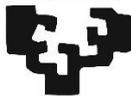


eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

Escuela Politécnica de Donostia · Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Donostiako Eskola Politeknikoa · Ingeniaritza Kimikorako eta Ingurugiroko Saila
Grupo 'Materiales + Tecnologías'

Diseño y caracterización de sistemas nanoestructurados a partir de copolímeros de bloque SBM

Memoria presentada por:

MARIA DOLORES MARTÍN ALBERDI

Para optar al grado de:

Doctora por la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea

Directores:

Dr. Galder Kortaberria

Dra. Agnieszka Tercjak

Donostia - San Sebastián, 2016

Agradecimientos

Mis primeras palabras de agradecimiento no pueden ser sino para Iñaki, no voy a intentar resumir en un párrafo un montón de años de trabajo, miles de risas y alguna que otra lágrima, es imposible. Sé que hubiera recibido estas páginas con especial alegría y a él van dedicadas.

Mi sincero agradecimiento a los doctores Galder Kortaberria y Agnieszka Tercjak, directores de esta tesis; su confianza y sus consejos han hecho posible la finalización de la misma. Muchas gracias a los dos.

También tengo un montón que agradecer al resto de “veteranos” del Grupo ‘Materiales + Tecnologías’ del Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la UPV/EHU. A Aitor, Aloña, Cris y Raquel, por hacer de todos los ratos, buenos ratos. A Arantxa y Marian, su fuerza y su confianza. A Nagore todos estos años de amistad y de paciencia. Quiero además hacer un guiño especial a los más (o menos) jóvenes, a los que ahora lo dan todo en el laboratorio. Aran, Asier, Clara, Gurutz, Irati, Junkal, Kizkitza, Laida, las Leires, Lorena, Olatz, Sandra, Sheyla y Tamara (si me dejo a alguien reenviarle por favor el correo). Eskerrik asko por estar ahí para “lo que haga falta”. Y, por supuesto, vaya otro gracias más a la sección “Mecánicos”. Sin Faustino el mundo de las integrales nunca hubiera tenido el mismo sentido.

El Grupo de Membranas Poliméricas y Recubrimientos del Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros de la UPV/EHU ha tenido mucho que ver en algunos de los resultados que se presentan en este estudio. Un graciassssss muy muy especial a Alba y Lourdes, que han hecho de este lío algo personal. Se lo he puesto difícil, pero parece que al final lo van a conseguir.

Quiero agradecer también el apoyo técnico y humano de los Servicios Generales de Investigación SGIker de la UPV/EHU, así como la financiación europea (FEDER y FSE). Mila esker a todos, pero en especial a JI, Mariano y Maite por haber tenido algo que ver en alguno de los ensayos que aparecen en esta memoria y a Maribel e Iñaki por haber empujado tan fuerte para que les diera forma.

Mucha gente ha pasado durante estos años por mi vida. Algunos siguen cerca y otros ya no tanto, pero cada uno ha escrito algún renglón en las siguientes páginas. Me es imposible nombrar y dar las gracias a todos sin dejarme a nadie, así que se den por aludidos los que sonrían al leer alguna(s) de estas palabras:

metravib, monopatan, aniceto o ro-to-vis-cooo ...

Gracias a la cuadri por ser así de majos y guapos y ...

... por supuesto, gracias a mi familia por estar siempre, por creer en mí y por dejarme toquitear los enchufes de casa.

Eskerrik asko!

Resumen

El ánimo de este trabajo de investigación ha sido sumarse a las opiniones más optimistas en el campo de la nanotecnología y tratar de hacer un aporte en el desarrollo de una más de las piezas de su engranaje; la elaboración de materiales nanoestructurados con propiedades a medida. Para ello, se ha analizado la influencia de diversos parámetros termodinámicos en la nanoestructuración de copolímeros tribloque del tipo ABC simétricos y asimétricos, con el objetivo de controlar la morfología final obtenida y por tanto, la capacidad de obtención de sistemas nanoestructurados a solicitud para su posterior empleo en aplicaciones concretas.

En el **capítulo 1** se describen los diferentes mecanismos de segregación de bloques propuestos en la literatura para estos materiales, haciendo un recorrido por las morfologías posibles, para después describir los principales métodos de nanoestructuración que se emplearán a lo largo de la tesis.

El **capítulo 2** se ha centrado en la caracterización química de tres copolímeros tribloque poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-polimetilmetacrilato (SBM) suministrados por Arkema sin purificar, esto es, conteniendo restos de copolímero dibloque poliestireno-*b*-polibutadieno (SB) y homopolímero poliestireno (S) derivados de su proceso de síntesis. De esta forma, se ha determinado la masa molecular global de los copolímeros, así como la composición de sus bloques constituyentes, elaborando un protocolo de purificación que permitirá separar y cuantificar las mencionadas impurezas de la parte tribloque del copolímero.

En el **capítulo 3** se describen los métodos empleados para la preparación de películas de espesor controlado a partir de los copolímeros SBM previamente purificados. Para la elaboración de dichas películas se han empleado disolventes selectivos de los bloques, de forma que se provoque la segregación de los mismos en función de la composición del copolímero y de la naturaleza del disolvente. De la misma forma, en el **capítulo 4**, se han preparado mezclas de los anteriores copolímeros con homopolímeros análogos a sus bloques constituyentes y con otros copolímeros SB y SBM. En ambos capítulos se ha realizado, un minucioso estudio de la morfología final de las películas obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). El trabajo ha permitido prever nanoestructuras a través del conocimiento de la composición de los copolímeros o de sus mezclas cumpliendo así con el objetivo propuesto.

Una vez conocidas las posibilidades de nanoestructuración de los copolímeros SBM, en el **capítulo 5** se ha iniciado el escalado a una aplicación práctica a través de un proceso de obtención de mallas nanoestructuradas a partir de la técnica del electrohilado. La incorporación de las propiedades de nanoestructuración de los copolímeros de bloque a la facilidad de obtención de porosidad y amplias superficies por unidad de área que aporta la técnica del electrohilado, permitirá la confección de sistemas con gran aplicación práctica en diversos campos, como pueden ser la obtención de membranas de filtración o industria textil, entre otros, en el caso de los copolímeros SBM.

Para finalizar, en el **capítulo 6** se encuentran las principales conclusiones del presente trabajo de investigación, así como las líneas futuras de investigación propuestas que pudieran dar continuidad al mismo. Tras él, se ha añadido una sección de **anexos** donde se recogen los índices de las figuras y las tablas incluidas en esta memoria, así como un listado de las abreviaturas y los símbolos empleados a lo largo de la misma.

Índice	Pág.
1. Introducción	3
1.1. El muno nano	3
1.2. Copolímeros de bloque	4
1.2.1. Mecanismos de segregación de fases. Copolímeros dibloque AB	5
1.2.1.1. Teoría del límite de segregación fuerte (Strong segregation limit, SSL)	9
1.2.1.2. Teoría del límite de segregación débil (Weak segregation limit, WSL)	10
1.2.1.3. Teoría del límite de segregación intermedio (Intermediate segregation limit, ISL) o del campo autocoherente (Self consistent field theory, SCFT)	11
1.2.2. Modelización teórica de la segregación en fases de copolímeros tribloque ABC	13
1.2.3. Nanoestructuración de copolímeros poliestireno-b-polibutadieno-b-polimetilmetacrilato	15
1.3. Bibliografía	17
2. Purificación y caracterización química de los copolímeros SBM	27
2.1. Introducción	27
2.2. Objetivos	28
2.3. Polimerización aniónica	28
2.4. Cálculo de las masas moleculares de los copolímeros SBM	30
2.4.1. Caracterización de los copolímeros sin purificar	32
2.4.2. Purificación de los copolímeros SBM	34
2.4.3. Caracterización de los copolímeros purificados	37
2.5. Cálculo de la composición de los copolímeros SBM	40
2.5.1. Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H-RMN)	40
2.5.1.1. Cálculo de las posiciones teóricas y asignación en el espectro ¹ H-RMN	42
2.5.1.2. Cálculo de la composición de los copolímeros	45
2.5.1.3. Cálculo del coeficiente de isotacticidad del M	49
2.5.2. Resonancia magnética nuclear de carbono (¹³ C-RMN)	50
2.5.2.1. Cálculo de las posiciones teóricas y asignación en el espectro ¹³ C-RMN	51
2.5.2.2. Cálculo de la composición de los copolímeros	57
2.5.2.3. Cálculo de coeficiente de isotacticidad del bloque M	61
2.6. Identificación de los aditivos	64
2.7. Conclusiones	66
2.8. Bibliografía	67
3. Autoensamblado de copolímeros SBM puros	73
3.1. Introducción	73
3.2. Objetivos	75
3.3. Generación de nanoestructuras en copolímeros SBM	76
3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	76
3.3.2. Preparación y caracterización de muestras	85
3.3.3. Análisis térmico-mecánico-dinámico (DMTA)	89
3.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	91
3.3.5. Influencia del espesor de la película	92
3.3.6. Influencia del disolvente	96
3.3.6.1. Copolímero tribloque simétrico: bloques de longitud similar	96
3.3.6.2. Copolímero tribloque simétrico: bloque intermedio minoritario	104
3.3.6.3. Copolímero tribloque asimétricos: bloque final mayoritario	109
3.4. Conclusiones	117
3.5. Bibliografía	119

4. Autoensamblado de mezclas de copolímeros SBM	125
4.1. Introducción	125
4.2. Objetivos	129
4.3. Mezclas copolímero de bloque/homopolímero (BCP/H)	130
4.4. Síntesis de homopolímeros S	135
4.4.1. Polimerización radicalaria en disolución	135
4.4.2. Polimerización ATRP	138
4.5. Autoensamblado de mezclas SBM simétrico/H	141
4.6. Síntesis de homopolímeros M	146
4.6.1. Polimerización radicalaria en disolución	146
4.6.2. Polimerización ATRP	147
4.7. Autoensamblado de mezclas SBM asimétrico/H	150
4.8. Autoensamblado en mezclas de diferentes copolímeros	152
4.8.1. Mezclas de copolímeros tribloque/dibloque con la misma relación entre bloques	152
4.8.2. Mezclas de copolímeros tribloque/dibloque con la diferente relación entre bloques	156
4.9. Conclusiones	158
4.10. Bibliografía	158
5. Fibras de copolímeros SBM obtenidas mediante la técnica de electrohilado	167
5.1. Introducción	167
5.2. Objetivo	168
5.3. Fundamento teórico del proceso de electrohilado	168
5.3.1. Variables del proceso de electrohilado	171
5.4. Electrohilado de copolímeros de bloque	172
5.5. Generación de mallas electrohiladas de copolímeros SBM	173
5.5.1. Caracterización morfológica de las fibras	174
5.5.2. Grado de hidrofobicidad de las mallas obtenidas	181
5.6. Conclusiones	185
5.7. Bibliografía	185
6. Conclusiones y líneas futuras	193
6.1. Conclusiones	193
6.1.1. Determinación de la composición de los bloques y cálculo de masas moleculares	193
6.1.2. Nanoestructuración de copolímeros SBM	193
6.1.3. Síntesis de homopolímeros S y M	194
6.1.4. Nanoestructuración en mezclas de copolímeros SBM	195
6.1.5. Electrohilado de copolímeros SBM	195
6.2. Líneas futuras	196
7. Anexos	199
7.1. Índice de figuras	199
7.2. Índice de tablas	207
7.3. Símbolos y abreviaturas	211

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

Introducción

Contenido	Pág.
1.1. El mundo nano	3
1.2. Copolímeros de bloque	4
1.2.1. Mecanismos de segregación de fases. Copolímeros dibloque AB	5
1.2.1.1. Teoría del límite de segregación fuerte (<i>Strong segregation limit, SSL</i>)	9
1.2.1.2. Teoría del límite de segregación débil (<i>Weak segregation limit, WSL</i>)	10
1.2.1.3. Teoría del límite de segregación intermedio (<i>Intermediate segregation limit, ISL</i>) o del campo autocoherente (<i>Self consistent field theory, SCFT</i>)	11
1.2.2. Modelización teórica de la segregación en fases de copolímeros tribloque ABC	13
1.2.3. Nanoestructuración de copolímeros poliestireno-b-polibutadieno-b-polimetilmetacrilato (SBM)	15
1.3. Bibliografía	17

1.1. El mundo nano

Materiales inteligentes^[1-3], fármacos que liberan sustancias de forma selectiva y trabajan a nivel atómico^[4,5], microtecnología capaz de realizar complejos análisis genéticos, generación de fuentes de energía inagotables e incluso nanorobots^[6-8]. Desde hace décadas científicos, políticos y medios de comunicación discutían sobre el brillante futuro de la nanotecnología que vivimos ya en la actualidad.

La nanotecnología tiene su origen en un discurso pronunciado en diciembre de 1959 por el físico Richard Feynman, premio Nobel de Física en 1965, quien previó multitud de avances en microelectrónica^[9]. Desde entonces, el término nano ha venido enfatizando un elevado número de antiguos conceptos y acuñando otros nuevos. Ni instituciones públicas ni compañías privadas, seducidas de la misma forma que el mundo científico y tecnológico, han querido mantenerse al margen de la nanorevolución. Sin embargo, pese a ser una de las líneas clave del programa europeo Horizonte 2020, en muchos casos, los progresos en nanotecnología se encuentran todavía a escala de laboratorio a la espera de traducirse progresivamente en tecnología aplicable, transferible y generadora de innovaciones en todos los campos y con impacto económico sustancial^[10]. Y este exiguo avance es muy probablemente debido, al menos en parte, a la controversia generada en los últimos tiempos por comentarios críticos que eclipsan las frases optimistas de hace diez años reemplazándolas por otras muy diferentes que apelan a la necesidad de un control más estricto para la ciencia de lo diminuto con advertencias de toxicidad en la industria de la nanotecnología y que, en definitiva, la colocan en el punto de mira^[11,12].

Y es que efectivamente, la nanotecnología también tiene sus riesgos; peligrosidad biológica y química de las nanopartículas por sí mismas, riesgos de contaminación, usos criminales, carrera armamentística, daños ambientales, y un importante etcétera, por lo que el desarrollo de nuevos sistemas basados en la nanotecnología tiene cada vez más restricciones y las normativas son cada vez más estrictas. Lejos de ser pesimistas, diferentes autores dan la bienvenida a esta desaceleración y aprecian el hecho de que los futuros productos basados en nanotecnología combinen soluciones innovadoras con productos más seguros^[13-16].

1.2. Copolímeros de bloque

Los copolímeros de bloque constituyen una clase fascinante de materiales poliméricos heterogéneos, en los cuales coexisten de forma secuencial en una compleja macromolécula una o más cadenas de homopolímeros (bloques) unidos por enlaces covalentes^[17]. La incompatibilidad termodinámica entre los bloques constituyentes los induce habitualmente a una espontánea separación de fases intramolecular, pero su conectividad restringe la dimensión espacial de la segregación de fases a la nanoescala^[18,19]. Como resultado, los copolímeros de bloque forman una matriz de nanoestructuras periódicas organizadas (con periodicidad entre 1 y 100 nm) cuyo tipo (lamelas, cilindros, esferas o estructuras más complejas) y tamaño pueden ser controlados con precisión modificando la composición relativa, la secuencia, la compatibilidad entre los diferentes bloques o la arquitectura de las moléculas del copolímero^[20-22].

Es precisamente su particular estructura molecular la que les confiere un especial interés, puesto que ofrecen una serie de nuevas aplicaciones potenciales en nanociencia y nanotecnología incluyendo diferentes campos como son membranas nanoestructuradas^[23,24], plantillas para la síntesis de nanopartículas^[25], medios de almacenamiento de información de alta densidad^[26], cristales fotónicos^[27] o liberación controlada de fármacos en nanomedicina^[4,5], además de una demostrada efectividad como compatibilizadores en mezclas de polímeros, como elastómeros termoplásticos, emulsificantes que permitan regular el tamaño de los dominios dispersos mediante su localización en la interfase de un sistema bifásico, materiales de alto impacto, o adhesivos sensibles a la presión, entre otros^[28].

Como las propiedades de los copolímeros de bloque se rigen en general por sus nanoestructuras de estado sólido, es de importancia práctica variar de forma controlable sus morfologías finales. Esto puede llevarse a cabo por varios métodos, tales como la modificación de la arquitectura molecular a composición constante, mezclas con homopolímeros y otros copolímeros de bloque, cambio de las condiciones de procesamiento e incluso con el

desarrollo de nuevas técnicas de polimerización, además de novedosas técnicas de procesamiento como es el electrohilado de polímeros. Esta técnica aporta a los elementos desarrollados una amplia superficie por unidad de área, porosidad y mejoras en las propiedades mecánicas entre otras^[29-31].

Antes de avanzar en la discusión del presente trabajo de investigación, es quizás conveniente aclarar una posible ambigüedad de términos comúnmente observada en la literatura en lo que se refiere al estudio de la separación de fases en copolímeros de bloque. Habitualmente, se emplea el término microseparación para designar áreas separadas de unos pocos nanómetros en lugar de hablar de nanoseparación, mientras que es común referirse a una macroseparación para tamaños cercanos al micrómetro o mayores. En este trabajo de investigación los términos macro y microseparación tendrán el significado generalmente utilizado en la literatura.

1.2.1. Mecanismos de segregación de fases. Copolímeros dibloque AB

Los mecanismos de separación de fase de copolímeros de bloque han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas por diferentes autores, estableciendo que la fuerza impulsora de la separación de microfases en un copolímero de dos bloques que conduce a nanoestructuras periódicas es, tal y como ocurre en los casos más sencillos de mezclas, el delicado equilibrio entre el componente entálpico y el componente entrópico que gobiernan la ecuación de la energía libre de Gibbs^[21,22,32-34]:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde ΔH_M es la entalpía de la mezcla que describe las interacciones energéticas entre la secuencia de los bloques y se relaciona con el parámetro de interacción segmento-segumento, χ_{AB} , tal y como se indica en la ecuación 1.2 según expresa la teoría de Flory-Huggins-Staverman^[21,22,35,36].

$$\Delta H_M = RT\chi_{AB}\phi_A\phi_B \quad \text{Ecuación 1.2}$$

siendo R la constante universal de los gases, T la temperatura y ϕ la fracción volumétrica de cada componente. Según dicha teoría, el parámetro χ_{AB} (para copolímeros dibloque) viene expresado según se muestra en la ecuación 1.3.

$$\chi_{AB} = \frac{Z}{K_B T} \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde Z es el número de segmentos de otras cadenas vecinos a la celda de configuración del copolímero, K_B es la constante de Boltzmann y ε es la energía de interacción entre segmentos.

Teniendo en cuenta que la premisa para que un proceso sea espontáneo es que $\Delta G_M < 0$, de lo anteriormente expuesto se puede concluir que valores positivos de χ_{AB} , lo que ocurre en la mayoría de casos, conducen a una repulsión entre los monómeros A y B, mientras que valores negativos significan miscibilidad entre monómeros.

El término interacción engloba diversos efectos como son la energía de contacto entre moléculas, efectos de orden molecular y efectos de volumen libre. En ausencia de interacciones, las moléculas de dos sustancias formarían siempre una mezcla homogénea, por la tendencia entrópica al reparto aleatorio de moléculas. La entropía de mezcla, asociada a este reparto aleatorio de posiciones y de conformaciones, recibe el nombre de entropía combinatorial. Si las mezclas reales se hacen heterogéneas (en determinadas condiciones de temperatura y concentración), es porque, además de esta entropía, existen interacciones entre los componentes que se oponen a ella^[37,38].

La entropía de mezcla viene dada por la ecuación 1.4, donde N representa el grado de polimerización global y ϕ la fracción volumétrica de cada componente. El logaritmo de la fracción volumétrica ($\ln\phi$) es siempre negativo, por lo que según la ecuación 1.4, ΔS_M será siempre positiva, logrando una contribución global negativa del término ΔG_M de la ecuación 1.1.

$$\Delta S_M = -R \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Sin embargo, la contribución entrópica disminuye al aumentar N , por lo que altos grados de polimerización combinados con incluso ligeras interacciones repulsivas entre los segmentos ($\Delta H_M > 0$) resultan en un valor positivo para ΔG_M . En este caso se produce la separación de fase para mezclas homogéneas de polímeros. En el caso de copolímeros de bloque, debido al enlace químico entre los diferentes bloques, la separación a escala macro no es posible por lo que los bloques dan lugar a la separación en microfases. De esta forma, la microseparación y por tanto la morfología de los copolímeros de bloque, están influenciadas tanto por las contribuciones entálpicas como entrópicas^[39,40].

La energía interfacial desfavorable entre segmentos tiende a ser minimizada para obtener la menor relación intercara/volumen posible. Sin embargo, la pérdida de entropía asociada a la extensión de la cadena conduce a la misma a una conformación en espiral y a una débilmente segregada intercara entre los bloques. Por otro lado, el parámetro de interacción de los diferentes bloques tiene dependencia con la temperatura, expresándose tal y como se indica en la ecuación 1.5, donde α y β son constantes para una fracción de volumen dada ϕ , y un

número determinado de unidades de repetición, N , también definido como el grado de polimerización^[21,22].

$$\chi = \alpha T^{-1} + \beta \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Ante un descenso de la temperatura, el parámetro de interacción aumenta ($\alpha > 0$) favoreciendo la reducción del número de contactos A/B. Los bloques se encuentran separados a escala microscópica y se forman dominios ricos en ambos bloques con una elevada cantidad de intercaras. A mayores temperaturas el parámetro de interacción disminuye y ocurre la transición orden/desorden (ODT) que conduce a una mezcla homogénea de A y B tal y como se representa en la figura 1.1 para el ejemplo de una morfología lamelar.

A modo de resumen podemos afirmar que para el caso más simple de copolímeros de bloque, el tipo AB, el comportamiento de fase de los mismos está gobernado por los siguientes tres parámetros controlables, el grado de polimerización N , la composición del copolímero caracterizada por la fracción volumétrica de los bloques individuales (ϕ_A y ϕ_B , de tal forma que $\phi_A + \phi_B = 1$), y el parámetro de interacción segmento-segmento (Flory-Huggins), χ_{AB} ^[21,22,35,36].

Los dos primeros están gobernados por la estequiometría de la polimerización y por el término entrópico que refleja la dependencia translacional y configuracional debido al tamaño de las cadenas^[41]. Para valores elevados de N , la pérdida de entrópica reduce el número de contactos entre los segmentos A y B provocando un ordenamiento a nivel local (microseparación)^[42-46], mientras que el tercer término, χ , se ve afectado por la propia selección de los monómeros. En definitiva, la interacción repulsiva entre los monómeros A y B, aumenta a medida que el valor de χ aumenta mientras que la entropía combinatorial de la mezcla disminuye a medida que N (grado de polimerización) disminuye.

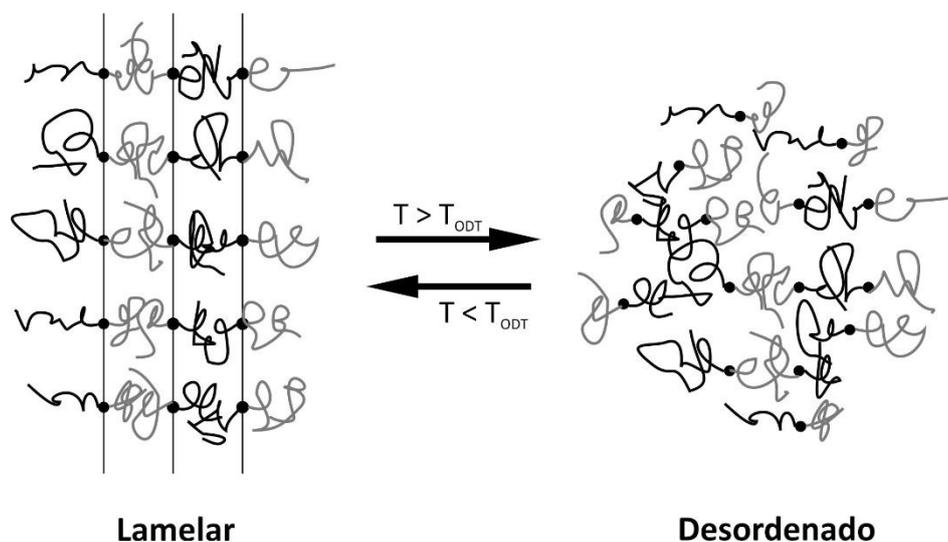


Figura 1.1. Esquema de la transición orden-desorden (ODT) de un copolímero dibloque.

En la figura 1.2 se representan las diferentes microfases termodinámicamente estables para copolímeros dibloque AB. Cuando A es el componente minoritario ($\phi_A \ll \phi_B$), dicha fase forma esferas organizadas en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. A medida que la fracción volumétrica del componente A aumenta, comienzan a observarse formaciones hexagonales o cilíndricas de la fase A embebidas en la matriz B. Si continúa el aumento se forma un patrón giroide del componente A embebido en la matriz B. Cuando $\phi_A = 0,5$ el copolímero dibloque AB se reúne en un patrón lamelar de dominios ricos en A y ricos en B. Para los casos en los que A es el componente mayoritario, es decir $\phi_A > \phi_B$, se observa la secuencia inversa a la descrita^[21,39].

Como se ha descrito anteriormente, las contribuciones entrópica y entálpica en la energía libre de un copolímero dibloque están relacionadas con los factores $1/N$ y χ , respectivamente. El producto χN expresa el estado de fase del copolímero así como su balance entálpico/entrópico. Este producto puede interpretarse asimismo como una medida de la incompatibilidad entre los diferentes bloques y por tanto, marca el grado de segregación entre los bloques A y B a nivel de microfase^[34-36].

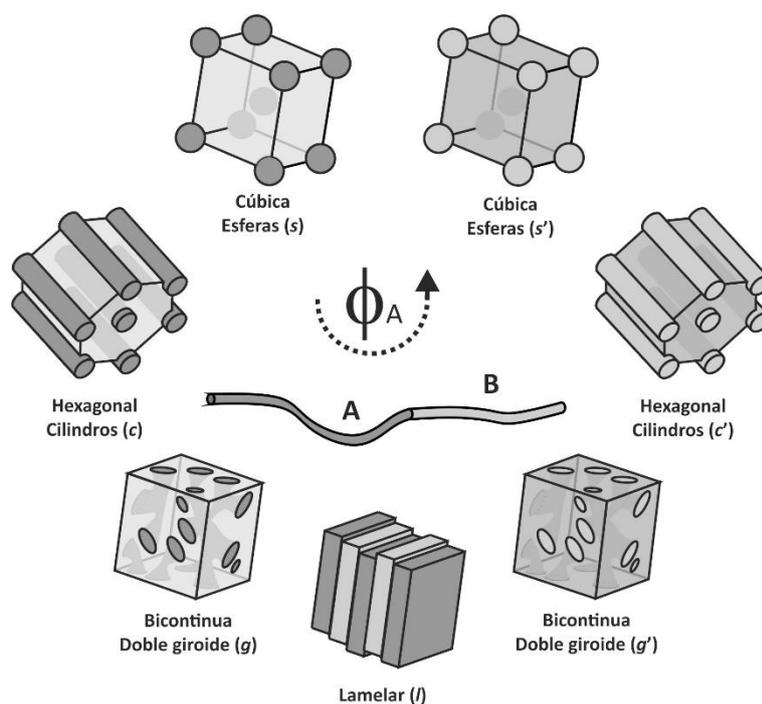


Figura 1.2. Morfologías de un copolímero dibloque predichas teóricamente en función de la composición ϕ_A : esférica (s), cilíndrica (c), bicontinua (g) y lamelar (l).

En función de χN , la conducta de separación puede categorizarse como segregación débil, intermedia o fuerte. Para valores de $\chi N \ll 10$ el sistema se encuentra en un estado isotrópico también denominado estado desordenado, donde las contribuciones entrópicas dominan sobre los términos entálpicos.

Existen tres discusiones teóricas para explicar la separación de copolímeros de dos bloques: i) Teoría del límite de segregación fuerte (*Strong segregation limit*, SSL, $\chi N > 50$), ii) Teoría del límite de segregación débil (*Weak segregation limit*, WSL, $\chi N \leq 10,5$) y iii) Teoría del límite de segregación intermedio o del campo autocoherente (*Self consistent field theory*, SCFT, $10,5 \leq \chi N \leq 50$).

1.2.1.1. Teoría del límite de segregación fuerte (*Strong segregation limit*, SSL)

La teoría del límite de segregación fuerte describe las contribuciones de la energía libre de una cadena de copolímero de bloques, donde dicha energía está gobernada por la tensión interfacial debido a la incompatibilidad entre bloques y la contribución elástica de los mismos. Los copolímeros dibloque pertenecientes al régimen SSL muestran un alto nivel de incompatibilidad, especialmente si el producto $\chi N \gg 100$. En estos casos la separación de fases se produce incluso para un bajo grado de polimerización, N , y los copolímeros presentan microseparaciones de los componentes A y B puros, con la formación de una configuración de bloque extendido en forma de una estrecha intercara que tiene dependencia $\propto \chi^{-1/2}$ con el parámetro de interacción χ de los segmentos A y B, y una densidad global uniforme tal y como se observa en la figura 1.3.

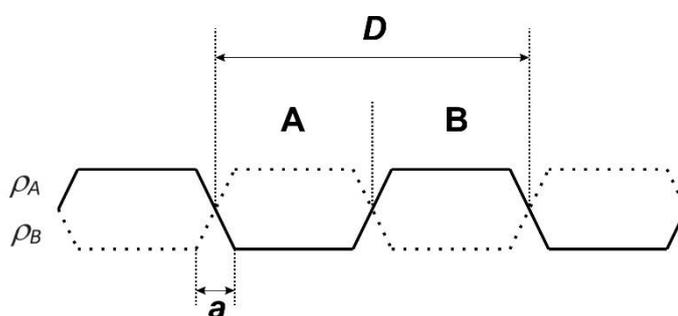


Figura 1.3. Perfil de composición característico para los casos SSL, donde D es la longitud de la unidad que se repite en el perfil de composición o periodo, a , el espesor de la intercara compartida por los dos componentes, y ρ_A y ρ_B los perfiles de densidad de los componentes A y B en las diferentes fases.

El área de contacto total de las regiones interfaciales de los segmentos A y B se minimiza mediante la extensión de su configuración de cadena y manteniendo la densidad homogénea cerca de la intercara. Los efectos entrópicos se oponen a los entálpicos asociados a los contactos entre los segmentos A y B, de manera que las configuraciones de cadena y períodos de los microdominios están perturbados, creando una dependencia del tamaño de dominio D con el grado de polimerización N , según la siguiente relación propuesta por Meier^[47] y Helfand^[48,49].

$$D \sim \alpha N^\delta \chi^\nu \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Según el modelo analítico de Semenov^[50], $\delta = 2/3$ y $\nu = 1/6$ son los valores de los parámetros.

1.2.1.2. Teoría del límite de segregación débil (*Weak segregation limit, WSL*)

La teoría del límite de segregación débil fue desarrollada por Leibler^[51] y de Gennes^[52] para copolímeros dibloque y posteriormente ampliada por Verukhimovich^[53,54] para copolímeros tribloque. Dicha teoría describe las transiciones orden/desorden de un copolímero de bloque desde un estado ordenado de microfases separadas a un sistema desordenado donde los efectos entrópicos dominan sobre la tendencia de la configuración de los bloques a minimizar la desfavorable energía interfacial de los dos segmentos. Los segmentos de cadena de ambos componentes penetran uno en el otro y los regímenes de separación varían no sólo con el grado de polimerización N sino también con el periodo D y la anchura interfacial a . Como resultado, se observa una fase mixta isotrópica. En un estado desordenado para una composición $\phi_A = 0,5$, L es $2\pi/q^* = 1,318 hN^{0,5}$, donde h es la longitud de Kuhn y q^* es el vector de onda a partir del cual alcanza su máximo la función de la estructura. Cuando χN se aproxima a 10, se produce una transición de fase orden/desorden debida a un delicado balance entre los factores energéticos y entrópicos. En las proximidades de esta transición las interacciones A/B son suficientemente débiles, para que los bloques individuales permanezcan sin perturbación. El perfil de composición ordenado es aproximadamente sinusoidal lo que resulta en un intercara ancha (denominada a en la figura 1.4) que conduce a una débil segregación de los dos dominios.

Inicialmente, Leibler^[51] calculó un diagrama de fases para copolímeros dibloque en el límite de segregación débil empleando la aproximación del campo medio de Landau. Para copolímeros dibloque simétricos ($\phi_A = 0,5$) y con un grado de incompatibilidad $\chi N = 10,5$, predijo una transición de fase de segundo orden a una microfase lamelar donde la teoría de Landau predice un punto crítico y un período de la fase lamelar de aproximadamente $L \sim N^{1/2}$ en la transición orden/desorden.

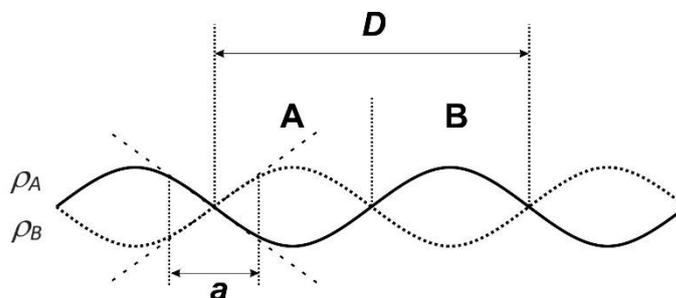


Figura 1.4. Perfil de composición característico para los casos WSL, donde D es la longitud de la unidad que se repite en el perfil de composición o periodo, a , el espesor de la intercara compartida por los dos componentes y ρ_A y ρ_B son los perfiles de densidad de los componentes A y B en las diferentes fases.

Por otro lado, para copolímeros asimétricos ($\phi_A \neq 0,5$), predijo una transición de primer orden a una microfase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) para $\chi N > 10,5$. Así mismo fueron observadas otras transiciones de la estructura BCC a una hexagonal y posteriormente una microfase lamelar cuando χN aumentaba, bien al disminuir la temperatura (lo cual provoca un aumento del parámetro de interacción) o bien al aumentar N . Experimentalmente se llegó a observar una transición directa a la estructura lamelar sin obtener las fases BCC y hexagonales intermedias.

El diagrama de fases obtenido de esta forma se muestra en la figura 1.5. El mismo Leibler^[51] mencionó finalmente la necesidad de correcciones por fluctuaciones para la descripción de longitudes de cadena, ya que en su teoría consideraba longitudes de cadena infinitas. Para superar este problema, Fredrickson^[55] y Helfand^[48,49] extendieron la teoría de Leibler^[51] introduciendo dichas correcciones.

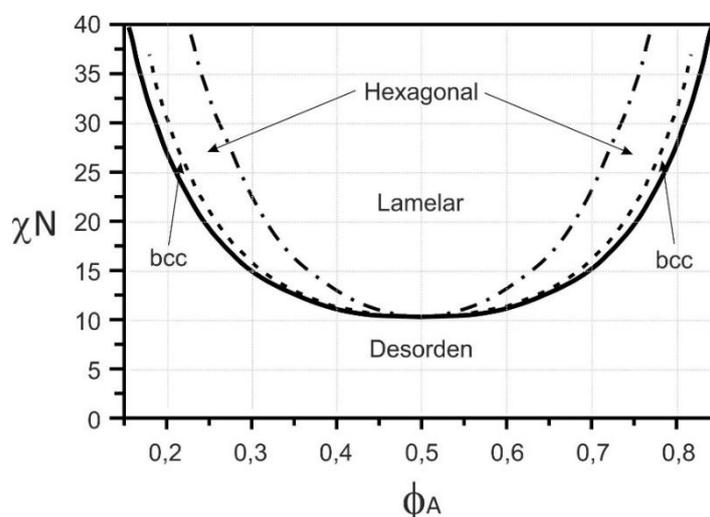


Figura 1.5. Diagrama de fases teórico para copolímeros dibloque calculado por Leibler^[51] desde la teoría del campo medio. El diagrama asume fracciones volumétricas idénticas para los monómeros y longitudes estadísticas para los segmentos de ambos bloques.

1.2.1.3. Teoría del límite de segregación intermedio (*Intermediate segregation limit, ISL*) o del campo autocoherente (*Self consistent field theory, SCFT*)

Los trabajos expuestos hasta el momento habían establecido las bases físicas para el control del comportamiento de fase de los copolímeros de bloque, con implicación de la competencia entre las tensiones interfaciales y las pérdidas entrópicas para los movimientos de las cadenas poliméricas con el fin de ocupar el espacio de manera uniforme. Estos enfoques contaron con gran éxito en la predicción de las fases clásicas. Sin embargo no fueron capaces de detectar otras más complejas como la estructura doble giroide. Matsen y Bates^[56] combinaron ambas

aproximaciones utilizando la teoría de campo autocoherente (SCFT) en el límite de segregación intermedio (ISL) y lograron obtener fases más complejas. La figura 1.6 muestra el diagrama de fases calculado en el ISL. El aspecto más notable de este diagrama de fases, en contraposición con el diseñado por Leibler^[51] (figura 1.5), es que además de las fases habituales (lamelar: *l*, hexagonal: *c* y esférica: *s*), se incluye la ya comentada fase de doble giroide: *g*. Se predice una región de composición finita en la que existe una transición directa entre las fases desordenadas y lamelares, donde los efectos de fluctuación desaparecen para una *N* infinita. El copolímero de bloque adopta una interfase aguda que indica una fuerte segregación con bloques fuertemente estirados en diferentes microdominios. Sin embargo, para alcanzar elevadas composiciones como por ejemplo una composición $\phi_A > 0,9999$ en el centro de un dominio rico en el componente A, el producto χN debe superar el valor 50. Para altos valores de este producto, $\chi N \sim 100$, el centro de cada dominio consiste en los homopolímeros puros correspondientes a cada bloque. En este caso las intercaras internas se vuelven muy estrechas, tal y como se ha descrito previamente en la figura 1.3 para el límite de segregación fuerte, el cual sin embargo no permitía una adecuada predicción del periodo de los dominios (*D*) o de las anchuras interfaciales (*a*) hasta que $\chi N > 100$ ^[21,22].

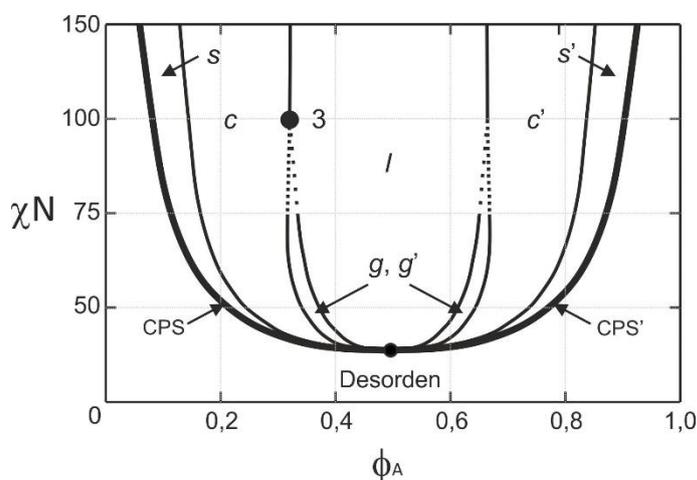


Figura 1.6. Diagrama de fases teórico para copolímeros dibloque calculado por Leibler^[51] desde la teoría de campo medio. El diagrama asume fracciones volumétricas idénticas para los monómeros y longitudes estadísticas para los segmentos de ambos bloques.

A diferencia de las otras fases, en la que todo se extiende al punto crítico, las fases doble giroide terminan en puntos triples. Para un producto $\chi N \sim 150$, en concordancia con las predicciones de Semenov^[50], se puede observar una región estable a lo largo de la transición orden/desorden para empaquetados esféricos (CPS). Esta región se extiende hacia el límite de segregación fuerte y se localiza entre una fase desordenada y una microfase cúbica centrada en el cuerpo con un punto triple en $\chi N = 17,67$ y $\phi_A = 0,235$. La figura 1.7 recoge una ampliación de esta zona para una mejor observación del detalle (punto 1)^[21,22].

Mientras que las regiones de estabilidad lamelar, helicoidal y cúbica centrada en el cuerpo aumentan con el incremento del producto χN , la región de estabilidad para la estructura doble giroide decrece por debajo de $\chi N \sim 18$. Inicialmente decrece de forma gradual pero después lo hace precipitadamente al aumentar χN . El límite de fase de una fase bicontinua origina otro punto triple en $\chi N = 11,14$ y $\phi_A = 0,452$, que puede también observarse en el punto 2 de la figura 1.7. Aumentando el producto χN de 40 a 60 la fase giroide se vuelve inestable y los límites de la misma desaparecen, como puede observarse en el punto 3 de la figura 1.6. Hay que destacar que formaciones más complejas como lamelas perforadas (*pl*) o la estructura bicontinua ordenada doble diamante (OBDD) están ausentes en el diagrama de fases debido a que son inestables en los límites lamelar/giroide^[21,22,38-40].

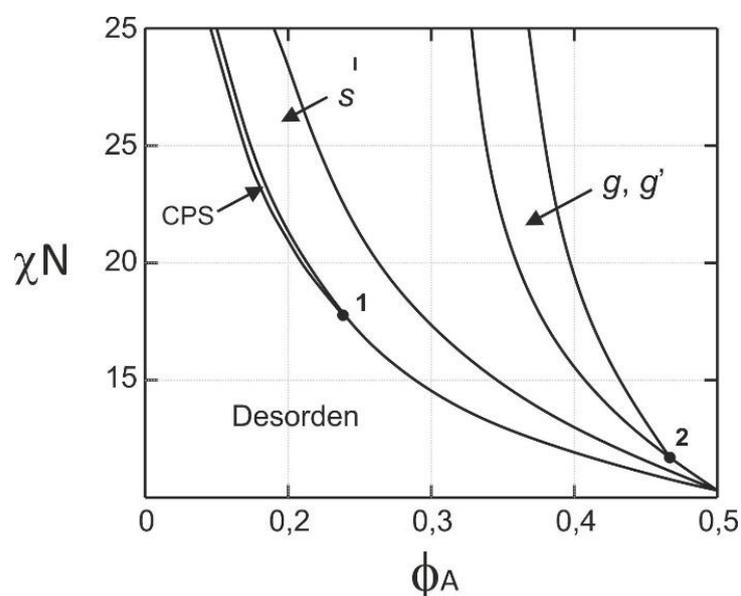


Figura 1.7. Detalle del diagrama de fases calculado por Matsen^[56] y colaboradores para copolímeros dibloque.

1.2.2. Modelización teórica de la segregación en fases de copolímeros tribloque ABC

En las últimas décadas el concepto de separación de fase se ha extendido notablemente a los copolímeros tribloque del tipo ABC y pese a que en la mayoría de casos las morfologías obtenidas en estos sistemas se componen de las características estructurales ya conocidas para los copolímeros dibloque, tales como esferas, cilindros o lamelas, las posibilidades reales que ofrecen van mucho más allá alcanzándose morfologías más variadas como son lamelas

de tres componentes, estructuras del tipo núcleo/coraza o esferas y cilindros embebidos en intercaras lamelares o formaciones helicoidales, entre otras^[57,58].

Como se ha discutido en apartados anteriores, conocer los valores del producto χN y la composición ϕ_A es suficiente para localizar una morfología particular en un diagrama de fases en el caso de copolímeros dibloque. Sin embargo, el posicionamiento de las posibles morfologías en el caso de copolímeros tribloque, está gobernado no sólo por dos variables independientes de composición ϕ_A , ϕ_B sino también por el balance de los tres parámetros de interacción (χ_{AB} , χ_{BC} , χ_{AC}) y sus respectivas tensiones interfaciales (γ_{AB} , γ_{BC} , γ_{AC}), además de otro importante factor como es la topología de la cadena, es decir, la secuencia de los bloques (ABC, BAC, ACB). Como resultado, las cuatro conocidas morfologías de equilibrio de los copolímeros dibloque del tipo AB son complementadas con otras estructuras complejas.

Para la predicción de dichas morfologías, numerosos autores han tratado de estudiar el comportamiento de fase de los copolímeros tribloque siguiendo las predicciones de la teoría del límite de segregación fuerte (SSL)^[48,59-62]. La teoría SSL proporciona una explicación consistente en morfologías bicontinuas que se consideran en su mayoría estables o metaestables en los regímenes de segregación débil o intermedio. Así, mediante este modelo, puede explicarse la morfología de un copolímero asimétrico ABC, en el cual, el bloque central B forma la matriz y los otros bloques A y C se encuentran embebidos como cilindros o esferas^[63], ya que únicamente considera la interacción de los bloques unidos directamente. Sin embargo, no es capaz de explicar en su totalidad las complejas microestructuras realmente formadas por los terpolímeros ABC, con toda la variabilidad que ofrecen cuando intervienen otros parámetros físico-químicos como el medio solvente, el espacio disponible para la nanoestructuración, la mezcla con homopolímeros u otros copolímeros, etc^[64]. En definitiva, la introducción de factores que modifiquen las variables termodinámicas de los procesos de segregación. Wang y colaboradores^[65] modificaron este modelo introduciendo variaciones en la dependencia relativa de los parámetros de interacción entre los bloques de los terpolímeros tribloque. De sus estudios derivaron seis clases diferentes de diagramas de fase que podían predecir un número mayor de morfologías. Otros autores como Matsen y colaboradores^[66] emplearon la teoría SCFT para comparar diferentes composiciones mientras que Tyler y colaboradores^[67] calcularon el comportamiento de fase de mezclas de terpolímeros ABC.

A modo de resumen de los trabajos citados pueden extraerse las siguientes conclusiones. Cuando el sistema tiene una composición simétrica de sus bloques $\phi_A = \phi_B = \phi_C = 1/3$ y parámetros de interacción similares $\chi_{AB} \sim \chi_{BC} \sim \chi_{AC}$ el resultado suele ser una microestructura lamelar. Cuando $\chi_{AB} \ll \chi_{BC}$, el sistema guiado por la asimetría de la interacción puede adoptar

morfologías hexagonales del tipo núcleo/coraza de forma que se minimice el área interfacial BC relativa al área interfacial AB, resultando una energía libre menor. Otro numeroso conjunto de morfologías resultan cuando se cumple la condición $\chi_{AB} \sim \chi_{BC} \succ \chi_{AC}$ combinada con valores bajos de ϕ_B . En este caso, la fase B se vuelve discontinua, lo que permite el aumento de los contactos entre A y B y la generación de una intercara entre los bloques finales, que no están unidos químicamente, obteniéndose morfologías del tipo cilindros y esferas en los límites lamelares o incluso esferas sobre esferas, esferas sobre cilindros, anillos sobre cilindros y cilindros sobre lamelas en función de las proporciones de A y B^[68-71]. En casos de mayor simetría, con parámetros de interacción entre los dos bloques finales significativamente mayores que los de los bloques central/final, $\chi_{AC} \succ \chi_{AB} \sim \chi_{BC}$, el sistema trata de minimizar los desfavorables contactos entre A y C lo que lleva a formaciones aún más complejas, como morfologías giroidales, y situaciones donde dominios A y C forman subdominios ordenados en el interior de la matriz B^[59].

A pesar de que en líneas generales puede establecerse una serie de directrices en la predicción del comportamiento de fases de los copolímeros ABC, lo cierto es que el elevado número de variables y la posibilidad de combinaciones existentes hacen que solamente el estudio dedicado de cada una de las situaciones define la morfología final obtenida.

1.2.3. Nanoestructuración de copolímeros poliestireno-b-polibutadieno-b-polimetilmetacrilato (SBM)

Los estudios experimentales más numerosos para copolímeros tribloque del tipo SBM han sido realizados por Stadler y colaboradores^[49,50,62]. De sus trabajos, realizados sobre la morfología de terpolímeros lineales simétricos^[49] y asimétricos^[42], se desprenden morfologías desconocidas para el resto de copolímeros tribloque. Para ello siguieron el procedimiento empleado por el grupo de Matsushita^[72-73] para copolímeros de poliisopreno-b-poliestireno-b-polivinilpiridina (ISP) esto es, emplearon fracciones volumétricas constantes para los bloques finales S y M y variaron la fracción del bloque central B. De esta forma, obtuvieron las morfologías que se presentan en la figura 1.8, donde el bloque B minoritario se sitúa en la intercara de las lamelas S/M formando dominios esféricos. Las esferas se transforman en cilindros al incrementar la fracción volumétrica de B. Cuando los tres bloques tienen la misma relación volumétrica se observa un patrón lamelar. Cuando $\phi_B = 0,54$, los bloques S y M se ensamblan como cilindros incrustados en la matriz B (Figura 1.8.d), mientras que cuando la cantidad del bloque central es mayor ($\phi_B = 0,82$), los bloques finales forman una fase mixta y se ensamblan en una fase cúbica centrada en el cuerpo embebida en la matriz B (figura 1.8e).

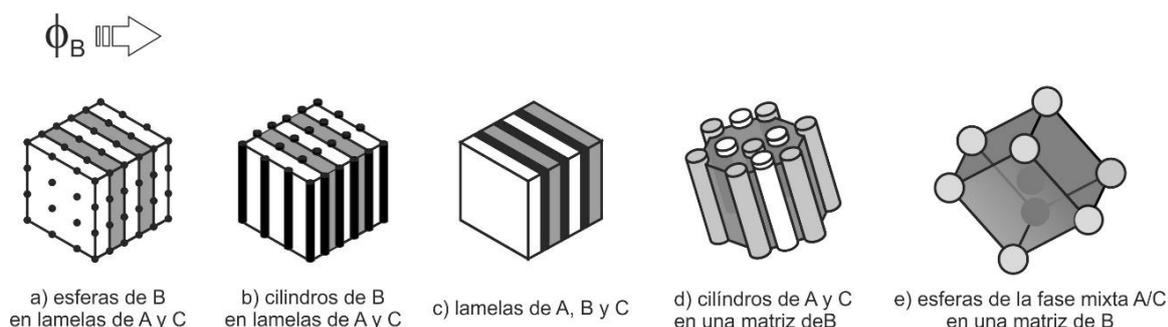


Figura 1.8. Morfologías obtenidas tras la segregación de fases en copolímeros tribloque SBM simétricos al aumentar la fracción volumétrica del bloque central.

En el caso de copolímeros SBM asimétricos donde la matriz está constituida por el bloque M, se obtienen esferas o cilindros del segundo bloque terminal, S. Al incrementar la fracción volumétrica del bloque intermedio B de forma gradual desde 0,04 hasta 0,22, se obtienen diferentes morfologías (figura 1.9). Stadler y colaboradores^[62,70] obtuvieron también la misma serie con matrices constituidas por el bloque S y esferas y cilindros de M.

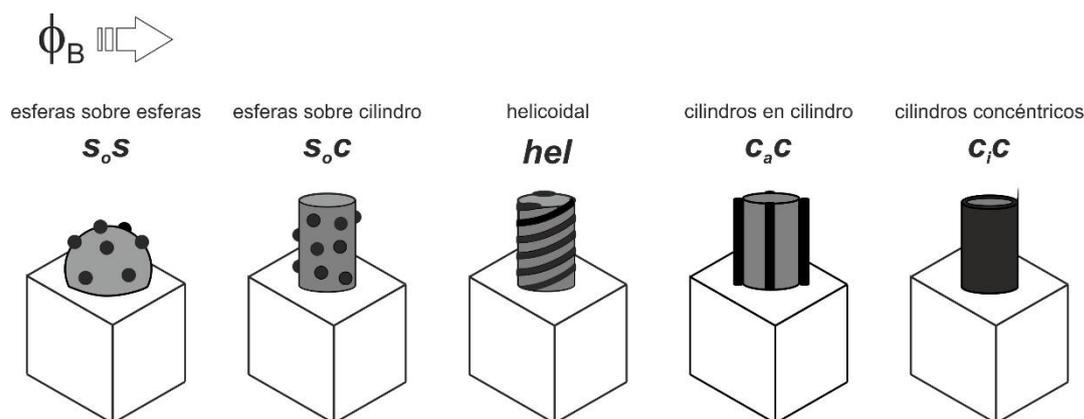


Figura 1.9. Morfologías obtenidas tras la segregación de fases en copolímeros tribloque SBM asimétricos al aumentar la fracción volumétrica del bloque central.

Para ilustrar el modelo teórico de los copolímeros ABC, Riess y colaboradores^[74] propusieron un modelo que describía los sistemas poliestireno-b-poliisopreno-b-polimetilmetacrilato (SIM), en el que la mayoría de las morfologías propuestas mostraban estructuras del tipo núcleo/coraza. Stadler y colaboradores^[75] extendieron dicha teoría para explicar las morfologías de copolímeros tribloque SBM en términos de minimización de la energía interfacial^[42,49,51,76-79], teoría con la que pueden explicarse la mayoría de las morfologías de los copolímeros SBM y llegaron a confeccionar en un diagrama ternario de los bloques de dichos copolímeros un mapa de situación de las diferentes morfologías en función de la composición de sus constituyentes. Este diagrama está representado en la figura 1.10.

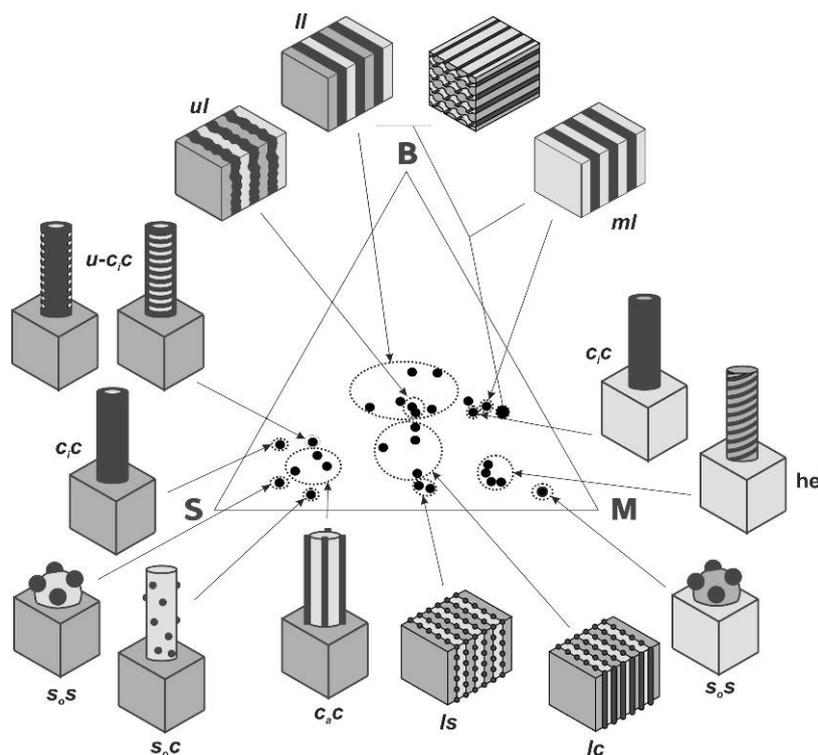


Figura 1.10. Diagrama ternario propuesto por Stadler y colaboradores^[57] para la localización de morfologías en copolímeros SBM en función de las fracciones volumétricas de sus bloques.

En los copolímeros tribloque estudiados en este trabajo (SBM), los dos bloques finales poliestireno (S) y polimetilmetacrilato (M) muestran una pronunciada incompatibilidad hacia el bloque central de polibutadieno (B), mientras que entre ellos únicamente presentan una ligera incompatibilidad, es decir, presentan baja tensión interfacial^[80]. Como consecuencia, se generan morfologías en las que, en función de copolímero y de las condiciones de procesamiento empleadas, pueden crearse interfases S/M pese a que los dos componentes no estén químicamente enlazados^[81], o estructuras tipo núcleo/coraza, donde dichos componentes se hallan microseparados.

1.3. Bibliografía

- [1] D. M. Addington, D. L. Schodek, *Smart materials and new technologies*. Elsevier 2005, UK.
- [2] M. A. Hamburg. FDA's approach to regulation of products of nanotechnology. *Science* 2012, 336, 299-300.
- [3] A. Khitab, M. T. Arshad. Nano construction materials. *Reviews on Advanced Materials Science* 2014, 38, 181-189.

- [4] W. H. D. Jong, P. J. A. Borm. Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards. *International Journal of Nanomedicine* **2008**, 3, 133-149.
- [5] J. Safari, Z. Zarnegar. Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design. A review. *Journal of Saudi Chemical Society* **2014**, 18, 85-99.
- [6] A. Cavalcanti, B. Shirinzadeh, R. A. Freitas, T. Hogg. Nanorobot architecture for medical target identification. *Nanotechnology* **2008**, 19, 015103/1-15.
- [7] T. E. Mallouk, A. Sen. Powering nanorobots. *Nanotechnology* **2009**, 300, 72-77.
- [8] A. J. Ryan, R. A. L. Jones. Polymers: the quest for motility. *Materials Today* **2008**, 11, 20-23.
- [9] C. Touney. Plenty of room, plenty of history. *Nature Nanotechnology* **2009**, 4, 783-784.
- [10] R. Owen¹, P. Macnaghten, J. Stilgoe. Responsible research and innovation: From science in society to science for society, with society. *Science and Public Policy* **2012**, 39, 751-760.
- [11] L. A. Kahlor, A. Dudo, M. C. Liang, A. J. Lazard, N. AbiGhannam. Ethics information seeking and sharing among scientists: the case of nanotechnology. *Science Communication* **2015**, 10, 1-25.
- [12] A. Mnyusiwalla, A. S Daar, P. A. Singer. 'Mind the gap': science and ethics in Nanotechnology. *Nanotechnology* **2003**, 14, 9-13.
- [13] V. Subramanian, E. Semenzin, D. Hristozov, A. Marcomini, I. Linkov. Sustainable nanotechnology: defining, measuring and teaching. *Nanotoday* **2014**, 9, 6-9.
- [14] P. Shapira, J. Youtie. The economic contributions of nanotechnology to green and sustainable growth. Green processes for nanotechnology. *Springer* **2015**, Switzerland.
- [15] T. Hyeon, L. Manna, S. S. Wong. Sustainable nanotechnology. *The Royal Society of Chemistry* **2015**, 44, 5755-5757.
- [16] R. Sivaraj, H. A. Salam, P. Rajiv, V. Rajendran. Environmental sustainability. Green nanotechnology: the solution to sustainable development of environment. *Springer* **2014**, India.
- [17] H. Hu, M. Gopinadhan, C. O. Osuji. Directed self-assembly of block copolymers: a tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter. *Soft Matter*, **2014**, 10, 3867/1-23.
- [18] M. W. Matsen. Effect of architecture on the phase of AB-type block copolymer melts. *Macromolecules* **2012**, 45, 2161-2165.
- [19] G. H. Michler. Electron microscopy of polymers. *Springer* **2008**, Germany.

-
- [20] J. Schmelz, A. E. Schedl, C. Steinlein, I. Manners, H. Schmalz. Length control and block-type architectures in worm-like micelles with polyethylene cores. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 14217-14225.
- [21] I. W. Hamley. Developments in block copolymer science and technology. *John Wiley and Sons* **2004**, USA.
- [22] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. A. Floudas. Block Copolymers. Synthetic strategies, physical properties and applications. *John Wiley and Sons* **2003**, USA.
- [23] E. A. Jackson, M. A. Hillmyer. Nanoporous membranes derived from block copolymers: from drug delivery to water filtration. *ACS Nano* **2010**, 4, 3548-3553.
- [24] S. Yun Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S. K. Jang, J. K. Kim. Virus filtration membranes prepared from nanoporous block copolymers with good dimensional stability under high pressures and excellent solvent resistance. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 1371-1377.
- [25] V. Rotello. Nanoparticles. Building blocks of nanotechnology. *Springer* **2004**, USA.
- [26] N. A. Spaldin. Magnetic materials. Fundamentals and applications. *Cambridge University Press* **2011**, UK.
- [27] J. M. Loutioz, H. Benisty, V. Berger, J. M. Gerard, D. Maystre, A. Tchelnokov. Photonic crystals. Towards nanoscale photonic devices. *Springer* **2008**, USA.
- [28] G. Holden. Understanding thermoplastic elastomer. *Hanser* **2000**, Germany.
- [29] I. Benedek, M. M. Feldstein. Technology of pressure-sensitive adhesives and products. *CRC Press*, **2009**, USA.
- [30] A. Greiner, J. H. Wendorff. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 5670-5703.
- [31] Z. Li, C. Wang. One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and nique nanofibers. *Springer* **2013**, Germany.
- [32] V. Abetz. Isoporous block copolymer membranes. *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36, 10-22.
- [33] P. J. Flory. Molecular size distribution in ethylene oxide polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62, 1561-1565.
- [34] M. L. Huggins. Some properties of solutions of long-chain compounds. *Journal of Physical Chemistry* **1942**, 46, 151-158.
- [35] M. L. Huggins. Theory of solutions of high polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, 64, 1712-1719.
-

- [36] F. S. Bates. Block Copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, 41, 525-557.
- [37] A. H. Zubiaga. Parámetros de interacción en polímeros. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2002**, 3, 1-15.
- [38] J. H. Lee, N. P. Balsara, A. K. Chakraborty, R. Krishnamoorti, B. Hammouda. Thermodynamics and phase behavior of block copolymer/homopolymer blends with attractive and repulsive interactions. *Macromolecules* **2002**, 35, 7748-7757.
- [39] M. Bercea, B. A. Wolf. Thermodynamics of copolymer solutions: how the pair interactions contribute to the overall effect. *Journal of Physical Chemistry* **2014**, 118, 9414-9419.
- [40] K. R. Sharma. Polymer thermodynamics. Blends, copolymers and reversible polymerization. *CRC Press* **2012**, USA.
- [41] I. W. Hamley. The physics of block copolymers. *Oxford University Press* **1998**, USA.
- [42] F. S. Bates. Polymer-polymer phase behavior. *Science* **1991**, 251, 898-905.
- [43] S. Cobeney. Fundamentals of phase separation in polymers blend thin films. *Springer* **2015**, UK.
- [44] S. Thomas, R. Shanks, S. Chandrasekharakurup. Nanostructures polymer blends. *Elsevier* **2014**, USA.
- [45] S. Yang, Z. Lei, N. Hu, E. Chen, A. Shi. Regulating block copolymer phases via selective homopolymers. *Journal of Chemical Physics* **2015**, 142, 124903/1-9.
- [46] M. Lazzari, M. A. López-Quintela. Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication. *Advanced Materials* **2003**, 15, 1583-1594.
- [47] D. J. Meier. Theory of block copolymers. I. Domain formation in A-B block copolymers. *Journal of Polymer Science Part C* **1969**, 26, 81-98.
- [48] E. Helfand, Z. R. Wasserman. Block copolymer theory. 4. Narrow interphase approximation. *Macromolecules* **1976**, 9, 879-888.
- [49] E. Helfand. Block copolymers, polymer-polymer interfaces, and the theory of inhomogeneous polymers. *Accounts of Chemical Research* **1975**, 8, 295-299.
- [50] A. N. Semenov. Theory of block copolymer interfaces in the strong segregation limit. *Macromolecules* **1993**, 26, 6617-6621.
- [51] L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617.
- [52] P. G. de Gennes. Rtheory of long-range correlations in polymer melts. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1979**, 68, 96-103.

-
- [53] I. Y. Verukhimovich. Fluctuations and the formation of domain structure in heteropolymers. *Polymer Science U.S.S.R.* **1982**, 24, 2223-2232.
- [54] I. Y. Verukhimovich, V. Abetz, R. Stadler. Microphase separation in ternary ABC block copolymers: ordering control in molten diblock AB copolymers by attaching a short strongly interacting C block. *Macromolecules* **1997**, 30, 7435-7443.
- [55] G. H. Fredrickson, E. Helfand. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *Journal of Chemical Physics* **1987**, 87,697-705.
- [56] M. W. Matsen, F. S. Bates. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **1996**, 13, 1091-1098.
- [57] T. Higuchi, H. Sugimori, X. Jiang, S. Hong, K. Matsunaga, T. Kaneko, V. Abetz, A. Takahara, H. Jinnai. Morphological control of helical structures of an ABC-type triblock terpolymer by distribution control of a blending homopolymer in a block copolymer microdomain. *Macromolecules* **2013**, 46, 6991-6997.
- [58] Y. Asai, A. Takano, Y. Matsushita. Creation of cylindrical morphologies with extremely large oblong unit lattices from ABC Block terpolymer blends. *Macromolecules* **2015**, 48, 1538-1542.
- [59] R. J. Spontak, J. M. Zielinski. Surface selectivity in blending polyethylene-poly(ethylene glycol) block cooligomers into high-density polyethylene. *Macromolecules* **1992**, 25, 663-643.
- [60] A. N. Semenov. Microphase separation in diblock-copolymer melts: ordering of micelles. *Macromolecules* **1989**, 22, 2849-2851.
- [61] Y. Mogi, K. Mori, H. Kotsuji, Y. Matsushita, I. Noda, C. C. Han. Molecular weight dependence of the lamellar domain spacing of ABC triblock copolymers and their chain conformations in lamellar domains. *Macromolecules* **1993**, 26, 5169-5173.
- [62] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler. Cylindrical morphologies in asymmetric ABC triblock copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, 1051-1083.
- [63] H. Nakazawa, T. Ohta. Microphase separation of ABC-type triblock copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 5503-5511.
- [64] Y. V. Lyatskaya, T. M. Birshtein. Triblock copolymers: the role of interfacial tension coefficients at two interfaces. *Polymer* **1995**, 36, 975-980.
- [65] W. Zheng, Z. G. Wang. Morphology of ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **1995**, 28, 7215-7223.

- [66] M. W. Matsen. Gyroid versus double-diamond in ABC triblock copolymer melts. *Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, 785-796.
- [67] C. A. Tyler, J. Qin, F. S. Bates, D. C. Morse. SCFT study of nonfrustrated ABC triblock copolymer melts. *Macromolecules* **2007**, 40, 4654-4668.
- [68] C. Auschra, R. Stadler. New ordered morphologies in ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 2171-2174.
- [69] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. G. Voigt-Martin, L. Leibler. Morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-C) triblock copolymers. *Macromolecules* **1995**, 28, 3080-3097.
- [70] U. Breiner, U. Krappe, T. Jakob, V. Abetz, R. Stadler. Spheres on spheres. A novel spherical multiphase morphology in polystyrene-block-polybutadiene-block-poly(methyl methacrylate) triblock copolymers. *Polymer Bulletin* **1998**, 40, 219-226.
- [71] J. Suzuki, M. Furuya, M. Iinuma, A. Takano, Y. Matsushita. Morphology of ABC triblock copolymer/homopolymer blend systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, 40, 1135-1141.
- [72] Y. Matsushita, T. Tamura, I. Noda. Tricontinuous double-diamond structure formed by a styrene-isoprene-2-vinylpyridine triblock copolymer. *Macromolecules* **1994**, 27, 3680-3682.
- [73] Y. Mogi, N. Nomura, H. Kotsuji, K. Ohnishi, K. Y. Matsushita, I. Noda. Superlattice structures in morphologies of the ABC Triblock copolymers. *Macromolecules* **1994**, 27, 6755-6760.
- [73] Y. Matsushita, J. Suzuki, M. Seki. Surfaces of tricontinuous structure formed by an ABC triblock copolymer in bulk. *Physica B: Condensed Matter* **1998**, 248, 238-242.
- [74] G. Riess, M. Schlienger, S. Marti. New morphologies in rubber-modified polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B, Physics* **1980**, 17, 355-374.
- [76] V. Abetz, T. Stadler. Formation of superlattices via blending of block copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, 16-34.
- [77] S. Brinkmann, R. Stadler, E. L. Thomas. New structural motif in hexagonally ordered cylindrical ternary (ABC) block copolymer microdomains. *Macromolecules* **1998**, 31, 6566-6572.
- [78] K. Jung, V. Abetz, R. Stadler. Thermodynamically controlled morphological disorder in a microphase-separated cylindrical block copolymer. *Macromolecules* **1996**, 29, 1076-1078.

