



I N T E M A



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MATERIALES  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

MATERIALES FUNCIONALES  
OBTENIDOS POR AUTOENSAMBLADO DE  
COPOLÍMEROS DE BLOQUE SEMICRISTALINOS  
EN MATRICES POLIMÉRICAS

Trabajo de Tesis presentado por

**Lic. RUTH NOEMÍ SCHMARSOW**

para optar por el grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

ABRIL 2023

MAR DEL PLATA, BUENOS AIRES, ARGENTINA

DIRECTOR

**Dr. WALTER F. SCHROEDER**

CODIRECTORA

**Dra. ILEANA A. ZUCCHI**



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



I N T E R M A



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MATERIALES  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

MATERIALES FUNCIONALES  
OBTENIDOS POR AUTOENSAMBLADO DE  
COPOLÍMEROS DE BLOQUE SEMICRISTALINOS  
EN MATRICES POLIMÉRICAS

Trabajo de Tesis presentado por

**Lic. RUTH NOEMÍ SCHMARSOW**

para optar por el grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

ABRIL 2023

MAR DEL PLATA, BUENOS AIRES, ARGENTINA

DIRECTOR

**Dr. WALTER F. SCHROEDER**

CODIRECTORA

**Dra. ILEANA A. ZUCCHI**

# Agradecimientos

---

Muchas veces logramos llegar a lugares que ni cabían en nuestra imaginación y eso es lo que la tesis doctoral me ha dejado como aprendizaje número uno. Creo firmemente que si te esforzás suficiente (y tenés una cuota importante de suerte y privilegios), los sueños y los deseos pueden llegar a cumplirse si se trabaja para ello. De la misma manera, sé que nadie llega a sus objetivos si no es capaz de rodearse de una red de contención que soporte el peso de los malestares que trae la frustración cuando las cosas no van bien. Por esto y por muchas cosas más, me tomaré la libertad de dejar escritos los agradecimientos de la forma más sincera y resumida, a aquellos que de una manera u otra me permitieron llegar hasta este punto en mi formación profesional y también a las personas que fueron mi red de seguridad durante toda mi vida, pero esencialmente, durante esta etapa que se termina.

Quiero agradecer muy especialmente a mis directores de Tesis, al Dr. Walter Schroeder y la Dra. Ileana Zucchi. Encontré en ustedes ejemplos a seguir como profesional y como persona. Espero haber aprendido de la mejor manera lo que supieron darme estos años. Gracias por tener la mejor predisposición para conmigo siempre. Y quiero agradecerles también a sus familias, por estos años tenerles paciencia cuando mi trabajo demandó más de lo planeado.

A PolNANO por darme lugar dónde realizar este trabajo, pero también, por ser un grupo humano hermoso con los que he compartido todos estos años.

A CIC, CONICET y UNMdP por el financiamiento de este trabajo.

Al Dr. Marcelo Ceolin, al Dr. Gustavo Arenas, al Dr. Raúl Procaccini y al Ing. Ulises Casado por las horas invertidas en mediciones y experimentos para que esta tesis pueda concretarse. Y al personal de apoyo del instituto, por su ayuda, gracias.

Al Dr. Prof. Alejandro Müller, por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y lograr colaboraciones de gran impacto en mi carrera. Gracias también al Dr. Matías Picchio por los trabajos en conjunto y la confianza que tuvo para conmigo.

Al Dr. Carlos Díaz, porque gracias a sus palabras, hoy estoy en el lugar donde estoy y puedo presentar esta tesis. Probablemente vos ni te acuerdes, pero las charlas con vos han cambiado vidas, no sólo la mía. Gracias por ayudarnos a pensar más allá para poder elegir mejor.

A la Dra. Julieta Puig, porque sin su ayuda en el comienzo, sin su amistad y consejos durante todos estos años, esta tesis no llegaría ni a ser la mitad de lo que es.

A mis compañeros, colegas, amigos y amigas del INTEMA. A *las chicas de la ofi* por el tiempo compartido, por estar dispuestas a escucharme y ayudarme siempre.

A mi familia, a Jorge y Graciela, mis padres. A mis hermanos. A Natalia, mi hermana que, a pesar de estar a un océano de distancia, nunca me dejó sola y siempre me apoyó en cada paso. Gracias a Sy. A mi familia política, por esos almuerzos de domingo y las palabras de aliento.

A mis amigos de siempre. A Carla, Ailén, Gonzalo, Pablo, Ignacio, Valeria, Julián, Yanel, Jasmin, Micaela, Rocio, Melisa G., Matthäus, Victoria y Magali. Son mi familia del corazón y han celebrado conmigo cada logro y me han sostenido cuando sentía que no iba a poder más. Gracias.

A mis amigos que viven lejos pero nunca se alejaron y me enseñaron a ver la vida diferente.

A mi co-equiper de carrera y a mi apoyo incondicional estos últimos meses. Gracias a la Lic. Prof. y futura Dra. Nayla Loes. Qué afortunada soy de tenerte en mi vida.

A Juan, que ha soportado lo inimaginable y sigue amándome de todas maneras. Te debo mucho y te amo más. Gracias por tu apoyo, tu amor, tu paciencia, por mantener nuestra casa, a Indirita y al Negro cuando yo no podía ni conmigo misma. Él me acercó esta oportunidad de beca porque, como de costumbre, creyó más en mí de lo que lo hice yo misma y acá estoy, escribiendo estas líneas para cerrar los agradecimientos de mi tesis doctoral. Gracias.

# Resumen

---

## Resumen

En este trabajo de Tesis Doctoral se presentan materiales funcionales obtenidos por autoensamblado de un copolímero de bloque (CPB) semicristalino en matrices poliméricas. Particularmente, se trabajó con un copolímero del tipo polietileno-*b*-poli(óxido de etileno) (PE-*b*-PEO), en dos matrices poliméricas diferentes: una matriz epoxi con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por encima de la temperatura ambiente, y una matriz dimetacrilato con una  $T_g$  subambiente. En la primera etapa del trabajo, se dilucidaron los mecanismos de autoensamblado del CPB en las matrices poliméricas, y se establecieron las condiciones para la preparación de nanoestructuras micelares elongadas, con relación de aspecto controlada. Específicamente, se obtuvieron desde plateletas de 20 nm de longitud, hasta nanocintas micelares de varios micrones de largo. Se demostró que las nanoestructuras elongadas tienen la capacidad de formar redes supramoleculares en ambas matrices poliméricas.

Se analizó el efecto de la matriz sobre el comportamiento de cristalización-fusión de los bloques PE y PEO en la red supramolecular y, a su vez, el efecto de la red sobre las propiedades de barrera y de memoria de forma del material obtenido. Con el objetivo de utilizar el efecto fototérmico para modular estas propiedades de manera remota, se optimizó un protocolo de síntesis fotoquímica in situ de nanopartículas de oro (AuNPs) en las matrices poliméricas. Utilizando esta estrategia, se demostró que la temperatura del material puede ser incrementada hasta más de 100 °C en pocos segundos de irradiación con una fuente de luz láser. De este modo, fue posible operar un ciclo de memoria de forma del material de manera remota, con control espacial y temporal.

La combinación de autoensamblado de copolímeros de bloque semicristalinos, fotopolimerización y síntesis in situ de nanopartículas metálicas puede conducir a la obtención de materiales con propiedades funcionales avanzadas y con potenciales aplicaciones en diversos campos tecnológicos.

## Abstract

This doctoral thesis presents functional materials obtained through self-assembly of a semicrystalline block copolymer (BCP) in polymer matrices. Specifically, a polyethylene-*b*-poly(ethylene oxide) (PE-*b*-PEO) copolymer was used in two different polymer matrices: an epoxy matrix with a glass transition temperature ( $T_g$ ) above room temperature and a dimethacrylate matrix with a subambient  $T_g$ . In the first stage of the work, the self-assembly mechanisms of the BCP in the polymer matrices were elucidated, and the conditions for the preparation of elongated micellar nanostructures with controlled aspect ratio were established. Elongated nanostructures ranging from 20 nm platelets to micrometer-sized micellar ribbons were obtained. It was demonstrated that the elongated nanostructures have the ability to form supramolecular networks in both polymer matrices.

The effect of the matrix on the crystallization-melting behavior of the PE and PEO blocks in the supramolecular network was analyzed, as well as the effect of the network on the barrier and shape memory properties of the material obtained. With the aim of using the photothermal effect to remotely modulate these properties, an in situ photochemical synthesis protocol for gold nanoparticles (AuNPs) in the polymer matrices was optimized. Using this strategy, it was demonstrated that the temperature of the material can be increased to over 100 °C in a few seconds of irradiation with a laser light source. In this way, it was possible to operate a shape memory cycle of the material remotely, with spatial and temporal control.

The combination of self-assembly of semicrystalline block copolymers, Photopolymerization, and in situ synthesis of metallic nanoparticles can lead to the production of materials with advanced functional properties and potential applications in various technological fields.

# Índice

---

# Índice

<b>Resumen</b> .....	
<b>Abstract</b> .....	
<b>Índice</b> .....	
<b>Capítulo I: Introducción general y objetivos</b> .....	
1 Introducción general.....	I-1
1.1 Estrategias de síntesis.....	I-2
1.2 Copolímeros.....	I-3
1.2.1 Copolímeros en soluciones.....	I-7
1.2.2 Cambio a solventes reactivos para la inclusión en matrices poliméricas.....	I-11
1.2.3 Redes supramoleculares a partir de copolímeros semicristalinos.....	I-12
1.3 Propiedades funcionales.....	I-14
1.3.1 Permeabilidad .....	I-14
1.3.2 Memoria de forma.....	I-16
1.3.3 Activación de propiedades de manera remota a partir del efecto fototérmico. ....	I-17
2 Objetivos.....	I-22
<b>Capítulo II: Nanoestructuras micelares de longitud controlada</b> .....	
2.1. Introducción.....	II-1
2.2. Objetivo.....	II-6
2.3. Parte Experimental.....	II-7
2.3.1 Materiales .....	II-7
2.3.2 Preparación de muestra .....	II-10
2.3.3 Polimerización de DGEBA .....	II-11
2.4. Resultados y Discusión .....	II-12
2.4.1 Selección de un iniciador térmico.....	II-12
2.4.2 Fotoiniciador y parámetros de irradiación.....	II-15
2.4.3 Sistema de curado dual (termocurado//fotocurado).....	II-18
2.4.4 Preparación de materiales nanoestructurados.....	II-19
2.4.5 Comportamiento durante la reacción de polimerización a 120 °C .....	II-21
2.4.6 Cristalización de los bloques PE durante el enfriamiento.....	II-23
2.4.7 Caracterización de las nanoestructuras resultantes.....	II-28
2.4.8 Mecanismo de elongación micelar .....	II-37
2.4.9 Comportamiento reológico de la muestra $x_t = 0$ .....	II-41
2.5. Conclusiones parciales .....	II-43

<b>Capítulo III: Redes supramoleculares a partir de micelas elongadas</b> .....	
3.1. Introducción.....	III-1
3.3. Parte Experimental.....	III-5
3.3.1. Materiales.....	III-5
3.3.2. Preparación de la muestra .....	III-5
3.4. Resultados y Discusión .....	III-7
3.4.1. Matriz PEGDMA sin modificar .....	III-7
3.4.2. Preparación y caracterización de mezclas CPB/PEGDMA sin fotocurar .....	III-9
3.4.3. Preparación y caracterización de materiales CPB/PEGDMA fotocurados .....	III-18
3.4.4. Análisis del proceso de cristalización y su influencia en la formación de la red supramolecular.....	III-22
3.4.5. Cinética de cristalización del PE y estudios de fraccionamiento .....	III-26
3.5. Conclusiones parciales .....	III-39
<b>Capítulo IV: Materiales con efecto fototérmico</b> .....	
4.1. Introducción.....	IV-1
4.2. Objetivo .....	IV-4
4.3. Parte Experimental.....	IV-5
4.3.1. Materiales .....	IV-5
4.3.2. Preparación de las muestras AuNPs/epoxi o AuNPs /PEGDMA.....	IV-6
4.3.3. Preparación de las muestras AuNPs/CPB/epoxi o AuNPs/CPB/PEGDMA.....	IV-7
4.4. Resultados y Discusión .....	IV-8
4.4.1. Materiales basados en una matriz epoxi, modificados con AuNPs .....	IV-8
4.4.1.1. <i>Síntesis y caracterización de materiales AuNPs/epoxi</i> .....	IV-8
4.4.1.2. <i>Polimerización de la matriz epoxi</i> .....	IV-11
4.4.1.3. <i>Fotorreducción del precursor metálico</i> .....	IV-15
4.4.1.4. <i>Crecimiento y agregación de partículas durante la irradiación</i> .....	IV-19
4.4.2. Matrices poliméricas modificadas con AuNPs y CPB para la obtención de materiales funcionales .....	IV-30
4.4.2.1. <i>Síntesis de materiales AuNPs/CPB/epoxi</i> .....	IV-30
4.4.2.2. <i>Síntesis de materiales AuNPs/CPB/PEGDMA</i> .....	IV-33
4.5. Conclusiones parciales .....	IV-36
<b>Capítulo V: Propiedades funcionales</b> .....	
5.1. Introducción.....	V-1
5.2. Objetivo .....	V-7
5.3. Parte Experimental.....	V-8

5.3.1	Preparación de materiales.....	V-8
5.4	Resultados y discusión .....	V-11
5.4.1	Permeabilidad .....	V-11
5.4.2	Comportamiento mecánico y efecto de memoria de forma en materiales CPB/PEGDMA.....	V-23
5.4.3	Efecto de memoria de forma moderado por el efecto fototérmico.....	V-29
5.5	Conclusiones parciales .....	V-32
<b>Capítulo VI: Conclusiones y trabajo a futuro.....</b>		
	Conclusiones globales .....	VI-1
	Trabajo a futuro .....	VI-4
<b>Referencias bibliográficas.....</b>		
<b>Producción científica..... P-1</b>		
	Publicaciones en revistas nacionales e internacionales .....	P-2
	Presentaciones a congresos y eventos científico-tecnológicos .....	P-3
<b>Anexo I. Técnicas y métodos experimentales ..... AI-1</b>		
1	<i>Espectroscopía UV- Visible</i> .....	AI-2
2	<i>Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	AI-2
3	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i> .....	AI-3
4	<i>Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)</i> .....	AI-3
4.1	<i>Ensayos dinámicos</i> .....	AI-3
4.2	<i>Cinética de cristalización isotérmica continua</i> .....	AI-4
4.3	<i>Cinética de cristalización por pasos</i> .....	AI-5
4.4	<i>Autonucleación (o SN, por sus siglas en inglés Self-Nucleation)</i> .....	AI-6
4.5	<i>Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (o SSA, por sus siglas en inglés Successive self-nucleation and annealing )</i> .....	AI-7
5	Microscopía óptica de Transmisión (MOT).....	AI-8
6	Microscopía de transmisión de electrones (TEM).....	AI-9
7	Difracción de rayos X a bajo ángulo (WAXS, por sus siglas en inglés, Wide Angle X-ray Scattering).....	AI-9
8	Dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS) .....	AI-9
9	Permeabilidad .....	AI-15
9.1	Determinación de la permeabilidad al vapor de agua .....	AI-15
9.2	<i>Determinación del coeficiente de difusión</i> .....	AI-17
10	Reometría .....	AI-18
10.1	<i>Propiedades mecánicas</i> .....	AI-18

10.2	<i>Caracterización del comportamiento de memoria de forma</i> .....	AI-19
11	Cuantificación del efecto fototérmico.....	AI-20
	<b>Anexo II. Reactivos y mecanismos de reacción</b> .....	<b>AII-1</b>
	<i>Sección I. Polimerización por radicales libres</i> .....	AII-2
	<i>Sección II. Mecanismo de polimerización catiónica en cadena</i> .....	AII-5
	<i>Sección III. Mecanismo de polimerización aniónica en cadena</i> .....	AII-7
	<i>Sección IV. Mecanismo propuesto para la síntesis one- pot de nanocompuestos AuNPs/epoxi</i> .....	AII-11
	<b>Anexo III. Análisis de cristalización</b> .....	<b>AIII-1</b>
	Cinética isotérmica para el bloque PE en el CPB puro .....	AIII-2
	Resultados para el tratamiento de autonucleación para muestras PEGDMA puro y CPB/PEGDMA .....	AIII-5

## Capítulo I

# Introducción general y objetivos

---

## **1 Introducción general**

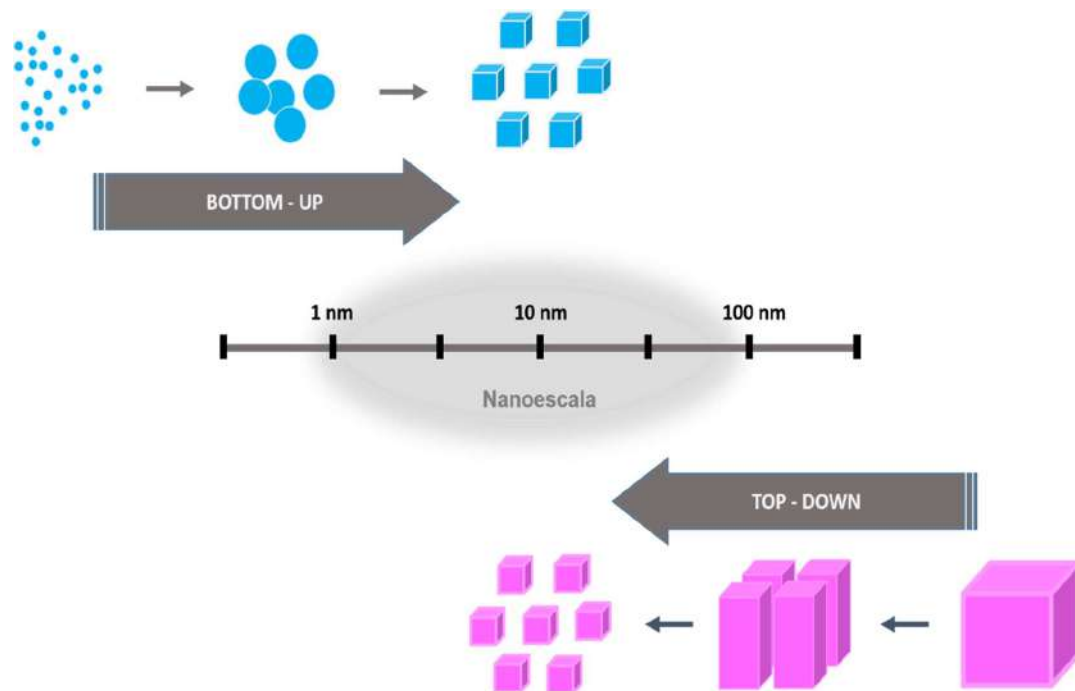
Existe un creciente interés en el área de la ciencia e ingeniería de materiales en el diseño y desarrollo de materiales modificados estructuralmente, impulsado por la necesidad de suplir nuevas demandas por medio de propósitos funcionales específicos a partir de sus propiedades.<sup>1</sup> La importancia en el control durante la formación de la estructura del material, especialmente a escala nanométrica, se ha incrementado debido a la potencialidad de aplicación de los nuevos materiales en diversos campos tecnológicos como por ejemplo, su uso como membranas, soportes para catálisis, materiales con memoria de forma, recubrimientos, etc.<sup>2,3</sup>

Los nanocompuestos poliméricos son materiales compuestos que contienen estructuras inorgánicas u orgánicas de tamaño nanométrico dispersas en una matriz polimérica. Estas estructuras, también conocidas como cargas nanométricas, pueden ser de diferentes tipos, como nanopartículas metálicas, nanocintas, nanotubos de carbono, nanocristales de celulosa, arcillas modificadas, etc.<sup>1</sup> Sin embargo, la incorporación de nanoestructuras en la matriz polimérica presenta desafíos técnicos y científicos, como lograr una dispersión homogénea en la matriz, evitar la formación de aglomerados y el deterioro de las propiedades mecánicas del material debido a la pobre interacción química entre las nanoestructuras y propia matriz. Por lo tanto, el diseño y desarrollo de nanocompuestos poliméricos funcionales es un área de investigación en constante evolución, que busca optimizar la dispersión y la estabilidad de las nanoestructuras en la matriz, al tiempo que se maximizan las propiedades del material compuesto.

A continuación, se explicarán las formas de obtención de materiales nanométricos más conocidas.

## 1.1 Estrategias de síntesis

Existen dos grandes grupos de métodos de síntesis para la obtención de los materiales nanométricos o nanoestructurados basados en el enfoque elegido para trabajar. En Figura I. 1 se puede observar una simplificación de los mismos. Si se comienza trabajando desde las unidades moleculares en un enfoque de “construcción” de abajo hacia arriba, se encuentran el conjunto de técnicas de síntesis denominado “*Bottom up*”, donde los principales protagonistas son los métodos químicos. Por otro lado, si se comienza desde la escala macro o micro y se desea obtener resultados nanométricos, el método es clasificado como “*Top-down*”; dentro de este grupo principalmente se utilizan herramientas que involucran procesos físicos.<sup>4</sup>



**Figura I. 1.** Métodos de obtención de nanoestructuras. Adaptación de Mittal y col., 2013.<sup>5</sup>

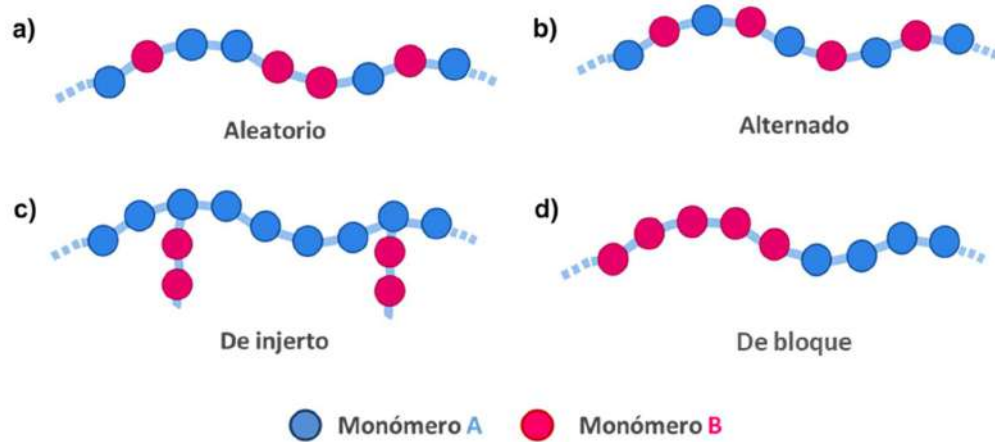
Dentro de los métodos *Bottom up* están aquellos que parten de fase gaseosa y aquellos que parten de fase líquida. Entre los primeros se destacan la deposición física y la deposición química mientras que, en el segundo grupo, se encuentran las reacciones en microemulsiones,

descomposición térmica, síntesis hidrotermal, síntesis solvotermal, métodos Sol-Gel, fotoquímica, reducción por vía química, reducción por vía electroquímica, y autoensamblado de moléculas anfifílicas, entre otros. Por otro lado, a partir de los métodos *Top-down* es posible obtener nanoestructuras relativamente grandes y de tamaños muy diversos, resultando en una distribución de tamaño ancha y poco controlada. Esto se debe a que estos procesos se basan principalmente en procesos físicos, como la molienda y pulverizado de elementos a escala macro hasta llegar al tamaño nanométrico. Dentro de estos métodos se encuentran la ablación láser y la pulverización catódica.<sup>6-8</sup>

En este trabajo se utilizarán diversas técnicas de síntesis basadas en métodos *Bottom Up*, utilizando como precursores macromoléculas denominadas copolímeros de bloque, que forman nanoestructuras por autoensamblado y también sales inorgánicas, que son precursores de nanopartículas metálicas (NPs). Ambos tipos de nanoestructuras se utilizarán para modificar matrices poliméricas y así obtener nuevas propiedades funcionales.

## **1.2 Copolímeros**

Los copolímeros son macromoléculas constituidas por dos o más unidades monoméricas químicamente diferentes, unidas entre sí por enlaces covalentes. Como se observa en la Figura I. 2, existen diferentes clasificaciones para los mismos, dependiendo de la forma en que las unidades monoméricas se distribuyen o se suceden a lo largo de la cadena macromolecular. Pueden clasificarse como aleatorios o random (a), alternados (b), de injerto (c) o de bloque (d).



**Figura I. 2.** Clasificación de copolímeros.

En el caso de los copolímeros de bloque (CPB), los monómeros u homopolímeros que forman los bloques pueden ser amorfos, combinación de semicristalinos y amorfos o semicristalinos.<sup>9</sup> La estructura del CPB también está caracterizada por el índice de polidispersidad del peso molecular (IPD), que se calcula como el cociente entre peso molecular promedio en masa ( $M_w$ ), respecto al peso molecular promedio en número ( $M_n$ ). Ecuación I. 1.<sup>10</sup>

$$IPD = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Ec. I. 1}$$

Cuando los bloques son química y termodinámicamente incompatibles, se genera repulsión entre ellos provocando una separación de fases espontánea, cuyo alcance se circunscribe a la escala nanométrica debido a que los bloques están unidos por enlaces covalentes. Este proceso se conoce como *microseparación de fases*<sup>11,12</sup> y esto sucede a una temperatura específica denominada *Temperatura de Transición Orden-Desorden* ( $T_{TOD}$ ).

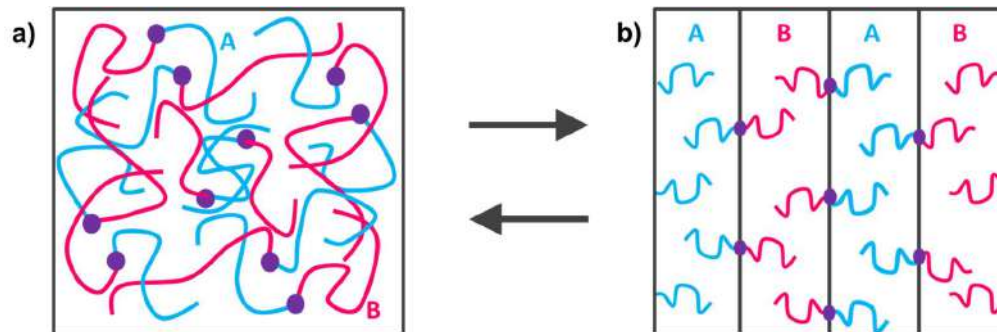
Si nos centramos específicamente en un CPB sencillo, del tipo A-*b*-B, la transición orden-desorden estará dominada por tres factores principales:<sup>11,13</sup>

-El volumen relativo de la fracción  $f$  correspondiente a cada bloque, que es utilizado para caracterizar la composición del CPB.

-El parámetro  $\chi$  de Flory-Huggins, que es utilizado para caracterizar la interacción entre los bloques y es proporcional al cambio de temperatura como  $1/T$ .<sup>14</sup>

- El grado total de polimerización o el número total de monómeros por cadena de polímeros que forman el dibloque ( $N = N_A + N_B$ ).

El producto entre los factores  $\chi$  y  $N$ ,  $\chi N$ , expresa el balance entálpico-entrópico que caracteriza la separación de fases de un copolímero. Cuando el valor de  $\chi N$  está en un valor por debajo del valor crítico, las cadenas de A y B están mezcladas a nivel molecular como se representa en la Figura I. 3, a). Sin embargo, cuando  $\chi N$  supera el valor crítico, las cadenas de A y B se segregan en las fases ricas en A y B respectivamente hacia un estado ordenado Figura I. 3, b).

