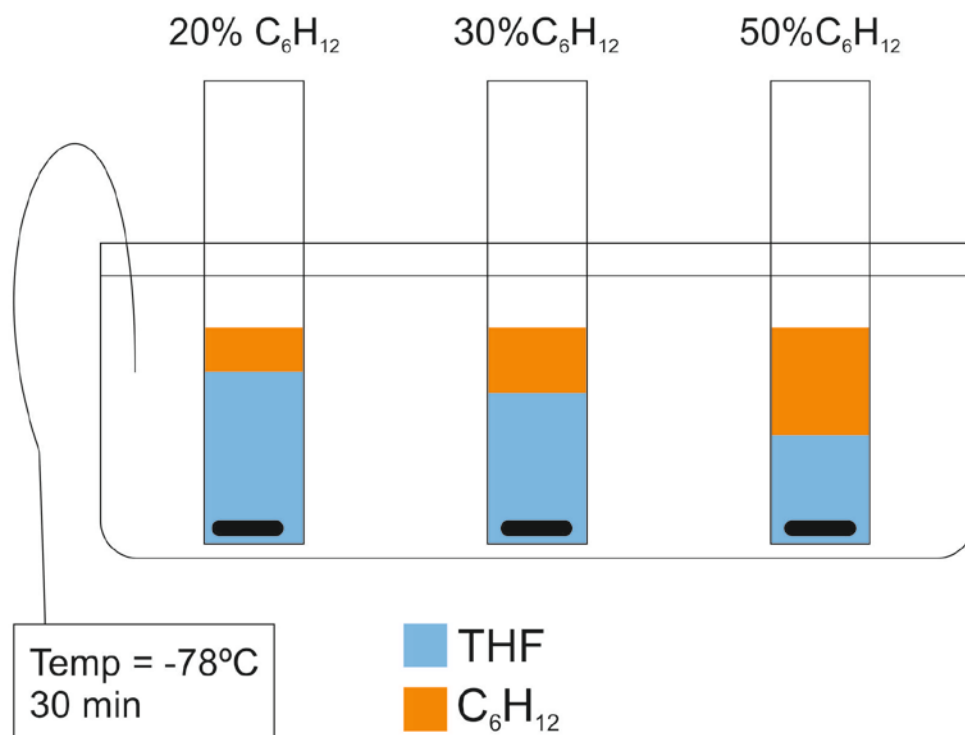


Figura 4.7 Esquema de mezclas de THF/C₆H₁₂ a -78 °C en N₂ líquido e Isopropanol. Referencias: 20% (80/20 v/v); 30% (70/30 v/v); 50%(50/50 v/v).

4.4.1 Polimerización aniónica de MMA.

En un nuevo reactor se realizó la polimerización aniónica de MMA siguiendo los procedimientos convencionales (Hadjichristidis, Pispas, and Floudas 2002; Hadjichristidis et al. 2000), empleando el aducto generado a partir del bloque de PS·Li⁺ anteriormente sintetizado y 1,1'-difeníl etileno (DFE) como iniciador.

Una vez conectado el equipo a la línea de vacío, Figura 4.8, se inyectó 1,5 mL de DFE por la constricción **PC**, la cual posteriormente se selló con calor, y se destilaron aproximadamente 50 mL de solvente de reacción, se congeló con Nitrógeno (N₂) líquido y se desgasificó. A continuación, se cortó el equipo de la línea de vacío mediante soplete (**VCL**).

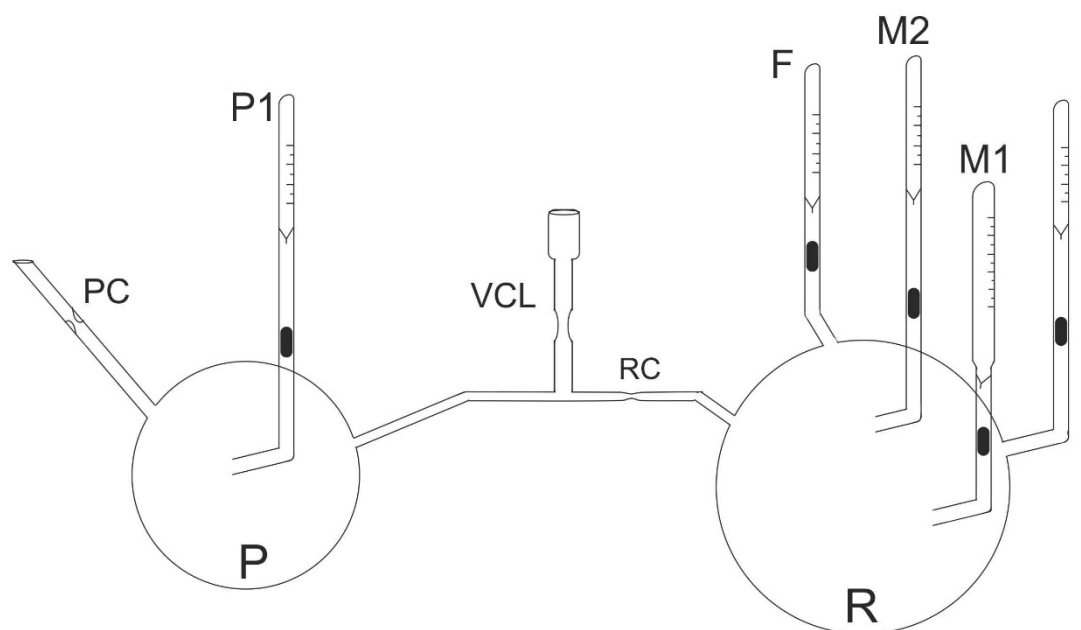


Figura 4.8 Esquema del reactor empleado para la síntesis de PS-*b*-PMMA. Referencias: **P1**: *sec*-Bu·Li⁺ de purga; **I**: DFE; **M1**: PS·Li⁺; **M2**: ampolla con metil metacrilato monómero; **F**: Metanol para la finalización; **R**: Reactor de síntesis; **P**: Sección de purga; **VCL**: Conexión a la línea de vacío; **PC**: Constricción purga; **RC**: Constricción del reactor.

Una vez descongelado el solvente, se rompió el sello de la ampolla del *sec*-Bu·Li⁺ de purga (**P1**), formándose de este modo un complejo rojo intenso, 1,1- difenil hexil litio, esto se realiza debido a que el THF es muy reactivo con el *sec*-Bu·Li⁺ dando muchos subproductos en la polimerización. Se limpió todo el reactor, siguiendo el mismo procedimiento que en la síntesis del primer bloque, hasta destilar el solvente y separar la purga del reactor (Hadjichristidis et al. 2000) (Figura 4.9).

Una vez retirada la purga, se rompieron tanto la ampolla del PS·Li⁺ (**M1**), como la de DFE (**I**), de modo de funcionalizar el macroiniciador y que la reacción de polimerización ocurra del modo esperado, y se dejó en agitación durante 2 horas. La solución se vuelve de un color rojo intenso (Figura 4.10).



Figura 4.9 Fotografía del reactor de polimerización del bloque de PMMA, separado de la purga.



Figura 4.10 Fotografía del reactor con el complejo formado por el PS-Li⁺ y DFE.

Transcurrido este lapso, se introdujo el reactor en una mezcla frigorífica, Isopropanol y N₂ líquido, y se controló durante 20 minutos que la temperatura se mantuviese a aproximadamente ~ -78 °C, con una agitación constante. Se rompió entonces la ampolla del MMA (**M2**), previamente destilado (Anexo 2) y se agitó durante 40 minutos mientras se mantenía la temperatura de reacción. A medida que el monómero entra en contacto con la solución esta se vuelve transparente (Figura 4.11).

Por último, para finalizar la reacción, se rompió la ampolla de metanol (**F**) y se agitó durante unos minutos más. Los copolímeros PS-*b*-PMMA obtenidos se precipitaron en un exceso de alcohol metílico helado (Figura 4.12), se filtraron, y se secaron en estufa de vacío hasta peso constante. En la Tabla 4.3 se detallan las condiciones experimentales de las reacciones de copolimerización.



Figura 4.11 Fotografía de la reacción de polimerización del bloque de MMA a baja temperatura en un baño de N₂ líquido e Isopropanol.



Figura 4.12 Fotografía del copolímero PS-*b*-PMMA precipitado en un exceso de metanol helado.

Tabla 4.3 Detalles de las condiciones experimentales para la polimerización aniónica de los copolímeros bloques de PS-*b*-PMMA

Copolímero ^a	Macroiniciador PS·Li ⁺	Monómero MMA [mL]
C69	E1	2,50
C78	E2	3,00
C65	E3	4,00
C68	E4	2,50

^a Nomenclatura en base a los resultados determinados por SEC, posteriormente descriptos.

4.5 Caracterización de los macroiniciadores y de los copolímeros bloque PS-*b*-PMMA

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados empleando técnicas analíticas convencionales como Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear de Protón ($^1\text{H-NMR}$), Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

4.5.1 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet® FTIR 520. Se prepararon películas por la técnica de evaporación del solvente (*cast films*) empleando una solución de los polímeros obtenidos al 1 % p/p en tolueno, depositadas sobre una ventana de bromuro de potasio (KBr). Los espectros se registraron con una resolución de 4 cm^{-1} entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, con una acumulación de 64 escanes bajo flujo constante de N_2 .

4.5.2 Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC)

Las masas molares promedio y la distribución de masas molares de los bloques PS y de sus respectivos copolímeros, PS-*b*-PMMA, se determinaron por Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC) empleando un sistema constituido por una bomba Waters 515 HPLC, un inyector y un refractómetro diferencial Waters modelo 410, equipado con dos columnas Phenomenex de lecho mixto y una pre-columna de $5\text{ }\mu\text{m}$. Se empleó THF a temperatura ambiente como solvente de elución, con un caudal de $1,00\text{ mL /min}$. El equipo se calibró con estándares de PS (Pressure Chemical), y se utilizó un volumen de inyección de $200\text{ }\mu\text{L}$. Las muestras se prepararon a una concentración de 1 mg/mL . Las masas molares de los copolímeros se calcularon relativas al PS. Las correspondientes constantes de Mark-Houwink en THF son: $k_{\text{PS}} = 0,00014\text{ dl/g}$ y $\alpha = 0,70$ (Strazielle, Benoit, and Vogl 1978; de Freitas et al. 2013).

4.5.3 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ($^1\text{H-NMR}$)

La composición química de los PS-*b*-PMMA se determinó por $^1\text{H-NMR}$. Los espectros se registraron a temperatura ambiente, en un equipo Bruker 300, empleando cloroformo deuterado (Aldrich) como solvente.

4.5.4 Caracterización térmica por Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de los PS-*b*-PMMA se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando un calorímetro Discovery DSC TA Instruments. El equipo se calibró utilizando procedimientos estándares respecto a temperatura y flujo de calor. Los termogramas se obtuvieron empleando un análisis MDSC (Modulated DSC), a una velocidad de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con una amplitud de $1,25\text{ }^\circ\text{C}$ y una resolución de 6.00, en atmósfera de nitrógeno. En el primer calentamiento, las muestras fueron llevadas de 20 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ con posterior enfriamiento para eliminar la historia térmica del material. Luego, se realizó un segundo calentamiento para determinar la temperatura de transición vítrea, T_g .

4.5.5 Análisis térmico de los copolímeros mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en una balanza Discovery TGA de TA Instruments, mediante un análisis MTGA (Modulated TGA) con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, una resolución de 6.00 de 30 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de nitrógeno.

4.6 Análisis y discusión de resultados

En la Figura 4.13 se muestran, los espectros FTIR de PS (**E1**) y del correspondiente PS-*b*-PMMA (**C69**), y de un PMMA homopolímero obtenido por síntesis aniónica previamente (Sena Marani, Ciolino, and Vallés 2010).

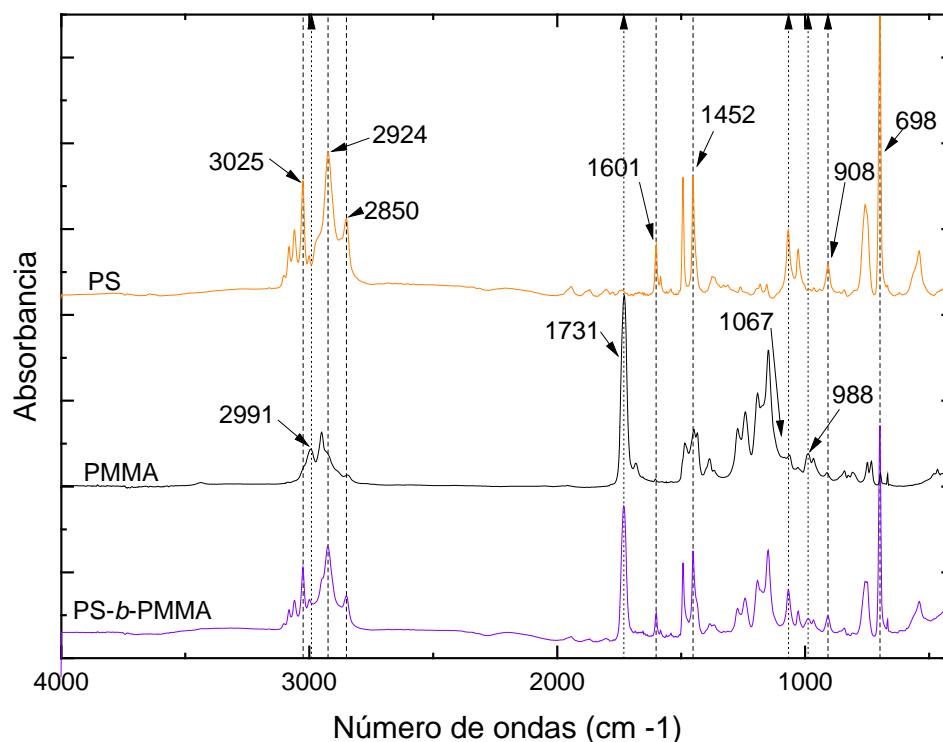


Figura 4.13 Espectros FTIR correspondientes al PS (**E1**) (naranja, superior), PMMA (negro, medio) y PS-*b*-PMMA (**C69**) (azul, inferior)

Para el PS se observa una banda de absorción a 3.025 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace $=\text{CH}$ propia de los anillos aromáticos. Las vibraciones correspondientes al grupo de metileno aparecen en 2.860 cm^{-1} y 2.930 cm^{-1} . También se observan bandas características del enlace $\text{C}=\text{C}$ en 1.600 cm^{-1} y 1.450 cm^{-1} , de intensidad media débil de baja polaridad. La olefina monosustituída presenta una señal en 908 cm^{-1} , correspondiente al enlace $\gamma=\text{CH}$. Finalmente, en 700 cm^{-1} se observa la señal atribuida a la deformación del anillo aromático.

En el espectro de PMMA homopolímero puede observarse una banda a 2.991 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los grupos $-\text{CH}_3$. A 1.731 cm^{-1} se observa la banda de vibración del enlace $\text{C}=\text{O}$ correspondiente al éster. En 1.067 cm^{-1} y 1.020 cm^{-1} aparecen las vibraciones de las bandas correspondientes a oscilaciones acopladas con estiramiento de los enlaces $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}(=\text{O})$ y $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ asociadas a grupos ésteres ($\nu\text{C}-\text{O}$); y en 988 cm^{-1} aparece la vibración asimétrica (ν_{as}) correspondiente al enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Dado que el bloque de PMMA solo puede iniciarse por la presencia del macroiniciador de PS-Li⁺, y que se pueden observar bandas de absorción en 3.026, 2.930 y 2.860 cm⁻¹ correspondientes al bloque de S, mientras que a 1.731 cm⁻¹ se observa la banda característica del enlace C=O del bloque de MMA, se puede asegurar que se obtuvieron copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA. Los resultados de FTIR de los otros tres copolímeros presentaron resultados semejantes.

La masa molar y la distribución de masas molares se determinaron por SEC, tanto de los copolímeros como de los bloques de PS utilizados como macroiniciadores. La composición química de los copolímeros se determinó por ¹H-NMR. La Tabla 4.4 resume los resultados obtenidos y la nomenclatura de los polímeros, la cual hace referencia a la fracción molar del PS en el copolímero.

Se realizó una aproximación de la composición de PS determinada por SEC como una relación entre la masa molar del bloque de PS con respecto a la masa molar del copolímero. Como se mencionó anteriormente, el cálculo de la masa molar del copolímero es relativa al PS, por lo que no son valores reales. Sin embargo, las fracciones molares de PS determinadas por ¹H-NMR son absolutas.

A partir del espectro ¹H-NMR obtenido para cada copolímero, se determinaron las fracciones molares. Para ello se integraron los picos de las bandas de los grupos H del anillo en el estireno (~7 y ~6,5 ppm), grupo arilo, y el área de los H de los grupos metoxi, —OCH₃, del MMA (~3,7 y ~0,8 ppm). Dichas bandas se seleccionaron, dado que solo son representativas de cada bloque (Chung, Park, and Chang 2005). Los cálculos de las fracciones molares, en peso y volumétricas se presentan en el Anexo 3.

Diferentes trabajos con copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA dan cuenta que en el rango de las fracciones molares de PMMA y la masa molar de los copolímeros obtenidos durante la Tesis se forman dominios cilíndricos de PMMA en la matriz de PS (Chen et al. 2007; Seung Yun Yang et al. 2010; Park et al. 2006; Ferrarese Lupi et al. 2013).

Como se observa en los resultados presentes en la Tabla 4.4, las fracciones molares determinadas por las dos técnicas son similares, cuando el índice de polidispersión es bajo. La mayor diferencia se presenta en el copolímero **C65**, donde PD es mucho mayor a la unidad, y presenta una distribución bimodal, debido a la presencia de cadenas muertas del PS.

Tabla 4.4 Masa molar promedio en número (M_n), índice de polidispersión (PD) y fracción molar (x_{PS}) mediante SEC y $^1\text{H-NMR}$.

Copolímero	PS·Li ⁺	M_n [g/mol] ^a E_i	PD ^a E_i	M_n [g/mol] ^a	PD ^a	x_{PS} ^b	x_{PS} ^c	ϕ_{PS} ^d
C69	E1	24.600	1,19	33.700	1,35	0,69	0,73	0,66
C78	E2	18.100	1,17	22.300	1,22	0,78	0,79	0,76
C65^e	E3^e	10.800	5,37	10.800	6,79	0,65	0,81	0,62
		149.300		169.300				
C68	E4	28.300	1,72	36.000	1,90	0,68	0,79	0,65

a. SEC en THF a temperatura ambiente

b. Composición determinada por $^1\text{H-NMR}$ en CDCl_3

c. Composición determinada por SEC $x_{PS} = Mn_{Ei}^a / Mn_{COPi}^a$

d. Fracción volumétrica determinada por $^1\text{H-NMR}$

e. Valores de M_w determinados en los picos, valor de PD promedio.

En la Figura 4.14 se puede observar la distribución de masas moleculares del homopolímero **E1** y su correspondiente copolímero **C69**. En ambas curvas se puede evidenciar que presentan muy baja polidispersión, además es posible ver el crecimiento de las cadenas del PS. Las distribuciones de masas moleculares para **E2** y **C78**, y **E4** y **C68**, dieron espectros muy similares a esta, por lo que no se presentaron.

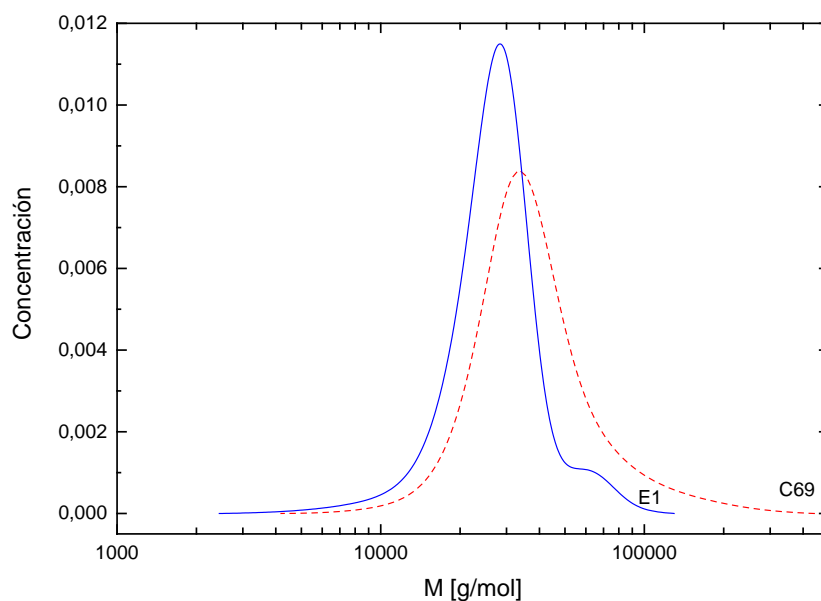


Figura 4.14 Distribución de masa molares **E1** (azul) y **C69** (rojo) determinado por SEC en THF a temperatura ambiente.

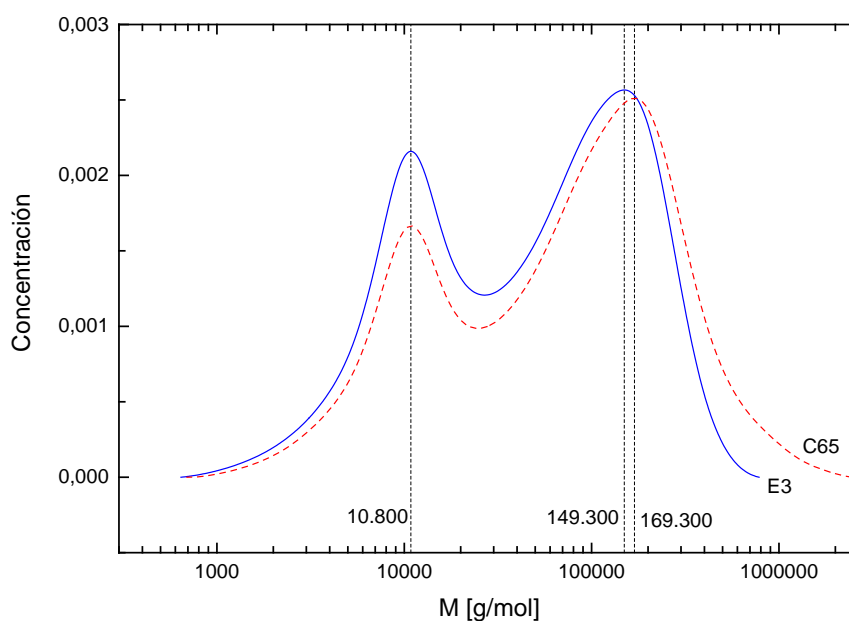


Figura 4.15 Distribución de masa molares **E3** (azul) y **C65** (rojo) determinado por SEC en THF a temperatura ambiente.

Sin embargo, en la Figura 4.15, donde se comparan las distribuciones molares de **E3** y **C65**, se puede apreciar una distribución bimodal desde la obtención del macroiniciador, probablemente debido a la alta reactividad del iniciador organolítico en el THF. Esta distribución bimodal se repite en el copolímero, donde se puede determinar que el primer pico, de masas

molares bajas, es idéntico entre el copolímero y el macroiniciador, indicando que estas cadenas no permanecieron activas y por lo tanto no crecieron, como sí ocurre con las cadenas del segundo pico.

Como se mencionó en el Capítulo 3, las reacciones de propagación en las polimerizaciones aniónicas dependen, entre otras variables, del solvente de reacción. Los hidrocarburos no polares, como el ciclohexano, presentan una débil constante dieléctrica, lo cual impide la disociación. En cambio, en los disolventes más polares, como el THF, la velocidad de propagación crece con la polaridad del disolvente, debido a una mayor participación de los aniones libres en la polimerización. Por esta razón, los resultados presentados en la Tabla 4.4, indican una mayor PD para las dos reacciones que tuvieron lugar en un medio polar (**E3**, **C65**, y **E4**, **C68**).

También, se realizó la caracterización térmica de los copolímeros bloque (mediante DSC y TGA), estas fueron en forma modulada, de modo de tener mayor precisión en los datos, dado que es posible resolver valores similares de las temperaturas de transición vítrea (T_g) y de degradación (T_d), respectivamente, como es en el caso de los bloques de PS y PMMA.

Como se mencionó anteriormente, el fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético, por lo tanto existe una gran variedad de definiciones de T_g . En este estudio, se midió la T_g en el punto de inflexión, considerando el ancho de pico, y en el segundo calentamiento.

En el copolímero **C78** se observó una sola transición, mientras que en los otros copolímeros es posible diferenciar una segunda transición aunque esta es leve, Figura 4.16. Los valores de T_g de los copolímeros **C69** ($T_g=106\text{ °C}$ y $T_g=129\text{ °C}$), **C78** ($T_g=105\text{ °C}$), y **C68** ($T_g=103\text{ °C}$ y $T_g=131\text{ °C}$) son muy similares, en las T_g del bloque de PS que es $\sim 100\text{ °C}$, y en las T_g del bloque de PMMA $\sim 130\text{ °C}$. Para el copolímero **C65** es posible ver que la T_g del bloque de PMMA ($T_g=125\text{ °C}$) está en el orden de temperatura analizado en los otros copolímeros, sin embargo, la T_g para el bloque de PS de este copolímero es menor ($T_g=95\text{ °C}$) acercándose a un

valor de PS homopolímero, debido seguramente a la presencia de este en el copolímero. Ya se han reportado valores de Tg en el rango de los valores obtenidos, así como también casos donde, a pesar de tener un copolímero bloque y de esperarse dos transiciones, solo es posible identificar una de ellas (Kajiyama, Tanaka, and Takahara 1995; Asakawa and Hiraoka 2002; Kailas et al. 2006; Cano, Gutierrez, and Tercjak 2015; Chuai, Almdal, and Lyngaae-Jørgensen 2004; Jeong et al. 2004).

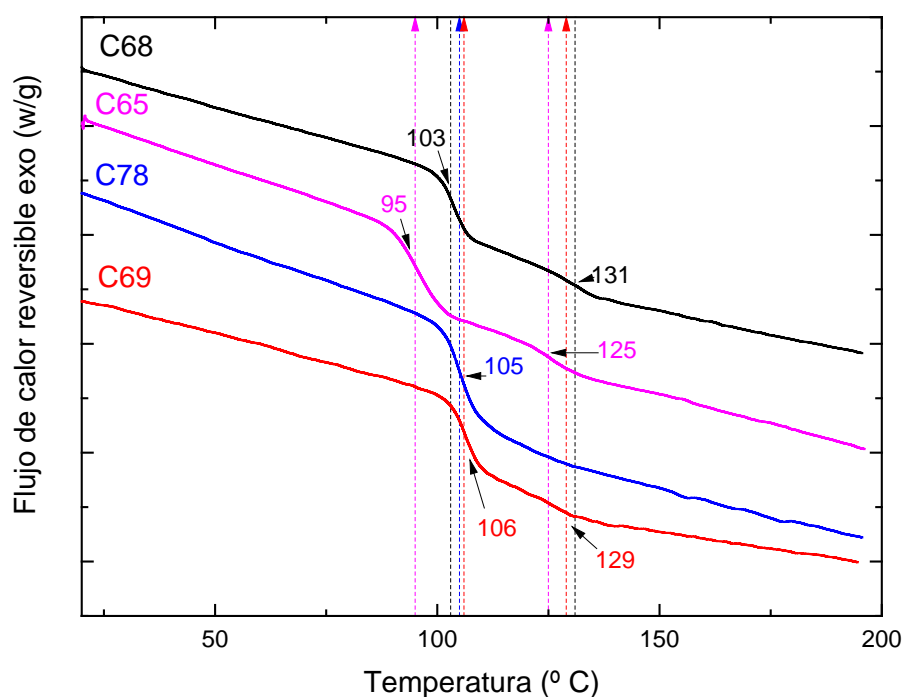


Figura 4.16. Curvas de DSC en el 2º calentamiento, de 20 a 200 °C. Referencia: **C69** (curva roja), **C78** (curva azul), **C65** (curva fucsia) y **C68** (curva negra).

Como se aprecia en la Figura 4.16, el copolímero **C65** presenta un rango en la transición mayor, esto se puede interpretar por su alto índice de polidispersión, lo cual implica que posee cadenas de distintos tamaños y por lo tanto la transición de Tg es más amplia.

El análisis termogravimétrico se pudo realizar para un solo copolímero, **C69**, debido a una falla del equipo. Al utilizar el método modulado se pudieron registrar las dos temperaturas de degradación (Td) de

los bloques constituyentes. En la Figura 4.17, se observa la curva de pérdida de peso y la curva de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura (DTG).

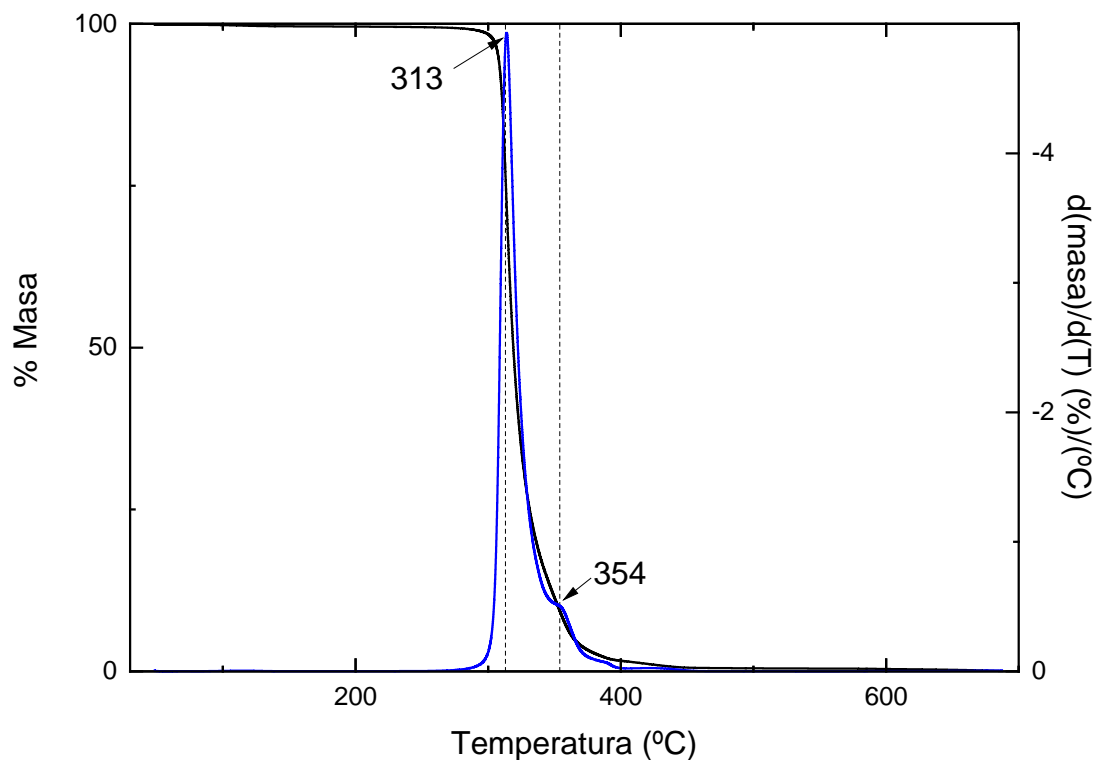


Figura 4. 17 Análisis Termogravimétrico del copolímero **C69**. Referencia: Curva de pérdida de peso (curva negra); DTG (curva azul).