- [79] V. Abetz, R. Stadler. ABC and BAC triblock copolymers - morphological engineering by variation of the block sequence. *Macromolecular Symposia* **1997**, 113, 19-26.
- [80] U. Krappe, R. Stadler, I. Voight-Martin. Corrections: Chiral assembly in amorphous ABC triblock copolymers. Formation of a helical morphology in polystyrene-block-polybutadiene-block-polymethylmethacrylate block copolymers. *Macromolecules* **1995**, 28, 7583-7583.
- [81] U. Jeong, D. Y. Ryu, J. K. Kim. Phase behavior of polystyrene-block-poly(n-butyl methacrylate) copolymers with various end-functional groups. *Macromolecules*, **2003**, 36, 8913-8918.
- [82] P. Gerard, L. Couvreur, S. Magnet, J. Ness, S. Schmidt. Controlled architecture polymers at Arkema: synthesis, morphology and properties of all-acrylic block copolymers. Controlled/living radical polymerization: progress in RAFT, DT, NMP and OMRP. *American Chemical Society* **2009**, 361-373.

Capítulo 2

**PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA
DE COPOLÍMEROS SBM**

CAPÍTULO 2

Purificación y caracterización química de los copolímeros SBM

Contenido	Pág.
2.1. Introducción	27
2.2. Objetivos	28
2.3. Polimerización aniónica	28
2.4. Cálculo de las masas moleculares de los copolímeros SBM	30
2.4.1. Caracterización de los copolímeros sin purificar	32
2.4.2. Purificación de los copolímeros SBM	34
2.4.3. Caracterización de los copolímeros purificados	37
2.5. Cálculo de la composición de los copolímeros SBM	40
2.5.1. Resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN)	40
2.5.1.1. Cálculo de las posiciones teóricas y asignación en el espectro ^1H -RMN	42
2.5.1.2. Cálculo de la composición de los copolímeros	45
2.5.1.3. Cálculo del coeficiente de isotacticidad del M	49
2.5.2. Resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN)	50
2.5.2.1. Cálculo de las posiciones teóricas y asignación en el espectro ^{13}C -RMN	51
2.5.2.2. Cálculo de la composición de los copolímeros	57
2.5.2.3. Cálculo de coeficiente de isotacticidad del bloque M	61
2.6. Identificación de los aditivos	64
2.7. Conclusiones	66
2.8. Bibliografía	67

2.1. Introducción

La caracterización química es un proceso fundamental en el estudio de los copolímeros de bloque, ya que pueden presentar un amplio rango de composición y masa molecular. Estos dos parámetros, junto a los coeficientes de interacción de los bloques, son determinantes para una posible nanoestructuración y, por tanto, para las propiedades finales de los materiales obtenidos. De esta forma, el requerimiento posterior a la síntesis es la determinación de la composición y masa molecular de los bloques y de los copolímeros, así como el estudio de su homogeneidad molecular y composicional. Debido a la dificultad de control de todos los parámetros que gobiernan los procedimientos de obtención de las macromoléculas sintéticas, el material que resulta es un sistema complejo cuya identidad únicamente puede revelarse mediante el empleo de una combinación de diferentes técnicas analíticas. Con frecuencia son necesarios además una serie de procedimientos de separación o purificación para aislar el material deseado de las impurezas derivadas de la propia síntesis y poder llevar a cabo su caracterización^[1-6].

2.2. Objetivos

Los copolímeros que serán objeto de estudio a lo largo de todo el trabajo de investigación, han sido sintetizados y suministrados por Arkema^[7,8] (Francia). Se trata de tres copolímeros tribloque del tipo ABC, constituidos por bloques de poliestireno, polibutadieno y polimetilmetacrilato (SBM). El procedimiento de síntesis empleado es el habitual en este tipo de sistemas, la polimerización aniónica, que será brevemente comentada en el siguiente apartado. Forman parte de un lote no comercial que presenta importantes diferencias en las relaciones porcentuales de los bloques que constituyen cada uno de los copolímeros, lo que los hace realmente atractivos de cara al estudio de diferentes propiedades relacionadas con las diferentes estructuras a las que dan lugar.

Debido a la importancia del control de las masas moleculares, y la composición de los bloques constituyentes de los copolímeros de bloque en su nanoestructuración final, el objetivo del presente capítulo ha sido el desarrollo de una estrategia de caracterización completa para dichos copolímeros. De esta forma, a lo largo del capítulo se presentarán los resultados obtenidos por diferentes técnicas tras una breve introducción de las mismas y una descripción detallada de los protocolos de análisis empleados, partiendo de los copolímeros tal y como llegan de su proceso de fabricación (copolímeros sin purificar) hasta alcanzar el grado de pureza deseado (copolímeros purificados).

2.3. Polimerización aniónica

Los copolímeros objeto de estudio del presente trabajo se han sintetizado mediante esta técnica. Desde su descubrimiento en la década de los 50, la polimerización aniónica también conocida como polimerización viva, se ha convertido en una poderosa herramienta para la síntesis de polímeros que requieren una estrecha distribución de masas moleculares, además de otras características como composición, microestructura y arquitectura controladas^[9]. Su capacidad para formar macromoléculas bien definidas se debe principalmente a la ausencia, en condiciones apropiadas, de reacciones de terminación y de transferencia de cadena^[10,11]. El procedimiento se lleva a cabo vía organometales, carbaniones (o oxaniones) con contraiones metálicos. Los carbaniones son nucleófilos, y en consecuencia, los monómeros que se pueden polimerizar por esta vía son aquellos que soportan un sustituyente electroatrayente en el doble enlace polimerizable, como es el caso de los monómeros acrílicos. También pueden ser polimerizados por esta vía monómeros como el estireno y el butadieno que, aunque presentan un sustituyente electrodonante, son capaces de estabilizar el anión propagante por efecto resonante. Existe una gran variedad de compuestos capaces de iniciar

la polimerización aniónica, siendo entre ellos los más utilizados son los compuestos organolíticos^[12].

El principal requisito para el empleo de un organocompuesto metálico como iniciador aniónico es su rápida reacción con el monómero en la etapa de iniciación, velocidad mayor incluso que la de la etapa de propagación, lo que conduce a la formación de polímeros con distribuciones de masa molecular estrechas, debido a que la polimerización comienza en todos los sitios activos casi simultáneamente. La propagación procede a través del ataque nucleofílico de un centro carbaniónico sobre una molécula de monómero con la reconstrucción del primer centro activo aniónico. La situación es similar a los casos de apertura del anillo en la polimerización de monómeros cíclicos que contienen heteroátomos^[13].

El papel del disolvente y los aditivos es importante y ha sido ampliamente estudiado^[10,11], puesto que en condiciones experimentales apropiadas, debido a la ausencia de terminación y de las reacciones transferencia de cadena antes mencionadas, los carbaniones o, en general los centros aniónicos, permanecen activos siendo posible mantener esa actividad durante cierto tiempo, por lo que si se adiciona nuevo monómero desde el exterior la polimerización se reinicia. Es decir, si un segundo monómero se adiciona a la masa reaccionante tras el consumo total del primero y en un intervalo de tiempo tal que las especies activas siguen todavía vivas, es posible obtener copolímeros de bloque con estructuras más o menos complejas, si se van sucediendo las adiciones de diferentes monómeros. Por otro lado, dado que las especies activas se generan al mismo tiempo y todas acaban de crecer cuando el monómero desaparece, la longitud de las cadenas es muy homogénea, lo que conduce a distribuciones estrechas de masa molecular o índices de polidispersidad muy bajos^[14,15].

La síntesis de polímeros acrílicos por polimerización aniónica presenta algunas dificultades, ya que la estabilidad del carbanion generado es baja. La baja estabilidad está relacionada con el posible ataque nucleófilo de los aniones propagantes sobre el grupo éster del acrilato, esta reacción lateral que tiene importantes implicaciones en la reacción de propagación. Para estabilizar los centros propagantes se ha descrito el uso de diferentes ligandos^[16-19].

En el caso de copolímeros tribloque, existe una gran variedad de arquitecturas, desde copolímeros de bloque que contengan tres secuencias de monómeros (ABA) o incluso tres monómeros diferentes (ABC). Por ello, existe también una gran variedad de estrategias sintéticas reportadas para la preparación de este tipo de copolímeros por polimerización aniónica. Cada tipo de tribloque se puede sintetizar de acuerdo con una ruta sintética apropiada en función de los monómeros empleados y su secuencia en la cadena. Stadler y colaboradores^[20] emplearon esta técnica de polimerización para sintetizar copolímeros

tribloque del tipo ABA y ABC con homopolímeros de poliestireno (S), polibutadieno (B) y polimetilmetacrilato (M), para posteriormente investigar sus complejas morfologías. El método habitual para la síntesis de copolímeros tribloque lineales consistentes en tres monómeros diferentes por polimerización aniónica, es la adición secuencial de los monómeros en tres pasos. La parte más importante del diseño de la metodología de síntesis es el orden de adición de los monómeros. Es fundamental controlar la estabilidad de la terminación de la cadena activa, así como la pureza del monómero, y crítica la cantidad de monómero a añadir a fin de mantener la estequiometría deseada y obtener la composición final del copolímero tribloque deseada^[21-23].

Como en todas las polimerizaciones aniónicas, en la polimerización de los copolímeros SBM, la entrada de impurezas al medio de reacción durante la adición secuencial de los monómeros conlleva la terminación prematura de parte de los aniones propagantes, lo que conduce a la obtención tanto del primer homopolímero (S) como del copolímero dibloque (SB), además de la obtención del realmente deseado copolímero tribloque. Aun así, el material final contiene en mayor o menor medida tanto el homopolímero como el copolímero dibloque. Este hecho hace que la mezcla resultante deba ser sometida necesariamente a un minucioso proceso de purificación cuando el objetivo es el estudio de la nanoestructuración del terpolímero, ya que la misma se vería claramente influenciada por la presencia de estas impurezas.

2.4. Cálculo de las masas moleculares de los copolímeros SBM

La masa molecular de un copolímero de bloque es un parámetro determinante en su nanoestructuración. Por ello resulta tan importante su control y determinación en el estudio de este tipo de materiales. Entre la amplia variedad de técnicas que permiten la obtención de masas moleculares, en este trabajo se ha empleado la cromatografía de exclusión por tamaños (Size Exclusion Chromatography, SEC) también llamada cromatografía de permeación en gel (Gel Permeation Chromatography, GPC). Dicha técnica consiste en la separación, en base a su tamaño en solución (volumen hidrodinámico), de las moléculas que constituyen la muestra a estudio, para lo cual se emplea una fase estacionaria embutida en una columna y una fase móvil líquida, en la que se encuentra disuelta la muestra a analizar, que se hace pasar a través de la anterior. El relleno de la columna (fase estacionaria) se comporta como un tamiz o filtro dónde se separan tres tipos de moléculas; moléculas permeables, esto es, moléculas pequeñas que entran en el interior del relleno poroso y quedan retenidas en la columna largos tiempos; moléculas fraccionables o moléculas intermedias, que penetran de manera parcial en el relleno poroso; y por último, moléculas excluidas, es decir, moléculas de volumen superior al poro del relleno que no penetran en el relleno y pasan

rápidamente por él. Por lo tanto, los tiempos de retención variarán en función de la longitud de la cadena polimérica a analizar, en definitiva, a mayor masa molecular, menor tiempo de retención dentro de la columna^[24,25].

Para la determinación de las masas moleculares de los copolímeros SBM, se ha empleado un cromatógrafo Thermo Scientific Ultimate 3000 perteneciente al Grupo 'Materiales + Tecnologías' de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). El equipo está provisto de un detector de índice de refracción ERC RefractoMAX 520 y 4 columnas Phenomenex Phenogel compuestas de poliestireno/divinilbenceno (PSDVB) altamente entrecruzado, dispuestas en serie y con un tamaño de partícula de 5 μm , cuyos rangos de tamaño de poro varían entre 5 nm - 10⁴ nm y con un rango de detección de masa molecular que abarca entre 100 - 1E⁶g/mol.

Para los cálculos se ha empleado un calibrado estándar con 18 patrones de poliestireno con masas moleculares promedio que abarcan un rango entre 0,5 - 3.000 kg/mol, lo que cubre perfectamente el rango de masas moleculares esperados en los copolímeros a estudiar (figura 2.1). Los resultados obtenidos serán por tanto siempre referidos a patrones de poliestireno.

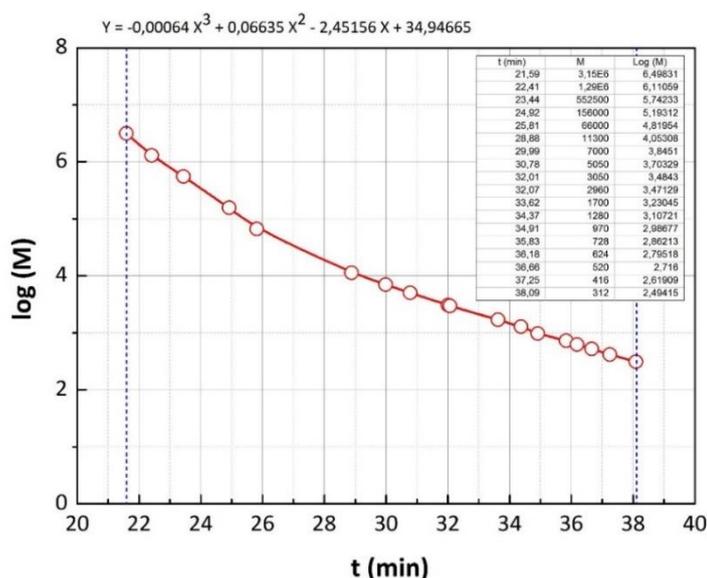


Figura 2.1. Curva de calibración del GPC con patrones de poliestireno.

La cantidad de muestra inyectada en cada ensayo ha sido siempre de 25 μL , con una concentración del 1% (m/V) en tetrahidrofurano (THF) HPLC. Tras asegurar una correcta disolución de los copolímeros durante 12 h con agitación magnética a temperatura ambiente, se ha procedido a filtrar las muestras empleando filtros de nylon de 0,22 μm de tamaño de poro. Como fase móvil se ha empleado un flujo de 1 mL/min del mismo disolvente.

2.4.1. Caracterización de los copolímeros sin purificar

En este apartado nos referimos a los copolímeros sin purificar, tal y como se reciben tras su síntesis y que, por tanto, presentan diferentes cantidades de S y de SB que no han continuado el proceso de polimerización y que están presentes en forma de impurezas. En la figura 2.2 se presentan los cromatogramas obtenidos para los tres copolímeros que serán objeto de estudio. Para cada uno de ellos se observan varios picos a diferentes tiempos de retención, numerados del 1 al 4 en la gráfica para facilitar su descripción. Los copolímeros SBM empleados se denominarán en adelante como SBM-01, SBM-02 y SBM-03.

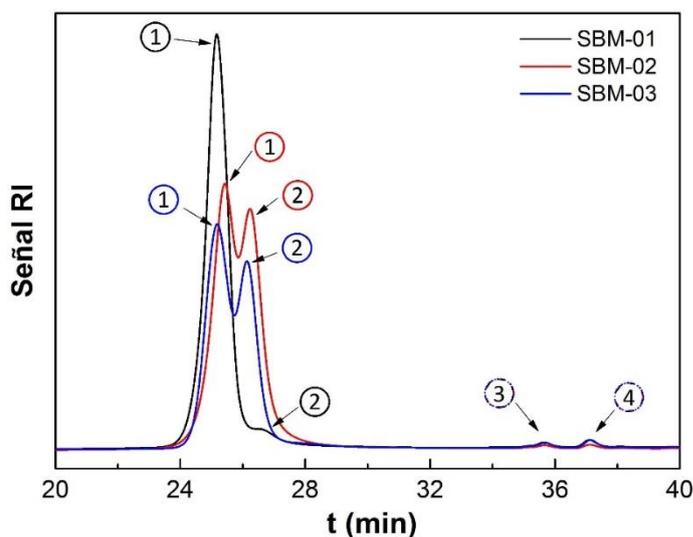


Figura 2.2. Cromatograma GPC de los copolímeros SBM sin purificar donde se identifican cada uno de los diferentes picos obtenidos.

El pico 1, que aparece en todos los casos antes de los 26 min de elución se atribuye a la fracción tribloque (poliestireno-b-polibutadieno-b-polimetacrilato) existente en cada una de las muestras^[1,3,20,26,27]. Se denominará como SBM en este trabajo, presenta mayor masa molecular y constituye la parte a separar del resto para su posterior estudio. El pico 2, que se obtiene entre 26 y 28 min, corresponde a la parte dibloque poliestireno-b-polibutadieno (SB) y al homopolímero S. Este último pico se corresponde por tanto con las impurezas remanentes en el copolímero, que deben ser eliminadas del mismo por su elevada influencia en la estructura final. Tal y como se aprecia en los cromatogramas, las impurezas están presentes en una cantidad significativa, lo que ha hecho necesario desarrollar un protocolo de purificación que pueda emplearse para todos los copolímeros de este tipo. Los cromatogramas sugieren que el copolímero SBM-01 es el que presenta mayor proporción de tribloque respecto a las impurezas presentes, si se observa la relación del pico 1 respecto al pico 2. Por último, en la figura 2.2, también se aprecian dos picos de mucha menor intensidad que los anteriores, numerados como 3 y 4 que aparecen a tiempos de retención mayores, entre 35 y 38 min. Se

corresponden con diversos estabilizantes empleados habitualmente en la formulación de los copolímeros SBM que no deben confundirse con restos de la síntesis. Su identificación se realizará al final de capítulo.

Antes de proceder con la purificación de los copolímeros es conveniente obtener una aproximación de las masas moleculares de cada una de las fracciones a partir de los cromatogramas obtenidos para los copolímeros sin purificar. Para dicho cálculo se han establecido dos intervalos en cada copolímero que corresponden a los picos observados, el primero correspondiente a la fracción SBM y el segundo correspondiente a las impurezas. La figura 2.3 muestra los cromatogramas obtenidos y en la tabla 2.1 se muestran los cálculos correspondientes a la masa molecular de cada uno de los intervalos.

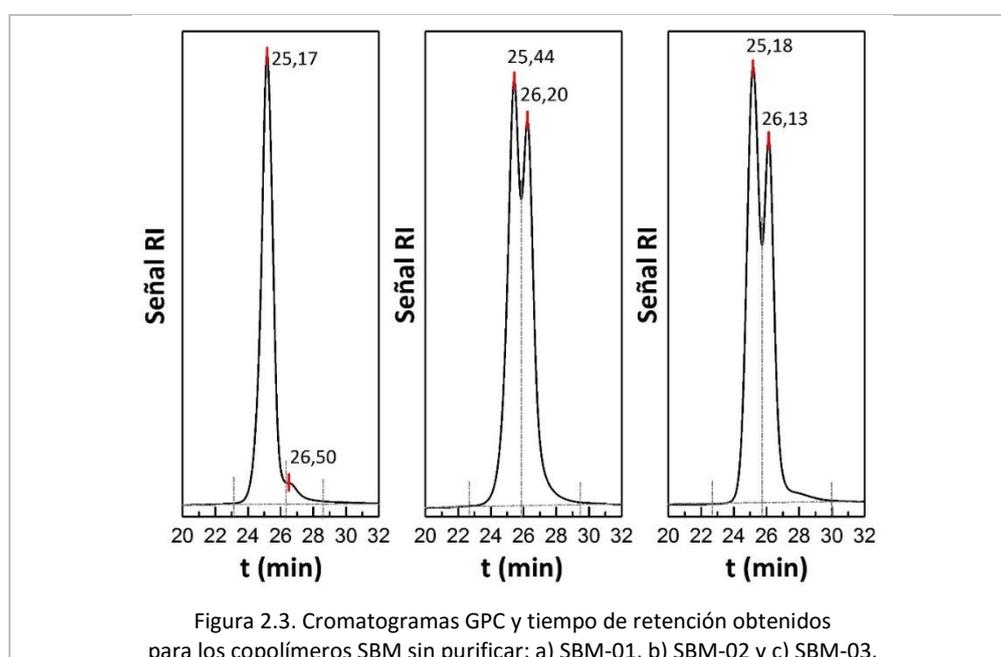


Tabla 2.1. Masas moleculares de los copolímeros sin purificar calculadas en base a patrones de poliestireno.

	Copolímero (sin purificar)	t (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD
SBM-01	Fracción SBM	25,17	115248	124877	1,08
	Fracción impurezas	26,50	41663	43463	1,04
SBM-02	Fracción SBM	25,44	103867	112434	1,08
	Fracción impurezas	26,20	47630	51393	1,08
SBM-03	Fracción SBM	25,18	116529	124293	1,07
	Fracción impurezas	26,13	55052	57500	1,01

Las primeras conclusiones que pueden extraerse de los datos de dicha tabla es que todos los copolímeros tienen fracciones con masas moleculares similares y bajo índice de polidispersidad (PD), tal y como podría esperarse debido a tipo de síntesis empleada. Sin embargo, la intensidad relativa de los picos parece indicar que la composición de los mismos es diferente.

De todo lo comentado hasta el momento podría suponerse que a partir de las áreas de los picos obtenidos por cromatografía sería fácil la determinación del porcentaje de impurezas, entendiendo que el área del pico 1 (figura 2.2) proporciona el porcentaje de fracción SBM contenida en el copolímero mientras que del pico 2 se obtendría el porcentaje de fracciones SB+S (tabla 2.2).

Tabla 2.2. Áreas de los picos 1 y 2 para cada uno de los copolímeros SBM.

Copolímero	% Área Pico 1	% Área Pico 2
SBM-01	97,07	2,93
SBM-02	53,57	46,43
SBM-03	57,41	42,59

El copolímero SBM-01 presenta un porcentaje de impurezas muy bajo. Para este tipo de copolímeros se encuentran reportados habitualmente en la literatura valores mayores del 10% para la fracción SB y cercanos al 1 % para la fracción S^[3,28]. La técnica de GPC, pese a ser indicada para el cálculos de las masas moleculares globales de los copolímeros, resulta menos indicada para cuantificar la cantidad real de cada uno de los componentes presentes en los copolímeros^[29], ya que mediante GPC las moléculas se separan en base a su volumen hidrodinámico y no en base a su masa molecular^[20]. Por tanto, aunque las medidas indican claramente de forma cualitativa la existencia o no de impurezas, para su cuantificación se emplearán otras técnicas.

2.4.2. Purificación de los copolímeros SBM

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los copolímeros de bloque contienen normalmente diferentes cantidades de impurezas en forma de homopolímeros y copolímeros intermedios resultado de la estrategia de síntesis empleada en su preparación. Estas heterogeneidades afectan en todos los casos a las propiedades finales del material por lo que es necesaria su cuantificación y eliminación. Existen diversas estrategias de eliminación de impurezas, o lo que es lo mismo, de separación de estas de la parte tribloque. Los procedimientos más empleados son los métodos de fraccionamiento por lotes, que se basan en el reparto de las moléculas poliméricas entre dos fases. Usualmente, se emplea un sistema

disolvente/precipitante, en el que el copolímero se disuelve en un disolvente apropiado para todos y cada uno de los bloques del mismo con el objetivo de lograr una correcta disolución (~1 % m/V). Posteriormente, por adición de un precipitante y/o descenso de la temperatura la solución se separa en dos fases, la fase rica en copolímero y la fase pobre en el mismo. Una variante de este método sería emplear un único disolvente que fuera bifuncional para el copolímero a purificar, es decir, eficaz con los componentes de las impurezas pero que favoreciera la precipitación del componente (o componentes) presente únicamente en el copolímero deseado y que condujera a la separación del mismo.

Los copolímeros SBM objeto de estudio en este trabajo, contienen fracciones de los homopolímeros S de partida y sobre todo del copolímero dibloque SB, debidas al método de síntesis empleado. Para su purificación se ha optado por el último método descrito, tratando de seleccionar un disolvente eficaz con S y los restos de SB que a su vez favorezca la precipitación del bloque M puesto que este último está presente solamente en la fase tribloque. Dicha precipitación provocará la separación del copolímero tribloque.

En este punto, es importante aclarar que los disolventes orgánicos son necesarios como medio líquido para los procesos de síntesis, extracción, separación, purificación y secado. Además son muy importantes en las metodologías de análisis químicos, espectrometría y en las mediciones de propiedades fisicoquímicas. Pero, por otro lado, la mayoría de ellos presenta propiedades peligrosas y tóxicas, son costosos y generan subproductos que pueden causar problemas ambientales. Aunque la mayor parte de su potencial tóxico es conocido y hay reglas de seguridad para su uso, una prolongada exposición a concentraciones elevadas puede provocar indisposiciones y enfermedades. Por todo ello, algunos disolventes han sido severamente restringidos, siendo uno de los principios de la química verde promover el uso de disolventes menos tóxicos y más respetuosos con el medio ambiente, en los casos en los que pueden ser empleadas alternativas más seguras, o efectuando cambios en las metodologías de síntesis orgánica. Por ello, la sustitución de disolventes orgánicos tóxicos o peligrosos en la industria se ha iniciado hace mucho tiempo, con ejemplos como la sustitución de benceno por tolueno, ciclohexano en lugar tetracloruro de carbono, etc^[30-34]. En este trabajo se han tenido en cuenta estas recomendaciones, tratando de balancear las exigencias de cada proceso y un compromiso con la salud y el medio ambiente, y aunque desafortunadamente no ha sido posible la eliminación completa del uso de disolventes orgánicos, se ha tratado de compensar este inconveniente con un riguroso control de los sistemas de protección individual empleados así como cuidadosos protocolos de minimización y evacuación de residuos para su posterior tratamiento.

De esta forma, teniendo en cuenta los parámetros de solubilidad de los homopolímeros que componen los bloques de los copolímeros que se han utilizado (tabla 2.3), así como los de los disolventes más habituales en estos procesos de purificación (tabla 2.4) y tras diferentes pruebas de solubilidad con los tres copolímeros, se ha concluido que la mejor alternativa para la purificación de dichos copolímeros ha sido el empleo de ciclohexano, ya que disolventes con parámetros de solubilidad mayores solubilizan todos los bloques, incluido el bloque M.

Tabla 2.3. Parámetros de solubilidad^[35] de los diferentes homopolímeros.

TP	δ(MPa^{1/2})
M	19.1
S	18.5
B	16.9

Tabla 2.4. Parámetros de solubilidad^[31] de los diferentes disolventes empleados.

Disolvente	δ(MPa^{1/2})
n-Heptano	15.1
Ciclohexano	16.8
Tolueno	18.2
Cloroformo	19.0
Diclorometano	20.2

El procedimiento propuesto se describe a continuación. Los terpolímeros se han triturado en un molino Retsch, tras sumergir la muestra en nitrógeno líquido, a una velocidad de 16.000 rpm. Una vez obtenida una molienda adecuada, empleando un filtro de 2 mm, se ha llevado a cabo la extracción de unos 3 g de cada muestra con 50 mL de ciclohexano HPLC (Probus) durante 2 horas. La disolución resultante se ha centrifugado a 14.000 rpm a 10 °C durante 10 min en una centrífuga Sigma 3-30K y se ha procedido a separar el sólido centrifugado y el líquido. El sólido se ha vuelto a extraer con otros 50 mL de ciclohexano durante 2 h repitiendo de esta forma el proceso tres veces (3 extracciones), con el objeto de obtener tres fracciones solubles (impurezas) y una insoluble, el sólido remanente tras las tres extracciones (tribloque). En todos los casos se ha procedido finalmente a la eliminación completa del disolvente a vacío durante 24 h.

El comportamiento de cada uno de los tres copolímeros ha sido diferente, tal y como cabía esperar debido probablemente a sus diferencias en composición. Se han obtenido las tres fracciones solubles para cada copolímero pero únicamente en el caso del copolímero SBM-01 se obtienen restos de impurezas en los tres fraccionamientos tras la evaporación del disolvente. Para los copolímeros SBM-02 y SBM-03 no se obtienen impurezas ya en las

segundas fracciones, lo que indica que estas se eliminan en su totalidad en el primer fraccionamiento.

Para comprobar los resultados obtenidos por GPC (tabla 2.2) se han pesado las fracciones obtenidas para cada copolímero. Cabe puntualizar que el objetivo prioritario de la purificación en este estudio es la obtención de la fracción tribloque libre de impurezas y pese a que sería deseable la optimización del rendimiento de la operación para obtener la máxima cantidad posible del mismo, la propia complejidad del proceso ha obligado a priorizar la pureza del tribloque obtenido frente al rendimiento del proceso. Por tanto, se ha optado por arrastrar parte del tribloque con las impurezas para de esta forma hacer posible la eliminación completa de las mismas de la fracción SBM.

Los porcentajes obtenidos por pesada tras la purificación de los tres copolímeros mediante el procedimiento descrito se presentan en la tabla 2.5. El copolímero SBM-01 presenta un porcentaje mayor de impurezas que el calculado previamente, lo cual concuerda mejor con los valores normalmente obtenidos en este tipo de síntesis^[3,26-28]. En el caso del copolímero SBM-02 es probable que, tal y como se ha avanzado previamente, la fase rica en impurezas presente también cierta cantidad de terpolímero, por lo que puede que el resultado real sea algo inferior al obtenido. Esto concuerda con los datos presentados a partir de los ensayos de GPC. Por último, el copolímero SBM-03 presenta un porcentaje de impurezas menor al detectado mediante GPC. El riesgo en este caso sería que la muestra no hubiera sido totalmente purificada, lo que se comprobará a continuación.

Tabla 2.5. Fracción tribloque y porcentaje de impurezas presente en los copolímeros SBM.

Copolímero	% Tribloque	% Impurezas
SBM-01	42,5	57,5
SMB-02	48,6	51,4
SBM-03	71,6	28,4

2.4.3. Caracterización de los copolímeros purificados

Por todo lo expuesto hasta el momento, se ha procedido al análisis de cada una de las fracciones mediante GPC con la finalidad de establecer la validez del método de purificación empleado. En las figuras 2.4 – 2.6 se presentan los resultados obtenidos.

En el caso del copolímero SBM-01 (figura 2.4) los resultados obtenidos para cada una de las fracciones muestran la clave de la discrepancia en el porcentaje de impurezas mostrado previamente. El pico único que se obtiene para el copolímero sin purificar es un solapamiento

de los picos correspondientes a las fracciones SBM y SB, probablemente debido a la menor diferencia entre sus masas moleculares en comparación con la diferencia existente en el caso de los copolímeros SBM-02 y SBM-03. Esta menor diferencia de masas moleculares podrá ser atribuida posteriormente a la composición del copolímero tribloque SBM, ya que como se mostrará en el próximo apartado, éste presenta menor porcentaje del bloque M que los otros dos y por tanto, la contribución de este bloque a su masa molecular es menor que en los otros casos. El pico eluido a 26,50 min y atribuido inicialmente a la fracción SB, se debe a la fracción S que en este caso presenta mejor separación respecto a la fracción dibloque que en los otros dos casos. En definitiva, el porcentaje de impurezas realmente existentes en el copolímero sin purificar es mayor que el calculado inicialmente por GPC sin separar los picos, tal y como se había avanzado al pesar las fracciones obtenidas en el proceso de purificación.

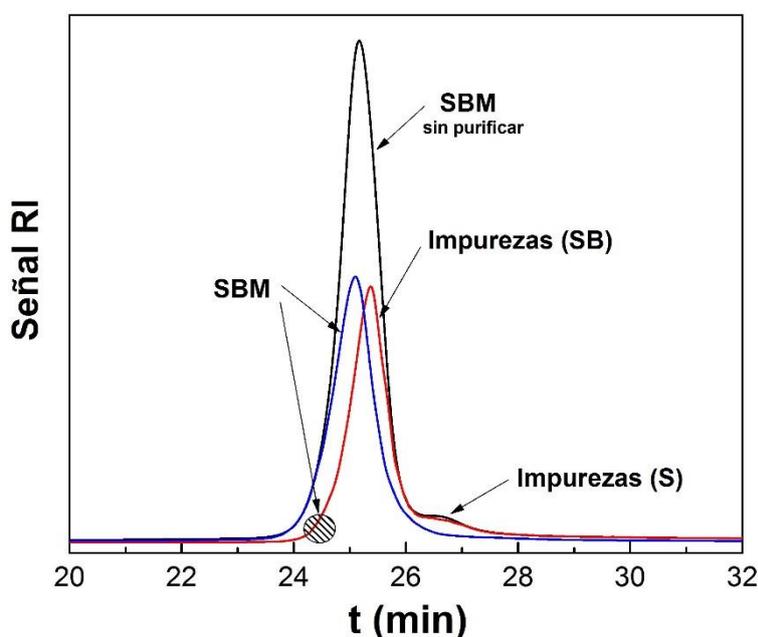


Figura 2.4. Fracciones obtenidas tras la purificación del copolímero SBM-01.

Para el caso del copolímero SBM-02 (figura 2.5), se observa también la completa separación del terpolímero, obteniéndose un único pico. La fracción correspondiente a las impurezas, presenta sin embargo restos del terpolímero. Esto puede apreciarse claramente en el cromatograma, ya que en lugar de un único pico se observa un desdoblamiento cuyo máximo se corresponde al tiempo de retención de la fracción tribloque del copolímero.

De esta forma, puede concluirse que el protocolo es efectivo para la purificación del copolímero pero no del todo eficaz con respecto a su rendimiento ya que en el proceso de purificación se arrastra parte del terpolímero junto a las impurezas. Tal y como hemos indicado

previamente, priorizando la purificación del copolímero tribloque, se seguirá empleando este método para la purificación de este copolímero.

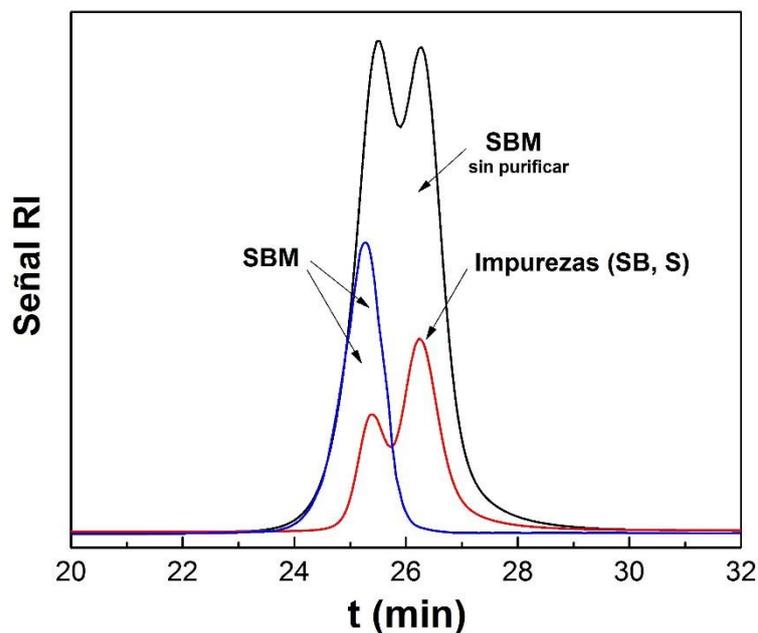


Figura 2.5. Fracciones obtenidas tras la purificación del copolímero SBM-02.

En el caso del copolímero SBM-03 (figura 2.6) los resultados obtenidos son similares aunque el rendimiento también aumenta considerablemente.

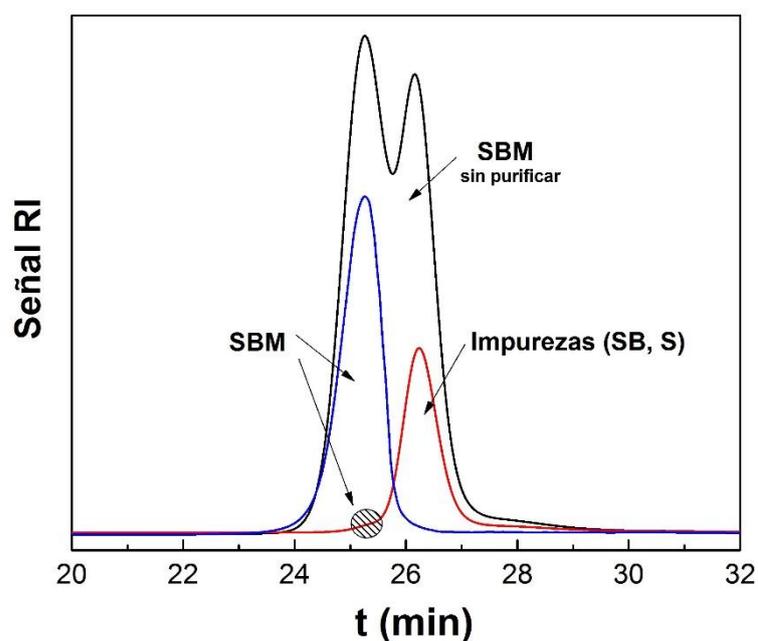


Figura 2.6. Fracciones obtenidas tras la purificación del copolímero SBM-03.

Tanto el terpolímero como las impurezas están prácticamente separadas, ya que en la fracción de impurezas sólo se observa un pequeño hombro correspondiente a la fracción tribloque del copolímero, señalado en la figura con un patrón rallado, por lo que el protocolo de purificación empleado también se establece como válido en este caso.

Finalmente, una vez completamente separada la parte tribloque de los copolímeros SBM sin purificar se pueden establecer sus masas moleculares mediante GPC (tabla 2.6).

Tabla 2.6. Masas moleculares de los copolímeros purificados.

Copolímero purificado	t (min)	Mn	Mw	PD
SBM-01	25,19	96142	121312	1,3
SBM-02	25,31	87839	104837	1,2
SBM-03	25,27	89687	107015	1,2

2.5. Cálculo de la composición de los copolímeros SBM

2.5.1. Resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) constituye una de las técnicas analíticas más utilizadas para la elucidación estructural de moléculas, así como para llevar a cabo estudios de tipo dinámico, cinético y conformacional. Lejos de limitarse a fines cualitativos, la técnica es capaz de determinar, con una adecuada integración de los picos espectrales obtenidos, las cantidades molares relativas de los diferentes protones involucrados en una estructura polimérica y, por lo tanto, cuantificar los componentes o los grupos terminales de un determinado polímero.

De manera simplificada, la RMN es una técnica espectroscópica que se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética por uno de los núcleos de los átomos sometido a un campo magnético en la región de radiofrecuencias (aproximadamente de 4 a 900 MHz). Al igual que ocurre con los electrones, algunos átomos tienen núcleos con espín. El giro de estas partículas cargadas genera un momento magnético a lo largo del eje del giro, de modo que estos núcleos actúan como imanes minúsculos. Uno de los núcleos de mayor interés es el protón, ¹H, que es el núcleo del hidrógeno ordinario. De acuerdo con la mecánica cuántica, si se coloca un protón en un campo magnético externo, su momento puede alinearse con o contra el campo externo. El estado más estable es aquel en que está alineado con el campo, debiendo absorberse energía para invertir el minúsculo imán protónico y así colocarlo

alineado contra el campo (situación menos estable). La energía necesaria para invertir el protón depende de la intensidad del campo externo: cuanto más intenso mayor es la tendencia a permanecer alineado con él y, por tanto, más elevada es la frecuencia de la radiación necesaria para conseguir la inversión. En principio, se podría colocar una muestra en un campo magnético de intensidad constante para obtener un espectro de la misma forma que se hace en las espectroscopias ultravioleta-visible (UV-Vis) o infrarroja (IR). Es decir, aplicando un barrido de frecuencias sobre la muestra y observando la frecuencia característica a la que absorbe. Sin embargo, en la práctica es más conveniente mantener constante la frecuencia de la radiación y variar la intensidad del campo magnético. Para algún valor de la intensidad del campo coincide la energía necesaria para invertir el protón con la de la radiación. Entonces se produce la absorción y se observa una señal, que es el espectro de RMN. Según esta descripción básica, todos los protones de una molécula absorberían exactamente a la misma intensidad de campo y el espectro consistiría en una sola señal que no aportaría información sobre la estructura de la molécula. El hecho de que esto no sea así se debe a que la frecuencia a la que absorbe el protón depende del campo magnético que el protón percibe y esta intensidad de campo efectiva no es la misma que la aplicada. La intensidad efectiva en cada protón depende del entorno de éste (densidad electrónica que rodea el protón y presencia de otros protones cercanos). Así, se podrán identificar un conjunto de protones equivalentes con un entorno ligeramente diferente para producir la misma intensidad de campo efectiva (intensidad específica a la que se produce la absorción). Por tanto, para una determinada radiofrecuencia todos los protones absorben a la misma intensidad de campo efectiva, pero a diferentes intensidades aplicadas. Esta última es la que se mide y la que se emplea para obtener los espectros de RMN. Sin entrar en consideraciones más específicas, los aspectos que deben considerarse por tanto a la hora de analizar un espectro de RMN son el número de señales (información sobre los tipos diferentes de protones que hay en la molécula), las posiciones de las señales o desplazamiento químico δ (entorno electrónico de cada tipo de protón), intensidad de las señales (número de protones de cada tipo) y la división de una señal en varios picos (situación de un protón con respecto a otros protones cercanos)^[36-39]. En el caso de copolímeros de bloque, la técnica del RMN permite la determinación molar y másica de los bloques por los que está constituido, así como otros importantes factores que posteriormente determinaran el comportamiento en la nanoestructuración del copolímero, como el grado de tacticidad de sus bloques, entre otros.

En este trabajo, todas las medidas de ¹H-RMN han sido realizadas en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Gipuzkoa de los Servicios Generales de Investigación SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), en un equipo Bruker Avance 400 perteneciente a dicho Servicio, y empleando como disolvente cloroformo deuterado de la casa Sigma Aldrich.

2.5.1.1. Cálculo de las posiciones teóricas y asignación en el espectro $^1\text{H-RMN}$

Antes de abordar el análisis de los ensayos de $^1\text{H-RMN}$ es conveniente realizar un análisis de los protones de cada una de las estructuras presentes en los copolímeros a estudiar. En las figuras 2.7 – 2.9 se han representado las estructuras de los bloques de dichos copolímeros así como cada uno de los diferentes protones numerados para su posterior elucidación en los espectros que van a obtener.

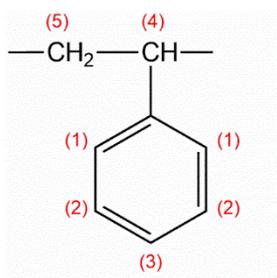


Figura 2.7. Localización de los diferentes protones del bloque S.

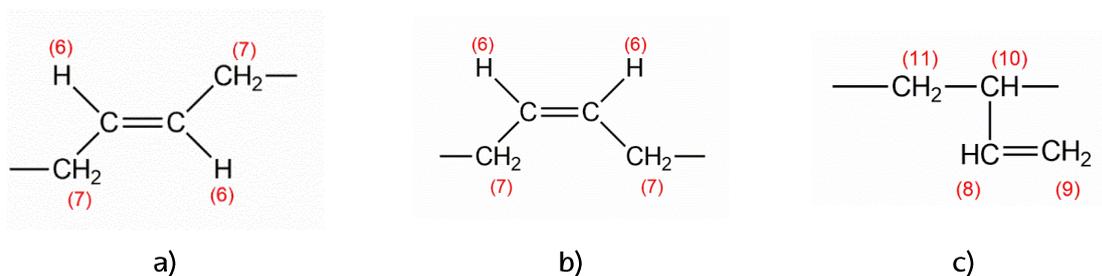


Figura 2.8. Localización de los diferentes protones de cada uno de los bloques B:
a) B_{1,4} trans, b) B_{1,4} cis c) B_{1,2}.

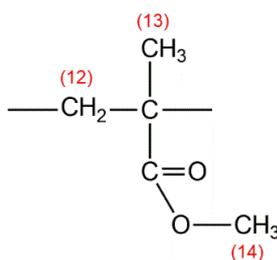


Figura 2.9. Localización de los diferentes protones del bloque M.

En la tabla 2.7 se representan las posiciones teóricas de cada uno de los protones numerados en las figuras 2.7 - 2.9, donde δ viene expresado en ppm relativas a tetrametilsilano (TMS)^[40,41]. Para realizar la asignación de los picos, en las figuras 2.10 - 2.12 se presenta como ejemplo el espectro obtenido para el copolímero SBM-01 purificado. Cada figura corresponde a un

intervalo del espectro dividido en tres zonas para su mejor visualización. Teniendo en cuenta los desplazamientos presentados en la tabla 2.7 pueden realizarse las asignaciones mostradas en la tabla 2.8. En dicha tabla se indica también la nomenclatura del área (integrales A-J) para cada uno de los picos que utilizarán posteriormente en las ecuaciones propuestas para el cálculo de porcentajes.

Tabla 2.7. Posiciones teóricas de los diferentes protones de S, B y M en el espectro ^1H -RMN.

Protón	$\delta(\text{ppm})$	Protón	$\delta(\text{ppm})$
1	7,3	8	5,9
2	7,37	9	5,02/5,07
3	7,27	10	2,16
4	2,76	11	1,29
5	1,87	12	1,91
6	5,42	13	1,38
7	2,0	14	3,68

Tabla 2.8. Asignaciones de los protones de S, B y M y áreas calculadas en los espectros ^1H -RMN obtenidos.

Posición	6,5-7,2	5,6	5,4	5,0	3,7	2,1	1,75-2	1,2-1,7	1,1	0,75
Protón	1, 2, 3	8	6	9	14	7, 4	5	10, 11, 12	13 (<i>mr</i>)	13 (<i>rr</i>)
Integral	13,39	0,72	10,91	1,32	4,19	23,06	5,02	8,42	0,97	2,99
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J

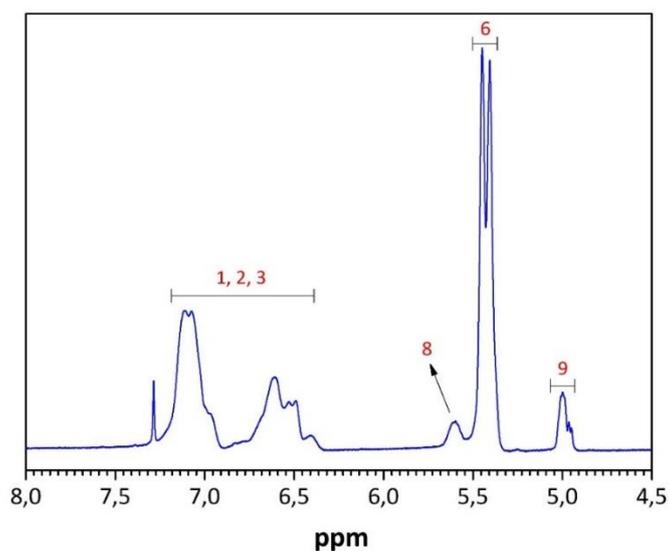


Figura 2.10. Intervalo 8,0 - 4,5 ppm del espectro ^1H -RMN del copolímero SBM-01 purificado.

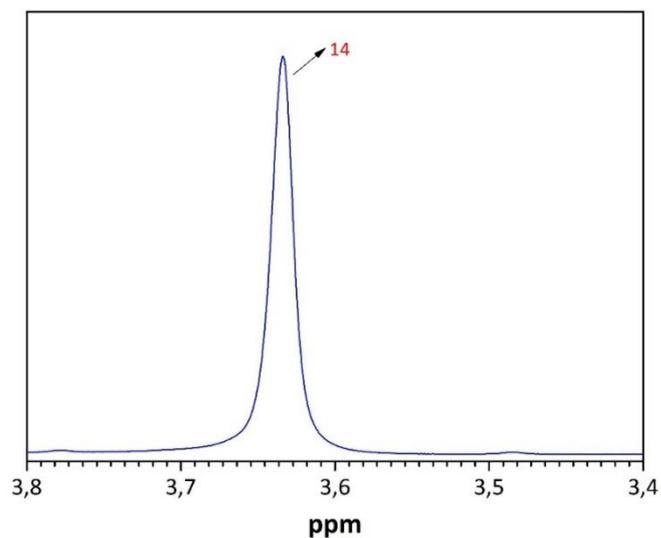


Figura 2.11. Intervalo 3,8 – 3,4 ppm del espectro ^1H -RMN del copolímero SBM-01 purificado.

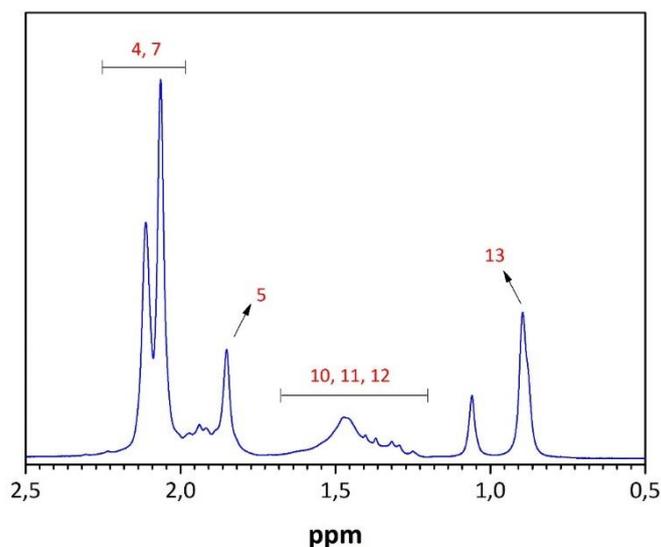
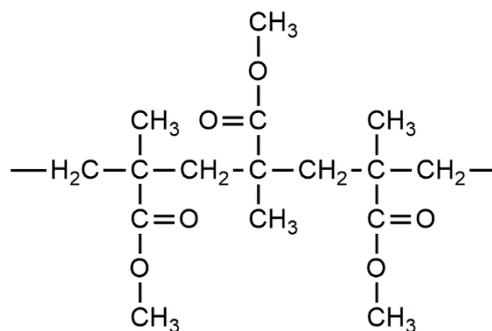
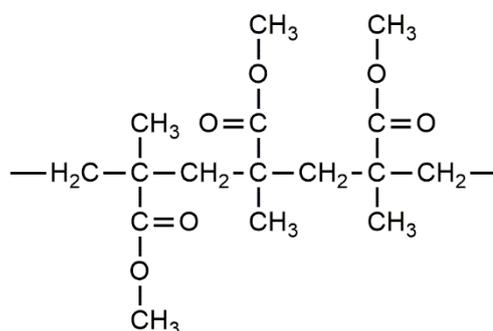
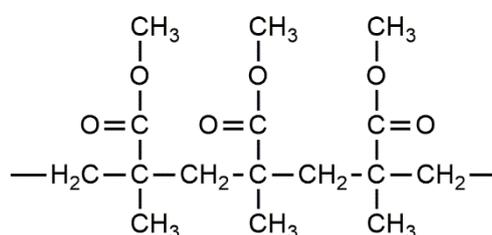


Figura 2.12. Intervalo 2,5 – 0,5 ppm del espectro ^1H -RMN del copolímero SBM-01 purificado.

Cabe destacar que el protón 13, del homopolímero M es sensible a tacticidad (figuras 2.13- 2.15) observándose señales debidas a las secuencias impares (triadas *mr* y *rr*). La triada *mm* está solapada con los protones 10, 11 y 12^[42].

Las triadas (3 unidades repetitivas) están constituidas por 2 diadas *m* (diada meso, que da lugar al polímero isotáctico) y *r* (diada racémica que da lugar al polímero sindiotáctico). Las tres triadas posibles son la *rr* (sindiotáctica), la *mm* (isotáctica) y la *mr* (heterotáctica). El área de estas tres triadas permite el cálculo del coeficiente de isotacticidad.

Figura 2.13. Esquema representativo de la triada *rr* (0,75 ppm).Figura 2.14. Esquema representativo de la triada *mr* (1,1 ppm).Figura 2.15 Esquema representativo de la triada *mm* (1,4 ppm).

2.5.1.2. Cálculo de la composición de los copolímeros

A partir de las áreas de las señales del espectro de protón se puede calcular el porcentaje en moles y en peso de cada componente. El butadieno 1,4 *cis* y *trans* no presentan bandas diferenciadas en el espectro de protón por lo que no es posible calcular la composición de estos componentes mediante esta técnica. La composición de estos isómeros se puede calcular utilizando el espectro de carbono, como se verá en apartados posteriores.

Entre las diversas maneras en las que puede realizarse el cálculo, la aquí propuesta consiste en calcular la contribución por protón de una señal asignada a un único componente para los cálculos de porcentaje molar. Las ecuaciones propuestas se presentan en la tabla 2.9.

Tabla 2.9. Ecuaciones propuestas para el cálculo de composición en moles de los copolímeros SBM.

Integral	H	Ecuación	
A	Aromáticos de S	$S = \frac{A}{5}$	Ecuación 2.1
B + D	Olefinicos de B _{1,2}	$B_{1,2} = \frac{(B+D)}{3}$	Ecuación 2.2
C	Olefinicos de B _{1,4}	$B_{1,4}(\text{cis+trans}) = \frac{C}{2}$	Ecuación 2.3
E	Metilo de M	$M = \frac{E}{3}$	Ecuación 2.4

Las ecuaciones 2.5-2.8. que se representan a continuación ha sido las utilizadas para los porcentajes molares,

$$\%S = \frac{S}{S+B_{1,2}+B_{1,4}(\text{cis+trans})+M} * 100 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$\%B_{1,2} = \frac{PBD_{12}}{S+B_{1,2}+B_{1,4}(\text{cis+trans})+M} * 100 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

$$\%B_{1,4} = \frac{B_{14}}{S+B_{1,2}+B_{1,4}(\text{cis+trans})+M} * 100 \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$\%M = \frac{M}{S+B_{1,2}+B_{1,4}(\text{cis+trans})+M} * 100 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 2.1-2.8, se ha calculado el porcentaje de cada uno de los bloques en los tres copolímeros antes y después de ser purificados, obteniendo los resultados que se presentan en las tablas 2.10-2.11.

Tabla 2.10. Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por ¹H-RMN.

Copolímero (sin purificar)	% mol S	% mol B _{1,2}	% mol B _{1,4}	% mol B (Total)	% mol M
SBM-01	26,3	6,5	53,5	60,0	13,7
SBM-02	53,4	1,3	13,2	15,2	32,1
SBM-03	17,8	4,5	34,8	39,3	42,9

Tabla 2.11. Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por ¹H-RMN.

Copolímero (sin purificar)	% peso S	% peso B _{1,2}	% peso B _{1,4}	% peso B (Total)	% peso M
SBM-01	37,2	4,8	39,3	44,1	18,7
SBM-02	58,2	0,7	7,5	8,6	33,6
SBM-03	22,5	2,9	22,7	25,7	51,9

Los resultados para los copolímeros purificados se presentan en las tablas 2.12 y 2.13.

Tabla 2.12. Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por ¹H-RMN.

Copolímero (purificado)	% mol S	% mol B _{1,2}	% mol B _{1,4}	% mol B (Total)	% mol M
SBM-01	23,3	5,7	45,5	51,2	25,2
SBM-02	36,6	1,2	9,9	11,1	52,3
SBM-03	13,3	3,4	25,3	28,7	58,0

Tabla 2.13. Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por ¹H-RMN.

Copolímero (purificado)	% peso S	% peso B _{1,2}	% peso B _{1,4}	% peso B (Total)	% peso M
SBM-01	31,4	4,0	31,9	35,9	32,7
SBM-02	39,5	0,7	5,5	6,2	54,3
SBM-03	15,8	2,1	15,6	17,7	66,4

Como puede verse, la purificación trae consigo un importante enriquecimiento en el componente acrílico, hecho que parece confirmar la eliminación de poliestireno homopolímero y fracciones del dibloque SB. Este enriquecimiento es importante en todos los casos pero sobre todo para el copolímero SBM-02. Es de señalar además que la relación S/B antes y después de purificar es prácticamente la misma lo cual significa que la mayor parte del extraído debe ser un copolímero dibloque SB de la misma composición del terpolímero.

Teniendo en cuenta que la relación S/B es constante, se podría estimar el porcentaje de extraído ya que,

$$M_{\text{SBM sin purificar}} = M_{\text{SBM purificado}} * \text{fracción}_{\text{purificado}} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Con lo que podemos obtener la fracción del copolímero tribloque presente y por tanto el porcentaje de impurezas en cada copolímero antes de su purificación (Tabla 2.14).

Tabla 2.14. Fracción tribloque extraído y porcentaje de impurezas presente en los copolímeros SBM.

Copolímero	% Copolímero tribloque	% Impurezas
SBM-01	57,2	42,8
SMB-02	61,8	38,2
SBM-03	78,2	21,8

Los resultados obtenidos son comparables con los valores preliminares obtenidos directamente del peso de las fracciones extraídas (tabla 2.5). En ese caso los porcentajes de impurezas eran algo mayores probablemente debido al rendimiento del propio método de purificación que, en mayor o menor medida, arrastra parte del tribloque con las impurezas. Por todo ello, se han considerado más adecuados los valores obtenidos a partir de los cálculos con los espectros ¹H-RMN. Mediante esta técnica se ha llevado a cabo también un estudio de la composición de las fracciones obtenidas en la purificación de los copolímeros. En el caso del copolímero SBM-01 se habían obtenido impurezas en las tres fracciones extraídas mientras que en los otros dos casos únicamente existían impurezas en la primera fracción. Teniendo en cuenta los resultados que se presentan en la tabla 2.15 y 2.16 se observa que las primeras fracciones solubles de todos los copolímeros presentan cierta cantidad de M, entre un 1,5 y un 2,5 %, lo que confirma las s de que en la extracción hay un porcentaje del terpolímero que también se elimina con las impurezas. Por otro lado, la segunda y tercera fracción soluble del copolímero SBM-03 muestran cada vez más terpolímero. La composición de este copolímero, más pobre en el bloque M que los otros dos, hace que el rendimiento del proceso de extracción sea también el menor. Entre los copolímeros SBM-02 y SBM-03 hay una ligera diferencia, presentando la fracción extraída correspondiente al copolímero SBM-02 mayor porcentaje de terpolímero, lo que concuerda con el mismo argumento.

Tabla 2.15. Composición molar calculada por ¹H-RMN para las diferentes fracciones obtenidas en la purificación de los diferentes copolímeros purificados.

Copolímero	Fracción	% mol S	% mol B _{1,2}	% mol B _{1,4}	% mol B (Total)	% mol M
SBM-01	1	29,9	7,5	61,1	68,6	1,5
	2	30,9	6,9	60,2	67,1	2,0
	3	25,3	6,3	50,6	56,9	17,8
SBM-02	1	30,8	7,7	60,0	67,7	1,5
SBM-03	1	72,2	3,6	21,7	25,3	2,5

Tabla 2.16. Composición en peso calculada por ¹H-RMN para las diferentes fracciones obtenidas en la purificación de los diferentes copolímeros purificados.

Copolímero	Fracción	% peso S	% peso B _{1,2}	% peso B _{1,4}	% peso B (Total)	% peso M
SBM-01	1	44,7	5,8	47,4	53,2	2,2
	2	45,7	5,3	46,2	51,5	2,8
	3	35,2	4,5	36,5	41,1	23,8
SBM-02	1	45,7	5,9	46,2	52,2	2,1
SBM-03	1	82,3	2,1	12,8	15,0	2,7

A modo de resumen, en la tabla 2.17 se sintetizan en un esquema las fracciones másicas de los bloques de los tres copolímeros tribloque purificados y la relación porcentual entre la fracción tribloque y las impurezas eliminadas. Como puede observarse la composición de los tres copolímeros es sustancialmente diferente. El copolímero SBM-01 presenta porcentajes similares para los tres bloques lo que lo convierte en un copolímero del tipo ABC simétrico. El copolímero SBM-02 presenta también simetría en cuanto a la proporción másica de sus bloques finales, presentando una proporción del bloque B muy baja y una cantidad del bloque M ligeramente superior al anterior copolímero. El copolímero SBM-03 es el más asimétrico, ya que el porcentaje del bloque final de M representa el doble de la suma de los otros dos bloques. Este aumento paulatino en la fracción de M es precisamente la explicación de la presencia de un porcentaje mucho menor de impurezas en el copolímero SBM-03 frente a las existentes en los otros dos copolímeros. Los copolímeros SBM-01 y SBM-02 presentan porcentajes de impurezas cercanos al 40 % mientras que el tercero únicamente presenta un 20 % aproximadamente. Ello puede deberse a que, como se ha explicado en apartados anteriores, la polimerización de la parte dibloque SB finaliza en el proceso de síntesis al añadir el homopolímero M, y considerando que terminan el mismo número de aniones en todas las reacciones, el valor relativo en peso de esta fracción es menor para los casos en que el bloque M es mayor.

Tabla 2.17. Fracciones másicas constituyentes de los copolímeros SBM purificados y relación porcentual copolímero tribloque/impurezas presentes en los mismos.

Copolímero tribloque	% Másico bloques			% Tribloque/Impurezas	
	S	B	M	SBM	SB, S
SBM-01	31	36	33	57	43
SBM-02	40	6	54	62	38
SBM-03	16	18	66	78	22

El aumento relativo del bloque M en cada uno de los copolímeros será uno de los ejes centrales en el estudio de las morfologías obtenidas para estos copolímeros en los siguientes capítulos.

2.5.1.3. Cálculo del coeficiente de isotacticidad del M

A partir los espectros de $^1\text{H-RMN}$ también es interesante el cálculo del coeficiente de isotacticidad de M en las muestras, teniendo en cuenta el área (A) de las señales a 1,1 y 0,75 ppm. La señal a 1.1 corresponde al protón 13 en la triada *mr* mientras que la señal a 0,75 corresponde al protón 13 de la triada *rr*. No ha sido posible calcular la fracción de cada triada debido a que la señal de la triada *mm* está solapada en la banda de 1,4. Sin embargo, la señal a

3,7 ppms debida a los metilos 14 del bloque M que no es sensible a tacticidad debe tener el mismo área que la suma de las tres triadas *mm*, *mr* y *rr*. Por tanto, $A_{mr} = \text{Área señal a 1.1 ppm}$; $A_{rr} = \text{Área señal a 0,75 ppm}$; $A_{mm} = \text{Área a 3,7 ppm} - A_{mr} - A_{rr}$. De esta forma, el porcentaje de cada triada vendría dado por:

$$\%_{mm} = \frac{A_{mm}}{A_{mm} + A_{mr} + A_{rr}} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$\%_{mr} = \frac{A_{mr}}{A_{mm} + A_{mr} + A_{rr}} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

$$\%_{rr} = \frac{A_{rr}}{A_{mm} + A_{mr} + A_{rr}} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Y el coeficiente de isotacticidad σ se calcula a partir de la siguiente fórmula,

$$\sigma = mm + \frac{mr}{2} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Los resultados obtenidos para los copolímeros purificados se muestran en la tabla 2.18.

Tabla 2.18. Coeficiente de isotacticidad de los copolímeros purificados obtenidos por $^1\text{H-RMN}$.

Copolímero	$\%_{mm}$	$\%_{mr}$	$\%_{rr}$	σ
SBM01	0,11	0,21	0,69	0,21
SBM02	0,12	0,20	0,68	0,22
SBM03	0,11	0,20	0,69	0,21

De los resultados pude extraerse que el bloque M es fundamentalmente sindiotáctico ya que la triada que tiene mayor proporción es la *rr* y el coeficiente de isotacticidad es inferior a 0,5^[43].

2.5.2. Resonancia magnética nuclear de carbono ($^{13}\text{C-RMN}$)

Si la resonancia magnética nuclear de ^1H , permite elucidar estructuras químicas observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, la espectroscopia de $^{13}\text{C-RMN}$ lo hace a través de la determinación del entorno magnético de los átomos de carbono. Ajustando el valor del campo magnético aplicado o el de la frecuencia usada, es posible fijar unas condiciones tales que hagan entrar en resonancia a otros núcleos distintos de los protones ya que los únicos isótopos no observables son los que tienen un número cuántico de espín nuclear igual a cero. El isótopo del carbono más abundante en la naturaleza es el ^{12}C , sin embargo, tiene un número par de protones y un número par de neutrones, y por lo tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. Por el

contrario, el isótopo de ^{13}C tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un espín magnético. Esta es la razón por la cual la ^{13}C -RMN es menos sensible en intensidad que la ^1H -RMN, ya que solamente el 1 % de los átomos de carbonos posee espín y además, la frecuencia de resonancia del ^{13}C , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la ^1H -RMN. Los desplazamientos químicos del carbono son, sin embargo, varias decenas de veces mayores que los del hidrógeno, debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser apantallantes o desapantallantes.

Por otro lado, al no haber desdoblamientos espín-espín debido a la poca abundancia del isótopo, las señales en el espectro de ^{13}C son líneas verticales. Ello reduce enormemente el número de átomos que entran en resonancia, así como la probabilidad de que un núcleo de ^{13}C esté adyacente a otro núcleo de ^{13}C , lo que le confiere mayor resolución que a la ^1H -RMN^[44,45].

En este trabajo se ha empleado ^{13}C -RMN como complemento de los resultados obtenidos previamente mediante ^1H -RMN para así completar la caracterización de los copolímeros a estudio. Todas las medidas de ^{13}C -RMN han sido realizadas igual que en el apartado anterior, en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Gipuzkoa de los Servicios Generales de Investigación SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), en un equipo Bruker Avance 400, empleando como disolvente cloroformo deuterado de la casa Sigma Aldrich.

2.5.2.1. Cálculo de las posiciones teóricas y asignación en el espectro ^{13}C -RMN

Siguiendo las mismas pautas que en el apartado anterior, antes de abordar el análisis de los espectros de ^{13}C -RMN se ha procedido a realizar la asignación de los correspondientes localizadores del átomo de carbono en las estructuras de los diferentes constituyentes de los copolímeros SBM. Dichas asignaciones se representan en las figuras 2.16-2.18. correspondientes a cada uno de los bloques constituyentes de los copolímeros.

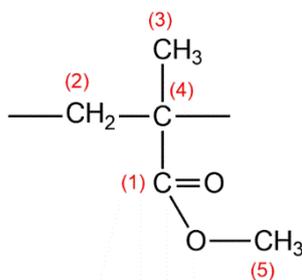


Figura 2.16. Localización de los diferentes carbonos del bloque M.

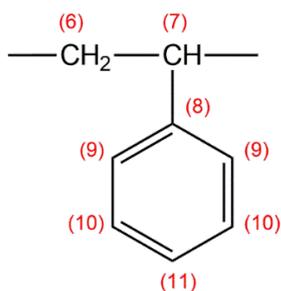


Figura 2.17. Localización de los diferentes carbonos del bloque S.

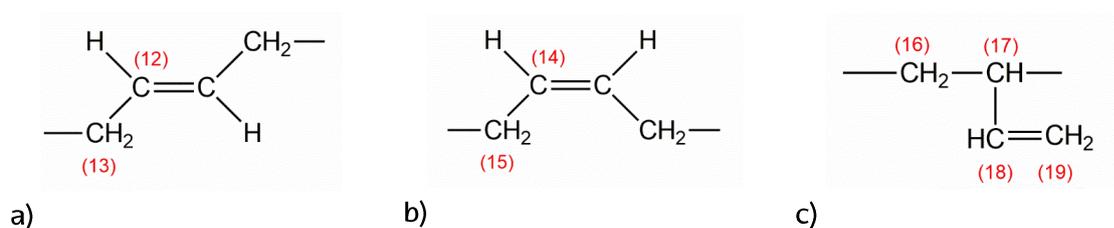


Figura 2.18. Localización de los diferentes carbonos de cada uno de los bloques B;

a) B_{1,4} trans, b) B_{1,4} cis c) B_{1,2}.

El espectro ¹³C-RMN para los copolímeros SBM se muestra en las figuras 2.19-2.24. Como en el correspondiente a la ¹H-RMN, dicho espectro se ha dividido en partes para su observación con mejor detalle. Cada una de las figuras corresponde por tanto a un intervalo del espectro ¹³C-RMN y en ellas esta indicado el número de carbono correspondiente a cada pico, el bloque del que procede y el valor del área obtenida.