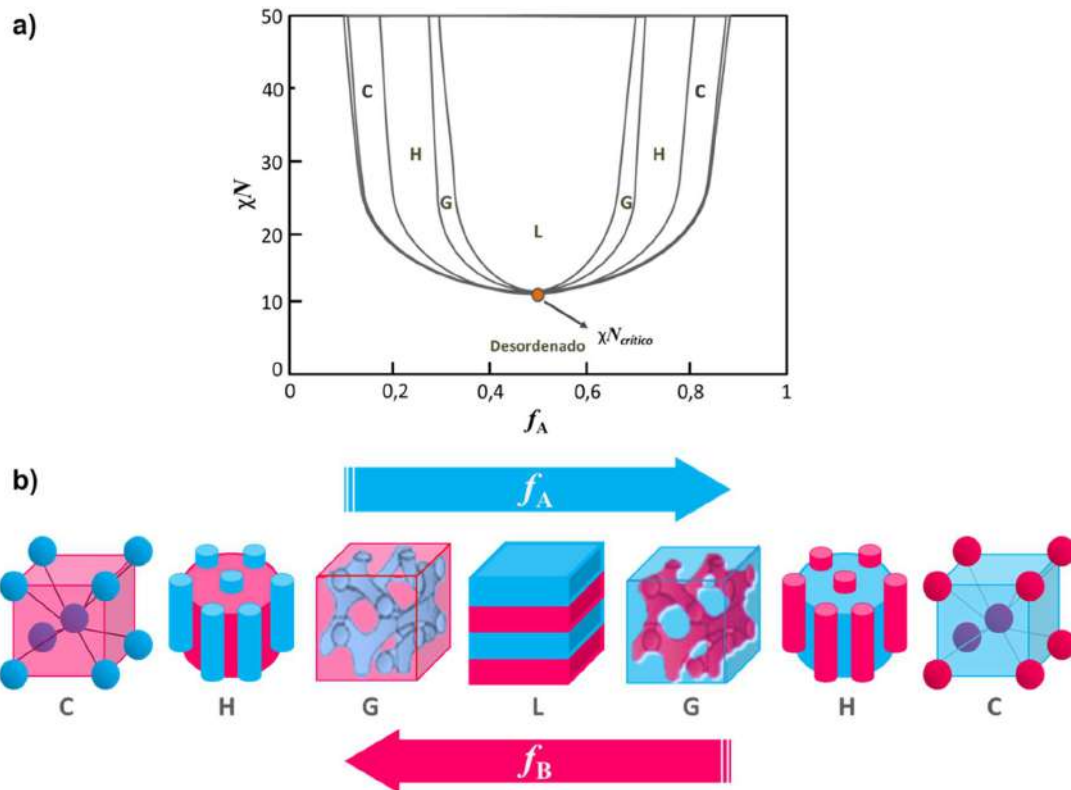


**Figura I. 3.** Ilustración de la disposición de las cadenas del copolímero de bloque en estado desordenado (a) y en estado ordenado (b).

A partir de la aparición de nuevas teorías en relación al comportamiento de los CPB respecto a la dependencia del factor  $\chi$  con la temperatura, surgió una forma mejorada de la *Teoría del Campo Autoconsistente* (SCFT, por sus siglas en inglés, Self-Consistent Field Theory) que puede explicar de manera bastante apropiada el comportamiento de fase del CPB.<sup>15</sup>

Matsen *y col.*,<sup>16</sup> calcularon un diagrama de fase teórico para un CPB genérico del tipo A-*b*-B basado en SCFT que muestra los cambios de fase en función de los valores de la fracción del monómero A y de  $\chi N$ . (Figura I. 4)

Por debajo del  $\chi N$  crítico las cadenas del copolímero, como se mencionó anteriormente, se encuentran en estado desordenado, pero cuando se supera ese valor y se atraviesa la curva transición, el copolímero puede adoptar diversas formas termodinámicamente estables en un estado ordenado.



**Figura I. 4.** a) Diagrama de fases para un copolímero dibloque A-*b*-B con comportamiento UCST en función de  $f_A$ , la fracción del monómero A, y el producto  $\chi N$ . b) Morfologías típicas de estructuras termodinámicamente estables formadas por el ordenamiento de microseparación de fases. C =esferas en estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (BCC), H= Cilindros con empaquetamiento hexagonal, G= doble giroide y L= lamelas.<sup>17</sup>

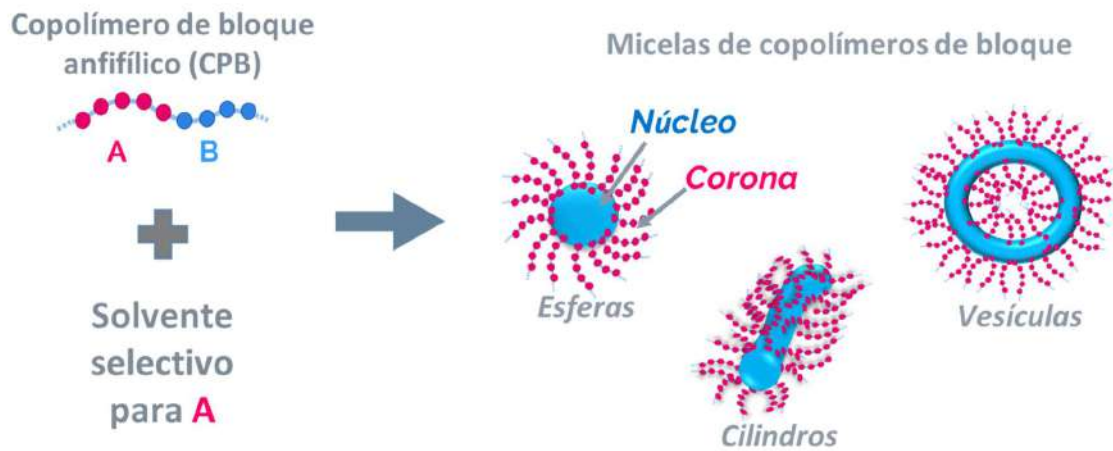
La morfología que puede adoptar el copolímero al ordenarse dependerá de diversos factores, pero principalmente, de la naturaleza de los monómeros y de la relación volumétrica entre los bloques que lo componen. Si es del tipo dibloque, A-*b*-B, estas fracciones estarán representadas por los valores de  $f_A$  y  $f_B$ .<sup>17</sup> La estructura formada depende de la arquitectura y composición de los bloques. Por ejemplo, un CPB con bloques de volumen comparable exhibirá una morfología del tipo lamelar (L). Un aumento en la asimetría composicional producirá la siguiente secuencia de fases: giroide (G), cilíndrica (H) y esférica (C), en ese orden. Por ejemplo, si  $f_A < 0,5$ , el bloque A se dispersa dentro de una fase continua del bloque B. Al aumentar el valor de  $f_A$ , esto impulsa la transformación desde C → H → G → L, como morfología final. En el caso contrario, si  $f_B < 0,5$  (o  $f_A > 0,5$ ), será el bloque B el que se disperse en una fase continua de bloque A, también siguiendo el mismo patrón de ordenamiento, partiendo desde C hasta L.<sup>18</sup>

Es importante mencionar que, además de los factores propios entre las interacciones entre los bloques A y B, factores externos pueden afectar la formación de las nanoestructuras. Por ejemplo, el tipo de solvente, la concentración de los polímeros en solución, la presencia de aditivos, y la temperatura de trabajo, entre otros.

### **1.2.1 Copolímeros en soluciones**

Cuando un solvente actúa de manera preferencial ante diferentes solutos, se lo considera un solvente selectivo. Este comportamiento depende de numerosos factores como la polaridad, la solubilidad, el tamaño molecular y la carga eléctrica de las sustancias a disolver, así como de las propiedades químicas y físicas propias. Ciertos CPB poseen la propiedad de ser anfifílicos y en presencia de un solvente selectivo pueden separarse en microfases debido a que sus bloques tienen diferentes afinidades de solvatación. Esta separación ocurre en función de las condiciones de trabajo y puede generar microestructuras con propiedades físicas y químicas distintas en cada fase.

Cuando un CPB anfifílico se pone en contacto con una gran cantidad de solvente selectivo para uno de los bloques, las unidades de copolímero se organizan de manera tal de formar estructuras micelares que pueden adoptar distintas morfologías, tales como esferas, cilindros y vesículas, entre otras. El bloque afín queda dispuesto hacia el solvente formando la “corona” de la estructura micelar que se genera, y el bloque insoluble queda protegido del solvente siendo parte del “núcleo”.<sup>19</sup> (Figura I. 5) La morfología adoptada dependerá de diversos factores, tales como la longitud de cada bloque, la concentración, la relación entre los parámetros de interacción bloque-solvente y bloque-bloque, y la temperatura.<sup>20,20,21</sup>



**Figura I. 5.** Esquema de autoensamblado de CPB anfifílico en un solvente selectivo para uno de los bloques. Algunos ejemplos de morfologías resultantes: esferas, cilindros y vesículas.

El autoensamblado de CPB anfifílicos en solventes selectivos se encuentra entre las distintas estrategias de síntesis reportadas para la preparación de nanoestructuras. Mediante este enfoque, es posible obtener nanoestructuras con características específicas (ancho, largo, polidispersidad de tamaño) y moderar las propiedades del material final obtenido, de una manera sencilla.<sup>22</sup>

Las micelas esféricas constituyen el arreglo micelar más común, sin embargo también se pueden preparar otros agregados micelares específicos como micelas cilíndricas, vesículas o micelas con múltiples compartimentos, controlando varios factores como la composición, la fuerza iónica, la concentración de polímero y la selectividad del solvente. Aquí se describen los factores más comunes:

-Selección del solvente: El solvente debe ser capaz de solubilizar al menos un bloque del copolímero y promover la formación de micelas. La elección del solvente se basará en la polaridad del copolímero y de los grupos terminales.

-Concentración del copolímero: La concentración del copolímero es un factor crítico en la formación de micelas. En general, se requieren concentraciones más altas de copolímero para la formación de micelas en comparación con otras estructuras autoensambladas. Dentro de este punto es necesario mencionar que existe una concentración mínima de CPB en solución necesaria para formar micelas estables y se denomina *Concentración Micelar Crítica (CMC)*. Por encima de la CMC, el número y/o tamaño de las micelas mantienen una relación proporcional a la concentración del CPB. La CMC también puede ser utilizada para determinar la eficacia de un CPB para actuar como un agente tensioactivo o emulsionante.<sup>23</sup>

-Temperatura: Como se mencionó anteriormente, la miscibilidad del copolímero está sujeta a la temperatura y afecta la solubilidad del copolímero y la cinética de autoensamblado.

-pH: El pH puede influir en la formación de micelas a través de la ionización de los bloques hidrofílicos y la formación de cargas eléctricas.

Es importante destacar que estas condiciones son solo una guía general y que la formación de micelas puede depender de muchos otros factores como las condiciones de síntesis, el tiempo de incubación, la presencia de otros compuestos además de las distintas interacciones que existen

entre bloque-bloque y bloque-solvente, como por ejemplo del tipo  $\pi$ - $\pi$ , electroestáticas, solubilidad, fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno.<sup>24</sup>

A mediados de la década de 1990, Eisenberg *y col.*,<sup>25</sup> demostraron que es posible manipular la composición del polímero y/o del solvente para obtener micelas no esféricas. Por ejemplo, en el caso de poliestireno-*bloque*-poli(óxido de etileno) (PS-*b*-PEO) se obtuvieron micelas de tipo fibra, largas y uniformes en agua. Por otro lado, cuando el copolímero se disolvió en dimetilformamida (DMF) o tetrahidrofurano (THF), se obtuvieron micelas esféricas. Esto demuestra que la elección del solvente (o de las mezclas de solventes) puede tener un impacto significativo en el proceso de autoensamblado y en la estructura resultante de las micelas. La ventaja de esta estrategia es que permite controlar las propiedades de las nanoestructuras obtenidas, como su tamaño, forma y polidispersidad, simplemente ajustando las condiciones de síntesis. Además, la composición del copolímero puede ser modificada para impartir diferentes propiedades a las nanoestructuras, como la estabilidad, la solubilidad, la carga superficial, entre otras.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de autoensamblado se ve afectado por muchos factores, tales como la masa molar, la relación de bloques, la concentración y la temperatura, entre otros.<sup>26,27</sup> Si el bloque que forma el núcleo es capaz de cristalizar, la energía adicional involucrada en este proceso induce el crecimiento epitaxial de las nanoestructuras. Como resultado de esto, es común obtener micelas elongadas como fibras, hilos o nanocintas. Este proceso es llamado *Autoensamblado inducido por cristalización*, (CDSA, por sus siglas en inglés, crystallization-driven self-assembly).

Los grupos de Winnik y Manners fueron los primeros en describir esta estrategia. Ellos utilizaron CPB basados en poli(ferrocenilsilano) (PFS), los cuales se autoensamblan en solventes orgánicos (del tipo alcanos) formando micelas cilíndricas elongadas. Ellos propusieron que la morfología desarrollada es gobernada por una competencia entre la cristalización del núcleo, que

favorece el crecimiento de una estructura tipo plateleta extendida, y el estiramiento de la corona, que limita la extensión de las plateletas.<sup>28</sup>

En resumen, el autoensamblado de CPB anfílicos en solventes selectivos es una técnica con mucho potencial para la síntesis de materiales nanoestructurados funcionales con propiedades específicas y controladas, lo que la hace muy atractiva para una amplia gama de aplicaciones en la industria<sup>29</sup>

### **1.2.2 Cambio a solventes reactivos para la inclusión en matrices poliméricas**

Es posible sintetizar polímeros nanoestructurados utilizando precursores poliméricos como solvente en la nanoestructuración. De esta manera, la nanoestructura preexistente es integrada al polímero a través de la reacción química de los precursores. Existen dos mecanismos para tal fin, *Autoensamblado inicial* y *microseparación de fases inducida por reacción (RIMPS*, por sus siglas en inglés). El primero de ellos, presenta como requisito que el CPB pueda organizarse en estructuras micelares en la mezcla reactiva, previo al proceso de polimerización. El rol de la reacción de polimerización es fijar las morfologías preformadas, aunque se pudieron identificar algunos cambios en las nanoestructuras durante y después de la reacción de curado.<sup>30</sup> Bates y sus colaboradores, han utilizado esta estrategia para crear nanoestructuras en matrices epoxi.<sup>30,31</sup> Según este enfoque, los precursores en la matriz actúan como un solvente selectivo para uno de los bloques dando lugar a la formación de la estructura micelar previo a la polimerización de la matriz, mediante la cual, quedan confinadas. La condición que se plantea, es que el bloque miscible evita la macroseparación.

Sin embargo, la auto-organización de un CPB anfílico en la mezcla reactiva no siempre ocurre. Muchas veces, los bloques del copolímero son miscibles con los precursores de reacción. Aún en estos casos pueden formarse nanoestructuras autoensambladas mediante un mecanismo de

*microseparación de fases inducida por reacción.* En este caso, aunque ambos bloques son solubles en el solvente reactivo inicial, uno de ellos se hace inmisible y se separa en fases durante la reacción de polimerización, mientras que el otro permanece disuelto en la matriz. Evidentemente, el conocimiento de la miscibilidad de cada bloque con la matriz polimérica, antes y después de la reacción de curado, es un factor clave para poder controlar la formación de nanoestructuras bajo este mecanismo.

Ambas técnicas, *Autoensamblado inicial* y *RIMPS*, son muy importantes en la obtención de materiales nanoestructurados y forman parte de las posibles vías de síntesis en el trabajo con copolímeros de bloque.

### **1.2.3 Redes supramoleculares a partir de copolímeros semicristalinos**

Las estructuras elongadas formadas por algunos copolímeros semicristalinos poseen la capacidad de actuar como geladores, es decir formar redes tridimensionales (3D).<sup>32-36</sup> La red 3D encapsula el solvente y previene que fluya, ya que las estructuras elongadas están conectadas por interacciones de diversa índole como puentes de hidrógenos,  $\pi$ - $\pi$  apilamiento, cristalización, o transferencia de carga.<sup>37</sup>

García-Hernández *y col.*, (2022)<sup>38</sup> han reportado que usando un copolímero del tipo tribloque C-A-C, donde el bloque C tiene la capacidad de cristalizar, es posible obtener redes formadas de micelas del tipo fibra. Este estudio demostró que algunas de las variables más importantes para alcanzar geles macroscópicos fueron la concentración del copolímero y la adición de una fracción de solvente común a la mezcla inicial.

Debido a la naturaleza reversible de las interacciones que forman las redes tridimensionales, estos geles supramoleculares tienen la habilidad de responder a estímulos externos como luz, temperatura, ultrasonido, cambios Redox y de pH.<sup>39-43</sup> La particularidad más

atractiva de estos materiales es la posibilidad de lograr redes con características diferentes mediante la elección del gelador a partir de la estructura química, por ejemplo. La posibilidad de embeber estas redes en matrices poliméricas abre un abanico de potenciales aplicaciones.

A continuación, mencionaremos algunos trabajos donde se ha explorado este tipo de sistemas. Möller *y col.*,<sup>44</sup> utilizaron redes supramoleculares para obtener membranas nanoporosas funcionales. A partir de dos tipos de componentes diferentes, geladores orgánicos de monómeros metacrilato, por ejemplo, perfluoroalquil alcanos y benzo-15-corona-5-benzoato, prepararon una mezcla reactiva que fue polimerizada mediante luz UV para obtener redes reversibles embebidas en matrices poliméricas entrecruzadas. Luego, estas redes fueron eliminadas para obtener membranas nanoporosas que fueron funcionalizadas al cargar las paredes de los poros con iones. Como segundo ejemplo, existen trabajos que han utilizado este tipo de sistemas para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales a partir de la incorporación de una red supramolecular embebida. Stupp *y col.*<sup>45</sup> prepararon materiales a partir de la síntesis de geles formados por nanocintas autoensambladas por moléculas del tipo dendroides “rod-coil”. Luego de polimerizar la matriz, los materiales resultantes exhibieron una mejora en la tenacidad debido a la orientación del entrecruzamiento. Como se ha demostrado, la red de nanocintas aumenta el alineamiento de las cadenas de poliestireno limitando el crecimiento de las fisuras y actuando como un nanoesqueleto capaz de disipar la energía de impacto. Adicionalmente, la red supramolecular aporta capacidad de autorreparación del material, debido a que las interacciones no-covalentes pueden reestablecerse luego de la ruptura por estrés mecánico. En otros estudios, también se han presentado mejoras en diversas propiedades gracias a la inclusión de redes supramoleculares en matrices poliméricas.<sup>46-48</sup>

A partir de estos desarrollos, es posible acceder a una gran variedad de materiales funcionales compuestos por redes supramoleculares embebidas en matrices poliméricas. Entre sus

principales campos de aplicación se destacan técnicas de separación, sensado, optoelectrónica, autorreparación y memoria de forma, entre otros.<sup>49</sup> Particularmente, en este trabajo se trabajará con un polímero anfifílico de polietileno-*bloque*-polióxido de etileno (PE-*b*-PEO) donde el PE tiene la capacidad de cristalizar, formando nanoestructuras con núcleos semicristalinos formadas por autoensamblado. El mecanismo de formación y crecimiento de estas nanoestructuras se estudiará en una matriz del tipo epoxi y una matriz metacrilato en los primeros capítulos de la tesis.

### 1.3 Propiedades funcionales

#### 1.3.1 Permeabilidad

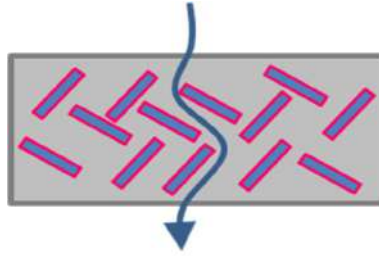
La *permeabilidad* es una medida de la facilidad que tiene una molécula para penetrar y atravesar un material.<sup>50</sup> El coeficiente de permeabilidad (P) está directamente relacionado con el coeficiente de difusión (D) de las moléculas en los distintos sustratos y con la cantidad de soluto que admite el material en estado de equilibrio, definido por el coeficiente de solubilidad (S). El mismo puede definirse como se enuncia en la Ecuación I. 2.:

$$P = D.S \qquad \text{Ec. I. 2}$$

La permeabilidad al agua, particularmente, juega un papel clave en la preservación de alimentos, por ejemplo, la vida útil de frutas y vegetales que pueden verse afectadas por el intercambio entre la humedad intrínseca y la atmosférica ya que el agua favorece el crecimiento de microorganismos, disminuyendo el valor comercial de los productos.

Existe una gran cantidad de materiales con propiedades de barrera a gases, vapores y humedad. Entre ellos, se destacan los materiales poliméricos debido a su versatilidad, ya sea por sus propiedades intrínsecas o por las propiedades conferidas por el material que se utiliza como carga. En particular, los nanocompuestos basados en polímeros y rellenos laminares de silicato

como las arcillas han sido ampliamente estudiados para aplicaciones de barrera. De hecho, debido a su alta relación de aspecto y su carácter impermeable, la presencia de estas nanoestructuras genera un camino tortuoso a las moléculas pequeñas, disminuyendo la permeabilidad, pero también presentando propiedades de barrera a fenómenos como el calor, la conductividad eléctrica, o el transporte de masa, entre otros, importantes en múltiples campos de aplicación.<sup>51,52</sup>



**Figura I. 6.** Representación del paso de una molécula por un camino tortuoso.

Cuando las moléculas difunden a través de la matriz siguen un camino unidimensional hasta que encuentran un obstáculo, cuando esto sucede, cada molécula aumenta la longitud de su recorrido dentro del material con el objetivo de evitar el impedimento físico presente. También es necesario tener en cuenta la naturaleza de los obstáculos y su cantidad (o la carga) en la matriz.<sup>50</sup> (Figura I. 6) Otro efecto a tener en cuenta, es la interacción que existe entre la matriz y el obstáculo. Este efecto puede contribuir de gran manera debido a que las moléculas pueden encontrar caminos alternativos si se encuentran con un obstáculo que presente mayor solubilidad a las mismas.

El paso de moléculas de agua a través de materiales poliméricos ocurre frecuentemente debido a la presencia de vapor de agua o agua líquida en el medio donde se encuentran los materiales. La alta permeabilidad de los mismos al agua puede generar incontables daños: pérdida de la capacidad adhesiva, generación de grietas, degradaciones o modificaciones en la estructura

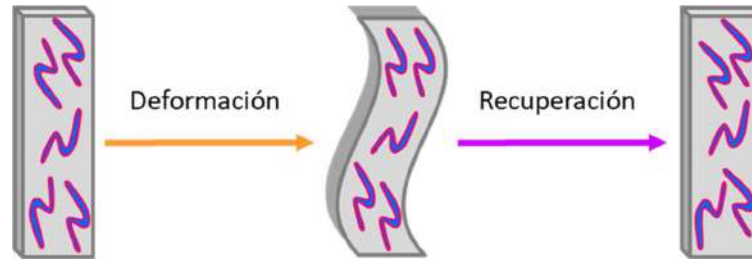
química, sumado a la degradación o corrosión propia de los sustratos protegidos por estos materiales.<sup>53</sup>

La capacidad de diseñar y obtener materiales poliméricos nanoestructurados, modulando el tamaño de las nanoestructuras, el tipo de dispersión en la matriz y la cantidad de obstáculos es de gran interés debido a su importancia en el control del intercambio de gases. Lo mismo ocurre cuando se aplican recubrimientos para inhibir la corrosión de metales, preservar objetos a la intemperie, proteger circuitos electrónicos o como empaques para preservar alimentos, por citar algunos ejemplos.

### **1.3.2 Memoria de forma**

Resulta de gran interés tecnológico el desarrollo de materiales inteligentes a partir del acceso de estructuras micelares con núcleo cristalino. Entre los cuales se encuentran aquellos con *memoria de forma*, es decir, que poseen la capacidad de retornar desde un estado deformado (forma temporal) a su forma original (permanente) en respuesta a un estímulo externo, tal como luz, calor, o electricidad, entre otros.<sup>54</sup>

En un ciclo típico de operación, el material primero se deforma y se fija la forma temporal bajo condiciones específicas de tensión y temperatura. Luego, en respuesta a un estímulo externo, el material relaja tensiones y recupera la forma original. Esta relajación está asociada con la energía almacenada durante la deformación elástica previa. (Figura I. 7)



**Figura I. 7.** Ciclo de memoria de forma, deformación y recuperación de la forma inicial.

Los polímeros con memoria de forma ya han demostrado su gran potencial para aplicaciones en robótica, recubrimientos y sensores.<sup>54</sup> En particular, los polímeros termorrígidos son intrínsecamente capaces de presentar propiedades de memoria de forma. Los puntos de entrecruzamiento de las redes poliméricas actúan como puntos de anclaje que garantizan la forma permanente (inicial).<sup>55</sup> Estos entrecruzamientos pueden ser químicos (enlaces covalentes) o físicos (enrollamientos de cadenas o regiones cristalinas). Si bien los entrecruzamientos físicos permiten que el material experimente grandes deformaciones, la recuperación de forma que se consigue con estos es muy limitada. Por otro lado, los entrecruzamientos químicos permiten recuperar prácticamente la totalidad de la deformación aplicada, pero poseen muy bajos valores de tensión de falla. Por lo tanto, lo deseable es un material que combine ambos tipos de entrecruzamientos.<sup>55</sup> En este contexto, los polímeros modificados con micelas elongadas de núcleo cristalino resultan promisorios para este tipo de comportamiento, ya que combinan los entrecruzamientos químicos de la matriz con los puntos de anclaje físicos producidos por los cristales micelares.

### **1.3.3 Activación de propiedades de manera remota a partir del efecto fototérmico.**

El *efecto fototérmico* de las NPs se refiere a la capacidad de las NPs de convertir la energía de la luz en calor. Este efecto se genera por la excitación del plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés, surface plasmon resonance) con un láser de la misma longitud de onda del pico de absorción plasmónica de las NPs. Como los electrones están confinados en una pequeña región

del espacio, las oscilaciones inducen un campo eléctrico alrededor de las NPs que puede ser mucho más grande que el de la luz incidente, convirtiendo la energía lumínica recibida en un intenso calor localizado.<sup>55,56</sup>

Cuando se dispersan nanopartículas en matrices poliméricas se pueden obtener materiales con diferentes propiedades funcionales, ya que este aumento de temperatura puede utilizarse en diversas aplicaciones, como la terapia fototérmica del cáncer, la liberación controlada de fármacos y la generación de energía.<sup>57-58</sup> Estos materiales han sido utilizados para el diseño de sistemas inteligentes con potenciales aplicaciones en diferentes campos como catálisis,<sup>59,60</sup> activación,<sup>61</sup> optoelectrónica,<sup>62</sup> sensado,<sup>63,64</sup> y terapia fototérmica,<sup>65,66</sup> entre otros.

Uno de los grandes desafíos es estabilizar las NPs de metal en la matriz polimérica, evitando los procesos de agregación descontrolados que se ven favorecidos por la alta energía superficial de las nanopartículas. Este fenómeno ayuda al crecimiento de los agregados hasta alcanzar micrones en tamaño, que modifica las propiedades deseables del material.<sup>67</sup> Adicionalmente, es necesario conocer la distribución de NPs en las matrices ya que es la única manera de poder alcanzar propiedades bien predefinidas en los materiales compuestos.

Existe un gran número de estudios realizados sobre la síntesis y caracterización de NPs en solución. Por ejemplo, se ha estudiado la generación de NPs en alcohol utilizando reflujo de soluciones  $\text{HAuCl}_4$  o mediante la co-deposición de metales y vapores de solvente, basada en la inestabilidad de los complejos metálicos en alcoholes alcalinizados, que resulta en la reducción de los iones metálicos a temperatura ambiente. La desventaja que presentan estas rutas de síntesis es la inestabilidad de los complejos  $\text{Au(I)}$  debido a su reactividad fotoquímica.<sup>68</sup> Por otro lado, también se han reportado síntesis de NPs bajo una gran cantidad de condiciones, incluyendo reducción de citratos,<sup>69</sup> estabilización de tioles,<sup>70</sup> y otras técnicas, involucrando aminas,<sup>71</sup> micelas,<sup>72</sup> dendrímeros<sup>73</sup> y polímeros<sup>74</sup> como agentes protectores para ayudar a la estabilización

en medios acuosos u orgánicos. Entre estas últimas, se destacan aquellas que involucran métodos fotoquímicos donde las NPs se obtienen mediante la reducción de complejos iónicos por la incidencia de luz a bajas longitudes de onda.<sup>75</sup>

Los nanocompuestos metal/polímero pueden ser preparados a través de combinaciones de técnicas *ex situ*, donde las NPs son obtenidas en primer lugar por algún método químico<sup>76</sup> o por deposición de vapor y luego son introducidas en la matriz polimérica. En el caso de los nanocompuestos basados en epoxi y otros polímeros entrecruzados, las NPs metálicas se dispersan en los monómeros reactivos, que luego se polimerizan hasta obtener la matriz entrecruzada.<sup>77</sup>

Normalmente, los métodos *ex-situ* requieren una funcionalización adecuada de la superficie para proveer estabilidad coloidal y evitar el fenómeno de agregación durante la polimerización de la matriz. En base a este concepto, se han desarrollado una gran variedad de estrategias de síntesis para colocar moléculas pequeñas o cadenas de polímeros a la superficie de las NPs.<sup>73,78,79</sup> Por ejemplo, las técnicas de polimerización controlada, como la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP, por sus siglas en inglés), polimerización por radicales controlada por transferencia de cadena reversible (RAFT), y la polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP).<sup>80-81</sup> Comúnmente, una óptima funcionalización de la superficie de NPs requiere el uso de rutas de síntesis altamente específicas o pasos adicionales que consumen tiempo, reemplazando el recubrimiento original de las mismas con moléculas que interactúen favorablemente con la matriz polimérica.