Del mismo modo que la T_g corresponde a un rango de temperaturas donde las cadenas comienzan a movilizarse, la T_d también presenta un rango de temperaturas donde las cadenas comienzan a degradarse. Por esta razón, se tomó como T_d la temperatura donde se encuentra el pico de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura. Utilizando este criterio, se observa una primera $T_d = 313\text{ °C}$ y una segunda $T_d = 354\text{ °C}$. La primera corresponde a la temperatura de descomposición del bloque de PS, mientras que la segunda del bloque de PMMA.

4.7 Síntesis de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

Debido a que la síntesis aniónica es compleja experimentalmente, se optó por probar las polimerizaciones radicalarias por transferencia atómica

(ATRP) de copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA, las cuales experimentalmente son más fáciles de llevar a cabo, sin la necesidad de las etapas complejas de destilación y purificación de los reactivos utilizados. Debido a que los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los copolímeros por este medio de reacción no presentaron resultados relevantes en cuanto a los objetivos de esta Tesis ya que los copolímeros tenían baja masa molecular y las reacciones tenían poco rendimiento, se decidió presentar la metodología y los resultados obtenidos de las experiencias realizadas en el Anexo 4.

4.8 Conclusiones

Se sintetizó un iniciador monofuncional, que posteriormente fue utilizado en la síntesis de homopolímeros y copolímeros bloque. Mediante polimerización aniónica en alto vacío y adición secuencial de monómeros se sintetizaron copolímeros de PS-*b*-PMMA con un contenido de PS en el rango de 65 a 78 % molar y con bajos índices de polidispersión (PD). Los copolímeros fueron caracterizados por diferentes técnicas: FTIR, ¹H-NMR, SEC, DSC, TGA.

Las síntesis realizadas en un medio polar (THF) produjeron polímeros con un mayor valor de polidispersión, debido a la gran reactividad del solvente con el iniciador organolítico. En el caso particular del bloque **E3**, y por lo tanto su copolímero **C65**, se obtuvo una doble población (distribución bimodal), la cual se debe a la prematura finalización de algunas cadenas del PS.

Del estudio bibliográfico en relación a las morfologías formadas por los copolímeros bloque, se puede concluir que en el rango de las fracciones molares de PS conseguidas, y de las masas moleculares de los copolímeros, se obtienen dominios cilíndricos de PMMA en una matriz de PS.

Los resultados de los análisis térmicos fueron los esperados. De los resultados de DSC, se puede concluir que para obtener la movilidad de las cadenas poliméricas se deben implementar temperaturas mayores a

Capítulo 4

$T_g \cong 130$ °C. En relación a los valores de TGA, solo se pudo estudiar una muestra y por lo tanto no se puede hacer una conclusión respecto a estas características. De todos modos, cabe destacar, que la curva de TGA presenta las dos pendientes propias de cada bloque del copolímero.

4.9 Referencias

- Asakawa, Koji, and Toshiro Hiraoka. 2002. "Nanopatterning with Microdomains of Block Copolymers Using Reactive-Ion Etching Selectivity." *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (Part 1, No. 10): 6112–18. doi:10.1143/JJAP.41.6112.
- Cano, Laida, Junkal Gutierrez, and Agnieszka Tercjak. 2015. "Enhancement of the Mechanical Properties at the Macro and Nanoscale of Thermosetting Systems Modified with a Polystyrene-Block-Polymethyl Methacrylate Block Copolymer." *RSC Adv.* 5 (123). Royal Society of Chemistry: 102085–95. doi:10.1039/C5RA21857H.
- Chen, Feng, Satoshi Akasaka, Tomohiro Inoue, Mikihiro Takenaka, Hirokazu Hasegawa, and Hiroshi Yoshida. 2007. "Ordering Cylindrical Microdomains for Binary Blends of Block Copolymers with Graphoepitaxy." *Macromolecular Rapid Communications* 28 (22): 2137–44. doi:10.1002/marc.200700486.
- Chuai, Chengzhi, Kristoffer Almdal, and Jørgen Lyngaae-Jørgensen. 2004. "Thermal Behavior and Properties of Polystyrene/poly(methyl Methacrylate) Blends." *Journal of Applied Polymer Science* 91 (1): 609–20. doi:10.1002/app.13294.
- Chung, Bonghoon, Soojin Park, and Taihyun Chang. 2005. "HPLC Fractionation and Surface Micellization Behavior of Polystyrene-Block-Poly(methyl Methacrylate)." *Macromolecules* 38 (14): 6122–27. doi:10.1021/ma050751r.
- de Freitas, Augusto G. O., Suelen G. Trindade, Paulo I R Muraro, Vanessa Schmidt, Angel J. Satti, Marcelo A. Villar, Andrés E. Ciolino, and Cristiano Giacomelli. 2013. "Controlled One-Pot Synthesis of Polystyrene-Block-Polycaprolactone Copolymers by Simultaneous RAFT and ROP." *Macromolecular Chemistry and Physics* 214 (20): 2336–44. doi:10.1002/macp.201300416.
- Ferrarese Lupi, F, T J Giammaria, M Ceresoli, G Seguini, K Sparnacci, D

- Antonioli, V Gianotti, M Laus, and M Perego. 2013. “Rapid Thermal Processing of Self-Assembling Block Copolymer Thin Films.” *Nanotechnology* 24 (31): 315601. doi:10.1088/0957-4484/24/31/315601.
- Hadjichristidis, Nikos, Hermis Iatrou, Stergios Pispas, and Marinos Pitsikalis. 2000. “Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38 (18): 3211–34. doi:10.1002/1099-0518(20000915)38:18<3211::AID-POLA10>3.0.CO;2-L.
- Hadjichristidis, Nikos, Stergios Pispas, and George Floudas. 2002. *Block Copolymers*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471269808.
- Jackson, Elizabeth A., and Marc A. Hillmyer. 2010. “Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration.” *ACS Nano* 4 (7): 3548–53. doi:10.1021/nn1014006.
- Jeong, Unyong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, J. K. Kim, J. T. Goldbach, D. H. Kim, and T. P. Russell. 2004. “Enhancement in the Orientation of the Microdomain in Block Copolymer Thin Films upon the Addition of Homopolymer.” *Advanced Materials* 16 (6): 533–36. doi:10.1002/adma.200306113.
- Kailas, L., J.-N. Audinot, H.-N. Migeon, and P. Bertrand. 2006. “Surface Segregational Behaviour Studied as an Effect of Thickness by SIMS and AFM in Annealed PS-PMMA Blend and Block Copolymer Thin Films.” *Composite Interfaces* 13 (4–6): 423–39. doi:10.1163/156855406777408610.
- Kajiyama, Tisato, Keiji Tanaka, and Atsushi Takahara. 1995. “Depth Dependence of the Surface Glass Transition Temperature of a Poly(styrene-Block-Methyl Methacrylate) Diblock Copolymer Film on the Basis of Temperature-Dependent X-Ray Photoelectron Spectroscopy.” *Macromolecules* 28 (9): 3482–84. doi:10.1021/ma00113a059.

Capítulo 4

- Mark, James E., ed. 1999. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press. 2nd Editio. Oxford University Press, Inc.
- Ninago, Mario Daniel. 2012. “Síntesis Y Caracterización de Copolímeros En Bloque Lineales Basados En Siloxano.” Universidad Nacional del Sur.
- Park, Insun, Soojin Park, Hae-Woong Park, Taihyun Chang, Hoichang Yang, and Chang Y. Ryu. 2006. “Unexpected Hexagonally Perforated Layer Morphology of PS- B -PMMA Block Copolymer in Supported Thin Film.” *Macromolecules* 39 (1): 315–18. doi:10.1021/ma0515937.
- Sena Marani, M. Loreta, Andrés E. Ciolino, and Enrique M. Vallés. 2010. “Síntesis de Copolímeros Bloque Modelo En Base Metilmetacrilato-Dimetilsiloxano (PMMA-B-PDMS) Empleando Polimerización Aniónica En Alto Vacío.” In *Simposio Latinoamerica de Polímeros SLAP 2010*, C-37. San José, Costa Rica.
- Strazielle, Claude, Henri Benoit, and Otto Vogl. 1978. “Preparation et Caracterisation Des Polymeres Tete-a-tete—VI. Proprietes Physicochimiques Du Polystyrene Tete-a-Tete En Solution Diluee. Comparaison Avec Des Polystyrenes de Structure Differente.” *European Polymer Journal* 14 (5): 331–34. doi:10.1016/0014-3057(78)90115-5.
- Yang, S. Y., Incheol Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang, and T. P. Russell. 2006. “Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses.” *Advanced Materials* 18 (6): 709–12. doi:10.1002/adma.200501500.
- Yang, Seung Yun, Jihoon Park, Jinhwan Yoon, Moonhor Ree, Sung Key Jang, and Jin Kon Kim. 2008. “Virus Filtration Membranes Prepared from Nanoporous Block Copolymers with Good Dimensional Stability under High Pressures and Excellent Solvent Resistance.” *Advanced Functional Materials* 18 (9): 1371–77. doi:10.1002/adfm.200700832.
- Yang, Seung Yun, Jeong-A Yang, Eung-Sam Kim, Gumhye Jeon, Eun Ju Oh, Kwan Yong Choi, Sei Kwang Hahn, and Jin Kon Kim. 2010. “Single-File Diffusion of Protein Drugs through Cylindrical

Nanochannels.” *ACS Nano* 4 (7): 3817–22. doi:10.1021/nn100464u.



CAPÍTULO 5

TÉCNICAS PARA LA PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

5.1 Introducción

La separación y purificación de biomoléculas como las proteínas y los virus son procesos importantes en la industria de la biotecnología (Ulbricht 2006). Dado que la existencia de cantidades muy pequeñas de virus con un tamaño de decenas de nanómetros causa graves daños en todos los bioprocesos, la filtración de virus tiene que ser muy eficiente. Las técnicas empleando membranas de ultrafiltración y membranas grabadas (*track-etched*) han sido ampliamente utilizadas debido a la rentabilidad y facilidad de operación (Yang et al. 2008). Sin embargo, la amplia distribución de tamaños de los poros en las membranas de ultrafiltración y la baja densidad de poros en las membranas grabadas limita el uso práctico de la filtración de virus (Wickramasinghe et al. 2005).

Por otra parte, las membranas nanoporosas preparadas por un copolímero bloque han sido ampliamente investigadas debido a su capacidad para auto-ensamblarse en varias nanoestructuras ordenadas. Esta característica es producida por la incompatibilidad de sus bloques constituyentes y la correspondiente unión química (Andreozzi et al. 2011; Kamcev et al. 2013). Las películas delgadas de copolímeros dibloque son útiles para materiales que requieren patrones basados en el auto-ensamblaje debido a su facilidad en el procesamiento y la capacidad de formar espontáneamente características densas y uniformes a escala nanométrica sobre áreas arbitrariamente grandes (Park, Yoon, and Thomas 2003; Phillip et al. 2006; Hawker and Russell 2005; Segalman 2005).

El auto-ensamblaje es un proceso reversible mediante el cual los componentes desordenados preexistentes forman un arreglo o patrón altamente ordenado bajo las condiciones adecuadas. Existen dos tipos principales: dinámico y estático. El estático implica sistemas que no disipan la energía y están en equilibrio local. En cambio, el auto-ensamblaje dinámico (también denominado auto-organización) puede requerir energía para que se forme una estructura ordenada. Este proceso espontáneo reversible se resume de la ecuación de energía libre de Gibbs, Ecuación 5.1.

$$\Delta G_{SA} = \Delta H_{SA} - T\Delta S_{SA} \quad (5.1)$$

Donde ΔH_{SA} es el cambio de entalpía debido a interacción entre segmentos del copolímero bloque, y el segundo término es el cambio entrópico en el proceso de auto-ensamblado. Cuando ΔG_{SA} es negativo, el auto-ensamblaje es un proceso espontáneo.

Las morfologías formadas por los copolímeros bloque reflejan un delicado equilibrio de las repulsiones entálpicas entre los segmentos de los homopolímeros, químicamente disímiles, y la entropía desfavorable de estiramiento de cadena. Este equilibrio de fuerzas condiciona termodinámicamente la formación de morfologías de equilibrio bien conocidas, tales como las fases esférica, cilíndrica y lamelar descritas en el Capítulo 2 (Widin et al. 2013).

Todavía hay problemas pendientes por resolver en torno a las dificultades que existen para producir patrones de copolímeros bloque separados en microfases bien orientadas y ordenadas de uso tecnológico. Cuando se depositan copolímeros bloque en forma de películas delgadas sobre un dado sustrato, las interfaces aire-polímero y polímero-sustrato juegan un papel importante en el proceso de separación de fases del copolímero y consecuentemente en la organización de las nanoestructuras con respecto al sustrato. El bloque que presenta una menor tensión interfacial con el sustrato tiene mayor probabilidad de hacer contacto con el mismo, induciendo una orientación paralela de los nanodominios con respecto al sustrato. La orientación perpendicular de los nanodominios, que es deseable para obtener membranas nanoporosas, puede lograrse mediante distintas técnicas. Algunas de las más utilizadas son la modificación de la superficie donde se deposita el copolímero para la confección de la membrana, la utilización de campos eléctricos fuertes y el recocado en presencia de un solvente (Borah, Rasappa, et al. 2013; Cummins et al. 2016).

Con el fin de utilizar patrones auto-ensamblados de copolímeros bloque para la obtención de poros en una matriz, los microdominios cilíndricos alineados perpendicularmente a la superficie del sustrato son preferidos a

los microdominios esféricos. Como se ha mencionado anteriormente, los copolímeros de PS-*b*-PMMA con microdominios cilíndricos han demostrado ser buenos candidatos para este fin a causa del contraste entre los bloques y a la facilidad de degradación de uno de ellos (Chen et al. 2007; Xiao and Yang 2007; Olszowka et al. 2009).

El primer paso para la preparación de las membranas, consiste en depositar una solución del copolímero sobre un sustrato, que por lo general se compone de silicio (Si). Sin embargo, debido a que la energía interfacial entre las superficies del PMMA y el SiO₂, producto de la oxidación del Si con el aire, es menor a la del PS y el SiO₂, los cilindros PMMA tienden a orientarse paralelamente a la superficie. Para solucionar este inconveniente, una técnica de alineación consiste en la aplicación de un campo eléctrico fuerte a la membrana, la cual ha sido estudiada sobre el copolímero en masa y en películas delgadas. Debido a la diferencia en las constantes dieléctricas de los bloques (aquí: $\epsilon_{PS} \sim 2.4$, $\epsilon_{PMMA} \sim 3.6$), los microdominios tienden a orientarse paralelamente al vector del campo eléctrico, reduciendo así la energía libre del sistema (Olszowka et al. 2009). Amundson (Amundson et al. 1991; Amundson et al. 1993) sugirió que, a partir de un estado desordenado, la morfología final orientada se obtiene por una orientación y ordenación simultánea de los microdominios, mientras que, a partir de microdominios orientados al azar, la alineación ocurre por el movimiento de los límites de grano, de modo que las regiones de orientación favorable crecen a expensas de otros (T Xu et al. 2005).

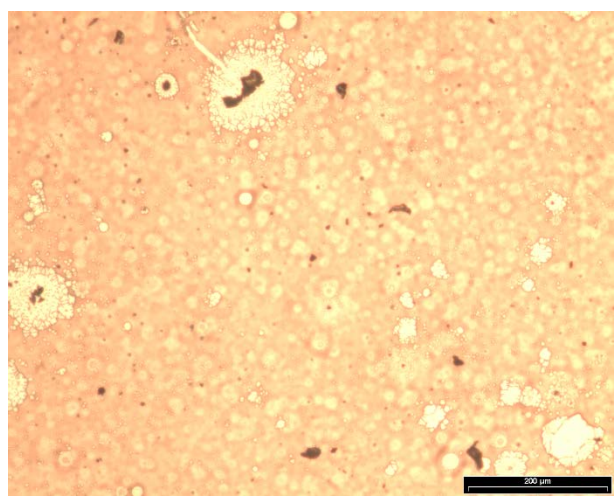
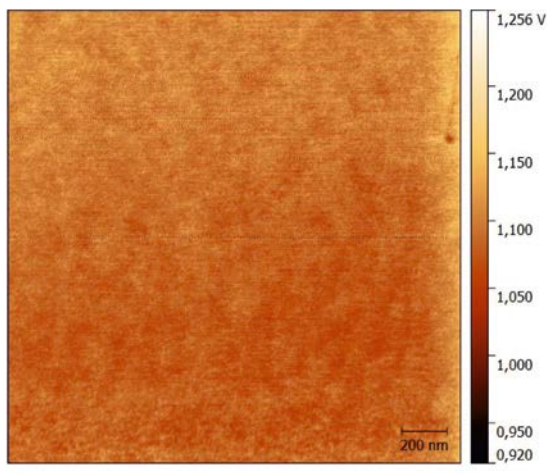
Otro mecanismo para superar el problema de la orientación de los dominios paralelamente al sustrato es modificar químicamente la superficie donde se depositara la membrana con un impregnado neutro, logrando de este modo un arreglo de los dominios cilíndricos orientados perpendicularmente al sustrato de largo alcance. Esta superficie neutra puede obtenerse mediante la incorporación de un copolímero al azar de PS y PMMA (PS-*r*-PMMA) de composición similar a la del copolímero bloque (Xiao et al. 2005; Takenaka and Hasegawa 2013).

El agregado de PS-*r*-PMMA a una superficie de sustrato puede generar una capa de neutralizado, uniforme y no preferencial (es decir, químicamente neutra a ambos bloques) que permite el control de las interacciones interfaciales de los componentes de copolímero dibloque con los sustratos, promoviendo así la orientación perpendicular. Para el control de la orientación eficaz, la composición relativa del PS-*r*-PMMA en el sustrato es importante (Borah, Rasappa, et al. 2013).

Cabe mencionar que, incluso en superficies neutralizadas, la orientación perpendicular de los nanodominios con respecto al sustrato solo puede conseguirse en ventanas bien definidas de espesores, caracterizadas por la medida entre la separación entre los dominios, L_0 , y el espesor de la película. La amplitud de esta ventana de espesores depende de la neutralización de la superficie, es decir del copolímero al azar específico utilizado para la funcionalización de la superficie, la cual depende de la composición de la película como el espesor de la misma (Ham et al. 2008; Andreozzi et al. 2011).

Durante el desarrollo de la Tesis se realizaron deposiciones de películas de los copolímeros bloque sintetizados sobre sustratos de silicio. Estas, en principio, se hacían en forma directa, es decir copolímero/sustrato. Sin embargo al realizar un recocido (*annealing*), para generar el movimiento de las cadenas, y así promover el auto-ordenamiento, se producían agrietamientos en la película que se observaban a simple vista (Figura 5.1). Además, en el análisis por Microscopía por fuerza atómica (AFM) no se lograba ningún resultado, dado que los cilindros de PMMA quedaban embebidos en la matriz rígida del PS (Figura 5.2) siendo esta la única fase visible. Por estas razones se optó por la técnica para modificar la superficie recurriendo a la aplicación de una capa que neutralice el sustrato. Para ello se utilizó un copolímero al azar de PS-*r*-PMMA obtenido mediante síntesis radicalaria (Anexo 5). La masa molar de este copolímero, $M_n = 60.800$, $M_w = 109.800$, $PD = 1,81$, $x_{PS} = 0,77$, fue determinada mediante SEC en THF a temperatura ambiente y utilizando las constantes

de Mark-Howink del PS, mientras que la composición se determinó mediante $^1\text{H-NMR}$ (Anexo 3).

	
<p>Figura 5.1 Copolímero bloque PS-<i>b</i>-PMMA depositado sobre sustratos de Si después del recocido.</p>	<p>Figura 5.2 Análisis mediante AFM, imagen de fase, del copolímero bloque depositado directamente sobre el sustrato de Si.</p>

5.2 Mecanismo de deposición de las películas. Teoría del Spin-coating

El recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) se ha utilizado durante varias décadas como un método para aplicar películas delgadas. Un proceso típico implica depositar una pequeña cantidad de un material fluido, en este caso la solución polimérica, sobre el centro de un sustrato y luego hacer girar el sustrato a alta velocidad (ω) (típicamente alrededor de 3000 rpm). La aceleración centrífuga ($d\omega/dt$) hará que la mayor parte del polímero se disemine hacia el borde del sustrato, y eventualmente se retire, dejando una fina película de material sobre la superficie (Figura 5.3). El grosor final de la película y otras propiedades dependerán de la naturaleza del material fluido (viscosidad, velocidad de secado, porcentaje de sólidos, tensión superficial, etc.) y los parámetros elegidos para el proceso de centrifugado. Factores tales como velocidad de rotación final, aceleración y

gases de escape afectan las propiedades de las películas recubiertas. Uno de los factores más importantes en el revestimiento por centrifugación es la repetitividad, ya que variaciones sutiles en los parámetros que definen un proceso de recubrimiento por centrifugación pueden dar lugar a variaciones drásticas en la película revestida (Brewen Science, n.d.).

El proceso de *spin coating* se divide en cuatro etapas (Medina et al. 2009), Figura 5.3:

Depósito: Se coloca un exceso de la solución, de forma manual o automática, sobre el sustrato adherido a la plataforma giratoria. El sustrato puede estar en reposo o girando a baja velocidad. Se utiliza un exceso de manera de asegurar uniformidad en la película y evitar problemas de evaporación antes de alcanzar el espesor deseado.

“Spin up”: Al aplicar una aceleración y velocidad angular al sustrato, el líquido fluye radialmente hacia afuera llevado por la fuerza centrífuga.

“Spin off”: El equipo gira a la velocidad deseada durante un dado período de tiempo. El líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que la película se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye porque cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la cantidad de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad.

Evaporación: Si bien la evaporación ocurre durante todo el proceso, para solventes poco volátiles esta etapa pasa a ser el mecanismo principal en la remoción del líquido y adelgazamiento de la película.

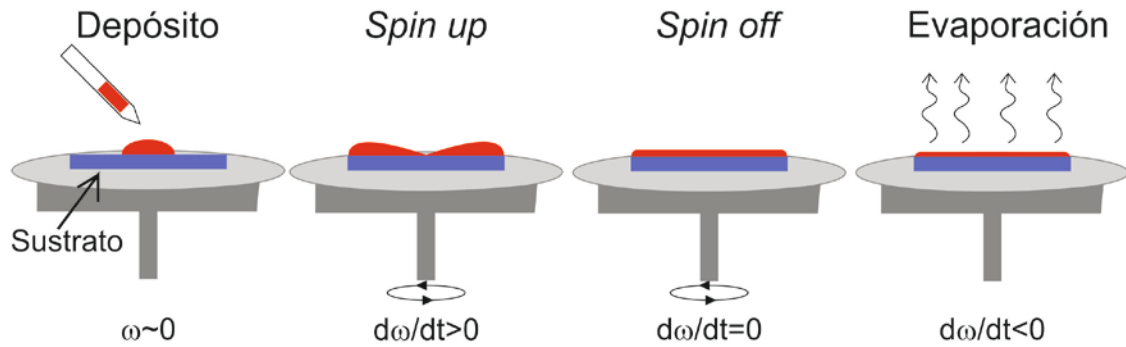


Figura 5.3 Esquema de las etapas en el proceso de *spin coating*.

Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, hay varios factores importantes que afectan al proceso de revestimiento. Entre ellos están la velocidad de centrifugado, la aceleración, el tiempo de giro y el escape. El primer problema que puede surgir de esta técnica es el espesor de la película formada, es decir si esta es muy delgada puede ser debido a la alta velocidad o demasiado tiempo de rotación. De modo contrario, la película es muy gruesa por aplicar una baja velocidad de rotación, escaso tiempo de ensayo, o porque se ha aplicado un exceso de material. Otro inconveniente que surge, es la aparición de burbujas en la superficie del sustrato (Figura 5.4 a) o agujeros en la película (Figura 5.4 b), debido a la presencia de burbujas de aire, o partículas en la solución dispersada o el sustrato, o de una mala inyección del material. Si la velocidad de dispensación o la velocidad de escape del rodillo giratorio, y/o la velocidad de centrifugación y aceleración son muy altas pueden aparecer patrones de remolinos o rayos en la película (Figura 5.4 c,d). Otro inconveniente puede ser debido a la insuficiente cantidad de volumen de solución depositada, provocando áreas no uniformes en la película (Figura 5.4 e).

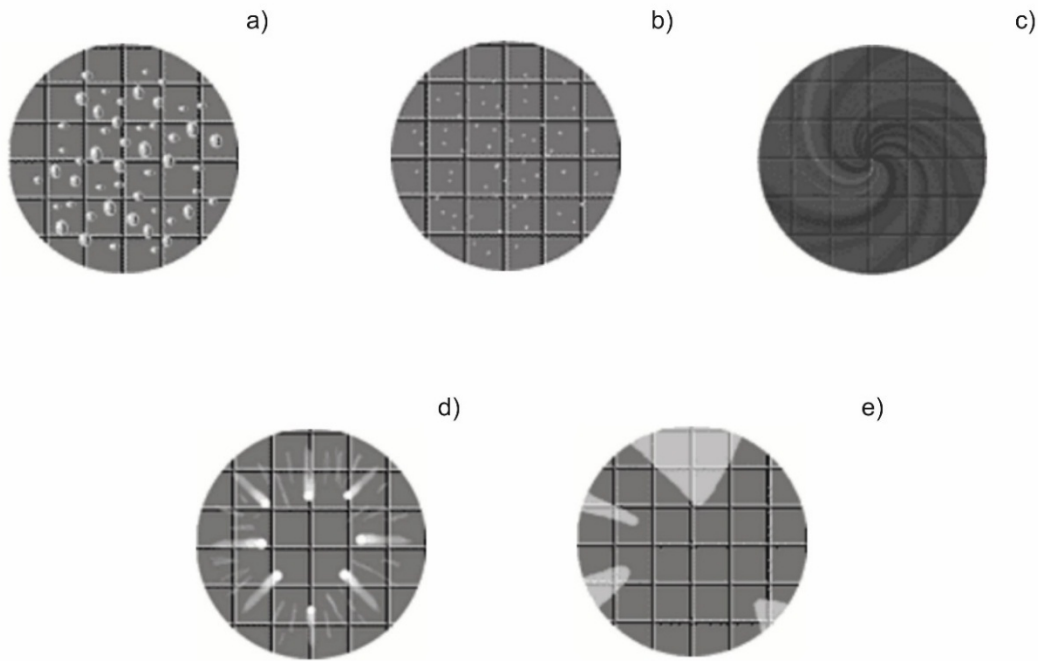


Figura 5.4 Problemas recurrentes en el proceso de *spin coating*.

5.2.1 Determinación de las velocidades de rotación y medición de espesores

Para determinar la velocidad óptima de rotación en la preparación de las películas, en la cual se deposite una película de un espesor aproximado al tamaño de los dominios, se realizaron mediciones del espesor mediante un Elipsómetro (Angstrom Advance Inc, PHE 101, $\lambda=632,8$ nm). La elipsometría es una técnica no destructiva, que se basa en el cambio de polarización que sufre la luz al reflejarse en un medio.

Se midió el espesor de la película, así como también la capa del copolímero neutralizante. Se realizaron deposiciones a cuatro velocidades de rotación diferentes (3000, 3250, 3500, y 4000 rpm). Se preparó una solución del 1 % p/p de cada copolímero bloque sintetizado y del copolímero al azar en tolueno.

Para el cálculo de los espesores se utilizó una aproximación originada por investigadores del Instituto de Física de la Universidad Nacional del Sur (IFISUR). En la misma se utilizan los parámetros φ y δ brindados por el elipsómetro, donde φ representa una componente de amplitud y δ representa

una diferencia de fase, con un ángulo de incidencia de 60°. El índice de refracción para los copolímeros fue un promedio ponderado entre las fracciones molares y los índices de refracción de los polímeros puros a una longitud de onda de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ($IR_{PS}=1,587$ y $IR_{PMMA}=1,489$) ($IR_{Ci} = x_{PS_i}IR_{PS} + x_{PMMA_i}IR_{PMMA}$).

5.2.1.1 Selección de la velocidad de rotación

En la Tabla 5.1 se muestra un detalle de los parámetros y características de los polímeros ensayados. En las Figura 5.5 y Figura 5.6 se muestran los espesores medidos en cada etapa, los valores son un promedio de medidas en 6 puntos diferentes del sustrato.

Tabla 5.1 Parámetros en los cálculos para las mediciones de espesor de cada película.

Muestra	Mn ^a	PD ^a	x _{PS} ^b	IR _{Cop} ^c
PS- <i>r</i> -PMMA	60.800	1,81	0,77	1,56
C69	33.700	1,35	0,69	1,56
C78	22.400	1,22	0,78	1,57
C65	169.300	6,79	0,65	1,55
C68	36.000	1,90	0,68	1,56

a. Determinado por SEC en THF a temperatura ambiente

b. Determinado mediante ¹H-NMR en CDCl₃

c. Promedio ponderado de las ctes de IR de cada bloque ($\lambda=632,8 \text{ nm}$)

Como se observa en la Figura 5.5, hay una disminución en el espesor de la película a mayor velocidad de rotación como es de esperarse, sin embargo una vez lavada la película esta relación se pierde. El espesor final va a depender de la intensidad del lavado con tolueno.