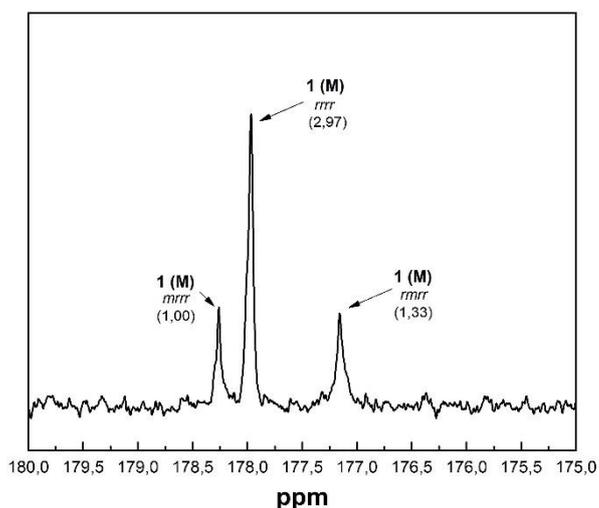


Figura 2.19. Asignaciones del espectro de ¹³C-RMN en el intervalo de 180-175 ppm.

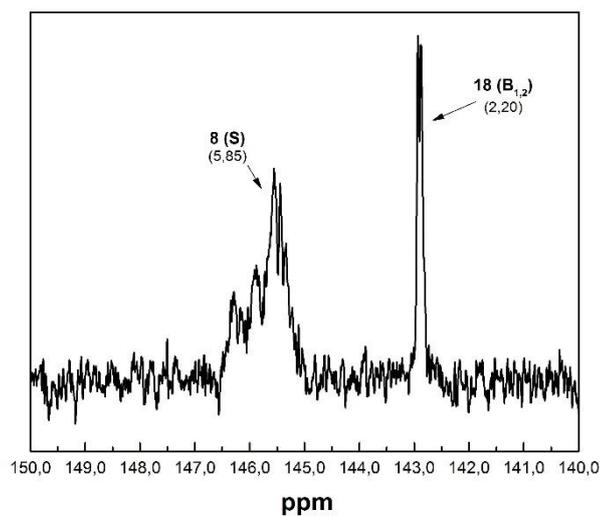


Figura 2.20. Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 147-141 ppm.

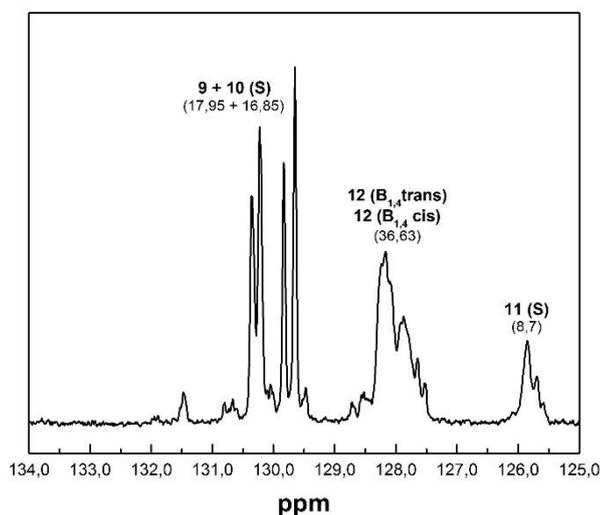


Figura 2.21. Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 132-125 ppm.

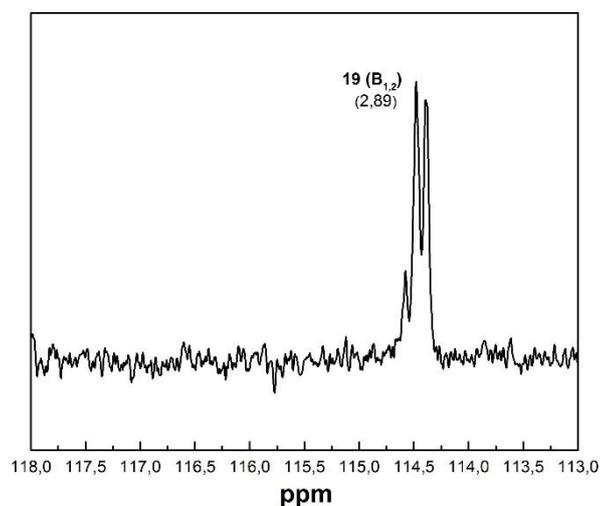


Figura 2.22. Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 115-113 ppm.

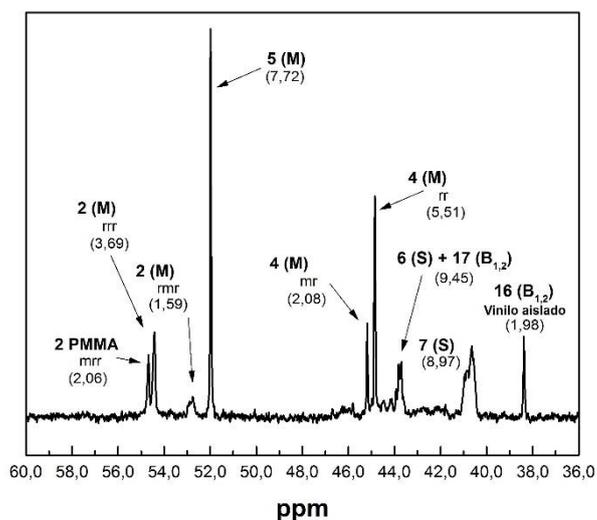


Figura 2.23. Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 60-36 ppm.

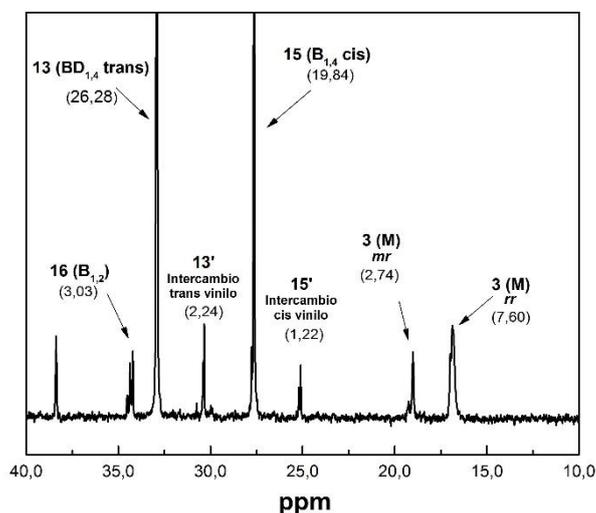


Figura 2.24. Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 40-10 ppm.

Las posiciones y áreas de los diferentes carbonos indicadas en el anterior espectro ^{13}C -RMN se recogen en las tablas 2.19-2.21.

Tabla 2.19. Estructura y asignación de los diferentes carbonos del bloque M.

Carbono	Posición	Área	Carbono	Posición	Área
1 (<i>mrrr</i>)	178,26	1	3 (<i>mr</i>)	18,99	2,74
1 (<i>rrrr</i>)	177,96	2,97	3 (<i>rr</i>)	16,85	7,60
1 (<i>rmrr</i>)	177,15	1,33	4 (<i>mr</i>)	45,17	2,08
2 (<i>mrr</i>)	54,66	2,06	4 (<i>rr</i>)	44,83	5,51
2 (<i>rrr</i>)	54,40	3,69	5	51,97	7,72
2 (<i>rmr</i>)	52,74	1,59			

Tabla 2.20. Estructura y asignación de los diferentes carbonos del bloque S.

Carbono	Posición	Área
6	43,81 (solapada con señal de B _{1,2})	9,45
7	40,62	8,97
8	145,55	5,85
9+10	130-129	17,95+16,85
11	125,84	8,70

Tabla 2.21. Estructura y asignación de los diferentes carbonos del bloque B.

Carbono	Posición	Área
12,14	127,86	36,63
13	32,89	26,28
15	27,61	19,84
15' (intercambio cis vinilo)	25,19	1,22
13' (intercambio trans vinilo)	30,39	2,24
16	34,35	3,03
16 (vinilo aislado)	38,36	1,98
17	43,81 (solapada con señal de S)	9,45
18	142,92	2,20
19	114,47	2,89

Las asignaciones realizadas en el espectro de carbono se ven corroboradas en el experimento multipulso DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). El experimento DEPT es una técnica de doble resonancia que envuelve la irradiación de la muestra con dos campos magnéticos oscilantes, uno de ellos en la frecuencia del carbono y el otro en la del protón. El experimento DEPT logra separar el espectro total de carbono en subspectros individuales para los carbonos terciarios, secundarios y primarios utilizando para ello una secuencia de compleja de pulsos. Mediante este experimento se puede determinar el número de protones unidos a un carbono^[46].

Así, los carbonos cuaternarios no dan señal, los metinos y metilos dan una señal positiva mientras que los metilenos dan una señal negativa. Las figuras 2.25-2.29 muestran por zonas el espectro de ¹³C-RMN (en azul) de la muestra correspondiente al copolímero SBM-01, con su correspondiente señal DEPT (en rojo), pudiéndose observar la validez de las asignaciones realizadas previamente. Así mismo se indica el carbono que corresponde a cada pico como su bloque de procedencia.

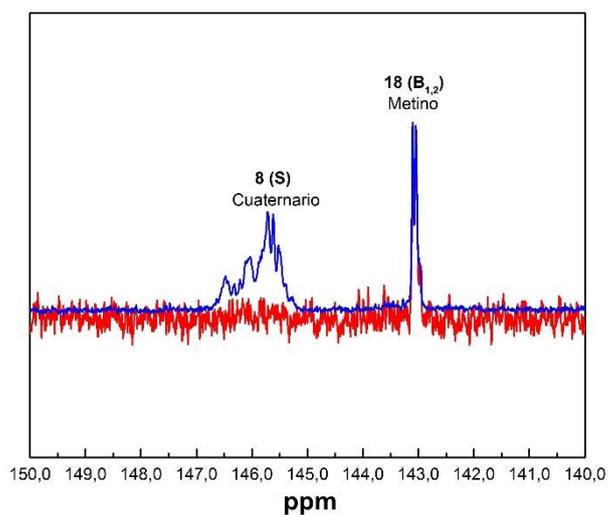


Figura 2.25. Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 150-140 ppm.

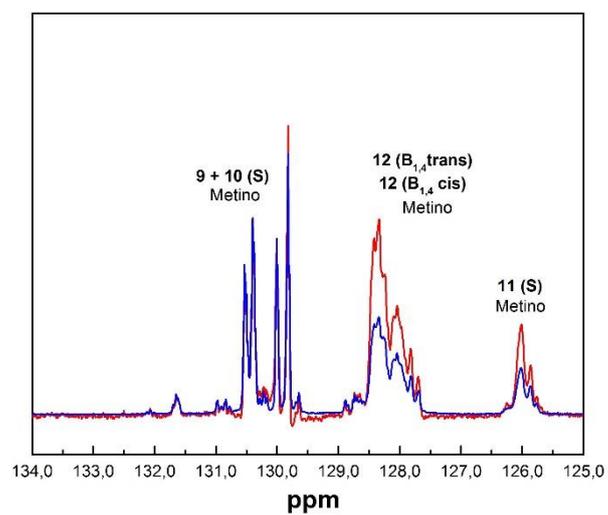


Figura 2.26. Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 134-124 ppm.

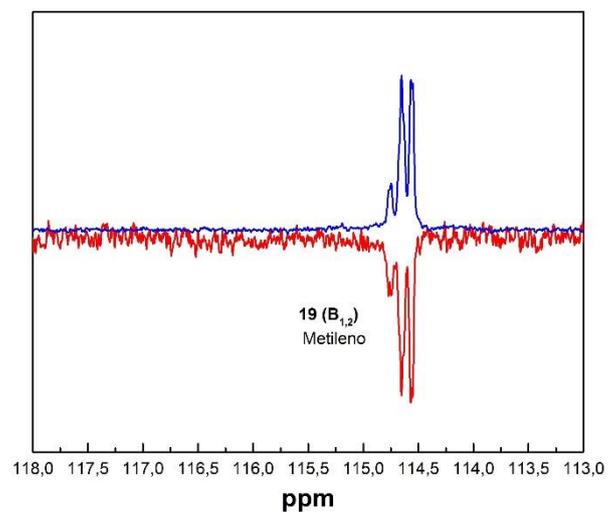


Figura 2.27. Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 120-110 ppm.

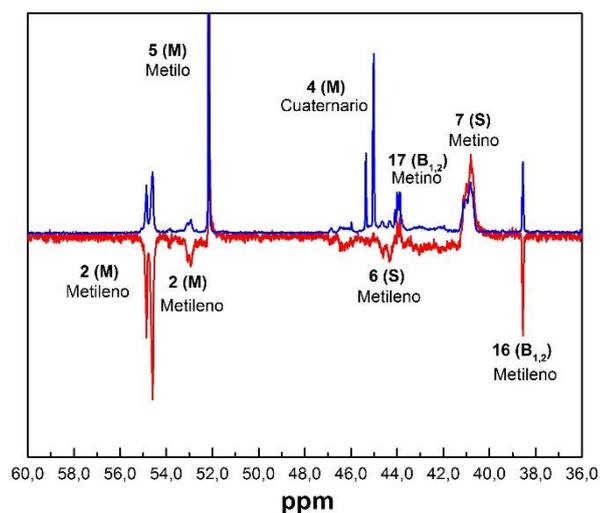


Figura 2.28. Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 58-38 ppm.

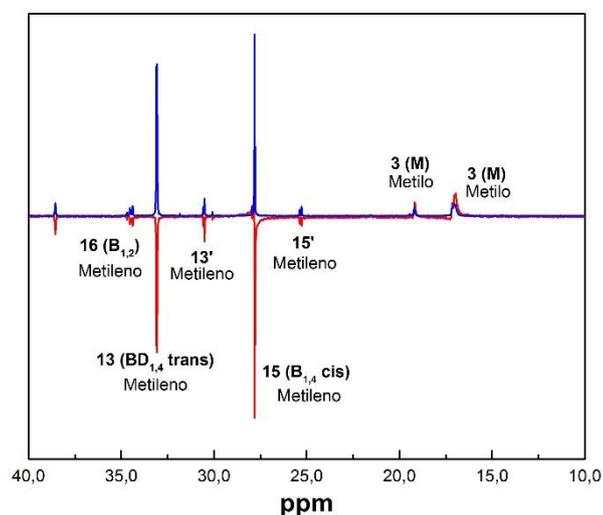


Figura 2.29. Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 38-14 ppm.

2.5.2.2. Cálculo de la composición de los copolímeros

A partir del área de las señales de los carbonos 13 y 15 se ha calculado el porcentaje de isómeros cis y trans en el bloque B que no es posible determinar a partir del espectro ^1H , a través de la siguiente ecuación,

$$\%_{\text{trans}} = \frac{A_{32,89} + A_{30,39}}{A_{32,89} + A_{30,30} + A_{27,61} + A_{25,19}} * 100 = 57 \% \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Además, a partir de las señales de intercambio vinilo 14, se ha calculado la longitud promedio de unidades B_{1,4} como:

$$L_{B_{1,4}} = \frac{2*(A_{27,61} + A_{32,89})}{(A_{25,19} + A_{30,39})} = 27 \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Cabe destacar además la presencia de la banda a 38.36, debida a los metilenos del vinilo aislado, que confirma que la longitud de este bloque es muy corta.

A partir del espectro de carbono también se ha calculado la composición de los copolímeros de una forma orientativa. Es de señalar que el área de la señal 8 del bloque S debería ser una cuarta parte de la suma de las áreas de los protones 9 y 10 y es claramente inferior. Este hecho refleja que el área de las diferentes señales no es cuantitativa y que la misma está afectada por los diferentes tiempos de relajación de los espines así como por el efecto NOE (Nuclear Overhauser). El efecto NOE se produce como consecuencia de la adquisición del espectro de carbono totalmente desacoplado. El efecto NOE produce un aumento de la intensidad de una señal de un núcleo (en este caso de carbono) cuando éste se encuentra cerca de otro núcleo (en este caso protón) que está siendo simultáneamente irradiado^[46].

Debido a que todos los núcleos de carbono no tienen el mismo número de protones cerca, el aumento de la intensidad de la señal depende del número de protones unidos al carbono, lo que hace que las señales del espectro de carbono cuando éste se adquiere totalmente desacoplado no sean totalmente cuantitativas. Este efecto puede ser minimizado utilizando secuencias complejas de pulsos (inverse gated decoupling). A pesar de ello se realizó el análisis cuantitativo a partir de las ecuaciones 2.16 - 2.20 planteadas a continuación. Para el cálculo se han excluido los carbonos cuaternarios que son los que mayores errores darían en el área y aquellos carbonos que presentan señales solapadas,

$$S = \frac{A_{9-11}}{5} = 8,70 \quad \text{Ecuación 2.16}$$

$$M = \frac{A_{2,3,5}}{3} = 8,47 \quad \text{Ecuación 2.17}$$

$$B_{1,4} \text{ cis} = \frac{A_{15-15'}}{2} = 10,53 \quad \text{Ecuación 2.18}$$

$$B_{1,4} \text{ trans} = \frac{A_{13-13'}}{2} = 14,26 \quad \text{Ecuación 2.19}$$

$$B_{1,2} = \frac{A_{16,18,19}}{3} = 3,37 \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Para el cálculo de porcentajes se han empleado las ecuaciones 2.21-2.25,

$$\% S = \frac{S}{S + M + B_{1,4 \text{ cis}} + B_{1,4 \text{ trans}} + B_{1,2}} * 100 \quad \text{Ecuación 2.21}$$

$$\% M = \frac{M}{S + M + B_{1,4 \text{ cis}} + B_{1,4 \text{ trans}} + B_{1,2}} * 100 \quad \text{Ecuación 2.22}$$

$$\% B_{1,4 \text{ cis}} = \frac{B_{1,4 \text{ cis}}}{S + M + B_{1,4 \text{ cis}} + B_{1,4 \text{ trans}} + B_{1,2}} * 100 \quad \text{Ecuación 2.23}$$

$$\% B_{1,4 \text{ trans}} = \frac{B_{1,4 \text{ trans}}}{S + M + B_{1,4 \text{ cis}} + B_{1,4 \text{ trans}} + B_{1,2}} * 100 \quad \text{Ecuación 2.24}$$

$$\% B_{1,2} = \frac{B_{1,2}}{S + M + B_{1,4 \text{ cis}} + B_{1,4 \text{ trans}} + B_{1,2}} * 100 \quad \text{Ecuación 2.25}$$

Las tablas 2.22 y 2.23 muestran los valores obtenidos para el porcentaje relativo de $B_{1,4 \text{ trans}}$ y la longitud de la secuencia de $B_{1,4}$, para los copolímeros sin purificar y purificados.

Tabla 2.22 Porcentaje relativo de $B_{1,4 \text{ trans}}$ y longitud de la secuencia $B_{1,4}$ para los copolímeros sin purificar.

Copolímero (sin purificar)	% $B_{1,4 \text{ trans}}$	$L_{B_{1,4}}$
SBM-01	57,3	24,8
SBM-02	58,6	21,0
SBM-03	56,8	21,3

Tabla 2.23 Porcentaje relativo de $B_{1,4 \text{ trans}}$ y longitud de la secuencia $B_{1,4}$ para los copolímeros purificados.

Copolímero (purificado)	% $B_{1,4 \text{ trans}}$	$L_{B_{1,4}}$
SBM-01	57,5	26,6
SBM-02	57,0	21,4
SBM-03	56,1	21,8

Se puede observar que tanto el porcentaje de B trans como la longitud promedio de los segmentos de polibutadieno 1,4 se mantienen constantes, lo que significa que estos parámetros no dependen de la composición de los copolímeros SBM. Las tablas 2.24-2.27 muestran porcentajes molares y másicos de los distintos componentes de los copolímeros antes y después de ser purificados, calculados a partir de los espectros ^{13}C -RMN.

Tabla 2.24. Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por ¹³C-RMN.

Copolímero (sin purificar)	% mol S	% mol B _{1,4} cis	% mol B _{1,4} trans	% mol B _{1,2}	% mol B (Total)	% mol M
SBM-01	21,2	26,6	35,7	6,9	69,2	9,6
SBM-02	46,8	8,5	14,9	3,5	26,9	26,3
SBM-03	13,3	21,3	25,6	3,4	50,3	36,4

Tabla 2.25. Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por ¹³C-RMN.

Copolímero (sin purificar)	% peso S	% peso B _{1,4} cis	% peso B _{1,4} trans	% peso B _{1,2}	% peso B (Total)	% peso M
SBM-01	31,9	20,8	27,9	5,4	54,1	13,9
SBM-02	54,4	5,1	9,0	2,1	16,2	29,4
SBM-03	17,9	14,9	17,9	2,4	35,1	47,0

Tabla 2.26. Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por ¹³C-RMN.

Copolímero (purificado)	% mol S	% mol B _{1,4} cis	% mol B _{1,4} trans	% mol B _{1,2}	% mol B (Total)	% mol M
SBM-01	19,5	23,6	31,8	6,1	61,5	19,0
SBM-02	32,4	8,4	10,3	3,6	22,3	45,3
SBM-03	14,4	11,7	14,8	4,2	30,7	54,9

Tabla 2.27. Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por ¹³C-RMN.

Copolímero (purificado)	% peso S	% peso B _{1,4} cis	% peso B _{1,4} trans	% peso B _{1,2}	% peso B (Total)	% peso M
SBM-01	28,0	17,6	23,7	4,5	45,9	26,2
SBM-02	37,0	5,0	6,1	2,1	13,2	49,8
SBM-03	17,3	7,3	9,2	2,6	19,2	63,5

Una vez obtenidas las composiciones mediante las dos técnicas de RMN, se ha utilizado la ecuación 2.9 para calcular los porcentajes de impurezas presentes en los copolímeros en bruto tal y como se realizó con los datos obtenidos mediante ¹H-RMN. Los resultados se presentan en la tabla 2.28.

Tabla 2.28. Fracción tribloque extraído y porcentaje de impurezas presente en los copolímeros SBM.

Copolímero	% Tribloque	% Impurezas
SBM-01	53,0	47,0
SMB-02	59,0	41,0
SBM-03	74,0	26,0

Finalmente, en las tablas 2.29 y 2.30 se muestran sendos esquemas comparativos de los resultados de composición obtenidos por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, así como los obtenidos en el cálculo de porcentajes de impurezas presentes en los copolímeros dibloque.

Tabla 2.29. Comparativa de las fracciones másicas de los diferentes bloques de los copolímeros SBM purificados obtenidas mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Copolímero (purificado)	% Másico bloques ^1H -RMN			% Másico bloques ^{13}C -RMN		
	S	B	M	S	B	M
	SBM-01	31	36	33	28	46
SBM-02	40	6	54	37	13	50
SBM-03	16	18	66	17	20	63

Tabla 2.30. Comparativa de la relación porcentual copolímero tribloque/impurezas presentes en los copolímeros SBM purificados obtenidas mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Copolímero tribloque	% Tribloque/Impurezas ^1H -RMN		% Tribloque/Impurezas ^{13}C -RMN	
	SBM	SB, S	SBM	SB, S
	SBM-01	57	43	53
SBM-02	62	38	59	41
SBM-03	78	22	74	26

Puede observarse que aunque las tendencias de composición para un mismo copolímero antes y tras purificar son similares, utilizando para el cálculo el espectro de carbono se obtienen composiciones más ricas en el bloque B. Teniendo en cuenta las consideraciones previamente realizadas sobre el área de las señales de carbono, se considera que los resultados obtenidos en cuanto a composición en el espectro de protón son más apropiados.

2.5.2.3. Cálculo de coeficiente de isotacticidad del bloque M

El bloque M es fundamentalmente sindiotáctico, tal y como se ha visto en el espectro de protón y al contar con bloques largos no parece probable que la secuencia esté afectada por la tacticidad. En este homopolímero, el metileno es sensible a secuencias pares (diada, tétada, etc.) mientras que el resto de carbonos (el carbonilo, los dos metilos y el carbono cuaternario) son sensibles a secuencias impares (triadas, pentadas, etc.). A partir de los espectros de carbono también se puede calcular la tacticidad del bloque M y confirmar los resultados

obtenidos en el espectro de protón. Así a partir de las pentadas del carbono 1, asumiendo que el área de las otras pentadas que no vemos es cero, se puede obtener el valor de $rrrr$ como,

$$rrrr = \frac{A_{177,96}}{A_{177,96} + A_{178,26} + A_{177,15}} \quad \text{Ecuación 2.26}$$

Donde se ha obtenido que $rrrr = 0,56$. El coeficiente de isotacticidad puede calcularse mediante la ecuación 2.27,

$$\sigma = 1 - \sqrt[4]{rrrr} \quad \text{Ecuación 2.27}$$

Obteniéndose un valor de 0,13. También se puede calcular la tacticidad a partir de los carbonos 2, 3 y 4.

Para el carbono 3,

$$rr = \frac{A_{16,85}}{A_{16,85} + A_{18,99}} = 0,74 \quad \text{Ecuación 2.28}$$

$$\sigma = 1 - \sqrt{rr} = 0,14 \quad \text{Ecuación 2.29}$$

Para el carbono 4,

$$rr = \frac{A_{44,83}}{A_{44,83} + A_{45,17}} = 0,73 \quad \text{Ecuación 2.30}$$

$$\sigma = 1 - \sqrt{rr} = 0,15 \quad \text{Ecuación 2.31}$$

Y finalmente para el carbono 2,

$$rr = \frac{A_{54,40}}{A_{54,40} + A_{54,65} + A_{52,74}} = 0,50 \quad \text{Ecuación 2.32}$$

$$\sigma = 1 - \sqrt[3]{rrr} = 0,20 \quad \text{Ecuación 2.33}$$

Los resultados obtenidos son en general son muy similares e independientes del carbono utilizado. La desviación observada para el coeficiente de isotacticidad calculado a partir del carbono 2 se puede atribuir al ligero solapamiento de las señales mrr y rrr . Los resultados obtenidos para todas las muestras se resumen en la tabla 2.31. De los datos de la tabla, se puede destacar que el carbono 2 no parece adecuado para determinar la tacticidad del M ya que, como se ha comentado previamente, los picos de las tetradas mrr y rrr están ligeramente solapados. Por otro lado, utilizando los otros carbonos, para cada muestra, se obtienen valores muy similares del coeficiente de isotacticidad. Además comparando las diferentes muestras

se obtienen valores del coeficiente muy similares lo que parece indicar que la tacticidad del M no depende de la composición del copolímero.

Tabla 2.31. Coeficiente de isotacticidad de los copolímeros purificados obtenidos por ^{13}C -RMN.

Copolímero	$\sigma(\text{C1})$	$\sigma(\text{C3})$	$\sigma(\text{C4})$
SBM01	0,13	0,14	0,15
SBM02	0,14	0,14	0,15
SBM03	0,13	0,11	0,12

Comparando los resultados obtenidos por ^{13}C -RMN con los obtenidos previamente por ^1H -RMN, es de destacar que los cálculos realizados con el espectro de carbono dan lugar a valores ligeramente inferiores del coeficiente de isotacticidad, obteniéndose un valor de M más sindiotáctico. Esta discrepancia está seguramente originada por el solapamiento con otras bandas de la banda asignada a la triada *mm* en protón, que ha tenido que ser calculada restando el valor del área de las triadas *mr* y *rr* al área de la banda del protón 14. Por todo lo expuesto se puede considerar que los valores obtenidos mediante ^{13}C -RMN son más adecuados que los obtenidos por ^1H -RMN.

En la literatura pueden encontrarse diferentes métodos de nomenclatura que permiten identificar rápidamente las principales características de los copolímeros de bloque únicamente por su denominación. A partir de este momento, una vez caracterizados los copolímeros que serán objeto de estudio en este trabajo, la nomenclatura seguida será una de las más empleadas con este tipo de copolímeros: $^m\text{S}_x\text{B}_y\text{M}_z$. Donde, (x, y, z) son los porcentajes en másicos determinados por ^1H -RMN, y m la masa molecular (*Mn*) global del copolímero expresada en kg/mol. En la tabla 2.32 se resume la nomenclatura que se empleará en adelante con un resumen de las características obtenidas.

Tabla 2.32. Nomenclatura de los copolímeros SBM en función de masa molecular y composición.

Copolímero tribloque	
SBM-01	$^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$
SBM-02	$^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$
SBM-03	$^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$

En la tabla se observa claramente como, una vez purificados, los copolímeros presentan importantes diferencias en la composición del tribloque. La existencia de un bloque M de

diferente longitud marcará grandes diferencias en el comportamiento de autoensamblado de los materiales sólidos que se abordará en los próximos capítulos.

2.6. Identificación de los aditivos

Con la finalidad de determinar el origen de los picos 3 y 4 sin identificar de la figura 2.2 correspondiente al Cromatograma GPC de los copolímeros, se ha realizado la extracción en metanol del copolímeros SBM-01 sin purificar. La fracción soluble supone en torno a un 1 % de la muestra total. El resultado del análisis mediante GPC de cada una de las dos fracciones obtenidas se presenta en la figura 2.30.

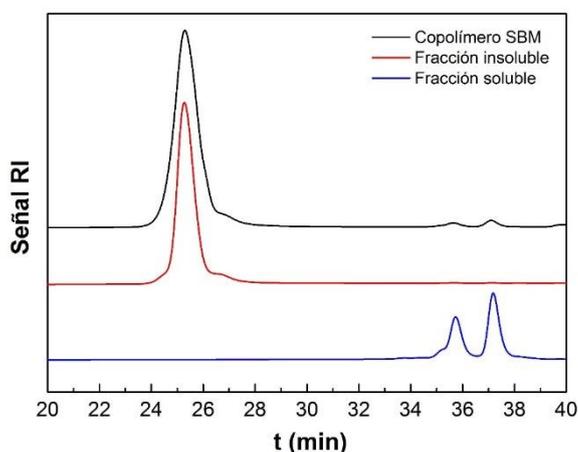


Figura 2.30. Cromatograma de las fracciones obtenidas tras la extracción en metanol del copolímero SBM-01 sin purificar.

Se observa que los picos mencionados se mantienen en el cromatograma correspondiente a la fracción soluble no observándose ningún otro pico, viéndose por el contrario la fracción insoluble se ve liberada de dichos picos. Este hecho indica claramente que el componente que provoca la aparición de los dos picos es completamente eliminado de la muestra tras su extracción con metanol. Con el fin de determinar la naturaleza química de estas fracciones se ha realizado un análisis mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) de la fracción extraída en metanol.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración que habitualmente guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. La finalidad de la espectroscopia infrarroja es la determinación de los grupos funcionales que contiene el material objeto de estudio a partir de dicha información, que se representa en forma de un

espectro de absorción o transmisión en función del tipo de ensayo realizado, y que relaciona el porcentaje de radiación infrarroja que absorbe (o atraviesa) la muestra para diferentes números de onda. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ese compuesto. Así, además de la identificación de los diferentes picos del espectro con determinados grupos funcionales, el espectro IR se puede usar como huella dactilar en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia. Los espectros son a menudo complicados y resulta difícil asignar cada una de las bandas que aparecen en ellos a movimientos atómicos específicos, pero esto no es siempre necesario para extraer información valiosa, de modo que el conocimiento incompleto de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos. De hecho, la espectroscopia infrarroja junto a la espectrometría de masas y la resonancia magnética nuclear, forman la base del análisis orgánico cualitativo contemporáneo centrado en la identificación de la estructura molecular de compuestos y mezclas desconocidas a partir de espectros de referencia.

En este trabajo, para los ensayos cualitativos por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) se ha empleado un equipo Nicolet Nexus 670. En este caso, la preparación de la muestra se ha realizado mediante la deposición de una alícuota de la fracción extraída en metanol en una pastilla de bromuro potásico (KBr) preparada por moldeo a compresión a una presión gradual de entre 2 a 10 tn en una prensa hidráulica Specac Atlas. Los ensayos se han realizado con una resolución de 2 cm^{-1} y una acumulación de 32 barridos en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . El espectro infrarrojo obtenido se muestra en la figura 2.31.

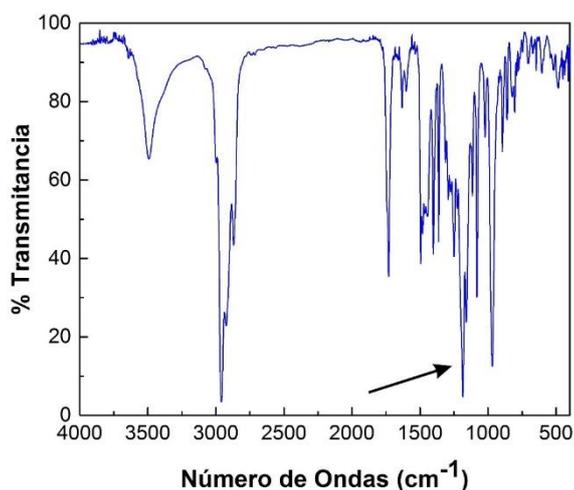


Figura 2.31. Espectro FTIR de la fracción soluble obtenida tras la disolución en metanol del copolímero SBM-01 sin purificar.

La búsqueda en diferentes atlas espectrales proporciona elevadas coincidencias con diferentes estabilizantes comerciales del tipo tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfito y bis(2,4-ditert-

butilfenil)fosfito. Son bandas significativas de dicho espectro, la que se obtiene a 1200 cm^{-1} que puede ser asignada a la vibración de tensión P-O-C de un aril fosfito además de bandas características de enlaces C-H alifáticos en la región de $2820\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. La masa molecular de estos compuestos está en el rango con los valores obtenidos previamente por GPC.

2.7. Conclusiones

Pese a ser una de las técnicas más empleadas en la síntesis de copolímeros de bloque por su habilidad para la obtención de polímeros con una estrecha distribución de masas moleculares además de otras características estructurales, los copolímeros SBM sintetizados vía polimerización aniónica, presentan importantes cantidades de copolímeros dibloque SB, así como homopolímero S derivadas de dicho proceso de síntesis. Los dos últimos corresponden a impurezas que deben ser eliminadas cuando se pretende estudiar las características de autoensamblado de dichos copolímeros, ya que las morfologías finales de los mismos están directamente relacionadas con su composición. En el presente capítulo, la cromatografía de exclusión en por tamaños (GPC) se ha revelado como una técnica adecuada para la detección cualitativa de dichas impurezas, confirmando la existencia de las mismas en tres copolímeros SBM no comerciales.

Para la determinación cuantitativa de los porcentajes de los bloques constituyentes de los copolímeros, así como los porcentajes de las impurezas presentes en los copolímeros sin purificar, las técnicas de $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ han resultado adecuadas. Este hecho ha sido corroborado por los similares resultados obtenidos por las dos técnicas, sin embargo, resultan más indicada la $^1\text{H-RMN}$ para el cálculo de composición y la $^{13}\text{C-RMN}$ más indicada para los cálculos de coeficientes de isotacticidad.

Con respecto a los resultados obtenidos, puede concluirse que los terpolímeros cuya composición es más rica en el bloque M presentan un menor porcentaje de impurezas. No obstante, aquellos que presentan menor porcentaje de este homopolímero son más difíciles de purificar con la metodología propuesta.

Mediante la combinación de las técnicas descritas es completamente viable la caracterización completa de los copolímeros, de forma que se dispongan de todos los datos necesarios para el diseño de estructuras nanoestructuradas a partir de los mismos, así como de mezclas de los mismos con homopolímeros.

2.8. Bibliografía

- [1] C. Y. Ryu, J. Han, W. S. Lyoo. Block copolymer analysis and purification. *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics* **2010**, 48, 2561-2565.
- [2] D. O. Shin, J. H. Mun, G. Hwang, J. M. Yoon, J. Y. Kim, J. M. Yun, Y. Yang, Y. Oh, J. Y. Lee, J. Shin, K. J. Lee, S. Park, J. U. Kim, S. O. Kim. Multicomponent nanopatterns by directed block copolymer self-assembly. *ACS Nano* **2013**, 7, 8899-8907.
- [3] S. Ritzenthaler, F. Court, I. David, E. Girard-Reydet, L. Leibler, J. P. Pascault. ABC Triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets. *Macromolecules* **2002**, 35, 6245-6254.
- [4] L. Corté, K. Yamauchi, F. Court, M. Cloître, T. Hashimoto, L. Leibler. Annealing and defect trapping in lamellar phases of triblock terpolymers. *Macromolecules* **2003**, 36, 7695-7706.
- [5] D. Yamaguchi, M. Cloitre, P. Panine, L. Leibler. Phase behavior and viscoelastic properties of thermoplastic elastomer gels based on ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **2005**, 38, 7798-7806.
- [6] C. M. Bates, M. J. Maher, D. W. Janes, C. J. Ellison, C. G. Willson. Block copolymer lithography, *Macromolecules* **2013**, 47, 2-12.
- [7] R. Barsotti. Arkema Nano strength block. *North America Nanostrength* **2014**, USA.
- [8] L. M. D. Sherman. Nanoscale blends both compatibilize and toughen. *Plastic Technology. Close-up on technology*. **2006**, 1, 1-1.
- [9] D. Baskaran, A. H. E. Müller. Anionic vinyl polymerization. 50 years after Michael Szwarc. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 173-219.
- [10] R. N. Young, R. P. Quirk, L. J. Fetters. Anionic polymerizations of non-polar monomers involving lithium. *Advances in Polymer Science* **1984**, 56, 1-90.
- [11] H. L. Hsieh, R. P. Quirk. Anionic polymerization. Principles and practical applications. *Marcel Dekker Inc.* **1996**, USA.
- [12] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis. Anionic polymerization: High vacuum techniques. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 3211-3234.
- [13] A. Hirao, R. Goseki, T. Ishizone. Advances in living anionic polymerization: from functional monomers, polymerization systems, to macromolecular architectures. *Macromolecules* **2004**, 47, 1883-1905.
- [14] M. Morton. Anionic polymerization: principles and practice. *Academic Press* **2012**, USA.

- [15] A. Hirao, S. Loykulnant, T. Ishizone. Recent advance in living anionic polymerization of functionalized styrene derivates. *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27, 1399-1471.
- [16] L. Dvoranek, P. Vlcek. Anionic polymerization of acrylates. 8. Kinetics of the anionic polymerization of butyl acrylate initiated with the complex initiator lithium ester enolate/lithium tert-butoxide. *Macromolecules* **1994**, 27, 4881-4885.
- [17] P. Vlcek, J. Otoupalova, A. Sikora, J. Kriz. Anionic polymerization of acrylates. 10. Synthesis and characterization of block copolymers with acrylate blocks. *Macromolecules* **1995**, 28, 7262-7265.
- [18] J. Baca, L. Lochmann, K. Juzl, J. Coupek, D. Lim. Mechanism of anionic polymerization of acrylates and methacrylates. *Journal of Polymer Science* **1967**, 16, 3865-3875.
- [19] Y. Matsuo, R. Konno, T. Ishizone, R. Goseki, A. Hirao. Precise synthesis of block polymers composed of three or more blocks by specially designed linking methodologies in conjunction with living anionic polymerization system. *Polymers* **2013**, 5, 1012-1040.
- [20] C. Auschra, R. Stadler. Synthesis of block copolymers with poly(methyl methacrylate): P(B-b-MMA), P(EB-b-MMA), P(S-b-B-b-MMA) and P(S-b-EB-MMA). *Polymer Bulletin* **1993**, 30, 257-264.
- [21] E. Kaditi, G. Mountrichas, S. Pispas. Amphiphilic block copolymers by a combination of anionic polymerization and selective post-polymerization functionalization. *European Polymer Journal* **2011**, 47, 415-434.
- [22] Y. Matsuo, R. Konno, T. Ishizone, R. Goseki, A. Hirao. Precise synthesis of block polymers composed of three or more blocks by specially designed linking methodologies in conjunction with living anionic polymerization system. *Polymers* **2013**, 5, 1012-1040.
- [23] N. Hadjichristidis, A. Hirao. Anionic polymerization. Principles, practice, strength, consequences and applications. *Springer* **2015**, Japon.
- [24] E. Heftmann. Chromatography. Fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods. *Journal of Chromatography Library. Elsevier* **2004**, USA.
- [25] W. F. Su. Principles of polymer design and synthesis. *Lecture Notes in Chemistry. Springer* **2013**, Germany.
- [26] S. Ritzenthaler, F. Court, E. Girard-Reydet, L. Leibler, J. P. Pascault. ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 2. Parameters controlling the morphologies and properties. *Macromolecules* **2003**, 36, 118-126.
- [27] Thomas Fine, J. P. Pascault. Thermoplastic/thermoset blends using block copolymers. *Macromolecular Symposia* **2006**, 245-246, 375-385.

- [28] P. Gerard, N. Passade Boupat, T. Fine, L. Gervat, J. P. Pascault. Toughness properties of lightly crosslinked epoxies using block copolymers. *Macromolecular Symposia* **2007**, 256, 55-64.
- [29] C. Auschra, R. Stadler. New ordered morphologies in ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 2171-2174.
- [30] F. D. Dick. Solvent neurotoxicity. *Occupational and Environmental Medicine* **2006**, 63, 221-226.
- [31] D. A. Pipitone. Safe Storage of Laboratory Chemicals, 2nd Edition. *John Wiley and Sons* **2004**, USA.
- [32] Ch. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry* **2007**, 9, 927-934.
- [33] A. Valavanidis, T. Vlachogianni. Green chemistry and green engineering. From theory to practice for the protection of the environment and sustainable development. *Synchrona Themata* **2012**, Athens.
- [34] P. G. Jessop. Searching for green solvents. *Green Chemistry* **2011**, 13, 1391-1398.
- [35] J. Brandrup, E. E. Immergut, E. A. Grulke. Polymer Handbook, 4th Edition. *John Wiley and Sons* **1999**, USA.
- [36] U. Weber, H. Thiele. NMR spectroscopy: modern spectral analysis. *Wiley-VCH* **1998**, Germany.
- [37] F. A. Bovey, P. A. Mirau, H. S. Gutowsky. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. 2nd Edition. *Academic Press Inc.* **1998**, UK.
- [38] M. Balci. Basic ¹H and ¹³C-NMR spectroscopy. Elsevier 2007, Turkey.
- [39] A. Brandolini, D. D. Hills. NMR spectra of polymers and polymer additives. *Marcel Dekker, Inc.* **2000**, Switzerland.
- [40] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. *Alhambra Longman S. A.* **1980**, Spain.
- [41] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez. Determinación estructural de compuestos orgánicos. *Elsevier Masson* **2002**, Spain.
- [42] Q. T. Phan, R. Pétiaud, H. Waton, M. F. Llauro-Darricades. Proton and Carbon NMR spectra of Polymers. *John Wiley and Sons* **2003**, USA.
- [43] P. C. Painter, M. M. Coleman. Fundamentals of polymer science: an introductory text. *CRC Press* **1997**, USA.
- [44] A. Rahman. Nuclear magnetic resonance. Basic principles. *Springer* **1986**, USA.
- [45] K. Hatada, T. Kitayama. NMR spectroscopy of polymers. *Springer* **2004**, USA.

- [46] R. S. Macomber. A complete introduction to modern NMR spectroscopy. *John Wiley and Sons* **1998**, USA.

Capítulo 3

AUTOENSAMBLADO DE COPOLÍMEROS SBM PUROS

Capítulo 3

Autoensamblado de copolímeros SBM puros

Contenido	Pág.
3.1. Introducción	73
3.2. Objetivos	75
3.3. Generación de nanoestructuras en copolímeros SBM	76
3.3.1. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	76
3.3.2. Preparación y caracterización de muestras	85
3.3.3. Análisis térmico-mecánico-dinámico (DMTA).....	89
3.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	91
3.3.5. Influencia del espesor de la película	92
3.3.6. Influencia del disolvente.....	96
3.3.6.1. Copolímero tribloque simétrico: bloques de longitud similar	96
3.3.6.2. Copolímero tribloque simétrico: bloque intermedio minoritario	104
3.3.6.3. Copolímero tribloque asimétricos: bloque final mayoritario.....	109
3.4. Conclusiones	117
3.5. Bibliografía	119

3.1. Introducción

Los copolímeros de bloque son un grupo singular de polímeros que presenta un gran atractivo por su habilidad para modificar sus propiedades químicas y mecánicas únicamente a partir del ajuste de sus bloques constituyentes^[1,2]. Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores, dependiendo de parámetros como la masa molecular, la composición y la tensión interfacial entre los bloques, los copolímeros pueden dar lugar a muy variadas morfologías. Dichas morfologías dependen además de otros factores experimentales que habitualmente se omiten en la presentación de estos materiales y que sin embargo, en el momento de la preparación de los mismos adquieren una importancia prioritaria, más aún en el caso de terpolímeros. Existe por tanto, una importante variedad de factores que van a influir en la obtención final de una u otra morfología, siendo los más relevantes y aquellos en los que se ha hecho especial hincapié en este proyecto de investigación, la influencia del disolvente y la velocidad de evaporación del mismo y, relacionado con ambos, el espesor de la película obtenida.

Existen dos grandes tipos de disolventes para los copolímeros de bloque. Por un lado, los no-selectivos que pueden presentar mayor o menor afinidad con los bloques pero no hacen diferencias entre cada uno de los mismos. Por otro lado se hallan los disolventes selectivos, en los que uno de los bloques es soluble y los otros no lo son. Estos últimos pueden ser pequeñas

moléculas orgánicas pero también pueden ser homopolímeros o incluso copolímeros dibloque. En la preparación de películas de copolímeros dibloque es habitual el empleo de disolventes no selectivos, pero cuando se trata de un terpolímero con más de dos cadenas poliméricas químicamente diferentes, tiende a ser siempre selectivo. El resultado es un diferente nivel de hinchamiento de cada uno de los bloques en la solución, es decir, una modificación de las fracciones volumétricas de los bloques, de manera que la morfología se va generando durante la evaporación del disolvente que ocurre simultáneamente con separación. Para el estudio de los copolímeros, generalmente se utilizan soluciones de baja concentración en disolventes orgánicos: soluciones diluidas o semidiluidas^[3,4](figura 3.1).

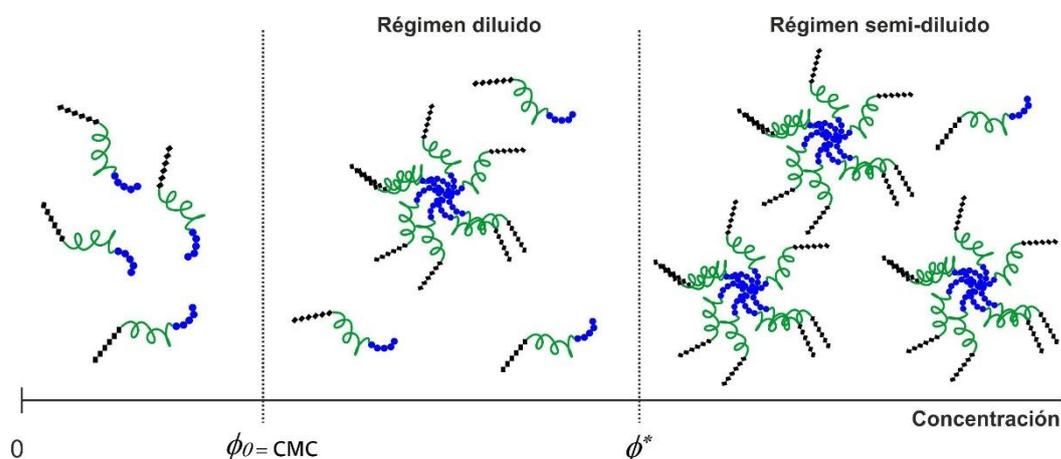


Figura 3.1. Esquema resumen de los diferentes estados de concentración de una solución de copolímeros de bloque.

En una solución diluida y a una concentración inferior a la concentración micelar crítica CMC (concentración a la que las micelas comienzan a formarse), las cadenas de copolímero de bloque se dispersan de forma homogénea en el disolvente selectivo. El bloque insoluble se repliega sobre sí mismo de forma que los bloques solubles se inflan por las moléculas de disolvente. La CMC depende de las interacciones de cada uno de los bloques con el disolvente además de la temperatura. A medida que la concentración aumenta hasta llegar a ser superior que la CMC ($\phi > \phi_{CMC}$), las secuencias del bloque insoluble tienden a agregarse entre ellas^[5]. Las cadenas del copolímero forman entonces micelas de forma irreversible. Estas especies pueden clasificarse en mono- o multimoleculares. Consisten en un núcleo compuesto por la parte inmisible rodeado de un envoltorio de los bloques inflados por el disolvente selectivo. Las micelas se presentan frecuentemente en forma esférica con una distribución de tamaños estrecha^[5,6], pero además de por su forma y su tamaño, las micelas se caracterizan por un parámetro denominado número de agregación, que es función de características moleculares del copolímero de bloque tales como la masa molecular, la composición y la estructura, así como otros parámetros como la temperatura, que determinan las interacciones entre el disolvente y los bloques miscibles. Si la concentración del copolímero aumenta en el medio y

se torna superior la concentración de recuperación de los bloques solubles ϕ^* ($\phi > \phi^*$)^[7], la solución pasa de un estado diluido a uno semidiluido. Las micelas ocupan entonces un volumen igual al total de la solución. Además, se organizaran en estructuras ordenadas que conferirán a la mezcla un comportamiento elástico^[9]. Las micelas se caracterizan por su forma y su tamaño pero también por su número de agregación, que está definido como el número de moléculas de copolímero que la constituyen^[9]. Está demostrado que la masa molecular de las micelas, y por tanto su número de agregación, es función de las características moleculares del copolímero (masa molar, composición y estructura) y de diferentes parámetros de los que depende la relación entre las interacciones polímero/disolvente como es, por ejemplo, la temperatura^[10].

Tal y como se ha indicado anteriormente, la morfología de los copolímeros de bloque ABC depende fuertemente de las interacciones entre los bloques A/B, B/C y A/C, definidos por los parámetros γ_{AB} , γ_{BC} , γ_{AC} , respectivamente. En el caso de los copolímeros SBM, la estructura está gobernada por fuertes repulsiones del bloque central B ($\delta_B = 16.9 \text{ Mpa}^{1/2}$) frente a los bloques extremos de la cadena, S ($\delta_S = 18.5 \text{ Mpa}^{1/2}$) y M ($\delta_M = 19.5 \text{ Mpa}^{1/2}$)^[11]. Las morfologías generadas tienden por tanto a favorecer la formación de intercaras S/M y a limitar los contactos con el bloque B, es decir, a disminuir las zonas interfaciales S/B y M/B. Stadler y colaboradores^[11] dieron para los parámetros de interacción de los copolímeros SBM los valores que pueden observarse en la tabla 3.1, siendo,

$$\chi_{SB} \cong \chi_{MB} \gg \chi_{SM}$$

Tabla 3.1. Valores de los parámetro de interacción de los pares de bloques de copolímeros SBM^[12].

χ	Tensión interfacial γ (dyn / cm)
χ_{SB}	0,0450
χ_{SM}	0,0044
χ_{MB}	0,0710

3.2. Objetivos

El objetivo fundamental de este capítulo es el estudio de las diferentes posibilidades de nanoestructuración de los tres copolímeros tribloque SBM purificados, es decir libres de la parte dibloque SB y restos de homopolímero S, que ya han sido caracterizados en el capítulo 2.

Uno de los objetivos específicos de este capítulo se centra en la preparación de películas de los copolímeros en diferentes condiciones y mediante diversas técnicas de procesado. Siendo

otro objetivo específico la caracterización morfológica de dichas películas mediante microscopia de fuerza atómica (AFM). Esto permitirá, por un lado, seleccionar las condiciones óptimas para generar en dichas películas un espesor que permita una adecuada segregación de los bloques, y por otro lado, realizar un exhaustivo estudio de la influencia del tipo de disolvente empleado en dicha segregación. La nomenclatura empleada para los copolímeros que ya se ha definido en el anterior capítulo, indica directamente la masa molecular (M_n) global del copolímero, así como la composición másica de sus bloques constituyentes. Esto permite identificar los bloques mayoritarios o minoritarios de cada copolímero y establecer rápidamente la preferencia de sus bloques por uno u otro disolvente.

A lo largo del capítulo, se irán describiendo las diferentes técnicas de preparación de muestra y análisis empleadas acompañando a los resultados que irán desgranando las posibilidades de nanoestructuración de estos materiales.

3.3. Generación de nanoestructuras en copolímeros SBM

Desde los primeros trabajos sobre la nanoestructuración o autoensamblado de copolímeros de bloque se han venido empleando diferentes técnicas capaces de elucidar los tipos de nanoestructuras que dichos materiales son capaces de formar. La microscopía electrónica es una de las más empleadas, y a pesar arrastrar una importante complejidad en la preparación de las muestras^[13] que en algunos casos es determinante de los resultados finales, en la mayoría de casos los resultados han sido muy positivos siendo protagonista de grandes avances en esta área de conocimiento. Para obtener información a un nivel nanométrico de los materiales destaca otra técnica que en los últimos años ha despuntado por su versatilidad en el estudio y desarrollo de los copolímeros de bloque debido, entre otros, a su poder de resolución bi- y tridimensional, a su relativa sencillez en lo que se refiere a la preparación de muestras y su carácter no destructivo, además de ser una técnica en constante evolución que simultanea su capacidad de obtención de imágenes con un elevado número de posibilidades como nanoherramienta. Se trata de la microscopía de fuerza atómica. Técnica en la que el presente trabajo de investigación basa sus estudios en cuanto a la morfología de los copolímeros SBM y cuyo principio físico se detalla a continuación.

3.3.1. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica pertenece al grupo de técnicas basadas en la microscopía de barrido por sonda (SPM) también llamada de proximidad. Tales herramientas dan la posibilidad de realizar análisis detallados de las propiedades morfológicas, mecánicas y

químico-físicas de la superficie estudiada, con resoluciones que pueden llegar a niveles atómicos^[14].

La idea básica de los sistemas SPM es realizar un barrido de la superficie de una muestra en un patrón de área cuadrado con un elemento denominado sonda, el cual, dependiendo de sus características particulares de composición (forma, tamaño, tipo de interacción física, etc) permite captar diversas propiedades superficiales de la muestra mediante un estudio de la superficie analizada, mientras que un sistema de retroalimentación mantiene constante una determinada señal de consigna.

El principio físico de la técnica se fundamenta en que la interacción tiene que tener una fuerte dependencia con la distancia punta/muestra. Tendiendo esto en cuenta, tal y como se esquematiza en la figura 3.2, todas las técnicas SPM tienen en común una gran parte de sus componentes: una sonda y un mecanismo de aproximación sonda/muestra, un instrumento de nanodesplazamiento en los tres ejes que suele ser generalmente de tipo piezoeléctrico, un dispositivo que permita una medida eficaz de la posición vertical, el lazo de retroalimentación que mantenga constante la señal de consigna y un completo sistema electrónico e informático de control^[15].

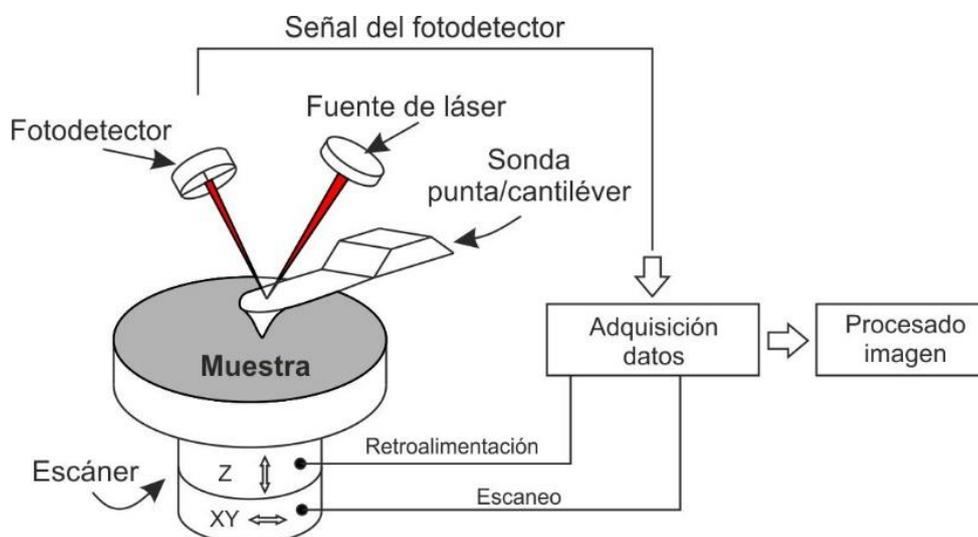


Figura 3.2. Esquema general del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

La imagen obtenida finalmente depende del tipo interacción punta/muestra que es función de la técnica empleada. En el caso de AFM es muy frecuente obtener información de la topografía de la muestra, aunque pueden también medirse otras propiedades, como magnéticas, eléctricas o mecánicas^[16].

En la configuración más habitual del microscopio de fuerza atómica, la punta que está montada en el extremo libre de una viga en voladizo a cantiléver actúa como un sensor de fuerza, y opera en base a la ley de Hooke:

$$F_i = -K_v d_v \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde F_i es la fuerza de interacción punta/superficie, K_v es la constante de muelle de la viga en voladizo y d_v es su desplazamiento vertical. La baja magnitud de K_v (incluso por debajo de 0,1 N/m), obtenida con materiales como silicio (Si) y nitruro de silicio (SiN_3), permite detectar fuerzas del orden interatómicas, razón por la cual a este microscopio se le conoce más ampliamente como microscopio de fuerza atómica. Al barrer la superficie de la muestra con la micropunta, las fuerzas netas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver a medida que la muestra (escáner piezoeléctrico) se mueve bajo la punta y en función de los rasgos topográficos que la punta se va encontrando al barrer la muestra. Es precisamente la medida de la deflexión del cantiléver la que permite al sistema general un mapa de la topografía superficial de la muestra ya que las fuerzas que provocan la deflexión dependen de la distancia punta/muestra. De esta forma, manteniendo la fuerza de interacción constante a través de la corrección de la distancia punta/muestra por control realimentado de posición vertical de la viga, el sistema es capaz de conocer en cada punto la altura de la muestra^[14,17].

La deflexión del cantiléver es medida con un sistema de detección de movimiento de alta precisión (\approx nm); por lo general, este detector de movimiento está constituido por un láser y dos o más celdas fotodetectoras. El láser incide en la parte superior de la viga que sostiene la punta y sufre cambios en su ángulo de reflexión hacia los fotodetectores cada vez que la punta se mueve verticalmente^[18]. El sistema envía estos datos mediante el lazo de retroalimentación al sistema de posicionamiento (escáner, que corrige instantáneamente la altura para volver al punto inicial en la señal de consigna, que puede ser la deflexión del cantiléver o la amplitud (o frecuencia) de la oscilación, dependiendo del modo de trabajo. El escáner tiene habitualmente forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. El mayor intervalo de operación de un escáner es de $\sim 100 \mu\text{m}$ en movimiento lateral y $\sim 10 \mu\text{m}$ en movimiento vertical. El registro de datos y el control del movimiento de la muestra sobre el escáner, se realiza por medio de un sistema de cómputo que, además, contiene una aplicación de software específico de cada equipo. Este permite procesar las imágenes,

inicialmente capturadas en 2D, y convertirlas en imágenes 3D con información de espacio real^[18,19].

Tanto la viga como la punta pueden ser de diversos materiales, dependiendo principalmente del modo de microscopía que se utilice. Son habituales las puntas de silicio, nitruro de silicio (SiN_3), y diamante, pudiendo ser también nanotubos de carbono adheridos a la punta de cualquiera de esos materiales. Para aplicaciones más avanzadas se emplean también puntas con recubrimientos específicos. El requisito fundamental de la punta es su baja dimensionalidad, del orden de 1 a 10 nm de radio de curvatura final (ápice), aunque también es deseable una alta relación de aspecto, es decir, un alto valor para el cociente entre la longitud de la punta y el ápice. El cantiléver tiene valores nominales de longitud típicos de entre 100-200 μm ^[14,17,19].

Actualmente, la mayoría de los equipos de AFM del mercado detectan la posición del cantiléver mediante técnicas ópticas. Un láser rebota en la parte superior del cantiléver hacia un fotodetector de posición (PSPD). A medida que el cantiléver flexa, la posición de laser en el fotodetector sube. El PSPD puede detectar desplazamientos del orden de 1 nm, y además, debido a la enorme diferencia entre la distancia cantiléver/fotodetector y la longitud del propio cantiléver, por la regla de la palanca, el sistema recibe desplazamientos mayores con pequeñas deflexiones del cantiléver. Esto se traduce en que el sistema es capaz de detectar movimientos verticales del cantiléver por debajo de 0,1 nm^[19,20].

Tanto para la realización de medidas topográficas como en técnicas más avanzadas (propiedades magnéticas, electrostáticas, mecánicas, etc.)^[16], existen tres modos de operación básicos, el primero opera en un régimen de contacto (C-AFM), los otros dos son modos oscilatorios y operan en régimen de no-contacto (NC-AFM) y de contacto intermitente o *tapping* (IC-AFM o T-ATM).

El modo C-AFM fue el primero en desarrollarse y es conceptualmente el más simple. Pese a que sus limitaciones son las que han empujado al desarrollo de nuevos métodos, no puede negarse que es un modo muy potente, ya que es capaz de obtener imágenes de resolución atómica siendo además el más rápido de todos los modos de operación. El régimen de contacto o repulsivo está gobernado, principalmente, por fuerzas de corto alcance (con un valor medio de 10^{-9} N) sobre distancias menores a un nanómetro. La punta está anclada al final del cantiléver con una baja constante de muelle, menor que la constante de muelle efectiva que mantiene unidos los átomos de la muestra unos con otros. A medida que el escáner hace

que la punta mapee la muestra, la fuerza del contacto hace que el cantiléver flexe para acomodarse a la nueva topografía^[18-20].

La figura 3.3 es una representación de la fuerza o la deflexión del cantiléver en función de la distancia de la punta a la muestra. A la derecha de la curva los átomos están separados por una determinada distancia. A medida que los átomos se aproximan gradualmente se sienten ligeramente atraídos. Esta atracción se incrementa a medida que se aproximan más, entonces sus nubes electrónicas comienzan a repelerse electrostáticamente. Esta repulsión electrostática debilita las fuerzas atractivas a medida que la separación interatómica continúa decreciendo^[14,18].

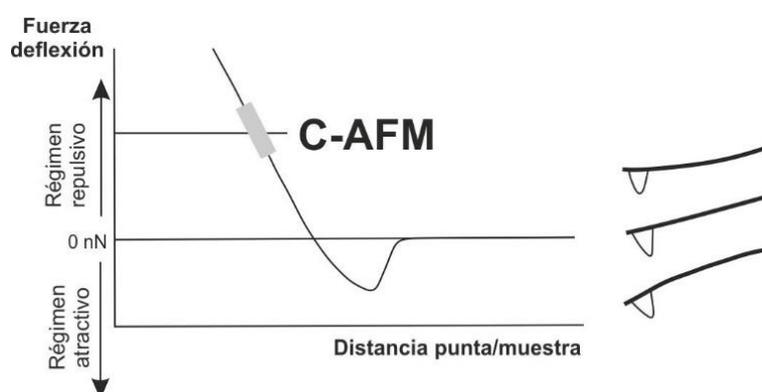


Figura 3.3. Representación de la fuerza o deflexión del cantiléver en función de la distancia punta/muestra para el modo C-AFM.

La fuerza se hace cero cuando la distancia entre átomos alcanza el valor de unos 0,2 nm, aproximadamente el valor de la distancia interatómica. Cuando la totalidad de las fuerzas de van der Waals se hacen positivas (régimen repulsivo), los átomos están en contacto. La pendiente de la curva es muy brusca en el régimen repulsivo o régimen de contacto. Esto implica que las fuerzas de van der Waals balancean cualquier otra fuerza que intente obligar los átomos a acercarse. El cantiléver flexa en lugar de forzar a los átomos de la punta a eclosionar los de la muestra^[18]. Incluso cuando se emplea un diseño muy rígido para ejercer mayores fuerzas sobre la muestra, es poco probable que la separación interatómica entre la punta y la muestra decrezca demasiado, aunque si lo es que la superficie de la muestra se deforme.

Una vez el AFM ha detectado la deflexión del cantiléver, los datos de topografía pueden generarse operando en dos modos diferentes; el modo de altura constante y el modo de fuerza constante^[13,14].

En el modo de altura constante, la variación espacial del cantiléver puede emplearse directamente para generar la topografía ya que la altura del escáner se fija a medida que se

realiza el mapeo. En el modo de fuerza constante, la deflexión del cantiléver puede emplearse como la entrada (*input*) en un circuito de realimentación que mueve el escáner arriba y abajo, respondiendo a la topografía y manteniendo así constante la deflexión. En este caso, la imagen se genera desde el movimiento del escáner. Cuando la deflexión del cantiléver es constante, la fuerza aplicada es también constante. En el modo de fuerza constante, la velocidad de escaneo está limitada por el tiempo de respuesta del circuito de realimentación, pero la fuerza total ejercida en la muestra por la punta se puede controlar mejor. Es el método más empleado para la mayoría de las aplicaciones. El modo de altura constante es a menudo empleado para tomar imágenes de superficies planas a escala atómica, donde las deflexiones del cantiléver y sus variaciones en la fuerza aplicada son pequeñas. Este modo es también esencial para obtener imágenes en tiempo real de superficies que cambian, donde la velocidad de mapeo es un parámetro importante^[15,18].

El modo de NC-AFM es una de las diferentes técnicas en las que el cantiléver vibra cerca de la superficie de la muestra. El espaciado entre la punta y la muestra para este modo es mucho mayor que en los otros modos, del orden de 5 a 15 nm. Es interesante porque proporciona imágenes topográficas con poco o nada de contacto sobre la muestra, lo que lo hace interesante para el análisis de muestras blandas que pudieran resultar dañadas durante el ensayo. Como el modo contacto, el modo no-contacto puede usarse para medir la topografía de materiales aislantes, semiconductores y conductores^[21]. La fuerza total entre la punta y la muestra en este modo es muy pequeña, generalmente fuerzas atractivas de Van der Waals del orden de 10^{-12} N. Esta es la razón por la que es necesario generar una ligera oscilación en la punta de manera que se puedan detectar dichas fuerzas mediante la medida de los cambios en la amplitud, fase o frecuencia de la oscilación del cantiléver en respuesta a gradientes de fuerza procedentes de la muestra. El sistema hace vibrar el cantiléver (rígido) cerca de su frecuencia de resonancia (típicamente entre 100 y 400 Hz) con una amplitud de hasta unas decenas de nm. Se detectan entonces cambios en la frecuencia de resonancia o en amplitud de vibración a medida que la punta se aproxima a la superficie de la muestra. La sensibilidad de este esquema de detección proporciona resoluciones verticales inferiores a 0,1 nm en la imagen, igual que en el modo contacto. Debido a que la fuerza entre la punta y la muestra en el régimen de no-contacto es baja, la medida es más difícil que en el modo contacto, al ser este mayor en varios ordenes de magnitud. Además, el cantiléver empleado para el modo NC-AFM debe ser más rígido que el empleado en régimen de contacto, ya que los cantiléver blandos pueden ser más fácilmente atraídos hacia la superficie de la muestra y entrar en contacto. Por tanto, los pequeños valores de fuerza en este régimen, así como la gran dureza del cantiléver, son factores que hacen que la señal sea pequeña y por tanto dificultan la medida. La frecuencia de resonancia del cantiléver varía en función de la raíz cuadrada de su constante de muelle. Además, la constante de muelle del cantiléver varía con el gradiente de fuerza experimentado

por el cantiléver. Finalmente, el gradiente de fuerza, que es la derivada de la fuerza frente a la distancia (curva figura 3.4), cambia con la separación punta/muestra. De esta forma, los cambios en la frecuencia de resonancia del cantiléver pueden emplearse como medida de los cambios en el gradiente de fuerza que reflejan los cambios en la separación entre la punta y la muestra, esto es, en la topografía de la muestra^[18-21].

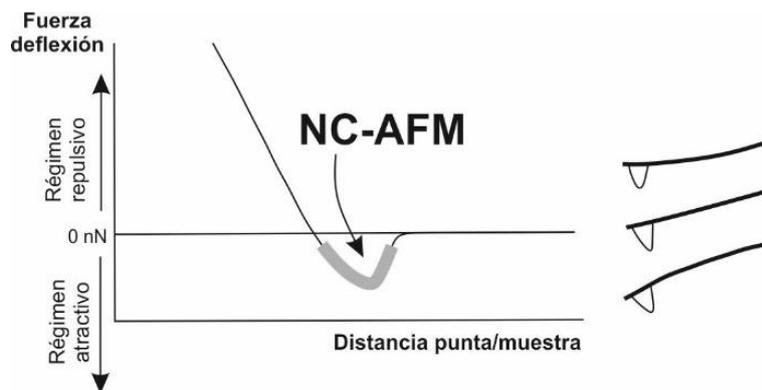


Figura 3.4. Representación de la fuerza o deflexión del cantiléver en función de la distancia punta/muestra para el modo NC-AFM.