Una metodología alternativa para preparar nanocompuestos metal/polímero es a través de síntesis *in situ*, donde las NPs de metal se generan directamente dentro de la matriz polimérica. Esto puede ser mediante reducción química,<sup>82,83</sup> descomposición térmica<sup>84,85</sup> o reducción fotoquímica de un metal precursor disuelto previamente en el polímero.<sup>86,87</sup> Alternativamente, las NPs metálicas se pueden generar durante la polimerización de la matriz. Este concepto ha sido

recientemente aplicado a la síntesis, fotoquímica o térmica, de una variedad de nanocompuestos metal/polímero.<sup>88,89</sup> Por ejemplo, Eksik y *col.*,<sup>90</sup> sintetizaron polímeros basados en triglicéridos que contienen NPs de plata a través de la reducción de una sal de plata y polimerización por radicales libres. En este caso, se genera una porción de radicales libres generados por descomposición térmica del iniciador 2,2'-azobisisobutyronitrilo (AIBN) que inducen la polimerización de monómeros vinílicos, la porción remanente de radicales mediante una reacción de transferencia de electrones con la sal genera NPs de plata. En este procedimiento, la formación de NPs de plata y la polimerización de la matriz se dan de manera simultánea. En este tipo de estrategias de síntesis generalmente se utilizan altas temperaturas, lo que favorece la formación de partículas con alta polidispersidad de tamaños.<sup>66</sup>

En los últimos años, en busca de posibles soluciones a este problema, se ha prestado más atención a las variantes de síntesis fotoquímicas que puedan llevarse a cabo a temperatura ambiente. Adicionalmente, las síntesis inducidas por luz ofrecen otras ventajas como el control de la velocidad de reacción mediante la regulación de la potencia de irradiación, selectividad espacial, y la ausencia de agentes reductores fuertes.<sup>79</sup> Para la obtención de nanocompuestos metal/polímero mediante síntesis asistida por luz a través de la reducción, Nadal y *col.*,<sup>87</sup> utilizaron irradiación solar concentrada para generar una dispersión de NPs de oro en una matriz de PMMA o films de almidón de papa. En este caso, las NPs se generaron *in situ* cuando un film dopado con sal de oro se expuso a la luz solar concentrada. Según los resultados obtenidos, al variar el flujo de la luz solar, fueron capaces de controlar la distribución de tamaño de las AuNPs y, en consecuencia, la respuesta plasmónica del material compuesto.

Adicionalmente, también se han reportado síntesis de materiales compuestos metal/polímeros, obtenidos a partir de procesos simultáneos de reducción y polimerización de la matriz.<sup>75,91</sup> Zhang y *col.*,<sup>92</sup> han demostrado que la preparación de nanocompuestos

plata/poliacrilonitrilo por irradiación UV de una mezcla de nitrato de plata y monómeros acrilonitrilo. Los autores han propuesto que la formación de un complejo precursor entre los iones plata y los monómeros acrilonitrilo juegan un rol importante en la dispersión homogénea y la distribución de NPs de plata. Recientemente, Yagci *y col.*,<sup>93</sup> han reportado la síntesis de nanocompuestos oro/epoxi mediante la transferencia electrónica foto-inducida y el proceso de polimerización catiónica, activada por luz visible. En este sentido, un incremento en el contenido de precursor metálico resulta en un marcado incremento en el tamaño de partícula, sin el fenómeno de agregación macroscópico. Otros autores también han alcanzado el control sobre el tamaño y la morfología de las NPs al ajustar los parámetros fotónicos, como la potencia de la irradiación o la longitud de onda de la fuente de luz utilizada para controlar el proceso fotoquímico.<sup>94-95</sup>

Como última parte de este trabajo de tesis doctoral, se estudiará una vía rápida y accesible para la síntesis de AuNPs en matrices poliméricas, así como el mecanismo de formación y de agregación de las mismas, con el objetivo de optimizar el efecto fototérmico en materiales modificados con nanoestructuras micelares elongadas. Se evaluará la capacidad de las AuNPs de activar propiedades funcionales del material de manera remota, mediante efecto fototérmico.

## 2 **Objetivos**

El *objetivo general* de esta Tesis es utilizar estrategias de autoensamblado de copolímeros de bloque en matrices poliméricas para el desarrollo de materiales nanoestructurados con morfologías controladas y propiedades avanzadas (mecánicas, de barrera, y de memoria de forma). Estos materiales serán modificados con nanopartículas de metales nobles, con el objetivo de operar sus propiedades funcionales de manera remota, mediante efecto fototérmico. Para alcanzar este objetivo general, se plantean los siguientes *objetivos específicos*:

- i) Obtener nanoestructuras micelares elongadas y de longitud controlada en matrices poliméricas, utilizando un protocolo de autoensamblado inducido por cristalización.
- ii) Establecer las condiciones de síntesis para generar redes supramoleculares a partir del autoensamblado de copolímeros de bloque semicristalinos en matrices poliméricas.
- iii) Determinar la relación entre la morfología obtenida y las propiedades finales (de barrera, memoria de forma y fototermia) de los materiales desarrollados.
- iv) Establecer protocolos de preparación de materiales nanoestructurados con dispersiones micelares de copolímeros de bloque y nanopartículas metálicas.
- v) Establecer las condiciones experimentales en las cuales la morfología y las propiedades finales de estos materiales puedan modularse en forma remota mediante efecto fototérmico.

Capítulo II

Nanoestructuras  
micelares de  
longitud controlada

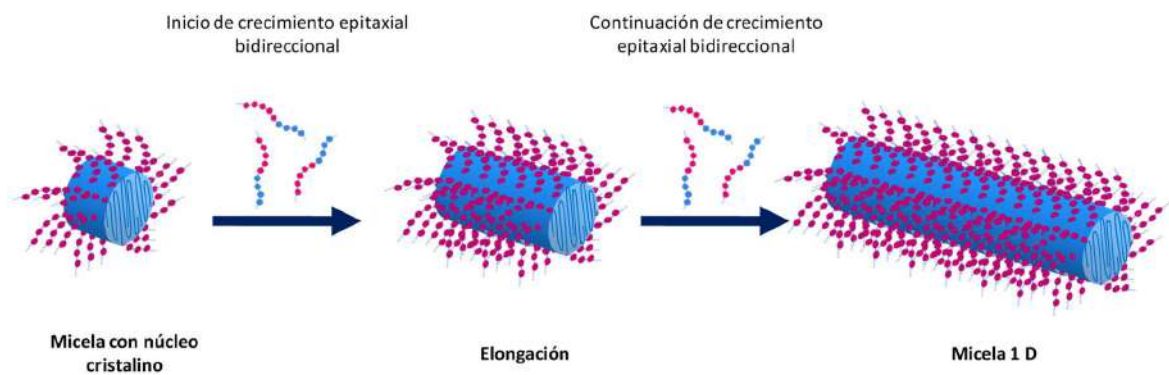
---

## 2.1. Introducción

Las nanoestructuras elongadas en una dimensión han despertado mucho interés en los últimos años debido a las propiedades excepcionales que éstas presentan, y que están relacionadas con su alta relación de aspecto. Por ejemplo, se han obtenido nanoestructuras unidimensionales basadas en grafeno,<sup>96,97</sup> fósforo negro,<sup>98</sup> dicalcogenuros de metales de transición,<sup>99,100</sup> celulosa,<sup>101</sup> y arcillas,<sup>102,103</sup> las cuales han demostrado ser materiales prometedores para aplicaciones en electrónica, fotónica, catálisis, empaque, y como refuerzo en materiales compuestos. Las propiedades resultantes de estas nanoestructuras dependen, en gran medida, de su relación de aspecto (definida como el cociente entre la longitud y el ancho de la estructura) y de la polidispersidad de tamaños.<sup>35,104</sup> Por lo tanto, la capacidad de controlar con precisión las dimensiones de las nanoestructuras es de importancia tecnológica crítica para muchas de sus aplicaciones.

El autoensamblado de CPB constituye una ruta sintética versátil para la preparación “*bottom-up*” de diversas estructuras en la escala nanométrica.<sup>105</sup> En presencia de un solvente selectivo para uno de los bloques, un CPB tiende a auto-ordenarse en una variedad de morfologías micelares, tales como esferas, cilindros, vesículas, lamelas, y otras formas más complejas.<sup>106</sup> Bajo estas condiciones, el bloque soluble quedará orientado hacia el solvente continuo y conformará la corona de la micela, mientras que la parte insoluble formará el núcleo de la estructura. Cuando se aumenta la concentración del CPB pueden desarrollarse fases ordenadas, ricas en el copolímero, con diversas morfologías, tales como esferas en un sistema cúbico centrado en el cuerpo, cilindros con empaquetamiento hexagonal, giroides, u ordenamiento lamelar.<sup>107</sup> En cualquiera de los casos, la morfología adoptada dependerá de diversos factores, tales como la longitud de cada bloque, la concentración, la relación entre los parámetros de interacción bloque-solvente y bloque-bloque, y la temperatura.<sup>105</sup>

A partir de estudios sobre nanoestructuras autoensambladas en solventes orgánicos no reactivos, se demostró que si el bloque que forma el núcleo de la micela puede cristalizar, la energía adicional involucrada en este proceso induce un comportamiento de agregación particular, que da lugar a estructuras con baja curvatura de la interface núcleo-corona.<sup>108</sup> Este mecanismo, conocido como *autoensamblado inducido por cristalización (CDSA)*, conduce comúnmente a micelas elongadas, tales como cilindros y cintas. Los grupos de Winnik y Manners fueron los primeros en describir esta estrategia. Utilizaron copolímeros de bloque basados en poli(ferrocenilsilano) (PFS), los cuales se autoensamblan en solventes orgánicos (del tipo alcanos) formando micelas cilíndricas.<sup>28</sup> A partir de estas evidencias, propusieron que la morfología desarrollada es gobernada por un proceso de cristalización epitaxial del núcleo micelar. Debido a que los extremos de estas estructuras permanecen vivos, es posible controlar su elongación y longitud final a través del agregado adicional de copolímero de bloque, como se representa en la Figura II. 1.



**Figura II. 1.** Mecanismo de autoensamblado inducido por cristalización (CDSA) de copolímeros de bloque semicristalinos en solventes no reactivos. Nucleación de bloques PE seguida por crecimiento epitaxial genera micelas cilíndricas con un núcleo semicristalino y una distribución de longitudes relativamente estrecha. Debido a que los extremos micelares permanecen vivos, la micela puede continuar creciendo, de manera bidireccional, si se agrega más copolímero con un bloque PE.

En otros ejemplos, se prepararon nanoestructuras elongadas con núcleos orgánicos cristalizables, del tipo poli(óxido de etileno) (PEO),<sup>109</sup> poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL),<sup>110</sup>y

poli(etileno) (PE),<sup>111</sup> mediante el ajuste de otros parámetros de cristalización tales como la velocidad de enfriamiento y la temperatura. Si bien en los últimos años se ha publicado un número significativo de trabajos describiendo la preparación de nanoestructuras 1D en solución, la formación *in situ* de este tipo de estructuras en matrices poliméricas permanece muy poco explorada.

Bates *y col.*,<sup>112</sup> describieron la formación de nanoestructuras micelares en matrices poliméricas utilizando autoensamblado de CPB. En esta estrategia, los monómeros precursores de la matriz actúan como solvente selectivo de uno de los bloques, dando lugar a nanoestructuras autoensambladas antes de la reacción de curado. Estas estructuras son luego fijadas por la reacción de polimerización de la matriz. En ciertas condiciones, la morfología de la nanoestructura puede evolucionar durante el curado debido a cambios en la compatibilidad termodinámica entre el bloque soluble y la matriz. Para evitar un proceso de macroseparación de fases, el bloque soluble debe permanecer disuelto en la matriz durante toda la reacción de curado. Aplicando este concepto, se ha reportado la formación de nanoestructuras esféricas, cilíndricas y tipo gusano, en diferentes matrices poliméricas.<sup>82</sup>

En muchos casos, se presenta que ambos bloques son completamente solubles en el solvente reactivo, antes de la reacción de curado. Bajo esta circunstancia, se ha demostrado que es posible preparar materiales poliméricos nanoestructurados mediante un mecanismo de *microseparación de fases inducido por reacción* (RIMPS).<sup>113</sup> En este caso, aunque ambos bloques son solubles en el solvente reactivo inicial, uno de ellos se hace inmisible y se separa en fases durante la reacción de polimerización, mientras que el otro permanece disuelto en la matriz. La miscibilidad de cada bloque con la matriz polimérica, antes y después de la reacción de curado, es un aspecto fundamental para poder establecer parámetros de síntesis obtener nanoestructuras con características específicas.

Actualmente, se conoce poco acerca de la preparación *in situ* de nanoestructuras elongadas de alta relación de aspecto en matrices poliméricas. Se ha demostrado que cuando la reacción de curado se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización del bloque insoluble, es posible obtener nanoestructuras planas elongadas, que quedan dispersas en la matriz polimérica.

Por ejemplo, Zucchi *y col.*,<sup>111</sup> estudiaron la nanoestructuración de un copolímero de bloque del tipo poli(etileno-*bloque*-óxido de etileno) (PE-*b*-PEO) dispersado en un monómero epoxi basado en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). En este sistema, PEO es el bloque soluble en DGEBA, mientras que PE es el bloque insoluble con posibilidad de cristalizar. Inicialmente, el CPB fue dispersado en monómero DGEBA a 150°C (es decir, por encima de la temperatura de fusión del bloque PE, aproximadamente a 90°C), y luego la mezcla fue enfriada hasta temperatura ambiente. Durante el enfriamiento, se formaron nanocintas, de diversos micrones de longitud, inducidas por la cristalización del bloque PE. Para preservar la estructura cristalina de estas micelas, el monómero DGEBA fue curado a temperatura ambiente mediante fotopolimerización con luz visible. Es importante tener en cuenta que, en este ejemplo, la cristalización del núcleo micelar tuvo lugar en un medio con alta movilidad, constituido por la solución líquida, antes de la reacción de polimerización.

Una situación muy diferente ocurre cuando la reacción de curado se lleva a cabo a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del bloque insoluble. En este caso, la cristalización del núcleo micelar tiene lugar durante la etapa de enfriamiento final, en un medio cuya movilidad ha sido severamente reducida por la reacción de polimerización.

Puig *y col.*,<sup>106</sup> estudiaron el mismo sistema PE-*b*-PEO/DGEBA que Zucchi *y col.*,<sup>111</sup>, pero llevando a cabo la reacción de curado a 120°C (por encima de la temperatura de fusión del bloque PE). Cuando se completó la reacción, se enfrió la muestra hasta temperatura ambiente y durante

este proceso el PE cristalizó a 65°C, seguido inmediatamente por la vitrificación de la matriz a 58°C. Bajo estas condiciones, la cristalización de los bloques PE fue confinada dentro de plateletas cortas, de 23 nm de longitud. A partir de estos resultados, se puede inferir que la movilidad de la matriz durante la cristalización del bloque insoluble, juega un rol crucial en el proceso de elongación de estas estructuras planas.

En este capítulo se estudia la posibilidad de generar *in situ* una dispersión de nanoestructuras elongadas, de longitud controlada, en una matriz polimérica del tipo epoxi. Para ello, se propone un mecanismo de curado dual de la matriz, conformado por una primera etapa de curado térmico seguida por una segunda etapa de fotopolimerización a temperatura ambiente. La estrategia consiste en desarrollar la etapa térmica hasta un cierto valor de conversión; luego, detener la reacción por enfriamiento para permitir el proceso de autoensamblado inducido por cristalización; y finalmente, continuar la reacción de curado mediante fotopolimerización a temperatura ambiente con el objetivo de preservar las estructuras formadas durante el enfriamiento. Se demuestra que, ajustando el valor de conversión alcanzado en la etapa térmica, es posible controlar la movilidad de la matriz durante el proceso de cristalización del bloque insoluble y, de este modo, la longitud de las nanoestructuras formadas.

## **2.2 Objetivo**

El objetivo en este capítulo es obtener una dispersión de nanoestructuras elongadas, de longitud controlada, en una matriz polimérica de tipo epoxi mediante autoensamblado inducido por cristalización del CPB poli(etileno-*bloque*-óxido de etileno) (PE-*b*-PEO).

## 2.3 Parte Experimental

### 2.3.1 Materiales

El monómero epoxi elegido fue diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Aldrich Chemical Co.) con un equivalente en peso de 174,3 g/eq., correspondiente a 0,015 grupos hidroxilos por grupo epoxi. Como iniciador térmico de la homopolimerización aniónica de DGEBA se utilizó Bencildimetilamina (BDMA,  $\geq 99\%$ , Aldrich Chemical Co.). También, un sistema de fotoiniciadores de tres componentes, basados en *p*-(octiloxifenil) feniliodoniohexafluoroantimonato ( $\text{Ph}_2\text{ISbF}_6$ , Gelest Inc.), camforquinona (CQ, Aldrich Chemical Co.) y etil-4-dimetil aminobenzoato (EDMAB, Aldrich Chemical Co) fue empleado para activar la polimerización por luz visible del monómero epoxi. Las estructuras químicas se muestran a continuación. (Figura II. 2)

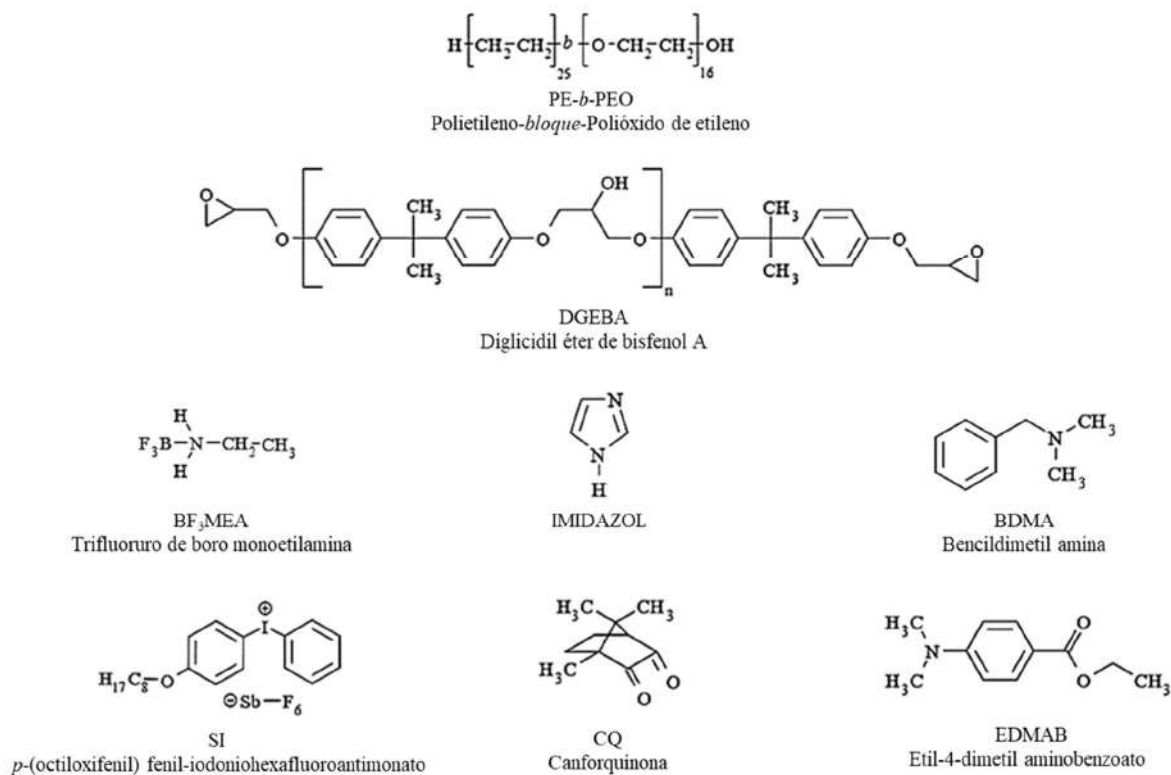
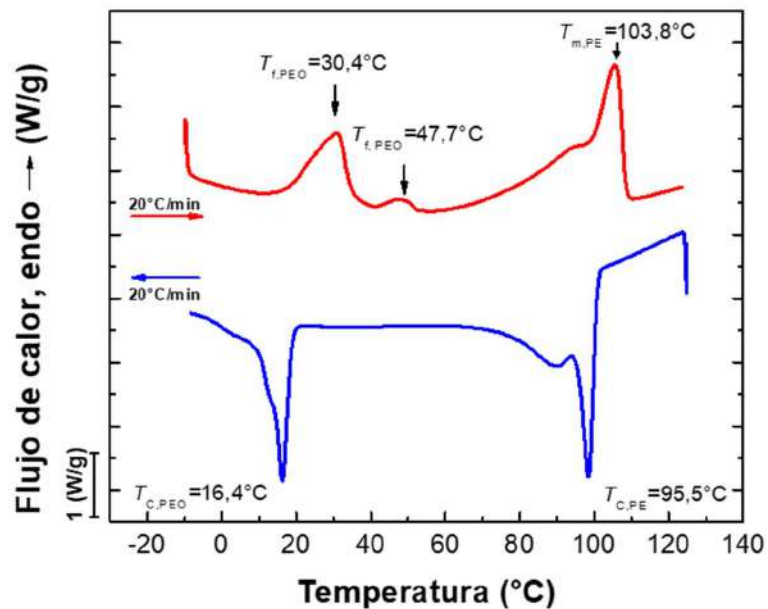


Figura II. 2. Estructuras químicas de los reactivos utilizados.

El copolímero anfifílico de bloque utilizado en este estudio fue PE-*b*-PEO ( $M_n = 1400$ ; 50% p/p PEO, Aldrich Chemical Co. El mismo fue caracterizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . La Figura II. 3. muestra dos barridos para el copolímero puro, en primer lugar, el enfriamiento desde  $115^\circ\text{C}$  (línea superior), y el subsiguiente barrido en calentamiento (línea inferior).

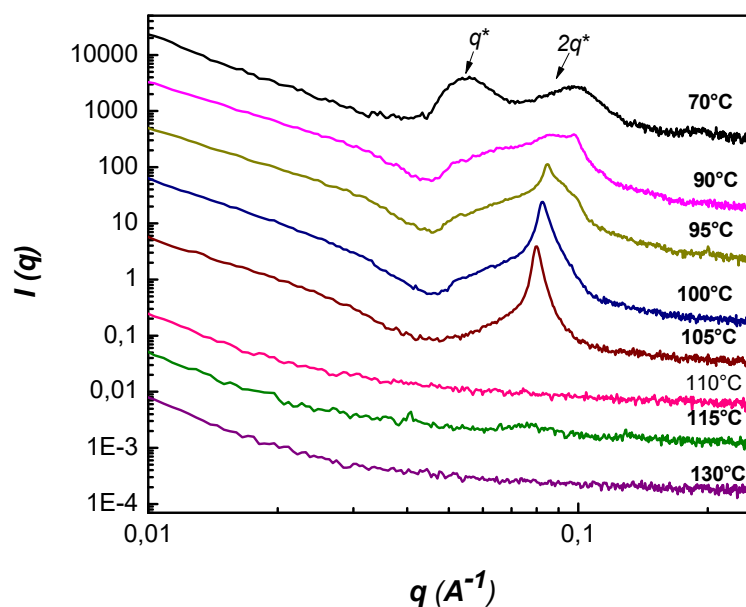


**Figura II. 3.** Termograma en enfriamiento y calentamiento para el copolímero puro PE-*b*-PEO ( $M_n=700:700$ ).

En el primer calentamiento es posible observar las temperaturas de fusión para los bloques PEO a  $47,7^\circ\text{C}$ , y para el PE en los máximos de la señal  $103,8^\circ\text{C}$ . En el enfriamiento subsiguiente se pueden identificar las temperaturas correspondientes a la cristalización de los bloques de PE, con un pico principal a  $95,5^\circ\text{C}$ , seguido por una banda ancha a menores temperaturas que se debe a la cristalización de secuencias lineales de metileno de menor longitud. Este es el comportamiento de cristalización típico de bloques PE en copolímeros obtenidos por hidrogenación de polibutadieno, como es el caso del copolímero utilizado. La presencia de grupos etilo a lo largo de la cadena de PE, provenientes de unidades con adición 1,2 en el precursor polibutadieno, producen

una distribución de secuencias lineales de metileno de diferente longitud. Comúnmente, estas secuencias cristalizan de acuerdo a su longitud, es decir, las secuencias más largas cristalizan a temperaturas más altas, y las más cortas a temperaturas más bajas. A una temperatura de 16,4 °C se encuentra el pico de cristalización para el bloque PEO.

Mediante análisis de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) a diferentes temperaturas, para el copolímero puro, se determinó que su temperatura de transición orden-desorden ( $T_{\text{TOD}}$ ) está ubicada cerca de 110°C (ver Figura II. 4), levemente por encima de la temperatura de fusión del bloque de PE (101,1°C, máximo del pico exotérmico).



**Figura II. 4.** Análisis de SAXS para PE-*b*-PEO 700-700 puro a distintas temperaturas para la determinación de  $T_{\text{TOD}}$ . Los barridos fueron adquiridos en calentamiento, manteniendo el sistema a la temperatura indicada hasta alcanzar el equilibrio térmico. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.<sup>114</sup>

Este resultado es consistente con la  $T_{\text{TOD}}$  reportada previamente en literatura para el mismo copolímero de bloque (111°C),<sup>115</sup> demostrando que el CPB está en un estado desordenado a 120°C.

Dado que el copolímero en estudio presenta simetría de bloques, se observa el arreglo lamelar esperado (indicado con  $q^*$  y  $2q^*$ ) a temperaturas por debajo de la  $T_{\text{TOD}}$ .

### 2.3.2 Preparación de muestra

Las muestras se modificaron con 10 % p/p CPB y se activó la polimerización con un sistema dual de curado térmico y fotocurado. Una cantidad apropiada de CPB se mezcló con la mitad de la masa total de DGEBA con agitación a 150°C. Esta mezcla fue previamente purgada en  $\text{N}_{2(\text{g})}$  a temperatura ambiente por 30 minutos para evitar la degradación del PEO durante el proceso de mezcla. Luego, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se agregó la masa restante de DGEBA que contenía 4 % p/p  $\text{Ph}_2\text{ISbF}_6$ , 2 % p/p CQ y 2 % p/p EDMAB. La mezcla resultante fue purgada nuevamente en atmósfera de  $\text{N}_{2(\text{g})}$  a temperatura ambiente por 15 minutos, y luego se calentó a 150°C agitando hasta homogeneizar y se retiró a temperatura ambiente nuevamente. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se agregó BDMA en una relación 0,1 respecto a grupos epoxi. Finalmente, la mezcla se calentó nuevamente a 150°C, se agitó durante 1 minuto y se coló en un molde preparado con un espaciador de goma (para regular el grosor) y dos secciones de vidrio.

El protocolo consideró dos pasos consecutivos de polimerización, uno a alta temperatura (termocurado) y otro a temperatura ambiente (fotocurado). El curado térmico se realizó a 120°C en un horno bajo atmósfera de  $\text{N}_{2(\text{g})}$ . Se detuvo la polimerización a diferentes grados de conversión al sumergir las muestras en un baño refrigerante a -14°C. Después de esto, las muestras se templaron a temperatura ambiente y se procedió a realizar el segundo paso de polimerización por medio de fotocurado a luz visible usando una lámpara de LEDs en forma de anillo a una longitud de onda de 410-530 nm y  $I = 140 \text{ mW/cm}^2$ . El paso de curado térmico consiste en una homopolimerización aniónica del monómero epoxi iniciada por la amina terciaria (BDMA), mientras que el paso de fotocurado a temperatura ambiente ocurre vía una polimerización iniciada por cationes que abren los anillos epoxi y dan lugar a la reacción.