En la figura 5.6 se observan los espesores de los copolímeros bloque rotados sobre el copolímero al azar lavado con tolueno a diferentes velocidades

de rotación. En estos, no es tan evidente la variación del espesor con la velocidad de rotación.

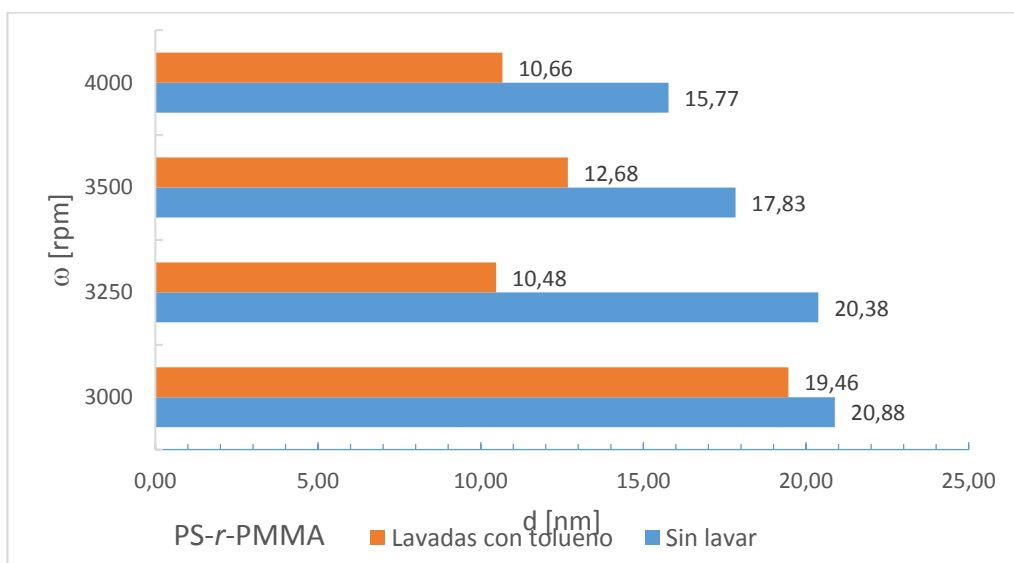


Figura 5.5 Espesor de la película del neutralizante antes y después del lavado.

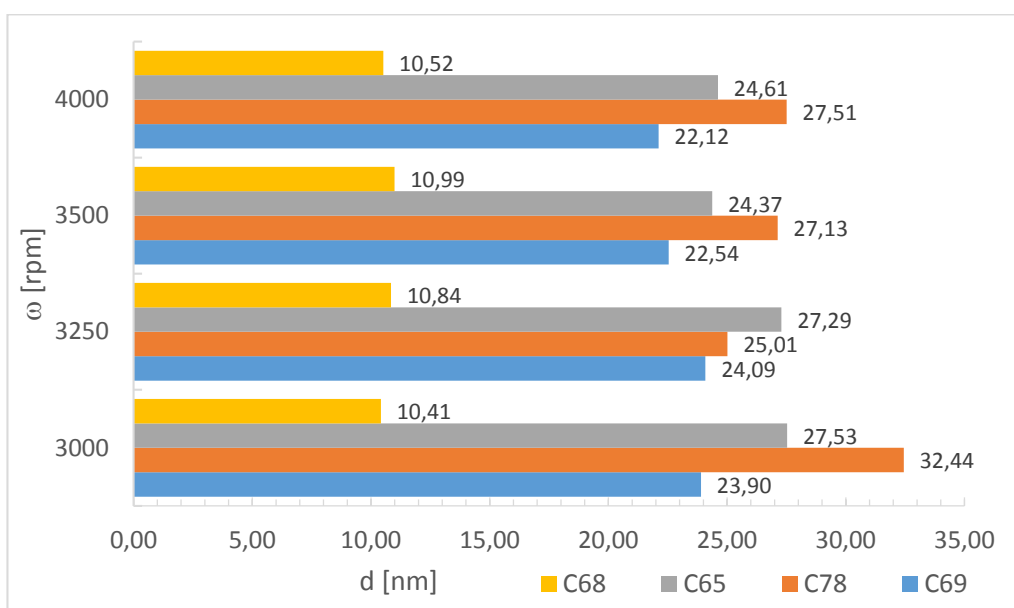


Figura 5.6 Espesores de las películas de los copolímeros bloque a diferentes velocidades.

La velocidad de rotación para la deposición de las películas sobre el sustrato se seleccionó finalmente en $\omega=3000$ rpm, debido a que con esta velocidad se logra un espesor de la membrana del orden de la longitud de los

dominios, como se presenta en diferentes trabajos de investigación (Rasappa et al. 2012; Joo, Kim, and Kim 2010; Borah, Senthamarai Kannan, et al. 2013; Borah, Rasappa, et al. 2013; Andreozzi et al. 2011; Ferrarese Lupi et al. 2014; Sohn and Yun 2002).

5.3 Mecanismo de preparación de las películas nanoporosas

El proceso de deposición de las películas ocurre en etapas, en primera instancia se limpia el sustrato con solvente. Una vez que el equipo alcanza la velocidad de rotación deseada, se inyecta la capa del copolímero al azar (durante 45 segundos), y luego se le realiza un tratamiento térmico a 140 °C (mayor a la Tg) durante media hora. La siguiente etapa, consiste en hacer un lavado con tolueno, a la velocidad de rotación elegida (30 segundos), para disminuir la capa de neutralizante y no afectar el reordenamiento del copolímero bloque. Finalmente, se inyecta el copolímero bloque dejándolo rotar por un minuto, y luego se trata térmicamente a 140 °C durante 2 horas (Figura 5.7) en una estufa de vacío.

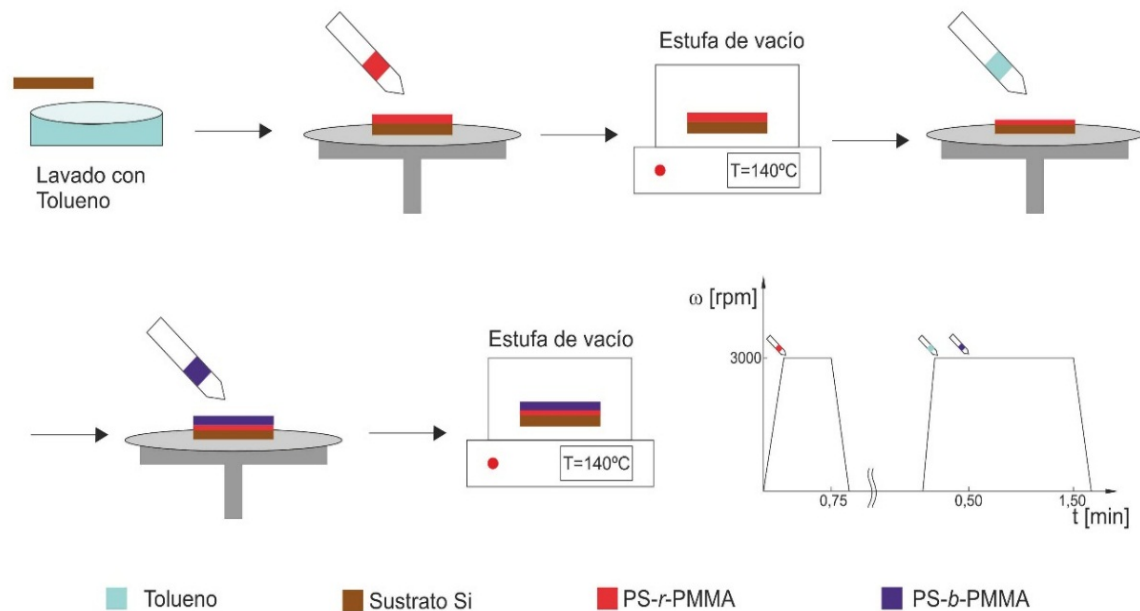


Figura 5.7 Esquema del proceso de deposición de películas

5.3.1 Técnica de orientación alternativa mediante la aplicación de un campo eléctrico

Como se mencionó anteriormente, existen varias técnicas para inducir la orientación de los dominios en los copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA. Otra alternativa, al uso de copolímeros al azar, es la aplicación de un campo eléctrico (Amundson et al. 1993; Matsen 2006; Ting Xu et al. 2004).

Se decidió probar esta técnica con la utilización de un generador de alto voltaje. Para esto, se puso sobre una placa calefactora, el sustrato de Si con el copolímero bloque a tratar directamente por la técnica de recubrimiento por centrifugación a una velocidad de $\omega=3.500$ rpm de manera que la película sea más delgada, para poder asegurar un ordenamiento con la aplicación del campo. El sustrato se cubrió con una película de Kapton, y sobre ella un electrodo, el otro se encontraba en la placa calefactora.

Se aplicó un voltaje entre 1.000 -1.200 V durante 30 minutos. Durante este tiempo, la temperatura de la placa aumentó sin control hasta los 250 °C. Luego de este lapso, se enfrió con el campo eléctrico y luego se apagó el generador. (Figura 5.8)

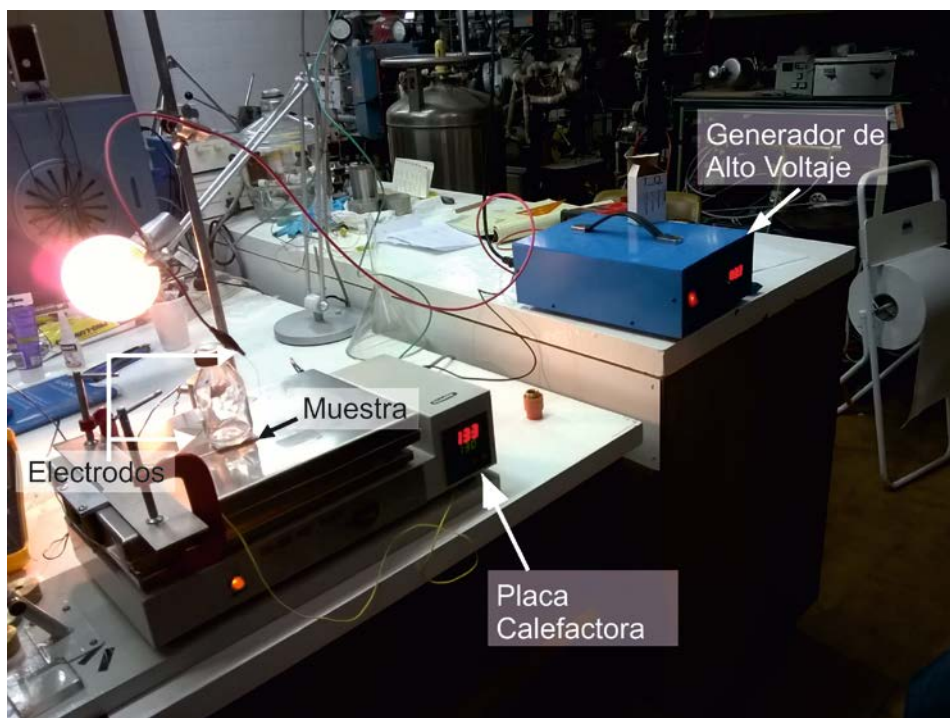


Figura 5.8 Fotografía del sistema para aplicación de campo eléctrico

5.4 Tratamiento térmico para facilitar el ordenamiento de la microestructura

Como se mencionó en el Capítulo 2, por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), el polímero pasa de ser un material vítreo, a ser un material viscoso con cierta elasticidad provocada por su alta masa molecular (Donth 2001). Es decir, por debajo de la T_g , las cadenas se encuentran congeladas en posiciones fijas, mientras que para $T > T_g$, el aumento de volumen libre disponible permite el movimiento coordinado de las cadenas poliméricas (Strobl 2007). Es por esta razón que se eligió realizar el tratamiento térmico, a las películas depositadas en el sustrato neutralizado, a una temperatura mayor a la T_g , $T=140\text{ °C}$ durante 2 horas en una estufa al vacío, con el objeto de que las cadenas poliméricas tengan una cierta movilidad para permitir el auto-ordenamiento de los dominios.

5.5 Degradación del bloque de PMMA

La siguiente etapa para la producción de membranas nanoporosas, luego del auto-ordenamiento de los dominios en la matriz de PS, producto de la utilización del PS-*r*-PMMA como neutralizante, y el tratamiento térmico, consiste en la degradación del bloque minoritario, PMMA.

Las técnicas utilizadas para generar materiales nanoporosos pueden clasificarse como procesos húmedos y secos dependiendo de los métodos de grabado. Los procesos de grabado en seco se llevan a cabo en vacío, y el componente extraíble se descompone bajo exposición al ion de electrones o de plasma.

El proceso de grabado en húmedo es también un método común para fabricar materiales nanoporosos. Mediante la utilización del carácter degradable de las cadenas de polímero, se pueden fabricar polímeros nanoporosos utilizando nanoestructuras auto-ensambladas a través de la degeneración selectiva de uno de los bloques constituyentes (She et al. 2013; Mahbub Alam et al. 2010). La degradación UV del PMMA es un ejemplo de

aproximaciones húmedas en las que el copolímero bloque debe interactuar con un reactivo específico para causar la degradación del bloque de sacrificio (She et al., 2013). En el caso de las películas de PS-*b*-PMMA, se degradan los dominios con radiación UV y posteriormente se realiza un lavado con ácido acético de manera de eliminar el PMMA que no haya sido removido.

Para determinar el comportamiento de los bloques de PS y PMMA ante una exposición a los rayos UV, se introdujeron en una cámara de envejecimiento (UV Q-Lab), homopolímeros obtenidos aniónicamente, con el objeto de comprobar la velocidad con que el material se deteriora. Los homopolímeros fueron sintetizados por el grupo de polímeros de PLAPIQUI, (Sena Marani, Ciolino, and Vallés 2010).

Se expusieron películas de polímero obtenidas por evaporación de solventes (*cast film*) en la cámara de UV a 1 W/m^2 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ con lámparas de 313 nm. Se fueron tomando muestras y analizando la evolución de la masa molecular mediante SEC. Una reducción en el valor de la masa corrobora el deterioro de la muestra frente a una exposición con UV, como se muestra en la Figura 5.9.

Por las líneas de tendencia de los dos homopolímeros, se puede concluir que la velocidad de degradación en la cámara de UV para el PMMA es mucho mayor que para el PS, es por esto que la utilización de esta técnica para la eliminación del bloque minoritario del copolímero es posible. La distribución de masas moleculares aumenta con el tiempo de exposición de las muestras en la cámara de UV. A medida que el tiempo pasa, en el PMMA homopolímero, la concentración de cadenas de menor masa se incrementa debido a la degradación. Del mismo modo, se observa que un posterior lavado con ácido acético, promueve la eliminación del bloque minoritario del copolímero.

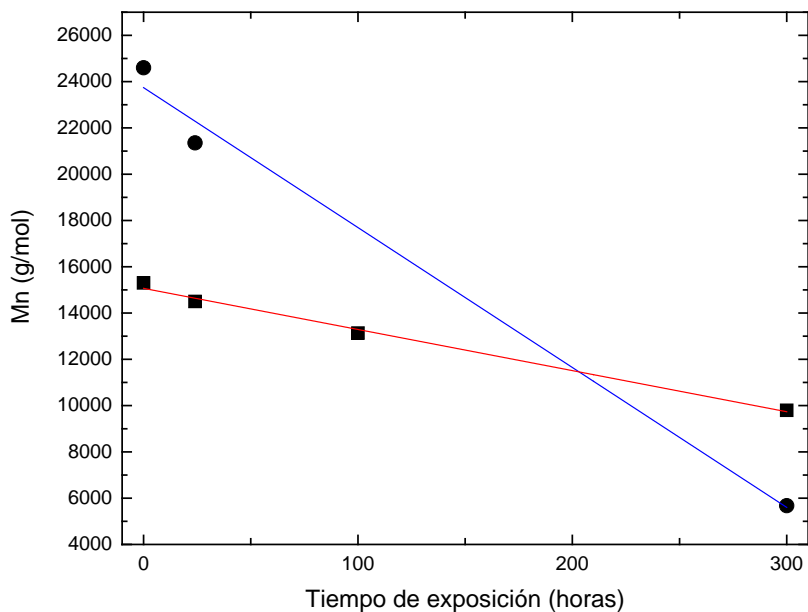


Figura 5.9. Degradación de PS (■) y PMMA (●) homopolímeros en cámara de UV en función del tiempo. Línea de tendencia: $M_n = a + b \cdot t$ PS (rojo) y PMMA (azul).

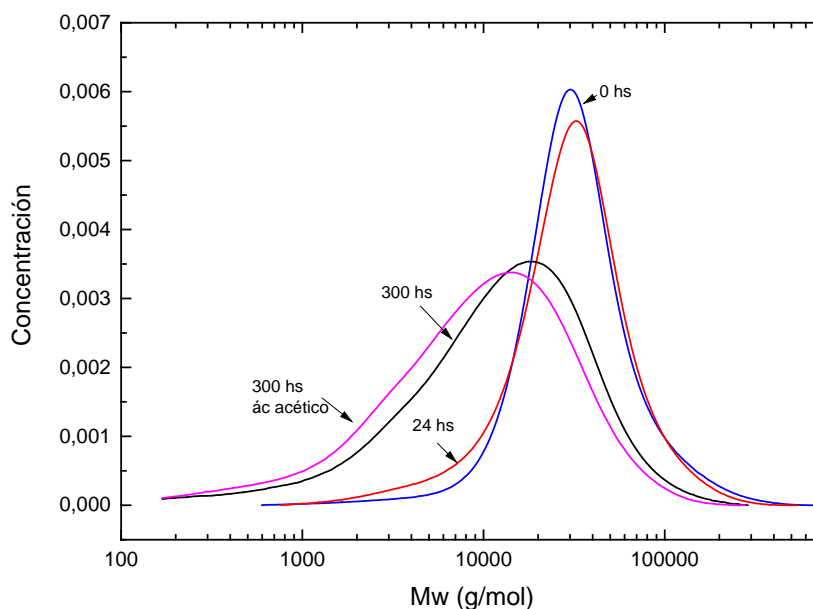


Figura 5.10 Distribución de masa molecular de PMMA homopolímero degradado por UV en función del tiempo. PMMA: 0 horas de exposición (azul), 24 horas de exposición (rojo), 300 horas de exposición (negro), 300 horas de exposición más lavado con ácido acético (fucsia).

A diferencia del PMMA, que aumenta su PD y evoluciona hacia menores valores de masa molecular (Figura 5.10), es decir, el polímero se degrada, en el PS se puede ver que la distribución de sus masas moleculares aumenta con el tiempo de exposición de las muestras en la cámara de UV, observándose una proporción importante del material que aumenta su masa molar (Figura 5.11). Esto solo se puede suceder por reacciones de entrecruzamiento y ramificaciones en las cadenas del PS.

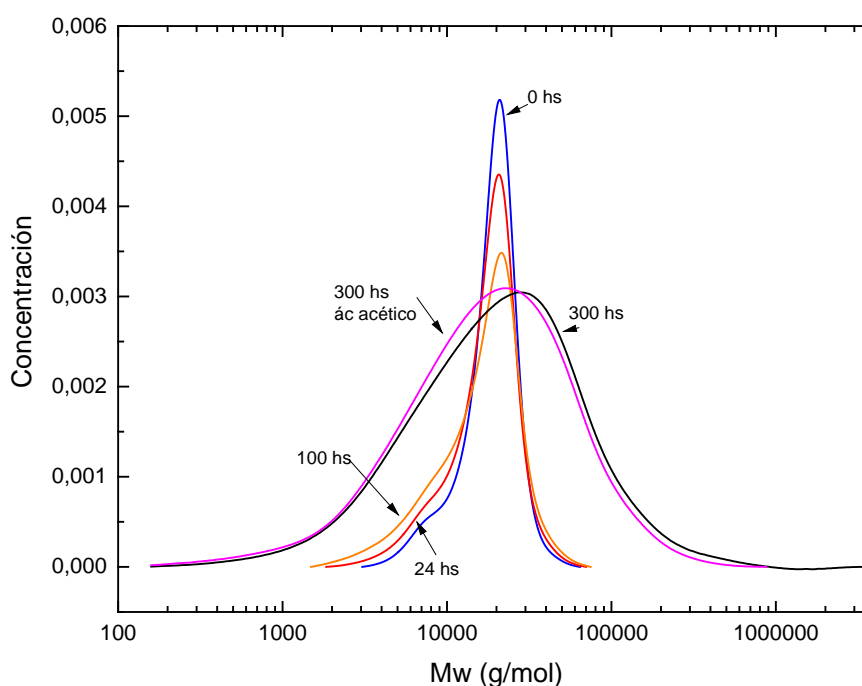


Figura 5.11 Distribución de masa molecular de PS homopolímero degradado por UV en función del tiempo. PS: 0 horas de exposición (azul), 24 horas de exposición (rojo), 100 horas de exposición (naranja), 300 horas de exposición (negro), 300 horas de exposición más lavado con ácido acético (fucsia).

Una vez obtenidas las membranas en el sustrato, y sabiendo que la degradación del PMMA ocurre a mayor velocidad que la de PS, se ensayaron en la cámara de degradación ultravioleta. Los copolímeros se expusieron durante 2 horas en la cámara con lámparas UV de 313 nm con 1 W/m^2 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego se lavaron con ácido acético (Cicarelli, pro análisis) durante media hora, y se repitió el procedimiento de degradación.

5.6 Obtención de películas separadas del sustrato

Finalmente, dado que uno de los objetivos de la Tesis, es obtener membranas nanoporosas que puedan utilizarse para la filtración de virus, u otros en escala nanométrica, es importante que las películas no se encuentren depositadas sobre un soporte sólido. Por esta razón se buscó la manera de lograr obtener estas películas nanoporosas separadas del sustrato, y que se puedan depositar en uno poroso que le dé estabilidad mecánica, y así lograr el fin de funcionar como filtros nanométricas.

En la bibliografía, se encontraron referencias de la utilización de una película de sacrificio, que pueda ser removida y así obtener las películas separadas del sustrato, en estos trabajos se utilizó el poli(estireno sulfonato) (PSS) para separar copolímeros de poli(estireno)-*bloque*-poli(hexametil metacrilato) (PS-*b*-PHMA) (Torres et al. 2011; García et al. 2014; Abate et al. 2016). Sin embargo, no se encontraron referencias de la utilización de películas de sacrificio para obtener membranas a partir de PS-*b*-PMMA.

Debido a esto, para la separación de las películas del copolímero bloque del sustrato donde fueron obtenidas, se optó por probar la estrategia de incluir una capa intermedia de sacrificio de un polímero soluble en agua (poli(estireno sulfonato), (PSS)).

Sobre el sustrato de Si se incorporó entonces una solución al 2 % en peso de PSS en alcohol isopropílico a una velocidad $\omega = 4.000 \text{ rpm}$ y sobre este se depositó el copolímero al azar a una velocidad mayor ($\omega = 5.000 \text{ rpm}$), de modo de asegurar que esta película sea delgada, dado que en estas condiciones no se puede llevar a cabo la etapa de lavado. Posteriormente, se agregó el copolímero bloque (C78) y se realizó el tratamiento térmico a 140 °C durante dos horas en vacío.

Una vez generada la película con la morfología buscada, los sustratos se sumergieron en un recipiente con agua destilada, con el objeto de desprender la capa de Si por la disolución del PSS y permitir la flotación de

las películas de los copolímeros, para luego ser depositadas sobre rejillas de cobre porosas. En la Figura 5.12 se muestra un esquema del procedimiento para la obtención de las películas.

Las grillas, con las películas flotadas, se expusieron en la cámara de degradación UV, para eliminar el bloque del PMMA. Se realizaron dos ciclos de degradación de dos horas en la cámara UV a 50 °C y 1 W/m² con tubos de 313 nm y su posterior lavado en ácido acético, del mismo modo que se realizaba cuando estaban soportadas sobre el sustrato de Si.

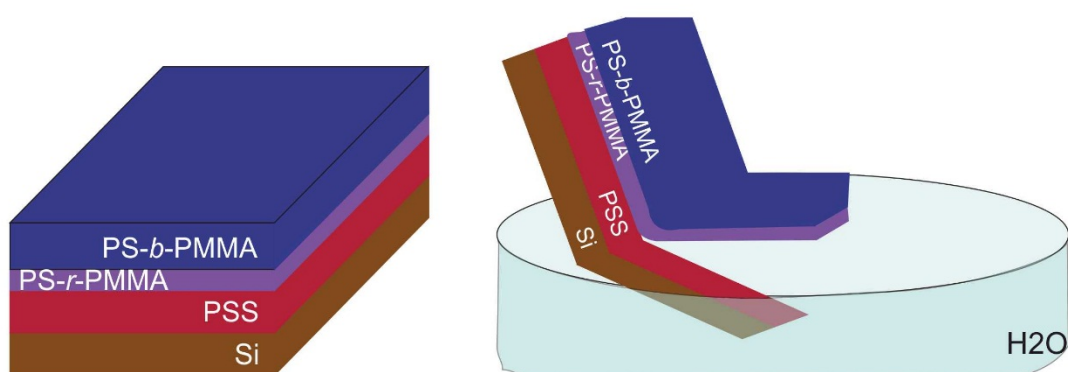


Figura 5.12 Esquema del procedimiento de obtención de películas flotadas.

5.7 Caracterización morfológica de las películas

Las películas, tanto antes y después de la degradación mediante UV, así como también las membranas flotadas, se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía de Fuerza atómica (AFM), y Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM).

En los próximos capítulos (Capítulo 6 y Capítulo 7) se presentan la metodología y los resultados obtenidos a partir de la preparación de las películas, su caracterización así como también los análisis de los estudios morfológicos para las películas degradadas.

5.8 Referencias

- Abate, Anabella A., Giang Thi Vu, Aldo D. Pezzutti, Nicolás A. García, Raleigh L. Davis, Friederike Schmid, Richard A. Register, and Daniel A. Vega. 2016. “Shear-Aligned Block Copolymer Monolayers as Seeds To Control the Orientational Order in Cylinder-Forming Block Copolymer Thin Films.” *Macromolecules* 49 (19): 7588–96. doi:10.1021/acs.macromol.6b00816.
- Amundson, Karl, Eugene Helfand, Don D Davis, Xina Quan, Sanjay S. Patel, and Steven D. Smith. 1991. “Effect of an Electric Field on Block Copolymer Microstructure.” *Macromolecules* 24 (24): 6546–48. doi:10.1021/ma00024a030.
- Amundson, Karl, Eugene Helfand, Xina Quan, and Steven D. Smith. 1993. “Alignment of Lamellar Block Copolymer Microstructure in an Electric Field. 1. Alignment Kinetics.” *Macromolecules* 26 (11): 2698–2703. doi:10.1021/ma00063a010.
- Andreozzi, A, E Poliani, G Seguni, and M Perego. 2011. “The Effect of Random Copolymer on the Characteristic Dimensions of Cylinder-Forming PS- B -PMMA Thin Films.” *Nanotechnology* 22 (18): 185304. doi:10.1088/0957-4484/22/18/185304.
- Borah, Dipu, Sozaraj Rasappa, Ramsankar SenthamaraiKannan, Matthew T Shaw, Justin D Holmes, and Michael A Morris. 2013. “The Sensitivity of Random Polymer Brush-Lamellar Polystyrene-B-Polymethylmethacrylate Block Copolymer Systems to Process Conditions.” *Journal of Colloid and Interface Science* 393 (March). Elsevier Inc.: 192–202. doi:10.1016/j.jcis.2012.10.070.
- Borah, Dipu, Ramsankar SenthamaraiKannan, Sozaraj Rasappa, Barbara Kosmala, Justin D. Holmes, and Michael A. Morris. 2013. “Swift Nanopattern Formation of PS- B -PMMA and PS- B -PDMS Block Copolymer Films Using a Microwave Assisted Technique.” *ACS Nano* 7 (8): 6583–96. doi:10.1021/nn4035519.

- Brewen Science. n.d. “Spin Coat.” <http://www.brewerscience.com/processing-theories/spin-coat/>.
- Chen, Feng, Satoshi Akasaka, Tomohiro Inoue, Mikihiro Takenaka, Hirokazu Hasegawa, and Hiroshi Yoshida. 2007. “Ordering Cylindrical Microdomains for Binary Blends of Block Copolymers with Graphoepitaxy.” *Macromolecular Rapid Communications* 28 (22): 2137–44. doi:10.1002/marc.200700486.
- Cummins, Cian, Tandra Ghoshal, Justin D. Holmes, and Michael A. Morris. 2016. “Strategies for Inorganic Incorporation Using Neat Block Copolymer Thin Films for Etch Mask Function and Nanotechnological Application.” *Advanced Materials* 28 (27): 5586–5618. doi:10.1002/adma.201503432.
- Donth, Ernst-Joachim. 2001. *The Glass Transition*. Edited by R Hull, R M Osgood Jr, H Sakaki, and A Zunger. Vol. 48. Springer Series in MATERIALS SCIENCE. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-662-04365-3.
- Ferrarese Lupi, Federico, Tommaso Jacopo Giammaria, Gabriele Seguni, Francesco Vita, Oriano Francescangeli, Katia Sparnacci, Diego Antonioli, Valentina Gianotti, Michele Laus, and Michele Perego. 2014. “Fine Tuning of Lithographic Masks through Thin Films of PS- B -PMMA with Different Molar Mass by Rapid Thermal Processing.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (10): 7180–88. doi:10.1021/am5003074.
- García, Nicolás A., Raleigh L Davis, So Youn Kim, Paul M Chaikin, Richard A Register, and Daniel A Vega. 2014. “Mixed-Morphology and Mixed-Orientation Block Copolymer Bilayers.” *RSC Advances* 4 (72): 38412. doi:10.1039/C4RA06764A.
- Ham, Sujin, Changhak Shin, Eunhye Kim, Du Yeol Ryu, Unyong Jeong, Thomas P Russell, and Craig J Hawker. 2008. “Microdomain Orientation of PS- B -PMMA by Controlled Interfacial Interactions.” *Macromolecules* 41 (17): 6431–37. doi:10.1021/ma8007338.