En modo NC-AFM, el sistema monitoriza la frecuencia de resonancia o amplitud vibracional del cantiléver y la mantiene constante con la ayuda de un sistema de realimentación que es el responsable del movimiento del escáner en altura. Manteniendo constante la frecuencia de resonancia o la amplitud, el sistema también mantiene constante la distancia promedio entre la muestra y la punta operando durante todo el barrido en un régimen atractivo (figura 3.4). Igual que en el modo contacto (en modo fuerza constante), el movimiento del escáner es empleado para generar los datos de topografía. El modo NC-AFM no soporta los efectos de degradación de la punta y de la muestra que a menudo se observan después de realizar varios barridos en el modo C-AFM por lo que es preferible antes que el modo C-AFM para muestras blandas o elásticas. En el caso de muestras rígidas las imágenes obtenidas en modo contacto y modo no-contacto son similares. Sin embargo, si existen capas de humedad que pueden falsear la superficie de una muestra rígida, las imágenes obtenidas pueden ser bastante diferentes. En modo contacto el sistema atravesará la capa de humedad pero en el caso no-contacto lo que se representará será precisamente esta capa^[21].

Para los casos donde la muestra presente un bajo modulo y sea posible deteriorar la superficie al realizar los barridos, existe otro modo de operación, el modo de contacto intermitente. Es un modo utilizado para multitud de aplicaciones y uno de los más habituales en el estudio de materiales poliméricos. El modo T-AFM es similar al modo NC-AFM excepto porque para dicho modo el sistema cantiléver-punta en vibración (a su frecuencia de resonancia o cercana a ella), es llevado cerca de la muestra por lo que al final del recorrido toca ligeramente la

muestra. Es decir, opera tanto en la zona de régimen atractivo como en la zona de régimen repulsivo (figura 3.5)^[18,19]. Durante el barrido, la punta con oscilación vertical contacta y se eleva de manera alternativa generalmente a una frecuencia de 50000 a 500000 ciclos por segundo^[15]. 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. Es precisamente la reducción en la amplitud de oscilación la que se utiliza para identificar y medir las características superficiales. Algunas muestras se analizan mejor usando este modo que los anteriores. Es menos agresivo que el modo contacto ya que elimina las fuerzas laterales (fricción), de adhesión y fuerzas electrostáticas entre la punta y la muestra. En general, puede decirse que es más efectivo que el modo NC-AFM para realizar imágenes mayores y que incluyan importantes variaciones en la topografía de la muestra. Es un modo que se emplea cada vez más y que ha resuelto algunas de las limitaciones de los otros dos modos de operación^[21].

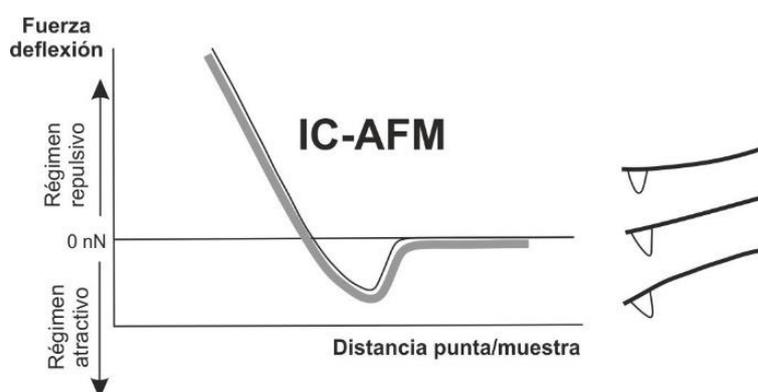


Figura 3.5. Representación de la fuerza o deflexión del cantiléver en función de la distancia punta/muestra para el modo IC-AFM.

Con un AFM operando en modo T-AFM (así como en el modo NC-AFM) se pueden obtener imágenes particularmente útiles cuando se quieren analizar sistemas poliméricos heterogéneos con dominios de distintas propiedades mecánicas. Aprovechando la viscoelasticidad de los materiales es posible analizar la diferencia de fase entre la señal de consigna, es decir, la deformación cíclica del cantiléver sin interactuar con la muestra, y su deformación cíclica al interactuar la punta con la muestra. Los materiales sufren deformaciones ante una perturbación mecánica y que esa dependencia es función del tiempo y del tipo de material. Por este motivo, el desfase existente entre la señal de consigna y la señal de respuesta debe ser distinta en un sistema polimérico heterogéneo al pasar de un dominio con unas determinadas características mecánicas a otro con otras diferentes. En principio, se espera que las fases blandas den lugar a mayores desfases que las fases duras. Por tanto, los resultados que se presentan en el estudio topográfico de una muestra realizados en un modo oscilatorio, se componen habitualmente de dos imágenes obtenidas de forma simultánea. La primera de ellas que suele representar la topografía de la muestra, es la imagen denominada

de altura y permite obtener a través de los metadatos que contiene y un software apropiado, los valores reales tanto en los tres ejes. Es decir, es posible obtener valores reales tanto en superficie como en altura de los rasgos topográficos de la muestra. La segunda es la imagen de detección de fase o imagen denominada de fase donde se establecen las diferencias en cuanto a las propiedades mecánicas y viscoelásticas de la superficie del material de manera cualitativa^[18,19]. En la Figura 3.6 se muestra de manera esquemática este modo.

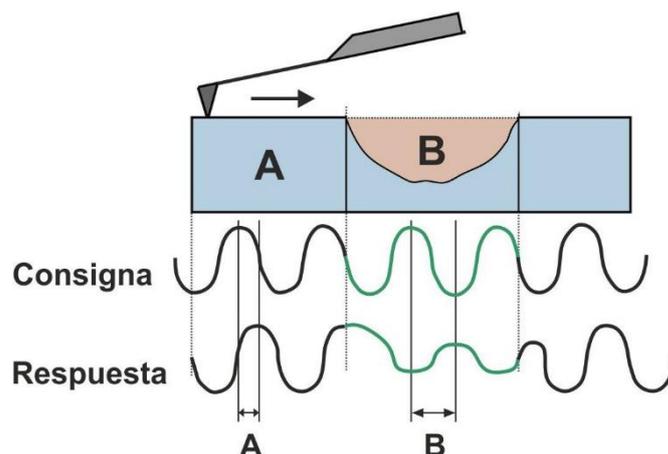


Figura 3.6. Representación esquemática de la detección de fase en un AFM.

En el presente trabajo se han empleado dos microscopios de fuerza atómica, ambos pertenecientes a la Unidad Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología de los Servicios Generales de Investigación SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), un AFM Multimode con controlador Nanoscope IIIa (Veeco) y un AFM Dimension ICON con controlador Nanoscope V (Bruker). Las medidas topográficas han sido realizadas en modo T-AFM en condiciones ambientales, empleando para ello sondas de silicio cuyos valores típicos se presentan en las tablas 3.2 y 3.3. Se ha empleado una resolución de 512 líneas por barrido y una velocidad de 1 Hz en cada imagen.

Tabla 3.2. Características de los cantiléver de AFM empleados.

Cantiléver	Unidad	Nominal	Mínimo	Máximo
Longitud, L	μm	125	110	140
Anchura, w_c	μm	40	30	50
Grosor, e	μm	4	3,25	4,75
Frecuencia de resonancia, f_0	kHz	320	230	410
Constante de muelle, K	N/m	42	20	80

Tabla 3.3. Características de las puntas de AFM empleadas.

Punta	Unidad	Nominal	Mínimo	Máximo
Altura	μm	12,5	10	15
Base	μm	15	5	25
Radio	nm	8	---	12,5



Todas las medidas han sido realizadas manteniendo la relación $A_c/A_e \sim 0,8$, donde A_c representa la amplitud de consigna y A_e la amplitud del ensayo. Valores menores para dicha relación podrían llevar a deformaciones irreversibles en la muestra. Un ejemplo de dicha deformación puede observarse en la figura 3.7.

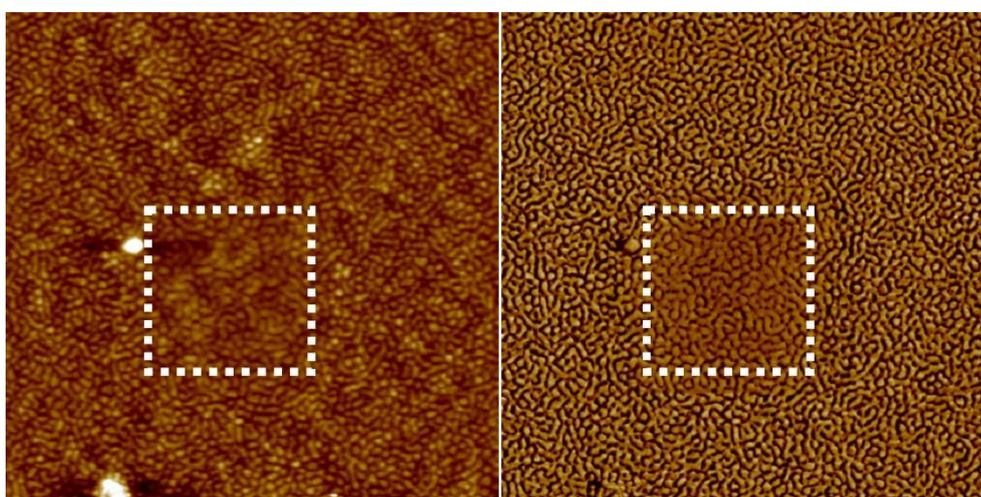


Figura 3.7. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ de una película de copolímero donde se aprecia una zona central de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ en la que se ha producido una deformación irreversible.

La imagen AFM de altura y de fase de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ representa la topografía de un copolímero de bloque. En la zona central puede observarse con claridad la deformación irreversible provocada en un barrido de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ en el que se ha utilizado demasiada fuerza, esto es una relación A/A_0 menor de 0,5.

3.3.2. Preparación y caracterización de muestras

Antes de comenzar a analizar las superficies de las películas de los copolímeros purificados, es interesante hacer una previsión de los resultados que se esperan. Como se había mencionado en la revisión bibliográfica del capítulo 1, Stadler y colaboradores^[12,22] explicaron numerosas morfologías para los copolímeros SBM, además de confeccionar en un diagrama ternario de los bloques de dichos copolímeros un mapa de situación de las diferentes morfologías en función de la composición de sus constituyentes. En base a dicho diagrama de fases y teniendo

en cuenta las fracciones de los bloques (tabla 3.4) de los copolímeros purificados, se han localizado los mismos en el diagrama ternario de la figura 3.8, donde se han situado las zonas nanoestructuradas propuestas por Stadler^[22] en su diagrama (zonas grises) para su correcta identificación. Los puntos rojos indican la previsión de cada uno de los copolímeros en función de sus fracciones volumétricas, calculadas a partir de las composiciones másicas obtenidas previamente mediante ¹H-RMN y el volumen específico de los homopolímeros constituyentes de los bloques en condiciones normales.

Tabla 3.4. Composición en peso y volumen de los copolímeros SBM.

Copolímero	w_S	ϕ_S	w_B	ϕ_B	w_M	ϕ_M
⁹⁶ S ₃₁ B ₃₆ M ₃₃	0,31	0,30	0,36	0,40	0,33	0,30
⁸⁸ S ₄₀ B ₆ M ₅₄	0,40	0,42	0,06	0,08	0,54	0,50
⁹⁰ S ₁₆ B ₁₈ M ₆₆	0,16	0,17	0,18	0,22	0,66	0,61

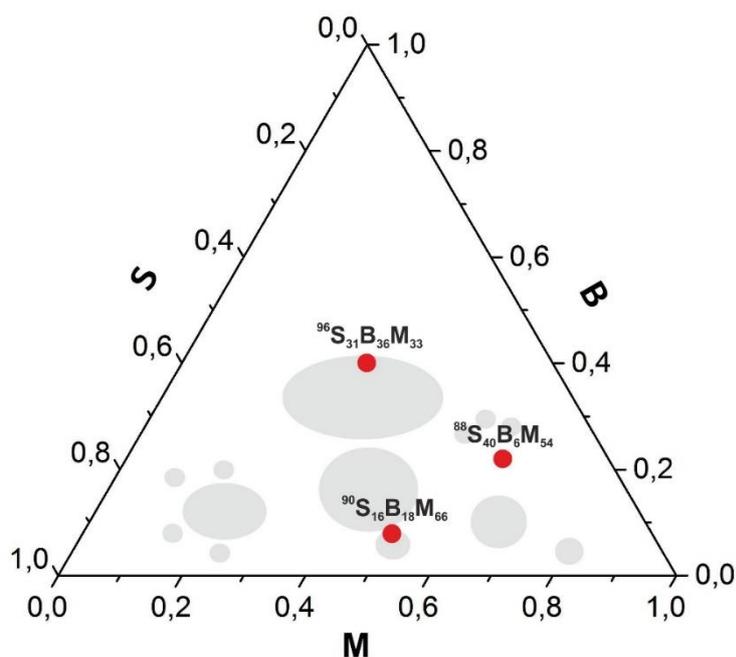


Figura 3.8. Localización de los copolímeros SBM analizados en este trabajo de investigación en el diagrama ternario propuesto por Stadler^[22].

De esta forma, podría predecirse que el copolímero ⁹⁶S₃₁B₃₆M₃₃ presentara una morfología lamelar, morfología que está representada por una región amplia y puede sufrir variaciones. Además por encontrarse en una zona límite, podría no resultar en una nanoestructuración completa. El copolímero ⁸⁸S₄₀B₆M₅₄ se halla en una zona donde la morfología lamelar se encuentra irrupida por esferas o cilindros del bloque central B. Por último, el copolímero

$^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ debería presentar una conformación núcleo/coraza de sus bloques minoritarios embebidos en una matriz representada por el bloque mayoritario, en este caso el M.

A lo largo de trabajo, para el estudio de la influencia de factores como el espesor de la película o el disolvente empleado obtenida en la morfología final de los copolímeros SBM, se han empleado tres técnicas diferentes para la preparación de muestras. Por un lado, se han preparado películas delgadas sobre sustratos de silicio con una orientación (100), suministradas por la casa comercial Si-MAT, mediante la técnica de *spin-coating*, empleando un *spin-coater* modelo P6700 de la casa Specialty Coating Systems, Inc. Las obleas de silicio han sido sometidas previamente al proceso estándar RCA-1 (también denominado *Standard clean-1*, SC-1) desarrollado por Werner Kern en los laboratorios RCA en los años 60. Este procedimiento elimina los residuos orgánicos de su superficie. Para ello se sumergen los trozos de oblea cuidadosamente cortados en 325 mL de agua destilada, se añaden 65 mL de NH_4OH (27 %) se calienta a 70 °C durante 5 min. Entonces se retiran de la placa calefactora y se añaden 65 mL de H_2O_2 (30 %). Se vuelve a calentar y se espera a que la solución borbotee vigorosamente durante 2 min. Finalmente se deja que la solución empape la superficie de silicio durante 15 para lavarlos posteriormente con agua destilada repetidamente. Los trozos de oblea se sumergen entonces en el disolvente que se empleará posteriormente en la preparación de las muestras por *spin-coating* para su mejor conservación hasta el momento de la preparación de las películas.

El método de deposición de películas mediante *spin-coating* ha sido ampliamente empleado durante décadas para la obtención de películas finas y es una de las técnicas que mejores resultados ofrece en la preparación de muestras para AFM por la homogeneidad de espesores que se obtienen^[23,24]. El espesor de la película final y otras propiedades van a depender de la naturaleza de la disolución y su interacción con el sustrato (viscosidad, velocidad de evaporación del disolvente, tensión superficial, etc.) además de los parámetros elegidos para el proceso de centrifugado. Factores tales como la velocidad inicial y final de rotación, también afectarán marcadamente a las propiedades de las películas. Una de las dificultades más importantes de la técnica es la repetitividad, ya que variaciones sutiles en los parámetros que definen un proceso de *spin-coating* puede dar lugar a variaciones drásticas en las características de la película obtenida.

La dispensación se realiza en régimen estático simplemente depositando una alícuota de la disolución (en nuestro caso de 20 μl) preparada previamente en el centro del sustrato. En este trabajo de investigación, para la elaboración de películas mediante *spin-coating*, se han preparado soluciones con el disolvente selectivo indicado en cada caso, en una concentración

del 1 % (m/V). Entonces comienza la etapa de dispensación dinámica, donde se emplea una velocidad no muy alta, en este caso de 500 rpm. Esta etapa, que sirve para difundir el fluido sobre el sustrato, es una etapa particularmente ventajosa cuando el líquido o el sustrato en sí tienen capacidades humectantes pobres y de esta forma se pueden eliminar los huecos que de otra manera se formarían. Después de la etapa de dispensación es común acelerar a una velocidad relativamente alta para diluir el fluido hasta alcanzar el espesor final deseado. En este caso se ha empleado una velocidad de 2000 rpm durante 60 s. La combinación de velocidad y tiempo de giro empleadas en este paso define el espesor de la película final^[25-27]. Todas las muestras así preparadas han sido sometidas a un proceso de recocido a 180 °C durante 3 h y se han conservado en ambiente seco durante 1 semana para conseguir la evaporación total del disolvente. El espesor de estas películas es en cualquier caso inferior a 50 nm. Dichos valores se han determinado a partir de los perfiles de AFM obtenidos tras el rayado de la superficie de la película.

También se han obtenido películas gruesas empleando la técnica de *solvent-casting*. El método consiste en la deposición de una solución del copolímero en una concentración del 10 % (m/V) en una placa Petri perfectamente limpia. Tras la deposición se mantienen las muestras en un ambiente saturado (aproximadamente al 1%) del disolvente empleado en el *casting* de forma que se evapore lentamente. La desventaja de este método es que, pese a poder seleccionarse un espesor medio óptimo adecuando la concentración de la disolución y el volumen del recipiente donde se realiza la preparación, las películas obtenidas presentan espesores mucho menos homogéneos que los obtenidos mediante la técnica de *spin-coating*. En este trabajo se han obtenido mediante esta técnica películas de aproximadamente 300-400 nm de espesor.

Finalmente, para la preparación de muestras en masa, se ha extruido el copolímero en una miniextrusora Haake Minilab de Thermo Scientific perteneciente al Grupo 'Materiales + Tecnologías' de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). El procesado se ha realizado a una temperatura uniforme de 180 °C, empleado tornillos contrarrotatorios asíncronos en régimen de recirculación durante 10 min a una velocidad de 100 rpm. Tras el procesado, el material se ha dispuesto en un soporte adecuado para el corte mediante ultramicrotomía.

El corte de las superficies se ha realizado en la Unidad de Caracterización de Polímeros de los Servicios Generales de Investigación SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) en un crioultramicrotomo Leica EM UC6 a -110 °C asegurando así el corte por debajo de la temperatura de transición vítrea de todos los bloques constituyentes del copolímero SBM. Para asegurar los rangos de las transiciones térmicas de los copolímeros, se ha realizado

previamente una caracterización térmica de los mismos mediante un análisis térmico-mecánico-dinámico.

3.3.3. Análisis térmico-mecánico-dinámico (DMTA)

Permite medir las propiedades mecánicas de un material viscoelástico en función del tiempo, la temperatura o la frecuencia, mientras el material está sometido a una fuerza oscilatoria periódica. En un ensayo típico, la fuerza medida se descompone en el módulo de almacenamiento (E' , parte real) y el módulo de pérdidas (E'' , parte imaginaria). El primero de ellos tiene en cuenta la parte elástica del material mientras que el segundo tiene en cuenta la parte viscosa lo cual se traduce en que la deformación no esté en fase con el esfuerzo aplicado. Los datos se usan para calcular el desfase, definido como la tan del cociente entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento y conocido como factor de pérdidas ($\tan \delta$).

El DMTA es mucho más sensible que otros métodos y permite, por ejemplo, medir la temperatura de transición vítrea (T_g) de materiales con rellenos o películas delgadas de substratos que son difíciles de detectar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)^[28]. La información que se obtiene mediante DMTA es la variación de los módulos en función de la temperatura. Esta información es útil para saber si el material presenta un comportamiento elástico o viscoso. El módulo de almacenamiento (E') prácticamente se mantiene constante hasta que ocurre una transición donde experimenta una disminución considerable, pudiendo llegar a 2-3 órdenes de magnitud. Esto es indicativo de un proceso de reblandecimiento, de tal manera que este salto se asocia a la transición vítrea del material. El material se reblandecido pero continúa teniendo cierta rigidez que lo mantiene en estado sólido. A medida que se va produciendo la relajación del material debido al cambio de movilidad de las cadenas, el material muestra mayor comportamiento viscoso, reflejándose en un incremento de E'' hasta que alcanza un máximo para luego descender y estabilizarse de nuevo cuando ha terminado el proceso de transición vítrea. Aunque este proceso ocurre en un intervalo de temperaturas, suele darse un valor para la T_g . A partir de la evolución de E' , de E'' y de $\tan \delta$ con la temperatura puede extraerse la T_g del material. Existen diferentes protocolos para el cálculo de ésta^[28]. En el primer método el cálculo se realiza a partir del *onset* de E' . Está basado en la estimación de la T_g a partir del punto de inflexión de la curva de evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura y proporciona el valor más pequeño de la T_g , estando dicho punto relacionado con el fallo del material; El segundo método permite calcular la T_g del material a partir del máximo de E'' . Este método proporciona un valor intermedio entre los tres métodos utilizados y es el más cercano al punto donde se producen variaciones en las propiedades físicas atribuidas a la transición vítrea en plásticos; El tercer método emplea el máximo de $\tan \delta$ para el cálculo de la T_g del material y proporciona el valor mayor entre los tres métodos y ha

sido utilizado históricamente al ser un punto intermedio entre el estado vítreo y cauchoso del material. Es el método que se ha empleado en este estudio^[28].

El esfuerzo mecánico puede aplicarse de diferentes formas: flexión a tres puntos, como una viga en voladizo, a cortadura, a tracción o a compresión. Si se aplica flexión, tracción o compresión se representa el módulo de Young (E' y E'') mientras que si el material trabaja a cortadura (cizalla en estado líquido) se representa el módulo de cortadura (G' y G''). En este trabajo de investigación, las medidas han sido realizadas a tracción sobre películas de $25 \times 5 \times 0,15 \text{ mm}^3$, empleando una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en un rango de temperaturas de -120 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y operando a la frecuencia de 1 Hz en la región de viscoelasticidad lineal. Los ensayos se han llevado a cabo en un analizador Eplexor 100N (Gabo Qualimeter) perteneciente a la Unidad Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología de los Servicios Generales de Investigación SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Los resultados se muestran en las figuras 3.9-3.11. En todos los casos se aprecia T_g cercana a $-85 \text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde al bloque B. El bloque S presenta T_g de alrededor de $104 \text{ }^\circ\text{C}$ y el M $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Las fases S y M no son fácilmente distinguibles en todos los casos, es decir, no siempre están totalmente separadas, esto se observa claramente en el caso del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ (figura 3.11). Este hecho está directamente relacionado con la nanoestructuración que se obtiene con cada uno de los copolímeros y será discutida en los apartados siguientes.

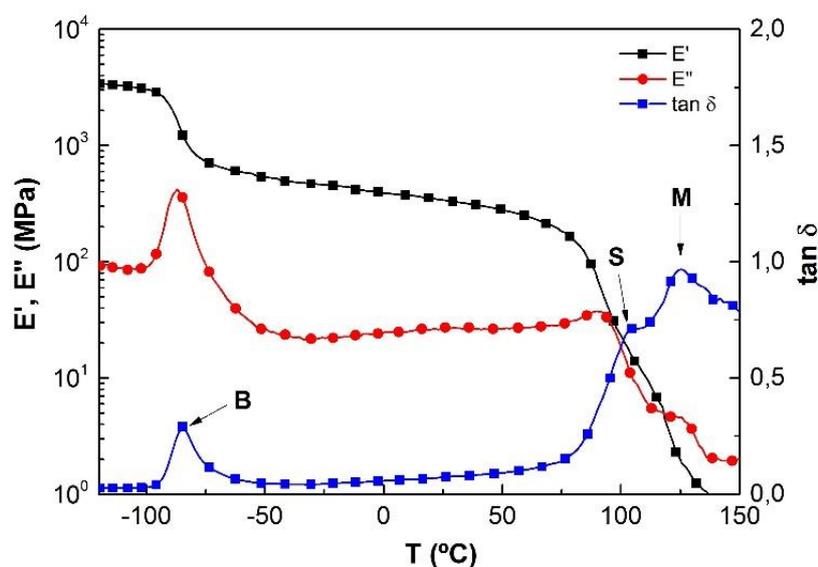


Figura 3.9. Análisis DMTA del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$.

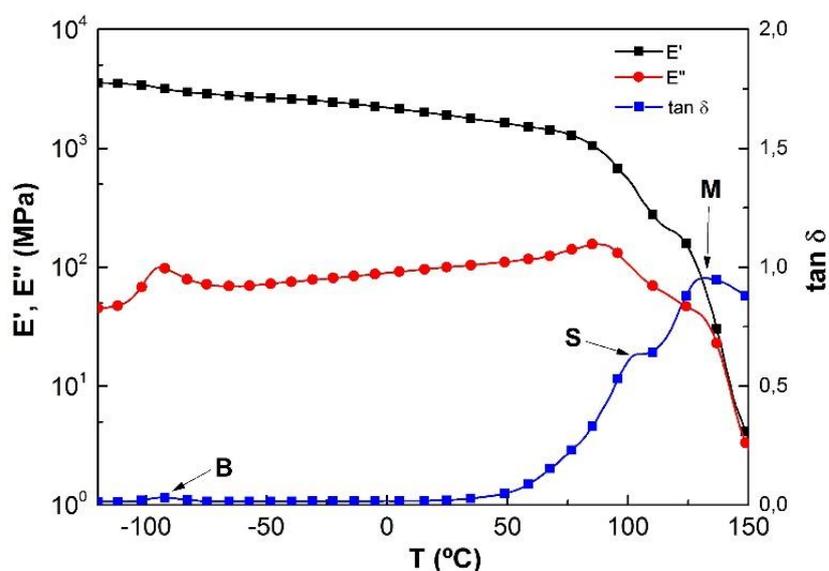


Figura 3.10. Análisis DMTA del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$.

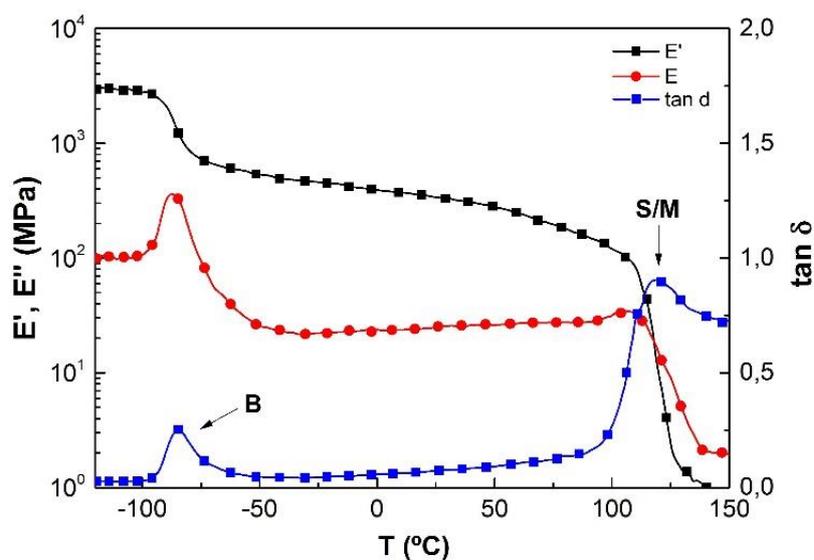


Figura 3.11. Análisis DMTA del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$.

3.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se mide la pérdida de masa de los materiales analizados en función de la temperatura. Las medidas se llevan a cabo en atmósferas perfectamente controladas, habitualmente nitrógeno (condiciones inertes) o bien en aire u oxígeno (condiciones oxidativas). La masa de la muestra queda registrada por una balanza de alta sensibilidad en cada instante del aumento de temperaturas. De forma general, la termogravimetría aporta información sobre las temperaturas y el curso de las reacciones de

descomposición en atmósferas inertes. Esta técnica se emplea mayoritariamente para estudiar los procesos de degradación y estabilidad a altas temperaturas.

En este trabajo de investigación, con la finalidad de estudiar la estabilidad de los copolímeros en el rango de temperaturas del recocido al que han sido sometidos, se ha realizado un análisis termogravimétrico de los mismos en una balanza termogravimétrica (TGA/SDTA) Mettler Toledo 851 perteneciente al Grupo 'Materiales + Tecnologías' de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno. La figura 3.12 muestra los termogramas para los 3 copolímeros SBM estudiados. Como puede verse, los copolímeros son estables en el rango de temperaturas mencionado. Todos ellos presentan un comportamiento similar, con un valor cercano al 100 % en lo que respecta al porcentaje total de pérdida de masa y mostrando un rango de temperaturas entre 275 y 500 °C para dichas pérdidas.

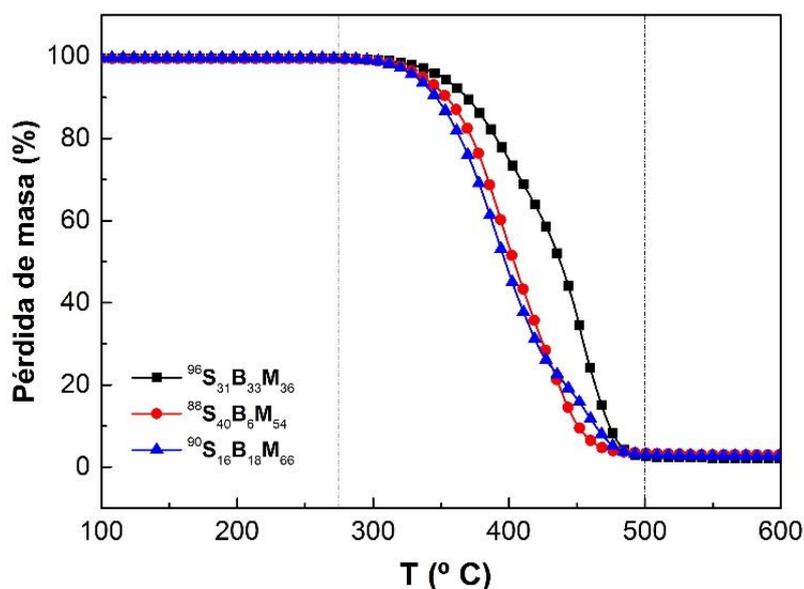


Figura 3.12. Termograma de los diferentes copolímeros SBM en atmósfera inerte.

3.3.5. Influencia del espesor de la película

La presencia de superficies límite, es decir, la existencia de interacciones interfaciales película/aire y película/sustrato, es un factor determinante en la morfología final de las estructuras autoensambladas, ya que impone notables restricciones en el perfil de concentraciones de los segmentos durante el proceso de nanoestructuración de un copolímero procesado en forma de película delgada y, por tanto, condiciona las morfologías resultantes. Por este motivo, dichas morfologías difieren notablemente de las generadas cuando el mismo material es procesado en masa. En los casos de ordenamiento en masa o 3D

el sistema no está restringido espacialmente como en el caso de las películas delgadas o 2D, donde el confinamiento de los dominios conlleva a limitaciones de tipo cinético que dificultan el proceso de nanoestructuración. Dependiendo de las restricciones en las interfases, existen diferentes conformaciones o mojabilidades. En un copolímero dibloque compuesto por bloques de tipo A y B, las cadenas poliméricas del bloque con menor tensión superficial, se situarán en la superficie o interfase película/aire. En el caso de que este bloque tenga mayor afinidad con el sustrato, se situarán, además, en la interfase película/sustrato, resultando en un copolímero de mojabilidad simétrica. Sin embargo, si las cadenas de cada uno de los bloques se sitúan en cada una de las interfases, el copolímero mostrará una mojabilidad asimétrica. Finalmente, si ambos bloques tienen una mojabilidad similar tanto con la interfase película-aire como con la interfase película-sustrato, se dice que este copolímero tiene una mojabilidad neutra. En contraste con los sistemas de dos componentes el comportamiento de fase de copolímeros tribloque ABC es mucho más complejo, siendo necesario un número mucho mayor de parámetros para describir su comportamiento en películas delgadas: el espesor de la película, las fracciones volumétricas de los bloques (ϕ_A , ϕ_B , ϕ_C) los tres parámetros de interacción entre los homopolímeros constituyentes de los bloques (χ_{AB} , χ_{AC} , χ_{BC}) y además, seis parámetros de interacción entre las diferentes interfases y los tres componentes (χ_{AS_0} , χ_{BS_0} , χ_{CS_0} , χ_{AS_1} , χ_{BS_1} y χ_{CS_1}), donde S_0 y S_1 representan la superficie superior y el sustrato, respectivamente.

En literatura pueden hallarse diferentes trabajos en este sentido, Pickett y Balazs^[29-31] utilizaron la teoría del campo autoconsistente para estudiar la orientación preferencial en el caso de un sistema confinado entre dos superficies con preferencia hacia el bloque central. Encontraron que la orientación perpendicular al plano de la orientación de la película estaba muy favorecida. Los trabajos de Feng y Ruckenstein^[32] con simulaciones Monte Carlo para películas delgadas se encontraron con morfologías complicadas y desconocidas hasta el momento que corroboraban la influencia tanto de la composición como de cada una de las interacciones descritas, Chen y Fredrickson^[33,34] aplicaron la teoría del límite de segregación fuerte (SSL) para investigar este tipo de sistemas en el caso de terpolímeros en los que los bloques A y C eran iguales en tamaño, es decir, terpolímeros simétricos con parámetros de interacción idénticos, y donde ambas paredes tenían propiedades químicas idénticas. Sus hallazgos confirmaban que la correcta selección de las superficies y espesores de la película son factores definitivos para manipular la microestructura, forma y orientación.

Para analizar esta influencia y seleccionar un espesor adecuado para los objetivos del presente trabajo, se han realizado estudios de la morfología final obtenida para el copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ después de preparar muestras con diferentes espesores, para lo cual se han

empleado las tres técnicas descritas en el apartado 3.3.2. Las morfologías obtenidas se han estudiado mediante AFM según lo descrito en el apartado de 3.3.1. Las imágenes obtenidas pueden verse en las figuras 3.13-3.15 para muestras preparadas en masa, *solvent-casting* y *spin-coating*, respectivamente. En las imágenes se observa un importante cambio en la morfología obtenida en función del espesor de la película, tal y como se había supuesto. La muestra preparada en masa (figura 3.13) presenta una morfología lamelar, esperada para este copolímero por su composición. Las homogeneidades presentes en las imágenes son debidas con toda probabilidad al método de preparación, ya que el corte en este tipo de materiales suele provocar cierto grado de deformación en la superficie. Sin embargo las fases se alargan a lo largo de la superficie y no presentan apenas curvatura ni interrupciones. Los dominios han tenido suficiente espacio para su crecimiento.

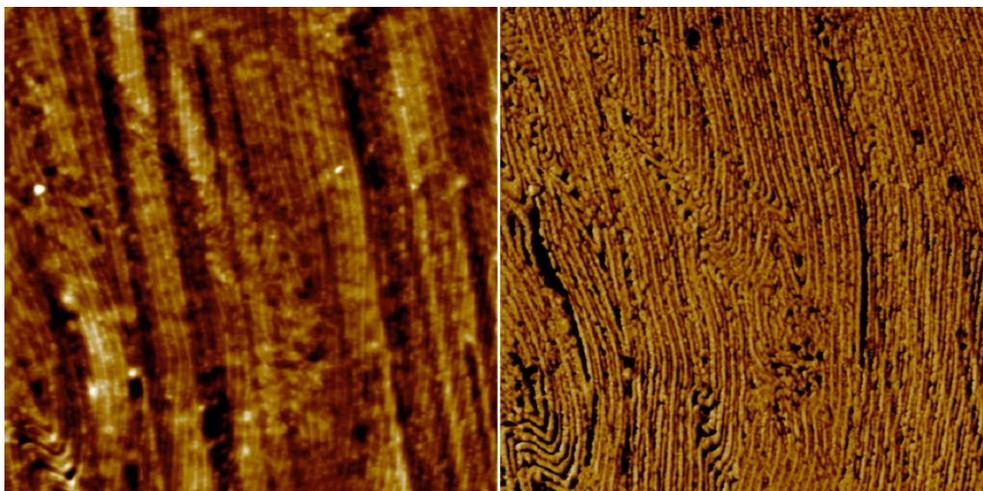


Figura 3.13. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de un corte con crioultramicrotomo del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparado en masa (extrusión).

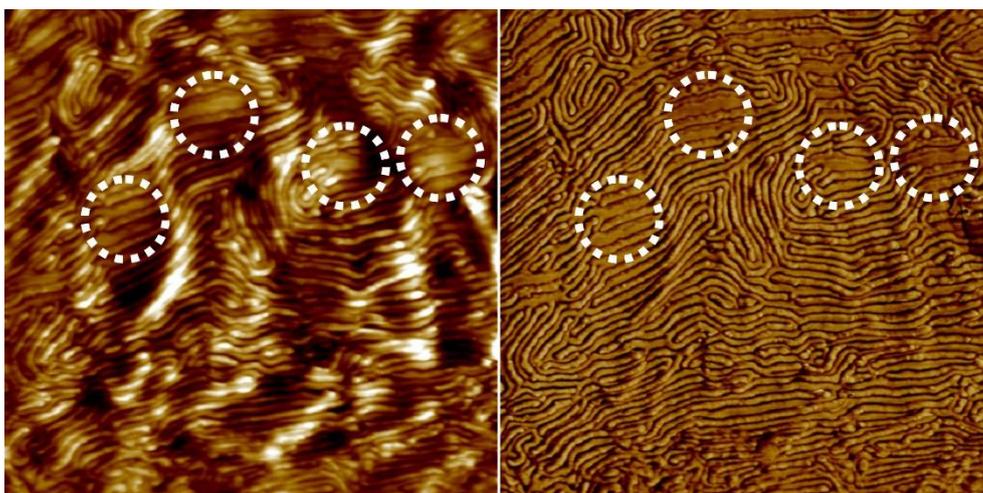


Figura 3.14. Imágenes de AFM altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada por *solvent-casting*.

La muestra de espesor intermedio preparada por *solvent-casting* (figura 3.14) también presenta una ordenación lamelar. Sin embargo los dominios presentan mucha mayor curvatura y hay zonas en los que se hallan interrumpidos. Además, se observan zonas (señaladas con círculos en la figura 3.14) donde la nanoestructuración presenta inhomogeneidades o está interrumpida. Las diferencias de espesor de la propia técnica de preparación son probablemente las causantes de dichas interrupciones.

Por último, la muestra con menos espesor preparada por *spin-coating* presenta una superficie homogénea (figura 3.15), propia de la técnica de preparación empleada. Sin embargo la morfología obtenida no es la esperada lamelar. Los dominios no han tenido espacio para generarse provocando una morfología con dominios esféricos con fases de menor tamaño.

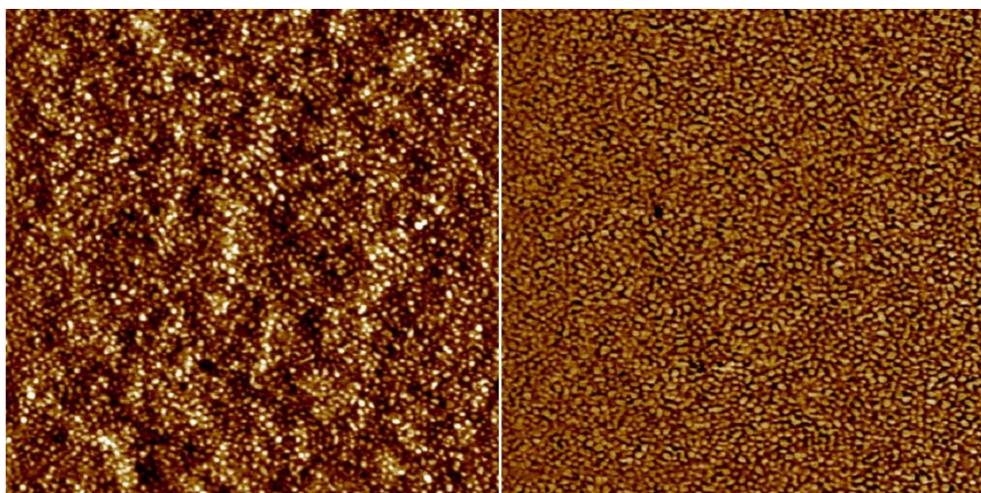


Figura 3.15. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película delgada del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada por *spin-coating*.

De este apartado puede extraerse como conclusión que la mejor técnica para la obtención de superficies homogéneas para su posterior observación mediante AFM es la técnica de *spin-coating*. Sin embargo parece recomendable modificar las condiciones de concentración de la disolución hasta obtener, con esta técnica, películas con espesor similar a las obtenidas por *solvent-casting*, es decir, con el suficiente espacio para generar la nanoestructuración prevista.

En los siguientes apartados este proyecto de investigación se centrará en el estudio de la influencia del disolvente empleado en la preparación de las películas, y para ello se empleará la técnica de *spin-coating* empleando concentraciones de 10 % (m/V) con lo que se consiguen películas gruesas pero de espesor homogéneo. Dicho estudio se realizará para los tres copolímeros caracterizados en el anterior capítulo.

3.3.6. Influencia del disolvente

Como se ha comentado previamente, la elección del disolvente que se emplea para preparar la película de copolímero es determinante en las morfologías finales obtenidas. En este apartado se han preparado soluciones de cada uno de los copolímeros purificados empleando como disolventes no selectivos el cloroformo y el tolueno. Son los disolventes empleados con más asiduidad para este tipo de copolímeros, siendo relativamente buenos disolventes de los tres bloques constituyentes de los mismos como se deduce de sus parámetros de solubilidad, sin embargo, sus preferencias por uno u otro bloque marcará en algunos casos, como veremos en las imágenes de topografía obtenidas, claras diferencias en la nanoestructuración final.

También se ha empleado una mezcla de disolventes, en este caso benceno y ciclohexano, como se explicará a continuación, con la finalidad de estudiar la influencia en la segregación de los bloques con el empleo de disolventes selectivos, ya que el ciclohexano es mal disolvente de los bloques M. En la tabla 3.5 se presentan los parámetros de solubilidad tanto de los disolventes empleados como de los homopolímeros constituyentes de los bloques de SBM para facilitar la comprensión de las afinidades entre ellos.

Tabla 3.5. Parámetros de solubilidad de los diferentes disolventes empleados Y de los homopolímeros constituyentes de los bloques de SBM^[35].

TP	$\delta(\text{MPa}^{1/2})$
Ciclohexano	16,8
Polibutadieno (B)	16,2
Tolueno	18,2
Poliestireno (S)	18,7
Benceno	18,8
Cloroformo	19,0
Polimetilmetacrilato (M)	19,1

3.3.6.1. Copolímero tribloque simétrico: bloques de longitud similar

El copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ presenta fracciones muy similares de los bloques, por lo que de su situación en el diagrama ternario propuesto por Stadler y colaboradores^[22] (figura 3.7) cabe esperar que presente una morfología lamelar. El cloroformo es relativamente peor disolvente del bloque B que de los bloques de S y de M. Este hecho, unido a que este bloque presenta una fracción volumétrica ligeramente superior al resto, hace que su segregación ocurra primero, por lo que cuando se congela la estructura, los bloques S y M están más hinchados por el disolvente y tienden a ocupar fracciones de volumen mayores, dando lugar a morfologías

como la que se presenta en el esquema de la figura 3.16, donde se observan dos fases bien separadas y una intermedia menor que corresponde a los bloques de B. En este tipo de segregación, la unidad de repetición en una estructura lamelar de tales características es ABCB^[36]. La longitud periódica de las láminas viene dada en estos casos por la ecuación 3.1^[37]:

$$D = 0,063 M_n^{0,619} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

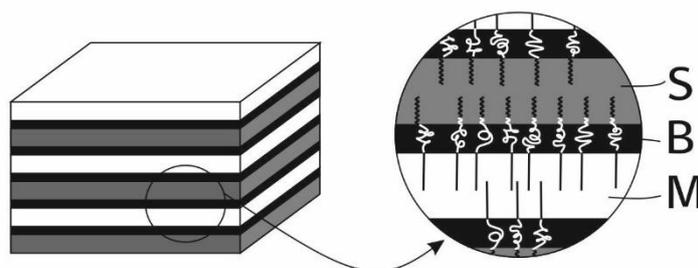


Figura 3.16. Representación esquemática de la morfología lamelar ABCB del copolímero tribloque ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$.

Las imágenes de altura y fase obtenidas mediante AFM que pueden observarse en la figura 3.17 corresponden a una película de este copolímero preparada por *spin-coating* a partir de una solución al 10 % (m/V) en cloroformo.

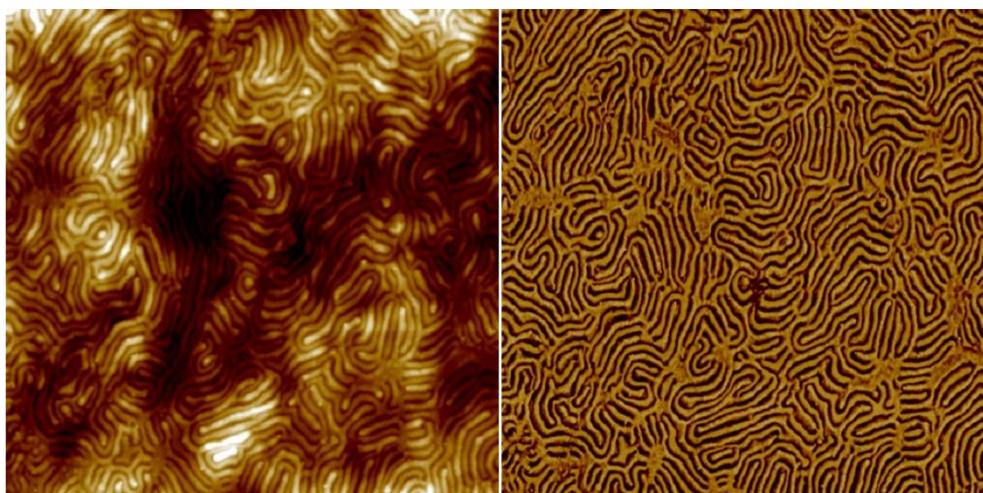


Figura 3.17. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en cloroformo por *spin-coating*.

Tal y como era predecible, el copolímero presenta una nanoestructuración del tipo lamelar, apreciando claramente tres fases dispuestas en una formación ABCB. El AFM traduce en forma de imagen los valores de altura (imagen de altura) y de desfase (imagen de fase) que recoge, tal y como se ha explicado en el apartado experimental, al escanear una muestra. Para hacer la conversión relaciona los valores numéricos obtenidos con una escala gradiente de colores en los que los valores mayores son más claros. De esta forma, en la imagen de altura, las zonas

más claras se corresponden a las más elevadas y en la imagen de fase a las de mayor rigidez o elasticidad. Basándose en este hecho, es sencillo diferenciar la fase correspondiente al bloque B. Este bloque presenta propiedades viscoelásticas muy diferentes a los otros dos bloques. Como ha sido comprobado previamente mediante DMTA, el bloque B presenta T_g cercana a $-85\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que su fase correspondiente en la película obtenida tiene una rigidez mucho menor que las fases de S ($T_g = 104\text{ }^\circ\text{C}$) y M ($T_g = 125\text{ }^\circ\text{C}$), al encontrarse totalmente reblandecido. La fase más oscura, tanto en la imagen de altura como en la de fase corresponde a este bloque. Este hecho se corresponde a la secuencia de bloques ABCB que se había anticipado. En lo que respecta a los bloques S y M, su diferenciación es las imágenes tanto de altura como de fase es complicada debido a la similitud de sus propiedades y a pesar de distinguirse claramente dos fases (figura 3.17) no es posible discernir cual es cual directamente de las imágenes. Del perfil topográfico marcado como una línea de puntos en una ampliación de $600\text{ nm} \times 600\text{ nm}$ de la imagen de altura mostrada en la figura 3.18, pueden extraerse varias conclusiones. En primer lugar, puede determinarse una longitud periódica S-B-M-B de aproximadamente 80 nm , lo cual se aproxima bastante al cálculo de la ecuación 3.1 para una masa molecular $M_n = 96\text{ kg/mol}$ ($\approx 76\text{ nm}$). Además se aprecia que una de las fases, la denominada A en la figura, presenta mayor altura, con una relación aproximada de 2:1 respecto a la fase C. La fase A también presenta mayor anchura, aunque este parámetro es más complicado de establecer debido a la propia irregularidad de las fases. En general presentan unos valores de $40\text{-}47\text{ nm}$ para la fase A y $30\text{-}35\text{ nm}$ para la fase C.

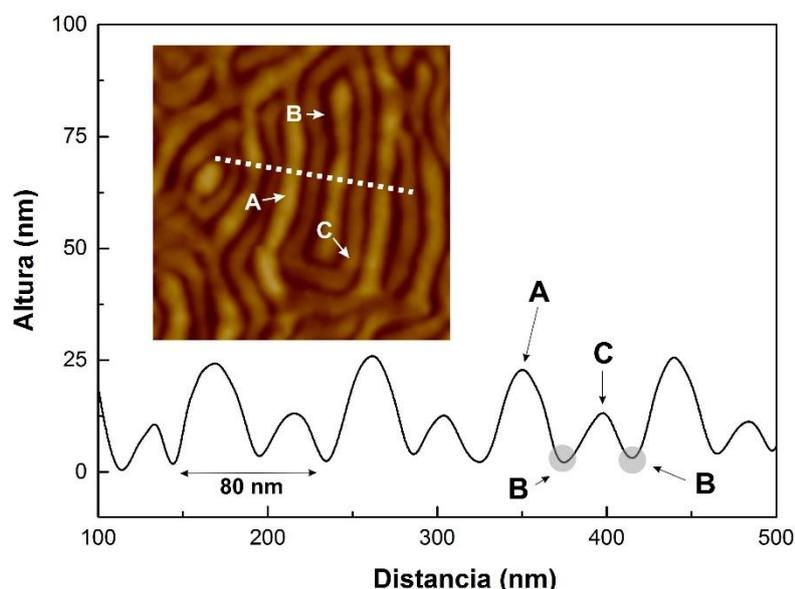


Figura 3.18. Perfil topográfico de una ampliación de $600\text{ nm} \times 600\text{ nm}$ de la imagen de AFM del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ empleando cloroformo como disolvente, donde pueden apreciarse las dimensiones de las diferentes fases.

Para llevar a cabo estos cálculos se ha tomado una media de 25 medidas en puntos diferentes de cada fase con la finalidad de minimizar el error cometido. También es conveniente tener en cuenta que las puntas de AFM empleadas tienen un radio nominal de 8 nm. Aunque son significativamente menores que los rasgos a medir conviene tener en cuenta este posible error puesto que las imágenes obtenidas mediante AFM son siempre una convolución de la geometría de las puntas y la topografía de la superficie a escanear. Si la punta es mucho más pequeña que las facciones de la muestra entonces los artefactos que se generan serán mínimos y las medidas dimensionales derivadas de la imagen obtenida serán correctas. Los artefactos debidos a las sondas se evitan empleando las sondas correctas para cada aplicación. Una relación de $D_s/r_p = 10$, siendo D_s la distancia a determinar y r_p el radio de la punta, será adecuada para obtener imágenes sin errores de este tipo pero, siempre hay que tener en que al avanzar la sonda sobre la muestra en un determinado momento la medida se realiza desde una cara de la punta, lo que causa un ensanchamiento del rasgo que se está midiendo. La altura de dicho rasgo medido con un perfil lineal es sin embargo correcta. Como el AFM genera imágenes a partir de la superficie de la muestra, un parámetro que puede ser importante para conocer la mayor dimensionalidad de la fase A respecto a la C, sobre todo en altura, podría ser su afinidad con el medio, esto es, la tensión superficial que presentan (polímero/aire). Sin embargo, en la tabla 3.6 donde se presentan estas características, puede observarse que los valores son muy similares para ambos bloques. Teniendo en cuenta este hecho junto a que la composición volumétrica de ambas fases también es idéntica, la única para estas diferencias se encuentra precisamente en el disolvente empleado. Ya que el cloroformo tiene más afinidad con el bloque M, en el momento en que congela la estructura, este bloque se presenta más hinchado que el resto, siendo precisamente el bloque M la fase que se ha venido en denominar A.

Tabla 3.6. Características de los bloques constituyentes del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$; w = fracciones en peso, ϕ = fracciones volumétricas, γ = tensión superficial (polímero/aire) a 20 °C^[38,39].

Parámetro	S	B	M
w	0,31	0,36	0,33
ϕ	0,30	0,40	0,30
γ (mN/m)	40,7	30-32	41,1

Para comprobar el efecto del disolvente en la nanoestructuración, se ha preparado una segunda muestra empleando en este caso tolueno, cuya morfología puede verse en la figura 3.19. La superficie presenta también separación en microfases, que son algo más cortas y curvadas que las que se observaban en la muestra preparada con cloroformo. Sin embargo, la

longitud periódica de los bloques, mediada a través del perfil topográfico de la imagen obtenida (figura 3.20), es similar a la que se observa para dichas películas. El tolueno favorece, sin embargo, la segregación del bloque M más que el cloroformo. En la literatura está ampliamente reportado que un enfoque más prometedor para alcanzar el equilibrio en las morfologías finales es utilizar un disolvente relativamente malo para los componentes minoritarios.

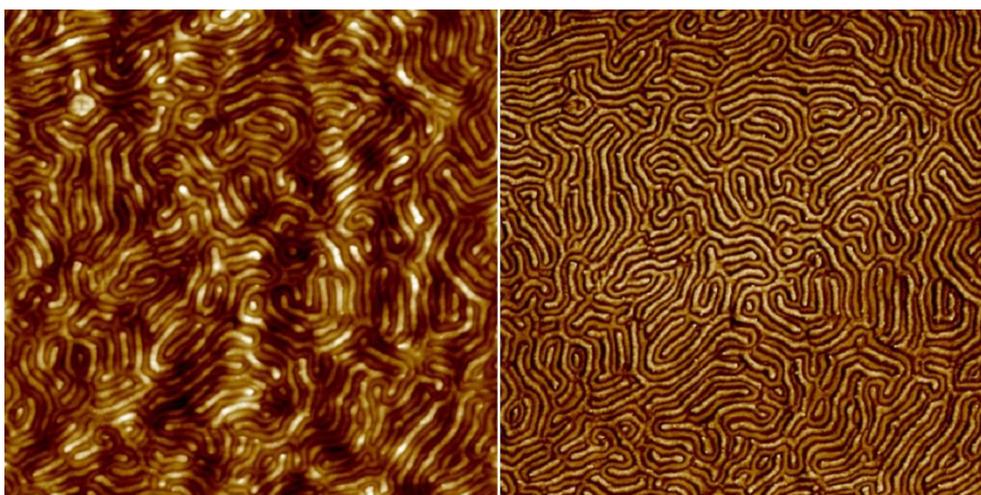


Figura 3.19. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en tolueno por *spin-coating*.

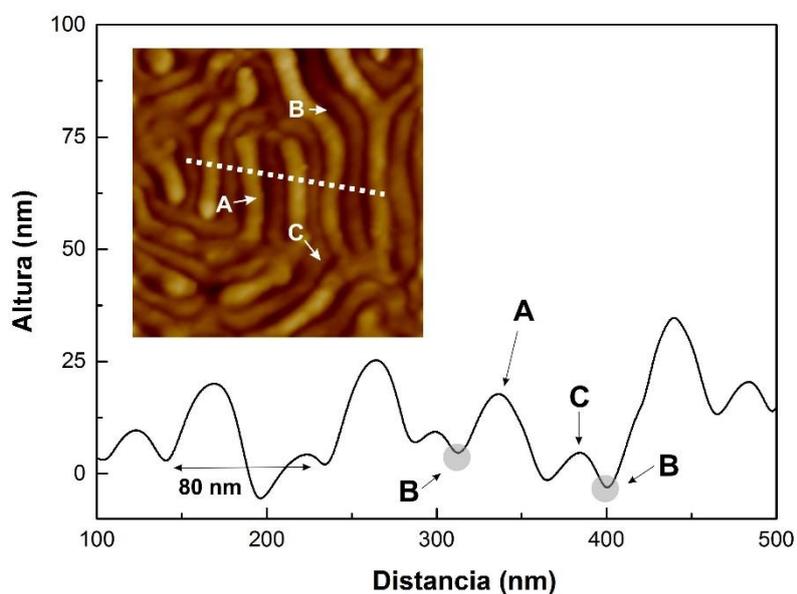


Figura 3.20. Perfil topográfico de una ampliación de $600\ \text{nm} \times 600\ \text{nm}$ de la imagen de AFM del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ empleando tolueno como disolvente, donde pueden apreciarse las dimensiones de las diferentes fases.

La figura 3.21 muestra una ampliación de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de las imágenes de AFM de la película del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparado con tolueno. Las flechas de la imagen de altura indican zonas cercanas a un límite donde la lámina se rompe para formar dominios cilíndricos. Estas áreas no son sin embargo demasiado numerosas, son relativamente pequeñas y se observan únicamente en zonas límite. Esto es indicativo de que la morfología lamelar no corresponde totalmente al equilibrio termodinámico. La fracción volumétrica del bloque B de otros copolímeros SBM, que exhiben en la literatura una morfología lamelar completa, suele ser algo menor ($\phi_B \approx 33$) [12,40-42].

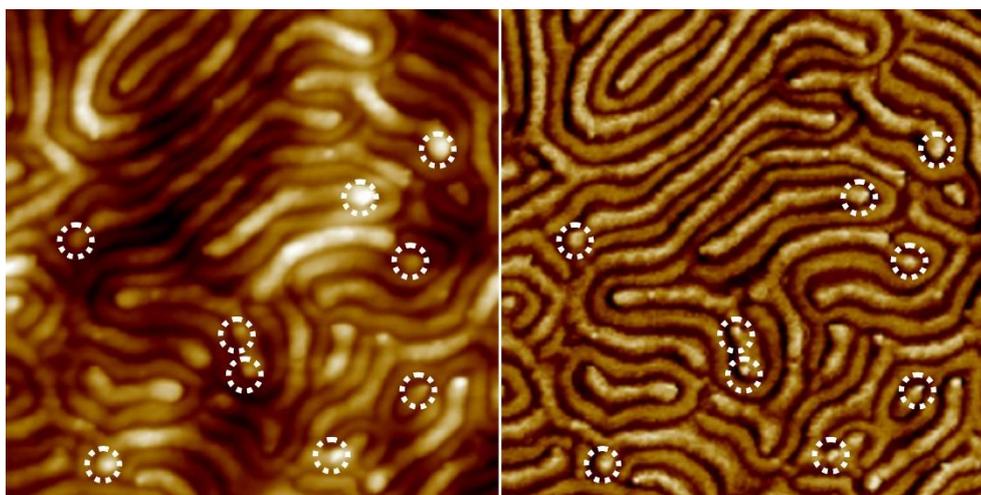


Figura 3.21. Ampliación de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la imagen de AFM altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en tolueno por *spin-coating*.

Con el fin de completar el análisis de la influencia del disolvente empleado en la nanoestructuración de estos copolímeros, se han preparado también películas a partir de mezclas de disolventes. Para dichas mezclas se han elegido benceno y ciclohexano. El benceno, como el tolueno es un buen disolvente para los tres componentes de los copolímeros de bloque SBM, mientras que el ciclohexano ($\delta_{\text{CICLOHEXANO}} = 16.8\ \text{Mpa}^{1/2}$) no disuelve el bloque M ($\delta_{\text{PMMA}} = 19.5\ \text{Mpa}^{1/2}$) mientras que es un buen disolvente para el S ($\delta_{\text{PS}} = 16.9\ \text{Mpa}^{1/2}$). Además, se han seleccionado estos disolventes porque presentan presiones de vapor comparables (benceno, 100 mmHg a 26,1 °C y ciclohexano, 100 mmHg a 25,5 °C) al contrario de las que presentan el tolueno y el cloroformo, que difieren bastante (tolueno, 37,7 mmHg a 30,0 °C y cloroformo 9,98 mmHg a 30,0 °C) [43], lo que debería resultar en una composición de disolvente aproximadamente constante durante la evaporación. Cambiando la relación de benceno/ciclohexano, la calidad del disolvente con respecto a los bloques extremos de M y S puede ser convenientemente variada. Las imágenes de AFM correspondientes pueden verse en la figura 3.22.

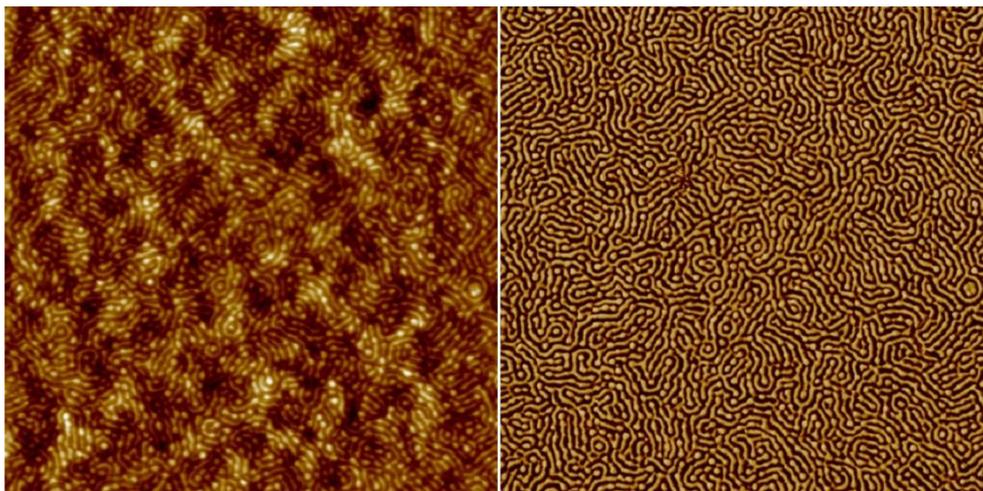


Figura 3.22. Imágenes de AFM altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en benceno por *spin-coating*.

Para las muestras obtenidas a partir de mezclas de disolventes benceno/ciclohexano (70/30) se observa también una morfología lamelar, como en los casos anteriores. Sin embargo, debido al contenido de ciclohexano en la mezcla de disolventes, el bloque de M comienza a segregarse primero durante el proceso de evaporación del disolvente, acortando aún más la continuidad de las fases y provocando una formación incipiente de cilindros aún hinchados. En una etapa posterior en el proceso de evaporación, el componente mayoritario, B, se segregará alrededor los bloques finales del copolímero permitiendo obtener el resultado que se muestra en las imágenes, donde se aprecia una estructura lamelar ondulada de fases cortas similar a la obtenida al emplear tolueno como disolvente, pero totalmente interrumpida por el crecimiento de los cilindros de M. En la figura 3.23 puede observarse con más detalle la segregación ocurrida en la fase M, que consecuentemente lleva consigo un estiramiento en la lamela hasta provocar su ruptura.

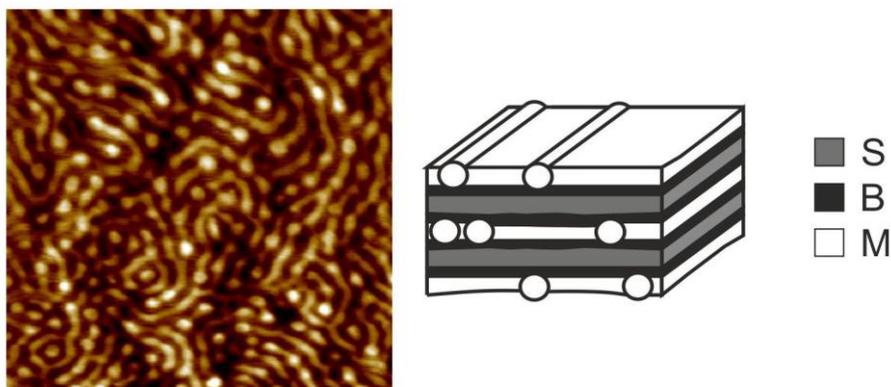


Figura 3.23. Ampliación de $600\ \text{nm} \times 600\ \text{nm}$ de la imagen de AFM de altura de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en benceno por *spin-coating* (izda.) y su esquema representativo (dcha.).

El perfil topográfico de la medida de AFM permite establecer el diámetro de los cilindros en aproximadamente 60 ± 5 nm. Este dato es significativamente superior a lo reportado en bibliografía^[50] en copolímeros similares, lo cual puede derivarse de dos causas. Por un lado la técnica puede estar dando un dato algo superior por las razones expuestas con anterioridad y, por otro lado es difícil establecer la separación real entre las fases. Ambas razones nos llevarían a una disminución en el valor real del diámetro de los cilindros.

Cuando la mezcla es rica en ciclohexano, benceno/ciclohexano (30/70), la tendencia es a una mayor ruptura de longitudinal de las fases, hasta llegar a la completa destrucción de la morfología lamelar (figura 3.24). En sistemas con una fracción menos similar entre bloques que la que le corresponde al copolímero que se está estudiando (${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$), podría llegarse incluso a la obtención de una disposición en la que cilindros (o esferas) de uno de los bloques mayoritarios se ordenen de forma hexagonal rodeados del bloque minoritario (habitualmente B) y embebidos en una matriz formada por el tercer componente^[22,37,44,45].

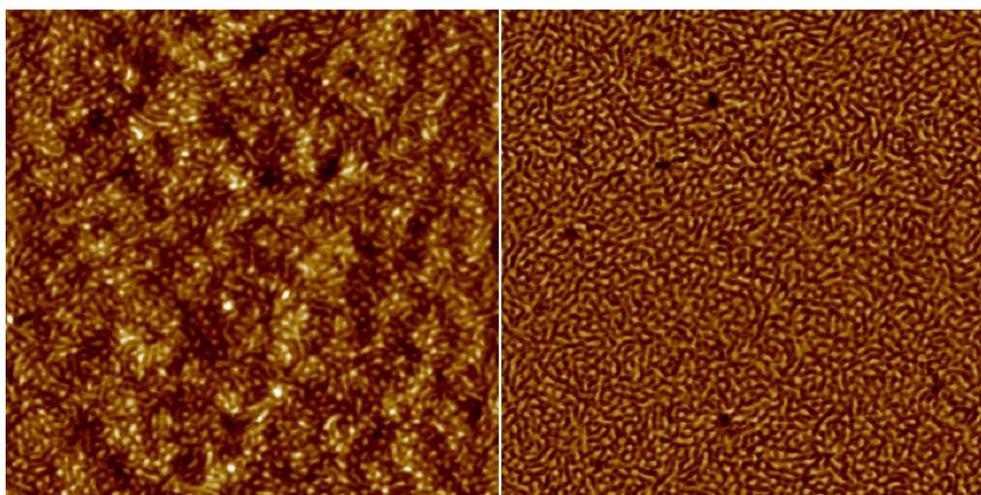


Figura 3.24. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en ciclohexano por *spin-coating*.

En este caso no obstante, caso dicha morfología no llega a alcanzarse. Si bien parecen existir zonas donde se observe un ordenamiento de tipo hexagonal (figura 3.25), la mayor parte de la superficie no muestra este tipo de ordenamiento, si no que aun presenta láminas que aún no han terminado de fraccionarse. A pesar de que factores externos, como el disolvente empleado puede influir en la nanoestructuración final, lo cierto es que los factores predominantes que hemos destacado a lo largo del trabajo de investigación, como las fracciones volumétricas de los bloques o los parámetros de interacción son los verdaderamente limitantes.