### 2.3.3 Polimerización de DGEBA

Para seguir la reacción de polimerización de DGEBA, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Thermo Scientific Nicolet 6700. Los datos se tomaron en el rango de 4000 a 7000  $\text{cm}^{-1}$ , promediando 32 barridos, con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para la reacción de curado térmico, se utilizó una celda calefactora (HT-32, SpectraTech) y un controlador de temperatura (CAL 9500P, SpectraTech,  $\Delta T \pm 0,1$  °C). Para la reacción de fotocurado, la muestra se irradió *in situ* con una lámpara de LEDs azules (con emisión entre 410-530 nm), y se adquirieron espectros a diferentes tiempos de irradiación. La conversión fue calculada midiendo la altura de la banda de absorción del grupo epoxi a 4530  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a una banda de referencia a 4620  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los anillos aromáticos.<sup>116,117</sup>

## 2.4 Resultados y Discusión

Como se mencionó en la introducción, el protocolo dispuesto para sintetizar las nanoestructuras elongadas establece un primer paso de curado térmico a 120°C (por encima de la fusión de los cristales de PE) hasta diferentes grados de conversión, y un segundo paso de fotocurado a temperatura ambiente para completar la polimerización. Con el objetivo de poner a punto dicho protocolo, se midió la cinética de polimerización de DGEBA empleando distintos iniciadores, térmicos y de fotopolimerización, con el fin de seleccionar aquellos cuya combinación resulte apropiada para un sistema de curado dual.

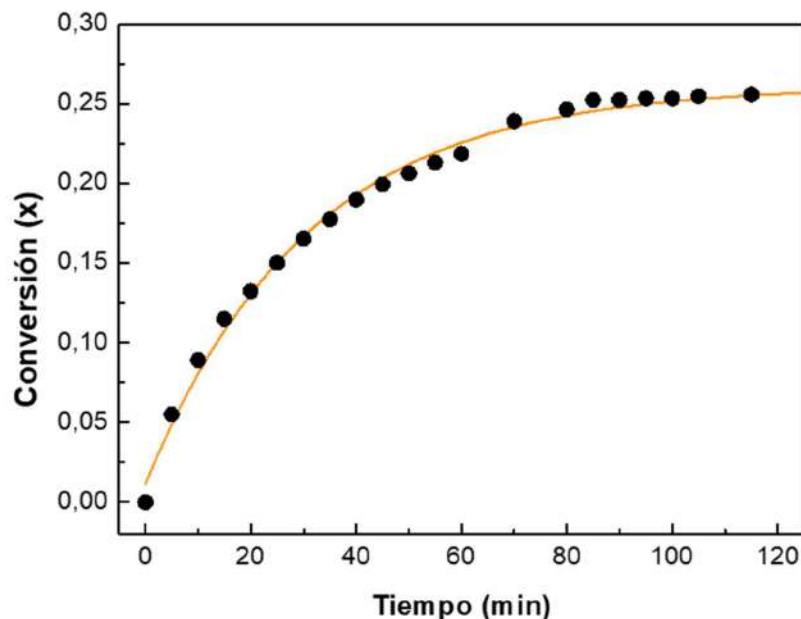
### 2.4.1 Selección de un iniciador térmico

Las resinas epoxi pueden reaccionar con especies nucleofílicas o electrofílicas, para dar lugar a la formación de redes entrecruzadas mediante reacciones de homopolimerización en cadena.<sup>118</sup> Estas especies actúan como iniciadores catalíticos de la polimerización. Para la homopolimerización aniónica, comúnmente se utilizan aminas terciarias, imidazoles, y sales de amonio; para la homopolimerización catiónica, se utilizan complejos de trifluoruro de boro, y sales aromáticas complejas de ácidos de Lewis, tales como diariliodonio, triarilsulfonio, y areno diazonio. Teniendo en cuenta estas características, se evaluaron los siguientes tres iniciadores para la etapa de curado térmico: trifluoruro de boro monoetilamina ( $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$ ), imidazol, y bencildimetil amina (BDMA).

#### - *Trifluoruro de boro monoetilamina ( $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$ )*

Este iniciador es un ácido de Lewis fuerte que inicia la polimerización en cadena mediante la formación de iones carbonio u oxonio. En el Anexo II, se discute el mecanismo de polimerización catiónica de monómero epoxi. La Figura II. 5 muestra la curva de conversión de

grupos epoxi en función del tiempo, para la homopolimerización de DGEBA iniciada con  $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$  (0,096 moles/mol de DGEBA), a  $120^\circ\text{C}$ .



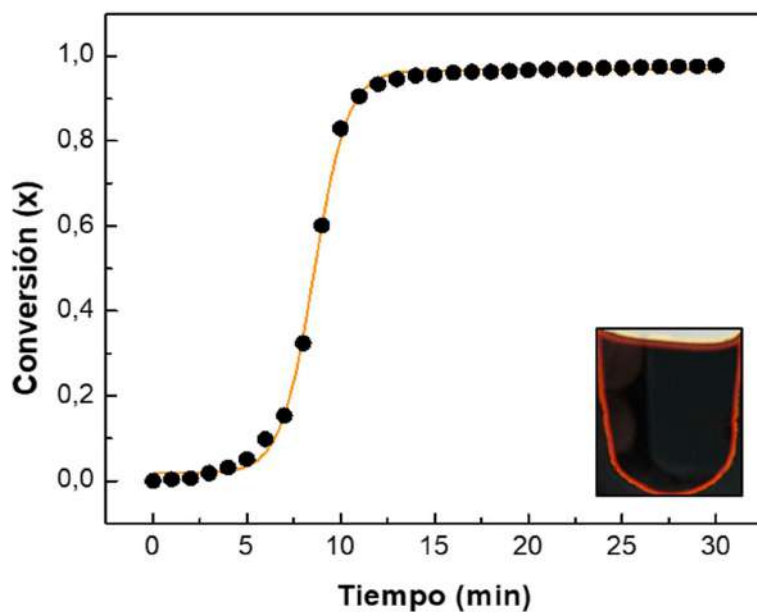
**Figura II. 5.** Conversión de grupos epoxi en función del tiempo, para la homopolimerización de DGEBA iniciada con  $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$  (0,096 moles/mol de DGEBA), a  $120^\circ\text{C}$ .

Como se puede observar, la reacción resultó extremadamente lenta, alcanzando una conversión de tan sólo 0,3 después de 120 min de reacción. Luego, la muestra se colocó en una estufa a  $120^\circ\text{C}$ , y requirió más de 6 horas para alcanzar un grado de conversión de 0,75. Por lo tanto, este iniciador fue descartado, debido a que el extenso período de curado que requiere promueve la degradación térmica del componente fotoiniciador.

### - *Imidazol*

Este compuesto es un heterociclo nitrogenado relacionado formalmente con el pirrol, pero presenta una mayor estabilidad frente a la oxidación, la reducción, y al ataque ácido. El imidazol es una base de Lewis ( $\text{pK}_a = 7,1$ ) con mayor carácter básico que el pirrol ( $\text{pK}_a = 3,6$ ), e incluso que la piridina ( $\text{pK}_a = 5,2$ ). La Figura II. 6 muestra la curva de conversión de grupos epoxi en

función del tiempo para la homopolimerización de DGEBA iniciada con imidazol (5 %p/p), a 120°C. Como se puede observar, se alcanzó una conversión prácticamente completa después de 15 minutos de reacción. Sin embargo, esta reacción tuvo la desventaja que el material final presenta un color marrón oscuro, como se muestra en la imagen incluida en la Figura II. 6. Esta intensa absorción limita la posibilidad de realizar un paso posterior de fotopolimerización con luz visible. Por este motivo, el uso de imidazol fue descartado para la estrategia en estudio.

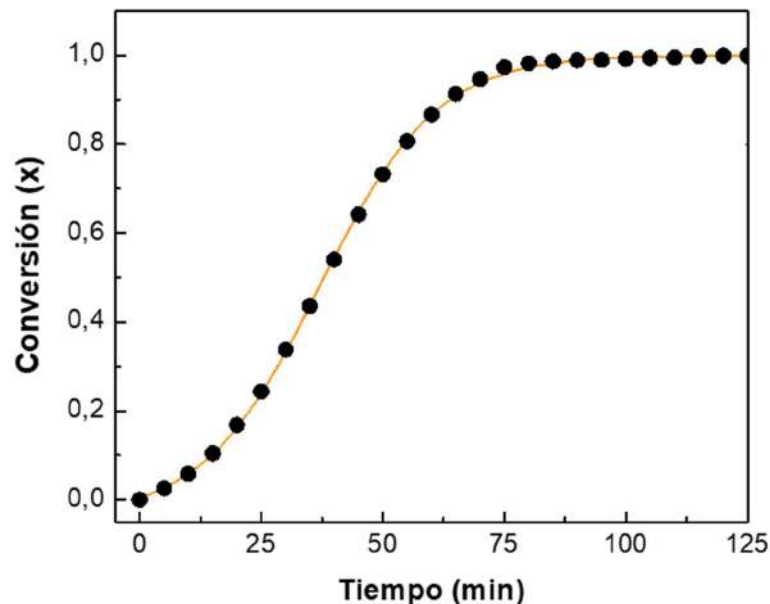


**Figura II. 6.** Conversión de grupos epoxi en función del tiempo, para la homopolimerización de DGEBA iniciada con imidazol (5 %p/p), a 120°C. En la parte inferior derecha, se muestra una fotografía del material polimerizado.

#### - *Bencildimetil amina (BDMA)*

Esta es una amina aromática terciaria que inicia la homopolimerización aniónica de DGEBA. El mecanismo de esta reacción se discute en el Apéndice II. En la Figura II. 7 se muestra la curva de conversión de grupos epoxi en función del tiempo para la polimerización de DGEBA iniciada con BDMA (en relación 0,1 molar respecto a los grupos epoxi), a 120°C. Como se puede

observar, la reacción presentó una velocidad adecuada, alcanzando la conversión completa a los 80 min de reacción.



**Figura II. 7.** Conversión de grupos epoxi en función del tiempo, para la homopolimerización de DGEBA iniciada con BDMA (en relación 0,1 molar respecto a los grupos epoxi), a 120°C.

La reacción iniciada con BDMA dio lugar a un producto transparente, no coloreado, y en un tiempo de curado adecuado. A partir de estos resultados, se seleccionó BDMA para la etapa de curado térmica a 120°C.

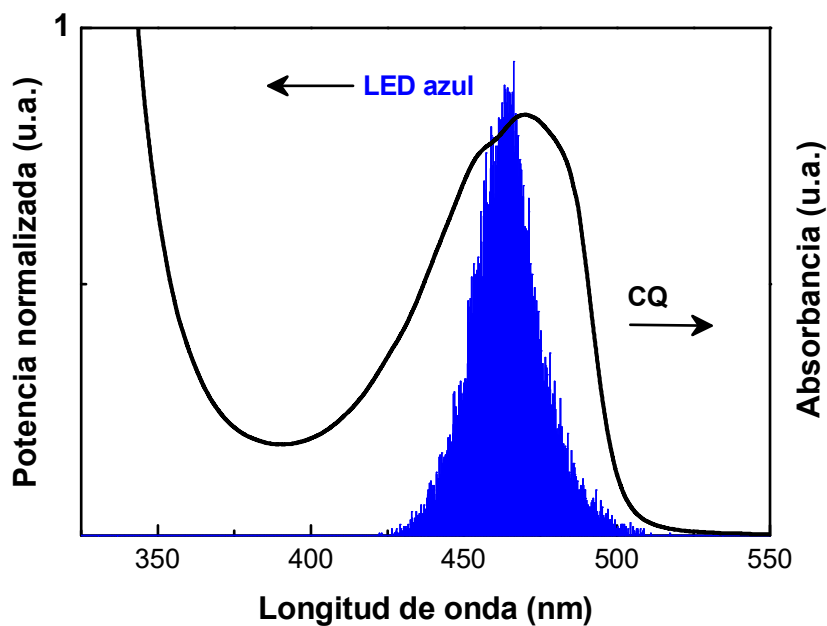
#### 2.4.2 Fotoiniciador y parámetros de irradiación

Los epóxidos y otros monómeros heterocíclicos pueden ser polimerizados a temperatura ambiente mediante un mecanismo catiónico fotoiniciado, en presencia de una sal de onio como iniciador. Las sales de onio del tipo diariliodonio y triarilsulfonio son los fotoiniciadores típicamente utilizados en la polimerización catiónica. Estas sales presentan características muy atractivas, como elevado rendimiento cuántico para la fotólisis (entre 0,7 y 0,9), y son solubles en una gran variedad de solventes comunes y monómeros polimerizables por vía catiónica. Sin

embargo, su principal banda de absorción está localizada en la región de longitudes de onda cortas del espectro UV (220-250 nm), y esto constituye una limitación para el fotocurado de resinas que presenten una fuerte absorción en este rango de longitudes de onda, tales como DGEBA. Una alternativa para superar este inconveniente, consiste en desplazar la fotodescomposición de las sales de onio hacia longitudes de onda más largas, utilizando un sensibilizador que absorba en el rango visible. Se ha demostrado que canforquinona (CQ), naranja de acridina (AO), y tioxantonas (CPTXO) pueden ser utilizadas como eficientes sensibilizadores para este fin.

Por lo tanto, para iniciar la etapa de fotopolimerización, se utilizó una sal de iodonio en combinación con canforquinona (como sensibilizador) y etil-4-dimetilaminobenzoato (EDMAB, como agente reductor). En el Anexo II se discute el mecanismo de fotoiniciación para este sistema de tres componentes. Brevemente, al irradiar con luz azul, la CQ se excita a su estado singlete, y rápidamente pasa al estado triplete por entrecruzamiento de sistemas. En el estado triplete, la CQ es reducida por la EDMAB generando radicales libres  $\alpha$ -amino y cetil. A su vez, estos radicales reducen a la sal de iodonio generando un ácido de Brønsted que inicia la homopolimerización catiónica de los monómeros epoxi.

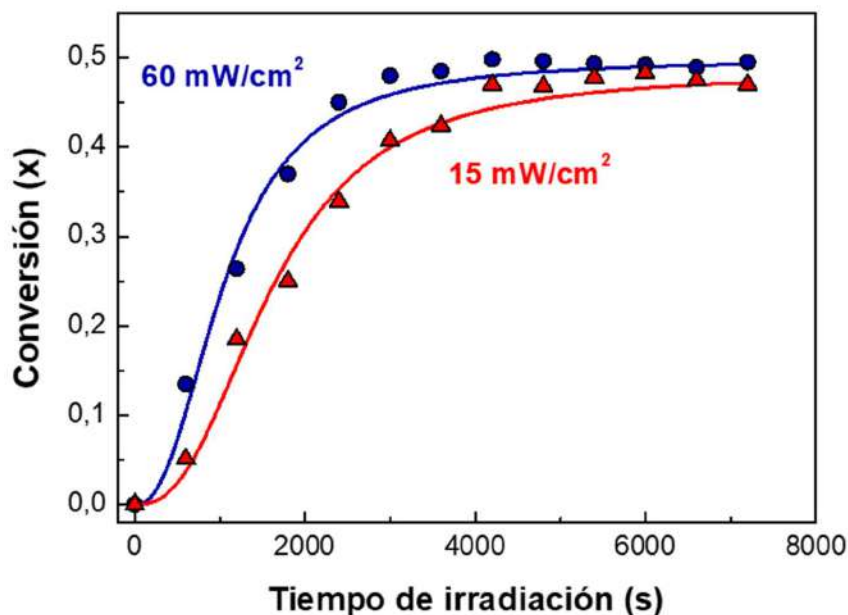
Para la fotopolimerización, se requiere utilizar una fuente de irradiación que emita en el rango de longitudes de onda de absorción de la CQ. En la Figura II. 8 se muestra que el pico de emisión de la fuente de LEDs utilizada se superpone debidamente con el pico de absorción de la CQ.



**Figura II. 8.** Espectros de absorción de la CQ (línea negra) y de emisión de la fuente de LEDs utilizada (área azul).

Se estudió el efecto de la intensidad de la fuente de luz LED sobre la cinética de fotopolimerización de DGEBA. En la Figura II. 9 se muestran las curvas de conversión en función del tiempo de irradiación, para valores de intensidad de 15 y 30 mW/cm<sup>2</sup>. Como se puede observar, al aumentar la intensidad de luz, la velocidad de polimerización aumenta debido a un aumento en la velocidad de iniciación. Por lo tanto, para minimizar el tiempo de reacción, la etapa de fotocurado se llevó a cabo irradiando a 60 mW/cm<sup>2</sup>.

Nótese que, bajo condiciones de fotopolimerización, la matriz de DGEBA no alcanza conversión completa, debido a que vitrifica a temperatura ambiente. Por lo tanto, estos materiales requerirán un tratamiento de postcurado térmico, como se discutirá más adelante.

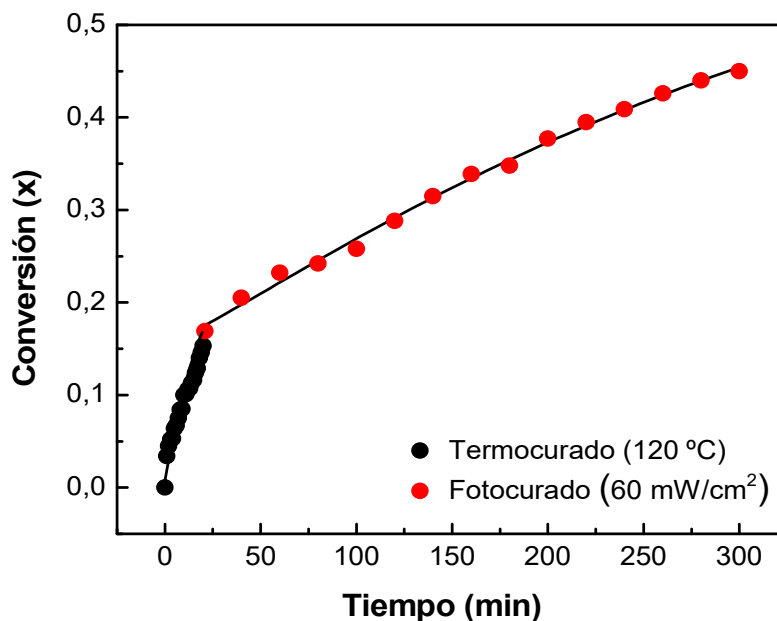


**Figura II. 9.** Curvas de conversión de DGEBA en función del tiempo de irradiación para diferentes intensidades de luz: 15 y 60 mW/cm<sup>2</sup>. El monómero DGEBA fue fotoactivado utilizando un sistema de tres componentes: p-(octiloxifenil) fenil-iodoniohexafluoroantimonato (4%p/p), CQ (2% p/p), y EDMAB (2% p/p).

### 2.4.3 Sistema de curado dual (termocurado//fotocurado)

Una vez seleccionados los iniciadores, se evaluó el funcionamiento del sistema de curado dual con el objetivo de verificar que los componentes del sistema fotoiniciador no se degradan o desactivan durante la etapa de curado térmico a 120°C. Para ello, se utilizó espectroscopía en el infrarrojo cercano (FTIR) para monitorear la evolución de los grupos epoxi durante el siguiente protocolo de curado dual: i) polimerización a 120°C por 20 min; ii) enfriamiento en baño refrigerante a -14°C, para detener la reacción de polimerización; y iii) fotopolimerización a temperatura ambiente a 60 mW/cm<sup>2</sup>. La curva completa, incluyendo los dos pasos de curado, se muestra en la Figura II. 10. Como se puede observar, el sistema de curado dual funcionó correctamente, alcanzando una conversión de 0,17 al final de la etapa de curado térmico, y de 0,45 luego de la fotopolimerización. Este valor de conversión coincide con el alcanzado en la Figura II. 9, donde el sistema fotoiniciador no estuvo expuesto a un período de calentamiento. Estos

resultados demuestran que los componentes del sistema fotoiniciador permanecen estables durante la etapa de curado térmico.



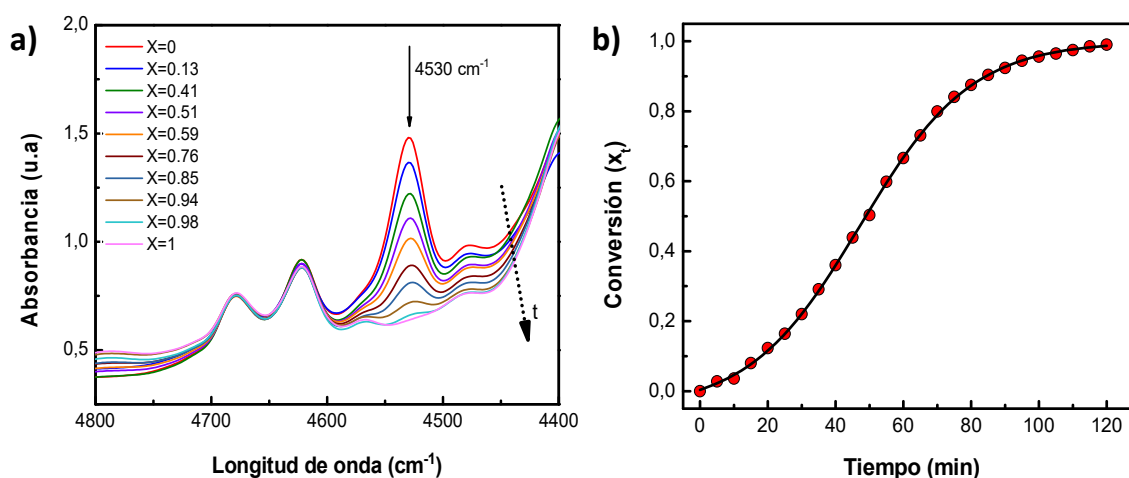
**Figura II. 10.** Cinética de polimerización de DGEBA utilizando un protocolo de curado dual: Termocurado a 120°C durante 20 min; enfriamiento a -14°C para detener la reacción térmica; y posterior fotocurado a temperatura ambiente a 60 mW/cm<sup>2</sup>.

#### 2.4.4 Preparación de materiales nanoestructurados

El sistema de curado dual se utilizó para preparar materiales de matriz epoxi modificados con nanoestructuras elongadas de alta relación de aspecto y longitud controlada. Para ello, el copolímero PE-*b*-PEO se dispersó en monómero DGEBA en una concentración de 10% p/p, siguiendo el protocolo descrito en la parte experimental (sección 2.3.2.). La mezcla activada con el sistema de curado dual, se polimerizó térmicamente a 120°C (bajo atmósfera de N<sub>2(g)</sub>) hasta un cierto grado de conversión, luego se enfrió en un baño refrigerante a -14°C para detener la polimerización e inducir la cristalización de PE y la elongación micelar, y finalmente se

fotopolimerizó a temperatura ambiente para preservar las estructuras generadas durante la etapa de enfriamiento.

La conversión de grupos epoxi en función del tiempo se siguió mediante espectroscopía NIR. En la Figura II. 11 a) se muestra el decaimiento del pico epoxi (a  $4530\text{ cm}^{-1}$ ) durante la reacción, para la muestra completamente polimerizada a  $120^\circ\text{C}$ . A partir de estos espectros, se calculó la curva de conversión en función del tiempo mostrada en la Figura II. 11. b). Desde aquí en adelante, se utilizará la nomenclatura  $x_t$  para indicar el grado de conversión alcanzado durante la etapa de polimerización térmica. Note que la Figura II. 11. b) permite transformar el tiempo de reacción a  $120^\circ\text{C}$  en el correspondiente valor de  $x_t$ .

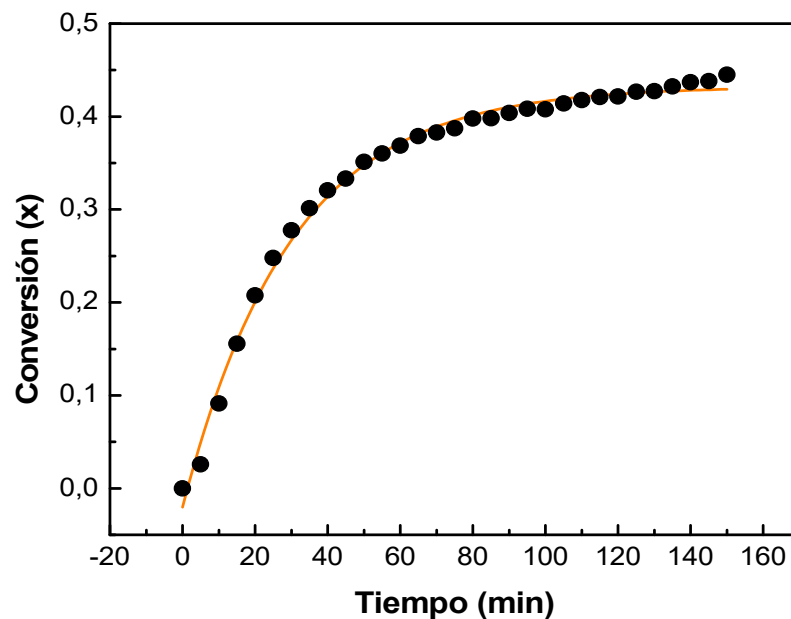


**Figura II. 11.** Cinética de polimerización de DGEBA con 10% p/p de PE-*b*-PEO a  $120^\circ\text{C}$ . (a) Decaimiento del pico epoxi a  $4530\text{ cm}^{-1}$  durante la reacción; y (b) curva de conversión en función del tiempo.

En la Figura II. 11 b), se puede observar que la reacción de polimerización a  $120^\circ\text{C}$  se completó en dos horas, aproximadamente. Bajo estas condiciones, fue posible alcanzar una conversión completa debido a que la temperatura de polimerización fue superior a la  $T_g$  de la matriz epoxi modificada con 10% p/p de PE-*b*-PEO, que, como se mostrará más adelante, es  $61^\circ\text{C}$ . Este

valor de  $T_g$  es menor que el de la matriz pura ( $81^\circ\text{C}$ ), debido a que los bloques disueltos de PEO producen un efecto de plastificación de la matriz.

En la Figura II. 12, se muestra la conversión de grupos epoxi en función del tiempo de irradiación para la muestra con  $x_t = 0$  (solamente fotopolimerizada). En este caso, se alcanza una conversión de aproximadamente 0,45 después de 2 horas de irradiación, debido a que la matriz vitrifica a temperatura ambiente, como se discutió anteriormente. Se realizó el postcurado a  $50^\circ\text{C}$  hasta alcanzar una conversión cercana a 0,9 y no se observaron en las nanoestructuras obtenidas.

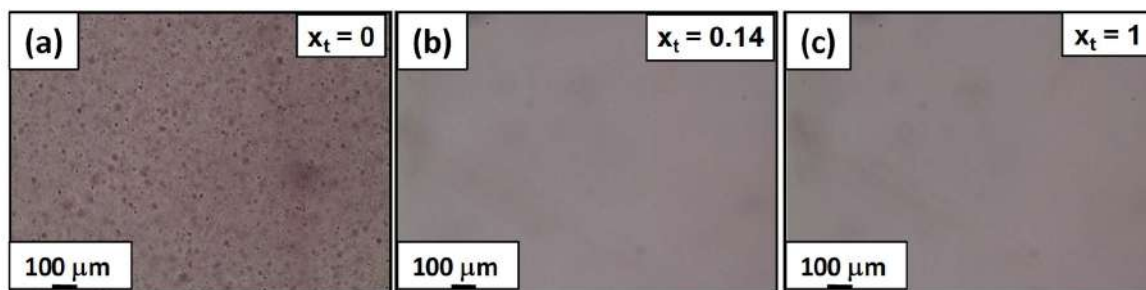


**Figura II. 12.** Conversión de grupos epoxi en función del tiempo de irradiación para DGEBA con 10% p/p de PE-*b*-PEO. Note que esta muestra corresponde a  $x_t = 0$  (solamente fotopolimerizada).

#### 2.4.5 Comportamiento durante la reacción de polimerización a $120^\circ\text{C}$

Se analizó el comportamiento de la mezcla PE-*b*-PEO/DGEBA durante la polimerización a  $120^\circ\text{C}$ , utilizando microscopía óptica de transmisión (MOT). En la Figura II. 13 a), se muestra una micrografía tomada para la mezcla sin reaccionar ( $x_t = 0$ ), donde se puede apreciar una macroseparación de fases, caracterizada por una dispersión de dominios esféricos con tamaños en

la escala micrométrica. Estos dominios consisten en una fase rica en CPB en estado fundido y desordenado ya que, a 120°C la mezcla reactiva se encuentra por encima de 111°C, la temperatura de  $T_{\text{OD}}$  del copolímero (ver Figura II. 4).



**Figura II. 13.** MOT durante la reacción de polimerización a 120°C de 10% p/p CPB/DGEBA:(a) sin reaccionar; (b)  $x_t=0,14$ ; y (c) $x_t=1$ .