- Hawker, Craig J., and Thomas P. Russell. 2005. "Block Copolymer Lithography: Merging 'Bottom-Up' with 'Top-Down' Processes." *MRS Bulletin* 30 (12): 952–66. doi:10.1557/mrs2005.249.
- Joo, Wonchul, Hye Jeong Kim, and Jin Kon Kim. 2010. "Broadband Antireflection Coating Covering from Visible to Near Infrared Wavelengths by Using Multilayered Nanoporous Block Copolymer Films." *Langmuir* 26 (7): 5110–14. doi:10.1021/la9035858.
- Kamcev, Jovan, David S. Germack, Dmytro Nykypanchuk, Robert B. Grubbs, Chang-Yong Nam, and Charles T. Black. 2013. "Chemically Enhancing Block Copolymers for Block-Selective Synthesis of Self-Assembled Metal Oxide Nanostructures." *ACS Nano* 7 (1): 339–46. doi:10.1021/nn304122b.
- Mahbub Alam, Md., Yu-Rim Lee, Jin-Yeol Kim, and Woo-Gwang Jung. 2010. "Fabrication of Nanopatterns Using Block Copolymer and Controlling Surface Morphology." *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (1): 206–10. doi:10.1016/j.jcis.2010.04.039.
- Matsen, M. W. 2006. "Electric Field Alignment in Thin Films of Cylinder-Forming Diblock Copolymer." *Macromolecules* 39 (16): 5512–20. doi:10.1021/ma060456m.
- Medina, Iliana, Luis Arámbula, Felipe Rizo, and Alejandro Loera. 2009. "Diseño Y Fabricación de Un Aparato Para El Depósito de Películas Delgadas Por El Método de Rotación." *Investigacion Y Ciencia* 45: 44–49.
- Olszowka, Violetta, Markus Hund, Volker Kuntermann, Sabine Scherdel, Larisa Tsarkova, and Alexander Boker. 2009. "Electric Field Alignment of a Block Copolymer Nanopattern: Direct Observation of the Microscopic Mechanism." *ACS Nano* 3 (5): 1091–96. doi:10.1021/nn900081u.
- Park, Cheolmin, Jongseung Yoon, and Edwin L. Thomas. 2003. "Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns." *Polymer* 44 (22): 6725–60. doi:10.1016/j.polymer.2003.08.011.
- Phillip, William A., Javid Rzayev, Marc A. Hillmyer, and E.L. Cussler. 2006. "Gas and Water Liquid Transport through Nanoporous Block Copolymer

- Membranes.” *Journal of Membrane Science* 286 (1–2): 144–52. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.028.
- Rasappa, Sozaraj, Dipu Borah, Ramsankar Senthamaraikannan, Colm C. Faulkner, Matthew T. Shaw, Peter Gleeson, Justin D. Holmes, and Michael A. Morris. 2012. “Block Copolymer Lithography: Feature Size Control and Extension by an over-Etch Technique.” *Thin Solid Films* 522: 318–23. doi:10.1016/j.tsf.2012.09.017.
- Segalman, Rachel A. 2005. “Patterning with Block Copolymer Thin Films.” *Materials Science and Engineering: R: Reports* 48 (6): 191–226. doi:10.1016/j.mser.2004.12.003.
- Sena Marani, M. Loreta, Andrés E. Ciolino, and Enrique M. Vallés. 2010. “Síntesis de Copolímeros Bloque Modelo En Base Metilmetacrilato-Dimetilsiloxano (PMMA-B-PDMS) Empleando Polimerización Aniónica En Alto Vacío.” In *Simposio Latinoamerica de Polímeros SLAP 2010*, C-37. San José, Costa Rica.
- She, Ming-Shiuan, Ting-Ya Lo, Han-Yu Hsueh, and Rong-Ming Ho. 2013. “Nanostructured Thin Films of Degradable Block Copolymers and Their Applications.” *NPG Asia Materials* 5 (3). Nature Publishing Group: e42. doi:10.1038/am.2013.5.
- Sohn, B.H., and S.H. Yun. 2002. “Perpendicular Lamellae Induced at the Interface of Neutral Self-Assembled Monolayers in Thin Diblock Copolymer Films.” *Polymer* 43 (8): 2507–12. doi:10.1016/S0032-3861(02)00049-6.
- Strobl, Gert. 2007. *The Physics of Polymers*. Edited by Intergovernmental Panel on Climate Change. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press. <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>.
- Takenaka, Mikihiro, and Hirokazu Hasegawa. 2013. “Directed Self-Assembly of Block Copolymers.” *Current Opinion in Chemical Engineering* 2 (1). Elsevier Ltd: 88–94. doi:10.1016/j.coche.2012.10.008.
- Torres, Jessica M, Chengqing Wang, E Bryan Coughlin, John P Bishop,

- Richard a Register, Robert a Riggelman, Christopher M Stafford, and Bryan D Vogt. 2011. "Influence of Chain Stiffness on Thermal and Mechanical Properties of Polymer Thin Films." *Macromolecules* 44 (22): 9040–45. doi:10.1021/ma201482b.
- Ulbricht, Mathias. 2006. "Advanced Functional Polymer Membranes." *Polymer* 47 (7). Elsevier Ltd: 2217–62. doi:10.1016/j.polymer.2006.01.084.
- Wickramasinghe, S.R., B. Kalbfuß, A. Zimmermann, V. Thom, and U. Reichl. 2005. "Tangential Flow Microfiltration and Ultrafiltration for Human Influenza A Virus Concentration and Purification." *Biotechnology and Bioengineering* 92 (2): 199–208. doi:10.1002/bit.20599.
- Widin, Joan M., Myungwoong Kim, Adam K. Schmitt, Eungnak Han, Padma Gopalan, and Mahesh K. Mahanthappa. 2013. "Bulk and Thin Film Morphological Behavior of Broad Dispersity Poly(styrene- B- Methyl Methacrylate) Diblock Copolymers." *Macromolecules* 46 (11): 4472–80. doi:10.1021/ma4004538.
- Xiao, Shuaigang, and Xiaomin Yang. 2007. "Graphoepitaxial Cylindrical Block Copolymer Nanodomains Evaluated as Bit Patterned Media Template." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 25 (6): 1953. doi:10.1116/1.2801860.
- Xiao, Shuaigang, Xiaomin Yang, Erik W Edwards, Young-Hye La, and Paul F Nealey. 2005. "Graphoepitaxy of Cylinder-Forming Block Copolymers for Use as Templates to Pattern Magnetic Metal Dot Arrays." *Nanotechnology* 16 (7): S324–29. doi:10.1088/0957-4484/16/7/003.
- Xu, T, A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, K. S. Lyakhova, H. Jinnai, and T. P. Russell. 2005. "Electric Field Alignment of Asymmetric Diblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* 38 (26): 10788–98. doi:10.1021/ma050521c.
- Xu, Ting, Yuqing Zhu, Samuel P. Gido, and Thomas P. Russell. 2004. "Electric Field Alignment of Symmetric Diblock Copolymer Thin Films."

Macromolecules 37 (7): 2625–29. doi:10.1021/ma035805g.

Yang, Seung Yun, Jihoon Park, Jinhwan Yoon, Moonhor Ree, Sung Key Jang, and Jin Kon Kim. 2008. “Virus Filtration Membranes Prepared from Nanoporous Block Copolymers with Good Dimensional Stability under High Pressures and Excellent Solvent Resistance.” *Advanced Functional Materials* 18 (9): 1371–77. doi:10.1002/adfm.200700832.



CAPÍTULO 6

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS. PARTE I



6.1 Introducción

En este capítulo se presentan la metodología y, el análisis y discusión de resultados de las técnicas de caracterización morfológicas de las películas depositadas sobre un sustrato de Si, antes de la degradación del bloque de PMMA.

6.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Actualmente, la técnica de AFM (por sus siglas en inglés, Atomic force microscopy) constituye una herramienta básica para la investigación de propiedades morfológicas de películas delgadas sobre sustratos sólidos. El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecánico-óptico capaz de registrar la topografía atómica de una superficie.

Los principios básicos por los que se rige el trabajo de un AFM son muy sencillos. Se basa en el escaneo de la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micrones de largo y menos de 10 nm de diámetro mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que unos “scanners” piezoeléctricos mantengan la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de alturas topográficas), o a altura constante (para obtener información de fuerzas) respecto de la superficie de la muestra. La púa se localiza al final del brazo de un cantiléver de 100 a 200 μm de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantiléver se doble o flexione. Un detector mide esta flexión, que ocurre conforme la punta barre la superficie, y con ello se obtiene un mapa topográfico de la misma. Un rayo láser es enfocado hacia el extremo final del cantiléver (preferentemente sobre la punta), y es dirigido hacia el fotodiodo detector luego de ser reflejado por un espejo. Como la punta se mueve en respuesta a la topografía de la muestra durante el barrido, el ángulo del rayo láser reflejado cambia de acuerdo a la ley de Hooke, causando cambios en la intensidad del rayo reflejado en los diferentes cuadrantes del detector. La diferencia en la intensidad del láser produce una señal eléctrica que

cuantifica el movimiento real de la punta. Cuando la muestra es escaneada, la topografía de su superficie causa deflexión en el cantiléver como resultado de los cambios en la fuerza entre la punta y la muestra y el mapa de la superficie topográfica se construye a partir de esta deflexión [Eaton & West, 2010].

En un AFM, se distinguen tres modos de operación básicos que son: de contacto, contacto intermitente o “tapping” y de no-contacto.

En el modo de contacto, la punta barre la superficie de la muestra, sin levantarse de la superficie, aplicando una fuerza constante. Es el único modo de trabajo que permite obtener imágenes con resolución atómica. Además de su alta velocidad de barrido, las muestras muy rugosas con cambios extremos en su topografía vertical pueden barrerse con facilidad. El principal problema de este modo es que las muestras blandas y/o delicadas pueden dañarse.

El modo de no-contacto se utiliza en situaciones en las que el contacto con la punta puede alterar la muestra. La punta se encuentra siempre a la misma distancia de la superficie (entre 5-15 nm por encima de la superficie de la muestra) y se mantiene constante la frecuencia de resonancia. Las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la punta y la superficie de la muestra, son detectadas y utilizadas para construir las imágenes topográficas. La única ventaja es que no se ejercen fuerzas sobre la superficie de la muestra. Son empleados en su mayoría para superficies planas u homogéneas.

Por último, en el modo de contacto intermitente (*tapping*), durante el barrido, la punta con oscilación vertical contacta y se eleva de manera alternativa. Durante el contacto intermitente de la punta con la superficie, la oscilación del cantiléver se ve reducida debido a la pérdida de energía causada por el propio contacto. La reducción en la amplitud de oscilación se utiliza para identificar y medir las características superficiales. Presenta una mayor resolución lateral en la mayoría de las muestras (1-5 nm).

Durante el desarrollo de la Tesis se realizó el análisis mediante AFM (Innova, Bruker) de las películas soportadas en el sustrato de Si, antes de la degradación del bloque de PMMA. El estudio se llevó a cabo en modo *tapping* utilizando puntas de Si no revestidas con una longitud del cantiléver de 125 μm , una constante del resorte de 40 N/m, y una frecuencia de resonancia de 60-90 kHz (NanoWorld). Este método fue seleccionado dado que se desea ver la diferencia de las fases y este modo es el más apropiado para tal fin.

6.1.2 Medición de las longitudes de los dominios

La longitud de los dominios se determina a partir del análisis de imágenes de AFM por una aproximación con la Transformada de Fourier. Se calcula la Transformada con la utilización de un software para cálculos, en esta Tesis se utilizó el Matlab versión 2009. El programa analiza la imagen, y devuelve una curva de la Transformada. Si la imagen tiene longitudes de onda (λ) periódicas aparecen picos en las curvas, a partir de los cuales se puede estimar la longitud de los dominios (Figura 6.1).

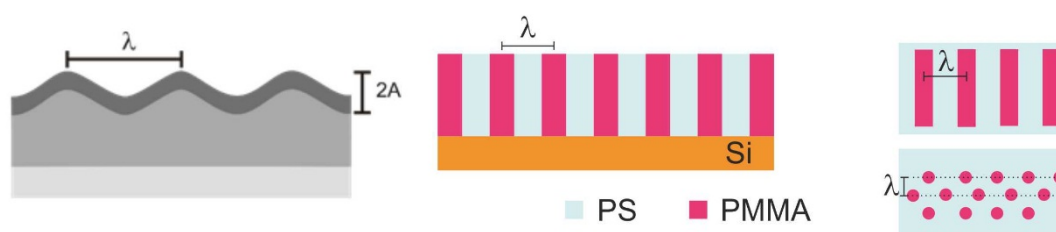


Figura 6.1 Esquema de la longitud de onda periódica

6.2 Análisis morfológico de PS-*b*-PMMA depositados sobre el sustrato de Si

El análisis morfológico se realizó mediante AFM en modo de contacto intermitente (*tapping mode*).

La Figura 6.2 muestra la película del copolímero **C69** depositada en el sustrato de Si neutralizada con el copolímero al azar. A pesar de que los dominios del PMMA no se encuentran completamente orientados en la

dirección perpendicular a la superficie, se puede observar que la utilización del copolímero al azar neutraliza el sustrato, dado que los dos bloques del copolímero son visibles, las fases oscuras son las que corresponden al bloque de PMMA mientras que la fase clara es la matriz de PS.

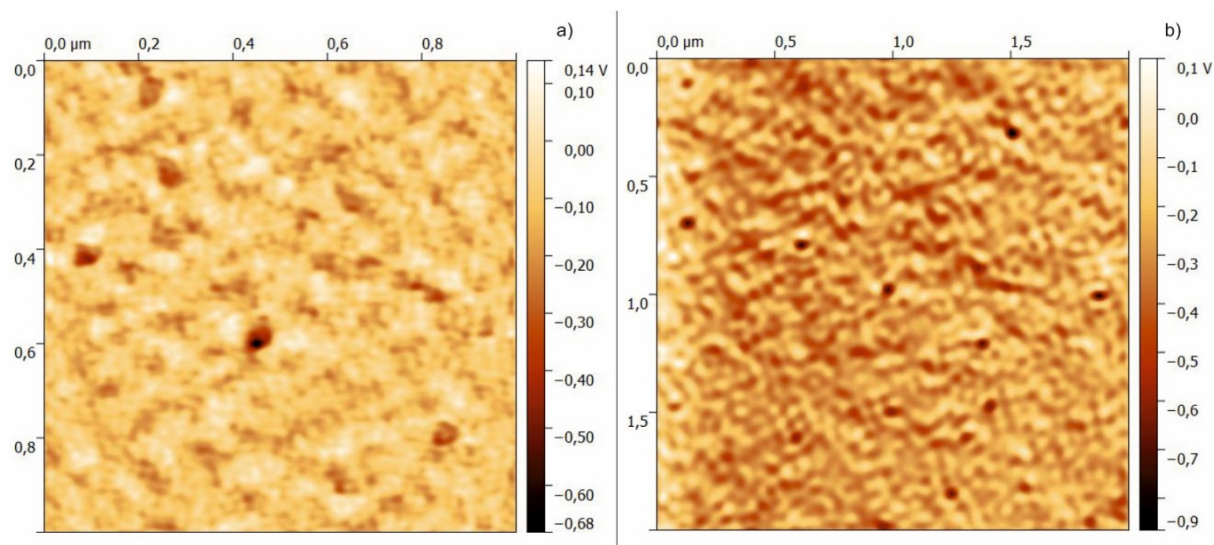


Figura 6.2. Imagen de fase de AFM de una película del copolímero **C69** sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, previo a tratamiento térmico. Área escaneada: a) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$; b) $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

En comparación, en la Figura 6.3 se muestra la imagen de AFM de la misma película del **C69** luego de ser tratada térmicamente en una estufa de vacío a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Otra vez es evidente que la neutralización del sustrato hace que ambas partes del copolímero tengan afinidad con el Si, y que el bloque de PMMA no quede embebido en la matriz del PS. En la Figura 6.2 a, se puede observar la fase más oscura del PMMA, donde presenta algunos dominios orientados perpendiculares a la superficie (círculos), mientras que otros se encuentran inclinados. Es evidente que, a pesar del tratamiento térmico, el copolímero no logra ordenarse en toda la superficie del sustrato, sino solo en microestructuras. En la Figura 6.2 b, se observa con más claridad que los dominios están ordenados en microestructuras.

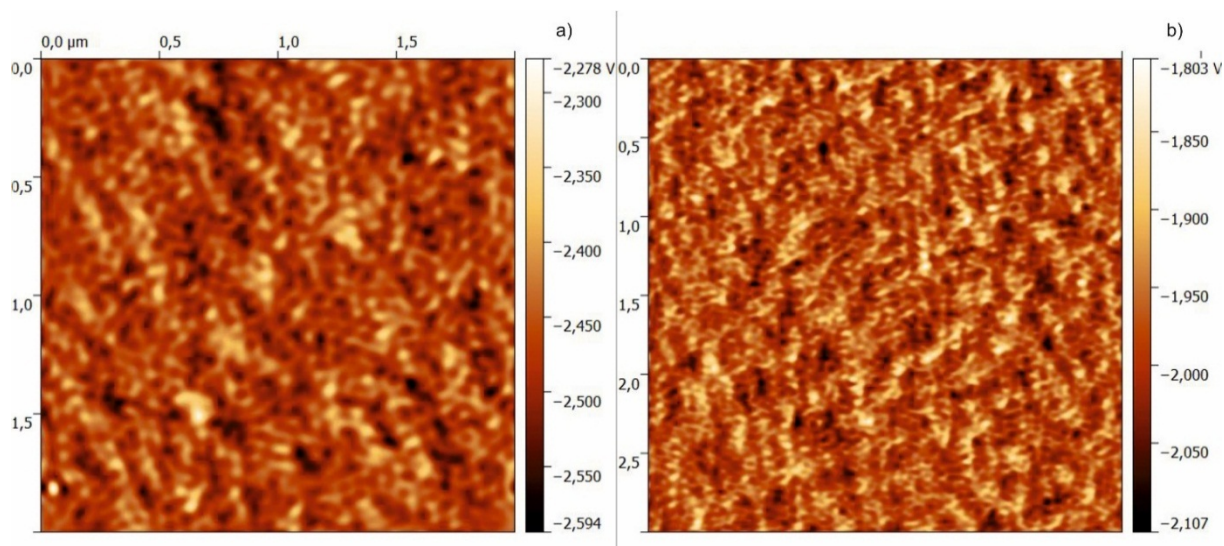


Figura 6.3. Imagen de fase de AFM de una película del copolímero **C69** sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 °C por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 3 μm x 3 μm.

En la Figura 6.4 se muestra la imagen de AFM del **C78** depositado sobre el sustrato de Si, previo al tratamiento térmico. Como en la Figura 6.2, el **C78** no posee ningún orden u orientación dominante. La presencia del copolímero al azar es beneficiosa para el análisis de la morfología mediante AFM, como también se observó para el **C69**. Comparando la Figura 5.2 (Capítulo 5) donde se realizó el análisis morfológico mediante AFM a una película del copolímero bloque depositada directamente sobre el sustrato de Si, se observa una sola fase, la de la matriz del PS, mientras que para el mismo análisis de las películas depositadas sobre la superficie neutralizada con el copolímero al azar de composición similar a la del copolímero bloque, se observan ahora las dos fases del copolímero, dado que el copolímero al azar interactúa con ambas fases sin favorecer a uno de los bloques (Liu et al. 2012).

La Figura 6.5 muestra la película del **C78** luego del tratamiento térmico en la estufa de vacío, a 140 °C durante 2 horas. Como, se observó con el **C69**, el tratamiento térmico hace que microestructuras se ordenen. Sin embargo, el orden no es uniforme en toda la película. En la Figura 6.5 a,

se observa que los dominios están orientados tanto en forma perpendicular como horizontalmente a la superficie.

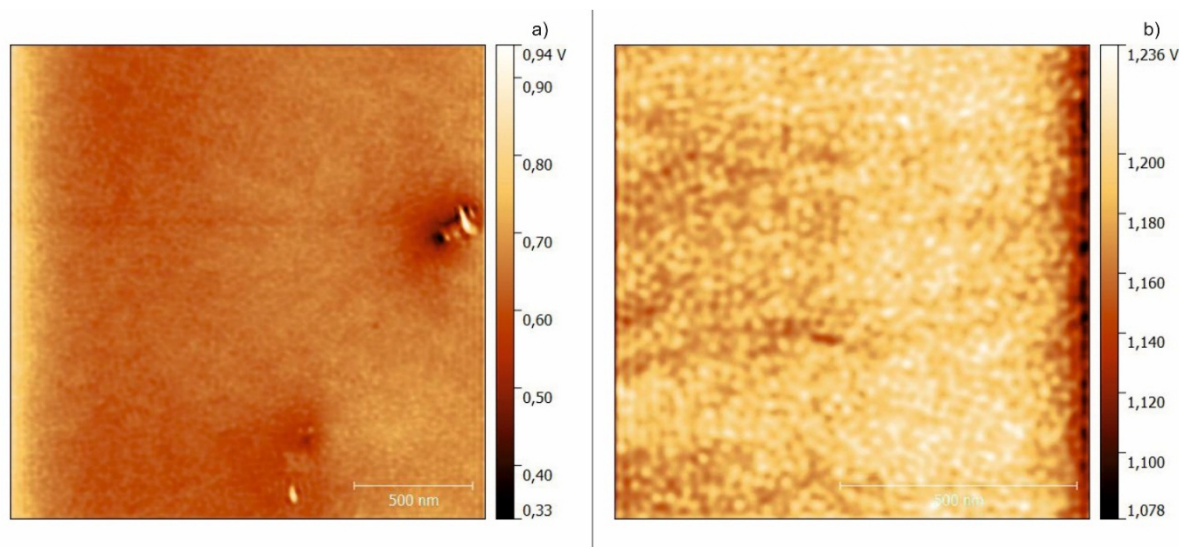


Figura 6.4. Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C78 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, previo al tratamiento térmico. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm ; b) 1 μm x 1 μm .

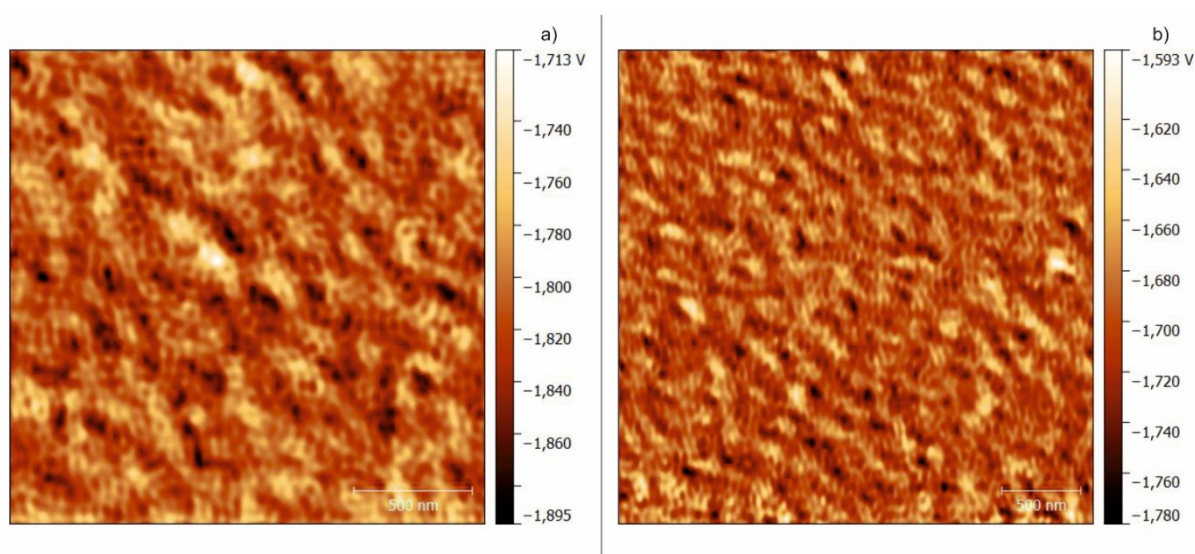


Figura 6.5. Imagen de fase de AFM de una película del copolímero C78 sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 $^{\circ}\text{C}$ por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm ; b) 3 μm x 3 μm .

Según publicaciones de otros investigadores que realizaron un estudio por AFM de PS-*b*-PMMA sobre sustratos de Si neutralizados con

copolímeros al azar (Khaydarov et al. 2007; Kapaklis et al. 2010), se ha obtenido el mismo patrón de imágenes, indicando la existencia de cilindros orientados horizontalmente sobre la superficie, así como también se identificaron las fases oscuras de PMMA y las claras de PS.

Si se comparan las Figuras 6.3 b y 6.5 b, se aprecia que en esta última las fases del bloque de PMMA son más pequeñas. Lo cual concuerda con lo esperado, dado que la composición de PMMA en el **C78** es menor, e incluso la masa molecular del copolímero es menor, por lo que se espera que su fase sea más pequeña con relación al **C69**.

En las Figuras 6.2 a y 6.4 a, se pueden ver también algunos defectos que se han producido en el proceso de deposición de las películas, debido a la presencia de partículas que ocasionan que la película no sea pareja. Estas impurezas pueden provenir de la manipulación de las muestras durante el análisis o en el proceso mismo de deposición de las películas. En las imágenes de AFM, esta característica se observa en forma de círculos oscuros de mayor tamaño a los dominios de PMMA.

En la Figura 6.6 se muestran las imágenes de AFM del **C68** luego del tratamiento térmico en la estufa de vacío. Este, presenta un patrón de ordenamiento completamente diferente de los que se pueden observar en las mismas condiciones para los copolímeros **C69** y **C78**. El **C68** presenta microestructuras en forma de granos. Del mismo modo que en los copolímeros antes descritos, la fase más oscura es el bloque de PMMA. En las Figuras 6.6 a y b, se puede observar que dentro de cada grano hay una dirección dominante de los dominios.

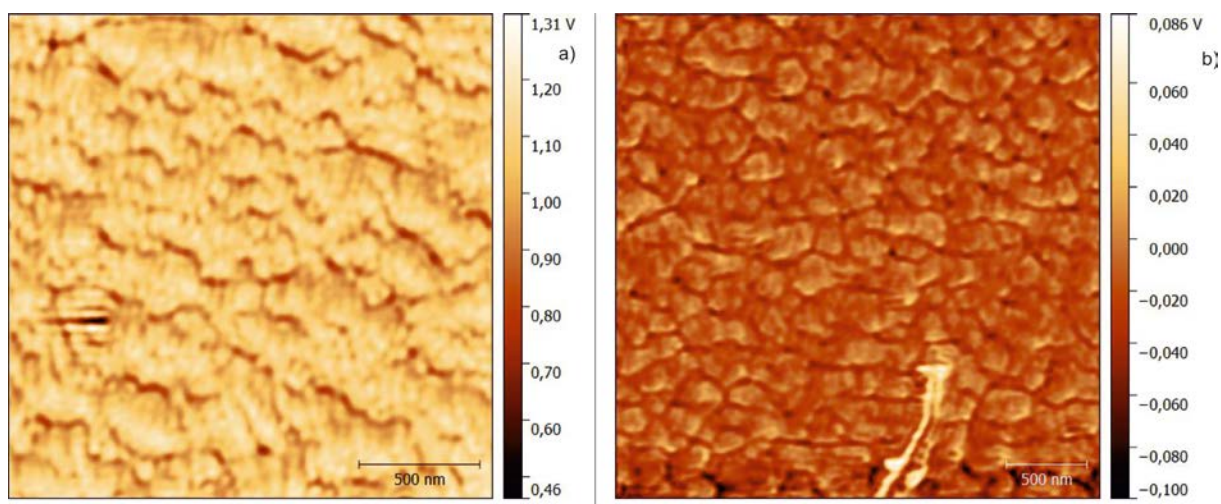


Figura 6.6 Imagen de fase de AFM de una película del copolímero **C68** sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 °C por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 3 μm x 3 μm.

Los copolímeros **C69** y **C68** tienen un tamaño molecular y composición similar. A pesar de ello, el comportamiento en la estructura generada y el ordenamiento, producido por el mismo mecanismo de preparación de las películas, así como también el tratamiento térmico, es muy diferente. La única diferencia entre ambos copolímeros es el índice de polidispersión, donde en el **C68** es mayor, y por lo tanto es muy probable que la presencia de cadenas de diferentes longitudes haga que el polímero se ordene en microestructuras granulares. No obstante, se pueden ver los dominios del PMMA, por consiguiente podrían aún ser candidatos para utilizarse en la fabricación de membranas.

Como se analizó en el Capítulo 4, el copolímero **C65** contiene una fracción de PS homopolímero producto de la finalización prematura de algunas cadenas durante la síntesis de dicho bloque y posee una distribución bimodal. La eliminación de esta fracción es difícil, dado la similitud de los bloques. Es por esto, que el análisis morfológico de este copolímero se realizó sobre la mezcla del PS con el copolímero bloque.