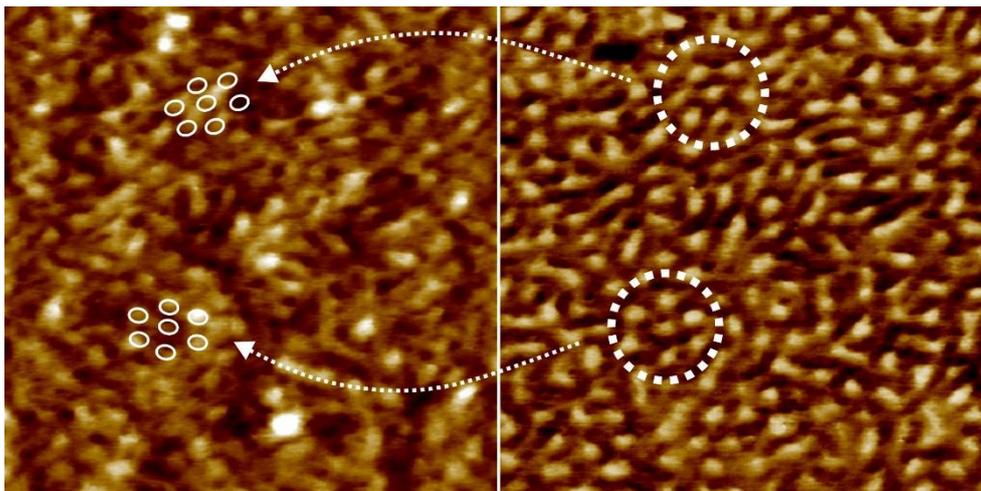


Figura 3.25. Ampliación de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la imagen de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película gruesa del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en ciclohexano por *spin-coating*.

3.3.6.2. Copolímero tribloque simétrico: bloque intermedio minoritario

El copolímero ${}^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ presenta importantes diferencias en composición con respecto al anterior. Se trata de un copolímero tribloque también simétrico de masa molecular (M_n) 88 kg/mol que cuenta con un bloque mayoritario de M, aunque la diferencia más destacable está en el bloque central B, cuya fracción en peso es únicamente de un 6 %, tratándose claramente del bloque minoritario. Observando, por un lado, que la diferencia de composición de los dos bloques finales del copolímero no es muy grande, y por otro, la escasa presencia del bloque intermedio, se podría esperar de este copolímero un comportamiento similar a un copolímero dibloque SM, con una probable estructuración lamelar. Sin embargo, en copolímeros de bloque ternarios el autoensamblamiento a escala mesoscópica no está en absoluto gobernado únicamente por la composición, sino que está fuertemente relacionado con el balance de los tres parámetros de interacción de los pares de bloques sin excepción, o lo que es más exacto, del producto del grado de polimerización y del parámetro de interacción de cada segmento, además de las energías interfaciales entre segmentos, representadas por las tensiones superficiales entre bloques (γ_{AB} , γ_{BC} , γ_{AC}). En los sistemas SBM los bloques finales S y M muestran una elevada incompatibilidad hacia el bloque central B fruto de su elevada tensión interfacial^[46]. Por el contrario, los bloques S y M solamente son ligeramente incompatibles. Efectivamente, en el caso de copolímeros tribloque ABC que presentan una composición simétrica entre sus componentes ($\phi_A \approx \phi_B \approx \phi_C$), lo habitual es la obtención de una morfología lamelar, tal y como se ha observado en el anterior caso. Cuando la fracción volumétrica del bloque central disminuye por debajo de una fracción volumétrica crítica, ϕ_B^{crit} , la minimización de la energía libre resulta en la formación de intercaras S/B (A/B) y S/M (B/C) y

en la creación de una intercara adicional S/M (A/C) a pesar que estos bloques no se encuentren químicamente enlazados. La fuerza impulsora principal que guía esta transición morfológica es la sustitución de los contactos AB y BC, entálpicamente desfavorables por los contactos AC. Diversos autores^[12,42] han demostrado que para un copolímero con una composición volumétrica $\phi_A = \phi_C = 0,4$ y $\phi_B = 0,2$, los componentes mayoritarios forman una estructura lamelar con cilindros de B localizados en la intercara A/B. Esta transición, que se muestra esquemáticamente en la figura 3.26, depende de la relación de las tensiones superficiales $f = \gamma_{AC} / (\gamma_{AB} + \gamma_{BC})$. Si las contribuciones elásticas no se toman en cuenta, el volumen crítico para que ocurra la transición viene dado por:

$$\phi_B^{crit} = \pi \frac{(1-f)^2}{(2\pi - f)^2} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Cuando se considera toda la energía libre, incluido el potencial elástico, los valores de ϕ_B^{crit} toman valores menores^[41].

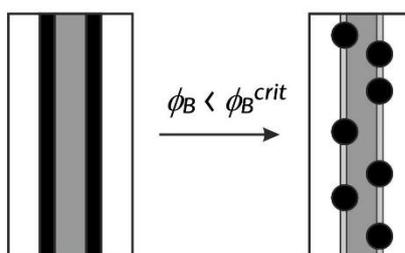


Figura 3.26. Esquema representativo de la nanoestructuración del tipo *lc* (cilindros en lamelas).

Para el caso a estudio, teniendo en cuenta los valores de tensión interfacial de la tabla 3.7, podemos calcular un valor de $\phi_B^{crit} = 0,07$, valor muy cercano al que presenta el copolímero, lo que indica la posible existencia de una intercara S/M donde deberían situarse el bloque B microseparado.

Tabla 3.7. Valores de tensión superficial para los pares de bloques de copolímeros SBM^[12]

Par	Tensión interfacial γ (dyn/cm)
S/B	5,7
S/M	1,3
M/B	9,5

Sin embargo, a medida que la fracción volumétrica del bloque B disminuye, habitualmente ocurre una nueva transformación morfológica donde las entidades aisladas que forma el bloque minoritario son esferas en lugar de cilindros también localizadas en la intercara A/C,

morfología *ls* (esferas en lamelas). Las imágenes obtenidas por AFM para este copolímero que contiene únicamente una fracción de un 6 % en peso de PB (bloque minoritario) revelan una morfología lamelar similar a la obtenida para el copolímero anterior pero con dominios aún más cortos y curvados. En la imagen de la figura 3.27 parecen distinguirse únicamente dos fases, lo cual está en concordancia con las fracciones volumétricas del copolímero ($\phi_S = 42$, $\phi_B = 8$, $\phi_M = 50$).

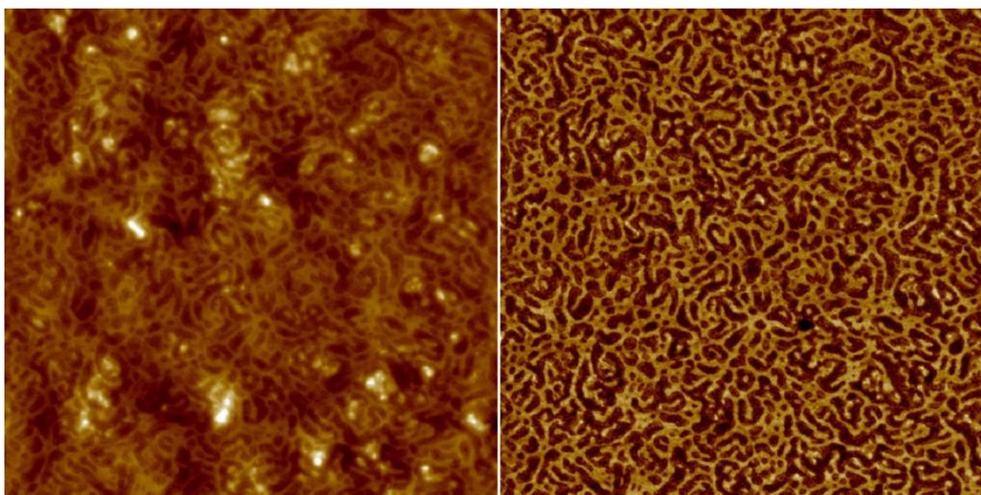


Figura 3.27. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en cloroformo por *spin-coating*.

Para la obtención de esta película se ha empleado cloroformo como disolvente, que es peor disolvente del bloque S que del M ($\delta_M = 19.1 \text{ Mpa}^{1/2}$, $\delta_S = 18.7 \text{ Mpa}^{1/2}$, $\delta_{\text{CLOROFORMO}} = 19.0 \text{ Mpa}^{1/2}$), las fracción mayoritaria en este copolímero, por lo que el bloque S se segrega primero obteniéndose fases relativamente irregulares de este bloque. A priori, en este caso también es difícil saber que bloque corresponde a cada una de las fases. Sin embargo un análisis con mayor magnificación ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) de las imágenes de la figura 3.27 muestra un hecho importante, ya que se revela una morfología algo diferente (figura 3.28).

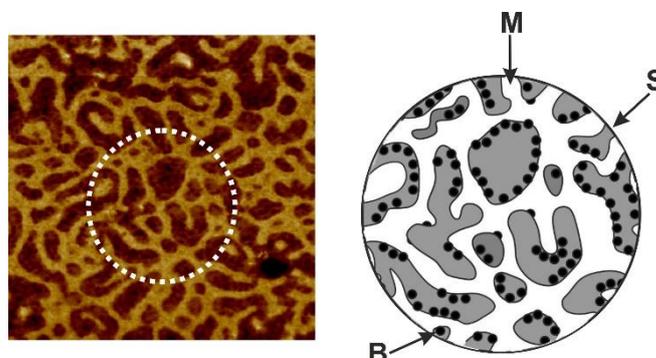


Figura 3.28. Ampliación de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ de la imagen de AFM altura de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en cloroformo por *spin-coating* (izda.) y su esquema representativo (dcha.).

En la figura 3.28 puede observarse que la fase más oscura en las imágenes presenta una modulación relativamente homogénea. Dicha modulación se observa también en los límites de la fase más clara. Este efecto es el resultado de la formación de esferas del bloque minoritario de B en la intercara M/S que podría asociarse a una nanoestructuración del tipo *Is* como se había anticipado al comienzo.

La teoría predice que las esferas se sitúen de forma simétrica en la intercara de los bloques finales, esto es, en la intercara de las lamelas S/M. Sin embargo, cuando las propiedades termodinámicas del bloque B no son del todo favorables a esta formación y, teniendo en cuenta las importantes diferencias entre la densidad de energía cohesiva que presenta cada uno de los bloques (tabla 3.7), pueden producirse asimetrías hacia uno de los extremos. Esto puede llevar a un desplazamiento de las esferas fuera de su posición central. Este hecho causa además cierta curvatura en la intercara entre el S y el M lo que explica la morfología adquirida por las fases de estos bloques. Cuando mayor es dicha asimetría, mayor es la curvatura de la intercara entre los bloques.

A partir de la imagen de la figura 3.28 se podría concluir que efectivamente, las esferas de B no se encuentran posicionadas simétricamente en la interfaz M/S sino que realmente se adhieren a las lamelas de S. Sin embargo, esto puede ser una consecuencia tanto del efecto del contraste de la imagen como del hecho de que al presentar los bloques S y M una incompatibilidad débil, la interfaz S/M es relativamente amplia. Anastasiadis y colaboradores^[47] determinaron un espesor interfacial en copolímeros dibloque SM de 5 nm. Por otro lado, observando una vez más los parámetros de solubilidad de los bloques puede hacerse un cálculo de la energía cohesiva entre ellos. Los valores pueden verse en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Valores de energía cohesiva para los pares de bloques de copolímeros SBM^[13].

Interfaz	Energía cohesiva ($\delta_A - \delta_B$) ² (J/cm ³)
S/B	0,49
S/M	0,04
M/B	0,81

Puede concluirse que el B tenga una mayor afinidad hacia el bloque B minoritario que la que presenta el bloque M, lo que explicaría la dislocación de las esferas de la intercara de los bloques finales del copolímero. El perfil topográfico permite establecer un diámetro aproximado de 15 nm para las esferas.

De la misma forma que en el caso del anterior copolímero, para comprobar el efecto del disolvente, también se han preparado películas en tolueno y con mezclas 30/70 benceno/ciclohexano y 70/30 benceno/ciclohexano. Como ya se ha citado anteriormente, el tolueno es buen disolvente de todos los bloques. Pese a que, como se precia en la imagen de la figura 3.29, también comienza a inducir en la muestra una nanoestructuración similar, no es posible detectar la separación del bloque B cuya segregación parece no haberse producido de forma tan evidente como en el caso de la provocada por el cloroformo.

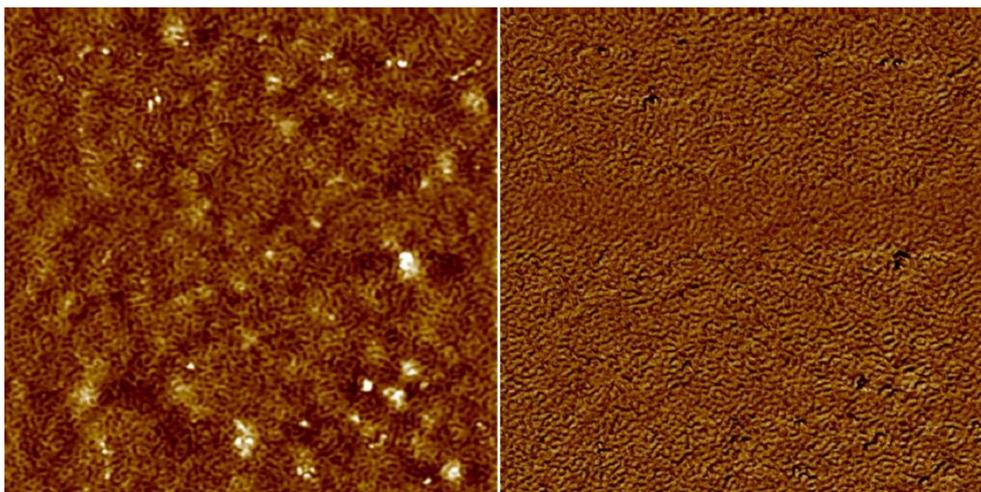


Figura 3.29. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero ${}^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en tolueno por *spin-coating*.

Una relación 70/30 provoca una nanoestructuración similar a la obtenida empleando tolueno como disolvente, tal y como se observa en la figura 3.30, donde los bloques B tampoco son visibles.

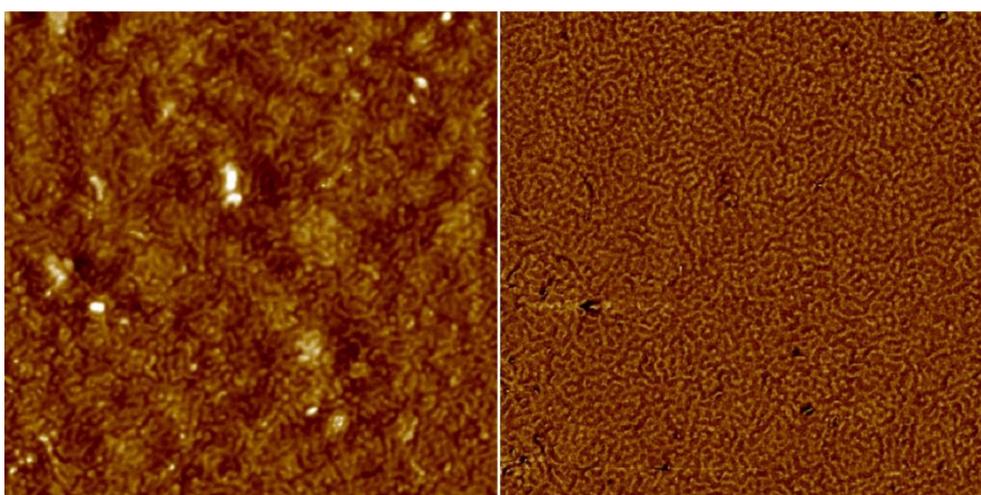


Figura 3.30. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película gruesa del copolímero ${}^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en una mezcla rica en benceno por *spin-coating*.

Las morfologías obtenidas en ambos casos son muy similares. Sin embargo, el empleo de una relación 30/70 hace que el bloque M se segregue en forma cilíndrica como se observa en la figura 3.31. El comportamiento es similar al del copolímero estudiado en el anterior apartado. El ciclohexano que presenta muy poca afinidad con el bloque M provoca que sea precisamente este bloque el que se segregue inicialmente desbalanceando la formación laminar y transformándola de una incipiente formación cilíndrica.

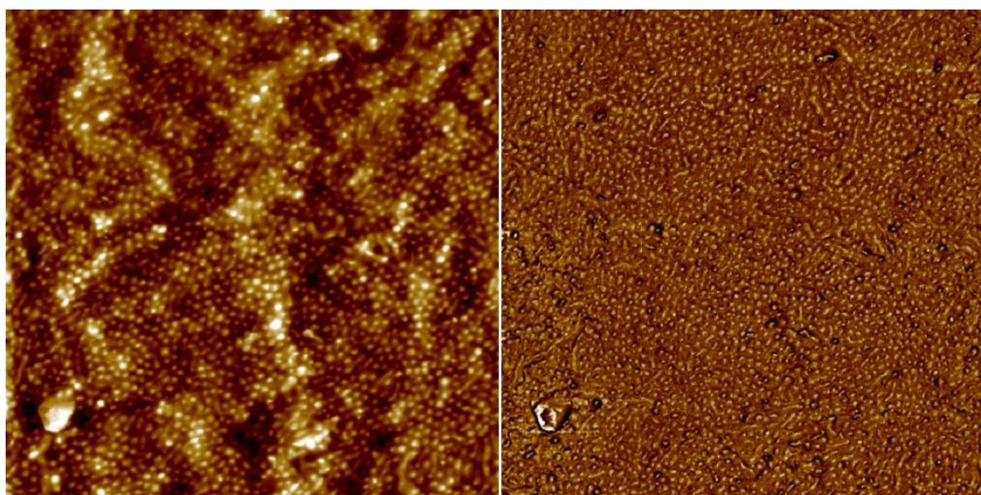


Figura 3.31. Imagen de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en una mezcla rica en ciclohexano por *spin-coating*.

3.3.6.3. Copolímero tribloque asimétricos: bloque final mayoritario

En copolímeros tribloque asimétricos del tipo ABC donde C es el bloque mayoritario, este es el constitutivo de la matriz y la formación de morfologías, habitualmente del tipo cilíndrico, se rige por la suma de las fracciones volumétricas de A y B ($\phi_A + \phi_B$), así como por su relación (ϕ_A / ϕ_B)^[36]. Breiner y colaboradores^[48] demostraron la formación de una morfología de microfase helicoidal (hel) en el copolímero tribloque ABC asimétrico, del tipo SBM, $^{218}\text{S}_{26}\text{B}_{12}\text{M}_{62}$. En esta morfología, el bloque B rodeaba como una hélice un cilindro de núcleo S, mientras que el bloque M, como componente mayoritario, conformaba la matriz. Los autores explicaban la formación de esta inusual morfología con los mismos argumentos que tuvieron éxito en la disposición simétrica de copolímeros SBM con bloque central minoritario, es decir, fracciones volumétricas similares para los bloques externos, $\phi_A \approx \phi_C > \phi_B$ ^[12]. En aquellos casos donde, como en el caso previamente estudiado en este trabajo, el saldo de las interacciones polímero/polímero expresadas por las correspondiente tensiones interfaciales (γ_{AB} , γ_{BC} , γ_{AC}) se caracteriza por un balance $\gamma_{AB} = \gamma_{BC} > \gamma_{AC}$ promueve la formación de una interfaz S/M (A/C), incluso si estos componentes no están directamente vinculados.

Además, las morfologías de copolímeros tribloque simétricos del tipo ABC en el límite de segregación fuerte se han descrito con asiduidad mediante un modelo termodinámico^[12] basado en una aproximación de Flory-Alexander-de Gennes-Semenov^[49-50]. A pesar de que este enfoque es un modelo de cadena única y no tiene en cuenta la contribución por parte de cadenas ordenadas de las microfases a la energía libre, ha tenido bastante éxito en la descripción de copolímeros tribloque ABC simétricos ($\phi_A \approx \phi_C > \phi_B$)^[11]. Otro modelo ampliamente utilizado basado en la similitud de los *brushes* poliméricos y copolímeros de bloque es el de Birshtein y colaboradores^[51], especialmente centrado en la influencia de las características de la cadena (longitud estadística del segmento y volumen) sobre la estabilidad de ciertas morfologías ABC. De un modo similar, el trabajo de Wang y colaboradores^[52] que utilizan la teoría de Ohta/Kawasaki para predecir los límites de estabilidad en las morfologías de copolímeros tribloque ABC.

Sin embargo, sobre copolímeros tribloque asimétricos del tipo ABC hay mucha menos literatura reportada^[53-55]. En este tipo de copolímeros son habituales estructuras en las que cilindros conformados por uno de los bloques minoritarios se encapsulan en una matriz formada por el bloque mayoritario, pero lo cierto es que pueden ser previstas una amplia variedad de morfologías cilíndricas ABC. En general, este tipo de copolímeros se puede dividir en dos grupos; por un lado aquellos en los que uno de los bloques del extremo conforma la matriz, y por otro lado, aquellos en los que es el bloque central el que la conforma^[56-58]. Las variaciones del tipo de bloque y la secuencia pueden alterar significativamente los detalles de esta morfología. Por otro lado, en los sistemas en los que los bloques extremos tienen gran alcance, los cilindros de A y C obtenidos no se arreglan de forma hexagonal, sino más bien en una nanoestructuración co-alineada tetragonalmente^[59].

Tal y como se ha avanzado al inicio de este apartado, en los casos donde uno de los bloques finales conforma la matriz, la suma ($\phi_A + \phi_B$) definirá si se obtiene una morfología esférica o cilíndrica y la relación entre las fracciones volumétricas de los bloques AB, ϕ_B / ϕ_A y el balance termodinámico, gobernarán el tipo de estructura cilíndrica que se creará. Para una secuencia $\phi_A < \phi_B < \phi_C$, y por lo tanto $\phi_B / \phi_A > 1$, pueden obtenerse morfologías cilíndricas núcleo-coraza^[53,54,60]. Los límites composicionales exactos dependerán tanto del balance termodinámico como de las características de la cadena.

Este apartado se centra en el estudio de las morfologías obtenidas para el copolímero ⁹⁰S₁₆B₁₈M₆₆. Se trata de un copolímero tribloque asimétrico de masa molecular 90 kg/mol que cuenta con un bloque mayoritario M, teniendo los bloques B y S composiciones similares. Dicho copolímero presenta una suma de fracciones volumétricas $\phi_A + \phi_B = 0,39$ y una relación

$\phi_B / \phi_A = 1,3$, por lo que composicionalmente estaría de acuerdo con las teorías expuestas hasta el momento para la formación de morfologías cilíndricas encapsuladas. De hecho, Breiner y colaboradores^[48] exhiben para el copolímero ${}^{94}\text{S}_{64}\text{B}_{19}\text{M}_{17}$, que presentaría similar composición pero en una secuencia inversa CBA a la del copolímero ABC de este apartado, una estructura núcleo-coraza ordenada de forma cilíndrica, consistente en cilindros de M rodeados de cilindros de B embebidos en una matriz de S para películas preparadas en cloroformo, tal y como se esquematiza en la figura 3.32.

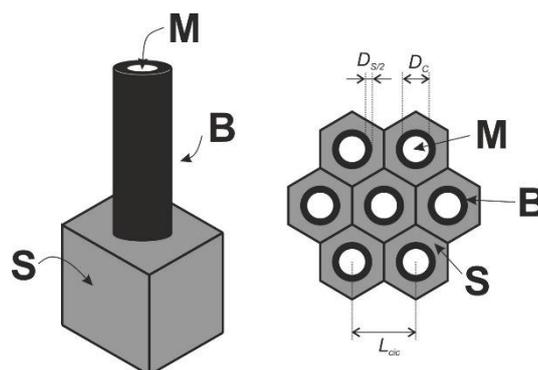


Figura 3.32. Representación esquemática de la morfología cic (cilindro en cilindro): el cilindro interior de polimetilmetacrilato se encuentra rodeado por una coraza del bloque B siendo el bloque S la matriz (izquierda). A la derecha se representa la planta del esquema anterior, esto es, la vista que se obtendría en una imagen de AFM.

Además, llegaron a establecer que los diámetros de los cilindros (M en su caso) y el espesor de la corona resultante del bloque B, están relacionados con la sección A_H de un hexágono individual de la forma siguiente:

$$A_H = \frac{\sqrt{3}}{2} L_{cic}^2 \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$D_C = 2L_{cic} \sqrt{\frac{\sqrt{3} \phi_A}{2\pi}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$D_S = L_{cic} \left[\sqrt{\frac{\sqrt{3} (\phi_A + \phi_B)}{2\pi}} - \sqrt{\frac{\sqrt{3} \phi_A}{2\pi}} \right] \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Sin embargo, en la figura 3.33 que muestra las imágenes de altura y de fase obtenidas para el copolímero ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ preparado en cloroformo, no presenta una nanoestructuración como la sugerida por Breiner y colaboradores^[48], sino que parece apreciarse una morfología intermedia entre una nanoestructuración lamelar y una morfología cilíndrica. La superficie se caracteriza por una estructura formada por protuberancias cortas que presentan formas redondeadas, pero cuya dimensión más corta no excede en ningún caso de 40 nm obtenidos de los perfiles de AFM (figura 3.34).

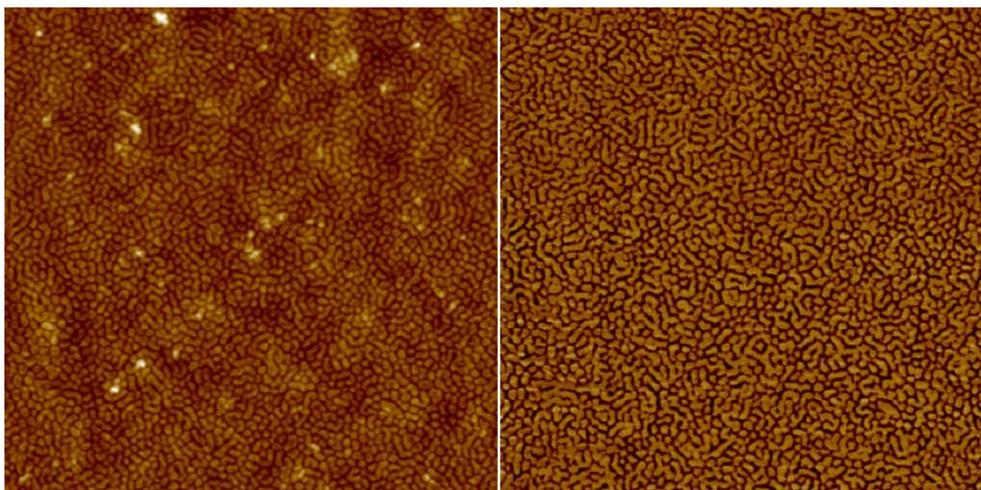


Figura 3.33. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de la superficie de una película gruesa obtenida en cloroformo del copolímero ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$.

Un factor clave en la diferente nanoestructuración obtenida es que, en el caso del copolímero ${}^{94}\text{S}_{64}\text{B}_{19}\text{M}_{17}$, el bloque S es el componente mayoritario, y en este caso el cloroformo es ligeramente peor disolvente, de acuerdo con sus parámetros de solubilidad, del componente mayoritario que en el caso que nos ocupa donde el componente mayoritario es M, por lo que el efecto de la composición y la secuencia de los bloques junto con el del disolvente empleado juega un papel decisivo a la hora de fijar las condiciones para encontrar un equilibrio en las fases, pese a la aparente similitud de ambos copolímeros. De esta forma, en el copolímero ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ el disolvente sería más efectivo para el componente mayoritario y la segregación se producirá en menor escala, provocando una nanoestructuración del todo diferente.

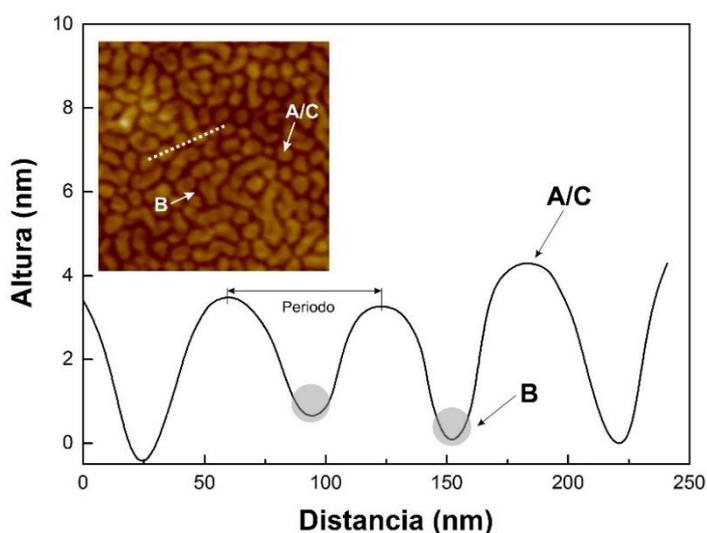


Figura 3.34. Perfil topográfico de una ampliación de la imagen de AFM de altura del copolímero ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$, empleando cloroformo como disolvente donde pueden apreciarse las dimensiones de las diferentes fases.

En la imagen de la figura 3.33 no es posible distinguir más que dos fases, por lo que, debido a la situación de este copolímero en el diagrama ternario en función de la composición volumétrica de sus bloques constituyentes propuesto por Stadler y colaboradores^[12] (figura 3.8), todo parece indicar que se halla en una situación transitoria entre una morfología lamelar mezclada (*ml*) y una morfología cilíndrica (*c₁c*).

En una nanoestructuración lamelar para un copolímero del tipo ABC, los bloques A y C pueden organizarse con el bloque central B de dos formas diferentes; el bloque central o bien forma un puente entre dos dominios A y C (lo que conlleva a una formación típica del tipo ABCB), o bien el bloque intermedio B forma un bucle entre dichos dominios. Esta última formación, provoca la obtención de una morfología lamelar mezclada, donde las fases A y C conviven en una misma lamela, pudiéndose dar el caso de coexistencia de ambos patrones de ordenamiento.

En la figura 3.35 puede observarse una representación esquemática para una morfología del tipo lamelar mezclada (*ml*), donde coexisten arreglos de tipo puente y de tipo bucle para el bloque intermedio y una morfología donde coexisten los dos tipos de arreglos lamelares con lamelas formadas por un solo bloque final y lamelas formadas por la mezcla de los dos bloques finales (*ml*).

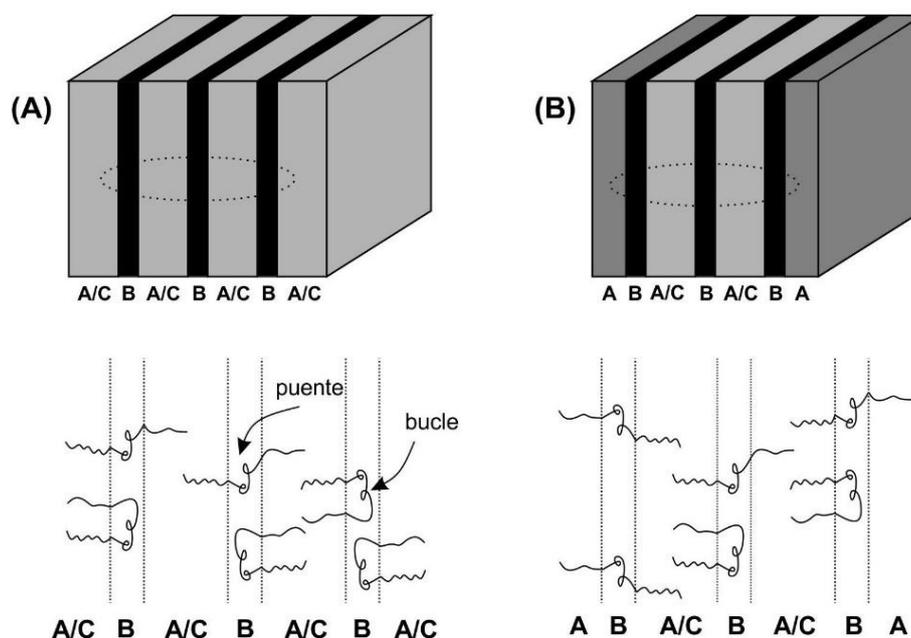


Figura 3.35. Representaciones esquemáticas de morfologías lamelares mezcladas. (A) Periodicidad (A/C)B(A/C)B, (B) periodicidad ABC(A/C)B y coexistencia de morfología *ml* y *ll*. En ambos casos los dominios de B tienen disposición bucle o puente.

Un análisis de los resultados previos de DMTA permite comprobar, mediante la detección de la T_g de cada uno de los bloques del copolímero, el grado de separación de las microfases del mismo. La figura 3.11 presenta dicho análisis realizado a una frecuencia de 1 Hz, una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y un porcentaje de deformación de 0,3 %. Tomando el criterio de análisis del máximo de la $\tan \delta$, podemos observar un marcado pico a -85 °C, indicativo de la existencia de una fase debida al bloque central B. Éste encuentra en una proporción importante en este copolímero, 18 %, por lo que su contribución es significativa. Sin embargo, al analizar el rango de temperaturas entre 100 y 150 °C se observa que la separación de fases debida a los bloques S y M no es tan evidente como se había detectado hasta el momento. Existe un marcado pico a una temperatura de 118 °C y un pequeño hombro hacia 110 °C, en lugar de los picos a 100 y 125 °C observados para los otros copolímeros. Este hecho corrobora la existencia de una sola fase S/M que muestra una $\tan \delta$ única. El hombro a 110 °C podría ser indicativo de la existencia de zonas donde el bloque con T_g menor podría presentar ciertas zonas donde si haya ocurrido microseparación. De todo ello se puede concluir que el copolímero ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ preparado en cloroformo presenta una morfología lamelar mezclada (*ml*).

Tal y como se ha comentado, el balance termodinámico, y por tanto la consecución final de las morfologías esperadas, se ve enormemente afectado por factores como el propio disolvente empleado, entre otros. Brinkmann y colaboradores^[61] obtuvieron morfologías lamelares mixtas al preparar películas en cloroformo y sin embargo, cuando emplearon tolueno o tetrahidrofurano dichas morfologías se transformaban en cilindros hexagonales perforados u ondulados. De los resultados anteriores y la discusión, concluyeron que la formación de lamelas mixtas (*ml*) o lamelas parcialmente mixtas de S y bloques terminales M se ve favorecida cuando la masa molar del polímero es baja (35-70 kg/mol), la presencia de $\text{B}_{1,4}$ es alta con respecto al $\text{B}_{1,2}$ y si el disolvente empleado en la obtención de las películas es cloroformo.

Como en apartados anteriores, para el estudio de la influencia del disolvente en este tipo de morfología, se han preparado muestras en cloroformo, tolueno y mezcla de benceno/ciclohexano empleando el mismo modo de preparación que en los apartados anteriores. Se ha preparado de la misma forma películas por *spin-coating* empleando tolueno y dos relaciones, 30/70 y 70/30 de la mezcla benceno/ciclohexano, empleando siempre los productos descritos al comienzo. El tolueno es buen disolvente de los tres bloques lo que produce una segregación más homogénea de las fases. Las figuras 3.36 y 3.37 muestran las imágenes obtenidas por AFM para las películas obtenidas a partir de tolueno y la relación 70/30 benceno/ciclohexano.

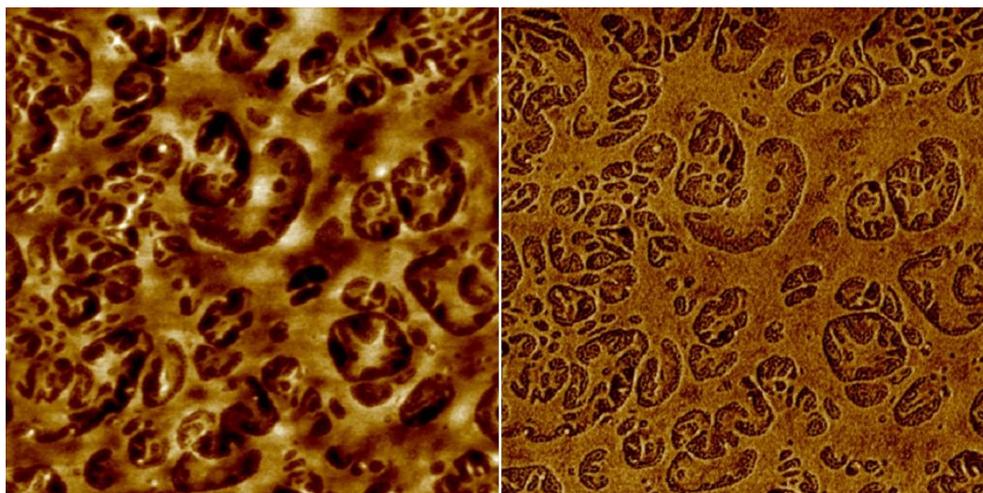


Figura 3.36. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de la superficie de una película del copolímero ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en tolueno por *spin-coating*.

En ninguno de los casos se distingue la esperada morfología cilíndrica propuesta por Breiner y colaboradores^[48] para copolímeros asimétricos, lo que puede tener relación con la diferencia en la masa molecular de los copolímeros. En este trabajo de investigación, la masa molecular de los copolímeros empleados es mucho menor que la del copolímero estudiado por los mencionados autores. En cualquier caso, se observan microseparaciones atribuibles probablemente al bloque intermedio, B, pero no es posible diferenciar entre los bloques S y M, lo que es indicativo de que la existencia de una fase mezclada entre estos dos bloques.

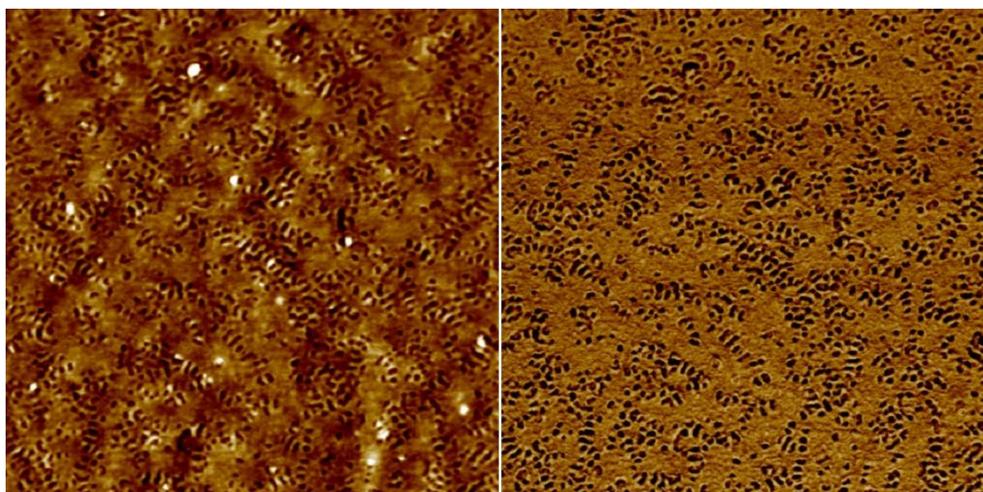


Figura 3.37. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de la superficie de una película del copolímero ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en una mezcla 70/30 benceno/ciclohexano por *spin-coating*.

Al emplear como disolvente la mezcla rica en ciclohexano, se observa un comportamiento muy diferente. El arreglo lamelar obtenido para las películas en cloroformo o en tolueno o una

mezcla rica en benceno, pasa a tener aspecto de una formación esférica, tal y como puede observarse en las imágenes de AFM de la figura 3.38.

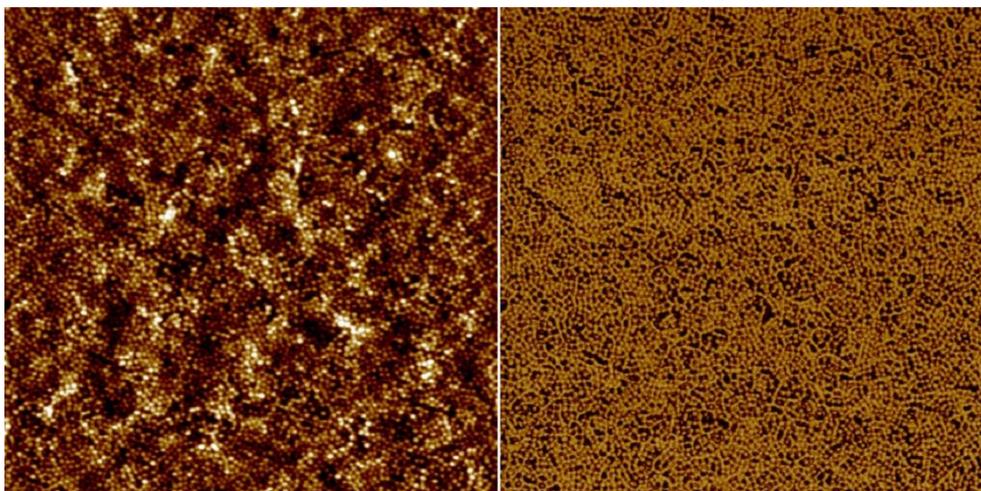


Figura 3.38. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de la superficie de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en una mezcla 30/70 benceno/ciclohexano.

Sin embargo, la observación con más detalle de las micrografías anteriores (figura 3.39), revela un hecho destacable, ya que puede observarse como las fases esféricas no se encuentran formando núcleos aislados rodeados del bloque adyacente como corresponde en este tipo de nanoestructuración, sino que se estiran hacia otro plano de la celda en la que están situados en una formación del tipo doble giroide cuya representación esquemática puede observarse en la figura 3.40.

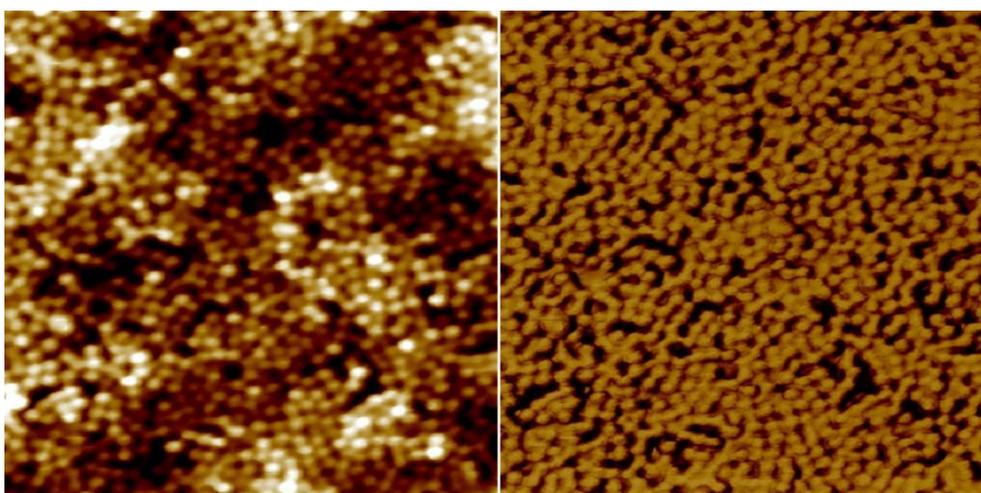


Figura 3.39. Ampliación de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de las imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de la superficie de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en una mezcla 30/70 benceno/ciclohexano,

Este tipo de ordenamiento ha sido reportado por diferentes autores. Abetz y colaboradores^[17] obtuvieron resultados similares para copolímeros de este tipo intercambiando la secuencia de los bloques y favoreciendo la asimetría de las interacciones entre el bloque central y los

bloques finales. Mientas que en el caso del copolímero a estudio, $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$, las interacciones repulsivas entre B y S de un lado y B y M de otro lado, son comparables en magnitud, dando lugar a una morfología lamelar en condiciones de buena compatibilidad entre los bloques y el disolvente, en la situación actual la interacción entre S y B es considerablemente mayor que la existente entre M y B debido a extrema incompatibilidad del bloque M con el disolvente en este caso, este hecho sumado a la larga proyección de dicho bloque por encontrarse en mucha mayor proporción que los otros dos en el copolímero, hacen posible la obtención de esta morfología.

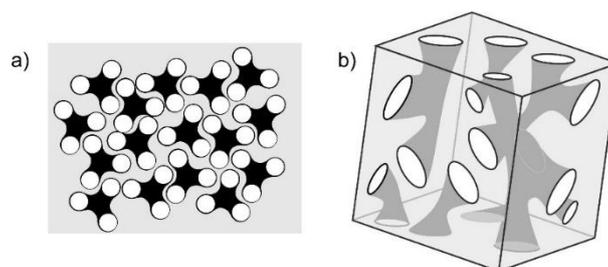


Figura 3.40. Representación esquemática de la morfología giroidal:
a) Simulación de la proyección vista en una imagen de AFM, b) Simulación 3D.

Desde un punto de vista termodinámico, ocurre que el bloque mayoritario tiende a segregarse bruscamente; en las imágenes de AFM se observa claramente como este bloque forma nanoseparaciones que marcan la tendencia de la morfología de este copolímero. Sin embargo el bloque intermedio, anclado al anterior, tiende a minimizar su intercarera con el bloque S, mientras que puede tolerar una mayor intercarera con M favoreciendo la curvatura de dicha fase. Esta es la razón de la formación de una estructura del tipo doble giroide con un núcleo M encapsulado en una fina piel de B. Tendencia esta que desaparece cuando el disolvente empleado es solubiliza todos los bloques, que como se ha visto en los anteriores casos, favorecería una morfología lamelar.

Debido a su naturaleza bicontinua, los problemas habituales de alineación en estructuras ordenadas no juegan un papel importante, lo que hace que la obtención de nanoestructuras del tipo giroide sea perfecta para aplicaciones de membrana. Sin embargo, aunque como se ha visto es posible encontrar morfologías de este tipo, lo cierto es que son muy propensas a mutar a formaciones del tipo cilíndrico o lamelar lo que hace que sea una nanoestructuración difícil de obtener.

3.4. Conclusiones

Las morfologías obtenidas en la nanoestructuración de copolímeros SBM tienen una fuerte dependencia con la masa molecular global del copolímero, así como de la de sus bloques

constituyentes, además de otros factores termodinámicos como las interacciones entre los mismos. En este capítulo se ha estudiado además el efecto de otros factores como, el tipo de procesado de las muestras, el disolvente empleado y espesor final obtenido en tres copolímeros tribloque del tipo SBM de lo cual se pueden extraer las siguientes conclusiones:

La preparación del material en masa permite la obtención de morfologías sin interrupciones, con dominios de longitud mayor que aquellas películas con menor espesor donde los dominios confinados no pueden generarse por completo. El espesor de las películas obtenidas es, por tanto, un factor determinante. Sin embargo, la obtención de las superficies en masa o la preparación de películas gruesas vía *solvent-casting*, genera espesores irregulares que en determinadas ocasiones desfavorecen la generación de microdominios o interrumpen los dominios formados. Ha sido necesario un compromiso entre la concentración de solución empleada y la utilización de una técnica que permita la obtención de espesores homogéneos, para producir topografías sin irregularidades y en las que la nanoestructuración se pueda completar. El procesado que mejores resultados ha ofrecido para este propósito ha sido la preparación de películas vía *spin-coating* en una concentración de un 10 % (m/V).

La segregación selectiva de los bloques lleva a diferentes configuraciones en función de la composición de los copolímeros. Los copolímeros tribloque SBM simétricos en los que los bloques presentan similar longitud presentan morfología lamelar cuando se emplean disolventes que sean o afines a los tres bloques o no fuertemente selectivos. La temprana segregación del bloque intermedio provoca morfologías lamelares del tipo ABCB. Cuando se emplea una mezcla de disolventes, en las que el disolvente mayoritario sea buen disolvente de todos los bloques y el minoritario provoque la segregación de uno de los bloques finales, se produce la formación de cilindros en esta misma interfase. Al emplear únicamente este último disolvente la nanoestructuración se traduce en una morfología hexagonal.

Los copolímeros simétricos que disponen de un bloque central muy minoritario presentan una nanoestructuración del tipo *Is*, esferas en lamelas, cuando el disolvente empleado presenta cierta afinidad por el bloque mayoritario. En los casos en los que el disolvente no es selectivo o se utilizan mezclas de disolventes pero con débil selectividad las morfologías obtenidas presentan cierta tendencia lamelar, sin observarse formaciones esféricas o cilíndricas. Cuando el disolvente es completamente selectivo, como en el caso anterior, la nanoestructuración se produce en forma de cilindros.

Aquellos copolímeros completamente asimétricos con uno de los bloques finales mayoritarios tienden a la formación de una morfología lamelar mezclada provocada por la convivencia de las dos fases finales en una de las láminas cuando se emplea un disolvente que

presenta cierta afinidad por el bloque mayoritario. Cuando el disolvente empleado no es selectivo la nanoestructuración es incompleta, y si el disolvente provoca la segregación del bloque mayoritario se obtienen formaciones del tipo giroide.

3.5. Bibliografía

- [1] N. Hadjichristidos, S. Pispas, G. A. Floudas. Block copolymers. Synthetic strategies, physical properties and applications. *John Wiley and Sons* **2003**, USA.
- [2] I. W. Hamley. Developments in block copolymer science and technology. *John Wiley and Sons* **2004**, USA.
- [3] G. Riess. Micellization of block copolymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1107–1170.
- [4] V. Abetz. Block copolymers II. *Springer* **2005**, Germany.
- [5] C. Price. Colloidal properties of block copolymer. *Applied Science Publishers* **1982**, UK.
- [6] G. Riess, P. Bahadur, G. Hurtrez. Block copolymers. Encyclopedia of polymer and engineering. *Wiley Interscience Publication* **1985**, USA.
- [7] A. Dondos, D. Papanagopoulos. Difference between the dynamics and the steric behaviour of polymers in dilute solutions: The critical concentration. *Polymer* **1995**, *36*, 365-372.
- [8] B. Chu. Structure and dynamics of block copolymer colloids. *Langmuir* **1995**, *11*, 414-421.
- [9] J. M. Biltz, M. R. Fisch. Aggregation number of micelles in semidilute solutions. *Langmuir* **1995**, *11*, 3595-3597.
- [10] G. Riess. Thermoplastic elastomers: a comprehensive review. Hanser 1987, Munich.
- [11] J. Brandrup, E. E. Immergut, E. A. Grulke. Polymer Handbook, 4th Edition. *John Wiley & Sons* **1999**, USA.
- [12] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler. Morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-C) triblock copolymers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3080-3097.
- [13] A. R. Clarke, C. N. Eberhardt. Microscopy techniques for materials science. *Woodhead Publishing Limited* **2002**, USA.
- [14] S. N. Magonov. Atomic force in analysis of polymers. Encyclopedia of Analytical Chemistry. *John Wiley & Sons* **2000**, UK.
- [15] S. N. Magonov, D. H. Reneker. Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy. *Annual Reviews of Material Science* **1997**, *27*, 175-222.

- [16] D. Sarid. Scanning force microscopy. Applications to electric, magnetic and atomic forces. *Oxford University Press* **1991**, USA.
- [17] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics* **2003**, 75, 949-982.
- [18] P. Eaton, P. West. Atomic force microscopy. *Oxford University Press* **2010**, USA.
- [19] G. Haugstad. Atomic force microscopy. Understanding basic modes and advanced applications. *John Wiley and Sons* **2012**, Canada.
- [20] H. Xie, C. Onal, S. Régnier, M. Sitti. Atomic force microscopy based nanorobotics. Modelling, simulation, setuo building and experiments. *Springer* **2011**, Germany.
- [21] V. J. Morris, A. R. Kirby, A. P. Gunning. Atomic force microscopy for biologists. *Imperial College Press* **2010**, UK.
- [22] V. Abetz, T. Stadler. Formation of superlattices via blending of block copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, 16-34.
- [23] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: a review. *Indian Journal of Physics* **2009**, 83, 493-502.
- [24] D. T. W. Toolan, J. R. Howse. Development of in situ studies of spin coated polymer Films. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 603-616.
- [25] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymeric Engineering and Science* **1998**, 38, 12, 2039-2045.
- [26] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven. Spin coating: one-dimensional model. *Journal of Applied Physics* **1989**, 66, 5185-5193.
- [27] L. L. Spangler, J. M. Torkelson, J. S. Royal. Influence of solvent and molecular weight on thickness and surface topography of spin-coated polymer films. *Polymer Engineering and Science* **1990**, 30, 644-653.
- [28] E. Turi. Thermal characterization of polymeric materials. *Academic Press* **1997**, USA.
- [29] M. J. Fasolka, P. Banerjee, A. M. Mayes, G. T. Pickett, A. Balzas. Morphology of ultrathin supported diblock copolymer films: theory and experiment. *Macromolecules* **2000**, 33, 5702-5712.
- [30] G. T. Pickett, A. Balzas. Equilibrium behavior of confined triblock copolymer films. *Macromolecular Theory and Simulations* **1998**, 7, 249-255.
- [31] C. Singh, G. T. Pickett, E. Zhulina, A. Balzas. Modeling the interactions between polymer-coated surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **1997**, 101, 10614-10624.
- [32] J. Feng, E. Ruckenstein. Monte Carlo simulation of triblock copolymer thin films. *Polymer* **2002**, 43, 575-5790.
- [33] Y. Wu, G. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, G. D. Stucky. Composite mesostructures by nano-confinement. *Nature Materials* **2004**, 816-822.

- [34] B. Yu, P. Sun, T. Chen, Q. Jin, D. Ding, B. Li, A. C. Shi. Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. *Physical Review Letters* **2006**, 96, 138306.
- [35] A. F. M. Barton. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, Second Edition. CRC Press **1991**, USA.
- [36] C. Auschra, R. Stadler. New ordered morphologies in ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 2171-2174.
- [37] S. Brinkmann, R. Stadler, E. L. Thomas. New structural motif in hexagonally ordered cylindrical ternary (ABC) block copolymer microdomains. *Macromolecules* **1998**, 31, 6566-6572.
- [38] S. Wu. Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene. *Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74, 632-638.
- [39] P. F. Green, T. M. Christensen, T. M. Russel, R. Jerome. Surface interaction in solvent-cast polystyrene-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers. *Macromolecules* **1989**, 22, 2189-2194.
- [40] I. P. Campbell, C. He, M. P. Stoykovich. Topologically distinct lamellar block copolymer morphologies formed by solvent and thermal annealing. *ACS Macro Letters* **2013**, 2, 918-923.
- [41] U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin. Chiral assembly in amorphous ABC triblock copolymers. Formation of a helical morphology in polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) block copolymers. *Macromolecules* **1995**, 28, 4558-4561.
- [42] C. Auschra, R. Stadler. New ordered morphologies in ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 2171-2174.
- [43] W. M. Haynes. Handbook of Chemistry and Physics, 96th ed. CRC Press **2015**, USA.
- [44] A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerlea. Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: mesoscale modeling. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, 1117-1126.
- [45] H. Tan, Q. G. Song, X. H. Yang, Y. J. Deng. Phase behavior of sphere-forming triblock copolymers in films. *Open Journal of Applied Sciences* **2012**, 2, 163-167.
- [46] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. Polymer Handbook 4th Edition. *John Wiley & Sons* **1999**, USA.
- [47] H. Retsos, I. Margiolaki, A. Messaritaki, S. H. Anastasiadis. Interfacial tension in binary polymer blends in the presence of block copolymers: effects of additive. *Macromolecules* **2001**, 34, 5295-5305.
- [48] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler. Cylindrical morphologies in asymmetric ABC triblock copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, 1051-1083.

- [49] P. G. de Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules* **1980**, 13, 1069-1075.
- [50] A. N. Semenov. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1985**, 61, 733-742.
- [51] Y. V. Lyatskaya, T. M. Birshtein. Triblock copolymers: the role of interfacial tension coefficients at two interfaces. *Polymer* **1995**, 36, 975-980.
- [52] W. Zheng, Z. G. Wang. Morphology of ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **1995**, 28, 7215-7223.
- [53] G. Riess, M. Schlienger, S. Martin. New morphologies in rubber-modified polymers. *Journal of Macromolecular Science B* **1980**, 17, 355-374.
- [54] Y. Matsushita, K. Yamada, T. Hattori, T. Fujimoto, Y. Sawada, M. Nagasawa, C. Matsui. Morphologies of ABC-type triblock copolymers with different compositions. *Macromolecules* **1983**, 16, 10-13.
- [55] I. Kudose, T. Kotaka. Morphological and viscoelastic properties of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-4-vinylpyridine) three-block polymers of the ABC type. *Macromolecules* **1984**, 17, 2325-2332.
- [56] K. Jung, V. Abetz, R. Stadler. Thermodynamically controlled morphological disorder in a microphase-separated cylindrical block copolymer. *Macromolecules* **1996**, 29, 1076-1078.
- [57] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda. Preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type. *Macromolecules* **1992**, 25, 5408-5411.
- [58] Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji, K. Ohnishi, Y. Matsushita, I. Noda. Superlattice structures in morphologies of the ABC triblock copolymers. *Macromolecules* **1994**, 27, 6755-6760.
- [59] H. Nakazawa, T. Otha. Microphase separation of ABC-type triblock copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 5503-5511.
- [60] S. P. Gido, D. W. Schwark, E. L. Thomas, M. C. Goncalves. *Macromolecules* **1993**, 26, 2636-2640.
- [61] S. Brinkmann-Rengel, V. Abetz, R. Stadler, E. L. Thomas. Thermoplastic elastomers based on ABA- and ABC-triblock copolymers. Raw Materials and Applications. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1999**, 52, 806-813.

Capítulo 4

AUTOENSAMBLADO DE MEZCLAS

DE COPOLÍMEROS SBM

CAPÍTULO 4

Autoensamblado de mezclas de copolímeros SBM

Contenido	Pág.
4.1. Introducción	125
4.2. Objetivos	129
4.3. Mezclas copolímero de bloque/homopolímero (BCP/H)	130
4.4. Síntesis de homopolímeros S	135
4.4.1. Polimerización radicalaria en disolución.....	135
4.4.2. Polimerización ATRP	138
4.5. Autoensamblado de mezclas SBM simétrico/H	141
4.6. Síntesis de homopolímeros M.....	146
4.6.1. Polimerización radicalaria en disolución.....	146
4.6.2. Polimerización ATRP	147
4.7. Autoensamblado de mezclas SBM asimétrico/H	150
4.8. Autoensamblado en mezclas de diferentes copolímeros	152
4.8.1. Mezclas de copolímeros tribloque/dibloque con la misma relación entre bloques	152
4.8.2. Mezclas de copolímeros tribloque/dibloque con la diferente relación entre bloques	156
4.9. Conclusiones	158
4.10. Bibliografía	158

4.1. Introducción

El control del orden a escala mesoscópica, esto es, en tamaños en el rango entre 50 y 500 nm aproximadamente, se ha convertido en un tema prioritario en ciencia polímeros por su aplicabilidad en campos tan diversos como, la industria electrónica, médica, farmacéutica, aeroespacial, textil, o cosmética entre otras. Existen diferentes maneras de obtener materiales multifase con una estructuración en esta escala. Un ejemplo sería la descomposición espinodal de una mezcla de polímeros tras un salto a la región inestable del diagrama de fases, con la obtención de dos o más fases función de los parámetros termodinámicos y el tiempo transcurrido tras el inicio del proceso de separación. Otro ejemplo para la obtención de este tipo de estructuras dentro de la misma escala de tamaños puede ser el desarrollo de redes poliméricas interpenetradas (IPN), casos en los que la separación de fases se produce durante la síntesis, siendo restringida habitualmente a una escala mesoscópica por razones cinéticas. En los ejemplos anteriores la separación de fase en escala mesoscópica depende en gran medida de las condiciones de procesado, sin embargo, como se ha ido explicando en los anteriores capítulos, la microseparación obtenida en copolímeros en bloque es inherente al grado de polimerización y a la composición del propio copolímero. Mientras que las mezclas de diferentes polímeros incompatibles se separan completamente en macrofases dando lugar a un área interfacial mínima entre los componentes, los copolímeros de bloque no pueden

separase macroscópicamente debido al enlace covalente entre los diferentes bloques, lo que conduce a la obtención de morfologías autoensambladas descritas detalladamente en los capítulos 1 y 3^[1-5].

Puede encontrarse en la literatura sobre mezclas de copolímeros de bloque/homopolímeros (BCP/H)^[6-10], motivados precisamente por la investigación de la estabilidad de las fases bicontinuas ordenadas intercaladas entre las fases cilíndrica y lamelar para el desarrollo de materiales con aplicaciones novedosas. Entre los primeros trabajos, Winey y colaboradores^[11] estudiaron copolímeros de poliestireno-*b*-poliisopreno (SI) y poliestireno-*b*-polibutadieno (SB) mezclados con sus homopolímeros correspondientes. La ventana de estabilidad de la morfología era bicontinua, comparable a la de los copolímeros dibloque con una composición global correspondiente. Además, observaron miscibilidad entre un copolímero de bloque y un homopolímero cuando este último era más corto que el bloque del copolímero correspondiente. En mezclas conteniendo un homopolímero con un mayor grado de polimerización que el bloque del copolímero correspondiente se observaba macroseparación. Ello se debe a que las mezclas BCP/H presentan, al igual que las soluciones de copolímero en disolventes orgánicos, una concentración micelar crítica (CMC) en régimen diluido. Leibler y colaboradores^[12-17] demostraron teóricamente que en mezclas del tipo copolímero de bloque AB/homopolímero A, (AB/H_A), la CMC depende de la temperatura, las interacciones entre los bloques y de la relación entre la masa molecular del copolímero y de la del homopolímero.

Los límites de solubilidad de las mezclas BCP/H dependen de la concentración del homopolímero en la mezcla, pero también de la longitud relativa de la cadena de homopolímero frente a la del bloque compatible del copolímero. Las mezclas AB/H_A pueden presentar tres comportamientos de miscibilidad diferentes. Cuando el grado de polimerización N_{HA} del homopolímero es superior al del bloque A ($N_{HA} > N_A$), se presenta una macroseparación de fase entre el copolímero AB y el homopolímero H_A. Si el grado de polimerización del homopolímero H_A es inferior al de los bloques de A ($N_{HA} < N_A$), las moléculas de H_A hinchan las secuencias A del copolímero AB, y la distancia entre los microdominios B aumenta frente al caso del copolímero AB puro. Este comportamiento se denomina *wet brush*. Finalmente, cuando los grados de polimerización entre el homopolímero H_A y el bloque A son equivalentes ($r_A = N_{HA} / N_A \sim 1$), las moléculas de homopolímero H_A tienden a solubilizarse con los bloques A del copolímero sin hincharse y situándose en el centro de los microdominios. Este caso es el denominado *dry brush*, donde la cadena libre no puede difundirse en los dominios de las cadenas más cortas, ya que la pérdida de entropía conformacional es mayor que la ganancia en la de translación o de mezcla^[18,19].

Hasegawa y Hashimoto^[20] mostraron el comportamiento de una mezcla AB/H_A en la que el copolímero presentaba una estructuración del tipo lamelar (figura 4.1). Para las mezclas en las que el homopolímero hincha el bloque correspondiente, el aumento de fracción de homopolímero conduce a las transiciones morfológicas, produciendo un efecto similar al aumento de masa molecular. Además, el radio de curvatura de la intercara entre los dominios A y B también se ve modificado de forma considerable.

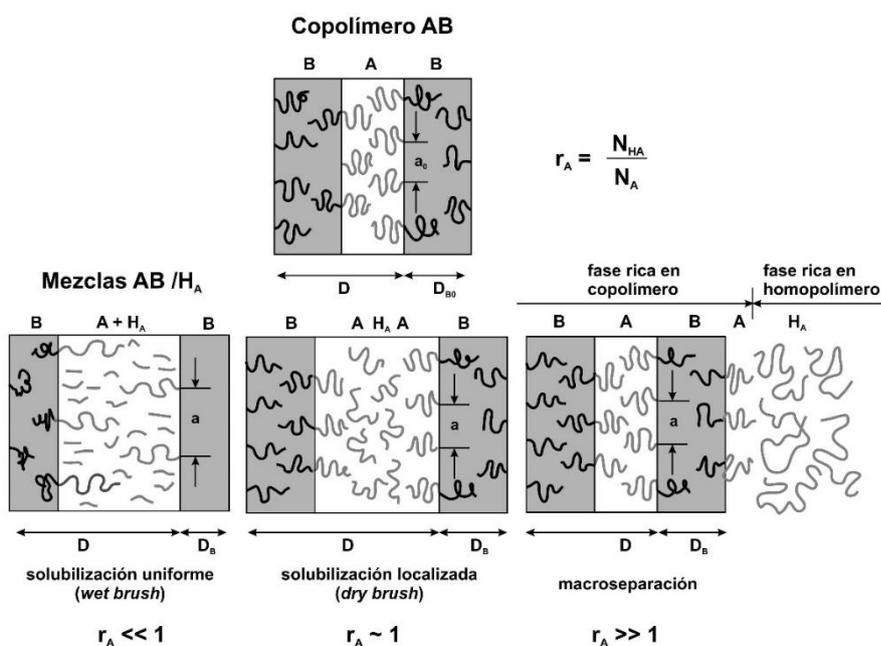


Figura 4.1. Esquema ilustrativo de los posibles comportamientos de una mezcla AB/H_A a) copolímero puro b) *wet brush* c) *dry brush* d) macroseparación.

Fredrickson y Bates^[21] fueron pioneros en la predicción del comportamiento de mezclas ternarias de copolímeros tribloque ABC simétricos con homopolímeros H_A y H_C, con interacciones AB y BC más favorables que las AC ($\chi_{AB} \approx \chi_{BC} \leq \chi_{AC}$). Demostraron que, para proporciones de homopolímero (H_A + H_C) elevadas, cuando existen interacciones fuertes entre los bloques A y C, coexisten de dos fases, una rica en A y otra en C. A medida que la fracción de homopolímero (H_A + H_C) en la mezcla disminuye, se produce, dependiendo de la intensidad de las interacciones A/C, una transición entre una fase desordenada y una estructura tricontinua. Auschra y Stadler^[22] estudiaron mezclas ABC/H_A/H_C en las que, al contrario que los estudios de Fredrickson y Bates^[21], las interacciones A/H_A y C/H_C generaban una fuerte adhesión interfacial del copolímero con las fases de los homopolímeros, con la premisa obvia de que en este caso, $\chi_{AB} \approx \chi_{BC} \gg \chi_{AC}$. Además, el aumento en la fracción volumétrica del bloque intermedio, ϕ_B , no es necesaria para estabilizar las estructuras tricontínuas. Observaron una nueva morfología a la que denominaron *raspberry-type*, donde el bloque central segregado se transformaba en una hilera de microdominios dispuestos a lo largo de las intercara de AC.

En la literatura pueden también encontrarse numerosos trabajos sobre mezclas de copolímeros dibloque con homopolímeros, realizados con el fin de estudiar la evolución en su morfología^[23-25]. Estas investigaciones han estado siempre motivadas por la obtención de una gran variedad de estructuras bicontinuas en un intervalo de composición pequeño en los diagramas de fase de los copolímeros dibloque puros, ya que, en lugar de sintetizar copolímeros de bloque con diferentes composiciones es mucho más sencillo realizar mezclas en diferentes relaciones para obtener las nanoestructuras finales deseadas, demostrándose además que las mezclas de copolímeros dibloque AB con homopolímeros A presentan diferentes transiciones morfológicas en función de la relación de los componentes de la mezcla^[26]. De este modo, numerosos trabajos han demostrado que la masa molecular de la cadena libre no debe ser mayor que el bloque correspondiente del copolímero de bloque a estudio, ya que si la cadena de conexión es demasiado grande, no se humectará con el bloque correspondiente, y el sistema presentará fases macroscópicamente separadas^[20].

Al contrario de los numerosos trabajos sobre mezclas de homopolímeros con copolímeros dibloque, existe un escaso número de trabajos con copolímeros tribloque pese a ofrecer un mayor número de nanoestructuras posible. La morfología cilíndrica núcleo/coraza para copolímeros tribloque del tipo ABC puros, fue descubierta por Riess y colaboradores^[27] investigando con copolímeros SBM, detectándolas únicamente para sistemas con composición asimétrica. También han sido encontradas estas morfologías para copolímeros dibloque asimétricos de tipo poliestireno-*b*-policiclohexadieno, presentando sin embargo estos últimos una estructuración metaestable.