Después de 20 min de reacción ( $x_t = 0,14$ ), la mezcla se hizo completamente transparente, y mantuvo su transparencia óptica hasta el final de la reacción ( $x_t = 1$ ), como se muestra en las Figura II. 13 b) y c), respectivamente. A partir de estos resultados, se puede inferir que los macrodominios iniciales se desintegran en estructuras micelares durante la polimerización, como resultado de un aumento en la miscibilidad entre el bloque PEO y las especies epoxi. Al comienzo de la reacción, la fracción de enlaces puentes de hidrógeno entre el PEO y los grupos OH de DGEBA es muy pequeña, por lo que no se llega a estabilizar a los núcleos de PE, resultando en una macroseparación de fases. Sin embargo, a medida que la polimerización de DGEBA avanza, hay un aumento en la solubilidad de PEO debido a un incremento en la concentración de grupos OH producidos en las reacciones de terminación. Estos grupos forman enlaces puente de hidrógeno con los grupos éter del PEO. Asimismo, la abstracción de protones de los grupos OH terminales del PEO por los aniones alcóxido propagadores genera uniones covalentes que contribuyen al aumento de la miscibilidad.<sup>106</sup>

Estos resultados son consistentes con la evidencia obtenida previamente por Puig *y col.*,<sup>106</sup> para este mismo sistema. Ellos utilizaron medidas de SAXS *in situ* para analizar el comportamiento

de la mezcla 10 % p/p CPB/DGEBA, durante la polimerización de DGEBA a 120°C. El análisis de las curvas de SAXS demostró que, inicialmente, los macrodominios coexisten con una población de micelas esféricas monodispersas. A  $x_t = 0,14$ , los macrodominios se desintegran completamente en micelas esféricas, con un diámetro de 13 nm. La desintegración de los macrodominios se completó antes del punto de gel de la matriz epoxi, que tuvo lugar a  $x_{gel} = 0,22$  (determinado por reología). Para valores de  $x_t$  entre 0,55 y 0,77, tuvo lugar una transformación micelar, de esferas a cilindros, como resultado de la tendencia del sistema a reducir su energía libre total. Se demostró que esta transformación ocurrió a través de un proceso de coalescencia, donde dos micelas esféricas formaron una micela cilíndrica. Luego de esta transformación, el CPB permaneció autoensamblado en micelas cilíndricas hasta el final de la reacción. En la Tabla II.1 se resumen los parámetros estructurales de los agregados micelares formados durante la polimerización a 120°C.

**Tabla II. 1.** Parámetros estructurales de los agregados micelares formados durante la polimerización térmica a 120°C, 10% p/p CPB/DGEBA.<sup>114</sup>

Tiempo de reacción (min)	Conversión ( $x_t$ )	Estructura
0-20	0-0,14	Macrodominios + micelas esféricas ( $d_{esf}=13$ nm) <sup>a</sup>
20-42	0,14-0,55	Micelas esféricas ( $d_{esf}=13$ nm) <sup>a</sup>
54-120	0,77-1	Micelas cilíndricas ( $d_{cil}= 10,5$ nm; $L_{cil}= 23$ nm) <sup>b</sup>

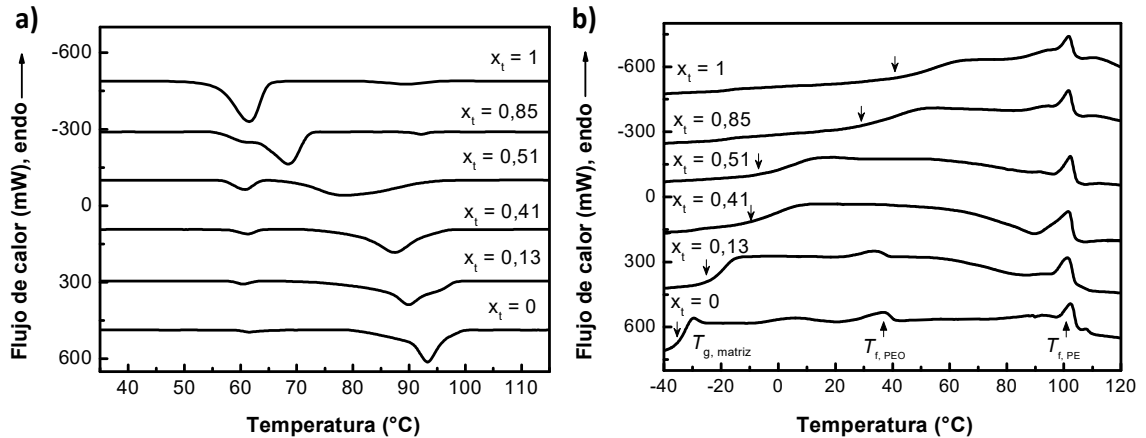
<sup>a</sup>Diámetro promedio de las micelas esféricas ( $d_{esf}$ ).<sup>b</sup> Diámetro ( $d_{cil}$ ) y logitud ( $L_{cil}$ ) promedio de los cilindros.

#### 2.4.6 Cristalización de los bloques PE durante el enfriamiento

Se realizaron ensayos de DSC para caracterizar el comportamiento de cristalización de los bloques PE y la temperatura de transición vítrea de la matriz epoxi, durante el enfriamiento, luego

de la etapa de polimerización térmica. En la Figura II. 14 a) se muestran las curvas obtenidas durante el enfriamiento, luego de mantener cada muestra a 120°C hasta alcanzar un cierto valor de conversión ( $x_t$ ), como se indica sobre cada curva. Debido a que la reacción de polimerización disminuye su velocidad de manera considerable debajo de 100°C, se puede asumir que no hay cambios significativos en el grado de conversión de la matriz durante el enfriamiento.

La muestra sin reaccionar ( $x_t=0$ ) presenta un pico exotérmico de cristalización a 93°C. Este es el comportamiento de cristalización típico del PE nucleado heterogéneamente en dominios relativamente grandes, donde los cristales crecen y se propagan hasta la escala micrométrica.<sup>111</sup> Como se puede observar, la exoterma de cristalización se desplaza gradualmente hacia temperaturas más bajas a medida que la conversión de la matriz aumenta, indicando que los bloques PE cristalizan en dominios cada vez más pequeños. En el extremo, cuando la muestra está completamente polimerizada a 120°C ( $x_t=1$ ), se obtuvo la menor temperatura de cristalización (61°C) y, por lo tanto, el mayor grado de confinamiento. Este pico puede atribuirse a la cristalización confinada de los bloques PE dentro de las micelas individuales, obtenidas durante la reacción 120°C. Esta señal se repite, aunque con menor intensidad, para el resto de las muestras, indicando que en ellas también existe una población remanente de micelas individuales. Se puede observar que la intensidad de esta señal disminuye a medida que decrece el valor de  $x_t$ . Este pico podría estar asociado a un proceso de cristalización por nucleación de superficie, dentro de micelas individuales libres de heterogeneidades.<sup>107,119</sup>

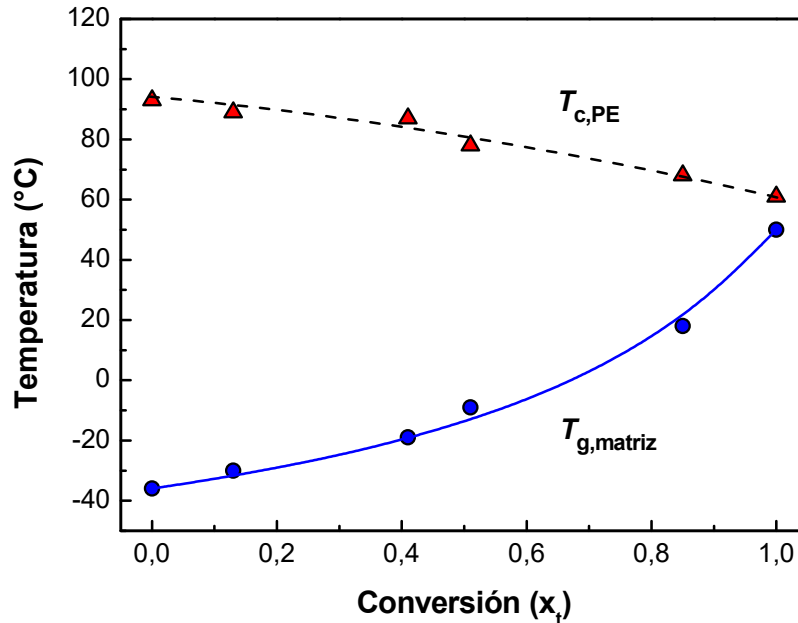


**Figura II. 14.** Termogramas de DSC, a 10°C/min, para muestras de DGEBA con 10 %p/p de PE-*b*-PEO. (a) Curvas de enfriamiento luego de mantener cada muestra a 120°C hasta alcanzar cierto valor de conversión ( $x_t$ ), como se indica sobre cada curva, (b) curvas de calentamiento luego del enfriamiento mostrado en (a).

Los resultados obtenidos sugieren que las estructuras elongadas se forman por agregación de unidades micelares durante la etapa de enfriamiento, y que el tamaño resultante está regulado por el grado de conversión de la matriz. Más adelante se volverá sobre este punto, luego de analizar otros resultados adicionales. La Figura II. 14 b) muestra las curvas de calentamientos registradas luego de los enfriamientos mostrados en la Figura II. 14 a). Las flechas indican la temperatura de transición vítrea de la matriz epoxi para cada muestra. Como se puede observar, la muestra sin reaccionar ( $x_t = 0$ ) presenta la  $T_{g,matriz}$  a -36 °C (valor medido en el inicio de la transición), y la temperatura de fusión de los cristales de PE a 102 °C (máximo del pico endotérmico). También, se puede observar un pico de fusión de PEO a 36 °C.

A medida que la conversión  $x_t$  aumenta, la  $T_{g,matriz}$  se desplaza a temperaturas mayores. Por ejemplo, la  $T_{g,matriz}$  evoluciona desde -6°C hasta 50 °C, cuando la conversión aumenta desde 0,51 hasta 0,99, respectivamente. Por otro lado, la temperatura de fusión de los cristales de PE decrece

lentamente a medida que aumenta la conversión de la matriz. Esto indica que el tamaño de los cristales es cada vez más pequeño, de acuerdo con el efecto Gibbs- Thomson.<sup>120</sup>



**Figura II. 15.** Temperatura de cristalización del PE ( $T_{c,PE}$ , triángulos rojos) y temperatura de transición vítrea de la matriz ( $T_{g,matrix}$ , puntos azules) en función del grado de conversión ( $x_t$ ). La línea azul representa la evolución de la  $T_{g,matrix}$  predicha por la Ecuación II.1, usando  $\lambda = 0,348$ ,  $T_{g0} = -36$  °C y  $T_{g\infty} = 61$  °C. La línea de trazos fue dibujada para mostrar la tendencia en los valores de  $T_{c,PE}$ .

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de DSC se resumen en la Figura II. 15, donde se representa la temperatura de la exoterma (más intensa) de cristalización del PE ( $T_{c,PE}$ ) y la temperatura de transición vítrea de la matriz epoxi ( $T_{g,matrix}$ ), en función de la conversión ( $x_t$ ). La línea sólida azul representa la evolución de la  $T_{g,matrix}$  que se predice según la Ecuación II.1, utilizando los datos obtenidos experimentalmente para las diferentes muestras. Por otro lado, la línea de trazos, muestra la tendencia de las temperaturas de cristalización obtenidas durante el enfriamiento.

$$\frac{(T_g - T_{g0})}{(T_{g\infty} - T_{g0})} = \frac{x\lambda}{[1 - (1 - \lambda)x]} \quad \text{Ec. II.1}$$

La Ec. II.1 permite calcular la evolución de la  $T_g$  de la matriz epoxi en función de la conversión ( $x_t$ ). Conceptualmente, esta ecuación se basa en consideraciones entrópicas aplicadas a un modelo de polímeros termorrígidos, consistente en una mezcla formada por una red completamente polimerizada y los monómeros iniciales, en una cantidad que depende del grado de conversión.<sup>121</sup>  $T_{g0}$  es la temperatura de transición vítrea del sistema sin reaccionar,  $T_{g\infty}$  es la temperatura de transición vítrea de la red completamente polimerizada, y  $\lambda = \Delta C_{p\infty} / \Delta C_{p0}$  es el cociente entre los cambios en la capacidad calorífica a presión constante durante la transición vítrea de la red completamente polimerizada y del sistema sin reaccionar. Como se puede observar en la Figura II. 15, se obtuvo un excelente ajuste de los datos experimentales, utilizando  $\lambda = 0,348$ ,  $T_{g0} = -36$  °C y  $T_{g\infty} = 61$  °C.

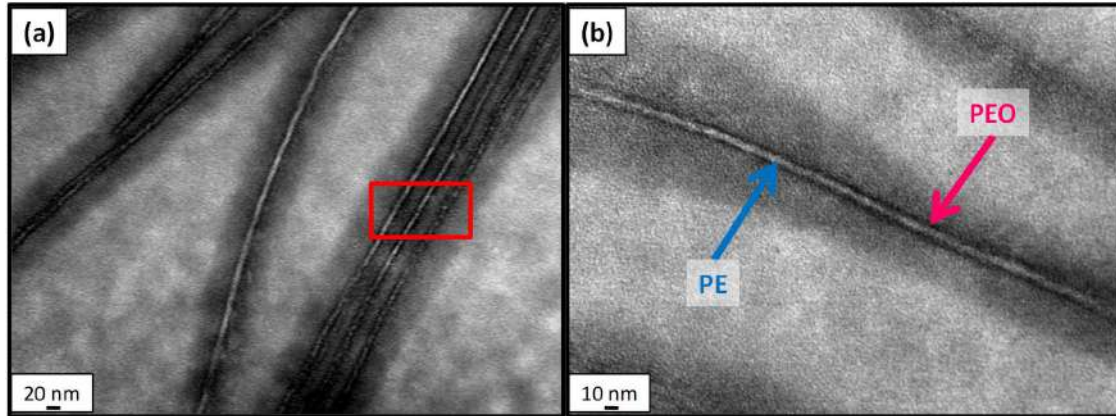
Para un dado valor de conversión, la movilidad del medio en el que ocurre la reacción de polimerización será mayor cuanto mayor sea la diferencia entre la temperatura del medio y la  $T_{g,\text{matriz}}$ . El término “movilidad” incluye distintos tipos de movimientos moleculares, tales como transferencia de masa causada por un gradiente de potencial químico, difusión molecular causada por movimientos Brownianos, y rotación de grupos de átomos pertenecientes a segmentos poliméricos alrededor de enlaces covalentes.<sup>122</sup> Por lo tanto, la diferencia entre la temperatura de cristalización de los bloques PE y la temperatura de transición vítrea de la matriz ( $T_{c,PE} - T_{g,\text{matriz}}$ ) provee una medida de la movilidad del medio durante el proceso de cristalización. Como se puede observar en la Figura II. 15, esta diferencia de temperaturas puede ser ajustada fácilmente seleccionando el grado de conversión alcanzado durante la etapa de polimerización térmica ( $x_t$ ). Este método ofrece una estrategia sofisticada para el control de la longitud de las micelas que se forman, como se mostrará en la siguiente sección.

#### 2.4.7 Caracterización de las nanoestructuras resultantes

Después de la etapa de enfriamiento, las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente, con el objetivo de continuar la reacción de polimerización de DGEBA, preservando las nanoestructuras generadas durante el proceso de cristalización.

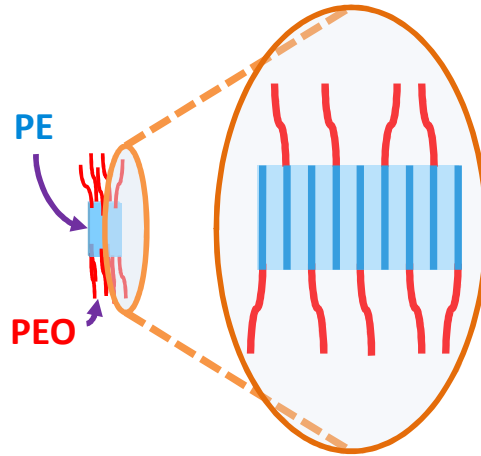
Las nanoestructuras resultantes, luego de la fotopolimerización, fueron observadas por TEM. La Figura II. 16 muestra una micrografía del material obtenido sin reaccionar a 120°C ( $x_t=0$ ), el cual fue teñido con RuO<sub>4</sub> previo a la observación, para incrementar el contraste entre las fases. Debido a que los bloques PEO se tiñen preferencialmente cuando la muestra es tratada con RuO<sub>4</sub> (comparados con los bloques PE y la matriz), las regiones ricas en PEO se ven más oscuras en las imágenes de TEM. En la Figura II. 16 a), se pueden observar nanocintas muy largas, de aproximadamente 20 nm de espesor. Estas nanocintas presentan un aspecto interesante, que es su tendencia a orientarse en forma paralela entre sí, resultando en arreglos de apilamiento lamelar, como se muestra en el recuadro rojo.

Este comportamiento evidencia la naturaleza planar de estas nanoestructuras, que tienden a apilarse para minimizar las interacciones desfavorables con la matriz.<sup>114</sup> El arreglo *face-to-face* fue analizado por Richter *y col.*,<sup>123</sup> para plateletas elongadas obtenidas por autoensamblado de poli(etileno-*alt*-propileno)-*b*-poli(etileno) (PEP-*b*-PE) en decano, que es un solvente selectivo para el bloque PEP. A partir de un análisis cuantitativo, los autores concluyeron que el apilamiento paralelo entre plateletas es el resultado de fuerzas atractivas de Van der Waals, que son suficientemente intensas como para superar la entropía traslacional de los objetos individuales. El mismo comportamiento fue estudiado por Zucchi *y col.*,<sup>111</sup> para el sistema CPB/DGEBA, donde se pudo analizar el efecto de apilamiento de nanocintas a través del factor de estructura lamelar obtenido mediante ensayos de SAXS.



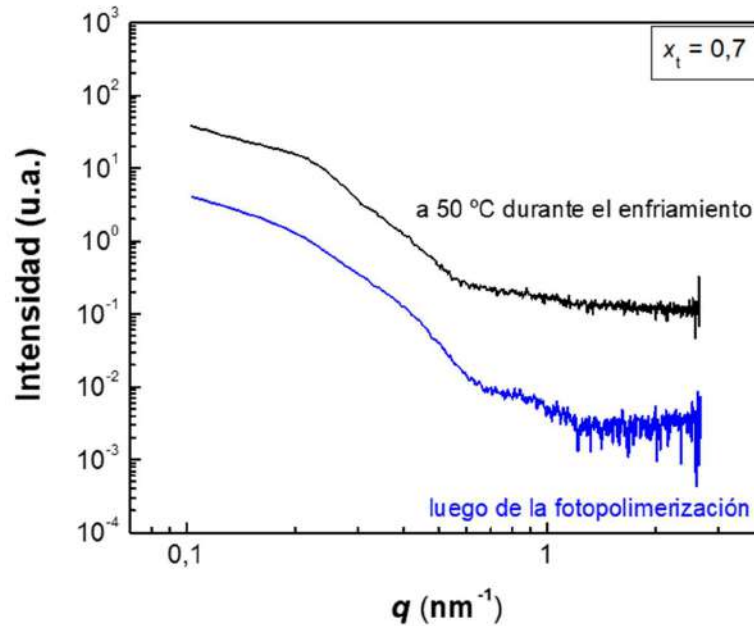
**Figura II. 16.** Imágenes de TEM del material obtenido sin reaccionar a 120°C ( $x_t = 0$ ). Previo a la observación, la muestra fue teñida con  $\text{RuO}_4$  para incrementar el contraste entre las fases. (a) Imagen a menor magnificación. El rectángulo rojo muestra un apilamiento *face-to-face* de nanocintas. (b) Imagen a mayor magnificación, donde se puede observar la diferencia de contraste entre el núcleo semicristalino de PE (línea clara) y la corona de PEO (líneas oscuras).

En la Figura II. 16 b), se muestra el mismo material ( $x_t = 0$ ) a una mayor magnificación. Aquí, es posible observar claramente el límite entre los bloques PE, formando el núcleo de la micela (línea clara), y los bloques PEO formando la corona (líneas oscuras). A partir de esta imagen, se estimó que el espesor del núcleo de PE es aproximadamente 6 nm. Debido a que cada grupo metileno contribuye con 0,1253 nm a la longitud de la cadena,<sup>124</sup> y el bloque PE tiene 50 unidades metileno, los cristales de PE en conformación de cadena extendida deben tener un espesor de 6,27 nm, que es muy cercano al espesor determinado por TEM. Por lo tanto, se puede concluir que el núcleo micelar está formado por cadenas de PE interdigitadas, con los bloques PEO saliendo de ambas interfaces planas en forma alternada (Figura II. 17).



**Figura II. 17.** Representación de la conformación del núcleo micelar, formado por cadenas de PE interdigitadas, con los bloques PEO saliendo de ambas interfaces planas en forma alternada.

Para analizar si las nanoestructuras desarrolladas durante la etapa de enfriamiento sufren algún cambio morfológico durante la fotopolimerización a temperatura ambiente, se realizaron ensayos de SAXS para la muestra con  $x_t = 0,7$  (Figura II. 18). La curva negra fue registrada a 50°C durante el enfriamiento, mientras que la curva azul se registró luego del proceso de fotopolimerización. A partir de la similitud entre ambas curvas, se puede inferir que las nanoestructuras en forma de cintas se generan durante la etapa de enfriamiento, entre 90 y 60°C, y que la estructura desarrollada en ese rango de temperaturas (inducida por la cristalización del PE) prácticamente no cambia durante el resto del enfriamiento ni durante la etapa posterior de fotopolimerización.

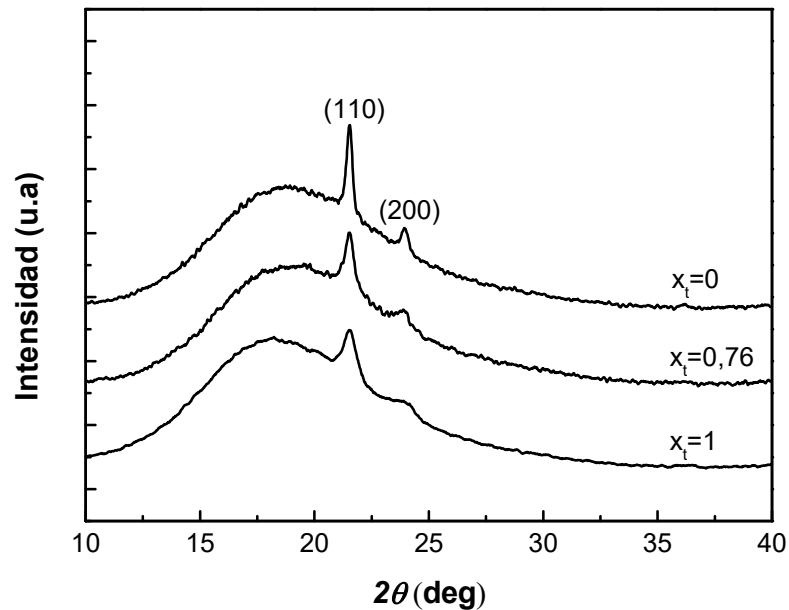


**Figura II. 18.** Análisis de SAXS in situ de una muestra con  $x_t=0,7$ . La curva negra fue registrada a 50°C durante el enfriamiento, mientras que la curva azul se registró luego del proceso de fotopolimerización.

Como se discutió previamente, luego de la etapa de fotopolimerización a temperatura ambiente, fue necesario realizar un postcurado térmico, ligeramente por encima de la  $T_{g\infty}$  de la matriz (61°C), para alcanzar la conversión completa. Se ha verificado que la morfología de las nanoestructuras generadas durante el enfriamiento, tampoco se modifica durante este último tratamiento térmico.

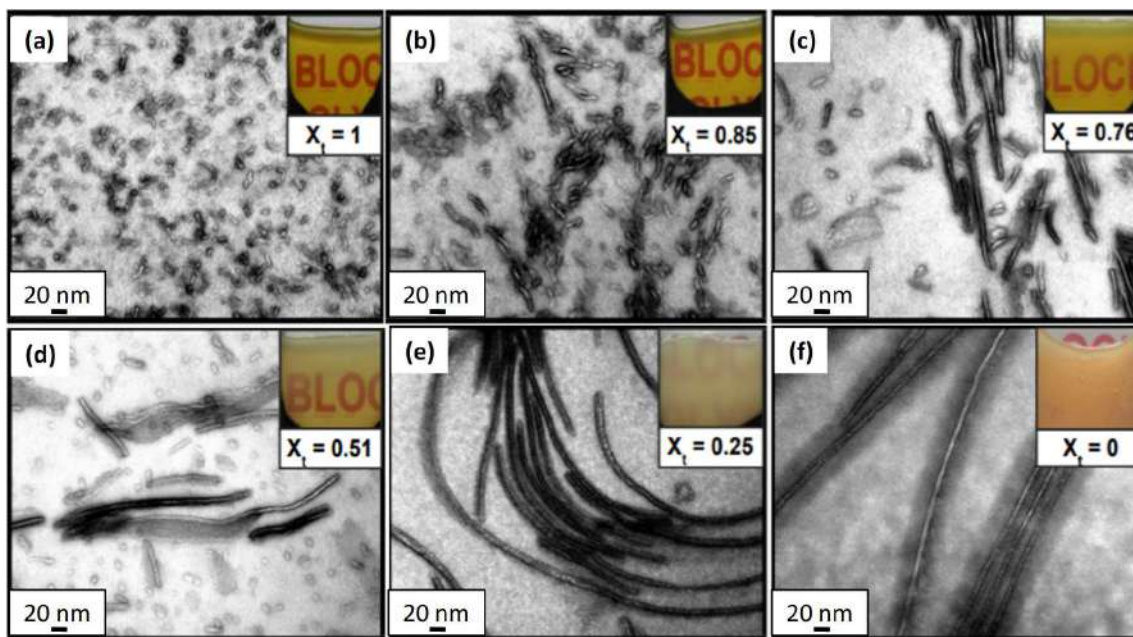
Los materiales obtenidos luego de la fotopolimerización a temperatura ambiente también fueron caracterizados mediante DRX. La Figura II. 19 muestra los patrones obtenidos para muestras con distintos grados de conversión alcanzados durante la etapa de polimerización térmica ( $x_t=0, 0,76$  y  $0,99$ ). Las curvas presentan un halo amorfo centrado a  $2\theta = 18^\circ$  correspondiente a la matriz epoxi, y dos picos de difracción a  $2\theta = 21,4$  y  $23,8^\circ$  correspondientes a las reflexiones de los planos (110) y (200) de la celda unidad ortorrómbica normal del PE (con parámetros de celda:  $a = 7,40$  Å;  $b = 4,93$  Å; y  $c = 2,53$  Å).<sup>125</sup> Como se puede observar, la intensidad de los picos de difracción aumenta a medida que disminuye la conversión en la etapa térmica ( $x_t$ ). Como se

discutió previamente, una disminución en  $x_t$  genera condiciones de mayor movilidad del medio durante la cristalización del PE, favoreciendo el proceso de elongación micelar.

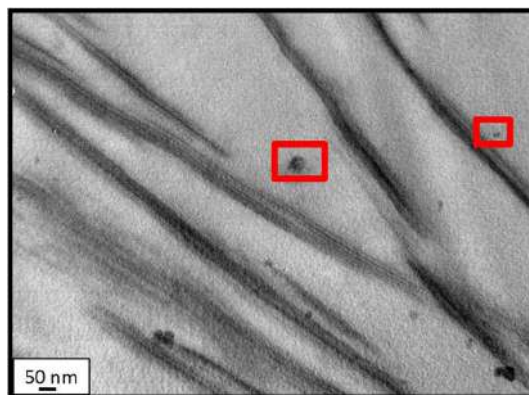


**Figura II. 19.** Perfiles de DRX para materiales CPB/DGEBA obtenidos con distintos valores de  $x_t$ , como se indica sobre cada curva.

En la Figura II. 20, se muestran imágenes de TEM de muestras obtenidas con distintos grados de conversión alcanzados durante la etapa de polimerización térmica. Como se puede observar, la longitud promedio de las micelas aumenta a medida que disminuye  $x_t$ . En el caso particular del material completamente polimerizado a 120°C ( $x_t = 1$ ), la longitud promedio fue de sólo 26 nm. Como se discutió anteriormente, estas nanoestructuras fueron obtenidas por cristalización confinada del PE dentro de las micelas individuales presentes durante la polimerización a 120°C. Note que es posible observar la presencia de estas unidades micelares en todos los materiales preparados, aún en la muestra con  $x_t = 0$ , como se aprecia en la Figura II. 21. Estos resultados están de acuerdo con las conclusiones extraídas desde el análisis de las curvas de DSC (Figura II. 14).