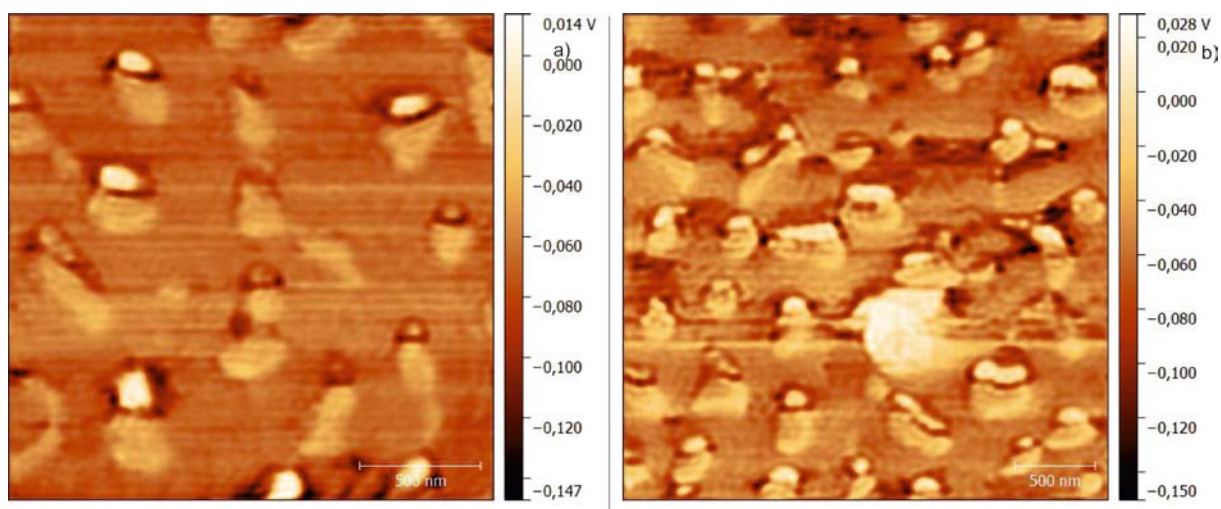


Figura 6.7 Imagen de fase de AFM de una película del copolímero **C65** sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar, luego del tratamiento térmico a 140 °C por 2 hs en vacío. Área escaneada: a) 2 μm x 2 μm; b) 3 μm x 3 μm.

El resultado obtenido análisis de AFM del **C65** luego del tratamiento térmico, como se observa en la Figura 6.7, es totalmente diferente comparado con los otros copolímeros anteriormente descriptos. En este caso, las microestructuras formadas por el copolímero presentan “islas” de PS. Esto sugiere que, la utilización del copolímero al azar como neutralizante no alcanza para orientar los dominios del copolímero, debido a la presencia de las cadenas de PS homopolímero que afectan la interacción del copolímero bloque con la superficie, generando áreas donde un bloque es más afín con la superficie (Borah et al. 2013), o que se forma estructura alrededor de las islas de PS.

6.2.1 Medición de las longitudes de los dominios

Se estimaron las longitudes de los dominios de los copolímeros **C69** y **C78** mediante el análisis de las imágenes por Transformada de Fourier luego del tratamiento térmico (Figuras 6.3 y 6.5). En la Tabla 6.1 se muestran los resultados del análisis. La relación de tamaño, presentada en la Tabla 6.1 es una relación entre la escala, en nanómetros (nm) y el tamaño de la imagen, en pixeles (px).

Tabla 6.1 Longitudes de los dominios a partir del análisis de imágenes

Muestra	Figura	Relación tamaño	λ [nm]	λ [nm] prom
C69	6.3 a	2.000 nm/ 512 px	62,5	64,6
C69	6.3 b	3.000 nm/ 512 px	66,7	
C78	6.5 a	2.000 nm/ 512 px	58,8	58,3
C78	6.5 b	3.000 nm/ 512 px	57,7	

De los resultados presentados en la Tabla 6.1 se puede corroborar que, como se mencionó anteriormente, los dominios en el copolímero bloque C78 son menores que los del C69.

Dado que los dominios están ordenados en microestructuras, los resultados de λ son una medición de la escala de cada microestructura y no de los dominios. En la Figura 6.8 se presenta un esquema de la longitud medida en las imágenes de AFM, donde se puede ver que la dimensión medida no es la separación entre los dominios, sino que es la longitud de las microestructuras formadas λ_1 , y también se puede apreciar una longitud entre la separación de los dominios, λ_2 . Esta última longitud no pudo ser medida dado que en la transformada de Fourier se observa un solo pico, el cual representa las microestructuras, λ_1 .

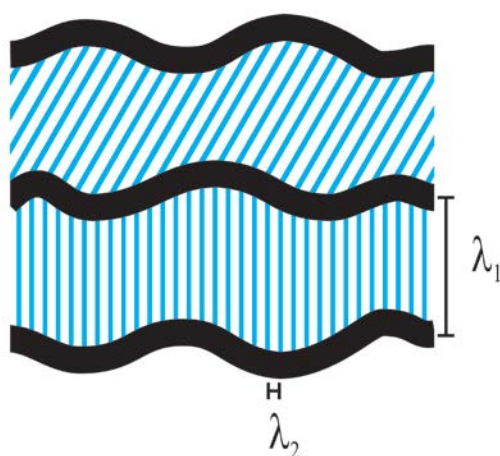


Figura 6.8 Esquema de la medición de dominios

6.3 Técnica de orientación alternativa mediante la aplicación de un campo eléctrico

También se midieron por AFM los copolímeros **C69** y **C68**, a los cuales se les aplicó un campo eléctrico de 1.000 V y 1.200 V respectivamente durante media hora. Para ello, se colocaron las muestras en una placa calefactora a temperatura con la intención de sobrepasar la T_g . Sin embargo, con la aplicación del campo eléctrico, no fue posible controlar la temperatura, debido a que la generación del campo eléctrico aumentaba la temperatura. En la Figura 6.9 se muestra la imagen de AFM de uno de estos copolímeros.

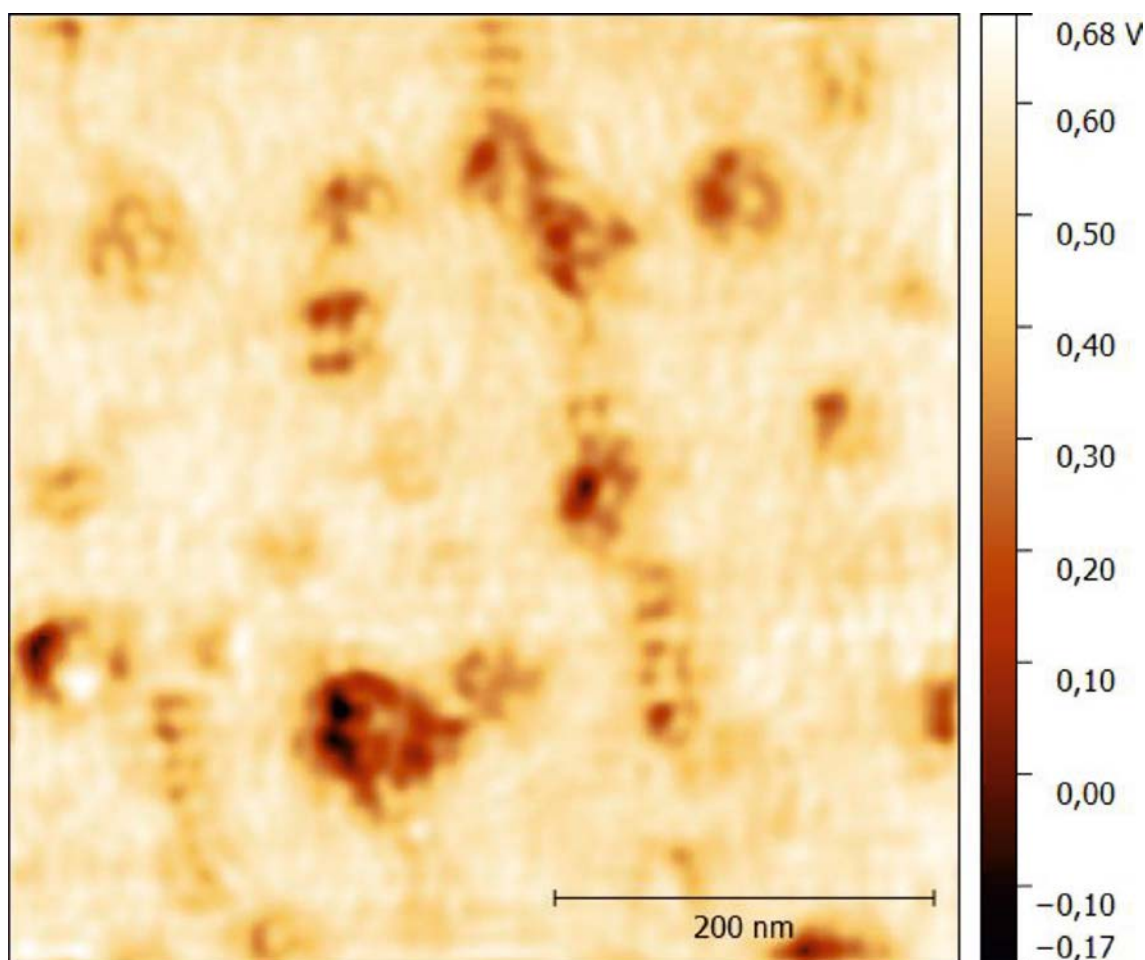


Figura 6.9 Imagen de fase de AFM. **C69** sobre Si con un campo de 1.000 V, área escaneada $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$

En la Figura 6.9, donde nuevamente el dominio de PMMA es la fase más oscura, se puede ver que los dominios cilíndricos no se encuentran orientados perpendicularmente a la superficie. Además, se aprecia la presencia de imperfecciones mucho más oscuras, las cuales pueden deberse a la degradación de la película sobre el sustrato debido a la alta temperatura alcanzada. Al no obtener los resultados esperados, se decidió no continuar con el estudio de esta técnica para el ordenamiento de los dominios, sin embargo es una metodología que se debería continuar mejorando buscando la forma de tener un mejor control sobre la temperatura de la muestra.

6.4 Caracterización de las películas mediante Microscopía Electrónica de Barrido SEM

Para el análisis morfológico de las películas se utilizó también un microscopio electrónico de barrido (SEM Zeiss, Supra 40). Las muestras analizadas se encontraban sobre el sustrato de Si neutralizado.

La Figura 6.10 muestra imágenes de SEM de los copolímeros depositados sobre el sustrato neutralizado antes de degradar el bloque de PMMA. En las micrografías se observa una fase clara, que representa los bloques de PS, mientras que las más oscuras corresponden a los bloques de PMMA.

En las Figuras 6.10 a y 6.10 b se puede observar una diferencia en los bloques que componen el copolímero, con un patrón de “huellas digitales”. Esto puede indicar la presencia de cilindros horizontales, o la formación de lamelas perpendiculares a la superficie. Sin embargo, este patrón no se repite en las otras dos imágenes. En la Figura 6.10 d se pueden diferenciar “islas”, y en la Figura 6.10 c, que corresponde al **C65**, no se puede distinguir nada similar a los otros comportamientos. Esto se debe a que este copolímero posee una fracción de PS homopolímero que no ha sido posible separar de la mezcla, interfiriendo de este modo en la orientación de las microestructuras.

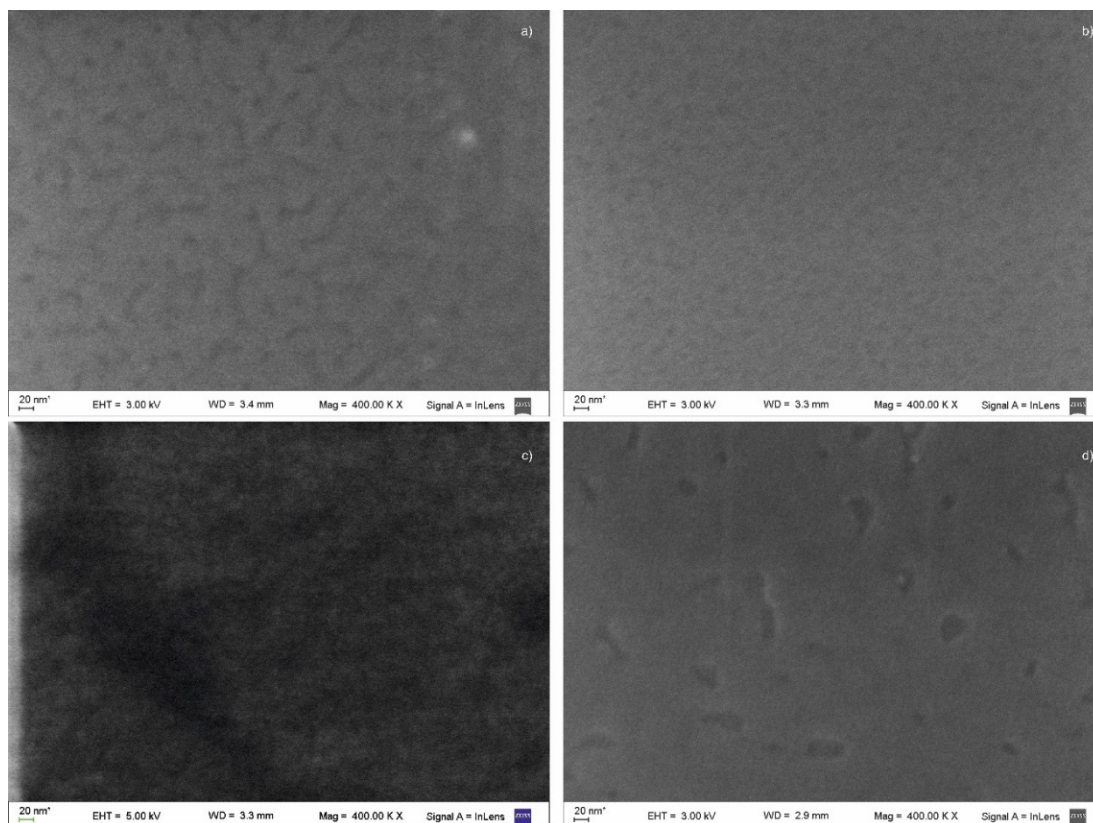


Figura 6.10 Imágenes de SEM, copolímeros bloque soportados en un sustrato de Si neutralizado antes de degradar el bloque PMMA. a) **C69**; b) **C78**; c) **C65** (esta muestra se encontraba teñida con óxido de Rutenio (RuO_4)); d) **C68**

6.5 Conclusiones

Se prepararon películas de los copolímeros bloque sintetizados aniónicamente con la técnica de recubrimiento por centrifugado (*spin coating*).

Se hizo rotar ($\omega = 3.000 \text{ rpm}$) una solución del copolímero al 1 % p/p en tolueno sobre un sustrato de silicio, que previamente había sido neutralizado con un copolímero al azar radicalario, de composición similar a los copolímeros bloque. Luego, se trataron las películas térmicamente en una estufa de vacío a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, para promover el movimiento de las cadenas y así favorecer el auto-ordenamiento de los dominios.

Mediante el análisis de AFM de las muestras, se puede decir que la velocidad de rotación seleccionada es adecuada, debido a que no se observaron en los sustratos regiones que no tengan material, lo cual indicaría una alta velocidad, pero tampoco se midieron grandes espesores que indiquen una baja velocidad.

En general, la utilización del copolímero al azar como neutralizante del sustrato fue buena, ya que se pudieron ver y medir las dos fases del copolímero bloque, sin que ninguno posea mayor afinidad por el sustrato. Además, del análisis de imágenes de AFM (Figura 6.3, Figura 6.5 y Figura 6.6) se puede decir que las fases que se observan se deben a un orden en las nanoestructuras.

Debido a que la utilización de un campo eléctrico para orientar los dominios no dio los resultados esperados, se discontinuó con la práctica, sin embargo es una técnica que se podría seguir estudiando, controlando la temperatura, y modificando el tiempo de aplicación del campo eléctrico generado.

6.6 Referencias

- Borah, Dipu, Sozaraj Rasappa, Ramsankar Senthamaraikannan, Matthew T Shaw, Justin D Holmes, and Michael A Morris. 2013. “The Sensitivity of Random Polymer Brush-Lamellar Polystyrene-B-Polymethylmethacrylate Block Copolymer Systems to Process Conditions.” *Journal of Colloid and Interface Science* 393 (March). Elsevier Inc.: 192–202. doi:10.1016/j.jcis.2012.10.070.
- Kapaklis, Vassilios, Spyridon Grammatikopoulos, Roman Sordan, Alessio Miranda, Floriano Traversi, Hans von Känel, Dimitrios Trachylis, Panagiotis Pouloupoulos, and Constantin Politis. 2010. “Nanolithographic Templates Using Diblock Copolymer Films on Chemically Heterogeneous Substrates.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (9): 6056–61. doi:10.1166/jnn.2010.2583.
- Khaydarov, A.A., I.W. Hamley, Thomas M. Legge, and Sébastien Perrier. 2007. “Surface Structure of Thin Asymmetric PS-B-PMMA Diblock Copolymers Investigated by Atomic Force Microscopy.” *European Polymer Journal* 43 (3): 789–96. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.10.006.
- Liu, Hui, Colm T. O’Mahony, Fabrice Audouin, Claudia Ventura, Michael Morris, and Andreas Heise. 2012. “Random Poly(methyl Methacrylate-Co-Styrene) Brushes by ATRP to Create Neutral Surfaces for Block Copolymer Self-Assembly.” *Macromolecular Chemistry and Physics* 213 (1): 108–15. doi:10.1002/macp.201100531.



CAPÍTULO 7

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS. PARTE II



7.1 Introducción

En el presente capítulo, se presentan los resultados del análisis morfológico de las membranas nanoporosas, obtenidas de la degradación del bloque de PMMA. Estas membranas se caracterizaron por SEM sobre sustratos de Si, y por TEM las membranas “flotadas”.

Como se recordará del Capítulo 5, para obtener las membranas nanoporosas, las mismas se sometieron a dos procesos consecutivos de degradación en la cámara UV (1 W/m² a 50 °C con lámparas de 313 nm durante 2 horas) y lavado con ácido acético durante media hora.

7.2 Películas soportadas en el sustrato de Si

Las películas soportadas sobre el sustrato de Si fueron analizadas por SEM, utilizando la misma metodología que se explicó en el Capítulo 6 para esta técnica. Cabe mencionar que el contraste en las imágenes es diferente al análisis por AFM.

La Figura 7.1 es la imagen de SEM del Copolímero bloque **C69** luego de someterlo a un ciclo de degradación. Se puede ver claramente cómo se ha eliminado el bloque minoritario dejando una matriz con canales (la fase clara representa el bloque de PS, mientras que la ausencia del PMMA está representado por las fases más oscuras). Otros autores han investigados estos copolímeros degradándolos con radiación UV donde el análisis por SEM obtienen una fase clara de la matriz de PS y la más oscura de la ausencia del PMMA del mismo modo que se obtuvo en esta Tesis (Jin et al. 2014; Borah et al. 2013; Kamcev et al. 2013). Del análisis de la Figura 7.1, pareciera que la fase continua es la fase oscura, sin embargo esto no es así como podrá corroborarse al ver la imagen luego de la segunda degradación del bloque de PMMA presente en el copolímero. En la Figura 7.1 b, que corresponde a un enfoque de una superficie más extendida obtenida con menor aumento, se pueden observar algunos puntos blancos, los cuales se deben a la presencia de impurezas (o elevaciones en la superficie) en el sustrato cuando se preparó

la muestra o introducidas en la manipulación de las mismas al momento de analizarlas. Cualquier elevación en la superficie se refleja en las imágenes de SEM como partes blancas.

En la Figura 7.2 se analiza el Copolímero bloque **C78**, luego de degradar el bloque de PMMA con un solo ciclo de degradación. En este caso, el perfil que muestran las imágenes es más marcado con respecto a la Figura 7.1, del mismo modo la fase más clara es el bloque de PS mientras que las fases oscuras son los huecos producidos por la degradación del bloque de PMMA. De la Figura 7.2 b se puede afirmar que la degradación ocurre de la misma manera en toda la película del material. Como en la Figura 7.1, se pueden observar canales en la matriz de PS luego de la degradación, producto de dominios cilíndricos orientados horizontalmente a la superficie.

Luego del primer ciclo de degradación del PMMA en la cámara UV y el lavado con ácido acético. Se volvieron a exponer las muestras de las películas sobre el sustrato a otro ciclo de degradación, repitiéndose el procedimiento (1 W/m² a 50 °C con lámparas de 313 nm durante 2 horas y un lavado en ácido acético). Las Figuras 7.3 y 7.4 muestran las imágenes de SEM de los copolímeros bloque, **C69** y **C78** respectivamente, luego de esta segunda etapa. Como es de esperarse, los poros y canales aumentan su diámetro, debido a que el bloque de PMMA que no haya sido removido en la etapa previa continua degradándose. Andreozzi y colaboradores estudiaron también la degradación del PMMA en dos etapas consecutivas, obteniendo del mismo modo que los dominios degradados aumentan su tamaño con etapas sucesivas (Andreozzi et al. 2011).

En la Figura 7.3 se puede observar que la degradación de PMMA produce una membrana nanoporosa. La fase oscura (ausencia del bloque minoritario) es mucho más definida que en la Figura 7.1, esto corrobora que la degradación en etapas aumenta el tamaño de los poros. También se podría suponer que progresivos ciclos de degradación continúen con el aumento de los poros. Esto sería útil para obtener poros con dimensiones controladas.

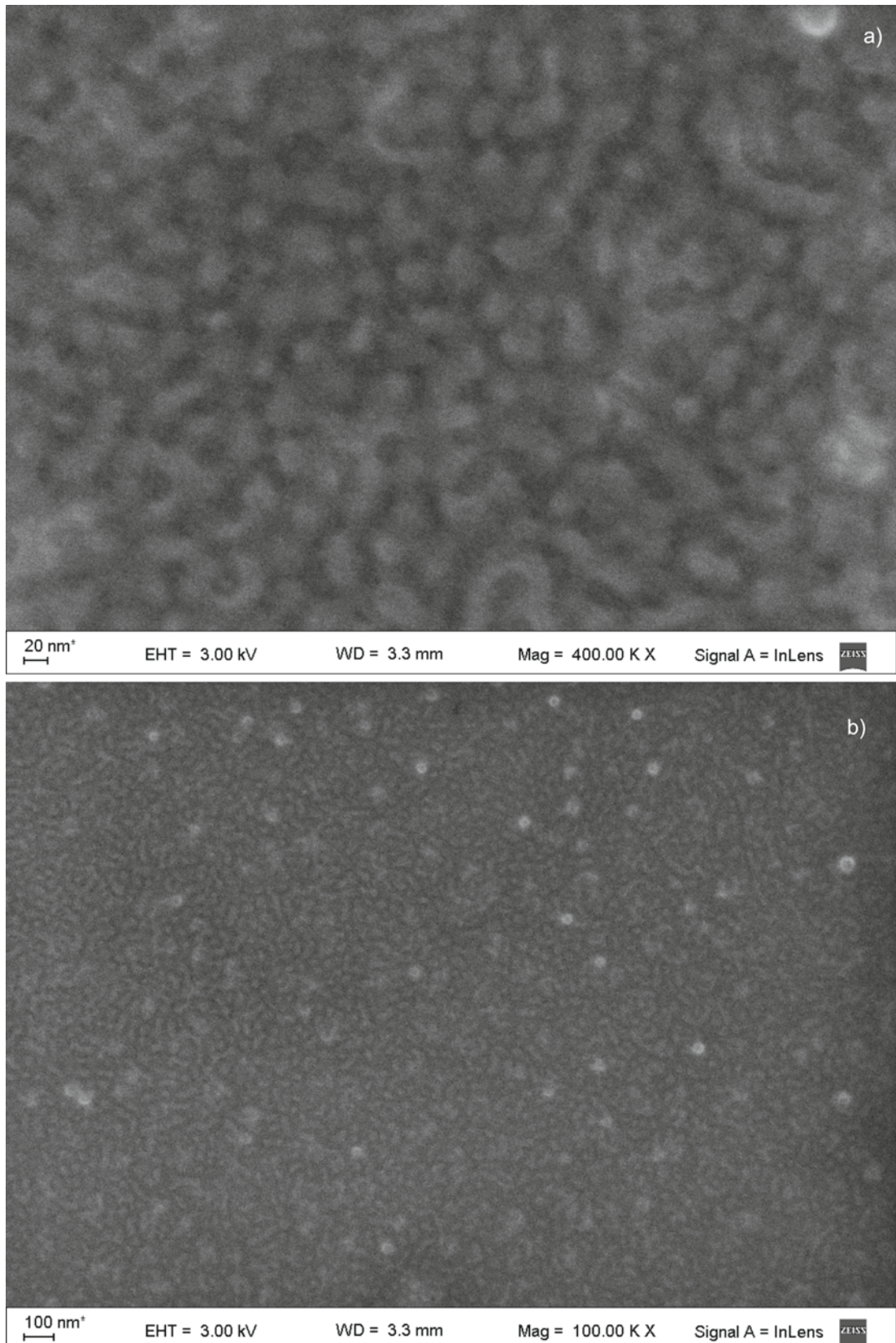


Figura 7.1. Imágenes de SEM para el copolímero **C69** sobre el sustrato de Si, expuesto una vez a la cámara de degradación UV y posterior lavado con ácido acético.

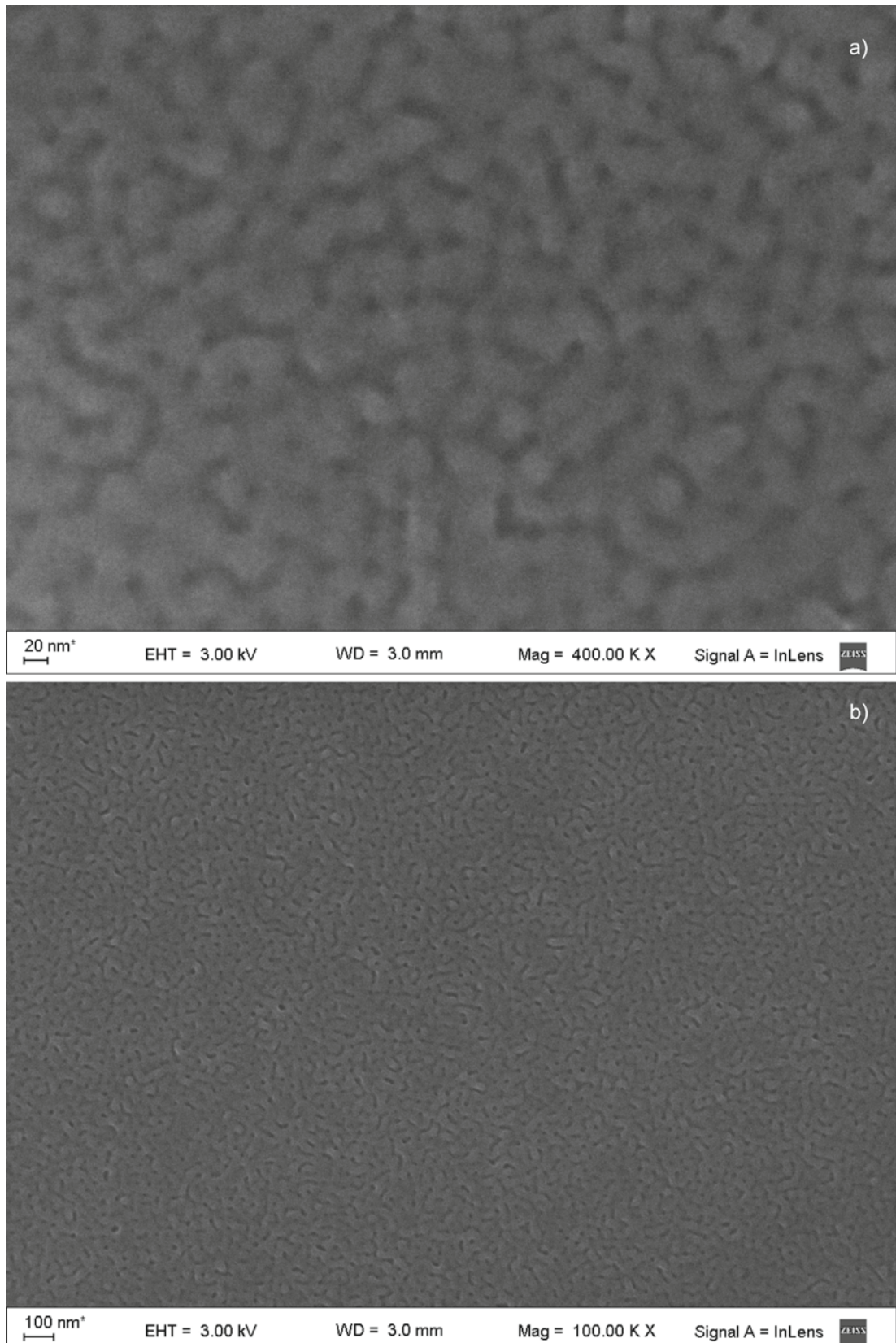


Figura 7.2. Imágenes de SEM para el copolímero **C78** sobre el sustrato de Si, expuesto una vez a la cámara de degradación UV y posterior lavado con ácido acético.

Capítulo 7

En la Figura 7.3 a se observan cilindros degradados orientados perpendicularmente a la superficie (círculos negros) y poros no uniformes, producto de cilindros no totalmente orientados. En la Figura 7.3 b se observa un área más general de la superficie, donde se puede apreciar la porosidad de la película.

En la Figura 7.4 a, nuevamente se observan los dominios (degradados de PMMA) cilíndricos orientados en forma perpendicular (agujeros negros) y otros que no se encuentran orientados (poros no uniformes). La Figura 7.4 b muestra un área más general de la película y en ella se pueden apreciar los dominios degradados del PMMA.

Puede estimarse en base a la observación de las imágenes (Figura 7.3 y Figura 7.4), que solo un porcentaje de los dominios están orientados en la película. En algunos sectores de las imágenes se diferencian agujeros producto de la degradación de cilindros de PMMA perpendiculares a la superficie, y en otros sectores, canales debido a que los dominios no lograron orientarse.

Dado que el bloque de PMMA del **C78** es menor que en el **C69**, para el mismo procedimiento de degradación, el tamaño de los poros del **C78** es menor con respecto al otro. Esto concuerda con lo que se había analizado en el Capítulo 6, donde la medición de la longitud de los dominios era menor en el bloque de menor masa molecular del bloque de PMMA, etapa previa a la degradación de los bloques de PMMA.