Leibler y colaboradores^[28,29] estudiaron además la posibilidad de formación de una superestructura obtenida a partir de la mezcla de dos copolímeros di- y tribloque. Más concretamente, mezclaron un copolímero poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-polimetacrilato de terc-butilo (SBT) lamelar con un copolímero dibloque lamelar poliestireno-*b*-polimetacrilato de terc-butilo (ST) dando lugar a intercaras paralelas planas en la secuencia lamelar con centros no simétricos del tipo SBT-TBS-TS-ST. La fuerza impulsora para la formación de esta superestructura es una reducción neta de las contribuciones de energía elástica de los bloques terminales de SBT y los dos bloques del copolímero dibloque cuando sus bloques, químicamente similares, interpenetran el uno en el otro. Hadziioannou y Skolios^[30,31] investigaron varias mezclas de copolímero poliestireno-*b*-poliisopreno (SI), poliestireno-*b*-poliisopreno-*b*-poliestireno (SIS) y poliisopreno-*b*-poliestireno-*b*-poliisopreno (ISI) lineales. Encontraron que existía miscibilidad a nivel nanométrico y observaron una mayor dependencia de la morfología con la composición química global que con la arquitectura de la cadena. Hashimoto y colaboradores^[32,33] estudiaron mezclas de copolímeros SI con distintas masas moleculares y composiciones simétricas principalmente, observando que cuando las

masas moleculares son diferentes en más de un 10 % se producía separación en macrofases mixtas de cadenas largas y cortas, aunque los dominios con cadenas largas contenían también gran cantidad de cadenas cortas y viceversa. Además, encontraron que la presencia de un copolímero de bloque de composición asimétrica influía en la curvatura de la interfaz, lo que conducía a morfologías diferentes a la lamelar para el sistema mixto. Mayes y colaboradores^[34] desarrollaron películas delgadas de mezclas que contenían copolímeros dibloque SB simétricos de cadenas cortas y largas, descubriendo que las cadenas cortas se situaban en la interfase laminar, mientras que los segmentos de las cadenas más largas llenaban las regiones centrales de los dominios lamelares. Los mismos autores investigaron también los límites de fase entre lamelas con periodos largos y cortos, discutiendo la posibilidad de una macroseparación iniciada por la separación previa en microfases. Spontak y colaboradores^[35,36] estudiaron mezclas de copolímeros dibloque SI simétricos con copolímeros multibloque (SI)₄ con la misma masa molecular global, mediante tomografía de electrones y hallaron separación de fase macroscópica en dos fases lamelares diferentes. Además, utilizaron copolímeros dibloque SI de diversas composiciones pero masas moleculares similares, para combinar las morfologías cambiando las cantidades relativas de los dos copolímeros. Vilesov y colaboradores^[23] mezclaron dos copolímeros dibloque SB de composición no simétrica con morfología cilíndrica obteniendo morfologías lamelares. Schulz y colaboradores^[24] experimentaron de forma análoga mezclando copolímeros dibloque del tipo poliestireno-*b*-polivinilpiridina (SVP) con morfologías cilíndrica y lamelar para obtener una morfología giroide. Sakurai y colaboradores^[37,38] analizaron un sistema similar, SI/S, encontrando una transición orden/orden (OOT) entre la fase lamelar y la fase giroide al aumentar la temperatura.

Además de experimentalmente, también ha sido estudiado teóricamente el comportamiento de mezclas de copolímeros de bloque con diferentes composiciones. Sakurai y Nomura^[39,40] investigaron el comportamiento de fase de mezclas de copolímeros dibloque mediante la aproximación de fase aleatoria. Encontraron una tendencia a la macroseparación cuando la composición de los bloques implicados era muy asimétrica. Llegaron a la conclusión de que existen limitaciones a la hora de comparar entre las mezclas de copolímeros dibloque con un copolímero dibloque con la misma composición, ya que los parámetros χ de la mezcla pueden ser diferentes con respecto al determinado para un único copolímero dibloque^[41].

4.2. Objetivos

El objetivo de este capítulo ha sido establecer una serie de pautas que permitan la predicción de las morfologías a obtener, lo que serviría para la confección del material nanoestructurado

a demanda. Para dicho propósito las mezclas deben cumplir determinados requerimientos para evitar la macroseparación. Entre dichos requerimientos destaca la necesidad de emplear homopolímeros de masa molecular controlada. Tras comprobar experimentalmente este requerimiento, se han sintetizado homopolímeros S y M con una masa molecular adecuada, estableciéndose las composiciones óptimas para obtener las morfologías deseadas. Para ello se han preparado películas de las mezclas para su posterior estudio morfológico por AFM.

Tras la caracterización morfológica completa de las películas de copolímeros SBM realizada en el capítulo anterior, el siguiente propósito de este trabajo es la modificación de las estructuras obtenidas, para provocar una situación de desestabilización de las mismas que derive en nuevas formaciones, pudiendo estas, además, ser previstas con el fin de obtener nanoestructuras a solicitud. En este capítulo se han preparado diferentes mezclas de los copolímeros SBM purificados previamente cuya nanoestructuración ha sido estudiada en el capítulo 3, con homopolímeros S y M.

Finalmente, teniendo en cuenta que dichos copolímeros antes de purificar están constituidos por una mezcla del copolímero tribloque y el copolímero dibloque debido al proceso de síntesis con el que son elaborados, se han estudiado también dichas mezclas y, por tanto, la influencia de los restos de dibloque en la morfología del copolímero.

4.3. Mezclas copolímero de bloque/homopolímero (BCP/H)

Teniendo en cuenta las masas moleculares globales de los copolímeros estudiados, así como las fracciones volumétricas de sus bloques constituyentes, pueden establecerse los valores de masas moleculares de dichos bloques, tal y como se detalla en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Masas moleculares (M_n) de los bloques constituyentes de los copolímeros SBM.

Copolímero	M_n S (kg/mol)	M_n B (kg/mol)	M_n M (kg/mol)
${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$	30	35	32
${}^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$	35	5	47
${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$	14	16	60

En una primera aproximación, se han empleado para la preparación de las mezclas dos homopolímeros comerciales. Un homopolímero S de la casa Basf, el Polystyrol 144C y un homopolímero M de la casa Atoglas, el Oroglas V920T. En la tabla 4.2 se presentan las masas moleculares de ambos. Puede observarse que los valores son muy superiores a los homopolímeros correspondientes a cada uno de los bloques de los copolímeros SBM empleados en este trabajo de investigación, con lo que la macroseparación parece estar

favorecida. Sin embargo, se ha optado por incluirlos en el estudio y así ampliar el rango de posibles formulaciones., comprobando el comportamiento de las mezclas.

Tabla 4.2. Masas moleculares (M_n) e índice de polidispersidad (PD), de los homopolímeros comerciales empleados.

Homopolímero	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	PD
Polystyrol 144C	60	92	1,513
Oroglas V920T	100	185	1,857

Antes de proceder a la preparación de las mezclas se han acondicionado los homopolímeros a través de un proceso de purificación basado en un método de disolución/precipitación, con la finalidad de eliminar las posibles impurezas presentes. En ambos casos, cada homopolímero se ha triturado en primer lugar en un molino Retsch utilizando un filtro de $2\ \mu\text{m}$ a una velocidad de 16000 rpm para facilitar el proceso de disolución. Posteriormente, se ha seleccionado un disolvente apropiado para cada caso. Para el homopolímero S se ha empleado tolueno (Anhidro $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich) mientras que para el homopolímero M se ha empleado cloroformo (Anhidro $\geq 99\%$ de la misma casa comercial). Una vez asegurada la correcta disolución de cada uno, se ha procedido a su precipitación con metanol (Anhidro 99,8 % Sigma-Aldrich). En las aguas se retiran las impurezas derivadas del proceso de síntesis. Posteriormente se ha evaporado el disolvente a temperatura ambiente durante una semana bajo campana extractora y posteriormente 24 h a vacío, con la finalidad de eliminar completamente los restos que pudieran quedar. Para el caso del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ se han seguido las dos vías propuestas en el diagrama ternario de la figura 4.2.

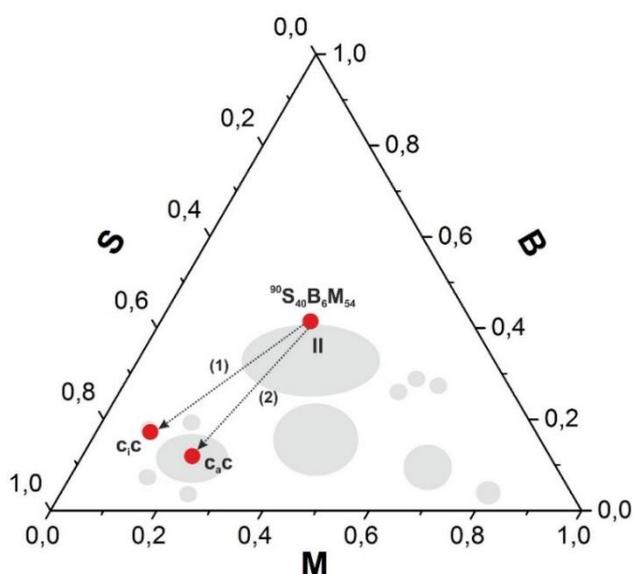


Figura 4.2. Diagrama ternario con la localización del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ y las diferentes vías seguidas para su cambio de morfología.

Por un lado, la vía (1) podría alcanzarse con la preparación de una mezcla constituida por una relación 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s$) donde la composición de la mezcla resultante sería, $\phi_S = 0,72$; $\phi_B = 0,17$; $\phi_M = 0,11$. En este caso, se obtendría una mezcla en la que la fase (S + H_s) constituiría el bloque mayoritario y, de lograr las condiciones adecuadas se obtendría la transformación de una nanoestructura lamelar (II) a una formación de cilindros en cilindros (cic), siempre siguiendo el diagrama propuesto por Stadler y colaboradores^[42].

La vía (2), únicamente podría alcanzarse empleando dos homopolímeros S y M. A partir de diagrama, se ha preparado una mezcla 35/55/10 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s/\text{H}_M$) para obtener una composición, $\phi_S = 0,66$; $\phi_B = 0,15$; $\phi_M = 0,19$. Las películas se han preparado siguiendo la metodología establecida en el capítulo 3. Se ha empleado cloroformo como disolvente en una concentración del 10 % (m/V) empleando la técnica de *spin-coating*. La figura 4.3 muestra las imágenes de altura y de fase obtenidas por AFM de la película correspondiente a la primera mezcla (vía 1). Tal y como se preveía, se aprecia una clara separación de fases. Por un lado, se observan grandes protuberancias aisladas de un tamaño mayor que 2 μm correspondientes a la fase rica en S. Por su parte, la fase rica en copolímero tribloque presenta nanoestructuración, tal y como puede verse en las zonas que rodean los dominios ricos en S.

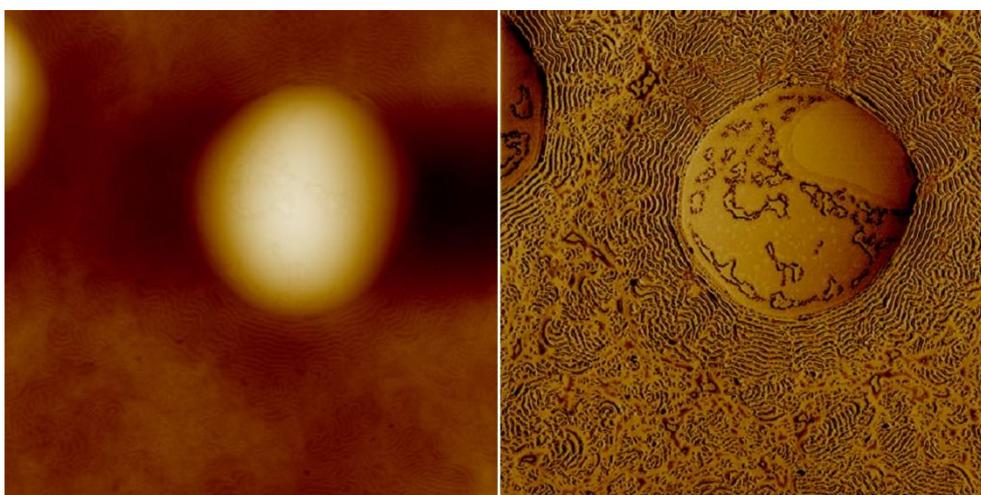


Figura 4.3. Imágenes de AFM (10 μm x 10 μm) de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s$) preparada en cloroformo por *spin-coating* siguiendo la vía 1 de la figura 4.2.

Al observar dicha zona con mayor magnificación (figura 4.4) puede observarse una ordenación lamelar circundando la fase rica en S, que por otra parte se presenta también rodeada por restos del copolímero con nanoestructuración. Las láminas de la fase rica en copolímero están organizadas según la secuencia ABCB característica para el copolímero purificado, distinguiéndose claramente los tres bloques. La nanoestructuración que presenta, sin embargo, la fase rica en homopolímero no es homogénea. Se observan tamaños mucho

menores, no es posible la diferenciación entre los tres bloques, y presenta además, zonas sin nanoestructuración alguna.

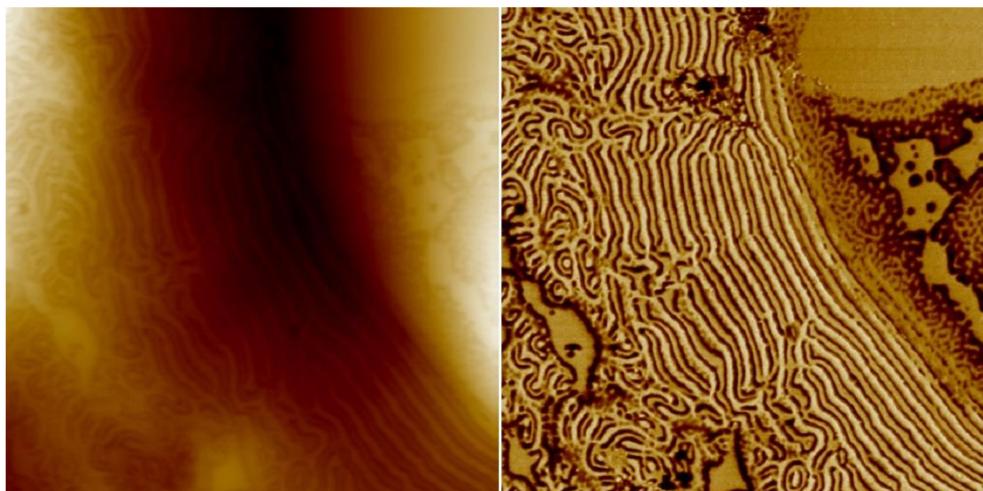


Figura 4.4. Imágenes de AFM ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s$) preparada en cloroformo por *spin-coating* siguiendo la vía 1 de la figura 4.2.

Este comportamiento pone de manifiesto la incompatibilidad entre el bloque de S del copolímero y el homopolímero añadido, algo previsible debido a que, como se había adelantado previamente, la masa molecular del homopolímero debe ser menor que la de los bloques correspondientes para conseguir la suficiente interpenetración que lleve a la mezcla a comportarse como una entidad. Tras este resultado es también previsible que la vía 2 propuesta en el diagrama de ternario de la figura 4.2 tampoco tenga éxito empleando homopolímeros de masa molecular tan diferente a la de los bloques del SBM. Se ha preparado la mezcla 35/55/10 (SBM/S/M) propuesta para esta vía para confirmarlo. La figura 4.5 presenta las imágenes de altura y de fase de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ obtenidas por AFM.

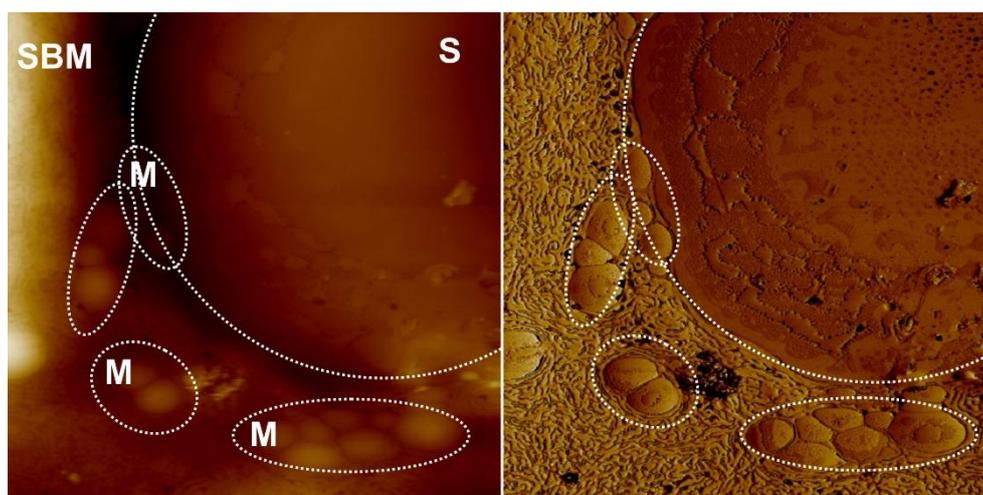


Figura 4.5. Imágenes de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película de la mezcla 35/55/10 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s/\text{H}_M$) preparada en cloroformo por *spin-coating* siguiendo la vía 2 de la figura 4.2.

Como puede observarse, también ocurre una clara separación de los homopolímeros, distinguiéndose fases del orden de varias μm . En las imágenes solo llega a observarse una de ellas por su gran tamaño de hasta $6 \mu\text{m}$ (señalada con un círculo blanco punteado), atribuible al homopolímero S por su mayor presencia en la mezcla. Se distinguen además fases de menor tamaño (señaladas en la figura con elipses blancas punteadas), atribuibles al bloque M. En este caso la fase rica en copolímero presenta una nanoestructuración con lamelas de menor tamaño que la observada en la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_\text{S}$). Parece que las fases de S impiden el crecimiento lamelar.

Se ha analizado también una imagen con mayor magnificación de la zona señalada por un cuadrado verde punteado, con la finalidad de observar con mayor detalle tanto las fases separadas como la superficie de la fase atribuida al homopolímero S. La figura 4.6 presenta una magnificación de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ de las correspondientes imágenes de altura y de fase de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ presentadas en la figura 4.5. El resto, es decir la fase correspondiente al copolímero, parece presentar nanoestructuración, de forma similar al caso anterior.

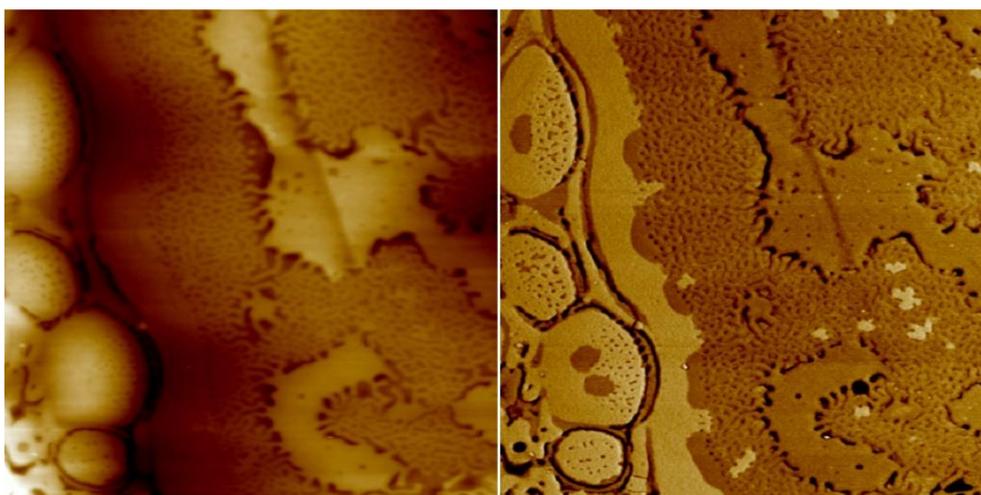


Figura 4.6. Imágenes de AFM ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película de la mezcla 35/55/10 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_\text{S}/\text{H}_\text{M}$) preparada en cloroformo por *spin-coating* siguiendo la vía 2 de la figura 4.2.

Una vez confirmada la importancia de la masa molecular de los homopolímeros empleados en las mezclas homopolímero/copolímero para el control de la nanoestructura final, el siguiente paso ha sido la preparación de mezclas con homopolímeros adecuados en cada caso, previa síntesis de los mismos, marcando como objetivo establecer una metodología de síntesis que permita su obtención con una masa molecular determinada y una distribución estrecha de masas moleculares. Los bloques S de dos de los copolímeros SBM estudiados presentan masas moleculares cercanas a 30 kg/mol , mientras en el tercero la masa molecular de S es próxima a 15 kg/mol . Por ello, el objetivo de la síntesis ha sido obtener homopolímeros S en un rango

aproximado de masas moleculares entre 5 y 10 kg/mol, menores que las de los bloques correspondientes de los copolímeros SBM.

4.4. Síntesis de homopolímeros S

La obtención de homopolímeros S, se ha llevado a cabo en primer lugar mediante polimerización radicalaria en disolución, para lo que se ha empleado un tiol (mercaptano) como agente de transferencia de cadena, con la finalidad de controlar la masa molecular. Tras comprobar que los polímeros obtenidos presentaban una distribución de masas moleculares demasiado ancha, se ha procedido a la obtención de S mediante polimerización radicalaria controlada (ATRP).

La síntesis de los homopolímeros se ha realizado en todos los casos, en colaboración con el grupo de Membranas Poliméricas y Recubrimientos del Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

4.4.1. Polimerización radicalaria en disolución

El control de la masa molecular en este tipo de reacciones (si no se utilizan agentes de transferencia de cadena) viene fundamentalmente determinado por la relación entre el monómero y el iniciador empleada. Así, relaciones mayores de iniciador disminuyen la masa molecular, ya que el número de cadenas en crecimiento es superior, lo que favorece las reacciones de terminación. Otros aspectos como la temperatura de la reacción, el disolvente empleado y su concentración también tienen influencia en la masa molecular, pero la concentración de iniciador constituye el parámetro más importante. En el caso de utilizar agentes de transferencia de cadena, la masa molecular disminuye con la concentración de los mismos^[43]. En este punto, es necesario además indicar que los valores de las constantes de todos estos equilibrios químicos están bien establecidos en literatura^[44,45] para monómeros tan comunes como el S y el M por lo que es posible modelizar la dependencia de la masa molecular con las concentraciones de cada componente y temperatura de reacción.

Sin embargo, la estrategia empleada en este trabajo ha sido aún más simple. Se han realizado una serie de reacciones con el objetivo de optimizar las condiciones de concentración de sólidos y temperatura, ajustándose posteriormente la masa molecular de forma experimental con la proporción de un agente de transferencia de cadena, el n-dodecil mercaptano en este caso. Se ha empleado el monómero S Reagent Plus, 99,9% de Sigma-Aldrich; el monómero S es difícil de purificar, contiene habitualmente inhibidores fenólicos. Para eliminar los mismos

se ha lavado dos veces con NaOH acuoso y posteriormente con agua. Se ha secado con NaSO₄ anhidro, se ha destilado bajo presión reducida y finalmente se ha almacenado en frigorífico con tamiz molecular de 0,4 nm. Como disolvente se ha empleado tolueno de grado HPLC de Sigma-Aldrich. El azo-bis-isobutironitrilo, AIBN $\geq 98,0$ % de Fluka se ha empleado como iniciador térmico radicalario, recristalizado a partir de metanol. El n-dodecil mercaptano de Aldrich ha sido utilizado como agente de transferencia de cadena. Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor Schlenk (29/32), acoplado a una línea de vacío a través de su oliva lateral con nitrógeno como gas de purga. Por la entrada superior (principal) se ha introducido las cantidades establecidas de S, tolueno, AIBN y n-dodecil mercaptano en cada caso, junto con una barra imantada para inducir una agitación continua. Una vez añadidos todos los reactivos y materiales necesarios, se ha procedido a sellar perfectamente la entrada con un tapón *septum*.

Para eliminar el oxígeno presente que inhibe la reacción de polimerización, se ha procedido a desgasificar el medio de reacción mediante ciclos de congelación-descongelación en un medio nitrógeno/vacío. Una vez preparado el dispositivo de reacción, se ha introducido el mismo en un baño calefactado a la temperatura deseada con agitación magnética durante el tiempo estipulado. Una vez finalizado el proceso, el polímero obtenido se ha aislado por precipitación en metanol y se ha secado en estufa de vacío durante 12 h. La tabla 4.3 muestra las condiciones de reacción utilizadas, el rendimiento de la reacción y la masa molecular del polímero obtenido en cada caso.

Tabla 4.3. Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 100 °C.

Reacción	T (° C)	t (h)	AIBN (mg)	Tiol (μ L)	Tolueno (mL)	S (g)	Mn (kg/mol)	IP	X (%)
S01	100	24	127	0	100	5	Múltiples picos	21	
S02	100	24	127	59	100	5	Múltiples picos	21	

Las primeras dos reacciones, S01 y S02, se han llevado a cabo a 100 °C^[44]. El polímero obtenido presenta una distribución de masas moleculares bimodal, por lo que parece claro que esa temperatura es demasiado elevada para realizar la síntesis. En vista de estos resultados, se han planificado las reacciones S03 y S04 a una temperatura inferior, en este caso 70 °C, manteniendo la proporción monómero/iniciador/disolvente. Se ha obtenido una masa molecular de 61 kg/mol para la muestra preparada sin mercaptano (S03) y de 38 kg/mol para la muestra con mercaptano (S04). Este resultado muestra claramente que la adición de mercaptano permite disminuir aún más la masa molecular (tabla 4.4.).

Tabla 4.4. Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 70 °C.

Reacción	T (°C)	t (h)	AIBN (mg)	Tiol (μL)	Tol (mL)	S (g)	Mn (kg/mol)	IP	X (%)
S03	70	24	63,5	0	50	2.5	61	1,55	37
S04	70	24	63,5	29,5	50	2.5	38	1,65	17
S05	70	24	63,5	0	50	2.5	64	1,46	30
S06	70	24	95,3	0	50	2.5	54	1,44	32

Para comprobar la reproducibilidad de la reacción, se ha llevado a cabo la experiencia S05, obteniéndose un polímero con unas características muy similares. Posteriormente, la reacción S06, se ha realizado para analizar el efecto de la concentración de AIBN sobre la masa molecular, observándose claramente que la misma disminuye al aumentar la cantidad de AIBN. Las reacciones S03-S06 han permitido obtener polímeros más adecuados, sin distribuciones bimodales, sin embargo, la masa molecular obtenida es algo inferior a la deseada.

Por ello, se han realizado las reacciones S07-S10 en las que se ha disminuido la concentración de AIBN. Añadiendo la cantidad necesaria de mercaptano se logra un polímero que presenta una masa molecular adecuada en las reacciones S08 y S10, aunque la distribución de masas moleculares es excesivamente ancha, superior a 3. Los datos se recogen en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 70 °C tras el ajuste de la concentración de AIBN.

Reacción	T (°C)	t (h)	AIBN (mg)	Tiol (μL)	Tol (mL)	S (g)	Mn (kg/mol)	IP	X (%)
S07	70	24	60	0	25	10	32	1.73	49
S08	70	24	60	120	25	10	10	3.64	42
S09	70	24	60	0	25	10	33	1.69	49
S10	70	24	60	120	25	10	10	3.70	48
S11	70	72	60	0	25	10	34	1.89	57

La reacción S11, se ha realizado en las mismas condiciones que la S07 y la S09, pero aumentando el tiempo de reacción. Se ve claramente que la masa molecular no cambia con el tiempo de reacción, aumentando únicamente la conversión de la misma, como era de esperar para la polimerización radicalaria. Los datos obtenidos indican que el control de la masa molecular con el mercaptano daba lugar a polímeros con distribuciones de masa molecular demasiado anchas, no adecuadas para los objetivos de este trabajo de investigación. Con el fin de intentar controlar la masa molecular con la cantidad de iniciador, se han realizado otras tres reacciones S12, S13 y S14 cuyos datos se recogen en la tabla 4.6. En estas reacciones se ha aumentado la concentración de monómero. Sin embargo, no se ha logrado controlar la masa

molecular del polímero obtenido, probablemente porque a esa concentración la reacción podía estar afectada por el efecto gel.

Tabla 4.6. Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 70 °C tras el ajuste de la concentración de monómero.

Reacción	T (° C)	t (h)	AIBN (mg)	Tiol (μL)	Tol (mL)	S (g)	Mn (kg/mol)	IP	X (%)
S12	70	72	90	0	25	15	40	1.74	69
S13	70	24	70	0	25	15	32	1.72	54
S14	70	24	50	0	25	15	39	1.62	48

Por todo lo expuesto, se decidió realizar estas polimerizaciones mediante la técnica de polimerización ATRP, que está descrita en literatura como un método más adecuado para obtener polímeros de masa molecular controlada y con una distribución más estrecha de las mismas.

4.4.2. Polimerización ATRP

La polimerización ATRP fue descrita por primera vez en el año 1995 y permite un gran control de la masa molecular del polímero obteniéndose además distribuciones de masa molecular muy estrechas^[45]. La técnica de ATRP consiste en una reacción radicalaria a la que se le añade un agente de control que establece un equilibrio entre las especies propagantes y una especie aletargada (inactiva) que puede volver a participar en el proceso de propagación. Esta última hace que desaparezcan las etapas de terminación en la polimerización, lo que le confiere un carácter de polimerización viva a la reacción, permitiendo controlar la masa molecular y la obtención de distribuciones de masas moleculares estrechas.

El proceso de ATRP está basado en una transferencia reversible de átomos de halógeno entre un haluro de una cadena aletargada y un catalizador a base de un metal de transición. El proceso es químicamente una reacción redox. En un principio, un iniciador halogenado (en este trabajo, bromuro de bencilo) da lugar a un proceso redox reversible catalizado por un metal de transición (en este trabajo, bromuro de cobre). Se utiliza también un ligando (2, 2' bipyridina) que forma un complejo con la sal de cobre, lo que favorece su disolución en el medio orgánico de reacción. La figura 4.7 muestra un esquema de la reacción. La metodología ATRP implica la oxidación de un electrón del cobre con la consecuente abstracción del bromo del bromuro de bencilo para dar lugar al radical bencilo de alta reactividad. Este radical se puede propagar en presencia del monómero S. La abstracción con reducción de este radical lleva a la formación de la especie aletargada. Esta especie queda aletargada y puede volver a formar una cadena terminada en radical viva, durante un tiempo en el cual se adiciona el

monómero, transcurrido el cual vuelve a formar el bromuro aletargado. De esta forma todas las cadenas se inician estadísticamente al mismo tiempo y crecen al mismo ritmo, consiguiéndose un control similar al de las polimerizaciones iónicas sin terminación. Las polidispersidades son también pequeñas. Las reacciones de terminación prácticamente no existen, siendo las de transferencia de poca importancia^[45-47].

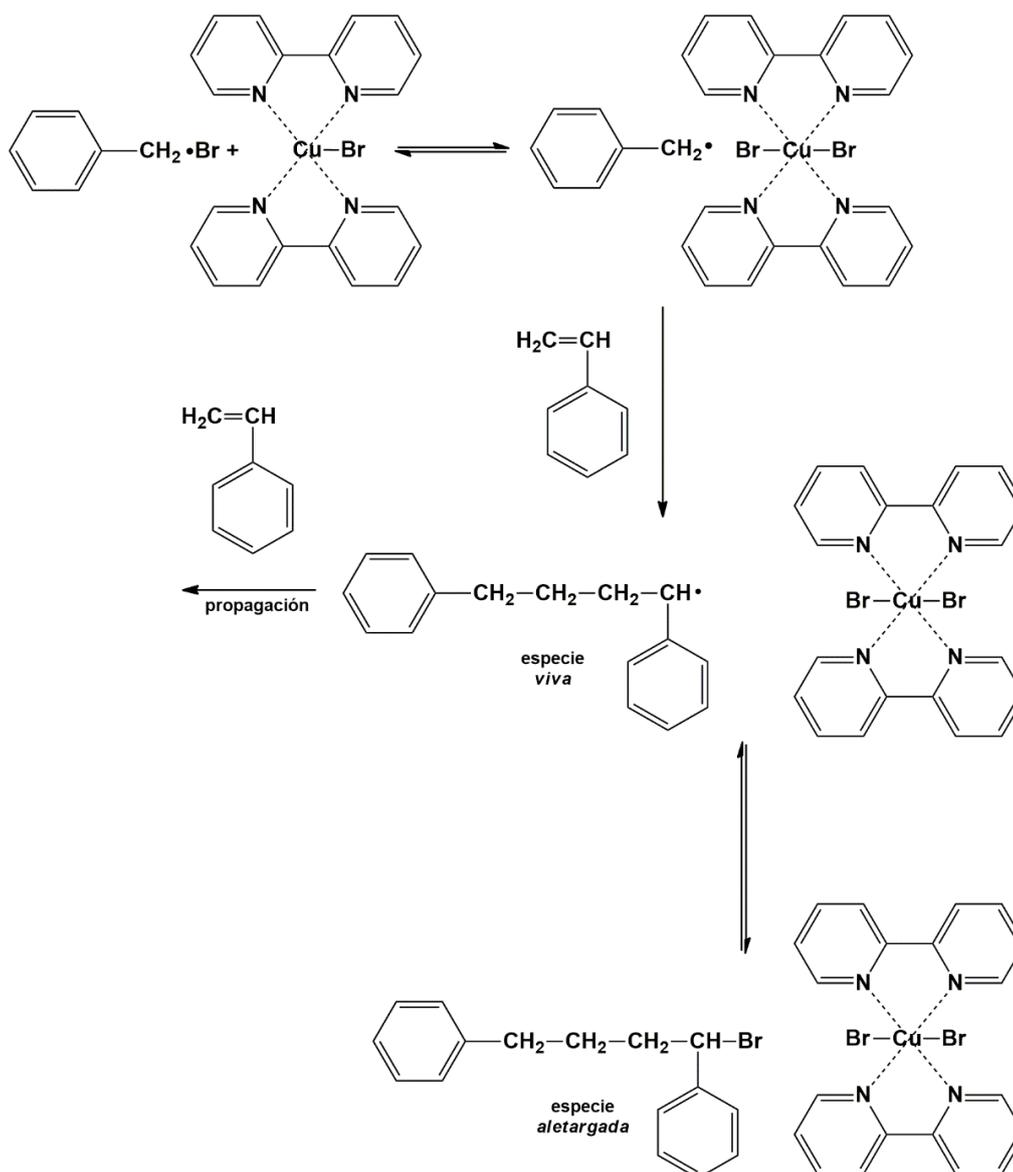


Figura 4.7. Esquema de la reacción ATRP para la síntesis del homopolímero S.

Bajo estas condiciones, el grado de polimerización promedio en número x_n del polímero obtenido puede ser calculado utilizando la siguiente expresión:

$$x_n = p \frac{M_0}{I_0} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Dónde p es la conversión y M_0 y I_0 son las concentraciones molares iniciales de monómero y de iniciador respectivamente. La lista de monómeros que se pueden polimerizar por ATRP es grande e incluye estirenos sustituidos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, vinil piridina, acrilonitrilo y dienos, entre otros^[44].

En este caso, los reactivos empleados han sido, monómero S de Reagent Plus, 99,9% de Sigma-Aldrich purificado de la forma antes citada, bromuro de bencilo, bromuro de cobre, y 2,2' bipyridina, todos ellos de Sigma-Aldrich. Las reacciones se han llevado a cabo también en un reactor tipo Schlenk. El reactor también se acopló a una línea provista de bomba de vacío y nitrógeno seco y se introdujo una barra de agitación imantada para asegurar una agitación continua^[48]. En el reactor, y bajo corriente de nitrógeno, se han introducido las cantidades apropiadas de bromuro de cobre (CuBr), 2,2' bipyridina y bromuro de bencilo (BzBr) y en último lugar se ha introducido la cantidad adecuada de S. La boca ha sido sellada con un tapón *septum*. Para eliminar el oxígeno presente y evitar la inhibición de la polimerización, se ha procedido a desgasificar el medio de reacción mediante ciclos de congelación/descongelación nitrógeno/vacío.

El dispositivo de reacción se ha introducido en un baño calefactado a 110 °C con agitación magnética durante 24 h. Al inicio la reacción presentaba un color rojo intenso que tras finalizar la misma se transforma claramente en color verde, tal y como se aprecia en la figura 4.8, lo que pone de manifiesto el éxito de la polimerización.



Figura 4.8. Síntesis del homopolímero S vía ATRP.
Comienzo de la síntesis (izda.), fin de la síntesis (dcha.)

Tras terminar la reacción, y con el fin de eliminar el cobre, se ha disuelto el sólido en el mínimo volumen posible de THF y se ha mezclado con unos 10 g de alúmina. Tras eliminar el disolvente, la alúmina impregnada con el polímero se ha introducido en una columna, extrayéndose el

polímero pasando THF por la columna. Las fracciones recogidas han sido unidas y tras reducir el volumen de THF en un rotavapor, se ha aislado el polímero por precipitación en metanol. La tabla 4.7 muestra las condiciones de reacción utilizadas, el rendimiento de la misma y la masa molecular de los homopolímeros obtenidos.

Tabla 4.7. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de homopolímeros vía ATRP.

Reacción	CuBr	BzBr	Piridina	S	<i>M_n</i> (kg/mol)	<i>IP</i>	<i>X</i> (%)
	(g)	(g)	(g)	(g)			
	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)			
S15	0.088	0.103	0.196	6	8	1,21	68
	0.61	0.60	1.26	58			
S16	0.173	0.206	0.401	6	3	1,31	69
	1.21	1.21	2.53	58			

Se han obtenido homopolímeros de S de masas moleculares 3 y 8 kg/mol. Mediante ATRP se ha logrado un mayor control de la masa molecular, obteniéndose polímeros con distribuciones de masas moleculares más estrechas que los obtenidos mediante polimerización radicalaria convencional, por lo que ha sido el procedimiento de síntesis empleado en este trabajo de investigación.

4.5. Autoensamblado de mezclas SBM simétrico/H

Para estudiar el efecto de la masa molecular de los homopolímeros sintetizados y caracterizados en el apartado anterior en las morfologías finales de las películas SBM/H, se ha preparado la mezcla propuesta en el anterior apartado (vía 1) empleando los homopolímeros S sintetizados vía ATRP con masas moleculares 8 y 3 kg/mol, las cuales se denominarán ⁸S y ³S, respectivamente, a lo largo del capítulo.

Las películas se han preparado de la misma forma que en el caso de mezclas con homopolímeros comerciales, a partir de una disolución de cloroformo al 10 % (m/V), empleando la técnica de *spin-coating*. Las imágenes de altura y de fase de AFM de la figura 4.9 muestran los resultados obtenidos para la mezcla del copolímero ⁹⁶S₃₁B₃₆M₃₃ con el homopolímero de mayor masa molecular, ⁸S.

En la imagen se observa claramente que existe macroseparación pese a que dicha masa molecular es menor a la del bloque S del copolímero. Existen dominios grandes de S y pese a que la superficie presenta tendencia a la nanoestructuración, ésta es muy irregular. El disolvente también puede tener un papel determinante en la macroseparación.

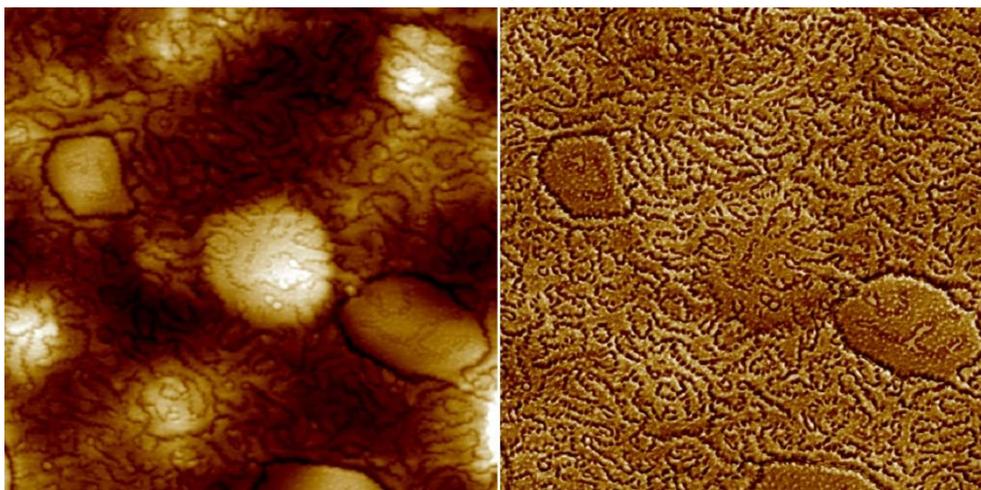


Figura 4.9. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^8\text{S}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

En el capítulo anterior se ha comprobado que el cloroformo tiende a solubilizar mejor el bloque M, lo que podría en este caso favorecer la segregación del bloque S, cuya fracción volumétrica es mayoritaria en la mezcla. Por todo ello se ha procedido a preparar una película de la misma mezcla en las mismas condiciones pero en este caso en tolueno, con afinidad similar para todos los bloques. Los resultados obtenidos pueden observarse en la figura 4.10.

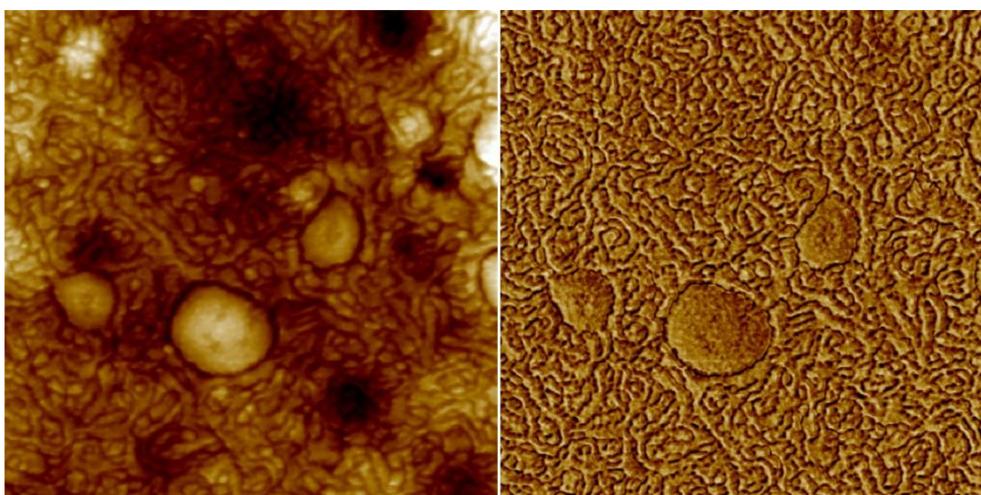


Figura 4.10. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 40/60 $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^8\text{S}$ preparada en tolueno por *spin-coating*.

La morfología obtenida en este caso es muy similar, lo que indica una mayor influencia de la masa molecular del homopolímero frente al poder de solubilización del disolvente. Puede concluirse que masas moleculares de homopolímeros incluso muy por debajo de las del copolímero pueden aún inducir a la macroseparación.

La figura 4.11 muestra la imagen de AFM obtenida para la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^3\text{S}$), con el homopolímero de menor masa molecular. Se observa una morfología perfectamente homogénea con dominios cilíndricos cuyo diámetro no superan los 80 nm. No se observa macroseparación, por lo que se deduce que el homopolímero se integra perfectamente en la fase correspondiente del copolímero. Se observan, sin embargo, una serie de cilindros tumbados que interrumpen la formación de los microdominios. Dichos cilindros que no han podido terminar su integración en la fase homogénea que conforma la matriz de S indican la profundidad de dicha fase. Algunos autores se han referido a esta nanoestructuración con la denominación de lamelas perforadas (*pl*) cuyo espesor en este caso es de 35-40 nm. Dicha nanoestructuración es metaestable en masa, pero en determinadas ocasiones puede estabilizarse en películas, y habitualmente proviene de una transición de una morfología lamelar a una del tipo cilíndrica^[49-51] o del tipo giroide^[52]. Se trata de una morfología que ha sido estudiada para copolímeros dibloque, no siendo tan común para el caso de copolímeros tribloque.

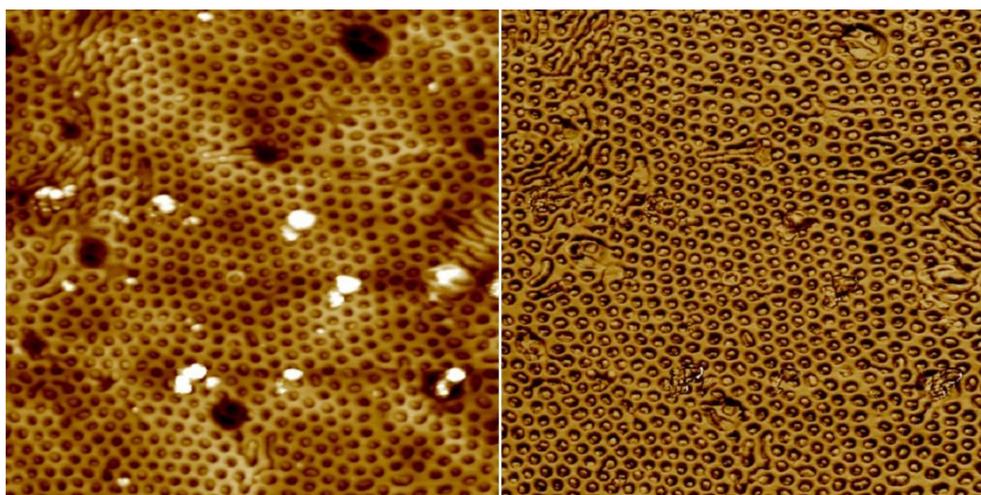


Figura 4.11. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^3\text{S}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

En estos casos, las lamelas se deforman pasando por un estado denominado lamelas onduladas (*ul*), cuya curvatura es propiciada por la tendencia del bloque B a minimizar la intercara que comparte con el bloque S. El resultado final será la ruptura de las lamelas provocando una malla perforada (*pl*) de la cual derivará finalmente la formación de cilindros cuyo núcleo, en el caso de la mezcla $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^3\text{S}$, estará constituido por dominios del bloque M que se apilarán embebidos en el bloque que conformará la coraza de la formación cilíndrica del tipo núcleo/coraza^[53,54]. En la figura 4.12 se representa un esquema de dicha transición donde se indica la evolución desde una morfología lamelar a una del tipo cilíndrico para copolímeros tribloque (izda.). A la derecha se representa una recreación en 3D de la imagen de topografía de la figura 4.11, donde se puede apreciar la profundidad de esta formación.

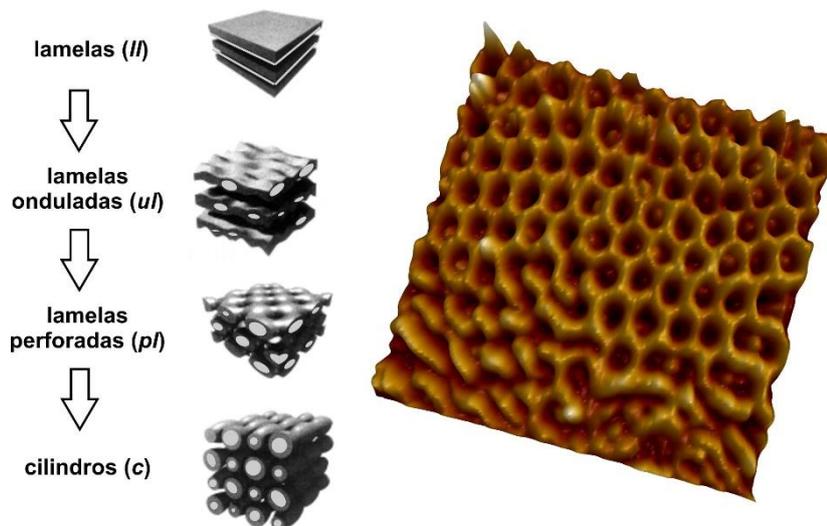


Figura 4.12. Recreación 3D de la imagen de AFM ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) de altura de la película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{35}\text{S}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

Para comprobar la presencia de esta transición se ha preparado también una mezcla aumentando la cantidad de homopolímero hasta llegar a un 70 %. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.13.

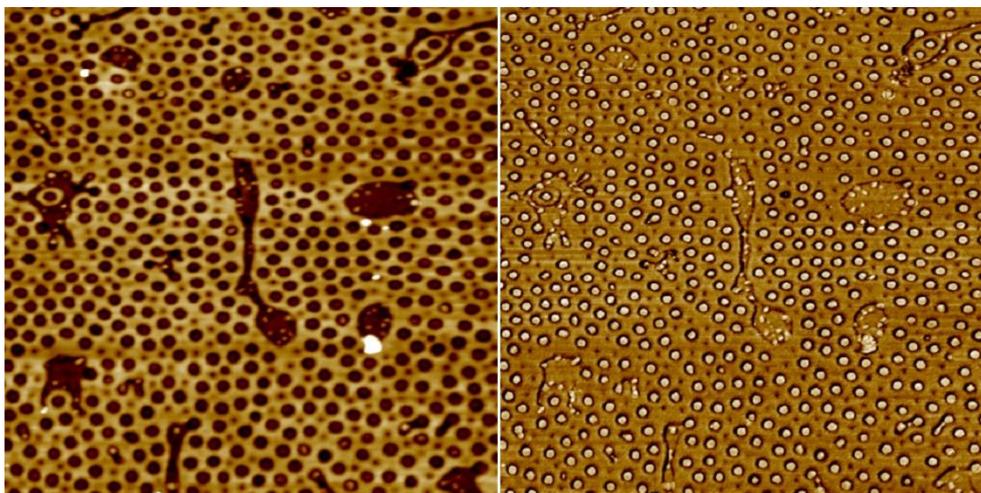


Figura 4.13. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 30/70 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{35}\text{S}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

La morfología detectada muestra que se ha llevado a cabo la transición a un ordenamiento cilíndrico. No se aprecian las inhomogeneidades presentes en la imagen correspondiente a la mezcla anterior. Se trata de una estructura del tipo núcleo/coraza que en el diagrama ternario tiene la simbología c_{1c} , es decir, cilindros de M rodeados de B en una matriz formada por el bloque B, mayoritario. La figura 4.14 corresponde a las imágenes de AFM de la mezcla con mayor magnificación a fin de medir las dimensiones de los cilindros.

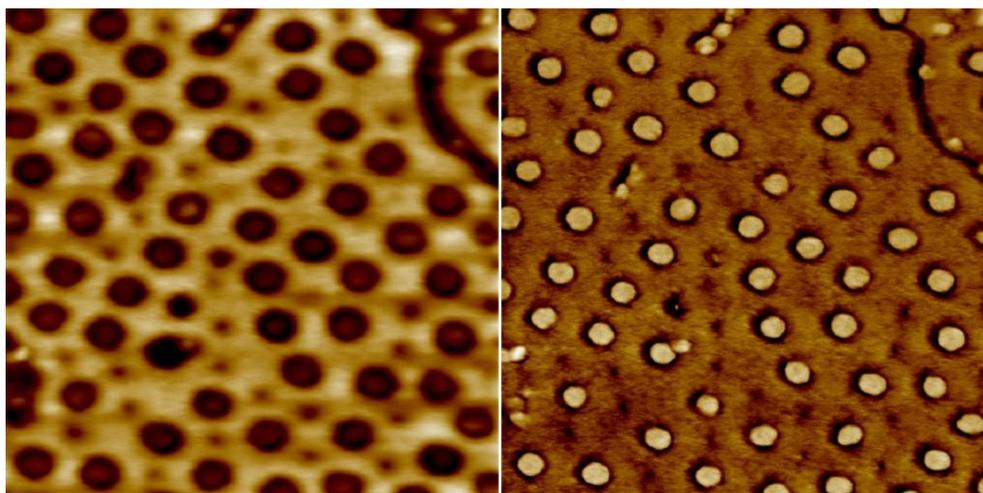


Figura 4.14. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 30/70 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

Los cilindros M presentan un diámetro medio de unos 60 nm, están separados entre sí por una distancia mínima también de 60 nm y rodeados de una coraza de entre 15 y 20 nm de espesor de B.

La figura 4.15 muestra una representación esquemática de este tipo de formación sobre una recreación 3D de la imagen de altura de AFM, donde se aprecia el detalle de cada una de las fases y puede observarse una formación núcleo/coraza, con los núcleos de M claramente rodeados por una fase que, más oscura en las imágenes, corresponde al bloque B (coraza).

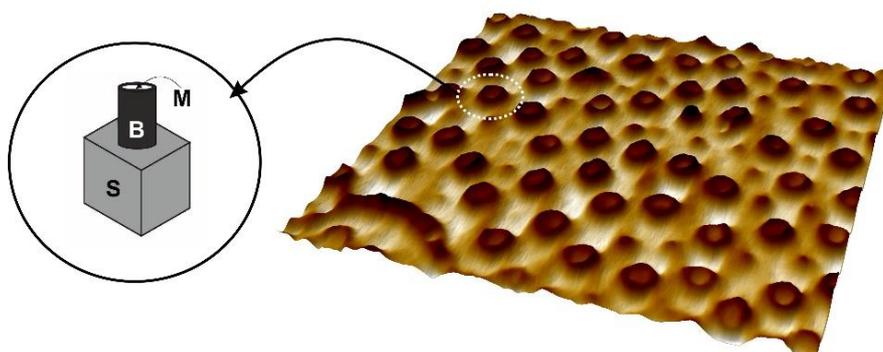


Figura 4.15. Recreación 3D de la imagen AFM de altura de la película de la mezcla 30/70 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por *spin-coating* y esquema de la nanoestructuración c_0c .

De esta forma se concluye el objetivo inicial propuesto al comienzo del capítulo en el que se había planteado alcanzar la formación de una nanoestructuración del tipo núcleo/coraza mediante la adición de homopolímero S según el diagrama ternario de la figura 4.1 (vía 1). Para continuar con el segundo objetivo propuesto en la vía 2, antes deberá obtenerse un

homopolímero M de masa molecular adecuada, sintetizado en la forma que se detalla a continuación.

4.6. Síntesis de homopolímeros M

Al igual que en el caso de los homopolímeros S, la síntesis de los homopolímeros M se ha comenzado mediante la polimerización radicalaria en disolución, utilizando un tiol (mercaptano) como agente de transferencia de cadena para controlar la masa molecular. Posteriormente, se ha procedido a la obtención de los homopolímeros M utilizando para ello la polimerización ATRP. En este caso, las masas moleculares de los bloques M en los copolímeros son algo mayores, por lo que los homopolímeros también podrán presentar una mayor masa molecular pero menor que 30 kg/mol en cualquier caso.

4.6.1. Polimerización radicalaria en disolución

Se ha empleado un monómero M de Sigma-Aldrich. Para eliminar los inhibidores fenólicos, se ha lavado dos veces con NaOH acuoso (5% en peso) y posteriormente con agua. Se ha secado con NaSO₄ anhidro y se ha destilado bajo presión reducida. Posteriormente se ha almacenado en frigorífico con tamiz molecular de 0,4 nm. Como disolvente se ha empleado tolueno de grado HPLC de Sigma-Aldrich, el azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) $\geq 98,0$ % de Fluka como iniciador térmico radicalario recristalizado a partir de metanol, y el n-dodecil mercaptano de Sigma-Aldrich como agente de transferencia de cadena. Las reacciones de síntesis se han llevado a cabo de la misma forma que en el caso del homopolímero S.

Se han utilizado las condiciones de las reacciones de S07 y S08 pero reemplazando el S por el M. Las condiciones de las dos reacciones llevadas a cabo se resumen en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Condiciones de reacción para la síntesis del homopolímero M por polimerización radicalaria.

Reacción	T (°C)	t (h)	AIBN (mg)	Tiol (μL)	Tol (mL)	M (g)	Mn (g/mol)	IP	X (%)	% r
M01	70	48	15	0	6	2.5	21172	2.9	78	77
M02	70	48	15	30	6	2.5	13181	2.6	45	76

Al igual que en el caso del homopolímero S, el mercaptano disminuye la masa molecular del polímero. En los dos casos el polímero obtenido presenta un marcado carácter sindiotáctico (% r cercano al 80 %). En el caso de los copolímeros tribloque el porcentaje era del 70%. Se observa que las distribuciones de masas moleculares siguen siendo inadecuadas para los propósitos de este trabajo de investigación. A la vista de los resultados, al igual que en el caso

del homopolímero S, se decidió realizar estas polimerizaciones mediante la técnica de polimerización ATRP.

4.6.2. Polimerización ATRP

Se ha empleado un monómero de M de Sigma-Aldrich purificado de la misma forma que en las reacciones radicalarias, bromuro de bencilo (BzBr), bromuro de cobre (CuBr), y 2,2' bipiridina todos ellos de la casa Sigma-Aldrich.

Al igual que en la síntesis del homopolímero S, las reacciones se han llevado a cabo en un reactor tipo Schlenk acoplado a una línea provista de bomba de vacío y nitrógeno seco empleando una barra de agitación imantada para asegurar la agitación continua. Las reacciones seleccionadas se resumen en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Condiciones de reacción para homopolímeros M sintetizados vía ATRP.

Reacción	CuBu (g) mmol	BzBr (g) mmol	Piridina (g) mmol	Tolueno (mL)	M (g) mmol	Mn (g/mol)	IP	X (%)
M03	0.088	0.137	0.196	0	6	7767	1.26	75
	0.61	0.80	1.26		58			
M04	0.088	0.137	0.196	0	9.6	14959	1.14	78
	0.61	0.80	1.26		96			

Los homopolímeros M obtenidos tienen masas moleculares de 8 y 15 kg/mol, en ambos casos son inferiores a 30 kg/mol como se había planteado inicialmente y presentan una distribución de masas moleculares adecuadas.

Una vez obtenidos los homopolímeros M, se ha procedido a la preparación de la mezcla propuesta, es decir, una relación 35/55/10 SBM/S/M. Para ello, se ha seguido empleando el homopolímero ³S que no inducía a la macroseparación en las mezclas preparadas previamente y el homopolímero M de mayor masa molecular, ¹⁵M. Las películas se han obtenido por *spin-coating* a partir de una solución de cloroformo al 10% (m/V). Presumiblemente, la adición de homopolímero M a la mezcla hace, por un lado, que la fracción volumétrica del bloque B, descienda ligeramente con respecto a la composición inicial global pero considerablemente con respecto a la cantidad del bloque M, situándose la mezcla en una zona del diagrama ternario donde la formación esperada sea también del tipo núcleo/coraza, es decir, estructuras del tipo c_0c o $c_a c$. La topografía de la película de la mezcla 35/55/10 ⁹⁶S₃₁B₃₆M₃₃/³S/¹⁵M puede observarse en la figura 4.16.

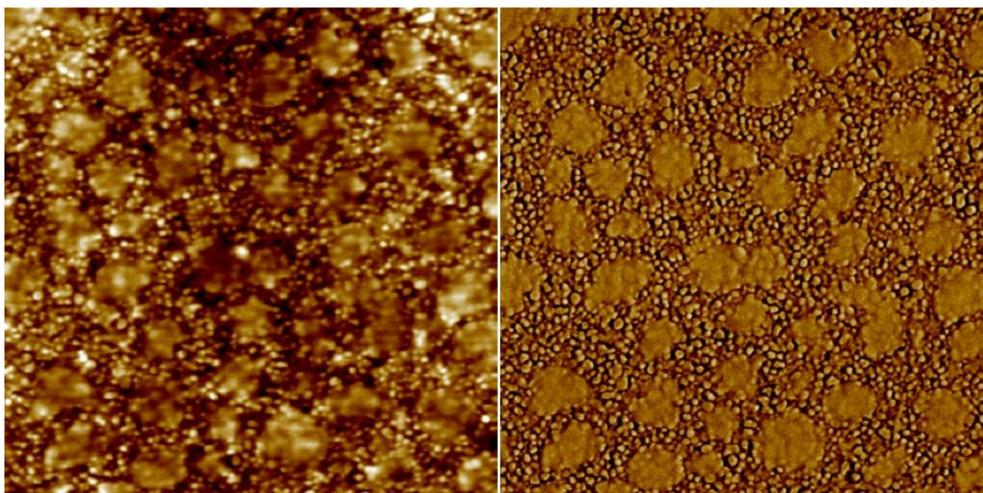


Figura 4.16. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla (30/70 $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3\text{S}/^{15}\text{M}}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

Como en el caso anterior, a pesar de haber introducido un homopolímero M cuya masa molecular es menor a la de su bloque homónimo en el copolímero, se observa macroseparación. La figura muestra dominios de M regularmente repartidos sobre la superficie de tamaño mayor a 300 nm. Además, se puede apreciar una nanoestructuración que ha pasado de ser lamelar a esférica inducida probablemente por el desbalanceo en las fracciones volumétricas finales de la mezcla. Por todo lo expuesto se ha procedido a preparar una película en la misma relación empleando un M de masa molecular menor, 8 kg/mol. Los resultados se muestran en la figura 4.17.

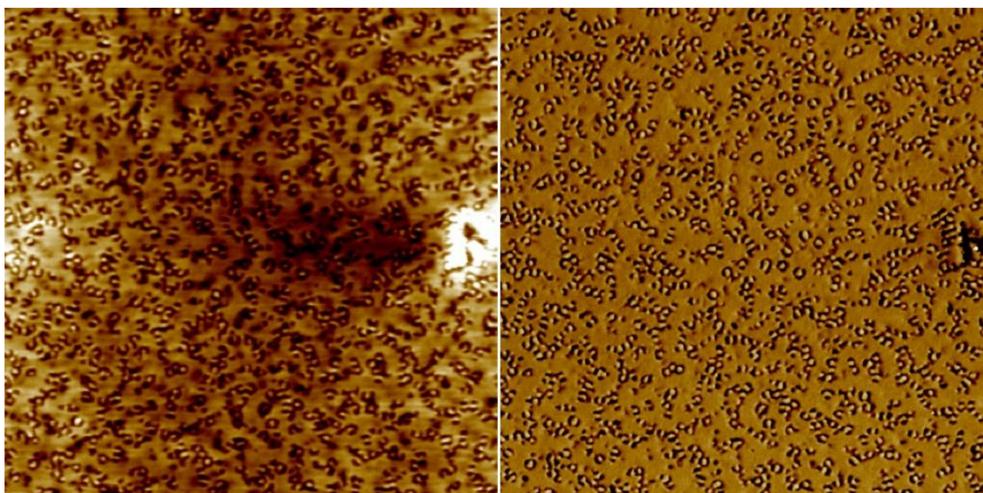


Figura 4.17. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3\text{S}/^{15}\text{M}}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

En este caso la topografía presenta fases de tamaño menor, sin macroseparación, ya que los dominios no superan los 80 nm. Se trata de una formación similar a la obtenida en la mezcla 30/70 $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3\text{S}}$ (figura 4.13) con dominios cilíndricos de uno de los componentes (M) rodeados de B. Sin embargo, pese a estar homogéneamente repartidos por la superficie, no

presentan la misma distribución hexagonal que aquellos presentaban. En la imagen magnificada ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) de la anterior (figura 4.18) puede observarse la fractura de la coraza de B. En algunas áreas puede apreciarse como el bloque B forma tres o incluso cuatro elementos de forma elipsoidal aislados dispuestos alrededor del núcleo de S, con una forma ligeramente curvada en su parte interior y con espesor variable. Su representación esquemática puede observarse en la figura 4.19.

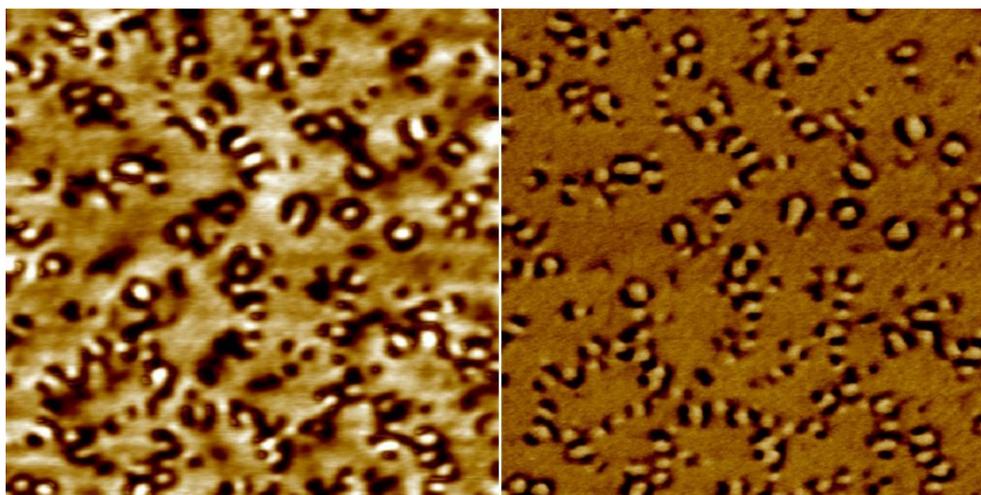


Figura 4.18. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}/^{15}\text{M}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

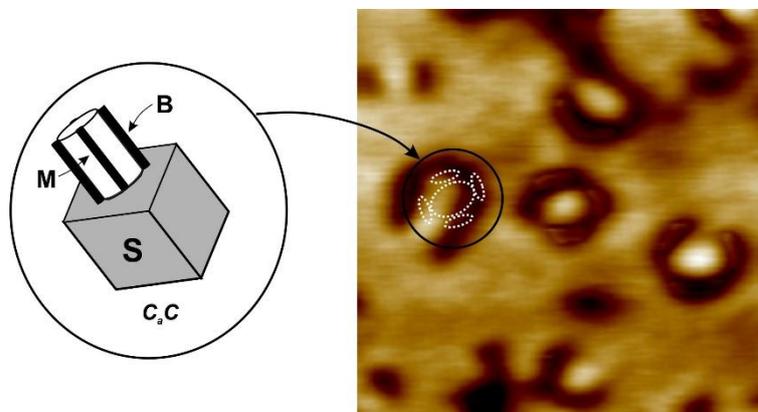


Figura 4.19. Ampliación de $300\ \text{nm} \times 300\ \text{nm}$ de la imagen de AFM de altura (dcha.) de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^3\text{S}$) preparada en cloroformo por *spin-coating* y representación esquemática de la morfología obtenida (izda.).

A partir de estas conclusiones se deduce que se trata de una formación de cilindros de S rodeados de una coraza de B que se rompe a lo largo del eje principal del cilindro de S, formando cilindros aislados alrededor de los cilindros principales. Esta descripción coincide con la morfología $c_{\sigma}c$ descrita por Stadler^[42] y que se corresponde con las fracciones volumétricas de la mezcla.

4.7. Autoensamblado de mezclas SBM asimétrico/H

En el apartado anterior se ha demostrado la posibilidad de obtener morfologías del tipo núcleo/coraza a partir de mezclas SBM/H partiendo de un copolímero simétrico que presenta individualmente una nanoestructuración lamelar. En los últimos años, se han reportado diferentes trabajos en este sentido^[49-53], siendo habitual el empleo de copolímeros con estas características por su versatilidad para remodelar su composición volumétrica. En este aspecto, el empleo de copolímeros con asimetría en su composición o que presenten un bloque intermedio muy minoritario como es el caso del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ pueden parecer, a priori, menos indicados para la confección de dichas complejas morfologías, al menos si los homopolímeros que se emplean en las mezclas son los que corresponden a los bloques finales.