**Figura II. 20.** Imágenes de TEM de muestras obtenidas con distintos grados de conversión alcanzados durante la etapa de polimerización térmica: (a)  $x_t = 1$ ; (b)  $x_t = 0,85$ ; (c)  $x_t = 0,76$ ; (d)  $x_t = 0,51$ ; (e)  $x_t = 0,25$ ; y (f)  $x_t = 0$ . En el extremo superior derecho de cada imagen, se muestra una fotografía del material final.



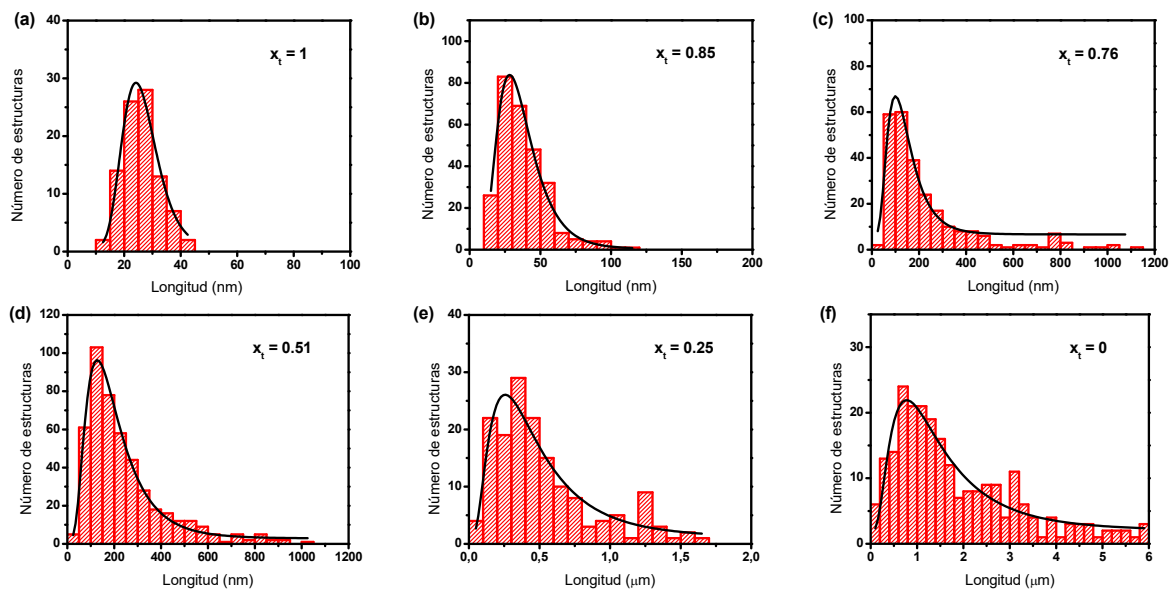
**Figura II. 21.** Imagen de TEM del material con  $x_t = 0$ , donde se muestra la presencia de nanoestructuras obtenidas por cristalización confinada de PE dentro de micelas individuales.

Las dimensiones obtenidas a partir de las imágenes de TEM fueron consistentes con la apariencia visual de las muestras. En la Figura II. 20 se muestran fotografías de los materiales preparados. Como se puede observar, para  $x_t=1$  y  $0,85$ , las muestras fueron completamente transparentes, debido a que la longitud de las nanoestructuras obtenidas fue de unas pocas decenas

de nanómetros (Figura II. 20 a) y b)). Para valores menores de  $x_t$ , se observa un aumento gradual en la opacidad del material, de acuerdo con un aumento en la longitud de las estructuras dentro de la escala del micrón (Figura II. 20 c) - e). En el extremo, la muestra con  $x_t = 0$  fue completamente opaca, debido a la presencia de nanocintas elongadas con tamaños que alcanzan varios micrones de longitud (Figura II. 20 f).

A partir de los resultados de TEM, se calcularon los histogramas de longitudes de micelas (Figura II. 22). Para ello, se analizaron diferentes imágenes de cada material, y se determinó la longitud de contorno de más de 100 micelas, utilizando el programa Image-Pro. En cada caso, la distribución de longitudes pudo ser correctamente representada mediante una función de distribución Log-normal, como se muestra en la Figura II. 22 (líneas negras).

A partir de los histogramas, se calcularon los valores de longitud promedio en número ( $L_n$ ), longitud promedio en peso ( $L_w$ ), y polidispersidad de longitudes ( $L_w/L_n$ ), para cada uno de los materiales preparados. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.2, donde se agregó la diferencia de temperaturas ( $T_{c,PE} - T_{g,matriz}$ ) para cada valor de  $x_t$ , para propósitos de comparación. Como se puede observar, cuanto menor es la diferencia ( $T_{c,PE} - T_{g,matriz}$ ), menor es la longitud promedio de las micelas, debido a la pérdida de movilidad del medio durante el proceso de cristalización.

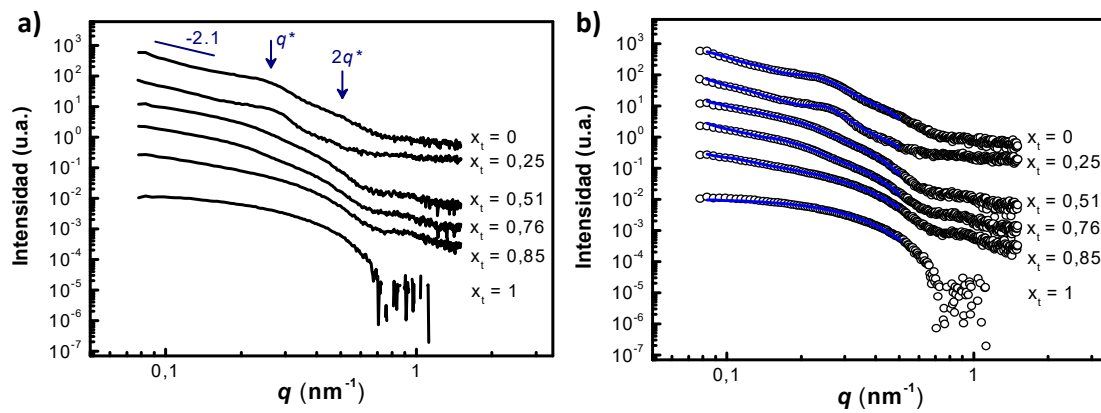


**Figura II. 22.** Histogramas de longitudes de micelas para materiales preparados con diferente grado de conversión térmica ( $x_t$ ). Las líneas negras representan el ajuste a funciones de distribución Log-normal. (a)  $x_t=1$ ; (b)  $x_t=0,85$ ; (c)  $x_t=0,76$ ; (d)  $x_t=0,51$ ; (e)  $x_t=0,25$ ; y (f)  $x_t=0$ .

**Tabla II. 2.** Longitud promedio en número ( $L_n$ ), longitud promedio en peso ( $L_w$ ), polidispersidad de longitudes ( $L_w/L_n$ ), y diferencia de temperaturas entre la cristalización del bloque PE y la  $T_g$  de la matriz, para diferentes valores de  $x_t$ .

Muestra ( $x_t$ )	$L_n$ (nm)	$L_w$ (nm)	$L_w/L_n$	$T_{c,PE} - T_{g,matriz}$ (°C)
1	26	28	1,06	11
0,81	38	46	1,21	47
0,76	230	411	1,79	62
0,51	243	366	1,50	92
0,25	527	776	1,47	114
0	1837	2838	1,54	129

En la Figura II. 23 a) se muestran las curvas de SAXS registradas para los distintos materiales preparados. Para  $x_t=0$ , la magnitud de la pendiente a bajos valores de  $q$  (vector de dispersión) fue igual a 2,1, indicando la presencia de nanoestructuras planas elongadas.<sup>126</sup> Se puede observar que la pendiente a bajos valores de  $q$  disminuye gradualmente a medida que aumenta  $x_t$ , lo que indica que el tamaño de los objetos dispersores es cada vez más pequeño. Estos resultados son consistentes con las imágenes obtenidas por TEM.



**Figura II. 23.** (a) Curvas de SAXS para las muestras preparadas con diferente grado de conversión alcanzado durante la polimerización térmica ( $x_t$ ). Las curvas se desplazaron verticalmente para mayor claridad. (b) Ajuste de las curvas SAXS mostradas en (a), en el rango de  $q$  entre 0,08 y 0,5  $\text{nm}^{-1}$ .

Como se discutió anteriormente, las micelas del tipo nanocintas tienden a orientarse de forma paralela, generando un apilamiento *face-to-face* en la forma de un arreglo lamelar. (Figura II. 16 a) A partir de las curvas de SAXS, se pudo obtener información adicional respecto a esta característica. Por ejemplo, para  $x_t=0$  se puede observar la presencia de un máximo principal de correlación espacial a  $q^*=0,24 \text{ nm}^{-1}$ , junto con un máximo secundario ubicado a  $2q^*$ . Esta secuencia es característica de un arreglo lamelar de objetos planos, con un período lamelar promedio de  $26,2 \text{ nm}$  ( $2\pi/q^*$ ). Estos picos de correlación también pueden ser distinguidos para los materiales con  $x_t = 0,25; 0,51$  y  $0,76$ . Para las muestras conteniendo micelas más cortas ( $x_t=0,85$  y  $1$ ), los

picos de correlación no se observan, lo que demuestra la ausencia de apilamientos *face-to-face* en estos materiales. Estas conclusiones están de acuerdo con las imágenes de TEM.

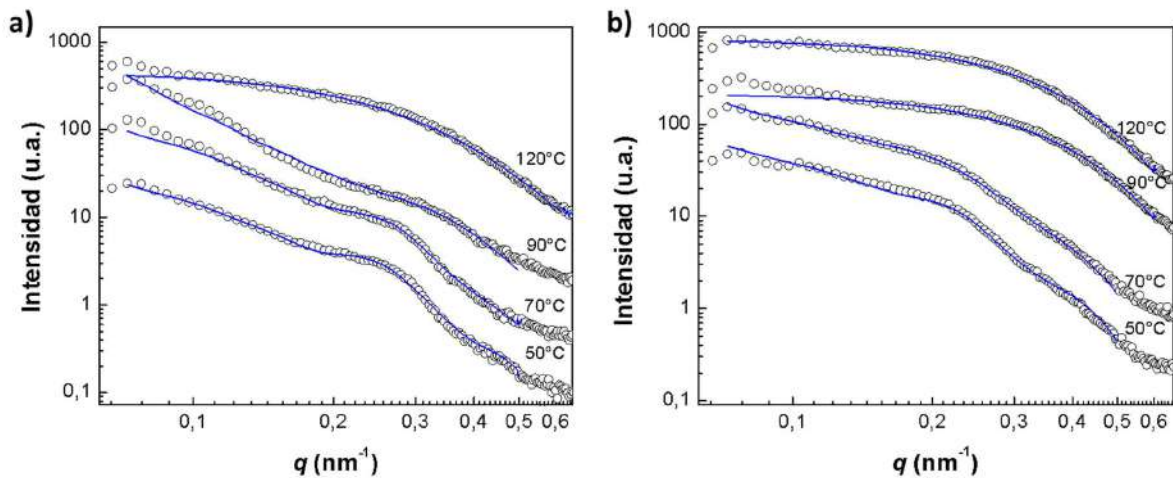
En la Figura II. 23 b), se muestran los ajustes de las curvas de SAXS, utilizando el programa SASfit, en el rango de  $q$  desde 0,08 a 0,5 nm<sup>-1</sup>. En todos los casos, el factor de forma se modeló utilizando el algoritmo HomogeneousXS, para representar objetos planos elongados, con una distribución log-normal en longitud. Para todas las curvas, el ajuste condujo a un espesor de los objetos planos de alrededor de 8nm. Para representar correctamente los máximos de correlación observados para  $x_t = 0,25$ ; 0,51 y 0,76; en estos casos se agregó un factor de estructura lamelar (modelo Paracristalino), que condujo a un período lamelar promedio de alrededor de 25nm. En la siguiente sección, se utilizan estos modelos para analizar datos de SAXS registrados *in situ* durante la etapa de enfriamiento, con el objetivo de revelar el mecanismo de elongación de las nanocintas.

#### 2.4.8 Mecanismo de elongación micelar

Para investigar el mecanismo de crecimiento micelar, se realizaron medidas de SAXS *in situ* durante el enfriamiento, luego de la etapa de polimerización térmica. Para estos experimentos, un capilar de vidrio conteniendo la muestra se colocó en una celda calefactora instalada en el camino del haz de rayos X. La mezcla se mantuvo a 120 °C hasta alcanzar una determinada conversión  $x_t$ , y luego se enfrió, de manera controlada, adquiriendo datos de SAXS a diferentes temperaturas.

En la Figura II. 24 a), se muestran los resultados obtenidos para la muestra con  $x_t = 0,3$ . La curva registrada a 120 °C se ajustó con un modelo de micelas esféricas polidispersas, con un diámetro promedio de 9,8 nm, obteniendo resultados comparables a los reportados en la literatura (Tabla II.1).<sup>127</sup> Para las curvas registradas a 90, 70, y 50 °C, se utilizó un modelo de objetos planos elongados, con una distribución log-normal de longitudes, y un factor de estructura lamelar. Como

se puede observar, los modelos ajustaron muy bien todas las curvas registradas. A partir de los resultados obtenidos, se puede inferir que el proceso de elongación tuvo lugar a 90 °C. Note que esta temperatura coincide con la temperatura de cristalización del PE, como se muestra en la Figura II.14.



**Figura II. 24.** Ajustes de las curvas de SAXS registradas a distintas temperaturas durante el enfriamiento, luego de la etapa de polimerización térmica hasta diferentes valores de conversión: a)  $x_t = 0,3$ ; y b)  $x_t = 0,7$ .

En la Figura II. 24 b), se muestra el ajuste de las curvas de SAXS registradas durante el enfriamiento de la muestra con  $x_t = 0,7$ . En este caso, las curvas a 120 y 90 °C fueron ajustadas asumiendo un modelo de esferas polidispersas ( $d_{esf} = 12$  nm), y una mezcla de micelas esféricas polidispersas y micelas cilíndricas ( $d_{esf} = 12$  nm;  $d_{cil} = 12$  nm;  $L_{cil} = 46$  nm), respectivamente. Por otro lado, los datos obtenidos a 70 y 50 °C requirieron utilizar un modelo de objetos planos elongados, con una distribución log-normal de longitudes, y un factor de estructura lamelar. Por lo tanto, se puede inferir que, a diferencia del caso anterior, el proceso de elongación micelar tuvo

lugar a 70 °C. Nuevamente, esta temperatura coincide con la temperatura de cristalización del PE para una conversión de  $x_t = 0,7$  (ver Figura II. 14).

En base a estos resultados, se puede inferir que los procesos de cristalización y elongación micelar proceden de manera concomitante. Este comportamiento difiere del reportado para nanocintas de poli(estireno-*bloque*- $\delta$ -caprolactona) (PS-*b*-PCL) dispersas en una matriz de PS, donde el crecimiento micelar tuvo lugar a través de un mecanismo de acoplamiento extremo a extremo de unidades micelares cristalinas.<sup>38</sup>

A partir de la evidencia experimental obtenida, se puede proponer que el crecimiento micelar ocurre a través de un mecanismo de agregación coloidal limitado por difusión, el cual es inducido por la cristalización de los bloques PE. Durante la reacción a 120 °C, el CPB se autoensambla en unidades micelares esféricas o cilindros cortos, dependiendo del grado de conversión de la matriz ( $x_t$ ). Durante esta etapa, las unidades micelares son coloidalmente estables, debido a que el núcleo de PE se encuentra en estado fundido. Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye durante la etapa de enfriamiento, las micelas individuales se vuelven inestables y tienden a agregarse. La fuerza impulsora para la agregación está dada por la tendencia de los núcleos de PE a cristalizar, ya que el proceso de agregación tiende a disminuir la energía libre total del sistema.<sup>114</sup>

A partir del estudio de tres sistemas coloidales completamente diferentes (oro, silica y poliestireno), Lin y *col.*,<sup>128</sup> demostraron que el proceso de agregación de sistemas coloidales, bajo la condición de control difusional, es universal, independiente de la naturaleza química de los coloides. En el estudio, los autores utilizaron coloides con diferentes grupos funcionales estabilizantes y, en cada caso, se formaron diferentes uniones en los agregados. Sin embargo, a pesar de las diferencias, el proceso de agregación en todos los sistemas fue controlado por la difusión en el medio.

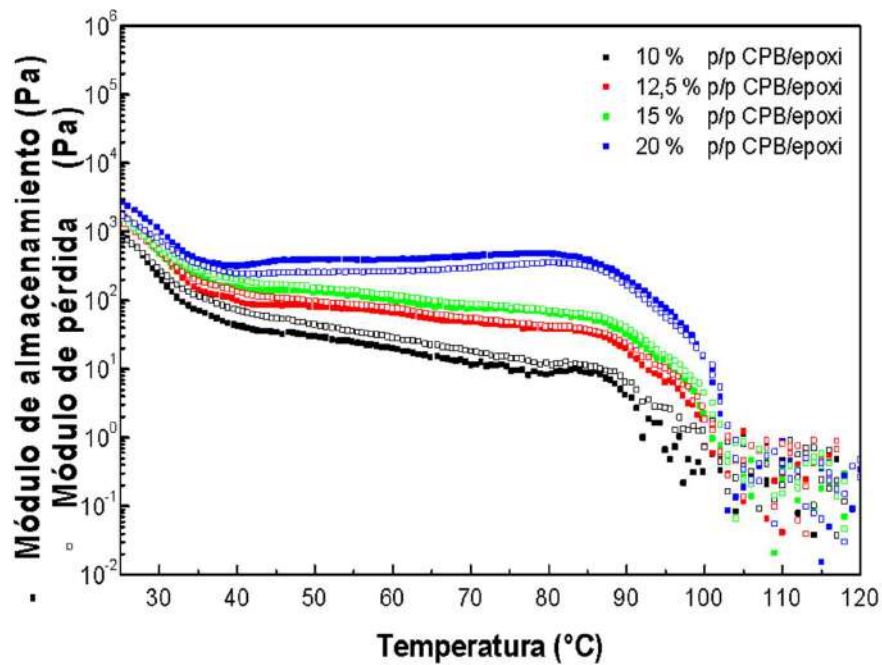
Por lo tanto, bajo estas condiciones, el tamaño de los agregados formados durante la etapa de enfriamiento disminuye a medida que se reduce la movilidad del medio y, por lo tanto, la difusividad de las partículas. Debido a que el PE cristaliza rápidamente,<sup>124</sup> el proceso de agregación es inmediatamente seguido por la cristalización de los bloques PE, a una temperatura que depende del tamaño del agregado. Esta idea permite explicar por qué la temperatura de cristalización de los núcleos de PE disminuye a medida que decrece la longitud de las nanocintas.

Chen *y col.*,<sup>129</sup> demostraron que existe una correlación entre la temperatura de cristalización y la morfología de una nanoestructura de CPB. Dicha correlación está asociada con la restricción en el crecimiento de los cristales, causado por el límite de continuidad del micro/nanodominio. En el caso extremo, cuando el crecimiento de los cristales se propaga en la escala del micrón (para  $x_t = 0$  y 0,25), los bloques PE cristalizan a temperaturas comparables a la de cristalización esferulítica en el homopolímero.

Hay otro aspecto que es necesario considerar en la formación de las nanocintas. Para valores de  $x_t$  en el rango entre 0 y 0,14, el CPB está macroseparado en fases a 120 °C, formando dominios de tamaño micrométrico, con el CPB en estado fundido y desordenado. Durante la etapa de enfriamiento, una serie de eventos tienen lugar dentro de estos macrodominios. Inicialmente, el CPB se auto-ordena en una estructura lamelar a la  $T_{TOD}$  (111°C).<sup>127</sup> Luego, los bloques PE cristalizan alrededor de 95°C, mientras la miscibilidad de los bloques PEO con la matriz epoxi aumenta, debido a que presentan un comportamiento del tipo LCST (temperatura crítica de disolución inferior). Por último, los bloques PEO se disuelven en el monómero epoxi, promoviendo la dispersión de lamelas individuales, constituidas por un núcleo de PE bordeado en ambos lados por cadenas coronales de PEO, la misma configuración tipo nanocinta que se obtiene por el mecanismo de agregación coloidal limitado por difusión.

### 2.4.9 Comportamiento reológico de la muestra $x_t = 0$

Debido a que el mecanismo de formación de las nanocintas se ve favorecido en condiciones de fotocurado, es decir a que la elongación ocurre durante el enfriamiento de la muestra desde los 120°C y no se modifica y, ante la evidencia del apilamiento de las mismas, se decidió analizar muestras sin polimerizar de diferentes composiciones CPB/epoxi con el fin de analizar su comportamiento reológico para evaluar la posible interacción entre las nanocintas. Los resultados se observan a continuación: (Figura II. 25)



**Figura II. 25.** Curvas de Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de pérdida ( $G''$ ) para la mezcla con  $x_t = 0$  antes del fotocurado para diversas composiciones CPB/epoxi.

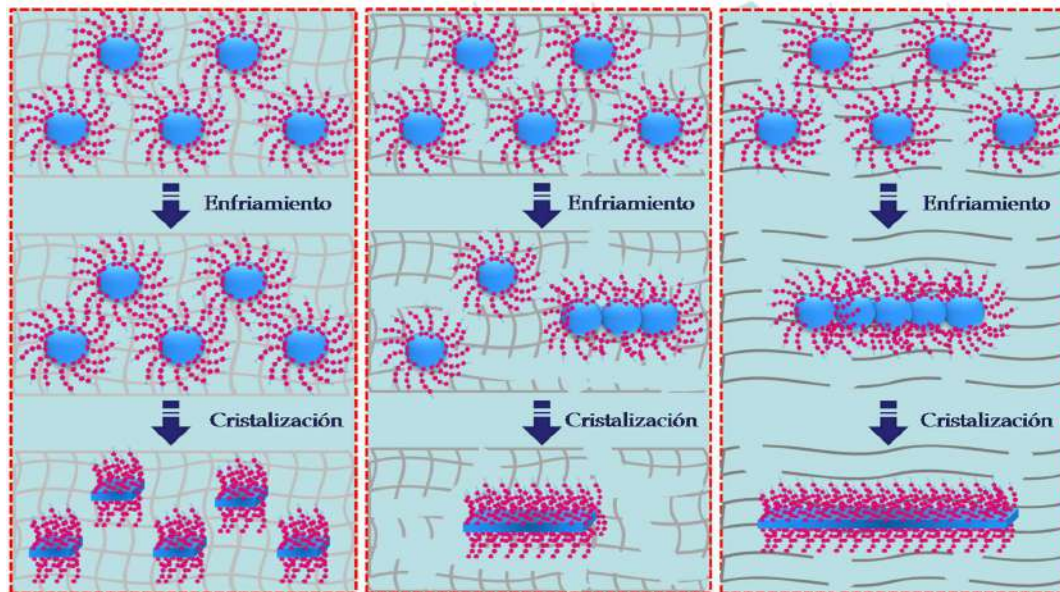
Los comportamientos para las diferentes muestras dejan ver que para una composición de 20% p/p CPB/epoxi, el material adquiere un comportamiento de gel que se pierde alrededor de los 100 °C que es la temperatura en la cual se funden los núcleos de PE. Esta estructura de gel se forma a partir de interacciones físicas entre las nanocintas y según este barrido en composición, se puede establecer una relación entre la concentración de micelas presentes en la muestra y la

formación del gel ya que, para concentraciones menores, el comportamiento reológico indica la pérdida de ambos módulos de manera sostenida, es decir que el material se comporta como una solución.

Para evaluar la formación de este gel a partir de las nanocintas se decidió trabajar con una matriz de baja transición vítrea, como lo es el polietilenglicol dimetacrilato (PEG-DMA), y los resultados se discutirán en el capítulo siguiente.

## 2.5 Conclusiones parciales

Es posible obtener nanoestructuras elongadas de alta relación de aspecto, de longitud controlada, mediante autoensamblado de un copolímero de bloques PE-*b*-PEO en una matriz epoxi, utilizando un protocolo de curado dual, con una primera etapa de curado térmico, seguida por un proceso de enfriamiento, y finalmente, una etapa de fotocurado a temperatura ambiente. En este proceso, la longitud de la nanoestructura es controlada por la movilidad del medio durante la cristalización del PE, la cual, a su vez, puede ser fácilmente regulada mediante el grado de conversión alcanzado durante la etapa térmica ( $x_t$ ). El mecanismo de crecimiento micelar se plantea como un proceso de agregación coloidal limitado por difusión, que es inducido por la cristalización del PE. (Figura II. 26)



**Figura II. 26.** Representación de la formación de nanoestructuras de alte relación de aspecto a partir del mecanismo de crecimiento micelar mediante agregación coloidal limitado por difusión.

Durante la reacción a 120°C, el CPB se autoensambla en micelas esféricas o cilindros cortos, dependiendo del grado de conversión de la matriz ( $x_t$ ). Al disminuir la temperatura, durante la etapa de enfriamiento, las micelas individuales se vuelven coloidalmente inestables, y tienden a

agregarse. Debido a que el proceso de agregación es limitado por difusión, el tamaño de los agregados formados disminuirá con el aumento de la conversión de la matriz ( $x_t$ ). Este mecanismo de formación provee una herramienta útil para la síntesis de nanoestructuras elongadas, de longitud controlada, dispersas en matrices poliméricas. En principio, esta estrategia puede aplicarse con cualquier CPB anfílico que presente un bloque insoluble que cristalice fácilmente.

## Capítulo III

# Redes supramoleculares a partir de micelas elongadas

---

### 3.1. Introducción

El poli(etilenglicol) dimetacrilato (PEGDMA) es un precursor de polímeros entrecruzados que posee dobles enlaces C=C terminales, los cuales reaccionan fácilmente a través de un mecanismo en cadena promovido por radicales libres. Su peso molecular está determinado por la cantidad de unidades repetitivas “ $n$ ” en su estructura (ver Figura III. 1), de modo que, cuanto menor es el valor de  $n$ , mayor es el grado de entrecruzamiento de la red polimérica que forma.<sup>130,131</sup> Es soluble en agua, presenta una respuesta toxicológica mínima, y puede ser modificado para ser bioinerte o biocompatible.<sup>132,133</sup> También, ha recibido atención en las áreas de recubrimientos, adhesivos, reparación dental, y cartílagos.<sup>132,134,135</sup>

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, el autoensamblado de copolímeros de bloque (CPB) semicristalinos en solventes selectivos es una ruta versátil para la preparación de nanoestructuras elongadas. Estas estructuras, por sí mismas, son capaces de formar redes supramoleculares.<sup>32–35</sup> Las redes (o geles) supramoleculares se obtienen a partir de moléculas anfifílicas (comúnmente llamadas geladores) que se autoensamblan en un solvente adecuado formando estructuras elongadas, tales como fibras, hebras, o cintas. Estas estructuras se conectan mutuamente a través de interacciones no covalentes (electrostáticas, puentes de hidrógeno, van der Waals, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , cristalización, o transferencia de carga) formando redes tridimensionales que encapsulan al solvente, evitando su flujo.<sup>37</sup> En un trabajo publicado recientemente, el grupo de Ian Manners utilizó el mecanismo de *autoensamblado inducido por cristalización* para obtener redes supramoleculares a partir de fibras micelares.<sup>38</sup> Utilizaron un copolímero tribloque del tipo *B-A-B*, donde los bloques *B* (poli(fluorenotrimetileno carbonato)) son cristalizables y forman el núcleo de la micela, mientras que el bloque central *A* (poli(etilenglicol)) forma la corona. A bajas concentraciones de copolímero, obtuvieron nanofibras micelares individuales, debido a que ambos bloques *B* cristalizan en el núcleo de una misma fibra. Sin embargo, por encima de una

concentración crítica, los bloques *B* pueden cristalizar en núcleos diferentes conectando las nanofibras en una red tridimensional.

La naturaleza no covalente de las interacciones que conectan la red supramolecular hace que estas estructuras sean dinámicas y puedan soportar reiterados ciclos de formación-desintegración, promovidos por un estímulo externo. Se ha demostrado la naturaleza responsiva de estos geles a diferentes promotores físicos y químicos, tales como luz, temperatura, electricidad, campo magnético, ultrasonido, pH, y cambios redox.<sup>39,42</sup> La característica más atractiva de este tipo de materiales es la posibilidad de controlar, de manera precisa, la morfología y propiedades de la red a través de la estructura química del gelador. De este modo, es posible acceder a una amplia variedad de materiales funcionales para aplicaciones en tecnologías de separación, sensado, optoelectrónica, autorreparación y memoria de forma, entre otras.