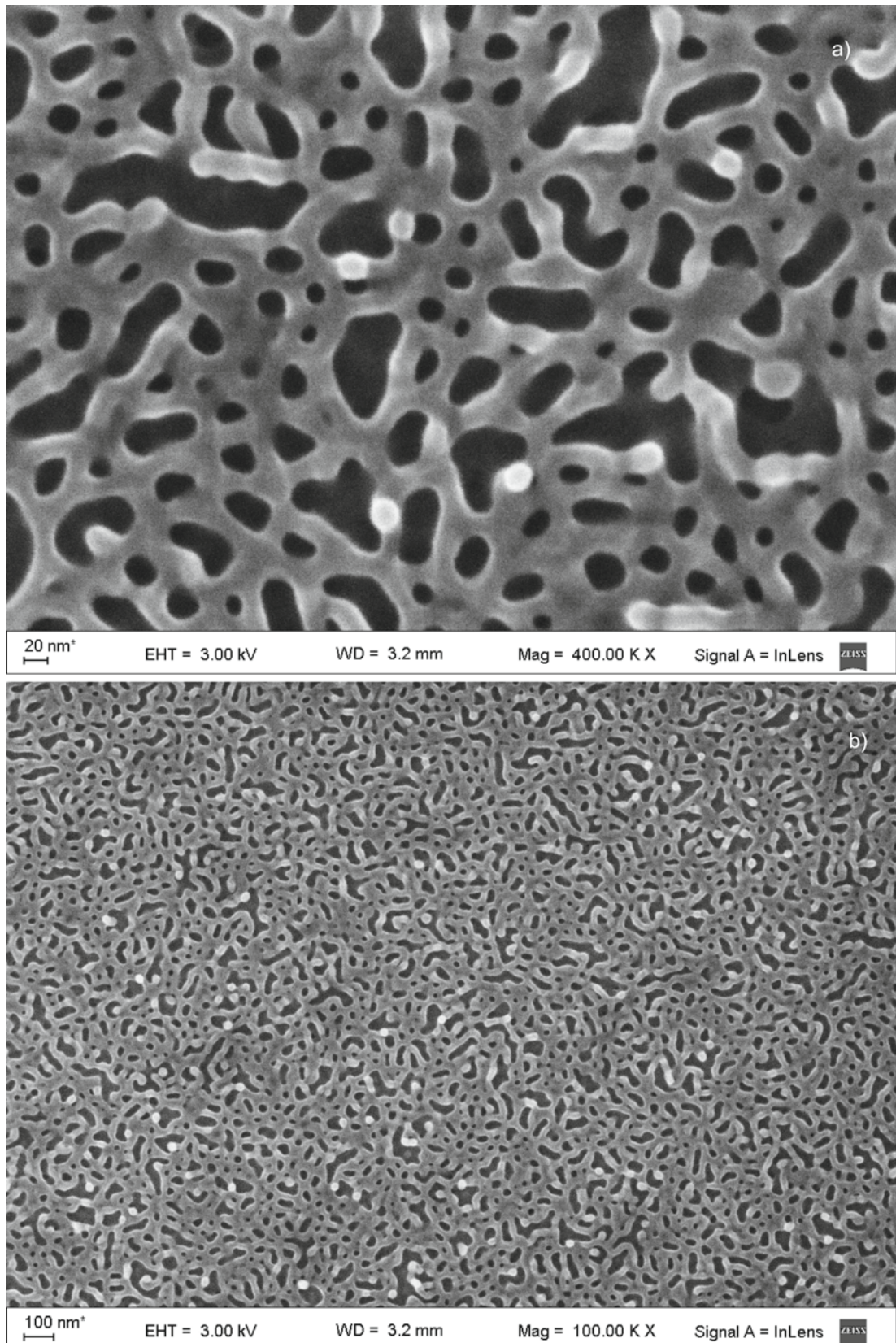


Figura 7.3. Imágenes de SEM para el copolímero **C69** sobre el sustrato de Si, expuesto a dos ciclos de degradación en la cámara UV y posterior lavado con ácido acético.

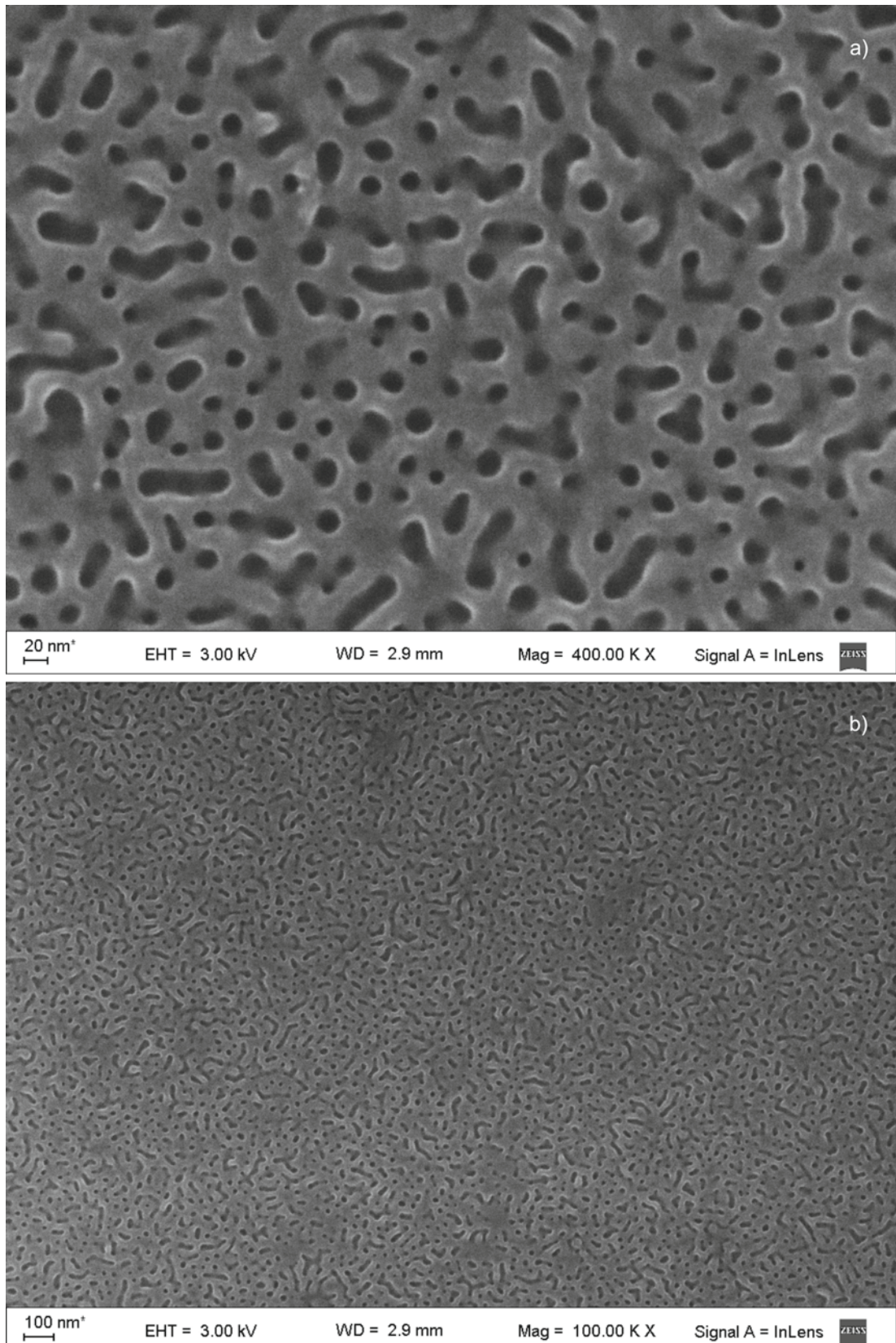


Figura 7.4. Imágenes de SEM para el copolímero **C78** sobre el sustrato de Si, expuesto a dos ciclos de degradación en la cámara UV y posterior lavado con ácido acético.

El tamaño de los poros para los dos copolímeros se corroboró mediante un análisis de las imágenes con un programa que nos permite medir el tamaño de las partículas, en este caso los poros, ImageJ. Este programa nos brinda el área de los poros y con una aproximación se pueden estimar la distribución de los poros en la membrana.

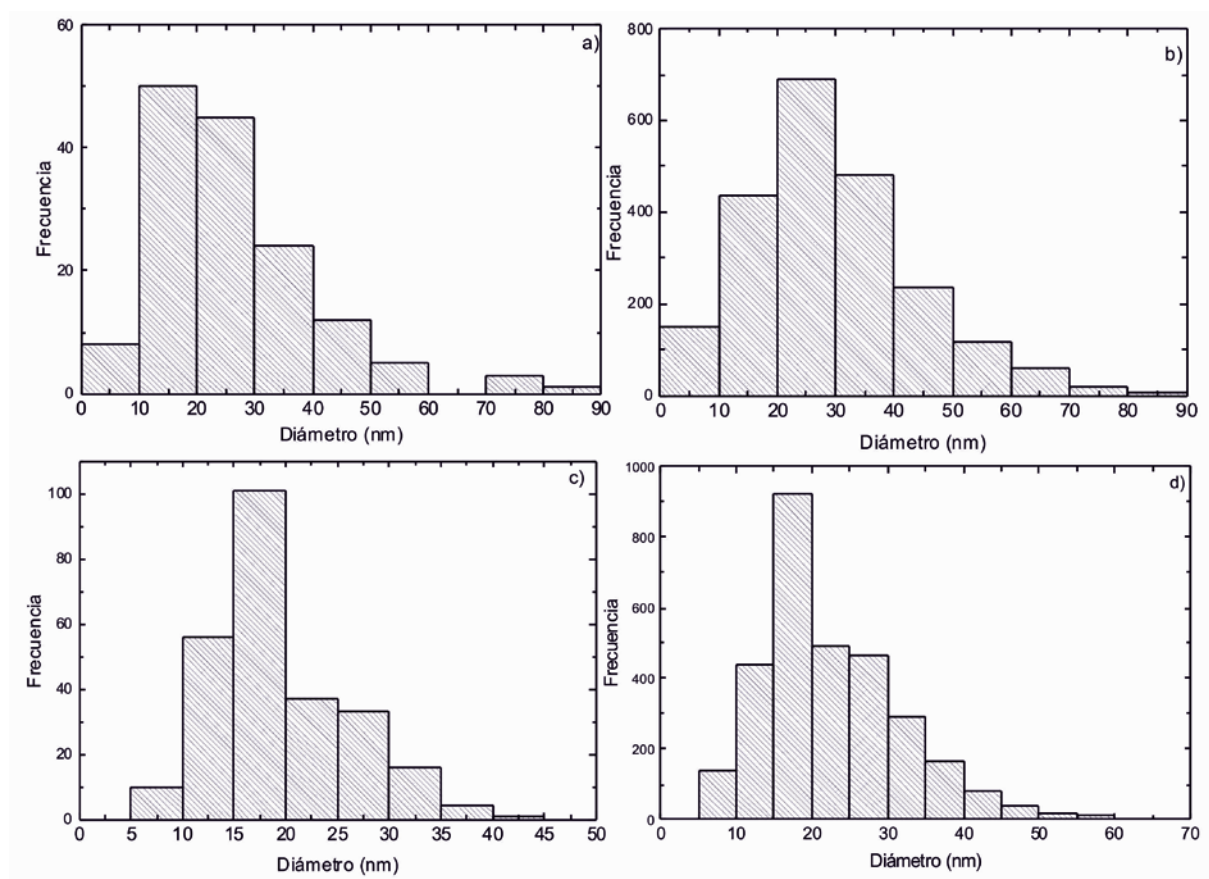


Figura 7.5. Histograma de los tamaños de los poros. Referidos a las Figuras: a) 7.3 a; b) 7.3 b; c) 7.4 a; d) 7.4 b.

La Figura 7.5 muestra los histogramas de los tamaños de los poros determinados por el análisis de las imágenes. Como se puede observar, para la Figura 7.5 a y b, correspondientes al copolímero **C69**, el tamaño de los poros está en el orden de los 30 nm, el 80 % de los poros tienen un diámetro menor a 30 nm. En cambio, en la Figura 7.5 c y d, correspondientes al copolímero **C78**, el tamaño de los poros está en un rango de 15 – 20 nm, siendo el 70% de los poros de un tamaño menor a 20 nm.

Se realizó el mismo análisis para los copolímeros **C68** y **C65**. Sin embargo en las imágenes del análisis de SEM no se observó el mismo patrón

Capítulo 7

que en los otros copolímeros bloque analizados, donde se logran distinguir los dominios cilíndricos. Esta diferencia en la morfología final, puede deberse a que, por ejemplo, en el C65 hay una fracción de PS homopolímero en el copolímero, así como un mayor índice de polidispersión. Otro de los motivos por los que posiblemente el análisis de SEM de estas muestras no resultó de la manera esperada, es que los dominios de la fase minoritaria no traspasan las películas formadas, y por lo tanto, no se hayan formado poros.

La Figura 7.6 muestra el perfil de la película del copolímero **C78** degradado sobre el sustrato de Si neutralizado que fue obtenido por una fractura criogénica del sustrato en Nitrógeno líquido, en la cual se observaron los perfiles fracturados. En esta se puede ver que el espesor de la película (~20 nm) es menor a la longitud característica de los dominios (~40 nm), y por lo tanto la degradación del bloque de PMMA permite obtener efectivamente una película porosa. En la imagen se puede ver que los poros degradados llegan al sustrato, lo que implica que al momento de separar la película, esta tendrá efectivamente los poros que la atraviesen. Como se puede ver en la imagen, la película del copolímero al azar no se diferencia del copolímero bloque. Esto se debe a que el espesor de la capa neutralizante se reduce significativamente al hacer el lavado con tolueno al momento de preparar las películas.

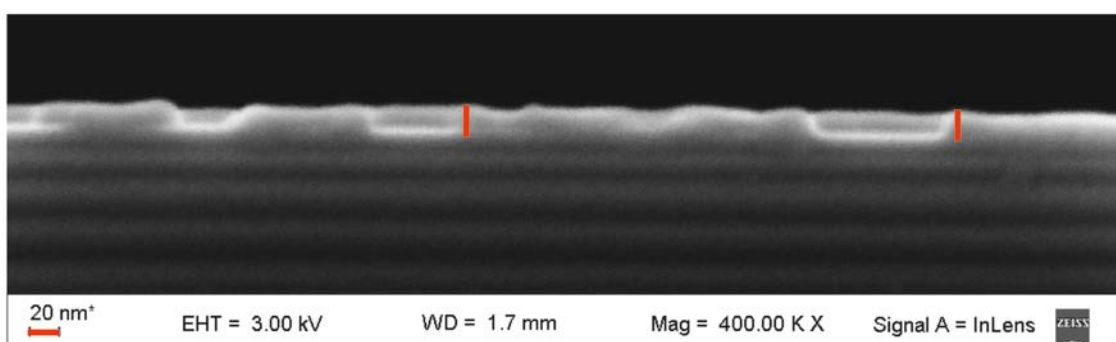


Figura 7.6. Imágenes de SEM de perfil para el copolímero **C78** sobre el sustrato de Si, expuesto una vez a la cámara de degradación UV y posterior lavado con ácido acético.

7.3 Caracterización de las películas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM

Para el análisis morfológico de las películas se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM Jeol 100 CX II). Para ello, las muestras debieron ser depositadas sobre grillas de cobre T200. Dado que las películas ya estaban degradadas no fue necesaria la tinción de las muestras para aumentar su contraste.

En la Figura 7.7 se muestran las películas del **C78** sobre las grillas. Se puede apreciar que la película no queda soportada en la totalidad de la grilla, solo en algunos sectores de ella. Se debe tener precaución en la manipulación de la grilla, dado que en los sectores donde se encuentra la película del copolímero formada, se observa que esta es delgada y frágil.

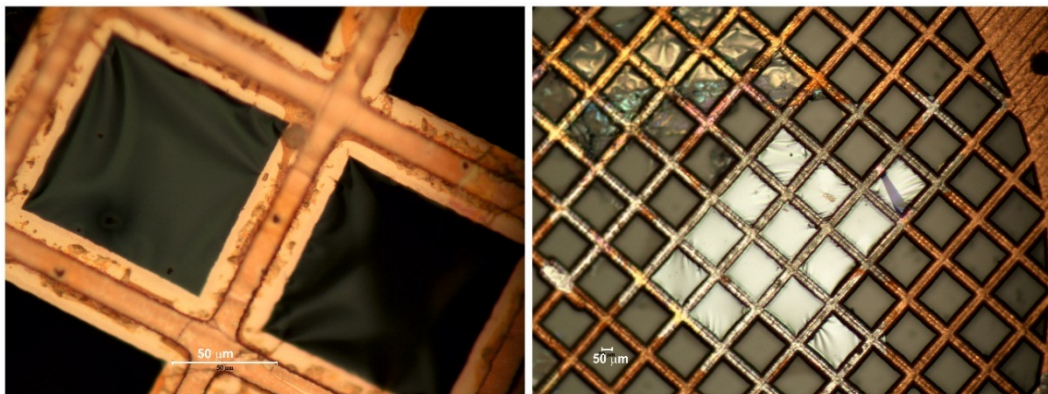


Figura 7.7 Imágenes de las películas del copolímero **C78** sobre una grilla TEM.

7.3.1 Análisis de las películas “flotadas” por TEM

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales avances en cuanto a la obtención de membranas nanoporosas a partir de copolímeros bloque, es lograr separar la película degradada del sustrato, de manera que pueda ser soportado sobre un soporte poroso que le dé estabilidad mecánica, pero que permita la filtración. El estudio bibliográfico referido a este tema, presenta técnicas de separación para otros sistemas poliméricos, pero no para

Capítulo 7

el PS-*b*-PMMA, por lo que lograr separar esta película por la aplicación de una película intermedia, tal como se describió en el Capítulo 5, constituye un importante avance en el tema.

Una vez separada la membrana del sustrato de Si donde fue preparada, se debe tener precaución en la manipulación de la grilla de TEM que contiene la película del copolímero **C78**, dado que en los sectores donde se encuentra, la membrana formada es delgada y frágil.

Las imágenes obtenidas por TEM de las muestras del **C78**, Figura 7.8 (a - d), muestran que los dominios no alcanzan un orden perfecto en toda la película, del mismo modo que se vio por SEM en las muestras depositadas sobre el sustrato de Si. En la observación mediante esta técnica, la fase oscura muestra la matriz del PS, mientras que la fase clara es la ausencia de material (bloque de PMMA removido).

Se pueden medir los poros presentes, siendo estos del orden de ~ 30 nm, demostrando que la técnica de flotación de las películas utilizando PSS como un polímero de sacrificio, permite obtener las películas de los copolímeros bloque nanoporosas.

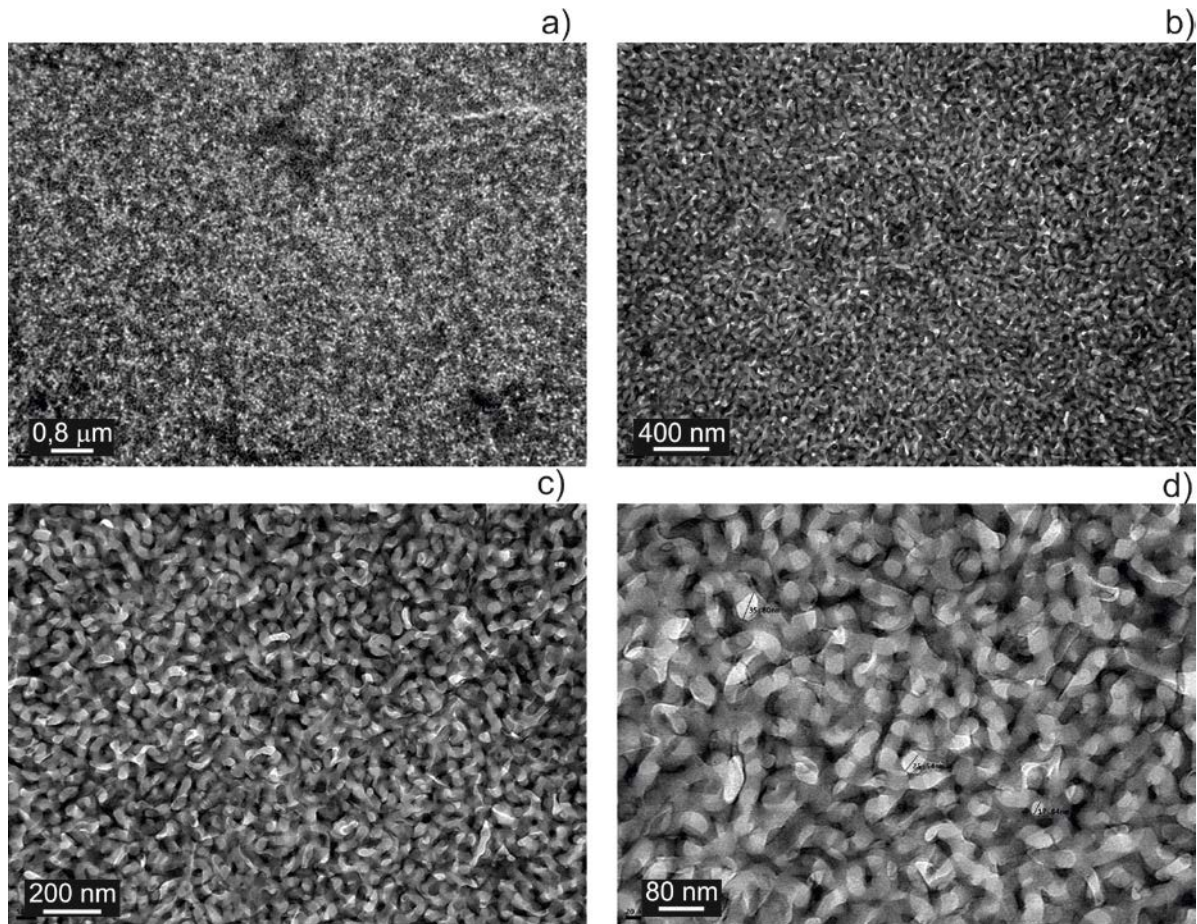


Figura 7.8 Imágenes de TEM para el copolímero **C78** soportada sobre la grilla TEM. a) 20.000 x; b) 50.000 x; c) 100.000 x; d) 200.000 x.

El copolímero **C69**, el cual es uno en los que se logró una degradación del bloque de PMMA permitiendo obtener así una membrana nanoporosa, como se observó en las secciones anteriores, no se alcanzó a analizar mediante TEM, debido a que el polímero sintetizado fue utilizado completamente en todas las experiencias previas a la separación de la película del sustrato.

7.4 Conclusiones

Se sometieron a degradación UV las películas de los copolímeros bloque, la cual elimina el bloque minoritario, PMMA. Durante el procedimiento de preparación de las películas nanoporosas se obtuvieron buenos resultados, lográndose una degradación uniforme en toda la película, aunque no se obtuvo un ordenamiento en toda el área del copolímero. Es decir,

Capítulo 7

a pesar que no se alcanzó un patrón totalmente ordenado de los dominios de PMMA que al degradarse permitan obtener una matriz con poros ordenados, se consiguió una película con poros del orden de ~ 30 nm, cumpliendo con el tamaño buscado.

La caracterización mediante SEM y TEM, permitió obtener el tamaño y distribución de los poros en las películas.

Se midieron las longitudes promedios de las fases, mediante el análisis de imágenes por Transformada de Fourier, y se determinó que con degradaciones consecutivas de las películas, éstas aumentan el tamaño.

La técnica de flotación del copolímero bloque utilizando el PSS como una película de sacrificio, funcionó sin interferir en el ordenamiento de los dominios luego de eliminarse. El logro de esta técnica, permite obtener las películas degradadas separadas de un sustrato, para que pueda ser soportado por un sustrato poroso, permitiendo así obtener membranas que puedan funcionar como filtros.

7.5 Referencias

- Andreozzi, A, E Poliani, G Seguini, and M Perego. 2011. “The Effect of Random Copolymer on the Characteristic Dimensions of Cylinder-Forming PS- B -PMMA Thin Films.” *Nanotechnology* 22 (18): 185304. doi:10.1088/0957-4484/22/18/185304.
- Borah, Dipu, Mustafa Ozmen, Sozaraj Rasappa, Matthew T. Shaw, Justin D. Holmes, and Michael A. Morris. 2013. “Molecularly Functionalized Silicon Substrates for Orientation Control of the Microphase Separation of PS- B -PMMA and PS- B -PDMS Block Copolymer Systems.” *Langmuir* 29 (9): 2809–20. doi:10.1021/la304140q.
- Jin, Cong, Jeffrey N Murphy, Kenneth D Harris, and Jillian M Buriak. 2014. “Deconvoluting the Mechanism of Microwave Annealing of Block Copolymer Thin Films.” *ACS Nano* 8 (4): 3979–91. doi:10.1021/nn5009098.
- Kamcev, Jovan, David S. Germack, Dmytro Nykypanchuk, Robert B. Grubbs, Chang-Yong Nam, and Charles T. Black. 2013. “Chemically Enhancing Block Copolymers for Block-Selective Synthesis of Self-Assembled Metal Oxide Nanostructures.” *ACS Nano* 7 (1): 339–46. doi:10.1021/nn304122b.



CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS

8.1 Conclusiones generales

En el tiempo que abarcó el desarrollo de la Tesis, se obtuvieron, mediante síntesis aniónica, copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA capaces de auto-organizarse en nanoestructuras.

Se aplicaron técnicas de polimerización aniónica en alto vacío, mediante las cuales se sintetizaron copolímeros bloque utilizando estireno (S) y metil metacrilato (MMA) como monómeros. También se sintetizó un iniciador monofuncional adecuado para obtener copolímeros bloque lineales de poli(estireno-*b*-metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA), con diferentes composiciones químicas. Los copolímeros sintetizados fueron caracterizados química y molecularmente por SEC, FTIR y ¹H-NMR y térmicamente por DSC y TGA.

Entre los aspectos más relevantes del trabajo realizado se puede mencionar la caracterización molecular y morfológica de los materiales obtenidos, que permite concluir que los métodos de síntesis estudiados en esta Tesis resultaron adecuados para obtener materiales con composiciones variables y arquitecturas moleculares específicas.

Se prepararon películas de los copolímeros bloque sintetizados aniónicamente con la técnica de recubrimiento por centrifugado. Mediante el análisis de elipsometría y AFM de las muestras, se puede decir que la velocidad de rotación seleccionada es adecuada. Los espesores medidos por elipsometría dieron valores ~ 30 nm, que se encuentran dentro del rango de los dominios, que pueden generar poros que atraviesen la membrana de lado a lado.

La utilización de un copolímero al azar como neutralizante del sustrato permitió ver y medir las fases del copolímero bloque, sin que ninguno posea mayor afinidad por el sustrato. Además, del análisis de imágenes de AFM se puede decir que las fases que se observan se deben a una disposición determinada de los dominios de PMMA en las microestructuras.

A pesar de la utilización de la película del PS-*r*-PMMA como neutralizante del sustrato, los dominios no lograron orientarse completamente en forma perpendicular a la superficie en toda la membrana.

La degradación UV de las películas de los copolímeros bloque, eliminó efectivamente el bloque minoritario, PMMA. Durante el procedimiento de preparación de las películas nanoporosas se obtuvieron buenos resultados, lográndose una degradación uniforme en toda la película, aunque no se obtuvo un perfecto ordenamiento en toda el área del copolímero. Es decir, a pesar que no se alcanzó un patrón totalmente ordenado de los dominios de PMMA, que al degradarse permitan obtener una matriz con poros de diámetro uniforme, se consiguió una película con poros del orden de ~ 30 nm, cumpliendo con el tamaño buscado. La caracterización mediante SEM y TEM, permitieron confirmar el tamaño y distribución de los poros alcanzados en las películas.

A partir de la degradación del PMMA, se logró la obtención de películas nanoporosas que, en principio podrían servir como prototipos para una futura utilización como membranas de filtración o como plantillas en nanolitografía.

Uno de los objetivos principales de la Tesis, era poder desarrollar técnicas que permitieran separar las membranas obtenidas, con los poros degradados de PMMA, del sustrato para poder avanzar hacia una tecnología que permita depositarlas sobre un soporte poroso que haga posible su utilización como membranas para nanofiltración. La técnica de flotación del copolímero bloque utilizando el PSS como una película de sacrificio, funcionó sin interferir en el ordenamiento de los dominios luego de eliminarse, permitiendo obtener así una película nanoporosa separada del sustrato. Esto es un avance que no ha sido reportado para estos copolímeros.

8.2 Propuestas de Trabajos Futuros

En función de los resultados y conclusiones obtenidas durante el desarrollo de esta Tesis, y considerando que algunos aspectos requieren de un estudio más profundo del que se ha realizado, sería conveniente continuar con las siguientes propuestas para los sistemas estudiados.

8.2.1 Flotación de las membranas nanoporosas

Dados los resultados obtenidos en la técnica de flotación, con la utilización de una capa de sacrificio de PSS, la cual permitió obtener la película degradada sin la necesidad de estar soportada sobre un sustrato, se propone continuar con este estudio, de manera tal de poder tener una relación en la película de sacrificio y la membrana a separar, tal que esta última mantenga su estabilidad en toda la superficie degradada, y no se fracture al momento de la manipulación.

8.2.2 Síntesis de copolímeros bloque por polimerizaciones radicalarias controladas (CRP)

La utilización de técnicas de polimerización radicalarias controladas, en particular por transferencia atómica (ATRP), permiten obtener copolímeros bloque de diferentes composiciones de PS-*b*-PMMA. Estos métodos de síntesis también permiten la funcionalización de las cadenas, que eventualmente sirva para la obtención de otros copolímeros bloque que faciliten la fabricación de membranas.

Se recomienda seguir con el estudio de las síntesis radicalarias controladas, dado la simplicidad y el poco tiempo de las reacciones en comparación con los métodos de polimerizaciones aniónicas. Sin embargo, es necesario la optimización de las reacciones para obtener materiales con mayor masa molecular y mayor eficiencia, con el objeto de formar membranas a partir de estos copolímeros.

8.2.3 Métodos alternativos de ordenamiento de los dominios en las películas

Una propuesta para el ordenamiento de los dominios es mejorar la técnica del campo eléctrico. Hasta el momento, los resultados obtenidos no permitieron lograr el ordenamiento de los mismos, sin embargo, se podría perfeccionar el calentamiento aplicado a las películas y optimizar el voltaje

aplicado al campo eléctrico, de forma tal que permita obtener los dominios orientados perpendicularmente a la superficie.