En este apartado se ha tratado de desbalancear aún más la proporción entre los bloques del copolímero de forma que el porcentaje total de M en el mismo supere un 80 % en masa, para lo que se ha preparado una mezcla con la relación 30/70 SBM/H_s, quedando las fracciones volumétricas de los bloques de la siguiente manera: $\phi_S = 0,13$; $\phi_B = 0,03$; $\phi_M = 0,84$. A pesar de que el bloque M del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ tiene una masa molecular ligeramente superior, 47 kg/mol, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los monómeros de menores masas moleculares, unido a la elevada proporción que debe añadirse a la mezcla, hacen que se haya seguido empleando el homopolímero de menor masa molecular, 8 kg/mol. De esta forma, la mezcla se situaría en el extremo indicado en el diagrama ternario de la figura 4.20, donde, de alcanzarse las condiciones termodinámicas necesarias para evitar macroseparación, podría alcanzar una nanoestructuración del tipo $s_o s$ (esferas sobre esferas).

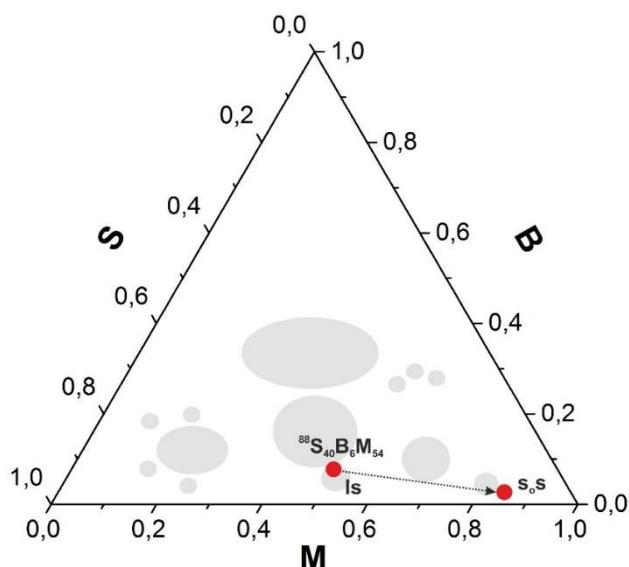


Figura 4.20. Diagrama ternario con la localización inicial del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ y la de la mezcla 30/70 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^8\text{H}_M$).

La figura 4.21 muestra la imagen AFM de una película de dicha muestra. Se observan dominios esféricos homogéneamente distribuidos sobre la superficie. Sin embargo, los tamaños obtenidos son grandes, sobrepasando en algunos casos los 100 nm de diámetro.

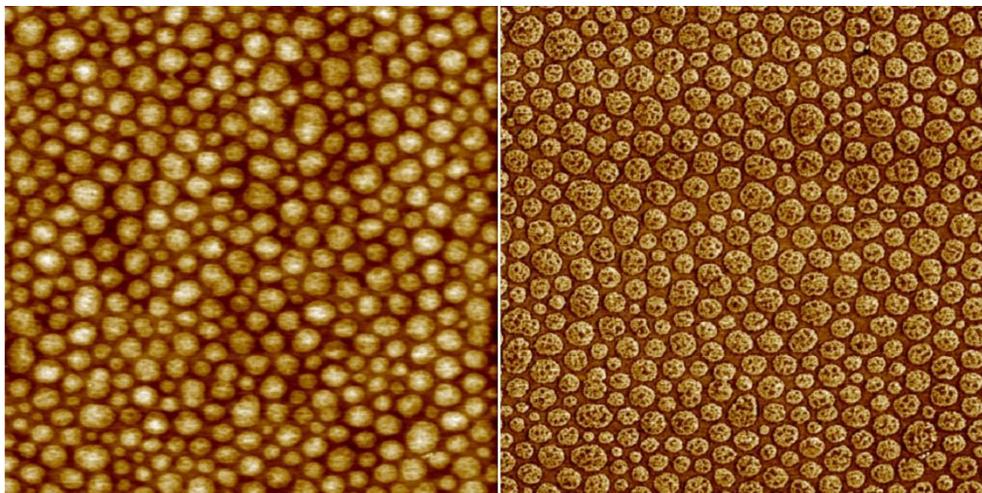


Figura 4.21. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 30/70 ($^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}/^{\text{g}}\text{M}$) preparada en cloroformo por *spin-coating*.

A pesar de que es fácilmente distinguible la presencia de microfases en la superficie de los dominios, como en anteriores ocasiones, una magnificación de la imagen permite observar con mayor detalle, así como hacer una estimación de las dimensiones de los mismos. La figura 4.22 muestra una ampliación de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la imagen anterior, donde se aprecia claramente que cada uno de los dominios esféricos presenta irregularidades en su superficie.

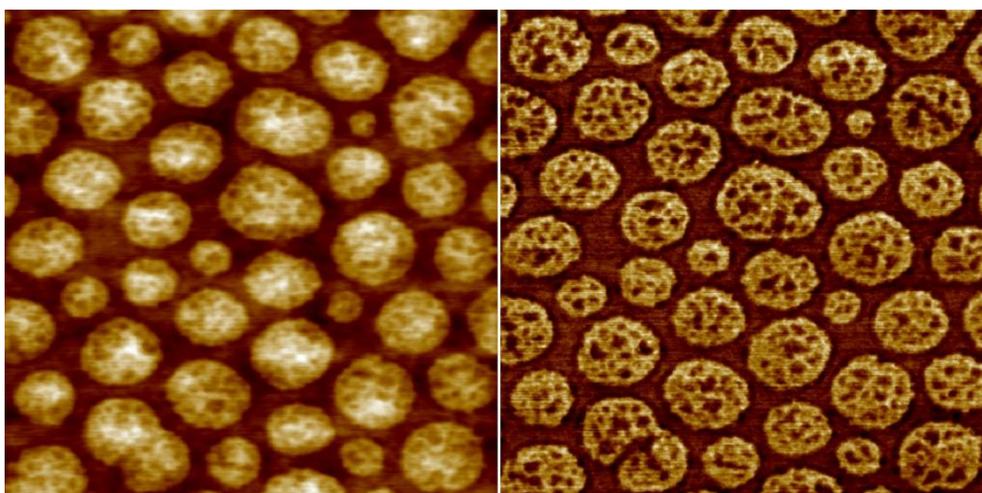


Figura 4.22. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 30/70 $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}/^{\text{g}}\text{M}$ preparada en cloroformo por *spin-coating*.

Pese a que los dominios se hallan cerca del límite hacia una macroseparación, la imagen aún con más detalle de la figura 4.23, contrastada con el esquema de la nanoestructuración (izda.) que se pretendía encontrar, muestran una gran similitud. Esto es, las protuberancias que se

observan en los dominios M parecen ser debidos al bloque B, que muestra su incompatibilidad con este último en forma de microseparaciones. Las imágenes parecen indicar la consecución de la morfología deseada.

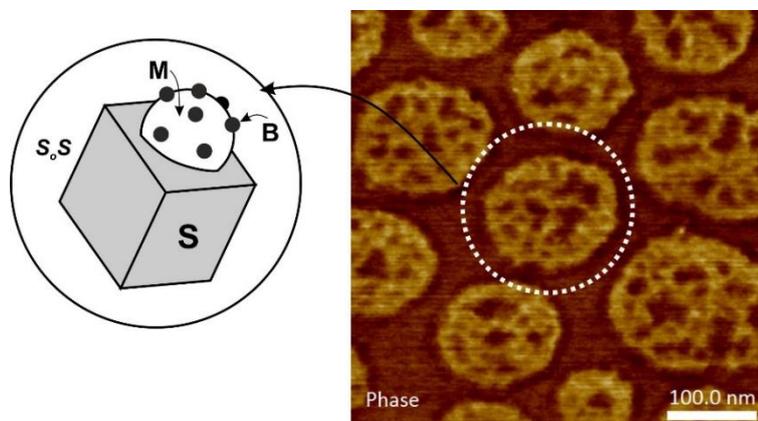


Figura 4.23. Detalle de la imagen de AFM altura (izda.) fase (dcha.) de una película de la mezcla 30/70 $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}/^{88}\text{M}$ preparada en cloroformo por *spin-coating*.

4.8. Autoensamblado en mezclas de diferentes copolímeros

4.8.1. Mezclas de copolímeros tribloque/dibloque con la misma relación entre bloques

Otra interesante posibilidad para el control de la morfología en copolímeros de bloque surge de la preparación de mezclas con otros copolímeros. En mezclas de copolímeros tribloque ABC con copolímeros dibloque BC (con bloques de igual longitud que el copolímero tribloque), pueden formarse estructuras variadas y diferentes. Además de una macroseparación entre los dos copolímeros de bloques, también pueden dar lugar a secuencias ABC CB BC CBA (una estructura centrosimétrica de capas dobles de ambos copolímeros dibloque y tribloque). Otra posibilidad es una secuencia aleatoria entre el tribloque ABC y el dibloque BC, que ocurrirá cuando los bloques C de ambos copolímeros no muestren ninguna preferencia por los otros bloques. En este caso, se obtendrá una superestructura aperiódica. Otra posible superestructura es la incorporación del dibloque BC con la misma orientación molecular en la estructura ABC, lo que conducirá a un aumento efectivo de las fracciones de volumen de las fases C y B con respecto al bloque A. Solamente cuando en la mezcla existen pequeñas fracciones de volumen del copolímero dibloque puede esperarse la obtención de una superestructura lamela. Para cantidades mayores de las cadenas de dibloque, dicha superestructura se ve desfavorecida con respecto a aquellas con interfases curvadas, tales como bicontinuas, cilíndricas o morfologías esféricas^[55,56]. En cualquier caso, la fuerza impulsora en la formación de estas estructuras tiene origen entrópico, ya que debido a la

idéntica naturaleza química de los bloques constituyentes de la mezcla, la interacción entálpica no está favorecida. Debido a que los copolímeros a estudio en este trabajo presentan restos de dibloque con composición conocida, se han preparado películas con los copolímeros sin purificar, con el objeto de ver la influencia de las mezclas SBM/SB en la morfología final. De la caracterización de los copolímeros SBM sin purificar del capítulo 2 se obtuvieron las composiciones que se muestran en la tabla 4.10, calculadas a partir de los datos de ¹H-RMN.

Tabla 4.10. Fracciones másicas y porcentajes de impurezas SB y S constituyentes de los copolímeros SBM sin purificar.

Copolímero (sin purificar)	% Másico fases ¹ H-RMN		
	S	B	M
⁹⁶ S ₃₁ B ₃₆ M ₃₃ - ⁴⁷ (SB, S)	32	54	14
⁸⁸ S ₄₀ B ₆ M ₅₄ - ⁴¹ (SB, S)	54	16	30
⁹⁰ S ₁₆ B ₁₈ M ₆₆ - ²⁶ (SB, S)	18	35	47

Teniendo en cuenta estos datos y al igual que para los copolímeros purificados, se han localizado los copolímeros SBM sin purificar en el diagrama ternario propuesto por Stadler y colaboradores^[42]. En la figura 4.24 se representan los copolímeros purificados (punto hueco) así como los copolímeros sin purificar (punto sólido), en función de sus fracciones volumétricas, calculadas a partir de las composiciones másicas listadas en la tabla 4.10 y el volumen específico de los homopolímeros constituyentes de los bloques en condiciones normales. Para facilitar el cálculo se ha desestimado la influencia del porcentaje de S en las impurezas.

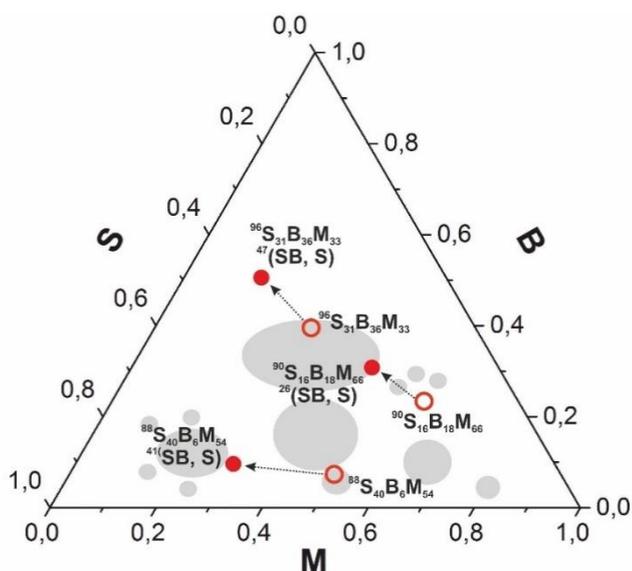


Figura 4.24. Diagrama ternario en el que se indica la localización de los copolímeros SBM purificados y sin purificar.

Tabla 4.11. Fracciones volumétricas de los copolímeros SBM sin purificar.

Copolímero (sin purificar)	ϕ_S	ϕ_B	ϕ_M
${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33} - {}^{47}(\text{SB}, \text{S})$	0,36	0,49	0,15
${}^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54} - {}^{41}(\text{SB}, \text{S})$	0,60	0,11	0,29
${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66} - {}^{26}(\text{SB}, \text{S})$	0,24	0,32	0,44

Para realizar el estudio de la morfología de las mezclas, se han preparado películas de los copolímeros sin purificar empleando cloroformo como disolvente al 10 % (m/V) por la técnica de *spin-coating* a partir de disoluciones en cloroformo al 10 % (m/V), tal y como se ha habia realizado anteriormente a los copolímeros purificados.

Como en ambos casos las masas moleculares de los bloques correspondientes al dibloque y al tribloque son idénticas, es de esperar un alto grado de miscibilidad entre bloques, lo que probablemente hará que las morfologías obtenidas no difieran mucho de las de partida. Las imágenes obtenidas mediante AFM se muestran en las figuras 4.25 y 4.26. En los dos casos se puede observar superestructuras en las que la simetría de las formaciones lamelares de partida se han desestabilizado completamente. Algunos autores mencionan que el cambio de curvatura de las largas cadenas del copolímero tribloque modifica marcadamente la curvatura de las lamelas, con la adición de cadenas más cortas de copolímero dibloque, para generar así morfologías no accesibles en copolímeros ABC puros, dando lugar a estructuras no-centrosimétricas^[56]. En los casos en los que las masas moleculares de los copolímeros son elevadas (superiores a 150 kg/mol) se produce macroseparación^[57,58].

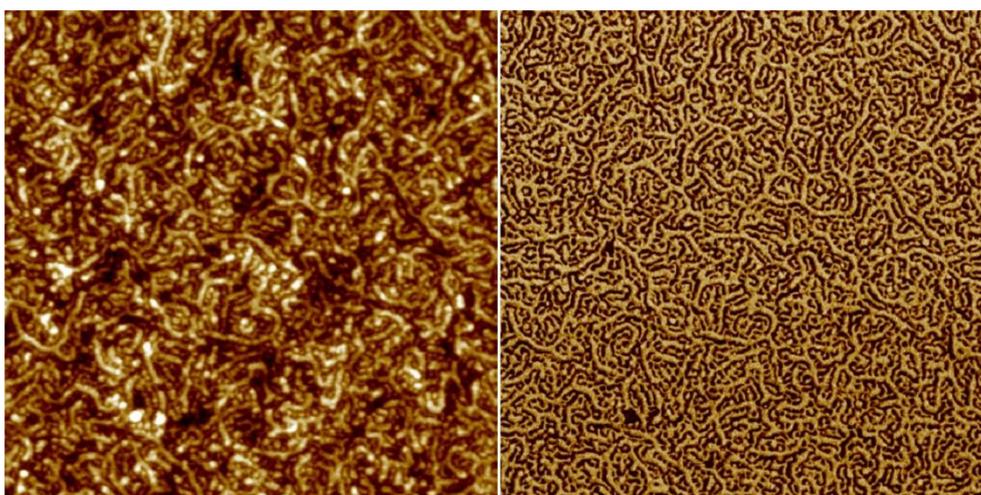


Figura 4.25. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ sin purificar preparada en cloroformo por *spin-coating*.

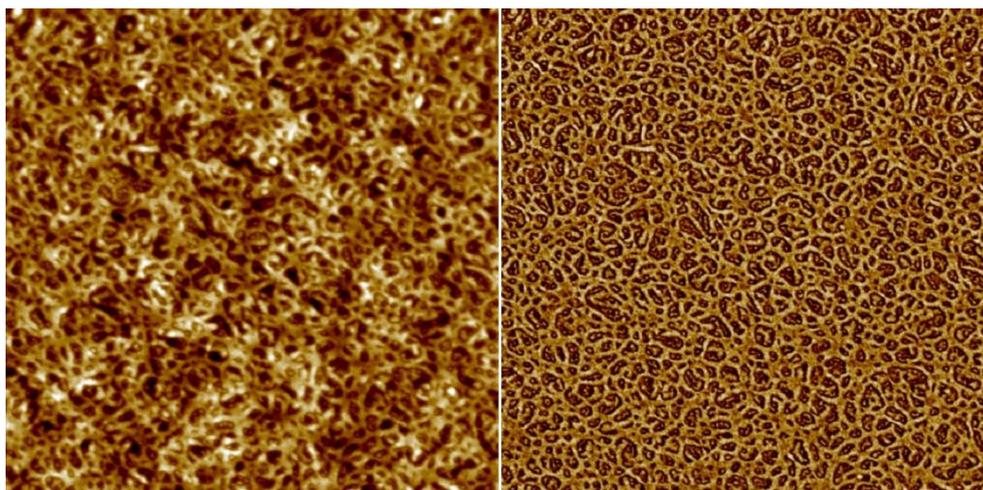


Figura 4.26. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ sin purificar preparada en cloroformo por *spin-coating*.

En el caso del copolímero $^{88}\text{S}_{54}\text{B}_6\text{M}_{40}$ sin purificar, que presenta un bloque intermedio minoritario, su composición volumétrica (figura 4.24) lo sitúa en el diagrama ternario, en una zona transitoria entre las morfologías *Is* (que es la que presenta cuando esta purificado) y una nanosestructuración próxima a la *c_ac*.

En la figura 4.27 pueden observarse las imágenes de AFM obtenidas para una película de este copolímero preparada en cloroformo en las mismas condiciones que los anteriores casos. El efecto es similar a la mezcla 35/55/10 SBM/S/M preparada con el copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ que se sitúa en una zona cercana en el diagrama ternario y que consiste en cilindros de B que rodean cilindros de M situados sobre una matriz de S. En este caso, las coronas que conforman la fase B no parecen estar divididas, por lo que la estructura conseguida para la mezcla SBM/SB se encuentra más cercana a la *cic* con dominios cilíndricos cercanos a los 60 nm.

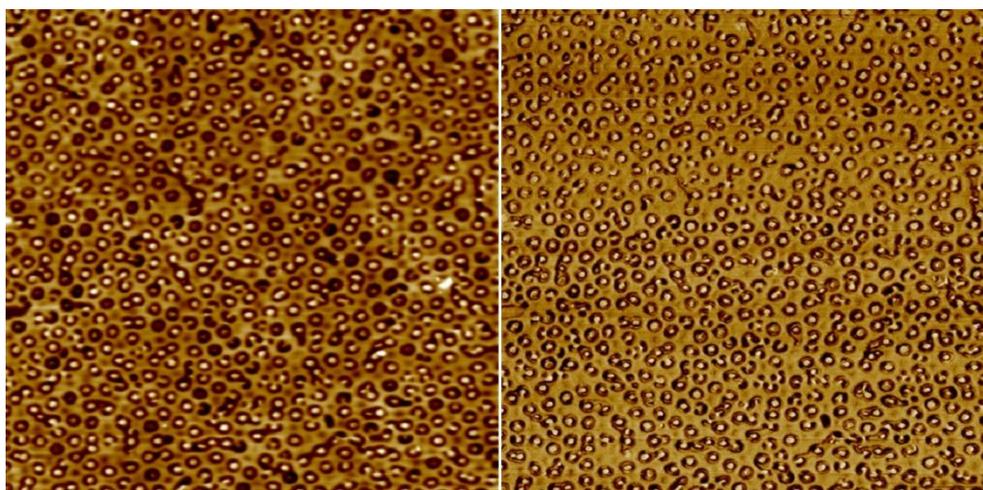


Figura 4.27. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ sin purificar preparada en cloroformo por *spin-coating*.

4.8.2. Mezclas de copolímeros tribloque/dibloque con la diferente relación entre bloques

Si las mezclas SBM/H o SBM/SB (con bloques SB de composición idéntica a los bloques del SBM) son capaces de generar nanoestructuras previsibles que en la mayoría de los casos pueden alcanzarse también desde el autoensamblado de los copolímeros puros, existen aún nuevas vías para provocar complejas nanoestructuraciones. Este es el caso de mezclas de varios copolímeros tribloque o mezclas tribloque/dibloque con diferente composición. En estos casos, las diferencias en el tamaño de las cadenas de los bloques puede dar lugar a dominios mayores, macroseparados, pero con un grado de homogeneidad que permita su empleo en diferentes aplicaciones. Breiner y colaboradores^[59] observaron una nueva morfología en mezclas de copolímeros tribloque asimétricos del tipo SEBM, esto es, con un bloque central polietileno-co-polibutadieno. Esta morfología con la apariencia de un tejido a la que dominaron *knitting pattern* podía describirse como una situación intermedia entre una morfología lamelar y la correspondiente a cilindros en la intercara A/C. La figura 4.28 muestra un esquema de dicha morfología.

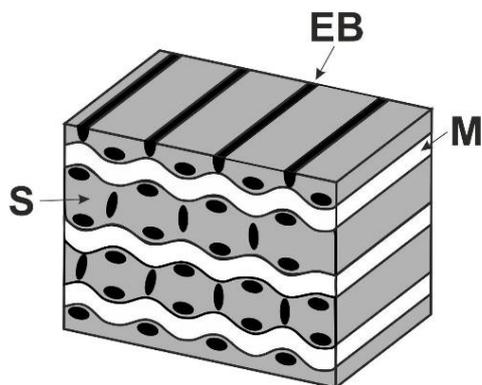


Figura 4.28. Descripción esquemática tridimensional de la morfología *knitting pattern* descrita para copolímeros SEBM.

En esta morfología, el bloque M forma lamelas de apariencia peristáltica con desfase entre máximos y mínimos entre dos lamelas consecutivas. En dichos valles se sitúan de forma opuesta los dominios cilíndricos de EB que presentan forma elipsoidal. Los autores encontraron esta estructura al reducir el contenido del bloque central persiguiendo una estructura l_c consecuencia de las interacciones menos favorables entre los bloques S y M en comparación con las interacciones S/EB y E/BM. Con el objetivo de lograr una morfología similar, y ya que el copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ presenta, como se vio en el capítulo 3, una morfología l_c acorde con la fracción volumétrica de su bloque intermedio ($\phi_B = 0,8$), se ha establecido que la mezcla 50/50 con el copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ llevaría a una fracción volumétrica del bloque

intermedio algo mayor ($\phi_B = 0,25$), lo que la coloca en una situación también transitoria entre las dos morfologías (I_c y II). La situación de la mezcla en el diagrama ternario puede verse en la figura 4.29.

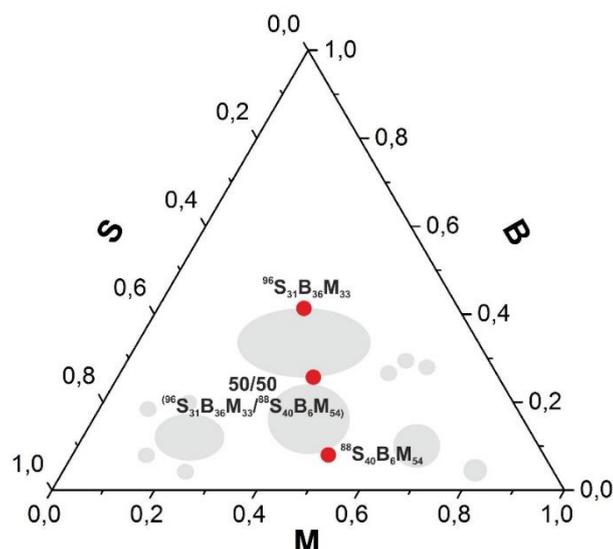


Figura 4.29. Diagrama ternario que muestra la situación de la mezcla 50/50 ($^{88}S_{40}B_6M_{54} / ^{96}S_{31}B_{36}M_{33}$).

Las imágenes de la figura 4.30 se corresponden a una situación similar a la descrita por Breiner y colaboradores^[59]. En este caso, al igual que en el descrito por los autores, los dominios M presentan una forma ondulada continua pero mucho más curvada sin que los dominios B presenten la forma elíptica que ellos describen y que se alargan a lo largo de la fase M. Estas discrepancias pueden encontrar explicación en las diferencias entre las energías de interacción correspondientes a los pares SB y BM y los SEB y EBM^[60-62].

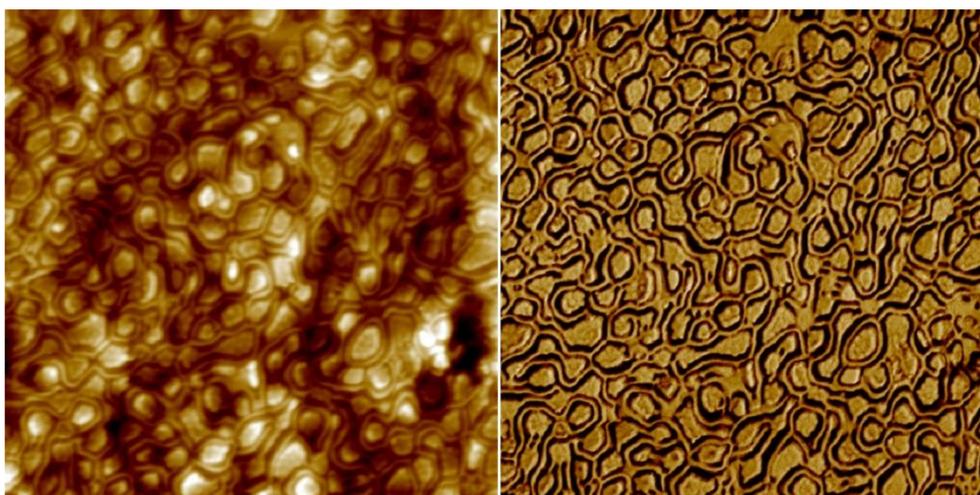


Figura 4.30. Imágenes AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero de la mezcla $^{988}S_{40}B_6M_{54}$ sin purificar preparada en cloroformo por *spin-coating*.

4.9. Conclusiones

La síntesis de los homopolímeros S y M resulta más sencilla empleando la técnica ATRP, consiguiendo homopolímeros con índice de polidispersidad mucho menor que en el caso de los sintetizados por polimerización radicalaria. Unido a la síntesis de homopolímeros, se ha comprobado también la necesidad de emplear en las mezclas BCP/H, homopolímeros cuya masa molecular no suponga más de un 20 % de la masa molecular del copolímero, para evitar la macroseparación en las mezclas.

Derivado de este hecho, la situación *dry brush* descrita por diversos autores^[18,19], esto es, el empleo de homopolímeros de masas moleculares similares a los copolímeros, también genera macroseparación, al menos cuando el porcentaje de homopolímero presente en las mezclas supera un 40 %. Sin embargo, el empleo de homopolímeros de masa molecular por debajo del 20% de la masa del copolímero hace que la mezcla funcione como una sola entidad (comportamiento *wet brush*).

En los casos en los que existe una completa compatibilidad entre los componentes de la mezcla, es posible anticipar el tipo de nanoestructuración a la que ésta llegará y, por tanto confeccionar, como se había marcado en los objetivos iniciales, un material con una estructura diseñada a medida.

Finalmente, el autoensamblado de películas obtenidas a partir de mezclas entre diferentes copolímeros, es más complicada de prever puesto que suponen una combinación compleja de cada una de las nanoestructuras correspondientes a los copolímeros que forman la mezcla. Las posibilidades varían con la composición de las mismas, dando lugar a materiales autoensamblados mucho más complejos en comparación con las estructuras clásicas formadas por los copolímeros puros.

4.10. Bibliografía

- [1] J. Pyun. Polymer chemistry: Still in control. *Nature Materials* **2012**, 11, 753-754.
- [2] B. Bhushan. Handbook of nanotechnology 3rd Edition. *Springer* **2010**, UK.
- [3] C. Tokamanis. Nanotechnology: the invisible giant tackling Europe's future challenges. *European Commission* **2013**, Belgium.
- [4] Q. Acton. Advances in nanotechnology research and application. *Scholarly Editions* **2012**, USA.

-
- [5] G. A. Mansoori, T. A. F. Soelaiman. Nanotechnology: an introduction for the standards community. *Journal of ASTM International* **2005**, 2, 1-21.
- [6] L. S. Wan, P. A. R. Delgadillo, R. Gronheid, P. F. Nealey. Directed self-assembly of ternary blends of block copolymer and homopolymers on chemical patterns. *Journal of Vacuum Science and Technology* **2013**, B31.
- [7] N. Moreno, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, V. M. Calo. Topology and shape control for assemblies of block copolymer blends in solution. *Macromolecules* **2015**, 48, 8036-8044.
- [8] W. I. Park, Y. Kim, J. W. Jeong, K. Kim, J. K. Yoo, Y. H. Hur, J. Min Kim, E. L. Thomas, A. A. Katz, Y. Sik Jung. Host-guest self-assembly in block copolymer blends. *Scientific Reports* **2013**, 3190, 1-10.
- [9] C. B. Tang, S. M. Hur, B. C. Stahl, K. Sivanandan, M. Dimitriou, E. Pressly, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, C. J. Hawker. Thin film morphology of block copolymer blends with tunable supramolecular interactions for lithographic applications. *Macromolecules* **2010**, 43, 2880-2889.
- [10] M. Radjabian, V. Abetz. Tailored pore sizes in integral asymmetric membranes formed by blends of block copolymers. *Advanced Materials* **2015**, 27, 352-355.
- [11] K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters. The ordered bicontinuous double-diamond morphology in diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* **1992**, 25, 422-428.
- [12] L. Leibler, H. Orland, J. C. Wheeler. Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymers. *Journal of Chemical Physics* **1983**, 79, 3550-3557.
- [13] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, L. Leibler. Non-centrosymmetric superlattices in block copolymer blend. *Letters to Nature* **1999**, 398, 137-139.
- [14] L. Leibler. Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends. *Macromolecular Symposia* **1988**, 16, 1-17.
- [15] L. Leibler. Theory of phase equilibria in mixtures of copolymers and homopolymers. 2. Interfaces near the consolute point. *Macromolecules* **1982**, 15, 1283-1290.
- [16] H. Pernot, M. Baumert, F. Court, L. Leibler. Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending. *Nature Materials* **2002**, 1, 54-58.
- [17] C. Rotella, S. Tencé-Girault, M. Cloitre, L. Leibler. Shear-induced orientation of cocontinuous nanostructured polymer blends. *Macromolecules* **2014**, 47, 4805-4812.
- [18] T. A. Witten, L. Leibler, P. A. Pincus. Stress relaxation in the lamellar copolymer mesophase. *Macromolecules* **1990**, 23, 824-829.
-

- [19] S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto. Ordered structure of block polymer/homopolymer mixtures. Vesicle formation and macrophase separation. *Macromolecular Symposia* **1992**, 62, 75-91.
- [20] H. Hasegawa, T. Hashimoto. Self-assembly and morphology of block copolymer systems. *Elsevier Science* **1996**, UK.
- [21] G. H. Fredrickson, F. S. Bates. Stabilizing co-continuous polymer blend morphologies with ABC block copolymers. *European Physical Journal* **1998**, 1, 7-76.
- [22] C. Auschra, R. Stadler. Polymer alloys based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and poly(styrene-co-acrylonitrile) using poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-methyl methacrylate) triblock copolymers as compatibilizers. *Macromolecules* **1993**, 26, 6364-6377.
- [23] A. D. Vilesov, G. Floudas, T. Pakula, E. V. Melenevskaya, T. M. Birshtein, Y. V. Lyatskaya, V. Yu. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, 195, 2317-2326.
- [24] M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen. Epitaxial relationships for hexagonal-to-cubic phase transition in a block copolymer mixture. *Physical Review Letters* **1994**, 73, 86-89.
- [25] R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard, L. Kane, S. D. Smith, M. M. Satkowski, A. Ashraf, D. A. Hajduk, S. M. Gruner. Phase behavior of ordered diblock copolymer blends: Effect of compositional heterogeneity. *Macromolecules* **1996**, 29, 4494-4507.
- [26] K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters. The ordered bicontinuous double-diamond morphology in diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* **1992**, 25, 422-428.
- [27] G. Riess, M. Schlienger, S. Marti. New morphologies in rubber-modified polymers. *Journal of Macromolecular Science, part B* **1980**, 17, 2, 355-374.
- [28] L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617.
- [29] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler. Macromolecular engineering: precise synthesis, materials properties, applications. *Wiley* **2007**, Weinheim.
- [30] C. Reboul, G. Fleury, K. Aissou, C. Brochon, E. Cloutet, C. Nicolet, X. Chevalier, C. Navarro, R. Tiron, G. Cunge, G. Hadziioannou. Self-assembly of Si-containing block copolymers with high-segregation strength: toward sub-10nm features in directed self-assembly. *Alternative Lithographic Technologies VI* **2014**, Proc. SPIE 9049.
- [31] G. Hadziioannou, A. Skoulios. Structural study of mixtures of styrene isoprene two- and three-block copolymers. *Macromolecules* **1982**, 15, 267-271.
-

-
- [32] T. Hashimoto, K. Yamasaki, S. Koizumi, H. Hasegawa. Ordered structure in blends of block copolymers. 1. Miscibility criterion for lamellar block copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 2895-2904.
- [33] T. Hashimoto, S. Koizumi, H. Hasegawa. Ordered structure in blends of block copolymers. 2. Self-Assembly for immiscible lamella-forming copolymers. *Macromolecules* **1994**, 27, 1562-1570.
- [34] A. M. Mayes, T. P. Russell, V. R. Deline, S. K. Satija, C. F. Majkrzak. Block copolymer mixtures as revealed by neutron reflectivity. *Macromolecules* **1994**, 27, 7447-7453.
- [35] R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard, L. Kane, S. D. Smith, M. M. Satkowski, A. Ashraf, D. A. Hajduk, S. M. Gruner. Behavior of ordered diblock copolymer blends: Effect of compositional heterogeneity. *Macromolecules* **1996**, 29, 4494-4507.
- [36] R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard, A. Ashraf, S. D. Smith. Architecture-induced phase immiscibility in a diblock/multiblock copolymer blend. *Macromolecules* **1996**, 29, 2850-2856.
- [37] S. Sakurai, H. Irie, H. Umeda, S. Nomura, H. H. Lee, J. K. Kim. Gyroid structures and morphological control in binary blends of polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymers. *Macromolecules* **1998**, 31, 336-343.
- [38] S. Sakurai, H. Umeda, C. Furukawa, H. Irie, S. Nomura, H. H. Lee, J. K. Kim. Thermally induced morphological transition from lamella to gyroid in a binary blend of diblock copolymers. *Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, 4333-4339.
- [39] S. Sakurai, S. Okamoto, K. Sakurai. Melt behaviour of block copolymers. Developments in block copolymer science and technology. *John Wiley and Sons* **2004**, UK.
- [40] S. Sakurai, T. Momii, K. Taie, M. Shibayama, S. Nomura, T. Hashimoto. Morphology transition from cylindrical to lamellar microdomains of block copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 485-491.
- [41] S. Sakurai, S. Nomura. Phase behaviour in binary mixtures of diblock copolymers as analysed by the random phase approximation calculations. *Polymer* **1997**, 38, 4103-4112.
- [42] V. Abetz, T. Goldacker. Formation of superlattices via blending of block copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, 16-34.
- [43] G. Odian. Principles of polymerization 4th Edition. Willey 2004, USA.
- [44] D. Braun. Techniques of polymer synthesis and characterization. *UMI Microfilms* **1998**, USA.
-

- [45] K. Matyjaszewski. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules* **2012**, 45, 4015-4039.
- [46] W. He H. Jiang, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu. Atom transfer radical polymerization of hydrophilic monomers and its applications. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 2919-2938.
- [47] M. A. Semsarzadeh, M. Abdollahi. Atom transfer radical polymerization of styrene and methyl (meth)acrylates initiated with poly(dimethylsiloxane) macroinitiator: synthesis and characterization of triblock copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 2423-2430.
- [48] F. D. Davis. *Polymer Chemistry*. Oxford University Press **2004**, USA.
- [49] J. J. K. Kirkensgaard, P. Fragouli, N. Hadjichristidis, K. Mortensen. Perforated lamellae morphology in novel P2VP(PDMS-*b*-PI-*b*-PS)₂ 3-miktoarm star quarterpolymer. *Macromolecules*, **2011**, 44, 575-582.
- [50] D. Q. Ly, T. Honda, T. Kawakatsu, A. V. Zvelindovsky. Hexagonally perforated lamella-to-cylinder transition in a diblock copolymer thin film under an electric field. *Macromolecules*, **2008**, 41, 4501-4505.
- [51] F. H. Schacher, H. Sugimori, S. Hong, H. Jinnai, A. H. E. Müller. Tetragonally perforated lamellae of BVT triblock terpolymers in the bulk: preparation, cross-linking, and dissolution. *Macromolecules* **2012**, 45, 7956-7963.
- [52] I. W. Hamley, V. Castelletto, O. O. Mykhaylyk, Z. Yang, R. P. May, K. S. Lyakhova, G. J. Sevink, A. V. Zvelindovsky. Mechanism of the transition between lamellar and gyroid phases formed by a diblock copolymer in aqueous solution. *Langmuir* **2004**, 20, 10785-10790.
- [53] D. A. Hajduk, R. M. Ho, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, K. Almdal. Transition mechanisms for complex ordered phases in block copolymer melts. *Journal of Physical Chemistry* **1998**, 102, 1356-1363.
- [54] A. Tavakkoli, A. F. Hannon, K. W. Gotrik, A. A. Katz, C. A. Ross, K. K. Berggren. Rectangular symmetry morphologies in a topographically templated block copolymer. *Advanced Materials* **2012**, 24, 4249-4254.
- [55] T. Goldacker, V. Abetz. Core-shell cylinders and core-shell gyroid morphologies via blending of lamellar ABC triblock and BC diblock copolymers. *Macromolecules* **1999**, 32, 5165-5167.
- [56] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, L. Leibler. Non-centrosymmetric superlattices in block copolymer blends. *Letters to Nature* **1999**, 398, 137-139.
- [57] P. A. Rugar, L. Chabanne, M. A. Winnik, I. Manners. Non-centrosymmetric cylindrical micelles by unidirectional growth. *Science* **2012**, 337, 559-562.

- [58] G. Liu, I. Wyman. Self-assembly: Micelles grow more complex. *Nature Chemistry* **2013**, 5, 733-734.
- [59] U. Breiner, U. Krappe, R. Stadler. Evolution of the "knitting pattern" morphology in ABC triblock copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, 17, 567-575.
- [60] H. K. Choi, A. Nunns, X. Y. Sun, I. Manners, C. A. Ross. Thin film knitting pattern morphology from a miktoarm star terpolymer. *Advanced Materials* **2014**, 26, 2474-2479.
- [61] V. F. Scalfani, C. H. Turner, P. A. Rugar, A. H. Jenkins, J. E. Bara. 3D Printed block copolymer nanostructures. *Journal of Chemical Education* **2015**, 92, 1866-1870.
- [62] F. H. Schacher, P. A. Rugar, I. Manners. Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications. *Angewanted Chemie* **2012**, 51, 7898-7921.

Capítulo 5

**FIBRAS DE COPOLÍMEROS SBM OBTENIDAS MEDIANTE
LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO**

CAPÍTULO 5

Fibras de copolímeros SBM obtenidas mediante la técnica de electrohilado

Contenido	Pág.
5.1. Introducción	167
5.2. Objetivo	168
5.3. Fundamento teórico del proceso de electrohilado	168
5.3.1. Variables del proceso de electrohilado	171
5.4. Electrohilado de copolímeros de bloque	172
5.5. Generación de mallas electrohiladas de copolímeros SBM	173
5.5.1. Caracterización morfológica de las fibras	174
5.5.2. Grado de hidrofobicidad de las mallas obtenidas.....	181
5.6. Conclusiones	185
5.7. Bibliografía	185

5.1. Introducción

El electrohilado es una técnica versátil que permite obtener fibras poliméricas con diámetros en el orden nano y micrométrico. Desde su invención, han sido electrohilados numerosos materiales poliméricos con la finalidad de obtener fibras continuas, largas y uniformes^[1]. Por otro lado, la preparación de materiales estructurados a escala nanométrica mediante esta vía, es un área de intensa actividad investigadora en la actualidad^[2,3], ya que existe un creciente interés en obtener fibras que presenten nuevas morfologías como las fibras tipo núcleo/coraza, fibras huecas o porosas y fibras orientadas^[4]. De esta forma, la obtención de fibras con morfologías controladas amplía significativamente el campo de aplicación de los materiales obtenidos mediante electrohilado, los cuales pueden tener interesantes aplicaciones en la liberación controlada de fármacos, en la obtención de materiales con memoria de forma, en la fabricación de sensores, en el campo de las membranas de filtración, en la industria textil o en la obtención de materiales estímulo/respuesta, entre otras^[5-8].

Como se ha descrito a lo largo de este trabajo de investigación, los copolímeros de bloque ofrecen la posibilidad de obtener morfologías diversas controlando ciertos parámetros de procesado tales como el disolvente utilizado, la velocidad de evaporación del mismo y el espesor de la película obtenida. El electrohilado de este tipo de copolímeros de bloque, puede dar lugar a fibras que, además de presentar las morfologías características habituales de esta técnica, presenten nanoestructuración, puesto que la separación en microfases de

copolímeros de bloque que se encuentran confinados en morfologías cilíndricas, como las fibras de electrohilado, presenta características únicas que son objeto de recientes estudios^[9-12].

5.2. Objetivo

En este último capítulo se ha querido realizar una primera aproximación al uso de esta vía para desarrollar morfologías y nanoestructuras a partir del electrohilado de disoluciones de los copolímeros de bloque SBM. El primer objetivo ha sido establecer una concentración de disolución adecuada que permita la obtención de mallas electrohiladas con los copolímeros SBM purificados, cuya nanoestructuración se estudió en el capítulo 3. Una vez obtenidas las mallas, el siguiente propósito ha sido el estudio de la morfología de las mismas a nivel micro y nanométrico para establecer así la estructura global de las mallas obtenidas, así como su posible nanoestructuración.

Los resultados que se muestran constituyen el punto de partida de una futura línea de trabajo que pretende establecer una relación entre la estructura interna de la fibra y los parámetros del proceso de electrohilado. Este estudio permitirá el diseño de fibras que responden a necesidades específicas de porosidad y nanoestructuración y constituyen el inicio de un estudio sistemático que se pretende llevar a cabo en colaboración con el grupo de Membranas Poliméricas y Recubrimientos del Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

5.3. Fundamento teórico del proceso de electrohilado

La técnica de electrohilado permite la obtención de fibras mediante el flujo que emana de una jeringa hipodérmica a través de la cual sale una disolución polimérica a la que se le aplica un alto voltaje. La figura 5.1 muestra un esquema de este proceso.

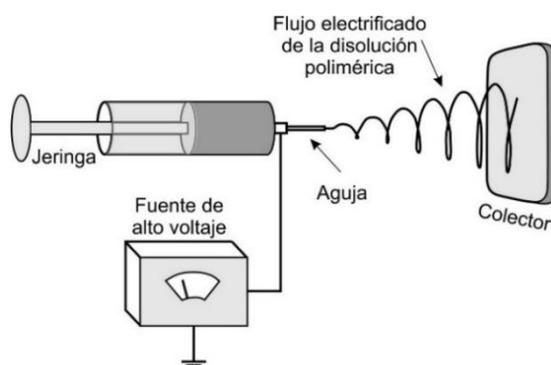


Figura 5.1. Esquema de un sistema de electrohilado con disposición horizontal.

El equipo básico de electrohilado consta de una bomba inyectora conectada a una jeringa con aguja capilar, una fuente de alto voltaje y un colector metálico. La disolución de polímero introducida en la jeringa es impulsada por una bomba al extremo de la aguja. La disposición del sistema puede ser tanto horizontal como vertical. Entre la punta de la aguja y la placa colectora metálica se establece un campo eléctrico mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Al superar un valor crítico de potencial, la fuerza eléctrica del interior del líquido supera la fuerza de la tensión superficial y el flujo de la disolución polimérica migra hacia el colector situado frente a la aguja. Este, está conectado a otro electrodo de polaridad diferente, donde las fibras, con diámetros del orden de decenas o centenas de nanómetros, se depositan prácticamente secas, ya que durante el recorrido, se produce la evaporación del disolvente^[13]. La deposición de estas fibras en el colector da lugar a lo que se conoce como malla o tejido/no tejido.

En 1960, Taylor^[14] realizó los primeros estudios sobre las bases del comienzo del flujo al aplicar un alto voltaje. El menisco capilar de una disolución anclada a la salida de un conducto está en equilibrio bajo la acción que ejerce la tensión superficial y la fuerza gravitatoria, presentando una forma cuasi-esférica, tal y como queda esquematizado en la figura 5.2.a.

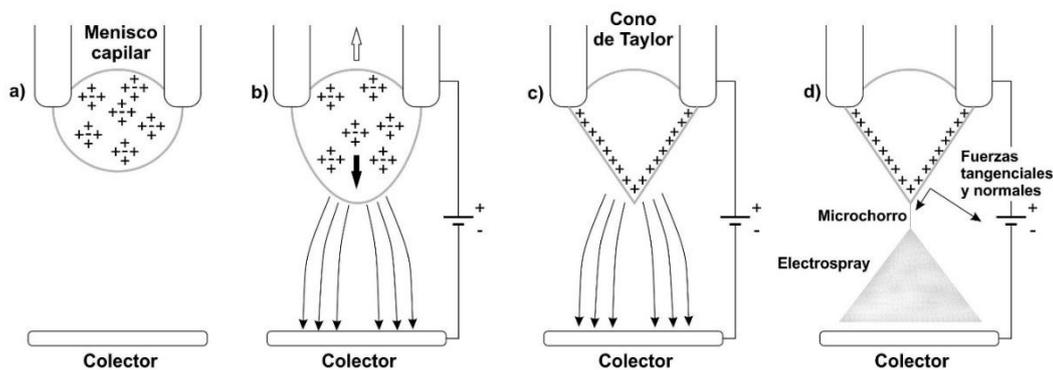


Figura 5.2. a) Menisco capilar, b) Relajación de la tensión superficial por la concentración de las cargas en la superficie del menisco, c) Formación de cono de Taylor, d) Emisión del microchorro y formación de una electrovaporización o electrohilado.

Cuando un fluido moderadamente conductor es sometido a un campo eléctrico, la carga eléctrica tiende a acumularse en las interfases del menisco, originando esfuerzos mecánicos sobre dicha interfase. Mientras que la tensión superficial es de naturaleza cohesiva, la fuerza eléctrica es repulsiva. Esto da lugar a una relajación de la tensión superficial (figura 5.2.b), debido a la existencia de una capa eléctrica, definida como capa de Debye^[15,16] en la interfase líquido/aire.

Al aumentar la intensidad del campo eléctrico, la gota adquiere una forma cónica llamada cono de Taylor (figura 5.2.c). En ese momento las fuerzas de tensión superficial y eléctricas están en equilibrio y es posible determinar el ángulo de dicho cono de forma analítica^[17],

obteniéndose un valor de $\alpha = 49.3^\circ$. Esta nueva situación de equilibrio es inestable en estas condiciones, dando lugar a la emisión de un microchorro líquido cargado desde la punta del menisco cónico. Ese microchorro puede subdividirse, en función de las condiciones, en minúsculas gotas (electrovaporización) o continuar sin romperse hasta formar fibras (electrohilado)^[2,13].

La obtención de una malla de fibras homogénea en cuanto a diámetro se refiere, es función de diversas condiciones. En primer lugar, debe asegurarse una situación de equilibrio entre el caudal de la disolución cargada eléctricamente y la atracción de esa disolución por el colector (figura 5.2.b), siendo la tensión superficial de la gota que se va formando en la punta de la boquilla o jeringa un factor clave. La condición de equilibrio se alcanza cuando a la salida de la disolución ocurre el llamado cono de Taylor (figura 5.2.c) que asegura un flujo continuo de disolución que, posteriormente, se dirige hacia el colector tras un proceso de latigazo o *whipping* que produce fibras sueltas y secas o gotas (figura 5.2.d).

Además de ser función de las propiedades de la disolución polimérica, la obtención de las fibras mediante el proceso de electrohilado depende a su vez de las inestabilidades producidas durante el flujo de la disolución polimérica en su trayectoria hacia el colector. Las inestabilidades producen una mayor elongación de las fibras disminuyendo su diámetro. En la literatura, se han descrito tres modos de inestabilidad esquematizados en la figura 5.3^[18].

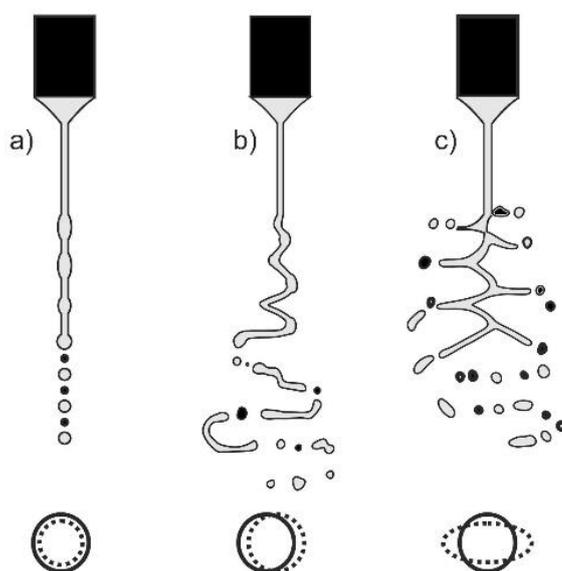


Figura 5.3. Inestabilidad en chorros cargados:
 a) Modo axialsimétrico b) *Whipping* c) *Splaying* o ramificado.

El primero de ellos, el modo axialsimétrico o inestabilidad de Rayleigh^[19] es un fenómeno gobernado principalmente por fuerzas de tensión superficial. Es decir, el chorro capilar se termina rompiendo en gotas cargadas debido a la tensión superficial, formando una nube de

ellas a la que se denomina electrovaporización (figura 5.3.a). El segundo modo, llamado *whipping*^[20,21] (figura 5.3.b), es el modo inestable por excelencia en el electrohilado. La regularidad y diámetro final de las fibras dependerán fuertemente de la magnitud de este tipo de inestabilidad. El *whipping* puede tener su origen en dos factores. Por un lado, efectos externos (corrientes de aire, vibraciones, etc.) y por otro, efectos internos como la mayor velocidad de evaporación del disolvente en el extremo del chorro. Estas variaciones pueden generar pequeñas fluctuaciones laterales del eje del chorro y romper la simetría del flujo, provocando la inducción de una distribución de cargas dipolar. Los dipolos creados interaccionan con el campo externo, produciendo una flexión del chorro que es amplificada durante el recorrido hacia el colector. Por otro lado, la repulsión mutua de las cargas superficiales inducidas al aplicar el voltaje fuerza al eje del chorro a adquirir una configuración más estable. El tercer modo de inestabilidad, llamado *splaying*^[22,23] o modo ramificado (figura 5.3.c) tiene lugar en presencia de fluidos en los que la tensión superficial no puede soportar la tensión eléctrica originada por la densidad de carga. Este desequilibrio hace reventar el chorro.

A modo de resumen puede decirse, que en el proceso de electrohilado se trata de conseguir un flujo estable con la suficiente cohesión como para soportar las inestabilidades superficiales generadas por las cargas eléctricas y los esfuerzos de tracción generados en el trayecto hacia el colector.

5.3.1. Variables del proceso de electrohilado

A primera vista, el electrohilado parece un proceso simple que requiere de una sencilla instalación a nivel de laboratorio para obtener fibras de diversa escala. Sin embargo, la ciencia que sustenta este proceso no es fácil de sistematizar. El proceso de electrohilado supone tener conocimientos de electrostática, reología de fluidos y de las propiedades de las disoluciones poliméricas. Es una técnica que implica el ajuste de una amplia variedad de parámetros tanto de la disolución polimérica (viscosidad, masa molecular del polímero disuelto, conductividad de la disolución, capacidad del disolvente para disolver el polímero, etc.), como del propio proceso (flujo de la disolución inyectada, voltaje eléctrico aplicado a la disolución, distancia entre la aguja y el colector, etc.). Además, variables ambientales tales como la temperatura o la humedad juegan también su papel durante el proceso de electrohilado^[13].

En general, la obtención de fibras requiere la existencia de entrelazamientos o *entanglements* entre las cadenas poliméricas mientras dura el trayecto hacia el colector^[24-26]. Por lo tanto, se entiende por entrelazamiento, una situación donde, aunque no existen nudos que aten unas cadenas con otras debido a la gran longitud de la cadena polimérica, existe un enmarañamiento extendido que hace difícil que unas cadenas se deslicen sobre otras cuando son sometidas a un esfuerzo como el que ocurre en el trayecto hacia el colector. A diferencia

de lo que ocurre con las reticulaciones que son uniones covalentes, los entrelazamientos entre las cadenas poliméricas son puntos de unión puramente física (figura 5.4).

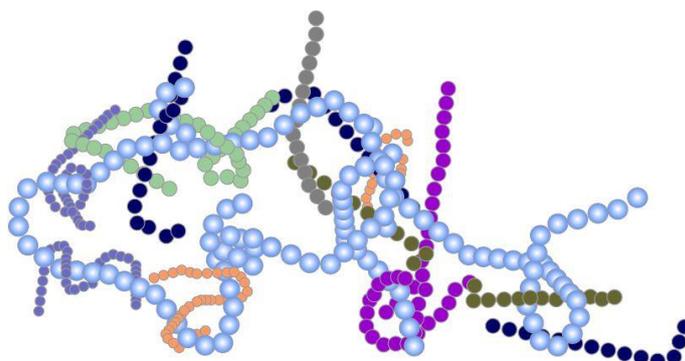


Figura 5.4. Representación esquemática de los entrelazamientos entre cadenas poliméricas.

Sí hay entrelazamientos, las cadenas pueden acabar constituyendo largas fibras durante el trayecto, dando lugar al proceso conocido como electrohilado. Si no existen entrelazamientos, el flujo continuo se rompe y se obtienen gotas en lugar de fibras, dando lugar a la electrovaporización. Por lo tanto, el control de las propiedades físicas de la disolución que dominan la generación de los entrelazamientos resulta primordial.

Cuando se trata de electrohilado de disoluciones, la concentración del polímero en la disolución es uno de los parámetros que controla la capacidad de entrelazamiento de las cadenas. Así, a bajas concentraciones, aun siendo las cadenas poliméricas de un peso molecular elevado, están aisladas en el disolvente y no pueden enmarañarse. A medida que la concentración aumenta, el disolvente no es capaz de separar todas las cadenas y, por lo tanto, comienzan a entrelazarse entre sí creando la red tridimensional necesaria para poder obtener las fibras. Existe por lo tanto en el proceso una concentración mínima (que se conoce con el nombre de concentración crítica o concentración mínima de hilado) a partir de la cual se producen los entrelazamientos necesarios para la formación de las fibras^[27,28]. En el electrohilado de las disoluciones diluidas, por debajo de la concentración crítica, no hay entrelazamientos y por lo tanto, no se producen fibras ya que el chorro capilar se rompe dando lugar al citado proceso de electrovaporización. A modo de conclusión, la concentración mínima necesaria para obtener fibras es función del polímero que estemos hilando, del disolvente utilizado, de la conductividad del medio y del peso molecular del polímero.

5.4. Electrohilado de copolímeros de bloque

Todos los estudios previos sobre películas de copolímeros de bloque confinados en estructuras cilíndricas han demostrado dar lugar a estructuras autoensambladas difíciles de lograr en masa. Estas estructuras son de gran interés en áreas como la óptica y la liberación

controlada de fármacos. Las fibras producidas mediante electrohilado ofrecen la posibilidad de obtener confinamientos cilíndricos nanométricos de forma continua y a una gran velocidad. Por ejemplo, en literatura pueden encontrarse algunos trabajos en los que se obtienen fibras utilizando copolímeros de bloque, en los que uno de los componentes se coloca selectivamente en la superficie de la fibra, obteniéndose una morfología tipo núcleo/coraza^[10-12]. En función de la naturaleza del bloque que se coloca en la superficie se pueden obtener fibras con características hidrófilas o hidrófobas. Así, se han obtenido nanofibras hidrófobas a partir del electrohilado de copolímeros de bloque conteniendo siloxanos y compuestos fluorados^[9,29,30]. La obtención de mallas hidrófilas se basa en la segregación a la superficie de la fibra de polióxido de etileno que se encuentra bien mezclado con otro componente o como parte del copolímero de bloque^[31-33].

Aunque las fibras electrohiladas posibilitan una alternativa viable para la producción de copolímeros de bloque autoensamblados en un confinamiento cilíndrico, el proceso de electrohilado es tan rápido que, salvo en algunos casos particulares como los expuestos, no permite la obtención de morfologías ordenadas *in situ*. La obtención de morfologías ordenadas requiere de un postratamiento en el que las fibras deben someterse a temperaturas superiores a la T_g o T_m (temperatura de fusión) de los componentes, lo que hace que la fibra funda perdiendo así el confinamiento cilíndrico.

Una forma posible de superar este problema es el uso de la técnica conocida como electrohilado coaxial o electrohilado de dos fluidos, que permite obtener fibras bicomponentes tipo núcleo/coraza^[11,12,34]. Este proceso requiere del diseño de una aguja especial que contiene dos capilares de distinto diámetro. Cada uno de los capilares es alimentado utilizando una disolución independiente, lo que permite la obtención de fibras bicomponentes donde el copolímero de bloque se encuentra formando el núcleo y la parte exterior de la fibra está constituida por otro polímero de elevada T_g . El posterior tratamiento térmico de las fibras obtenidas, por encima de la T_g del copolímero y por debajo de la T_g del polímero coraza (que puede ser eliminado al finalizar el tratamiento) permite obtener nanoestructuraciones en el confinamiento cilíndrico que ofrecen las fibras de electrohilado^[13].

5.5. Generación de mallas electrohiladas de copolímeros SBM

Con el objetivo de establecer las condiciones de electrohilado, referidas tanto a caudal como a voltaje se refiere, se han preparado 5 disoluciones de cada uno de los tres copolímeros SBM estudiados en los anteriores capítulos, empleando cloroformo como disolvente, en un rango de concentraciones entre un 10 y 15 % (m/V), habituales para la creación de nanofibras por el citado método.

Para llevar a cabo el proceso de electrohilado se ha empleado un montaje, en versión horizontal, consistente en una bomba perfusora de un canal (Cole Parmer) en la que se ha colocado una jeringa de 5 mL (BD Luerk-Lok Tip) con la disolución correspondiente. Las fibras han sido recogidas en un colector de aluminio, conectado a tierra, empleando una fuente de alto voltaje de 30 kV (Spellman CZE1000R) conectada a la aguja y al colector. El equipamiento pertenece al Grupo de Membranas Poliméricas y Recubrimientos de Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), donde han sido realizados los ensayos. Todas las fibras fueron obtenidas en las siguientes condiciones: flujo = 1,2 mL/h; voltaje aplicado = 8-11 kV y una distancia entre la aguja y el colector de 12 cm.

5.5.1. Caracterización morfológica de las fibras

Las muestras recogidas se han caracterizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), empleando un equipo de la marca Hitachi (S-2700) con un voltaje de aceleración de 15 kV y a una temperatura de 25 °C. Dicho equipamiento pertenece al Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), donde han sido realizados los ensayos.

El SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz, como ocurre en los microscopios ópticos convencionales, para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El fundamento del SEM consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0,1 kV hasta 30 kV. El haz de electrones rastrea la superficie de la muestra obedeciendo a una trayectoria de líneas paralelas. Las diferencias en la morfológica de la muestra generan diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc.) que son recogidas por distintos detectores. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes electromagnéticas mediante un tratamiento adecuado de las señales electrónicas que son proyectadas en un tubo de rayos catódicos (CRT). Entre las ventajas de la técnica destacan su gran profundidad de campo que da apariencia tridimensional a las imágenes. La posibilidad de obtener de imágenes de alta resolución (de hasta 3 nm) y la sencilla preparación de las muestras.

Durante el proceso de electrohilado de los copolímeros, se ha recogido también una muestra de cada copolímero directamente sobre un sustrato de AFM (colocado sobre el colector) para su caracterización por esta técnica. De esta forma, se han obtenido muestras electrohiladas de espesor uniforme cuya morfológica también se ha caracterizado por AFM, empleando las mismas condiciones de ensayo que en los capítulos 3 y 4. Para cada copolímero se han introducido en el dispositivo de electrohilado las disoluciones previamente preparadas. Es de señalar que, en todos los casos, las disoluciones de concentración menor al 15 % (m/V) han dado lugar a una morfológica formada por gotas, indicando que esta concentración está por

debajo de la concentración mínima de electrohilado. Todas las disoluciones electrohiladas al 15 % (m/V), sin embargo, han dado lugar a una morfología preferentemente fibrilar, por lo que ha sido ésta la concentración finalmente seleccionada para todo el estudio posterior. La figura 5.5 muestra las imágenes de SEM correspondientes a las mallas obtenidas a partir del electrohilado de los tres copolímeros de bloque.

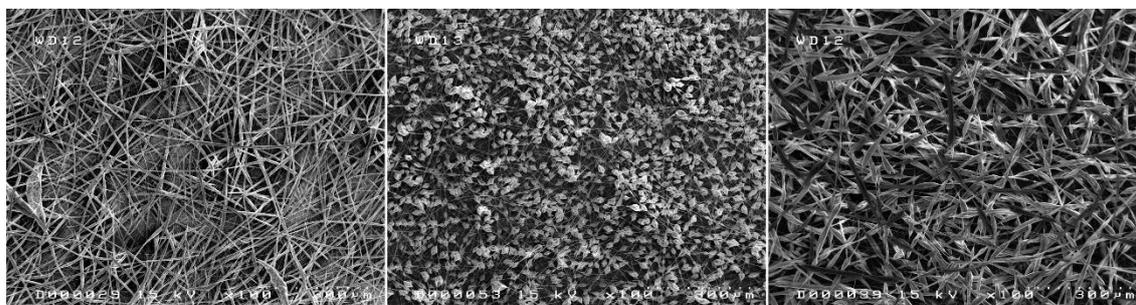


Figura 5.5. Imágenes de SEM (100 X) de las mallas obtenidas por hilado de los copolímeros $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ (izda.), $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ (centro) y $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ (dcha.).

Como puede observarse, los copolímeros SBM estudiados tienen diferente comportamiento. El copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ da lugar a una morfología fibrilar homogénea con diámetros en torno a $6\ \mu\text{m}$. El copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ presenta una morfología preferentemente de gotas, de unos $25\ \mu\text{m}$ de diámetro, unidas por finas fibras de diámetros inferiores a $1\ \mu\text{m}$, mientras que el copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$, da lugar a una morfología de gotas ovaladas, a modo de nodos interconectados entre sí que producen un efecto de ensanchamiento del diámetro de las fibras.

La morfología de fibras completas obtenida en el caso del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ indica que la concentración utilizada (15 %) está claramente por encima de la concentración mínima de electrohilado. Así, las cadenas poliméricas se encuentran entrelazadas durante su trayectoria al colector dónde se recogen como fibras continuas y secas. Sin embargo, la morfología predominantemente de gotas obtenida para el copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ indica que no existen los adecuados entrelazamientos entre las cadenas poliméricas para dar lugar a la formación de la fibra y el flujo se rompe dando lugar a gotas. En el caso del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$, se obtiene una morfología intermedia. Se puede por lo tanto concluir, que la concentración del 15 % está muy cercana a la concentración mínima de electrohilado en el caso de los copolímeros $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ y $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ mientras que para el copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ la concentración del 15 % está claramente por encima de dicha concentración.

Tal y como se ha comentado, uno de los parámetros que tiene mayor influencia en la formación de la fibra es la masa molecular del polímero. Así, para un mismo polímero en un mismo disolvente, al aumentar la misma se favorece la formación de entrelazamientos físicos entre las cadenas poliméricas, pudiendo obtenerse fibras a una menor concentración.

Teniendo en cuenta que el copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ es el que presenta la mayor masa molecular de los estudiados ($M_n = 96$ kg/mol) su mayor capacidad de electrohilado parece previsible.

Para el caso de los otros dos copolímeros, que tienen masas moleculares similares, ($M_n = 90$ kg/mol para el copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ frente a $M_n = 88$ kg/mol para el copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$), es la composición, probablemente, el factor determinante de la morfología de las fibras. Tal y como se ha explicado en los capítulos anteriores, la miscibilidad polímero/disolvente aumenta si los parámetros de solubilidad de los mismos son similares. Teniendo en cuenta que el parámetro de solubilidad del cloroformo utilizado como disolvente de electrohilado es de $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ siendo muy similar al bloque M ($19,1 \text{ MPa}^{1/2}$), los copolímeros que contengan porcentajes más altos de este bloque deberían disolverse mejor. Este hecho explicaría la mayor capacidad de electrohilado del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ con respecto al $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ ya que presenta una composición mucho más rica en el bloque M. La figura 5.6 muestra las imágenes de SEM de las mismas mallas con una mayor magnificación.



Figura 5.6. Imágenes de SEM (2500 X) de las mallas obtenidas por electrohilado de los copolímeros $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ (izda.), $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ (centro) y $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ (dcha.).

A pesar de que no es fácil de apreciar en las imágenes, todas las estructuras obtenidas en el proceso de electrohilado, los copolímeros presentan porosidad en la superficie del hilo. Esta porosidad puede ser atribuida, de acuerdo a la literatura^[35,36], a la elevada humedad ambiental y a la alta volatilidad del cloroformo. La rápida evaporación de dicho disolvente durante el proceso de electrohilado disminuye de manera significativa la temperatura de la superficie de la fibra o de la gota. La humedad ambiental puede así condensar en forma de gotas que dejan una huella en la superficie durante el secado de la malla. Esa huella es el poro que se observa en la morfología final. Además de este mecanismo, se atribuye también la formación de poros a una separación de fases de la disolución polimérica inducida también por la humedad ambiental^[37].

Las fibras obtenidas mediante el electrohilado de los copolímeros dan lugar a morfologías características dependientes de parámetros como la masa molecular, la concentración y el tipo de disolvente. Además de la porosidad debida al método de procesado, es de esperar que

las superficies de las fibras, al menos en alguno de los casos, muestren indicios de una posible nanoestructuración de los copolímeros SBM, pese a que, como se ha comentado antes, el proceso de electrohilado es muy rápido, dificultando la obtención de la misma. Para comprobarlo, se ha realizado un estudio más detallado mediante AFM de las mallas electrohiladas. Las imágenes han sido obtenidas desde una malla depositada directamente sobre un sustrato metálico de AFM. La propia disposición fibrilar de la superficie complica el ensayo. En este caso, el conjunto punta/cantiléver empleado para el estudio de las superficies de las películas de copolímeros no ha dado buen resultado, por lo que se ha optado por emplear cantiléveres más rígidos. Finalmente, aquellos con valores de constantes de muelle nominales de 200 N/m y frecuencias de resonancia de 525 kHz son los que han permitido el visualizar la morfología de los sistemas estudiados. Las figuras 5.7-5.9 muestran las imágenes de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de altura y de fase de las mallas correspondientes a cada uno de los copolímeros.

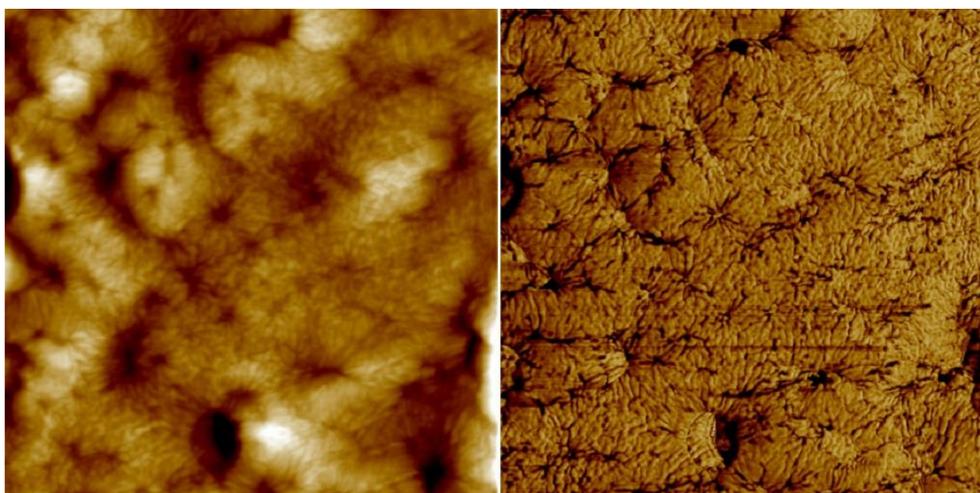


Figura 5.7. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$.