La posibilidad de incorporar redes supramoleculares en matrices poliméricas abre las puertas a una nueva generación de materiales funcionales con respuesta a estímulos externos. En este caso, la estrategia consiste en utilizar un monómero reactivo como solvente para la preparación de una red supramolecular. Bajo estas condiciones, el monómero quedará encapsulado en la red, por debajo de la temperatura de transición sol-gel. Mediante fotopolimerización del monómero a temperatura ambiente, es posible obtener la matriz polimérica preservando las características estructurales de la red supramolecular. De este modo, se pueden obtener materiales que combinen, de manera sinérgica, la naturaleza dinámica y responsiva de la red supramolecular con las propiedades mecánicas de la matriz polimérica.

En este capítulo se obtendrán materiales a partir de la incorporación de redes supramoleculares en matrices poliméricas. Las redes serán obtenidas mediante autoensamblado inducido por cristalización del copolímero PE-*b*-PEO en el monómero PEGDMA, el cual es un solvente selectivo para el bloque PEO. Mediante fotocurado a temperatura ambiente, se

polimerizará la matriz dimetacrilato preservando las características estructurales de la red supramolecular. La estructura de la red será caracterizada mediante SAXS, DSC, y reología oscilatoria. Aplicando protocolos de *Autonucleación* (SN) y *Autonucleación y Recocidos Sucesivos* (SSA), se investigará la influencia de la matriz polimérica sobre el comportamiento de cristalización-fusión de la red supramolecular, el cual determina, en gran medida, las propiedades funcionales del material, como se discutirá en el Capítulo V.

### **3.2. Objetivo**

El objetivo en este capítulo es modificar una matriz de PEGDMA con redes supramoleculares obtenidas mediante autoensamblado inducido por cristalización del copolímero PE-*b*-PEO. Una vez preparado el material, se investigará el efecto de la matriz polimérica sobre el comportamiento de cristalización-fusión de la red supramolecular y, a su vez, el efecto de la red sobre la respuesta mecánica del material.

### 3.3. Parte Experimental

#### 3.3.1. Materiales

Se trabajó con un prepolímero del tipo poli(etilenglicol) dimetacrilato (PEGDMA, Aldrich Chemical Co.,  $M_n = 550$  g/mol), en combinación con el copolímero dibloque PE-*b*-PEO (Aldrich Chemical Co.,  $M_n = 1400$  g/mol; 50 %p/p de bloque PEO)(CPB). En la Figura III.1, se muestra la estructura química del PEGDMA. Además, se utilizó canforquinona (CQ, Aldrich Chemical Co.) como fotoiniciador radical de la polimerización del PEGDMA.

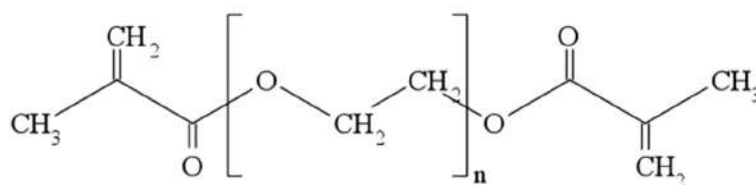


Figura III. 1. Estructura química del poli(etilenglicol) dimetacrilato (PEGDMA).

#### 3.3.2. Preparación de la muestra

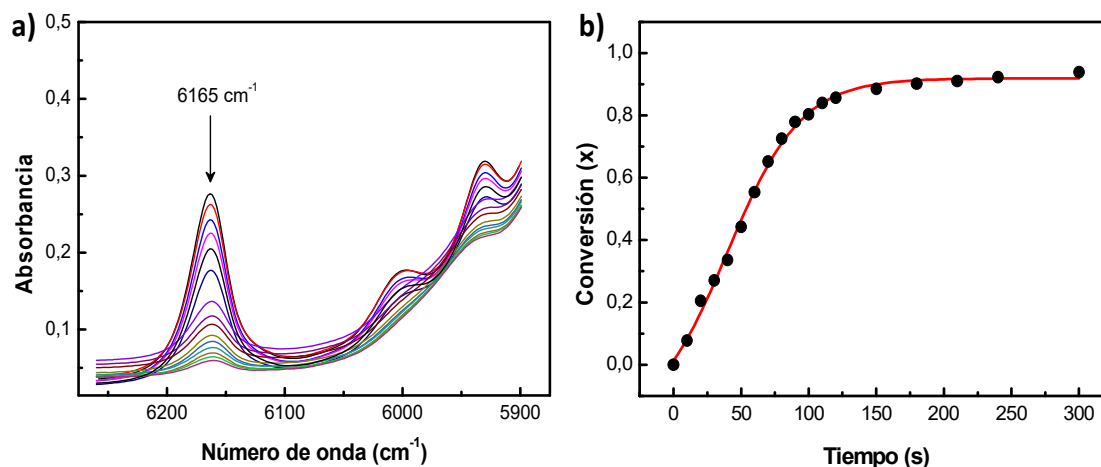
Se mezcló una cantidad apropiada de CPB con la mitad de la masa total de PEGDMA, bajo agitación a 120°C. Esta mezcla fue previamente purgada con  $N_{2(g)}$  a temperatura ambiente, por 30 minutos, para evitar la degradación del bloque PEO durante el proceso de mezcla. Luego, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se agregó la masa restante de PEGDMA conteniendo CQ (2 %p/p) como fotoiniciador. La mezcla resultante fue purgada nuevamente con  $N_{2(g)}$  a temperatura ambiente por 15 minutos, y luego se calentó a 120°C agitando hasta homogeneización. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se coló en un molde. La muestra se irradió a 25°C, usando un arreglo de LEDs azules con emisión en el rango entre 410-530 nm, y una intensidad de 60 mW/cm<sup>2</sup>.

La reacción de polimerización del monómero PEGDMA es del tipo radicalaria, cuyo mecanismo se discute en el Anexo II - Sección II. Cabe aclarar que la mezcla se purgó con  $N_{2(g)}$  antes de la fotopolimerización, para evitar la inhibición por oxígeno.

### 3.4. Resultados y Discusión

#### 3.4.1. Matriz PEGDMA sin modificar

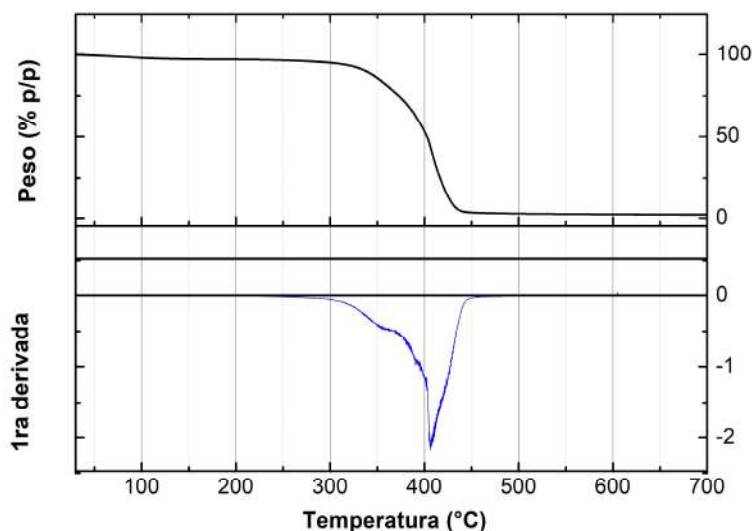
En primer lugar, se analizó la cinética de fotopolimerización del precursor PEGDMA sin modificar. Para ello, se utilizó espectroscopía FTIR siguiendo el decaimiento del pico metacrilato a  $6165\text{ cm}^{-1}$  (primer sobretono del grupo  $=\text{CH}_2$ ), tal como se explica en el Anexo I. En la Figura III. 2 a), se muestran los espectros obtenidos a distintos tiempos de irradiación; mientras que en la Figura III. 2 b), se representa la conversión de grupos metacrilato en función del tiempo. A partir de los resultados obtenidos, fue posible determinar que, en ausencia de  $\text{O}_{2(g)}$  (que actúa como inhibidor), se alcanza un alto grado de conversión ( $x = 0,98$ ) en menos de 300 segundos de irradiación. Estos resultados coinciden con los reportados por Schroeder *y col.*,<sup>136</sup> para el mismo sistema, estudiado bajo diversas condiciones de polimerización.



**Figura III. 2.** Cinética de fotopolimerización del PEGDMA a temperatura ambiente. a) Espectros de FTIR mostrando el decaimiento del pico metacrilato a  $6165\text{ cm}^{-1}$ . b) Conversión de grupos metacrilato en función del tiempo de irradiación.

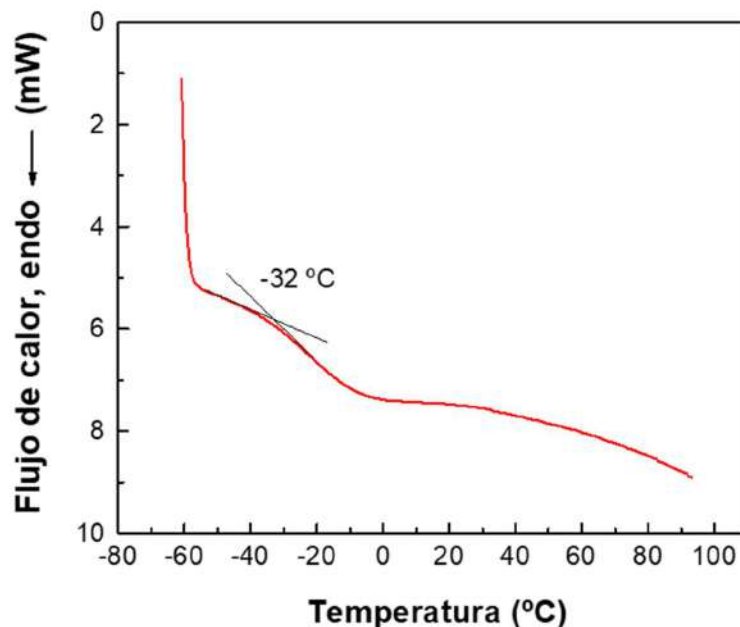
Por otro lado, se analizó la estabilidad térmica del material mediante análisis termogravimétrico, en atmósfera de  $\text{N}_{2(g)}$ , tal como se describe en el Anexo I. Como se muestra en

la Figura III. 3, se obtuvo una pequeña pérdida de masa (aproximadamente 2 %p/p) alrededor de 100°C, debido a un contenido de humedad en la muestra, y un descenso brusco en la señal, que comienza a partir de 350°C y finaliza en una temperatura cercana a 420°C, donde el porcentaje en peso de la muestra alcanza un valor constante cercano a cero. Utilizando la primera derivada de la señal (línea azul), es posible establecer que la descomposición térmica del material se inicia a aproximadamente 300 °C, con el pico ubicado a 403,4 °C. Estos resultados demuestran que la matriz dimetacrilato es térmicamente estable en el rango de temperaturas de trabajo (debajo de 200°C).



**Figura III. 3.** Análisis termogravimétrico de la matriz PEGDMA, en atmósfera de  $N_2(g)$ . En la parte superior, el registro de la pérdida de masa expresado en porcentaje en función de la temperatura. En la parte inferior, la línea azul describe la resultante de la derivada de primer orden.

La matriz de PEGDMA también fue caracterizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), siguiendo el protocolo descrito en el Anexo I. En la Figura III. 4, se muestra un barrido de calentamiento, desde -60 hasta 90°C, donde se puede observar la  $T_g$  del material a -32°C (temperatura inicial). Esto demuestra que la matriz está en estado de goma a la temperatura ambiente.



**Figura III. 4.** Termograma en calentamiento (a 20°C/min) para una muestra de PEGDMA completamente polimerizada.

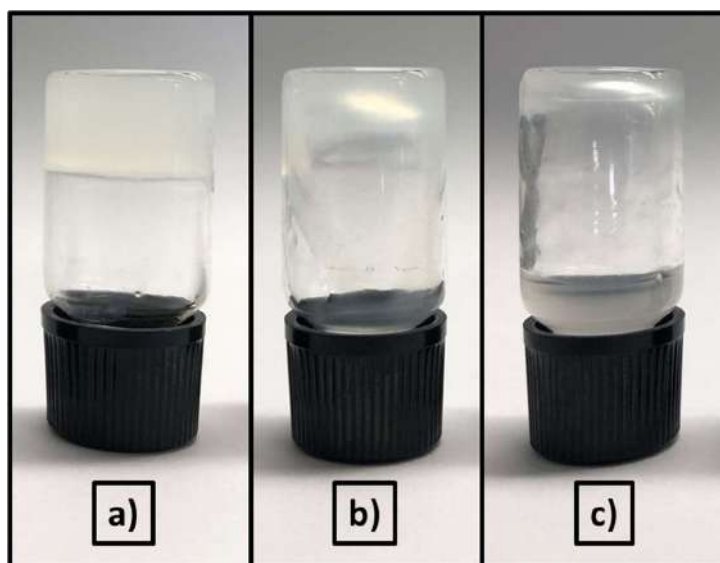
### 3.4.2. Preparación y caracterización de mezclas CPB/PEGDMA sin fotocurar

El PEGDMA puro tiene comportamiento líquido a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta el resultado del estudio del sistema CPB/DGEBA en la última sección del Capítulo II, se comenzó trabajando con concentraciones de 20 y 30% p/p CPB en PEGDMA, al agregar el CPB se observó que las mezclas no presentaban un comportamiento de líquido. Entonces se prepararon muestras conteniendo entre 1 y 30 % p/p de CPB en PEGDMA, utilizando viales con tapa. Mediante la prueba del “vial invertido”, al rotar el vial de abajo hacia arriba, fue posible determinar que, por encima de una concentración crítica, la mezcla no fluía y tenía una respuesta similar a la de un sólido (Figura III. 5). Estas mezclas se clasifican como geles.

Flory definió un gel como una estructura continua de dimensiones macroscópicas que se mantiene en el tiempo y tiene comportamiento reológico similar a los sólidos.<sup>137</sup> Los geles son materiales de gran utilidad en la industria y su estudio es de amplio interés en la academia. Si bien estos materiales contienen una gran cantidad de líquido, su comportamiento se asemeja al de un

sólido. Esta característica está relacionada con su estructura interna dada por una red que encapsula e inmoviliza al solvente, y le proporciona integridad a la mezcla. Esta red puede estar conectada por entrecruzamientos químicos (permanentes e irreversibles), o por interacciones físicas (no covalentes y reversibles). Las redes físicas conforman los llamados geles supramoleculares, cuyo rasgo característico es la capacidad de regresar reversiblemente al estado de solución, mediante estímulos externos como calentamiento o agitación.<sup>138</sup>

En la Figura III. 5 a), se ve una muestra 2,5 %p/p CPB y se observa que el material queda retenido en la base del tubo debido a la formación de una red 3D. Para mezclas con 1,5 y 1 % p/p de CPB (Figura III. 5 b) y 5 c) se puede ver que la mezcla fluye por las paredes cuando el vial se invierte.



**Figura III. 5.** Fotografías a temperatura ambiente de mezclas conteniendo distintas concentraciones de CPB en PEGDMA: a) 2,5 % p/p; b) 1,5 % p/p; y c) 1 % p/p.

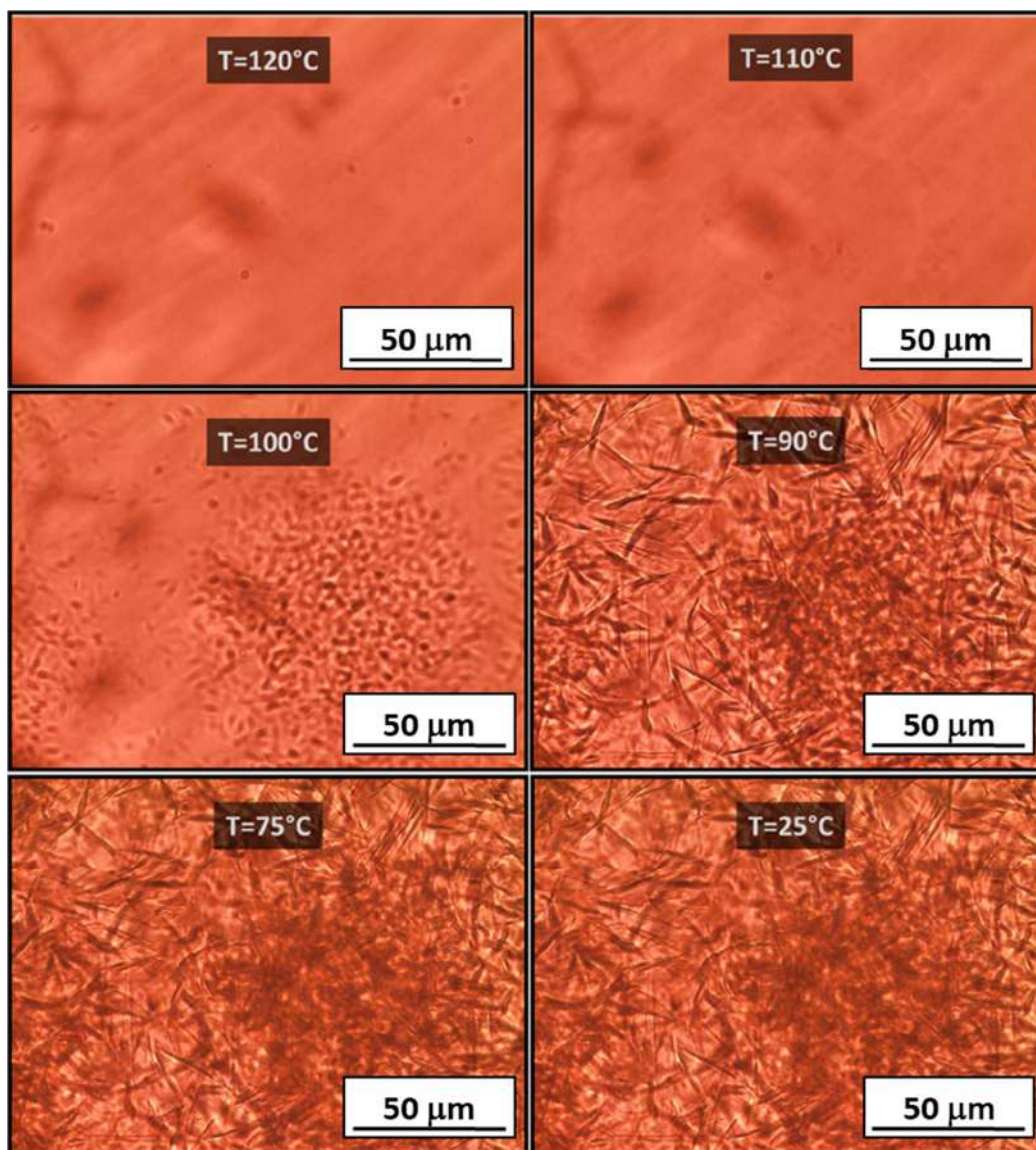
Mediante este experimento, fue posible determinar que la concentración crítica de gelación supramolecular está comprendida entre 2,5 y 1,5 % p/p de CPB, por debajo de esta concentración, la mezcla fluye.

El origen de la estructura interna de estos geles supramoleculares proviene del autoensamblado del CPB en el monómero, que actúa como un solvente selectivo para el bloque PEO. Como se mencionó anteriormente, el CPB se dispersó en PEGDMA a 120 °C, donde los bloques PE y PEO se encuentran fundidos. Una vez obtenida una dispersión homogénea y transparente, la mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Durante el enfriamiento, alrededor de 100°C, se produjo la cristalización del bloque PE y la apariencia de la muestra cambió de transparente a opaca, indicando la formación de estructuras micelares elongadas. Inmediatamente después, tuvo lugar la gelación debido a la formación de una red micelar.

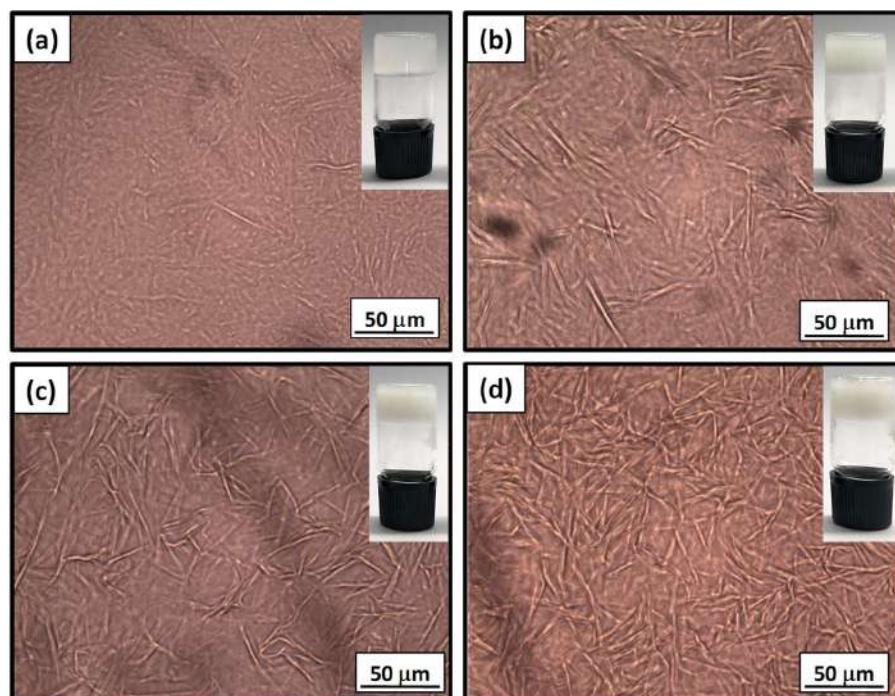
El proceso de gelación fue seguido mediante microscopía óptica. En la Figura III. 6, se muestra una secuencia de imágenes obtenidas por MOT durante el enfriamiento de una muestra con 10 %p/p de CPB. Las imágenes permiten observar que a partir de la cristalización del PE (alrededor de 100°C), se produce el desarrollo de estructuras micrométricas que evolucionan y se conectan mutuamente formando una estructura de red. Como se puede observar, la estructura obtenida a 90°C se mantiene, sin cambios apreciables, hasta temperatura ambiente.

Es importante señalar que, a diferencia de lo que ocurre con el sistema CPB/DGEBA el cual está macroseparado en fases a 120°C (Figura II 13 a), la mezcla CPB/PEGDMA no presenta macroseparación de fases, como se evidencia a partir de la transparencia de la muestra por encima de 100°C. Esto permite inferir que el proceso de elongación micelar tiene lugar a través de un mecanismo de agregación coloidal, como se discutió en el Capítulo II.

En la Figura III. 7 se muestran micrografías MOT de mezclas con distintos contenidos de CPB, a temperatura ambiente. Se puede observar, la densidad de estructuras micelares que forman la red supramolecular aumenta conforme se incrementa la concentración de CPB.

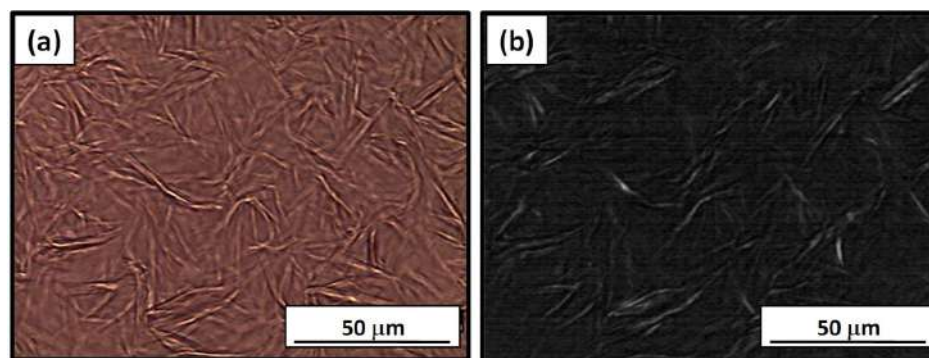


**Figura III. 6.** Secuencia de imágenes obtenidas por MOT, durante el enfriamiento de una muestra conteniendo 10 % p/p de CPB en PEGDMA.



**Figura III. 7.** Micrografías MOT, a temperatura ambiente, de mezclas conteniendo distintas concentraciones de CPB en PEGDMA: a) 2,5 % p/p; b) 10 % p/p; c) 20 % p/p; y d) 30 % p/p. En la esquina superior derecha, se muestran fotografías de los viales invertidos.

En la Figura III. 8, se comparan imágenes de MOT y MOP (microscopía óptica de luz polarizada), para la muestra con 30 % p/p de CPB, a temperatura ambiente. Se puede apreciar la naturaleza cristalina de los núcleos micelares de PE, los cuales presentan birrefringencia, que se evidencia cuando la muestra se coloca entre polarizadores cruzados.



**Figura III. 8.** Micrografías para la muestra con 30 % p/p de CPB en PEGDMA, a temperatura ambiente: a) MOT, y b) MOP.

La mezcla con 30 % p/p de CPB en PEGDMA fue analizada por DSC, como se muestra en la Figura III. 9. En el primer barrido de calentamiento, comenzando desde -60°C, se puede observar una serie de picos endotérmicos debidos a la fusión de los distintos componentes de la mezcla. El primero de ellos aparece a aproximadamente -30°C, y es debido a la fusión del monómero PEGDMA. A continuación, aparecen dos picos asociados a la fusión de cristales PEO con diferentes conformaciones de cadena. El pico a menor temperatura, identificado como “A”, es debido a lamelas cristalinas formadas por cadenas plegadas una vez; mientras que el pico a mayor temperatura, identificado como “B”, corresponde a lamelas formadas por cadenas completamente extendidas.

Es sabido que la temperatura de fusión de las lamelas cristalinas depende de su espesor, el cual está determinado por el número de veces que las cadenas poliméricas se pliegan sobre sí mismas.<sup>139</sup> Esta dependencia puede ser expresada mediante la ecuación de Gibbs-Thomson,

$$T_m = T_m^\infty \left( 1 - \frac{2\gamma V_c}{L\Delta H_m} \right) \quad \text{Ec. III.1}$$

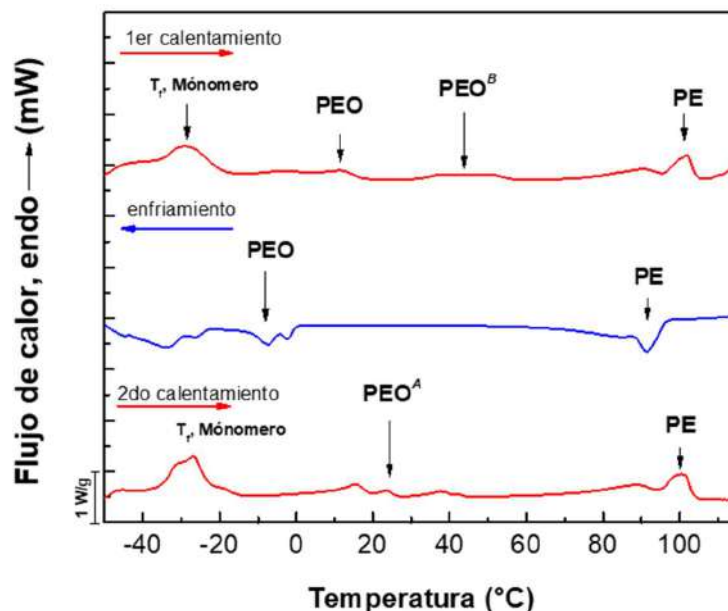
donde  $T_m^\infty$  es la temperatura de fusión de equilibrio de un cristal infinitamente grande,  $\gamma$  es la tensión interfacial entre la fase cristalina y la fase amorfa,  $V_c$  es el volumen molar de una unidad repetitiva cristalizable,  $L$  es el espesor lamelar, y  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión (por mol de unidades cristalinas) de un polímero 100 % cristalino. El PEO cristaliza en una estructura helicoidal, donde cada vuelta de hélice tiene una longitud respecto al eje vertical de la lamela (eje  $c$ ) de ~1,95 nm.<sup>140</sup>

Por lo tanto, el espesor teórico de una lamela conteniendo cadenas plegadas  $n$ -veces, está dado por

$$L = \frac{1}{n+1} \frac{1.95}{7} N, \text{ donde } N \text{ es el grado de polimerización del PEO.}$$

Se aplicó la Ecuación III.1 al bloque PEO del copolímero usado en este estudio, con  $T_m^\infty = 68,9^\circ\text{C}$ ;  $\gamma = 37,9 \text{ mJ/m}^2$ ;  $V_c = 36,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ; y  $\Delta H_m = 8650 \text{ J/mol}$ .<sup>141</sup> A partir de los cálculos, las temperaturas de fusión estimadas para cristales de PEO con cadenas plegadas una vez ( $n = 1$ )

y cadenas completamente extendidas ( $n = 0$ ) fueron 20 y 44°C, respectivamente, las cuales fueron consistentes con la asignación de las endotermas designadas como “A” y “B”, en el ensayo de DSC.