Otra técnica que se ha comenzado a estudiar, es la implementación de dióxido de carbono (CO_2), el cual se ha promocionado como el disolvente de muchas aplicaciones industriales debido a sus atributos. Por ejemplo, es ambientalmente benigno en las cantidades utilizadas, no peligroso y muy barato. El CO_2 , tiene una temperatura crítica cerca de la temperatura ambiente, una presión crítica modesta y una densidad más alta que la mayoría de los fluidos supercríticos ($T_c = 31,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 73,8 \text{ bar}$, $\rho_c = 0,468 \text{ g/cm}^3$), lo que significa que a temperaturas ligeramente por encima de la temperatura ambiente es posible obtener densidades similares a líquidos y, por implicación, características de disolvente similares a líquidos. El CO_2 ha demostrado ser un muy buen disolvente de fluido supercrítico para una selecta variedad de polímeros y copolímeros (Rindfleisch, DiNoia, and McHugh 1996).

Se comenzó a utilizar dióxido de carbono (CO_2) supercrítico para lograr la disolución del copolímero y así lograr que el auto-ordenado ocurra a mayor velocidad (Rindfleisch, DiNoia, and McHugh 1996; Elkovitch, Tomasko, and Lee 1999). En las pruebas preliminares, las condiciones de CO_2 supercrítico fueron totalmente agresivas para los copolímeros bloque utilizados. Por lo tanto, se debió trabajar en condiciones cercanas al punto crítico, de manera tal de mantener la condición de disolvente pero sin ser tan agresivo con el copolímero a ordenar.

El análisis mediante AFM, del copolímero tratado con este método Figura 8.1, demostró que es posible la orientación y ordenamiento de los bloques constituyentes del copolímero. En este caso se observaron unas microestructuras que, en principio, permitirían suponer la presencia de coronas de PMMA en la matriz del PS.

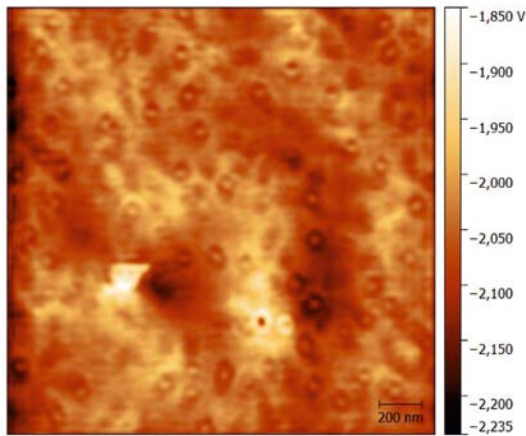


Figura 8.1 Imagen de fase de AFM de una película del copolímero **C68** sobre un sustrato de Si neutralizado con el copolímero al azar. $\omega = 3.000$ rpm, área escaneada $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Dado que los resultados de las estructuras obtenidas son muy diferentes al ordenamiento obtenido con los métodos antes desarrollados, es necesario continuar con la puesta a punto de las condiciones experimentales de esta técnica.

Otra sugerencia en cuanto al ordenamiento de los dominios, sería probar con la síntesis de otros copolímeros, con dominios de PMMA, por ejemplo poli(dimetil siloxano)-*b*-poli(metil metacrilato) (PDMS-*b*-PMMA), ya que este no tendría problemas de afinidad con el sustrato de Si, permitiendo una mejor orientación de las fases y, además, el bloque de PMMA sería fácilmente degradado.

8.3 Referencias

Elkovitch, Mark D, David L Tomasko, and L. James Lee. 1999. “Supercritical Carbon Dioxide Assisted Blending of Polystyrene and Poly(methyl Methacrylate).” *Polymer Engineering & Science* 39 (10): 2075–84. doi:10.1002/pen.11599.

Rindfleisch, Frank, Todd P. DiNoia, and Mark a. McHugh. 1996. “Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO₂.” *The Journal of Physical Chemistry* 100 (38): 15581–87. doi:10.1021/jp9615823.



ANEXOS

Sistema de vacío

Todas las polimerizaciones aniónicas informadas en esta Tesis fueron llevadas a cabo utilizando un sistema de vacío. Este sistema está formado por una línea de vacío compuesta por tuberías de vidrio Pyrex®, con tramos de diámetro interno variable, fijos sobre un enrejado metálico. El vacío se mantuvo por intermedio de una bomba mecánica protegida por dos trampas de condensables, que permiten retener los vapores provenientes de las distintas tuberías que componen la línea. Para poder obtener el alto vacío, se coloca una difusora de mercurio entre la línea y la bomba mecánica. Este dispositivo consta de un sistema de refrigeración-condensación, y un balón de vidrio Pyrex® con una cierta cantidad de mercurio líquido, que se coloca sobre un manto calefactor. La vaporización y condensación del mercurio, conjuntamente con la succión de la bomba mecánica, posibilitan presiones muy bajas, del orden de 10^{-4} a 10^{-5} mmHg. La línea de vacío se encuentra dividida en varias secciones y consta de robinetes de teflón de tipo JJYoung®, que permiten la apertura o el cierre de ciertos tramos del sistema. Las tuberías ubicadas perpendicularmente a la línea terminan en cónicos esmerilados, a los que se puede conectar balones o recipientes calibrados para contener solventes o reactivos, y llevar a cabo diversas operaciones de manera simultánea. La figura A1.1 muestra un esquema simplificado de la línea de vacío empleada para sintetizar los copolímeros bloque obtenidos en esta tesis.

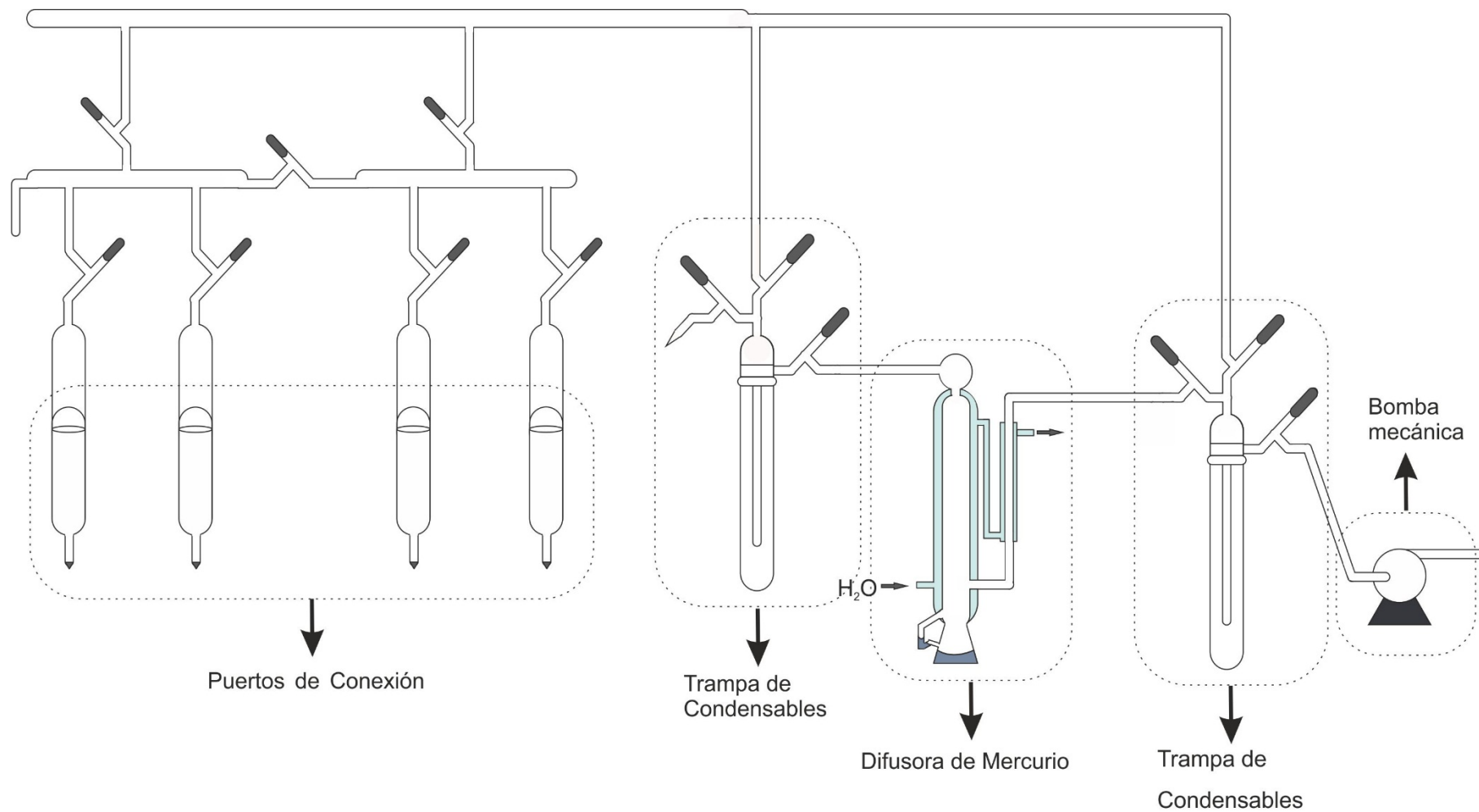


Figura A1.1. Esquema del sistema de vacío implementado.

Purificación de reactivos

TETRAHIDROFURANO (THF)

Destilación: Se colocó tetrahidrofurano (THF) en un balón y con la ayuda de un manto eléctrico se procedió a destilar el solvente comercial. Es importante dejar en reflujo por una hora de manera de asegurar una buena purificación. Finalizada esta etapa se retira la primera fracción y se descarta, para luego colectar el volumen deseado (aproximadamente 500 mL).

Deshidratación: Se colocó el THF con hidruro de calcio (CaH_2) en un balón de 1000 mL. En el interior del balón se colocó un agitador magnético, y se lo conectó a la línea de vacío con agitación por aproximadamente 24 h.

Desgasificado: Para realizar el desgasificado es necesario congelar el solvente previamente deshidratado. Para ello se le colocó debajo un recipiente al cual se le agregó N_2 líquido de manera de lograr un congelado rápido in situ, y se desgasificó por 20 minutos; luego se procedió a descongelar la solución previamente desgasificada, empleando un recipiente con agua.

Destilación sobre el aducto sodio/benzofenona: Antes de realizar la destilación del solvente, se procedió a preparar el recipiente colector. Para ello se colocaron trozos de Na y benzofenona en un nuevo balón, y se lo conectó a la línea de vacío. Seguido a esto se destiló el THF contenido en el balón de CaH_2 sobre el aducto Na/benzofenona y una vez descongelado, se observó que la solución rápidamente viró a amarillo y luego a verde, que con posterior agitación cambió su color a azul y luego de 48 horas bajo agitación continua cambió a violeta (púrpura) lo cual indica la pureza del solvente.

CICLOHEXANO

Deshidratación: Se colocó Ciclohexano (aproximadamente 500 mL) con CaH_2 en un balón de 1000 mL, para comenzar a eliminar las trazas de agua presente en la mezcla previamente tratada. En el interior del balón se

Anexo 2: Purificación de reactivos y solventes

colocó un agitador magnético, y se lo conectó a la línea de vacío con agitación durante 24 h. La solución posee un color blanco grisáceo debido a la presencia del CaH_2 .

Desgasificado: Para realizar el desgasificado del solvente, se conectó el balón que contenía la mezcla de solvente y CaH_2 a la línea de vacío, y se colocó un baño refrigerante de N_2 líquido para conseguir un congelado rápido in situ. Posteriormente se desgasificó por 20 minutos y se reservó para la siguiente etapa de purificación.

Destilación sobre poli(estiril) litio ($\text{PS}\cdot\text{Li}^+$): Antes de realizar la destilación del solvente, se procedió a preparar el recipiente colector, para ello se colocó un agitador magnético, se le agregó estireno y se inyectó vía septum 1 mL de $n\text{-Bu}\cdot\text{Li}^+$. A continuación se destiló el solvente previamente desgasificado siguiendo el mecanismo descrito anteriormente, y se observó la formación de un color naranja intenso, característico de la formación de poli(etiril litio) en ciclohexano.

METANOL

Este solvente se utiliza como agente de finalización y no requiere demasiados tratamientos. Por lo general se lo mantiene a reflujo durante 2 a 3 horas y luego se lo destila, posteriormente se coloca balón que se conecta a la línea de vacío. El metanol contenido en el balón se desgasifica convenientemente, y luego se destila a ampollas previamente calibradas.

Purificación de monómeros

Estireno:

Se colocó estireno monómero en un balón con CaH_2 y se lo dejó en agitación para eliminar cualquier traza de humedad que pudiera contener el monómero comercial (Sigma Aldrich). Posteriormente, se realizó una etapa de desgasificado seguida de destilación hacia un balón al cual se le inyectó dibutilmagnesio, y se lo dejó en agitación durante 4 horas. Finalmente, se destiló hacia un balón de colección para ser posteriormente fraccionado.

Anexo 2: Purificación de reactivos y solventes

Metil metacrilato:

Debido a que este monómero polimeriza a temperatura ambiente, su fraccionamiento se realiza momentos antes de la reacción de síntesis. Para ello se coloca un volumen de monómero en un balón con CaH_2 . Este balón se conecta a la línea de vacío, y se lo deja en agitación por espacio de 30 minutos. Seguido a esto, se procede a realizar el desgasificado. Para ello, se congela el monómero usando un baño de N_2 líquido. A continuación, se destila el monómero sobre otro balón que contiene trioctilaluminio. Una vez descongelado, se deja en agitación hasta que aparece en el monómero una coloración verde, en ese momento y con la ayuda de paños embebidos en N_2 (líquido), se procede a destilar el volumen requerido para la polimerización sobre una ampolla calibrada que se encuentra unida al equipo de reacción.

Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

Poli(estireno-*b*-metil metacrilato) (C69)

A partir del espectro $^1\text{H-NMR}$ obtenido, se determinaron las fracciones molar y en masa para el copolímero **C69**. Para ello se integraron los grupos H del anillo en el estireno y el área de los H de los grupos CH_3 unidos al carbonilo del MMA. Figura A.3.1

Para el bloque de estireno

$$5X = 1,90 + 1,30$$

$$X = 0,64$$

Fracción molar

$$x_{PS} = \frac{0,64}{0,64 + 0,28} = 0,69$$

Para el bloque de metil metacrilato

$$6Y = 1 + 0,70$$

$$Y = 0,28$$

Fracción molar

$$x_{PMMA} = \frac{0,28}{0,64 + 0,28} = 0,31$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el del metil metacrilato (100 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa de estireno

$$x_{PS} = \frac{0,69 \cdot 104}{(0,69 \cdot 104 + 0,31 \cdot 100)} = 0,70$$

Fracción en masa de metil metacrilato

$$x_{PMMA} = \frac{0,31 \cdot 100}{(0,69 \cdot 104 + 0,31 \cdot 100)} = 0,30$$

Del mismo modo se calcularon las fracciones volumétricas, teniendo en cuenta la densidad de los monómeros, ρ_{PS} (1,05 g/cm³) y ρ_{PMMA} (1,18 g/cm³).

Fracción volumétrica de estireno

$$\phi_{PS} = \frac{0,69 \cdot 1,05}{(0,69 \cdot 1,05 + 0,31 \cdot 1,18)} = 0,66$$

Fracción volumétrica de metil metacrilato

$$\phi_{PMMA} = \frac{0,31 \cdot 1,05}{(0,69 \cdot 1,05 + 0,31 \cdot 1,18)} = 0,34$$

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

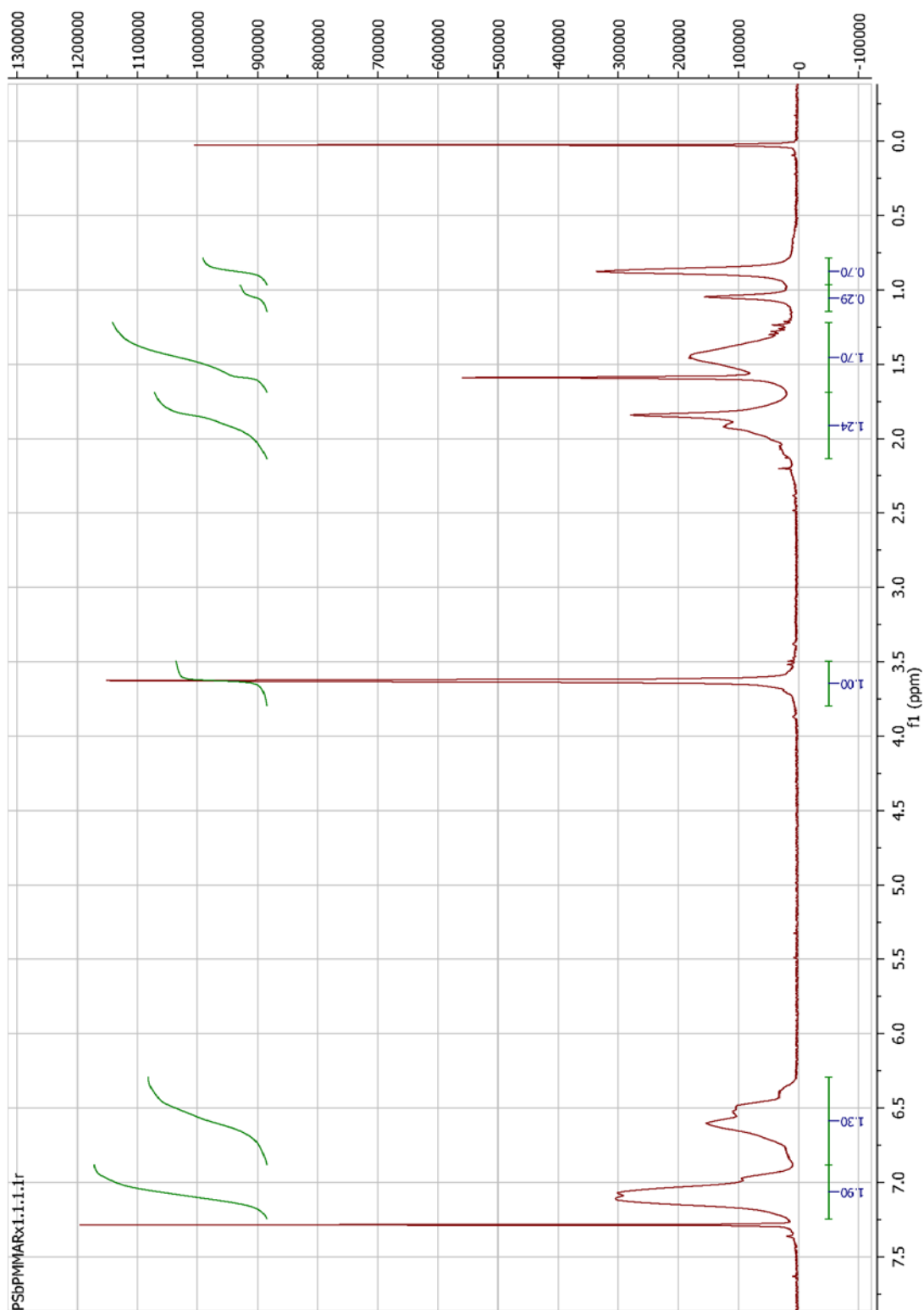


Figura A3.1 Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C69 en CDCl_3

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

Poli(estireno-*b*-metil metacrilato) (C78)

A partir del espectro $^1\text{H-NMR}$ obtenido, se determinaron las fracciones molar y en masa para el copolímero C78. Para ello se integraron los grupos H del anillo en el estireno y el área de los H de los grupos CH_3 unidos al carbonilo del MMA. Figura A.3.2

Para el bloque de estireno

$$5X = 2,12 + 3,24$$

$$X = 1,072$$

Fracción molar

$$x_{PS} = \frac{1,072}{1,072 + 0,31} = 0,78$$

Para el bloque de metil metacrilato

$$6Y = 1 + 0,86$$

$$Y = 0,31$$

Fracción molar

$$x_{PMMA} = \frac{0,31}{1,072 + 0,31} = 0,22$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el del metil metacrilato (100 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa de estireno

$$x_{PS} = \frac{0,78 \cdot 104}{(0,78 \cdot 104 + 0,22 \cdot 100)} = 0,78$$

Fracción en masa de metil metacrilato

$$x_{PMMA} = \frac{0,22 \cdot 100}{(0,78 \cdot 104 + 0,22 \cdot 100)} = 0,22$$

Del mismo modo se calcularon las fracciones volumétricas, teniendo en cuenta la densidad de los monómeros, ρ_{PS} (1,05 g/cm³) y ρ_{PMMA} (1,18 g/cm³).

Fracción volumétrica de estireno

$$\phi_{PS} = \frac{0,78 \cdot 1,05}{(0,78 \cdot 1,05 + 0,22 \cdot 1,18)} = 0,76$$

Fracción volumétrica de metil metacrilato

$$\phi_{PMMA} = \frac{0,22 \cdot 1,05}{(0,78 \cdot 1,05 + 0,22 \cdot 1,18)} = 0,24$$

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

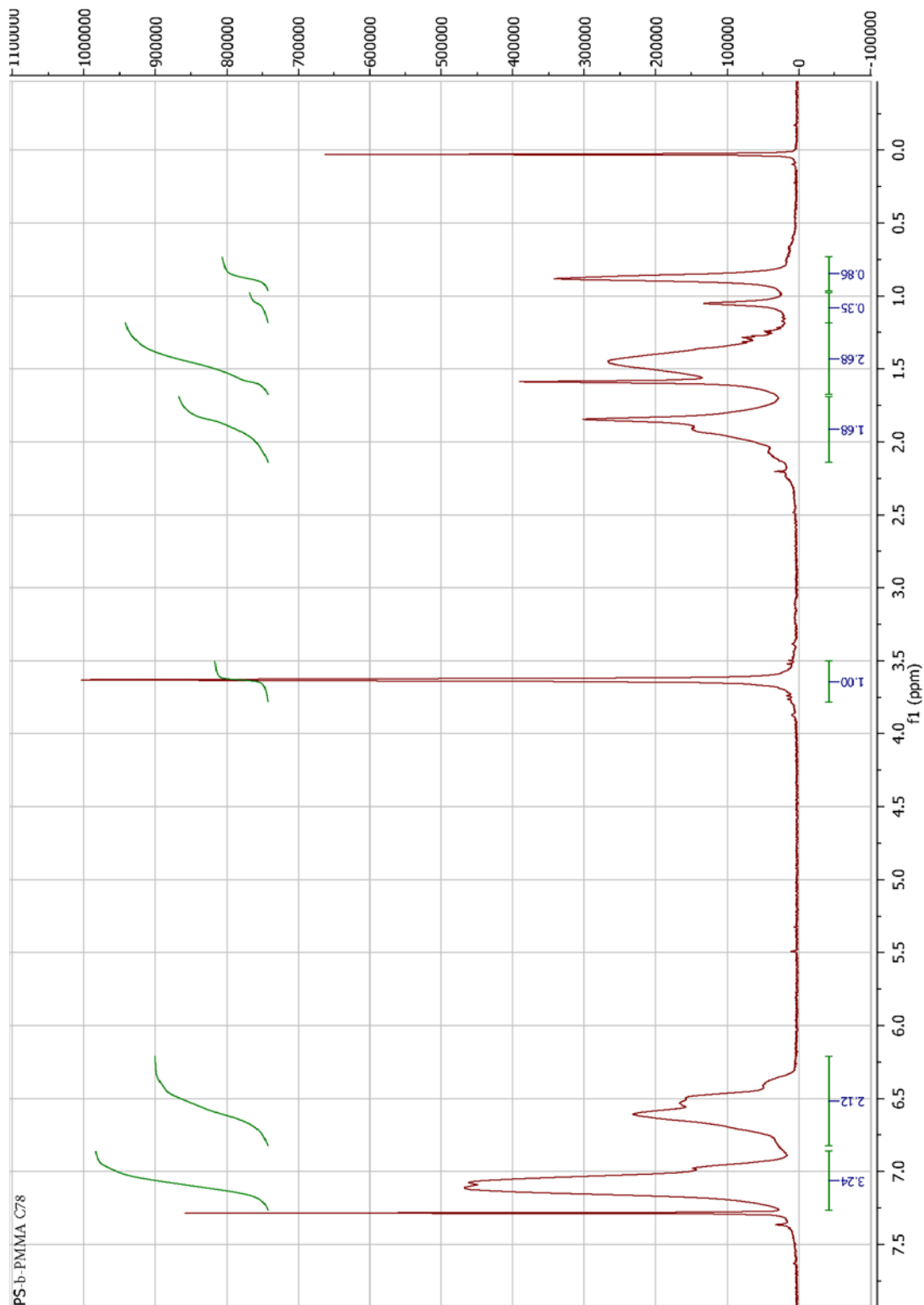


Figura A3.2 Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C78 en CDCl_3

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

Poli(estireno-*b*-metil metacrilato) (C65)

A partir del espectro $^1\text{H-NMR}$ obtenido, se determinaron las fracciones molar y en masa para el copolímero **C65**. Para ello se integraron los grupos H del anillo en el estireno y el área de los H de los grupos CH_3 unidos al carbonilo del MMA. Figura A.3.3

Para el bloque de estireno

$$5X = 1,67 + 1,05$$

$$X = 0,544$$

Fracción molar

$$x_{PS} = \frac{0,544}{0,544 + 0,293} = 0,65$$

Para el bloque de metil metacrilato

$$6Y = 1 + 0,76$$

$$Y = 0,293$$

Fracción molar

$$x_{PMMA} = \frac{0,293}{0,544 + 0,293} = 0,35$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el del metil metacrilato (100 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa de estireno

$$x_{PS} = \frac{0,65 \cdot 104}{(0,65 \cdot 104 + 0,35 \cdot 100)} = 0,66$$

Fracción en masa de metil metacrilato

$$x_{PMMA} = \frac{0,35 \cdot 100}{(0,65 \cdot 104 + 0,35 \cdot 100)} = 0,34$$

Del mismo modo se calcularon las fracciones volumétricas, teniendo en cuenta la densidad de los monómeros, ρ_{PS} (1,05 g/cm³) y ρ_{PMMA} (1,18 g/cm³).

Fracción volumétrica de estireno

$$\phi_{PS} = \frac{0,65 \cdot 1,05}{(0,65 \cdot 1,05 + 0,35 \cdot 1,18)} = 0,62$$

Fracción volumétrica de metil metacrilato

$$\phi_{PMMA} = \frac{0,35 \cdot 1,05}{(0,65 \cdot 1,05 + 0,35 \cdot 1,18)} = 0,38$$

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

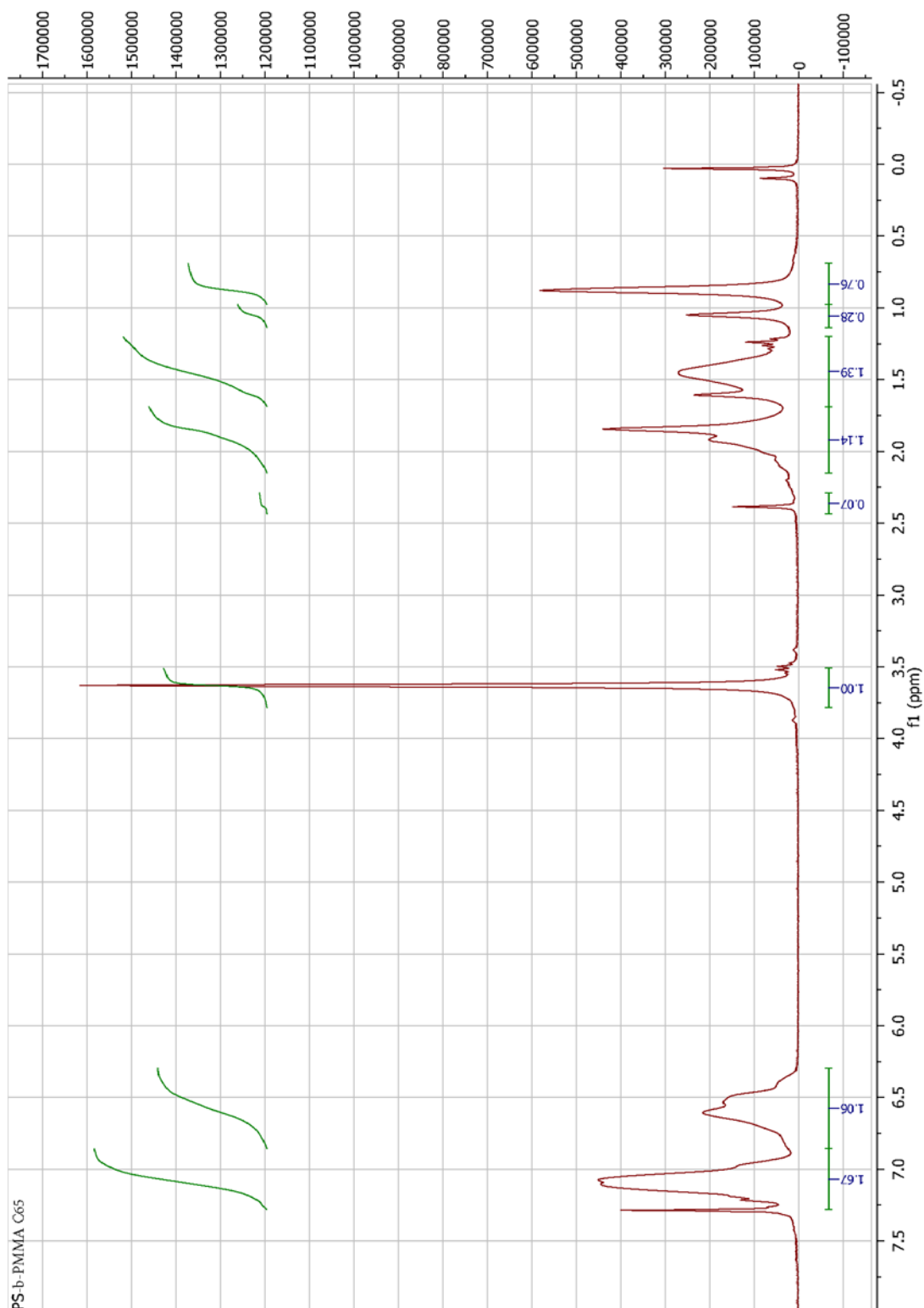


Figura A3.3 Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C65 en CDCl_3

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

Poli(estireno-*b*-metil metacrilato) (C68)

A partir del espectro $^1\text{H-NMR}$ obtenido, se determinaron las fracciones molar y en masa para el copolímero **C68**. Para ello se integraron los grupos H del anillo en el estireno y el área de los H de los grupos CH_3 unidos al carbonilo del MMA. Figura A.3.4

Para el bloque de estireno

$$5X = 1 + 0,68$$

$$X = 0,336$$

Fracción molar

$$x_{PS} = \frac{0,336}{0,336 + 0,155} = 0,68$$

Para el bloque de metil metacrilato

$$6Y = 0,37 + 0,56$$

$$Y = 0,155$$

Fracción molar

$$x_{PMMA} = \frac{0,155}{0,336 + 0,155} = 0,32$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el del metil metacrilato (100 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa de estireno

$$x_{PS} = \frac{0,68 \cdot 104}{(0,68 \cdot 104 + 0,32 \cdot 100)} = 0,69$$

Fracción en masa de metil metacrilato

$$x_{PMMA} = \frac{0,32 \cdot 100}{(0,68 \cdot 104 + 0,32 \cdot 100)} = 0,31$$

Del mismo modo se calcularon las fracciones volumétricas, teniendo en cuenta la densidad de los monómeros, ρ_{PS} (1,05 g/cm³) y ρ_{PMMA} (1,18 g/cm³).