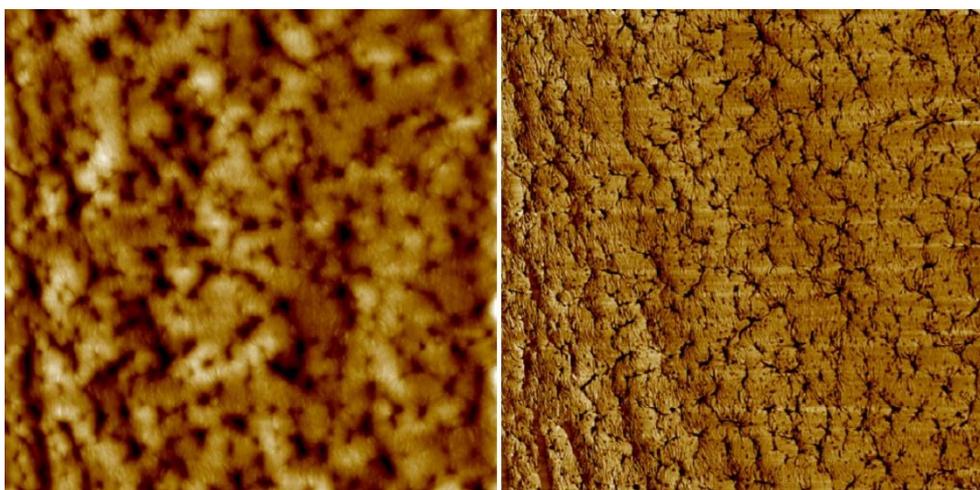


Figura 5.8. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$.

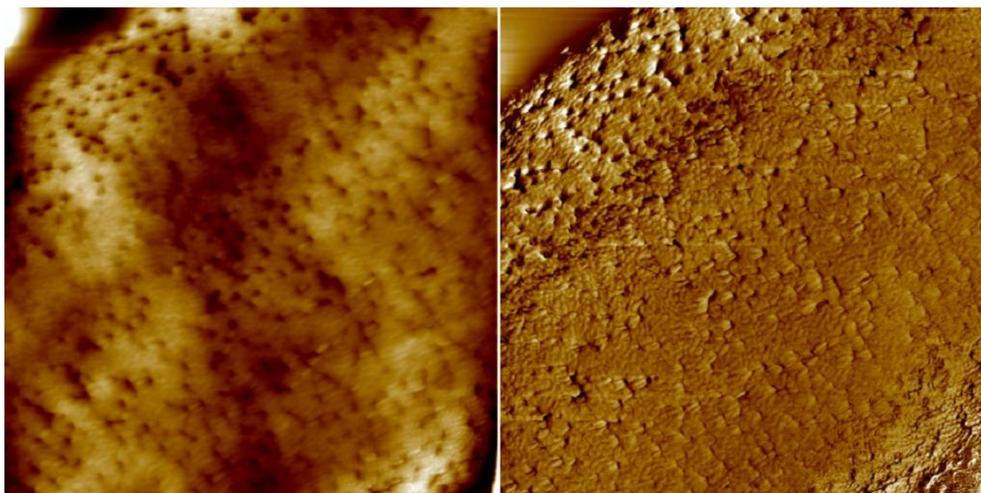


Figura 5.9. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$.

Dichas imágenes han sido obtenidas con una resolución de 512 líneas por barrido y una velocidad de 0,5 Hz, en condiciones ambientales. La reducción de la velocidad de mapeo en este caso también se hace necesaria para evitar el arrastre de las fibras durante el mapeo de la superficie. En todos los casos se observa porosidad y también indicios de nanoestructuración. El tamaño de los poros así como su espaciado varía notablemente en función de la malla electrohilada estudiada. Para una mejor identificación de la nanoestructuración presente, se ha preparado una malla electrohilada únicamente de homopolímero S ($M_n = 60\ \text{kg/mol}$) de forma que pueda compararse la superficie de la fibra obtenida con las mallas de los copolímeros SBM analizadas. La imagen de AFM de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la misma se presenta en la figura 5.10.

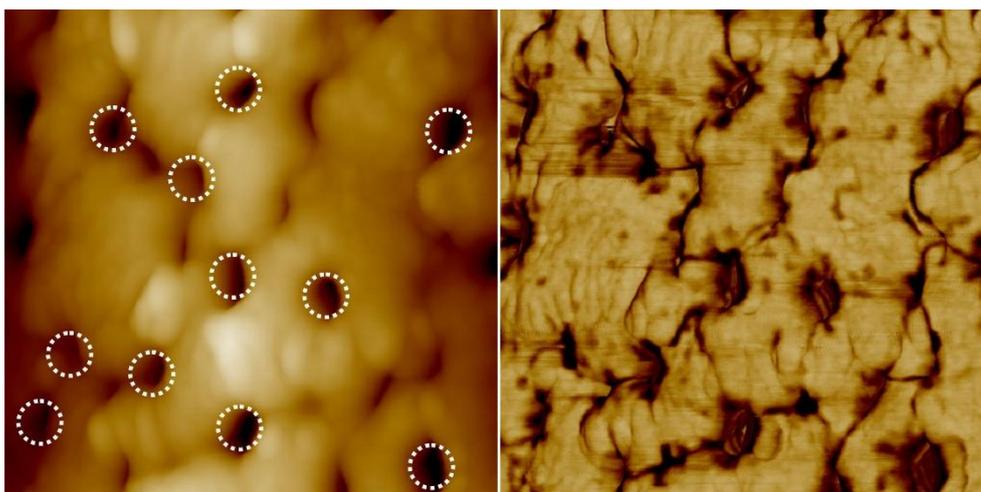


Figura 5.10. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, de ^{60}S .

A pesar de presentar porosidad, el resto de la superficie es lisa y no se observan los dominios que presentan las mallas de copolímero. Los poros medidos en el perfil topográfico obtenido

a partir de la imagen tienen un diámetro medio de 80 nm y se encuentran homogéneamente distribuidos en la superficie observada.

Las figuras 5.10-5.13 muestran las imágenes de AFM de altura y de fase de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de las mallas electrohiladas de cada uno de los copolímeros SBM. En estos casos las superficies presentan mucha mayor rugosidad que el caso de la malla del homopolímero (figura 5.10) lo que confirmaría la posible nanoestructuración de las fibras obtenidas en cada caso. El estudio con más detalle de las superficies de las fibras, confirma en todos los casos la presencia de poros de tamaño nanométrico, como se ha podido observar en las imágenes SEM. También se observan discrepancias entre los diferentes copolímeros y, pese a que existen claramente dominios nanoestructurados, no puede hacerse diferencias entre bloques, ni siquiera en el caso del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ (figura 5.11) donde la película presentaba una clara morfología lamelar del tipo ABCBA, y donde cada uno de los bloques era perfectamente identificable. En cualquier caso, para este copolímero puede establecerse una clara orientación en la trayectoria de los microdominios obtenidos, ya que estos convergen de manera radial en los poros generados, de un modo similar a la formación de esferulitas. Este comportamiento es más evidente en el caso del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$, que presenta menos porcentaje del bloque M que los otros dos copolímeros y que es, de los tres copolímeros, el que tiene menor número de poros, aunque de mayor tamaño.

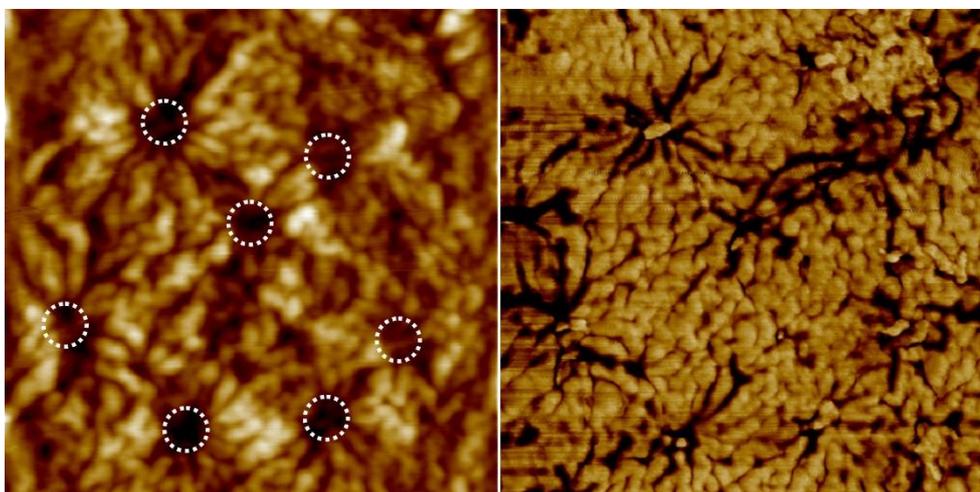


Figura 5.11. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero ${}^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$.

Los otros dos copolímeros ${}^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ y ${}^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ presentaban en película una nanoestructuración de esferas en lamelas (I_s) y lamelas mezcladas (I_m), respectivamente. La estructura del tipo I_s es difícil de obtenerse, y con seguridad necesita de un proceso de *annealing* para su conclusión. Sin embargo, tras la realización de dicho proceso (180 °C durante 3 h) la malla pierde su estabilidad y los ensayos de AFM han sido imposibles de realizar.

Al observar las imágenes de las figuras 5.12 y 5.13 y compararlas con las de la figura 5.11, puede concluirse que el tamaño de los poros disminuye a medida que aumenta el porcentaje de bloque M en el copolímero, esto es, a medida que el copolímero es más soluble en cloroformo, tal como se ha indicado previamente.

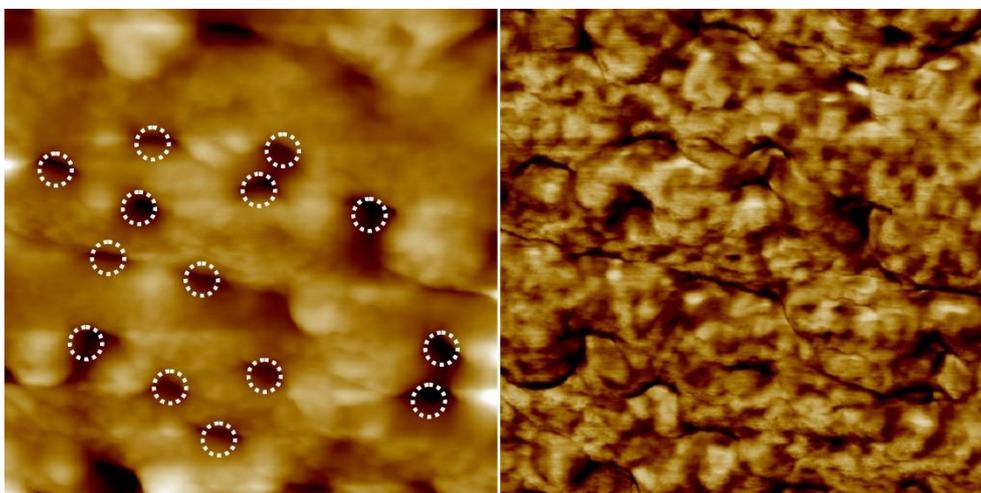


Figura 5.12. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$.

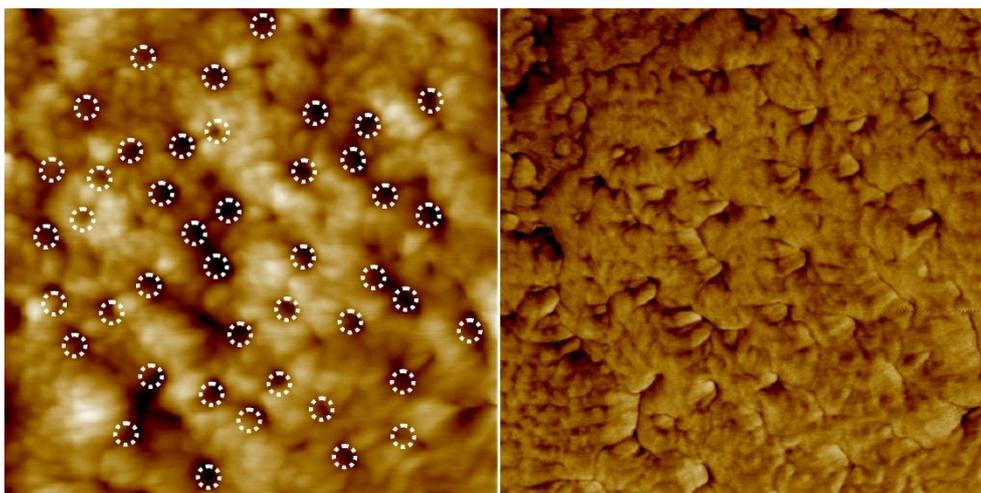


Figura 5.13. Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$.

De los perfiles topográficos pueden extraerse valores de aproximadamente 90 nm de diámetro medio para los poros de la superficie del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$, 70 nm para los del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$, y finalmente, 40 nm para los poros que presenta el copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$.

Por todo lo expuesto, puede concluirse que la compatibilidad del copolímero con el disolvente hace disminuir el tamaño de poros generado, aunque dicha disminución va acompañada de

un mayor número de los mismos, lo que deja menor espacio libre para la segregación de los bloques lo que puede ser causa de una nanoestructuración con menor definición^[38,39]. En definitiva existe una importante relación entre los dominios nanoestructurados generados con la porosidad de la fibra obtenida, por lo que la optimización de ambos factores permitiría modificar a medida la rugosidad superficial de la fibra, lo que es sin duda decisivo en el diseño de fibras para requerimientos determinados, en concreto para la optimización de propiedades hidrófobas^[40,41].

5.5.2. Grado de hidrofobicidad de las mallas obtenidas

Una de las características que presentan las mallas de electrohilado es su elevada hidrofobicidad, propiedad que resulta de gran relevancia en las aplicaciones de las mismas^[42,43]. Dicha hidrofobicidad se debe a la rugosidad superficial que le confiere su particular morfología. Así, las gotas de agua depositadas sobre las mallas de electrohilado presentan ángulos de contacto elevados puesto que se encuentran suspendidas en las cimas de las rugosidades de la malla. Las superficies obtenidas mediante electrohilado presentan por lo tanto una baja mojabilidad.

El ángulo de contacto se determina depositando una gota de un líquido sobre la malla a medir e iluminando entonces la misma de forma que, la imagen de la gota, se proyecte sobre el objetivo de un microscopio con un goniómetro graduado. A partir de las imágenes de la muestra se calculan las coordenadas del perfil de la gota tal y como se especifica en la figura 5.14.

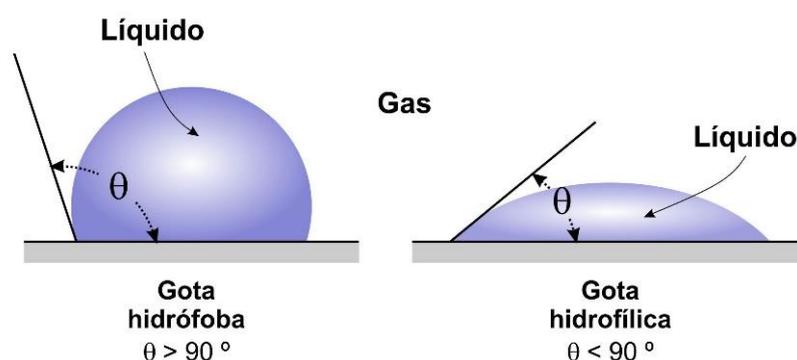


Figura 5.14. Representación esquemática del cálculo del ángulo de contacto de una gota de líquido para una situación hidrófoba (izda.) y una hidrófila (dcha.)

Cuando la gota de agua se coloca sobre una superficie no rugosa y químicamente homogénea, el ángulo de contacto (θ) que forma sobre la misma depende de las tensiones superficiales interfaciales y está definido por la ecuación de Young (ecuación 5.1).

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde γ_{LV} , γ_{SV} y γ_{SL} son las tensiones superficiales interfaciales denotando S, L y V el estado sólido, líquido y gas respectivamente. El ángulo de Young es así el resultado del equilibrio termodinámico de la energía libre en las interfazas sólido/líquido/gas, es decir, superficie/gota/aire.

Está claramente establecido en literatura^[44] que el ángulo de contacto más elevado que se puede lograr sobre una superficie lisa es, aproximadamente de 120° y que, para lograr ángulos de contacto superiores, la superficie debe ser rugosa. Así, se ha podido comprobar que las superficies rugosas de materiales hidrófobos son más eficaces repeliendo el agua que las superficies lisas del mismo material^[43].

Muchos estudios han tratado de encontrar la relación existente entre la energía superficial, la rugosidad y el ángulo de contacto. Entre ellos, hay dos modelos que son ampliamente aceptados en la mayoría de los estudios: el modelo de Wenzel y el modelo de Cassie-Baxter. El modelo de Wenzel^[45] predice que el agua penetra en los huecos de la superficie (figura 5.15) y, por lo tanto, el área de contacto entre el sólido y el líquido aumenta con la rugosidad. La condición superficial para que ocurra la penetración se conoce como régimen de Wenzel. Según este modelo, el ángulo de contacto que puede ser alcanzado sobre la superficie rugosa puede calcularse mediante la ecuación 5.2.

$$\cos\theta_w = r_s \cos\theta \tag{Ecuación 5.2}$$

Donde θ y θ_w son, respectivamente, los ángulos de contacto sobre una superficie lisa y la superficie rugosa y r_s es la rugosidad superficial (área real/área proyectada).

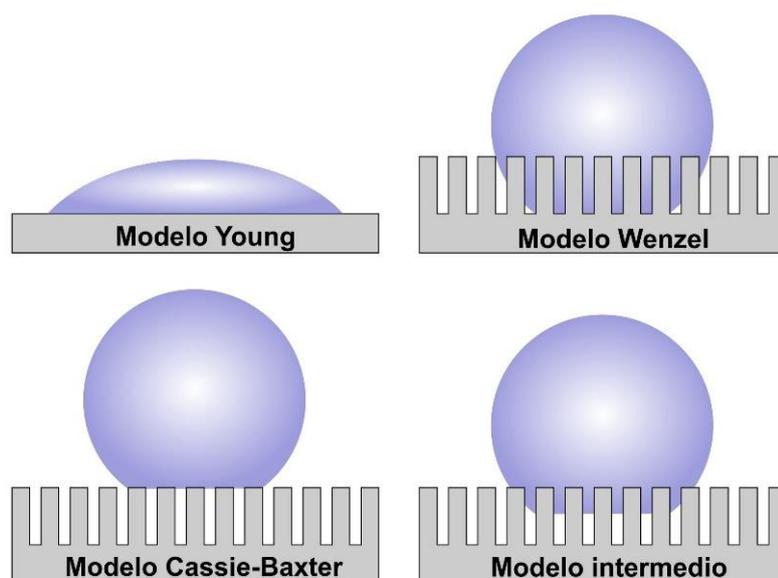


Figura 5.15. Efecto de la estructura superficial en la conducta de mojabilidad de sustratos sólidos para los diferentes modelos teóricos.

La ecuación de Wenzel muestra que microestructurar una superficie aumenta la tendencia natural de la misma a la hidrofobicidad. Así, una superficie hidrófoba (que tiene un ángulo de contacto superior a 90°) se vuelve más hidrófoba cuando está nanoestructurada (su ángulo de contacto es superior al original). Sin embargo, una superficie hidrófila, que presenta ángulos de contacto inferiores a 90°, se vuelve más hidrófila cuando es nanoestructurada^[46].

El otro modelo mencionado, el de Cassie-Baxter, supone que la gota de agua queda suspendida sobre las cimas de la rugosidad. En este caso, el ángulo de contacto está definido por la ecuación 5.3.

$$\cos\theta_{CB} = \varphi(\cos\theta - 1) - 1 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Donde φ es la fracción de sólido en contacto con el líquido, θ_{CB} es el ángulo de la superficie rugosa y θ es el ángulo de la superficie lisa. La gota puede colocarse en las cimas de las rugosidades cuando el peso de la misma no vence a los apoyos o cuando las rugosidades son lo suficientemente elevadas como para que el agua no pueda penetrar en las mismas^[47].

En este trabajo las medidas de ángulo de contacto estático de las superficies obtenidas por electrohilado se han realizado en un goniómetro OCA20 de la casa Dataphysics de Grupo Bioref de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Las tablas 5.1 y 5.2 muestran los valores de los ángulos de contacto, junto con su desviación estándar (σ_{n-1}), obtenidos sobre las películas de copolímero preparadas por *spin-coating* en el capítulo 3, así como los de las mallas electrohiladas.

Tabla 5.1. Ángulo de contacto sobre películas de copolímero obtenidas por *spin-coating*.

Película	⁹⁶ S ₃₁ B ₃₆ M ₃₃	⁸⁸ S ₄₀ B ₆ M ₅₄	⁹⁰ S ₁₆ B ₁₈ M ₆₆
θ	93	93	90
σ_{n-1}	6	7	5

Tabla 5.2. Ángulo de contacto sobre las mallas de copolímero electrohiladas.

Malla	⁹⁶ S ₃₁ B ₃₆ M ₃₃	⁸⁸ S ₄₀ B ₆ M ₅₄	⁹⁰ S ₁₆ B ₁₈ M ₆₆
θ	134	124	129
σ_{n-1}	3	2	4

Como puede observarse, todas las superficies obtenidas mediante electrohilado presentan ángulos de contacto superiores a 90°, característicos de superficies hidrófobas. Además, el ángulo de contacto obtenido en las mallas es superior al mostrado por las películas, lo que refleja que la morfología de las fibras de electrohilado favorece la obtención de superficies hidrófobas.

Por otra parte, no se han observado diferencias significativas en los ángulos obtenidos en los diferentes copolímeros SBM. Sin embargo, es de destacar que las mallas obtenidas a partir del

copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ presentaron ángulos ligeramente menores, lo que podría estar relacionado con su morfología de gotas.

El AFM presenta un gran valor añadido frente a las microscopías electrónicas, debido a su capacidad de obtención de imágenes 3D de la superficie a estudiar, esto es, la posibilidad de cuantificar la altura de los rasgos superficiales y, por tanto, la posibilidad de obtención de diversos parámetros relacionados con la rugosidad que presenta dicha superficie en su totalidad o en una zona acotada de la misma. Todo ello de forma simultánea a la obtención de las imágenes convencionales de topografía y detección de fase, sin necesidad de realizar ensayos adicionales.

Uno de los parámetros más habituales de medida de la rugosidad es r_a , o la media aritmética de todas las medidas que el equipo ha ido adquiriendo o, lo que es lo mismo, el valor medio de la rugosidad medida y que viene dado por la ecuación 5.4.

$$r_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [J_i] \tag{Ecuación 5.4}$$

Otra forma de expresar la rugosidad es R_q (ecuación 5.5), o la raíz cuadrada de la desviación media del perfil medido o, lo que es lo mismo, la raíz de la media sobre las irregularidades o imperfecciones que tenemos en la muestra de longitud L .

$$r_q = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^N J_i^2} \tag{Ecuación 5.5}$$

De esta forma, se han obtenido los correspondientes valores de rugosidad por AFM para las mallas electrohiladas de los copolímeros SBM. Los cálculos se han realizado sobre las imágenes de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Los valores se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de rugosidad obtenidos por AFM para las mallas de copolímero electrohiladas.

Rugosidad	$^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$	$^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$	$^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$
r_a	3,28	2,08	2,56
r_q	2,59	1,41	1,89

Los valores muestran concordancia con los ángulos de contacto obtenidos previamente. En este caso, es también el copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ el que presenta valores más bajos lo que confirma que la hidrofobicidad de las fibras de electrohilado en el caso de copolímeros de bloque.

5.6. Conclusiones

De los resultados obtenidos por SEM se ha logrado establecer en un 15 % (m/V) la concentración mínima de electrohilado para los copolímeros SBM en disolución de cloroformo, obteniéndose una morfología preferentemente fibrilar en todos los casos.

Se ha observado que los copolímeros con mayor porcentaje de bloque M, siendo éste el bloque más afín al disolvente empleado, presentan una morfología de gotas interconectadas por fibras. Por lo que puede concluirse que a medida que se favorece la disolución del copolímero, dicha concentración mínima aumenta.

Empleando la técnica de electrohilado se han obtenido materiales fibrilares y porosos que presentan indicios de nanoestructuración. El tamaño y separación entre poros varía en función del porcentaje de bloque M presente en el copolímero debido a la influencia del disolvente empleado en la morfología obtenida.

Las mallas obtenidas mediante electrohilado han presentado mayor hidrofobicidad que las películas obtenidas vía spin-coating, siendo las morfologías más fibrilares las que han presentado valores mayores. Además, se ha establecido una relación directa entre el aumento de hidrofobicidad y el de rugosidad de las superficies analizadas obtenido mediante AFM.

5.7. Bibliografía

- [1] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotakic, S. Ramakrishna. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 2223-2253.
- [2] D. H. Reneker, A. L. Yarin. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* **2008**, 49, 2387-2425.
- [3] D. Li, X. Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials* **2004**, 16, 1151-1170.
- [4] B. Sun, Y. Z. Long, H. D. Zhang, M. M. Li, J. L. Duvail, X. Y. Jiang, H. L. Yin. Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 862-890.
- [5] A. K. Gautama, C. Laib, H. Fongb, T. J. Menkhaus. Electrospun polyimide nanofiber membranes for high flux and low fouling microfiltration applications. *Journal of Membrane Science* **2014**, 466, 142-150.

- [6] X. Hu, S. Liu, G. Zhou, Y. Huang, Z. Xie, X. Jing. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Controlled Release* **2014**, 185, 12-21.
- [7] D. Serbezeanu, A. M. Popa, T. Stelzig, I. Sava, R. M. Rossi, G. Fortunato. Preparation and characterization of thermally stable polyimide membranes by electrospinning for protective clothing applications. *Textile Research Journal* **2015**, 85, 1763-1775.
- [8] Y. X. Zhou, G. Wang, X. D. Fan, X. Wang, J. Kong. Stimuli responsive electrospun fibres: functions and applications. *Materials Science Forum* **2014**, 809, 737-749.
- [9] L. Yi, X. Meng, X. Tian, W. Zhou, R. Chen. Wettability of electrospun films of microphase-separated block copolymers with 3,3,3-Trifluoropropyl substituted siloxane segments. *Journal of Physical Chemistry* **2014**, 118, 26671-26682.
- [10] A. Kapllani, C. Dillard, K. E. Washington, M. C. Biewer, M. C. Stefan, V. Kalra. Self-assembly of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(γ -benzyl-L-glutamate) within solution-cast films and nanofibers. *Macromolecular Materials and Engineering* **2014**, 299, 1484-1493.
- [11] M. Ma, V. Krikorian, J. H. Yu, E. L. Thomas, G. C. Rutledge. Electrospun polymer nanofibers with internal periodic structure obtained by microphase separation of cylindrically confined block copolymers. *Nano Letters* **2006**, 6, 2969-2972.
- [12] M. Ma, E. L. Thomas, G. C. Rutledge, B. Yu, B. Li, Q. Jin, D. Ding, A. C. Shi. Gyroid-forming diblock copolymers confined in cylindrical geometry: A case of extreme makeover for domain morphology. *Macromolecules* **2010**, 43, 6, 3061-3071.
- [13] J. Doshi, D. H. Reneker. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics* **1995**, 35, 151-160.
- [14] G. Taylor. Electrical driven jets. *Proceedings of the Royal Society of London* **1969**, 313, 453-475.
- [15] T. Jarusuwannapooma, W. Hongrojjanawiwatb, S. Jitjaichama, L. Wannatongc, M. Nithitanakula, C. Pattamapromb, P. Koombhongsed, R. Rangkupane, P. Supaphola. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal* **2005**, 41, 409-421.
- [16] A. K. Haghi, S. Thomas, A. Pourhashemi, A. Hamrang, E. Klodzinska. Materials and nanotechnology for composites. Design, simulation and applications. *Apple Academic Press* **2015**, Canada.
- [17] G. Taylor. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London* **1964**, 280, 383-397.
- [18] K. Garg, G. L. Bowlin. Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics* **2011**, 5, 013403.

- [19] C. J. Angammana, S. H. Jayaram. A Theoretical understanding of the physical mechanisms of electrospinning. *Proceedings of the 2011 ESA Annual Meeting on Electrostatics* **2011**, E2.
- [20] P. Kiselev, J. Rosell-Llompart. Highly aligned electrospun nanofibers by elimination of the whipping motion. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 125, 2433-2441.
- [21] J. Guerrero, J. Riverob, V. R. Gundabalaa, M. Perez-Saborid, A. Fernandez-Nieves. Whipping of electrified liquid jets. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2014**, 38, 13763-13767.
- [22] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Beck Tan. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **2001**, 42, 261-272.
- [23] B. Ding, J. Yu. *Electrospun nanofibers for energy and environmental applications*. Springer **2014**, China.
- [24] E. R. Kenawy, J. M. Layman, J. R. Watkins, G. L. Bowlin, J. A. Mathews, D. G. Simpson. Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers. *Biomaterials* **2003**, 24, 907-913.
- [25] A. Koski, K. Yim, S. Shivkumar. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters* **2004**, 58, 493-497.
- [26] P. D. Hong, C. M. Chou, C. H. He. Solvent effects on aggregation behavior of polyvinyl alcohol solutions. *Polymer* **2001**, 42, 6105-6112.
- [27] D. H. Reneker, I. Chun, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* **1996**, 7, 216-223.
- [20] M. G. McKee, G. L. Wilkes, R. H. Colby, T. E. Long. Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. *Macromolecules* **2004**, 37, 1760-1767.
- [29] X. Tian, L. Yi, X. Meng, K. Xu, T. Jiang, D. Lai. Superhydrophobic surfaces of electrospun block copolymer fibers with low content of fluorosilicones. *Applied Surface Science* **2014**, 307, 566-575.
- [30] M. Ma, R. M. Hill, J. L. Lowery, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge. Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. *Langmuir* **2005**, 21, 5549-5554.
- [31] L. M. Buttaro, E. Drufva, M. W. Frey. Phase separation to create hydrophilic yet non-water soluble PLA/PLA-b-PEG fibers via electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 1097-4628.
- [32] R. S. Kurusu, N. R. Demarquette. Blending and morphology control to turn hydrophobic sebs electrospun mats superhydrophilic. *Langmuir* **2015**, 31, 5495-5503.

- [33] P. Viswanathan, E. Themistou, K. Ngamkham, G. C. Reilly, S. P. Armes, G. Battaglia. Controlling surface topology and functionality of electrospun fibers on the nanoscale using amphiphilic block copolymers to direct mesenchymal progenitor cell adhesion. *Biomacromolecules* **2015**, 16, 66-75.
- [34] J. H. Park, J. Yin, V. Kalra, Y. L. Joo. Role of nanoparticle selectivity in the symmetry breaking of cylindrically confined block copolymers. *Journal of Physical Chemistry* **2014**, 118, 7653-7668.
- [35] K. Acatay, E. Simsek, C. O. Yang, Y.Z. Menceloglu. Tunable superhydrophobically stable polymeric surfaces by electrospinning. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 5210-5213.
- [36] L. Buruaga, A. González, L. Irusta, J. J. Iruiñ. Production of hydrophobic surfaces in biodegradable and biocompatible polymers using polymer solution electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120, 1520-1524.
- [37] J. Zheng, A. He, J. Li, J. Xu, C. C. Han. Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying. *Polymer* **2006**, 47, 7095-7102.
- [38] V. Kalra, P. A. Kakad, S. Mendez, T. Ivannikov, M. Kamperman, Y. L. Joo. Self-assembled structures in electrospun poly(styrene-block-isoprene) fibers. *Macromolecules* **2006**, 39, 5433-5457.
- [39] K. Nayani, H. Katepalli, C. S. Sharma, A. Sharma, S. Patil, R. Venkataraghavan. Electrospinning combined with nonsolvent-induced phase separation to fabricate highly porous and hollow submicrometer polymer fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 51, 1761-1766.
- [40] N. Bhardwaj, S. C. Kundu. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* **2010**, 28, 325-347.
- [41] N. E. Zander. Hierarchically structured electrospun fibers. *Polymers* **2013**, 5, 19-44.
- [42] L. M. Duque-Sánchez, L. Rodríguez, M. López. Electrospinning: la era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2013**, 14, 10-27.
- [43] S. K. Papadopoulou, C. Tsiptsias, A. Pavlou, K. Kaderides, S. Sotiriou, C. Panayiotou. Superhydrophobic surfaces from hydrophobic or hydrophilic polymers via nanophase separation or electrospinning/electrospraying. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 387, 71-78.
- [44] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, T. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **2000**, 16, 5754-5760.

- [45] R. N. Wenzel. Surface roughness and contact angle. *Journal of Physical Chemistry* **1949**, 53, 1466-1467. *Philosophical Transactions of the Royal Society* **2009**, 367, 1631-1672.
- [46] B. Bhushan, Y. C. Jung, K. Koch. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesión. *Philosophical Transactions of The Royal Society* 2009, 367, 1631-1672.
- [47] D. Quere. Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics* **2005**, 68, 2495-2532.

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS

CAPÍTULO 6

Conclusiones y líneas futuras

Contenido	Pág.
6.1. Conclusiones	193
6.1.1. Determinación de la composición de los bloques y cálculo de masas moleculares	193
6.1.2. Nanoestructuración de copolímeros SBM	193
6.1.3. Síntesis de homopolímeros S y M.....	194
6.1.4. Nanoestructuración en mezclas de copolímeros SBM	195
6.1.5. Electrohilado de copolímeros SBM.....	195
6.2. Líneas futuras.....	196

6.1. Conclusiones

6.1.1. Determinación de la composición de los bloques y cálculo de masas moleculares

Las masas moleculares globales de los copolímeros SBM se han calculado mediante GPC, resultando ésta además, una técnica viable para la detección cualitativa de la presencia de impurezas SB y S derivadas del proceso de síntesis de los mismos. La determinación cuantitativa de dichas impurezas, así como el cálculo de los porcentajes de los bloques constituyentes de los copolímeros SBM purificados y el grado de isotacticidad de los mismos, se han llevado a cabo mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. La técnica ^1H -RMN ha resultado más apropiada para los cálculos de composición y la ^{13}C -RMN más indicada para los cálculos de coeficientes de isotacticidad.

Los tres copolímeros presentan masas moleculares similares, sin embargo, los copolímeros tribloque cuya composición es más rica en el bloque M presentan un menor porcentaje de impurezas, resultando más difíciles de purificar que aquellos que presentan mayor porcentaje de este homopolímero.

6.1.2. Nanoestructuración de copolímeros SBM

Se ha estudiado el efecto de las masas moleculares y de la composición de los bloques junto a la influencia de otros factores como, el tipo de procesado de las muestras, el disolvente empleado y espesor final de la película, en la nanoestructuración de los copolímeros SBM. La

preparación del material en masa ha demostrado la existencia de morfologías con periodos mayores que las que presentan las películas con menor espesor, sin embargo, la obtención de las superficies en masa o la preparación de películas gruesas vía *solvent-casting*, genera espesores irregulares que desfavorecen la generación de microdominios o interrumpen los dominios formados y cuya observación mediante AFM está más limitada. Por ello, el estudio se ha realizado preparando películas vía *spin-coating* en una concentración de un 10 % (m/V).

La segregación de los bloques a partir de disolventes selectivos, ha permitido la obtención de diferentes morfologías en función de la composición de los copolímeros, de esta forma:

- El copolímero SBM simétrico, con porcentajes similares de sus bloques constituyentes, presenta morfología lamelar del tipo ABCB cuando se emplean disolventes afines a los tres bloques. Cuando se emplea una mezcla de disolventes selectivos, se obtienen morfologías cilíndricas y hexagonales en función de la relación de los disolventes empleados.
- El copolímero SBM simétrico, que dispone de un bloque central muy minoritario, presenta una nanoestructuración del tipo esferas en lamelas, cuando el disolvente empleado presenta afinidad por el bloque mayoritario. En los casos en los que el disolvente no es selectivo o se utilizan mezclas de disolventes pero con débil selectividad las morfologías obtenidas presentan cierta tendencia lamelar, sin observarse formaciones esféricas o cilíndricas. Cuando se emplea un disolvente que favorece la segregación de uno de los bloques, la nanoestructuración se produce en forma cilíndrica.
- El copolímero SBM asimétrico, con bloque M mayoritario, tiende a la formación de una morfología lamelar mezclada cuando se emplea un disolvente afín a este bloque. Cuando el disolvente empleado no es selectivo la nanoestructuración no está bien definida, y si el disolvente es al bloque mayoritario se obtienen formaciones del tipo giroide.

6.1.3. Síntesis de homopolímeros S y M

Para la preparación de mezclas BCP/H, ha sido necesaria la síntesis de homopolímeros S y M de masas moleculares inferiores a las de los bloques homónimos en los copolímeros SBM. Por esta razón, se han sintetizado dichos homopolímeros por dos vías diferentes, vía radicales libres y vía transferencia atómica (ATRP). En ambos casos se han obtenido homopolímeros de

masas moleculares adecuadas, sin embargo, mediante la segunda, los índices de polidispersidad han sido mucho menores, por ello, los homopolímeros obtenidos por esta vía han sido los empleados en la preparación de las mezclas.

6.1.4. Nanoestructuración en mezclas de copolímeros SBM

El empleo de homopolímeros de masas moleculares similares a los copolímeros, también genera macroseparación cuando el porcentaje de homopolímero presente en las mezclas supera un 40 %. Sin embargo, el empleo de homopolímeros de masa molecular por debajo del 20% de la masa del copolímero hace que la mezcla se nanoestructure, en estos casos, es posible anticipar el tipo de nanoestructuración a la que ésta llegará y, por tanto confeccionar un material con una estructura diseñada a medida.

El autoensamblado de mezclas entre diferentes copolímeros, es complicado de prever. Las posibilidades varían con la composición de las mismas, dando lugar a materiales nanoestructurados mucho más complejos que estructuras clásicas formadas por los copolímeros puros o las mezclas BCP/H.

6.1.5. Electrohilado de copolímeros SBM

Se ha establecido en un 15 % (m/V) la concentración mínima de hilado para los copolímeros SBM en disolución de cloroformo, obteniéndose una morfología preferentemente fibrilar en todos los casos. Sin embargo, los copolímeros con menor masa molecular presentan una morfología de gotas interconectadas por fibras. Esto es indicativo de que, a medida que disminuye la misma, la concentración mínima de electrohilado aumenta, siendo un factor determinante en condiciones de solubilidad similar como es el caso de los copolímeros SBM estudiados.

Los materiales obtenidos mediante la técnica de electrohilado, son fibrilares y presentan porosidad superficial e indicios de nanoestructuración. A medida que aumenta el porcentaje del bloque M en los copolímeros, el tamaño de los poros se reduce, disminuyendo también la separación entre los mismos.

Se ha determinado un mayor grado de hidrofobicidad en la superficie de las mallas obtenidas mediante electrohilado que la de las películas obtenidas vía *spin-coating*, siendo las morfologías más fibrilares las que han presentado valores mayores. Se ha establecido una relación directa entre el aumento de hidrofobicidad y el de rugosidad de las superficies analizadas mediante AFM.

6.2. Líneas futuras

El espesor de las películas obtenidas tiene un fuerte efecto sobre la nanoestructuración del material. En este trabajo se ha optado por preparar películas vía *spin-coating* con un espesor controlado para obtener películas homogéneas y con una superficie óptima para su análisis mediante AFM. Sería interesante profundizar el estudio con la preparación de muestras en masa, es decir con espesores mayores, para lo cual debería optimizarse un proceso de *annealing* que favoreciera la formación de nanoestructuras homogéneas.

Para el estudio de la nanoestructuración de mezclas se han realizado diferentes combinaciones con los tres copolímeros de partida, homopolímeros similares a sus bloques constituyente y copolímeros dibloque SB derivados de su proceso de síntesis. Futuros trabajos en mezclas con homopolímeros y copolímeros dibloque que generen intercaras con diferentes afinidades, ampliaría el grado de nanoestructuraciones alcanzadas.

En cuanto a la preparación de fibras electrohiladas, únicamente se ha comprobado su capacidad de nanoestructuración empleando copolímeros puros. Sería interesante la obtención de mallas electrohilado a partir de las diferentes combinaciones de copolímeros SBM con homopolímeros y con otros copolímeros di- y tribloque, y estudiar la variación de las propiedades hidrófobas de las superficies obtenidas en función de las diferencias en la nanoestructuración.

El AFM se presenta en este trabajo como una técnica capaz de definir el tipo de nanoestructuración obtenida, determinar tamaños de segregación e incluso medir rugosidades superficiales. Además es una herramienta capaz de medir y cuantificar otras propiedades superficiales. La identificación de las fases segregadas y el establecimiento de sus propiedades mecánicas (rigidez, deformación o adhesión, entre otras), mediante el mapeo de propiedades nanomecánicas (QNM) es un reto que pretende estudiarse con copolímeros SBM.

Anexos

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Índice de figuras

Capítulo 1 Introducción		Pág.
Figura 1.1	Esquema de la transición orden-desorden (ODT) de un copolímero dibloque	8
Figura 1.2	Morfologías de un copolímero dibloque predichas teóricamente en función de la composición ϕ_A : esférica (s), cilíndrica (c), bicontinua (g) y lamelar (l)	9
Figura 1.3	Perfil de composición característico para los casos SSL, donde D es la longitud de la unidad que se repite en el perfil de composición o periodo, a , el espesor de la intercara compartida por los dos componentes, y ρ_A y ρ_B los perfiles de densidad de los componentes A y B en las diferentes fases	10
Figura 1.4	Perfil de composición característico para los casos WSL, donde D es la longitud de la unidad que se repite en el perfil de composición o periodo, a , el espesor de la intercara compartida por los dos componentes y ρ_A y ρ_B son los perfiles de densidad de los componentes A y B en las diferentes fases	11
Figura 1.5	Diagrama de fases teórico para copolímeros dibloque calculado por Leibler desde la teoría del campo medio. El diagrama asume fracciones volumétricas idénticas para los monómeros y longitudes estadísticas para los segmentos de ambos bloques	12
Figura 1.6	Diagrama de fases teórico para copolímeros dibloque calculado por Leibler desde la teoría de campo medio. El diagrama asume fracciones volumétricas idénticas para los monómeros y longitudes estadísticas para los segmentos de ambos bloques	13
Figura 1.7	Detalle del diagrama de fases calculado por Matsen y colaboradores para copolímeros dibloque	14
Figura 1.8	Morfologías obtenidas tras la segregación de fases en copolímeros tribloque SBM simétricos al aumentar la fracción volumétrica del bloque central	16
Figura 1.9	Morfologías obtenidas tras la segregación de fases en copolímeros tribloque SBM asimétricos al aumentar la fracción volumétrica del bloque central	17
Figura 1.10	Diagrama ternario propuesto por Stadler y colaboradores para la localización de morfologías en copolímeros SBM en función de las fracciones volumétricas de sus bloques	17
 Capítulo 2 Purificación y caracterización química de copolímeros SBM		 Pág.
Figura 2.1	Curva de calibración del GPC con patrones de poliestireno	29
Figura 2.2	Cromatograma GPC de los copolímero SBM sin purificar donde se identifican cada uno de los diferentes picos obtenidos	30
Figura 2.3	Cromatogramas GPC y tiempo de retención obtenidos para los copolímeros SBM sin purificar: a) SBM-01, b) SBM-02 y c) SBM-03	31
Figura 2.4	Fracciones obtenidas tras la purificación del copolímero SBM-01	36

Figura 2.5	Fracciones obtenidas tras la purificación del copolímero SBM-02	37
Figura 2.6	Fracciones obtenidas tras la purificación del copolímero SBM-03	37
Figura 2.7	Localización de los diferentes protones del bloque S	40
Figura 2.8	Localización de los diferentes protones del bloque B: a) B _{1,4} trans, b) B _{1,4} cis, c) B _{1,2}	40
Figura 2.9	Localización de los diferentes protones del bloque M	40
Figura 2.10	Intervalo 8,0-4,5 ppm del espectro ¹ H-RMN del copolímero SBM-01 purificado	41
Figura 2.11	Intervalo 3,8-3,4 ppm del espectro ¹ H-RMN del copolímero SBM-01 purificado	42
Figura 2.12	Intervalo 2,5-0,5 ppm del espectro ¹ H-RMN del copolímero SBM-01 purificado	42
Figura 2.13	Esquema representativo de la triada <i>rr</i> (0,75 ppm)	43
Figura 2.14	Esquema representativo de la triada <i>mr</i> (1,1 ppm)	43
Figura 2.15	Esquema representativo de la triada <i>mm</i> (1,4 ppm)	43
Figura 2.16	Localización de los diferentes carbonos del bloque M	49
Figura 2.17	Localización de los diferentes carbonos del bloque S	50
Figura 2.18	Localización de los diferentes carbonos del bloque B; a) B _{1,4} trans, b) B _{1,4} cis c) B _{1,2}	50
Figura 2.19	Asignaciones del espectro de ¹³ C-RMN en el intervalo de 180-175 ppm	50
Figura 2.20	Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 147-141 ppm	51
Figura 2.21	Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 132-125 ppm	51
Figura 2.22	Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 115-113 ppm	51
Figura 2.23	Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 60-36 ppm	52
Figura 2.24	Asignaciones del espectro de carbono en el intervalo 40-10 ppm	52
Figura 2.25	Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 150-140 ppm	54
Figura 2.26	Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 134-124 ppm	54
Figura 2.27	Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 120-110 ppm	54
Figura 2.28	Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 58-38 ppm	55
Figura 2.29	Experimento DEPT del copolímero SBM-01 para el intervalo 38-14 ppm	55
Figura 2.30	Cromatograma de las fracciones obtenidas tras la extracción en metanol del copolímero SBM-01 sin purificar	62
Figura 2.31	Espectro FTIR de la fracción soluble obtenida tras la disolución en metanol del copolímero SBM-01 sin purificar	63

Capítulo 3 Autoensamblado de copolímeros SBM

Pág.

Figura 3.1	Esquema resumen de los diferentes estados de concentración de una solución de copolímeros de bloque	72
Figura 3.2	Esquema general del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica	75
Figura 3.3	Representación de la fuerza o deflexión del cantiléver en función de la distancia punta/muestra para el modo C-AFM	78
Figura 3.4	Representación de la fuerza o deflexión del cantiléver en función de la distancia punta/muestra para el modo NC-AFM	80

Figura 3.5	Representación de la fuerza o deflexión del cantiléver en función de la distancia punta/muestra para el modo IC-AFM	81
Figura 3.6	Representación esquemática de la detección de fase en un AFM	82
Figura 3.7	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de copolímero de donde se aprecia una zona central de 1 μm x 1 μm en la que se ha producido una deformación irreversible	83
Figura 3.8	Localización de los copolímeros SBM analizados en este trabajo en el diagrama ternario propuesto por Stadler	84
Figura 3.9	Análisis DMTA del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$	88
Figura 3.10	Análisis DMTA del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$	89
Figura 3.11	Análisis DMTA del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$	89
Figura 3.12	Termograma de los diferentes copolímeros SBM en atmósfera inerte	90
Figura 3.13	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de un corte con crioultramicrotomo del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparado en masa (extrusión)	92
Figura 3.14	Imágenes de AFM altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada por <i>solvent-casting</i>	92
Figura 3.15	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película delgada del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada por <i>spin-coating</i>	93
Figura 3.16	Representación esquemática de la morfología lamelar ABCB del copolímero tribloque $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$	95
Figura 3.17.	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	95
Figura 3.18	Perfil topográfico de una ampliación de 600 nm x 600 nm de la imagen de AFM del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ empleando cloroformo como disolvente, donde pueden apreciarse las dimensiones de las diferentes fases	96
Figura 3.19	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en tolueno por <i>spin-coating</i>	98
Figura 3.20	Perfil topográfico de la imagen de AFM del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ empleando tolueno como disolvente donde pueden apreciarse las dimensiones de las diferentes fases	98
Figura 3.21	Ampliación de la imagen de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 1 μm x 1 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en tolueno por <i>spin-coating</i>	99

Figura 3.22	Imágenes de AFM altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en benceno por <i>spin-coating</i>	100
Figura 3.23	Ampliación de la imagen de AFM de altura de 1 μm x 1 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en benceno por <i>spin-coating</i> (izda.) y su esquema representativo (dcha)	100
Figura 3.24	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en ciclohexano por <i>spin-coating</i>	101
Figura 3.25	Ampliación de la imagen de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 1 μm x 1 μm de una película gruesa del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ preparada en una mezcla rica en ciclohexano por <i>spin-coating</i>	102
Figura 3.26	Esquema representativo de la nanoestructuración del tipo <i>lc</i>	103
Figura 3.27	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	104
Figura 3.28	Ampliación de la imagen de AFM altura (izda.) esquema (dcha.) de 1 μm x 1 μm de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	104
Figura 3.29	Imagen de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en tolueno por <i>spin-coating</i>	106
Figura 3.30	Imagen de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en una mezcla rica en benceno por <i>spin-coating</i>	106
Figura 3.31	Imagen de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de una película gruesa del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ preparada en una mezcla rica en ciclohexano por <i>spin-coating</i>	107
Figura 3.32	Representación esquemática de la morfología CIC (cilindro en cilindro): el cilindro interior de polimetilmetacrilato se encuentra rodeado por una coraza del bloque B siendo el bloque S la matriz (izquierda). A la derecha se representa la planta del esquema anterior, esto es, la vista que se obtendría en una imagen de AFM	109
Figura 3.33	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de la superficie de una película gruesa obtenida en cloroformo del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$	110
Figura 3.34	Perfil topográfico de la imagen de AFM de altura del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$. empleando cloroformo como disolvente donde pueden apreciarse las dimensiones de las diferentes fases	110
Figura 3.35	Representaciones esquemáticas de morfologías lamelares mezcladas. (A) Periodicidad (A/C)B(A/C)B, (B) periodicidad ABC(A/C)B y coexistencia de	111

	morfología ml y ll. En ambos casos los dominios de B tienen disposición bucle o puente	
Figura 3.36	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de la superficie de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en tolueno por <i>spin-coating</i> ...	113
Figura 3.37	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de la superficie de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en una mezcla 70/30 benceno/ciclohexano por <i>spin-coating</i>	113
Figura 3.38	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de la superficie de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en una mezcla 30/70 benceno/ciclohexano	114
Figura 3.39	Ampliación de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de las imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de la superficie de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ obtenida en una mezcla 30/70 benceno/ciclohexano	114
Figura 3.40	Representación esquemática de la morfología giroidal: a) Simulación de la proyección vista en una imagen de AFM, b) Simulación 3D	115

Capítulo 4 Autoensamblado de mezclas de copolímeros SBM Pág.

Figura 4.1	Esquema ilustrativo de los posibles comportamientos de una mezcla AB/H _A a) copolímero puro b) <i>wet brush</i> c) <i>dry brush</i> d) macroseparación	125
Figura 4.2	Diagrama ternario con la localización del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ y las diferentes vías seguidas para su cambio de morfología	129
Figura 4.3	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> siguiendo la vía 1 de la figura 4.2	130
Figura 4.4	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> siguiendo la vía 1 de la figura 4.2	131
Figura 4.5	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 35/55/10 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s/\text{H}_m$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> siguiendo la vía 2 de la figura 4.2	131
Figura 4.6	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película de la mezcla 35/55/10 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/\text{H}_s/\text{H}_m$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> siguiendo la vía 2 de la figura 4.2	132
Figura 4.7	Esquema de la reacción ATRP para la síntesis del homopolímero S	137

Figura 4.8	Síntesis del homopolímero S vía ATRP. Comienzo de la síntesis (izda.), fin de la síntesis (dcha.)	138
Figura 4.9	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{8}\text{S}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	139
Figura 4.10	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 40/60 $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{8}\text{S}$ preparada en tolueno por <i>spin-coating</i>	140
Figura 4.11	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	141
Figura 4.12	Recreación 3D de la imagen de AFM (3 μm x 3 μm) de altura de la película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	141
Figura 4.13	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 30/70 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	142
Figura 4.14	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 30/70 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	143
Figura 4.15	Recreación 3D de la imagen AFM de altura de la película de la mezcla 30/70 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> y esquema de la nanoestructuración C_{60}	143
Figura 4.16	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla (30/70 $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}/^{15}\text{M}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> ..	146
Figura 4.17	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}/^{15}\text{M}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> ..	146
Figura 4.18	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}/^{15}\text{M}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> ..	147
Figura 4.19	Imagen de AFM (300 nm x 300 nm) de altura (dcha.) de una película de la mezcla 40/60 ($^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{3}\text{S}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> y representación esquemática de la morfología obtenida (izda.)	147
Figura 4.20	Diagrama ternario con la localización inicial del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ y la de la mezcla 30/70 $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}/^{8}\text{HM}$)	149
Figura 4.21	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 30/70 ($^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}/^{8}\text{M}$) preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	149
Figura 4.22	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de 3 μm x 3 μm de una película de la mezcla 30/70 $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}/^{8}\text{M}$ preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	150
Figura 4.23	Detalle de la imagen de AFM altura (izda.) fase (dcha.) de una película de la mezcla 30/70 $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}/^{8}\text{M}$ preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	150

Figura 4.24	Diagrama ternario en el que se indica la localización de los copolímeros SBM purificados y sin purificar	152
Figura 4.25	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ sin purificar preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	153
Figura 4.26	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ sin purificar preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> ..	153
Figura 4.27	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ sin purificar preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i> ...	154
Figura 4.28	Descripción esquemática tridimensional de la morfología <i>knitting pattern</i> descrita para copolímeros SEBM	155
Figura 4.29	Diagrama ternario que muestra la situación de la mezcla 50/50 ($^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ / $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$)	155
Figura 4.30	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una película del copolímero de la mezcla $^{98}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ sin purificar preparada en cloroformo por <i>spin-coating</i>	156

Capítulo 5	Obtención de fibras de copolímeros SBM a partir de la técnica del electrohilado	Pág.
Figura 5.1	Esquema de un sistema de electrohilado con disposición horizontal	166
Figura 5.2	a) Menisco capilar, b) Relajación de la tensión superficial por la concentración de las cargas en la superficie del menisco, c) Formación de cono de Taylor, d) Emisión del microchorro y formación de una electrovaporización o electrohilado	167
Figura 5.3	Inestabilidad en chorros cargados: a) Modo axialsimétrico b) <i>Whipping</i> c) <i>Splaying</i> o ramificado	168
Figura 5.4	Representación esquemática de los entrelazamientos entre cadenas poliméricas	170
Figura 5.5	Imágenes de SEM (100 X) de las mallas obtenidas por hilado de los copolímeros $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ (izda.), $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ (centro) y $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ (dcha.)	173
Figura 5.6	Imágenes SEM (2500 X) de las mallas obtenidas por hilado de los copolímeros $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$ (izda.), $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$ (centro) y $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$ (dcha.)	174

Figura 5.7	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$	175
Figura 5.8	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$	175
Figura 5.9	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$	176
Figura 5.10	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, de ^{60}S	176
Figura 5.11	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{96}\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$	177
Figura 5.12	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{88}\text{S}_{40}\text{B}_6\text{M}_{54}$	178
Figura 5.13	Imágenes de AFM de altura (izda.) y de fase (dcha.) de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de una malla electrohilada, obtenida en una disolución al 15 % (m/V) de cloroformo, del copolímero $^{90}\text{S}_{16}\text{B}_{18}\text{M}_{66}$	178
Figura 5.14	Representación esquemática del cálculo del ángulo de contacto de una gota de líquido para una situación hidrófoba (izda.) y una hidrofílica (dcha.)	179
Figura 5.15	Effecto de la estructura superficial en la conducta de mojabilidad de sustratos sólidos para los diferentes modelos teóricos	180

Índice de tablas

Capítulo 2 Purificación y caracterización química de copolímeros SBM

Tabla 2.1	Masas moleculares de los copolímeros en bruto calculadas en base a patrones de poliestireno	31
Tabla 2.2	Áreas de los picos 1 y 2 para cada uno de los copolímeros SBM	32
Tabla 2.3	Parámetros de solubilidad de los diferentes homopolímeros	34
Tabla 2.4	Parámetros de solubilidad de los diferentes disolventes empleados	34
Tabla 2.5	Fracción tribloque y porcentaje de impurezas presente en los copolímeros SBM	35
Tabla 2.6	Masas moleculares de los copolímeros purificados	38
Tabla 2.7	Tabla 2.7. Posiciones teóricas de los diferentes protones de S, B y M en el espectro $^1\text{H-RMN}$	41
Tabla 2.8	Asignaciones de los protones de S, B y M y áreas calculadas en los espectros $^1\text{H-RMN}$ obtenidos	41
Tabla 2.9	Ecuaciones propuestas para el cálculo de composición en moles de los copolímeros SBM	44
Tabla 2.10	Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por $^1\text{H-RMN}$	44
Tabla 2.11	Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por $^1\text{H-RMN}$	44
Tabla 2.12	Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por $^1\text{H-RMN}$	45
Tabla 2.13	Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por $^1\text{H-RMN}$	45
Tabla 2.14	Fracción tribloque extraído y porcentaje de impurezas presente en los copolímeros SBM	45
Tabla 2.15	Composición molar calculada por $^1\text{H-RMN}$ para las diferentes fracciones obtenidas en la purificación de los diferentes copolímeros purificados	46
Tabla 2.16	Composición en peso calculada por $^1\text{H-RMN}$ para las diferentes fracciones obtenidas en la purificación de los diferentes copolímeros purificados	46
Tabla 2.17	Fracciones másicas constituyentes de los copolímeros SBM purificados	47

	y relación porcentual copolímero tribloque/impurezas presentes en los mismos	
Tabla 2.18	Coefficiente de isotacticidad de los copolímeros purificados obtenidos por ^1H -RMN	48
Tabla 2.19	Estructura y asignación de los diferentes carbonos del bloque M	52
Tabla 2.20	Estructura y asignación de los diferentes carbonos del bloque S	53
Tabla 2.21	Estructura y asignación de los diferentes carbonos del bloque B	53
Tabla 2.22	Porcentaje relativo de $B_{1,4}$ trans y longitud de la secuencia $B_{1,4}$ para los copolímeros sin purificar	57
Tabla 2.23	Porcentaje relativo de $B_{1,4}$ trans y longitud de la secuencia $B_{1,4}$ para los copolímeros purificados	57
Tabla 2.24	Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por ^{13}C -RMN	58
Tabla 2.25	Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM sin purificar calculada por ^{13}C -RMN	58
Tabla 2.26	Composición molar de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por ^{13}C -RMN	58
Tabla 2.27	Composición en peso de cada bloque de los copolímeros SBM purificados calculada por ^{13}C -RMN	58
Tabla 2.28	Fracción tribloque extraído y porcentaje de impurezas presente en los copolímeros SBM	58
Tabla 2.29	Comparativa de las fracciones másicas de los diferentes bloques de los copolímeros SBM purificados obtenidas mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN	59
Tabla 2.30	Comparativa de la relación porcentual copolímero tribloque/impurezas presentes en los copolímeros SBM purificados obtenidas mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN	59
Tabla 2.31	Coefficiente de isotacticidad de los copolímeros purificados obtenidos por ^{13}C -RMN	61
Tabla 2.32	Nomenclatura de los copolímeros SBM en función de masa molecular y composición	61

Capítulo 3 Autoensamblado de copolímeros SBM

Pág.

Tabla 3.1	Valores de los parámetro de interacción de los pares de bloques de copolímeros SBM	73
-----------	--	----

Tabla 3.2	Características de los cantiléver de AFM empleados	82
Tabla 3.3	Características de las puntas de AFM empleadas	83
Tabla 3.4	Composición en peso y volumen de los copolímeros SBM	84
Tabla 3.5	Parámetros de solubilidad de los diferentes disolventes empleados y homopolímeros constituyentes de los bloques SBM	94
Tabla 3.6	Características de los bloques constituyentes del copolímero ${}^96\text{S}_{31}\text{B}_{36}\text{M}_{33}$; $w =$ fracciones en peso, $\phi =$ fracciones volumétricas, $\gamma =$ tensión superficial (polímero-aire) a 20 °C ^[33,34]	97
Tabla 3.7	Valores de tensión superficial para los pares de bloques de copolímeros SBM .	103
Tabla 3.8	Valores de energía cohesiva para los pares de bloques de copolímeros SBM	105

Capítulo 4 Autoensamblado de mezclas de copolímeros SBM Pág.

Tabla 4.1	Masas moleculares (M_n) de los bloques constituyentes de los copolímeros SBM	128
Tabla 4.2	Masas moleculares (M_n) e índice de polidispersidad (PD), de los homopolímeros comerciales empleados	129
Tabla 4.3	Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 100 °C	134
Tabla 4.4	Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 70 °C	134
Tabla 4.5	Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 70 °C tras el ajuste de la concentración de AIBN ...	135
Tabla 4.6	Condiciones de reacción para homopolímeros S sintetizados vía polimerización radicalaria a 70 °C tras el ajuste de la concentración de monómero	135
Tabla 4.7	Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de homopolímeros vía ATRP	139
Tabla 4.8	Condiciones de reacción para la síntesis del homopolímero M por polimerización radicalaria	145
Tabla 4.9	Condiciones de reacción para homopolímeros M sintetizados vía ATRP	146
Tabla 4.10	Fracciones máscas y porcentajes de impurezas SB y S constituyentes de los copolímeros SBM sin purificar	152

Listado de Símbolos y abreviaturas

% (m/V)	Expresión de la concentración masa soluto/volumen disolución (g/mL)
ε	Energía de interacción entre segmentos
δ	Desplazamiento químico
ρ	Perfiles de densidad
ϕ	Fracción volumétrica
χ_{AB}	Parámetro de interacción segmento-segmento de Flory-Huggins
γ_{AB}	Tensión interfaciales entre componentes
ϕ_{CMC}	Fracción volumétrica en la CMC
ΔG_M	Energía libre de Gibbs
ΔH_M	Entalpía de mezcla
χ_N	Parámetro termodinámico que marca la incompatibilidad entre bloques
ΔS_M	Entropía de mezcla
^{13}C -RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
^1H -RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
a	Espesor de la intercara
A_c/A_e	Relación entre la amplitud de consigna y la amplitud de ensayo (AFM)
AB	Copolímero dibloque constituido por los bloques A y B
ABC	Copolímero tribloque constituido por los bloques A, B y C
ABC, BAC, ACB, ABA	Diferentes secuencias de ordenamiento de copolímeros tribloque constituidos por bloques de A, B y/o C
AFM	Microscopia de fuerza atómica
AIBN	Azo-bis-isobutironitrilo
ATRP	Polimerización radicalaria controlada o por transferencia atómica
B	Bloque de polibutadieno, también se aplica al homopolímero y al monómero
$B_{1,2}$	Polibutadieno 1,2
$B_{1,4\text{ cis}}$	Polibutadieno 1,4 en configuración cis
$B_{1,4\text{ trans}}$	Polibutadieno 1,4 en configuración trans
BCC	Estructura cúbica centrada en el cuerpo

<i>BCP</i>	Copolímero de bloque
<i>BzBr</i>	Bromuro de bencilo
<i>c</i>	Estructura hexagonal o cilíndrica
<i>c₀c</i>	Estructura de cilindros en cilindro
<i>C-AFM</i>	Régimen de contacto (AFM)
<i>c₁c</i>	Estructura cilindros concéntricos
<i>CMC</i>	Concentración micelar crítica
<i>CuBr</i>	Bromuro de cobre
<i>D</i>	Periodo interlaminar
<i>DEPT</i>	Experimento multipulso (¹³ C-RMN)
<i>DMTA</i>	Análisis térmico-mecánico-dinámico
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>d_v</i>	Desplazamiento vertical de una viga en voladizo
<i>e</i>	Grosor del cantilever
<i>E'</i>	Módulo de almacenamiento
<i>E''</i>	Módulo de pérdidas
<i>EBCT</i>	Tomografía de electrones
<i>F_i</i>	Fuerza de interacción punta/superficie
<i>f₀</i>	Frecuencia de resonancia
<i>g</i>	Estructura giroide
<i>GPC</i>	Cromatografía de permeación en gel
<i>H</i>	Homopolímero
<i>hel</i>	Estructura helicoidal
<i>IC-AFM</i>	Régimen de contacto intermitente (AFM)
<i>IPN</i>	Redes poliméricas interpenetradas
<i>IR</i>	Espectroscopia infrarroja
<i>ISI</i>	Copolímero de poliisopreno- <i>b</i> -poliestireno- <i>b</i> -poliisopreno
<i>ISL</i>	Límite de segregación intermedio
<i>ISP</i>	Copolímero tribloque de poliisopreno- <i>b</i> -poliestireno- <i>b</i> -polivinilpiridina
<i>K</i>	Constante de muelle de una viga en voladizo

k	Longitud de Kuhn
K_B	Constante de Boltzmann
KBr	Bromuro potásico
K_v	Constante de muelle
l	Estructura lamelar
L	Longitud del cantilever
M	Bloque de polimetilmetacrilato, también se aplica al homopolímero y al monómero
m	Diada meso
M_0, I_0	Concentraciones iniciales de monómero e iniciador
ml	Estructura de lamelas mezcladas
mm	Triada isotáctica
M_n	Masa molecular promedio en número
mr	Triada heterotáctica
M_w	Masa molecular promedio en masa
N	Grado de polimerización global
NC-AFM	Régimen de no-contacto (AFM)
NOE	Efecto de adquisición del espectro de carbono desacoplado
OBDD	Estructura bicontinua ordenada doble diamante
ODT	Transición orden-desorden
p	Conversión
PD	Índice de polidispersidad
pl	Estructura de lamelas perforadas
PSPD	Fotodetector de posición
q	Vector de onda
q^*	Vector de onda
R	Constante universal de los gases
r	Diada racémica
r_a	Media aritmética de los valores de rugosidad
RMN	Resonancia magnética nuclear

r_q	Raíz cuadrada de la desviación media de los valores de rugosidad
rr	Triada sindiotáctica
r_s	Rugosidad superficial
s	Estructura esférica
S	Bloque de poliestireno, también se aplica al homopolímero y al monómero
SB	Copolímero dibloque de poliestireno- <i>b</i> -polibutadieno
SBM	Copolímero tribloque de poliestireno- <i>b</i> -polibutadieno- <i>b</i> -polimetacrilato
SBT	Copolímero de poliestireno- <i>b</i> -polibutadieno- <i>b</i> -polimetacrilato de terc-butilo
$SCFT$	Teoría del campo autocoherente
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños
SI	Copolímero de poliestireno- <i>b</i> -poliisopreno
SIS	Copolímero de poliestireno- <i>b</i> -poliisopreno- <i>b</i> -poliestireno
s_{oc}	Estructura de esferas sobre cilindro
s_{os}	Estructura de esferas sobre esferas
SPM	Microscopia de barrido por sonda
SSL	Límite de segregación fuerte
ST	Copolímero de poliestireno- <i>b</i> -polimetacrilato de terc-butilo
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transición vitrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
T_m	Temperatura de fusión
TMS	Tetrametilsilano
ul	Estructura de lamelas onduladas
$UV-Vis$	Espectroscopia ultravioleta-visible
w_c	Anchura del cantilever
w	Fracción en peso
WSL	Límite de segregación débil
x_n	Grado de polimerización promedio en número
Z	Número de vecinos más cercanos a la celda de configuración del copolímero

δ_i	Parámetro de solubilidad de la especie I
θ	Ángulo de contacto
S_0	Superficie superior del sustrato
S_1	Superficie inferior del sustrato
r_p	Radio de la punta empleada en AFM