Fracción volumétrica de estireno

$$\phi_{PS} = \frac{0,68 \cdot 1,05}{(0,68 \cdot 1,05 + 0,32 \cdot 1,18)} = 0,65$$

Fracción volumétrica de metil metacrilato

$$\phi_{PMMA} = \frac{0,32 \cdot 1,05}{(0,68 \cdot 1,05 + 0,32 \cdot 1,18)} = 0,35$$

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

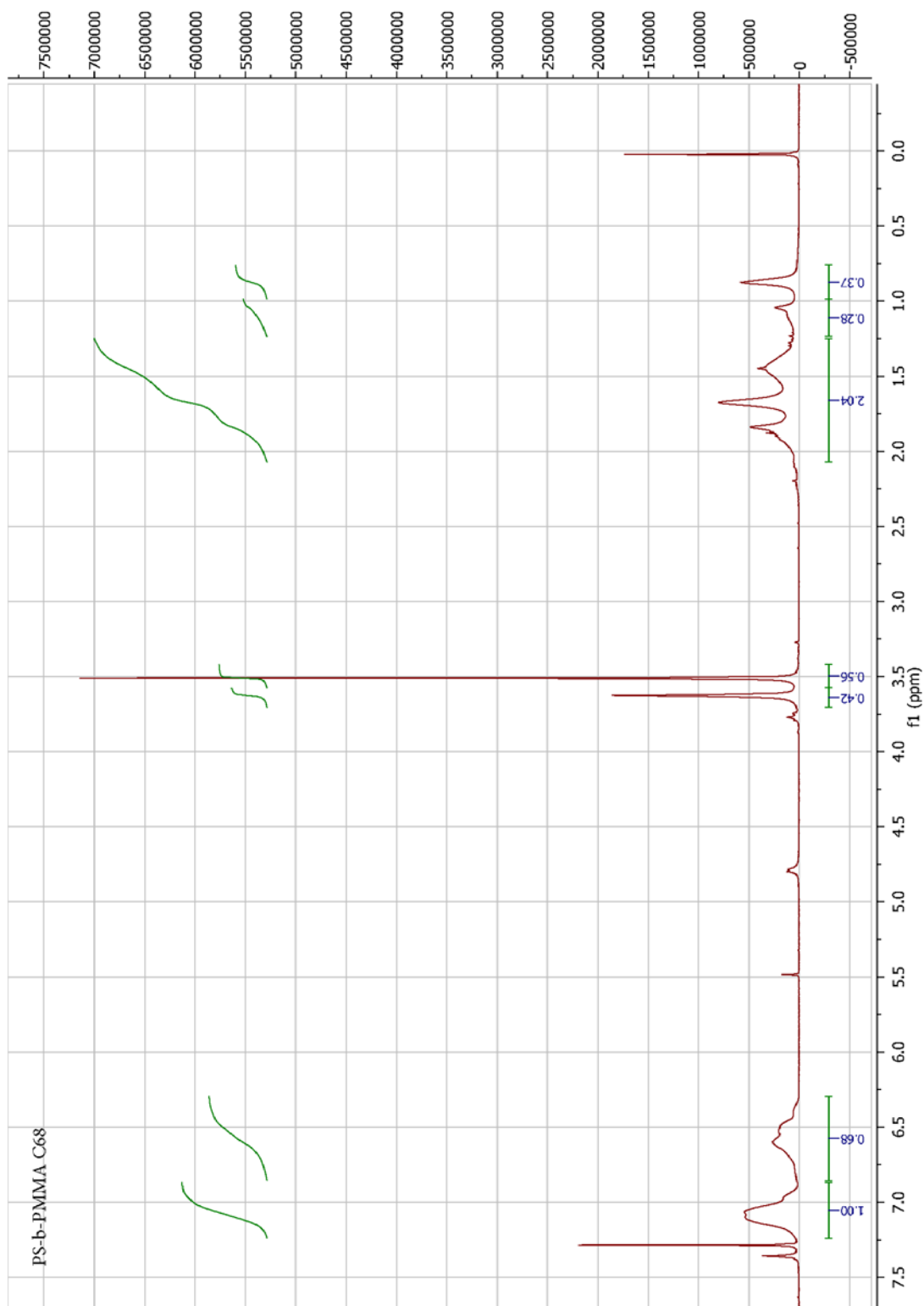


Figura A3.4 Espectro $^1\text{H-NMR}$ de C68 en CDCl_3

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

Poli(estireno-*r*-metil metacrilato) (**PS-*r*-PMMA**)

A partir del espectro $^1\text{H-NMR}$ obtenido, se determinaron las fracciones molar y en masa para el copolímero **PS-*r*-PMMA**. Para ello se integraron los grupos H del anillo en el estireno y el área de los H de los grupos CH_3 unidos al carbonilo del MMA. Figura A.3.5

Para el bloque de estireno

$$5X = 43,56$$

$$X = 8,712$$

Fracción molar

$$x_{PS} = \frac{8,712}{8,712 + 2,59} = 0,77$$

Para el bloque de metil metacrilato

$$3Y = 7,77$$

$$Y = 2,59$$

Fracción molar

$$x_{PMMA} = \frac{2,59}{8,712 + 2,59} = 0,23$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el del metil metacrilato (100 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa de estireno

$$x_{PS} = \frac{0,771 \cdot 104}{(0,771 \cdot 104 + 0,229 \cdot 100)} = 0,78$$

Fracción en masa de metil metacrilato

$$x_{PS} = \frac{0,229 \cdot 100}{(0,771 \cdot 104 + 0,229 \cdot 100)} = 0,22$$

Del mismo modo se calcularon las fracciones volumétricas, teniendo en cuenta la densidad de los monómeros, ρ_{PS} (1,05 g/cm³) y ρ_{PMMA} (1,18 g/cm³).

Fracción volumétrica de estireno

$$\phi_{PS} = \frac{0,77 \cdot 1,05}{(0,77 \cdot 1,05 + 0,23 \cdot 1,18)} = 0,75$$

Fracción volumétrica de metil metacrilato

$$\phi_{PMMA} = \frac{0,23 \cdot 1,05}{(0,77 \cdot 1,05 + 0,23 \cdot 1,18)} = 0,25$$

Anexo 3: Cálculo de composiciones por $^1\text{H-NMR}$

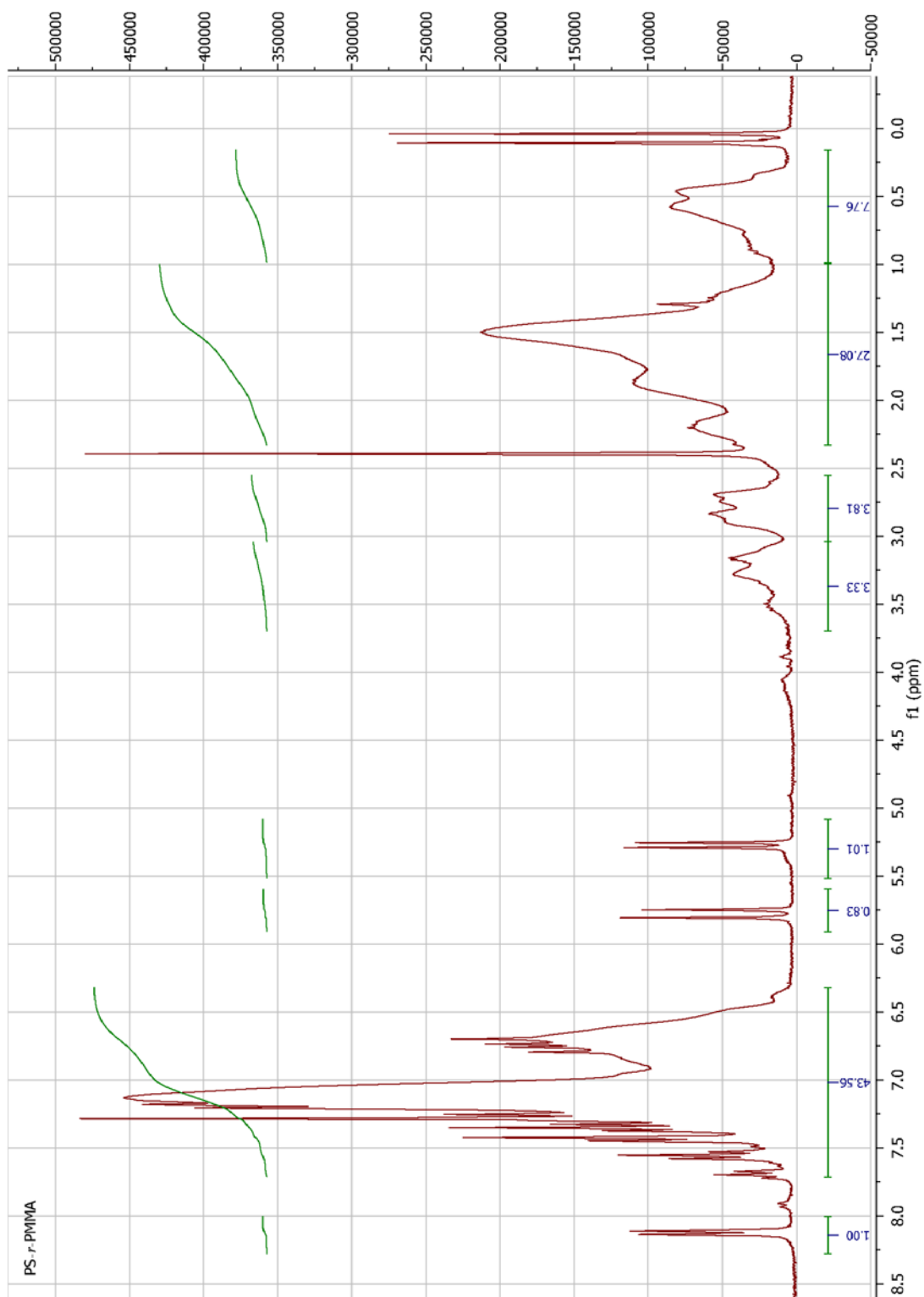


Figura A3.5 Espectro $^1\text{H-NMR}$ de PS-*r*-PMMA en CDCl_3

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

Como se mencionó en el Capítulo 4, se probó con un método alternativo de síntesis de copolímeros bloque que no sea tan complejo como resultan las reacciones aniónicas debido a su reactividad.

Se realizaron polimerizaciones radicalarias por transferencia atómica (ATRP) de copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA.

Metodología

En primera instancia se filtró el monómero, ya sea el S o MMA en una columna conteniendo óxido de aluminio (Al_2O_3) en polvo, en vacío. De esta manera se elimina cualquier inhibidor presente. Una vez filtrado el monómero, se mezcló con el solvente de reacción, que por lo general es tolueno.

Se empleó inicialmente una relación molar de monómero (S), iniciador, catalizador y ligando de $[\text{M}]: [\text{I}]: [\text{C}]: [\text{L}] = [200]: [1]: [1]: [1]$. Se introdujo en el balón de reacción el catalizador, bromuro de cobre (CuBr, Sigma Aldrich). Cuando se lo colocó en balón se observó una coloración verdoso-grisácea sin que se disolviera totalmente. Luego, se introdujo el ligando, en este caso se utilizó hexametil-tris(2-aminoetil)amina ($\text{Me}_6\text{-TREN}$), observándose ahora una coloración verde esmeralda muy intensa. Inmediatamente, se cerró el balón mediante la utilización de un septum y se procedió a burbujear nitrógeno (N_2) puro durante una hora. Para ello, se utilizaron dos agujas: una larga por donde entra el gas, y otra más corta como salida, en continua agitación.

Una vez burbujeadado el N_2 , se agregó a temperatura ambiente el iniciador, etil-bromoisobutirato (EBiB, Sigma Aldrich). A continuación, se colocó el balón en un baño termostático a $105\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación permanente.

La reacción se finalizó con el agregado de THF, sumergiéndolo en un baño helado, para finalmente precipitar el polímero en metanol helado.

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

Como el polímero final contiene un halogenuro en el extremo de la cadena, PS—Br, se puede utilizar como macroiniciador de una segunda polimerización. Por lo tanto, la reacción de copolimerización sigue el mismo procedimiento, reemplazado el iniciador por el macroiniciador sintetizado previamente (Hanazumi et al. 2016).

Se sintetizaron varias reacciones de PS, PMMA y copolímeros variando las relaciones molares, para determinar la dependencia de ellos en la masa molar.

Caracterización de los copolímeros

La caracterización, mediante FTIR, SEC y $^1\text{H-NMR}$, se realizó tanto para los PS homopolímeros como para los copolímeros bloque obtenidos.

Dado que las reacciones no fueron repetitivas y los valores de la masa molar e índice de PD no cumplían con los valores esperados para la posible utilización como membranas, se descartó este método de síntesis para el desarrollo de la Tesis. Sin embargo, la técnica se continuó poniendo a punto para utilizarla en un futuro como mecanismo de polimerización de copolímeros.

Los datos que se presentan a continuación, en la Tabla A4.1, son resultados publicados en una revista (Hanazumi et al. 2016). En la misma se muestran las relaciones molares implementadas en cada reacción de PS, y además los valores de la masa molar e índice de polidispersión, determinados por SEC en tolueno a temperatura ambiente.

Acorde con los resultados experimentales obtenidos mediante SEC (Tabla A4.1), los aumentos de las relaciones molares entre I ó L, (experiencias B y F) fueron las que dieron un mayor incremento en la masa molar con respecto a la experiencia testigo (O), cuya relación era $[\text{M}]: [\text{I}]: [\text{Cat}]: [\text{L}] = [200]: [1]: [1]: [1]$.

La masa molar del PS es afectada por la cantidad de L presente en el medio de reacción dado que, como puede observarse en la Tabla A4.1, si aumenta la cantidad de L (experiencia F) la masa molar aumenta. Por el

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

contrario, si ésta se reduce (experiencia E), la masa molar es mucho menor (directamente, el equipo de SEC no la registra).

Por el contrario, la variación de la relación molar del M (experiencias C y D) no presenta los resultados esperados, obteniéndose valores de M_w más bajos y una pérdida del control de las distribuciones de masas molares.

Tabla A4.1 Relaciones molares de monómero (M), iniciador (I), catalizador (C), ligando (L), para la síntesis de PS por ATRP, M_w y PD.

Experiencia	[M]:[I]:[C]:[L] ^a	M_w^b	PD ^b
O	[200]:[1]:[1]:[1]	5.300	1,48
A	[200]:[0,1]:[1]:[1]	2.100	1,99
B	[200]:[2]:[1]:[1]	15.000	1,14
C	[100]:[1]:[1]:[1]	1.100	1,90
D	[400]:[1]:[1]:[1]	1.400	1,30
E	[200]:[1]:[1]:[0,5]	-	-
F	[200]:[1]:[1]:[2]	7.600	1,65

a. Polimerizaciones a 105 °C en tolueno durante 24 hs (S/tolueno =1/1 v/v)
b. Determinado por SEC en tolueno

Dado que en la experiencia B se observó la relación más favorable, se siguió el crecimiento de la polimerización obteniendo muestras a diferentes tiempos de reacción. Las muestras extraídas del reactor se finalizaron en metanol y se analizaron mediante SEC. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla A4.2, de modo de demostrar el comportamiento general. Se observa el aumento progresivo de la masa molar promedio en peso (M_w) durante las primeras seis horas. La PD se mantiene constante en los valores esperados para las síntesis radicalarias empleando ATRP. Con estos valores, de la masa molar en función del tiempo, se realizó un modelado matemático con el

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

fin de predecir la masa molecular, M_w y la distribución de la misma (Fortunatti et al. 2016).

Tabla A4.2 Crecimiento de la polimerización en función del tiempo

Tiempo [hs] ^a	M_w ^b	PD ^b
2	12.400	1,13
4	14.700	1,15
6	15.100	1,14
24	15.000	1,14

^a Polimerizaciones a 105°C en tolueno durante 24hs (S/tolueno= 1/1 v/v) [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [2]: [1]: [1]. ^b Determinado por SEC en tolueno basado en estándares de PS.

El copolímero obtenido se caracterizó por FTIR. Del mismo modo que en los copolímeros obtenidos por reacciones aniónicas, el bloque de PMMA solo puede iniciarse por la presencia del macroiniciador de PS—Br, y al observarse bandas de absorción en 3.026, 2.930 y 2.860 cm^{-1} correspondientes al bloque de S, mientras que a 1.731 cm^{-1} se observa la banda característica del enlace C=O del bloque de MMA, se puede asegurar que se obtuvieron copolímeros bloque de PS-*b*-PMMA (Figura A4.1).

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

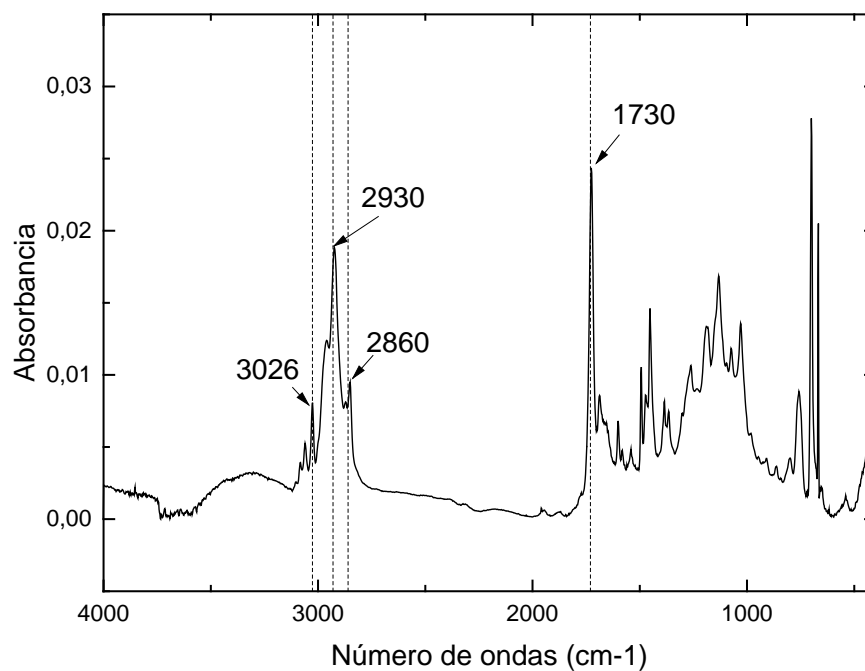


Figura A4.1 Espectro FTIR del Copolímero PS-*b*-PMMA (Cop B)

El mismo copolímero se analizó mediante $^1\text{H-NMR}$, para determinar la composición, y poder analizar la presencia del enlace del C—Br. En la Figura A4.2 se muestra el espectro $^1\text{H-NMR}$, del Cop B. Como se puede ver, señal del enlace C—Br no se puede apreciar ($\delta \cong 4,5$ ppm) debido a la poca resolución del equipo, a pesar de esto, en la bibliografía se encontró el mismo análisis con un equipo de mayor resolución (500 Mhz) y a pesar de esto la señal es demasiado débil (Petton et al. 2012).

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

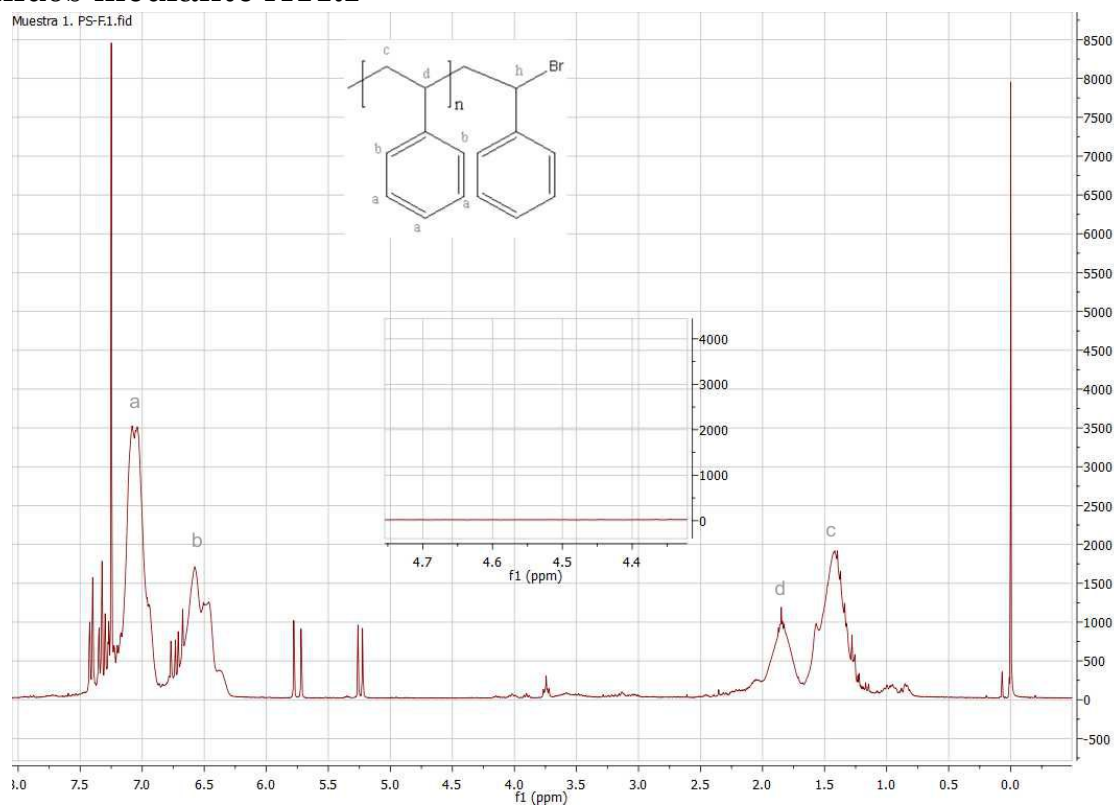


Figura A4.2 Espectro ¹H-NMR del Cop B.

Conclusiones

Las polymerizaciones por ATRP de S, y la posterior copolimerización del PS resultante con MMA para obtener copolímeros PS-*b*-PMMA se llevaron a cabo satisfactoriamente empleando tolueno como solvente, EBiB como iniciador y en presencia del complejo CuBr/Me₆-TREN. Sin embargo, estas reacciones no son aplicables para la producción de membranas hasta que no se logre la optimización de la técnica.

El análisis en función del tiempo determinó que las reacciones llevadas a cabo en períodos de tiempo más cortos (6 hs) proporcionan un mejor control, sin que la masa molar varíe para tiempos mayores (24 h) (Tabla A4.2).

La extensión de la cadena de PS mediante copolimerización con MMA demuestra la funcionalidad adecuada del macroiniciador (PS) obtenido. Se están llevando a cabo experiencias complementarias que permitan determinar las relaciones molares óptimas de monómero (M), iniciador (I),

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

catalizador (C) y ligando (L) que permitan obtener copolímeros PS-*b*-PMMA con un control preciso de las masas moleculares de ambos bloques.

Anexo 4: Síntesis y caracterización de copolímeros bloque obtenidos mediante ATRP

Referencias

- Fortunatti, C, V Hanazumi, C Vitale, A Ciolino, and M Asteasuain. 2016. "Estimation Ofkinetic Parameters of ATRP Polymerization from MWD Experimental Data Using the PGF Technique." In *AIChE Annual Meeting*, 1–8. San Francisco.
- Hanazumi, Vivina, Franco Iarlori, Jorge Anibal Ressa, Andrés Eduardo Ciolino, and Enrique Marcelo Vallés. 2016. "Síntesis de Copolímeros de PS-B-PMMA Empleando Polimerización Radicalaria Controlada." *Avances En Ciencias E Ingeniería* 7 (3).
- Petton, Lionel, Andrés E. Ciolino, Bart Dervaux, and Filip E. Du Prez. 2012. "From One-Pot Stabilisation to in Situ Functionalisation in Nitroxide Mediated Polymerisation: An Efficient Extension towards Atom Transfer Radical Polymerisation." *Polymer Chemistry* 3 (7): 1867. doi:10.1039/c2py00444e.

Síntesis de copolímero al azar de PS y PMMA. PS-*r*-PMMA

Considerando una polimerización por radicales libres de una mezcla de dos monómeros, M1 y M2, el mecanismo de polimerización incluye etapas de iniciación, terminación y propagación, y se ignoran las reacciones de transferencia por simplicidad.

Es conveniente describir la composición tanto del polímero como de la materia prima en términos de la fracción molar de cada monómero. Definiendo F_i como la fracción molar del componente i en el polímero y f_i como la fracción molar del componente i en la solución de monómero, se puede obtener una ecuación de la composición del copolímero, Ecuación A5.1.

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (\text{A3.1})$$

Esta ecuación relaciona la composición del copolímero formado con la composición instantánea de la materia prima y con las relaciones de reactividad r_1 y r_2 que caracterizan el sistema específico (Hiemenz and Lodge 2007).

La Figura A3.1 muestra un gráfico de F_S versus f_S , de las fracciones molares del monómero de estireno (S) en el copolímero y en la alimentación. Las relaciones de reactividad consideradas para el estireno y el metil metacrilato son: $r_S=0,52$ y $r_{MMA}=0,46$ (Bovey 1962; Sikka et al. 1997).

Como se mencionó en el Capítulo 5, se desea que la composición del copolímero al azar sea similar a la composición del copolímero bloque para que pueda ser utilizado como neutralizante de la superficie donde se deposita la membrana. Por lo tanto, se busca una composición de estireno en el copolímero de $\sim 0,75$. A partir de la Figura A5.1, se puede estimar que para lograr esta composición la alimentación a la reacción debe ser de $f_S=0,80$ y $f_{MMA}=0,20$.

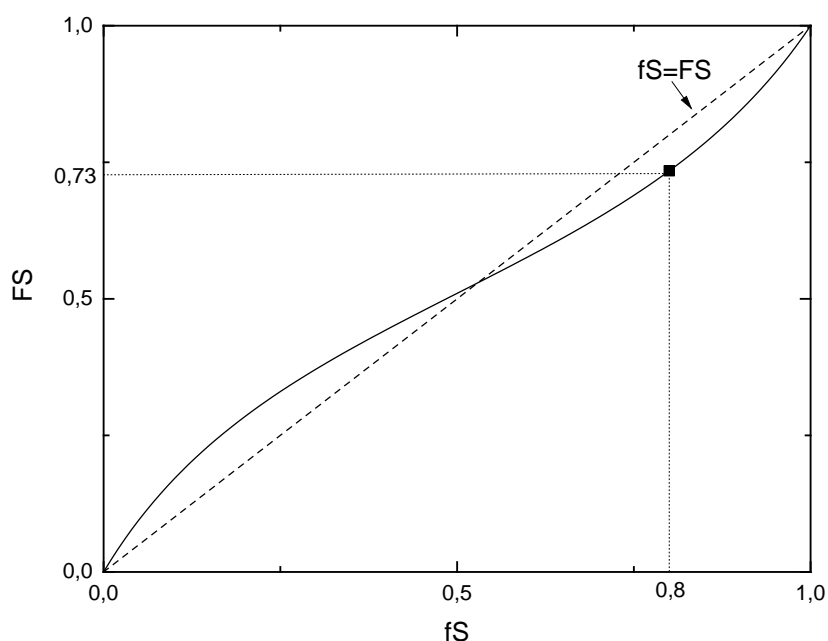


Figura A5.1 Fracción molar del componente S en el copolímero como función de la alimentación para una relación de reactividades $r_S=0,52$ y $r_{MMA}=0,46$

Metodología

La reacción de polimerización es sencilla. Se burbujeó N_2 a una mezcla de los monómeros (de composición preestablecida) y el solvente en continua agitación durante 15 minutos. En esta reacción se utilizó tolueno (Anedra, Acs, 5 mL), estireno (4 mL) y metil metacrilato (1mL).

Una vez que se alcanza la temperatura de reacción ($T= 60\text{ }^\circ\text{C}$), se inyecta una solución de Peróxido de benzoilo (BPO) 0,02 g, que funciona como iniciador de la copolimerización, manteniendo la atmosfera de N_2 .

Al cabo de 2 horas se precipitó la solución en metanol helado.

Caracterización

Se caracterizó el copolímero por SEC en THF a temperatura ambiente, obteniéndose como resultados $M_n= 60.800\text{ g/mol}$; $M_w= 109.800$; $PD= 1,81$ y $x_{PS}= 0,77$. Este último valor fue obtenido por $^1\text{H-NMR}$ (Anexo 3).

Referencias

- Bovey, F. A. 1962. "Polymer NMR Spectroscopy. VI. Methyl Methacrylate-Styrene and Methyl Methacrylate-*a*-Methylstyrene Copolymers." *Journal of Polymer Science* 62 (219): 197–209. doi:10.1002/pol.1962.1206217315.
- Hiemenz, Paul C, and Timothy P Lodge. 2007. *Polymer Science*. Second Edi. CRC Press.
- Sikka, Mohan, Nicole N Pellegrini, Edward A Schmitt, and Karen I Winey. 1997. "Modifying a Polystyrene/Poly(methyl Methacrylate) Interface with Poly (Styrene-Co-Methyl Methacrylate) Random Copolymers." *Macromolecules* 30 (96): 445–55. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma961302h>.