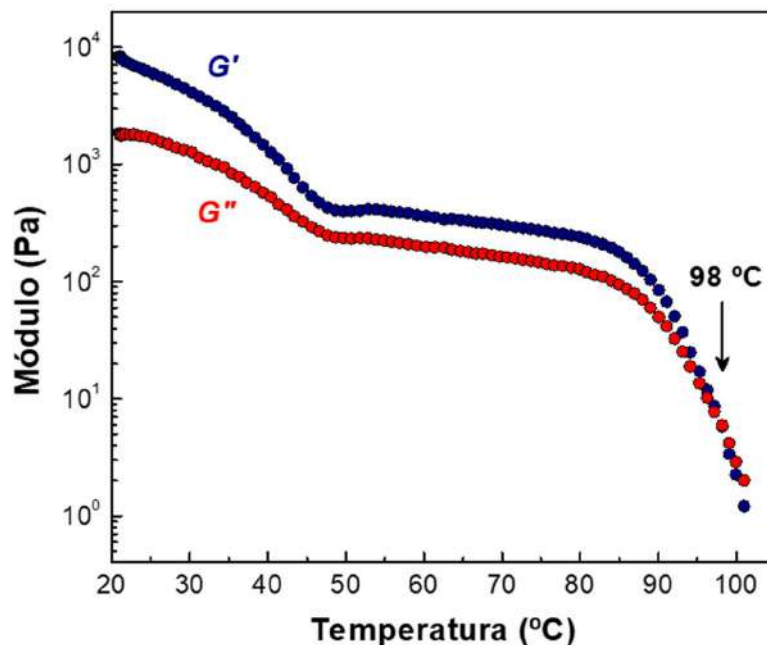


**Figura III. 9.** Termograma para una muestra no polimerizada conteniendo 30 % p/p de CPB en PEGDMA. PEO<sup>A</sup> corresponde a cristales compuestos de cadenas plegadas una vez, mientras que PEO<sup>B</sup> corresponde a cristales con cadenas completamente extendidas.

Continuando con el primer barrido de calentamiento en la Figura III.9, luego de la fusión de los cristales de PEO, se observa la fusión del PE a una temperatura de pico de 100,9°C. A continuación, durante el barrido de enfriamiento, primero aparece la cristalización del PE entre 100 y 80°C, y luego la cristalización del PEO entre 0 y -15°C. Finalmente, aparece la cristalización asociada al PEGDMA alrededor de -30°C. En el calentamiento posterior, las fusiones aparecen a temperaturas levemente mayores que en el primer calentamiento, debido a pequeñas diferencias en las distribuciones de espesores lamelares generadas durante la etapa de enfriamiento controlado.

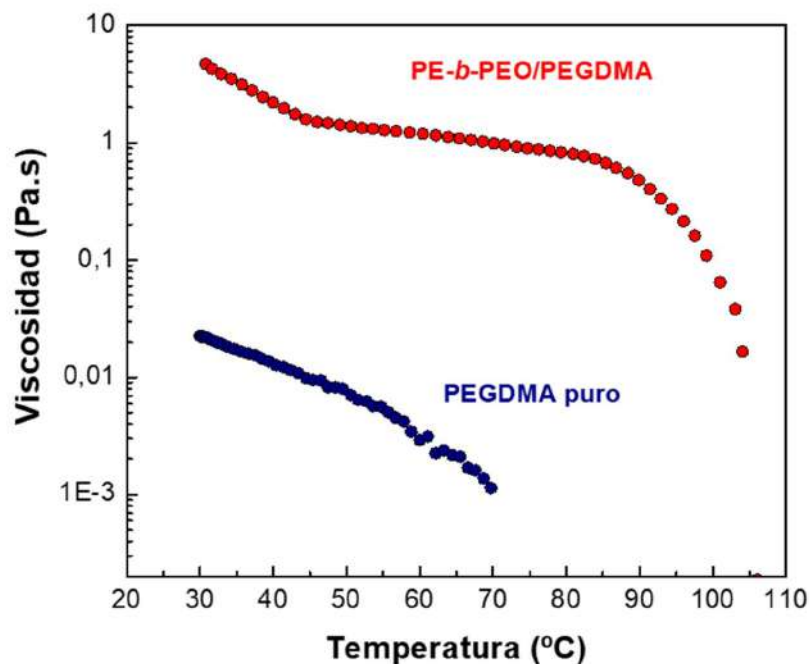
A partir de este ensayo, se pudo demostrar que el bloque PEO también cristaliza en la corona micelar, adoptando diferentes conformaciones de cadena, antes de la reacción de polimerización de la matriz.

Los geles supramoleculares también fueron caracterizados por reología en modo oscilatorio. La Figura III. 10, muestra la evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y del módulo de pérdida ( $G''$ ) en función a la temperatura, para la muestra con 10% p/p de CPB en PEGDMA. Por debajo de 98°C, los valores de  $G'$  son más grandes que los de  $G''$ , indicando que la muestra presenta un comportamiento de gel, tal como se aprecia a simple vista en el vial (Figura III. 7b). La reducción en los valores de  $G'$  y  $G''$  alrededor de 40°C, es atribuida a la fusión de los bloques PEO, como se discutió previamente. Además, a 98°C, se produce un cruce de ambos módulos debido a la transición de gel a líquido, producida por la desintegración de la red supramolecular. Este cruce coincide con la temperatura de fusión de los bloques PE, como se observó en los ensayos de DSC (Figura III. 9). Los resultados demuestran que los núcleos cristalinos de PE juegan un rol crucial en proveer integridad estructural a la red supramolecular.



**Figura III. 10.** Evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de pérdida ( $G''$ ) en función de la temperatura para la muestra con 10 % p/p de CPB en PEGDMA.

También, se analizó la evolución de la viscosidad con la temperatura, para el PEGDMA puro y para la mezcla conteniendo 10 % p/p de CPB (Figura III. 11). A 30 °C, la viscosidad de la mezcla en el estado de gel (4,68 Pa.s) es dos órdenes de magnitud mayor que la del monómero puro (0,023 Pa.s). Como se puede observar, la viscosidad de la mezcla disminuye significativamente alrededor de 40°C, debido a la fusión de los cristales de PEO, y luego cae drásticamente por encima de 90°C, debido a la fusión de los cristales de PE, alcanzando a 104°C el mismo valor de viscosidad que el monómero puro presenta a 30°C.



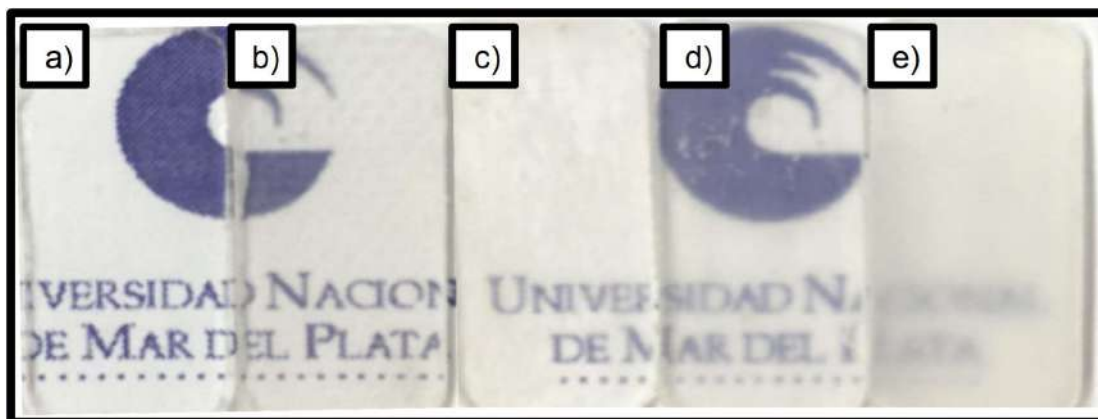
**Figura III. 11.** Evolución de la viscosidad en función de la temperatura para el PEGDMA puro y para la mezcla conteniendo 10 % p/p de CPB.

### 3.4.3. Preparación y caracterización de materiales CPB/PEGDMA fotocurados

Los geles obtenidos fueron irradiados a temperatura ambiente para fotopolimerizar al PEGDMA. La reacción de polimerización se llevó a cabo mediante irradiación con luz azul ( $I = 60 \text{ mW/cm}^2$ ), en atmósfera de  $\text{N}_2(\text{g})$ . Las muestras, conteniendo diferentes concentraciones de CPB, no presentaron diferencias significativas respecto a la cinética de polimerización del PEGDMA puro (Figura III. 2. b). Todas las muestras alcanzaron conversiones superiores a 0,9 después de 5 minutos de irradiación.

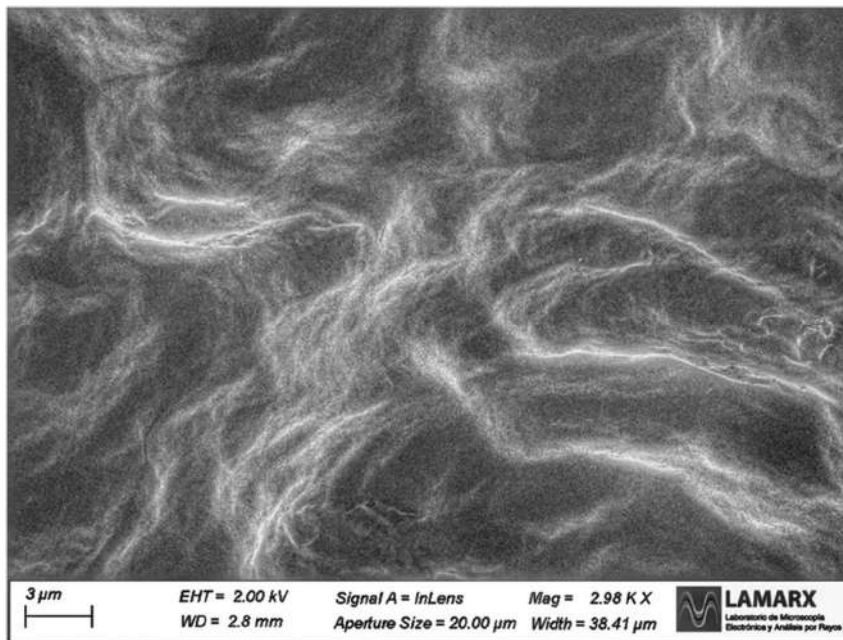
En la Figura III. 12, se muestran fotografías de los materiales obtenidos, luego de la fotopolimerización de la matriz. En el extremo izquierdo (Figura III. 12 a), se observa la matriz pura, con una apariencia completamente transparente. Al desplazarse hacia la derecha, es posible establecer una relación proporcional entre el contenido de CPB y la opacidad de las muestras. Este efecto es debido a la presencia de estructuras micelares elongadas, con longitudes en la escala del

micrón, que dispersan la luz visible. Como se mostró en la Figura III. 7, la densidad de estructuras micelares aumenta conforme se incrementa la concentración de CPB, produciendo un incremento progresivo en la opacidad del material.



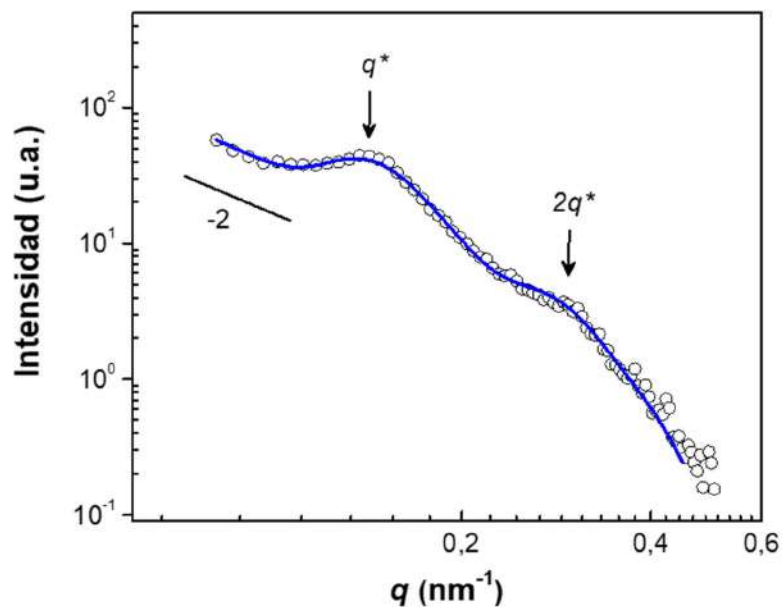
**Figura III. 12.** Fotografías de los materiales obtenidos luego de la fotopolimerización de la matriz. a) PEGDMA puro, b) 5 %, c) 10 %, d) 20 %, y e) 30 % p/p de CPB.

En la Figura III. 13 se muestra una imagen de FESEM obtenida para el material con 2,5%p/p de CPB. Para la observación, la muestra fue previamente fracturada de manera frágil, utilizando nitrógeno líquido, y la superficie de fractura fue metalizada con oro, como material conductor. En la imagen se observan estructuras elongadas, de varios micrones de longitud, las cuales se conectan mutuamente formando la red supramolecular. Para las otras concentraciones de CPB analizadas, se obtuvieron características similares.



**Figura III. 13.** Imagen de FESEM para el material conteniendo 2,5 % p/p de CPB.

Los materiales obtenidos fueron analizados por SAXS para estudiar la estructura de la red supramolecular a nivel nanométrico. La Figura III. 14, muestra la curva de dispersión obtenida para la muestra con 10%p/p de CPB, a temperatura ambiente. A bajos valores de  $q$ , la curva presenta una pendiente igual a -2, indicando la existencia de nanoestructuras planas.<sup>142</sup> Estas estructuras están espacialmente correlacionadas, como lo indica la existencia de un máximo principal, localizado a  $q^* = 0,14\text{nm}^{-1}$ , y un máximo secundario a  $2q^*$ . Esta secuencia corresponde a una estructura lamelar de nanoobjetos planos elongados, con un período lamelar promedio de 44,9nm ( $2\pi/q^*$ ). En base a esta evidencia, se analizaron los datos de SAXS utilizando el software SASfit.<sup>143</sup> Se modeló la curva de dispersión utilizando un factor de forma para objetos planos elongados (modelo Homogeneous XS), y un factor de estructura lamelar (modelo Paracrystalline). El ajuste dio como resultado objetos planos con un espesor de 10,7nm, y una distancia promedio de apilamiento de 40,5nm. En la Tabla III.1, se listan los valores obtenidos para los parámetros de ajuste de los modelos utilizados. Con estos valores, se obtuvo un excelente ajuste de la curva de SAXS, línea azul de la Figura III.14.



**Figura III. 14.** Curva de SAXS para la muestra fotocurada conteniendo 10% p/p de CPB, a temperatura ambiente. Los círculos negros corresponden a los datos experimentales, y la línea azul representa los resultados del ajuste utilizando un modelo de objetos planos elongados (Homogeneous XS) con un factor de estructura lamelar (Paracrystalline).

**Tabla III. 1.** Parámetros de ajuste de los datos de SAXS, para la muestra fotocurada conteniendo 10%p/p de CPB en PEGDMA, a temperatura ambiente.

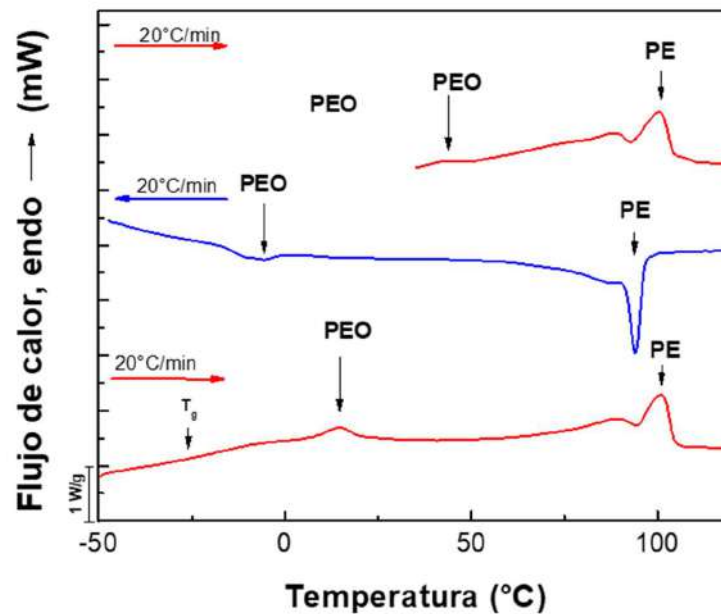
Factor de forma	Factor de Estructura
<b>HOMOGENEOUS XS</b>	<b>PARACRYSTALLINE</b>
L = 10,6933 nm	N = 5
D = 832,689 nm	D = 40,5018 nm
Eta = $1,29357 \cdot 10^{-5}$	Delta = 6,6379
	Un = 5,49124

Los resultados obtenidos permitieron inferir que la estructura del gel consiste en agregados lamelares de nanocintas que están interconectados formando una red supramolecular. Como se

discutió en el Capítulo II, las nanocintas están formadas por un núcleo de PE semicristalino rodeado, en ambos lados, por cadenas coronales de PEO.

#### 3.4.4. Análisis del proceso de cristalización y su influencia en la formación de la red supramolecular

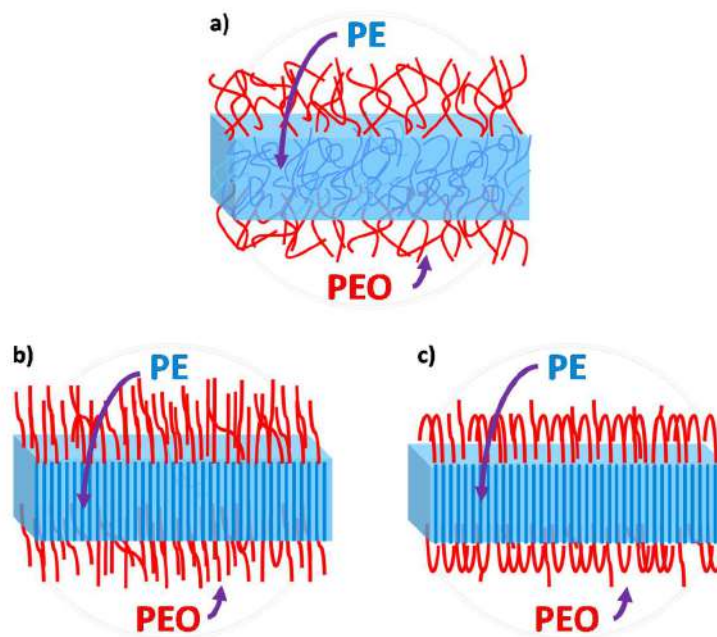
Para comprender cómo se ve afectada la cristalización de los bloques PE y PEO dentro de la matriz PEGDMA, se realizaron ensayos de DSC de los materiales obtenidos luego de la fotopolimerización. En la Figura III. 15, se muestran los resultados con 30 % p/p de CPB.



**Figura III. 15.** Termograma (a 20°C/min) para una muestra fotocurada conteniendo 30%p/p de CPB.

En la Figura III. 15 se observa que el bloque PE en el núcleo micelar presenta un comportamiento similar al de la mezcla antes del fotocurado. Este resultado permite inferir que la estructura micelar elongada es preservada, y no se desintegra durante los procesos de calentamiento-enfriamiento. Luego, se presentarán más evidencias para soportar esta idea. En el

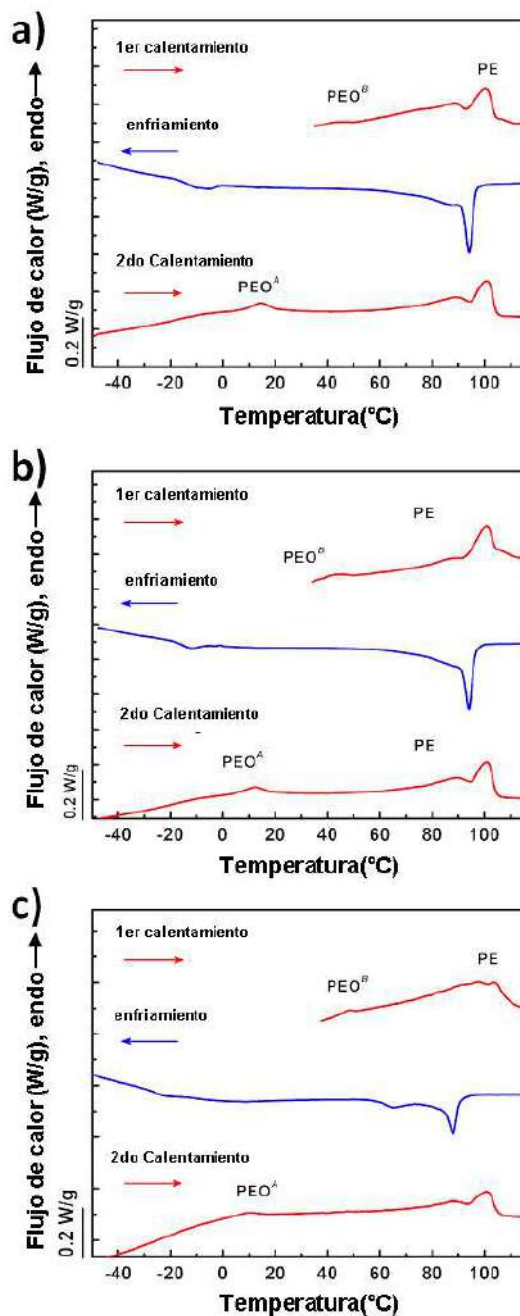
Figura III. 16 a), se representa una porción de una nanocinta con los bloques PE y PEO en estado fundido.



**Figura III. 16.** Porción de una nanocinta mostrando el ordenamiento a nivel nanométrico de: a) Los bloques PE y PEO en estado fundido; b) y c) los bloques PEO con el arreglo de cadenas extendidas y cadenas plegadas una vez, respectivamente.

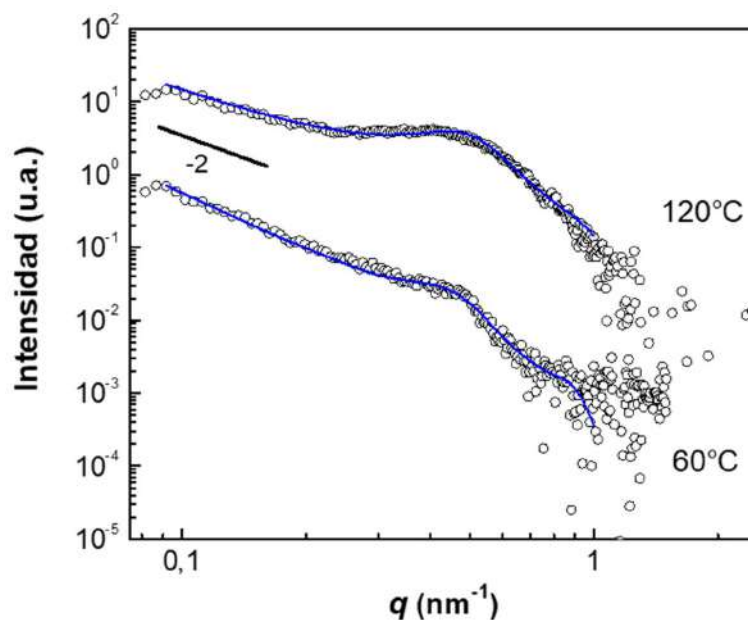
Una segunda observación en el primer calentamiento de DSC (Figura III. 15), es el pico de fusión a 44°C, asociado a cristales de PEO con una conformación de cadenas completamente extendidas (endoterma “B” en la Figura III. 9). Esta conformación de las cadenas de PEO es representada en el Figura III. 16 b). Es importante notar que estos cristales se formaron en el monómero PEGDMA, antes de la reacción de fotopolimerización. Ahora bien, durante la etapa de enfriamiento en el ensayo de DSC, las condiciones de cristalización del PEO son muy diferentes. Aquí, los efectos de confinamiento topológicos impuestos por la matriz PEGDMA entrecruzada limitan el tamaño de las lamelas cristalinas que se pueden formar, las cuales adoptan la conformación de cadenas plegadas una vez (Figura III. 16 c). Esto se evidencia en el segundo barrido de calentamiento, donde todo el PEO cristalizado funde en la endoterma “A”. Para los

materiales conteniendo 20, 10, y 5 % p/p de CPB, se obtuvieron características similares, como se muestra en la Figura III. 17.



**Figura III. 17.** Ensayos de DSC (a 20°C/min) para muestras fotopolimerizadas conteniendo: a) 20 % p/p, b) 10 % p/p, y c) 5 % p/p de CPB en PEGDMA.

A continuación, se investigó si la red supramolecular se desintegra cuando el material es calentado por encima de la temperatura de fusión del PE. En la Figura III. 18 se muestran las curvas de SAXS registradas a 60 y 120°C, para el material fotocurado conteniendo 10 % p/p de CPB. Como se puede observar, ambas curvas son similares y pueden ser satisfactoriamente ajustadas utilizando el mismo factor de forma que en la Figura III. 14 (Homogeneous XS), con diferentes factores de estructura, como se detalla en la Tabla III. 2. El ensanchamiento del pico de SAXS a 120°C, podría estar asociado al desorden térmico de las fases espacialmente correlacionadas cuando se pasa desde un estado cristalino (a 60°C) a un estado fundido (a 120°C). Estos resultados permiten inferir que la matriz PEGDMA entrecruzada preserva la estructura de la red supramolecular y evita su desintegración cuando el material es calentado por encima de la temperatura de fusión de los núcleos de PE.



**Figura III. 18.** Curvas de SAXS, a 60 y 120°C, para una muestra fotocurada conteniendo 10 % p/p de CPB en PEGDMA. Los círculos negros corresponden a los datos experimentales, y las líneas azules representan los resultados del ajuste.

**Tabla III. 2.** Parámetros de ajuste de las curvas de SAXS, a 60 y 120°C, para una muestra fotocurada conteniendo 10 % p/p de CPB.

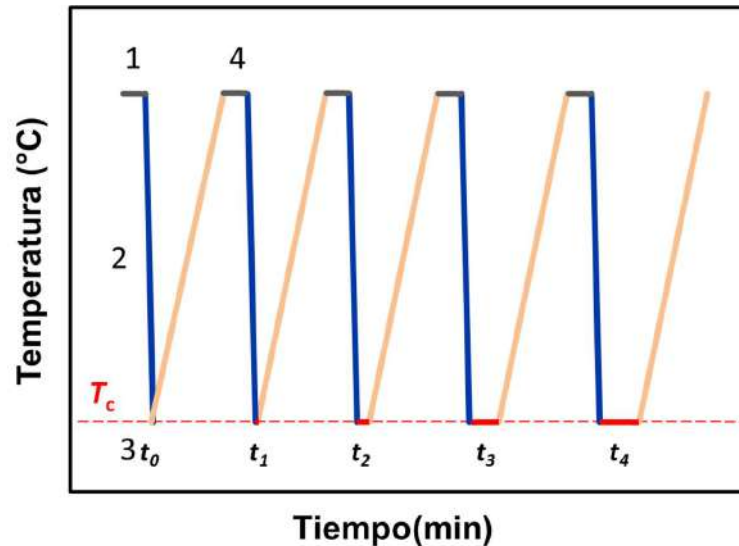
Factor de Forma	Factor de Estructura
<b>120 °C</b>	
<b>HOMOGENEOUS XS</b>	<b>Hard Sphere Repulsion Radius (RHS)</b>
L = 4,38 (espesor)	RHS = 5,99
D = 864 (o mayor)	Fp = 0,253
ETA = 0,000129	
<b>60 °C</b>	
<b>HOMOGENEOUS XS</b>	<b>PARACRYSTALLINE</b>
L = 4,98	N = 2
D = 1000 (o mayor)	D = 13,76
ETA = 0,00002	Delta = 3,93
	Nu = 3,96

### 3.4.5. Cinética de cristalización del PE y estudios de fraccionamiento

Un aspecto muy importante que requiere ser investigado es el tipo de uniones (nodos) que mantienen las nanocintas conectadas, ya que estos le confieren rigidez a la red supramolecular. Para esto, se analizó la cinética de cristalización del PE en los materiales fotocurados conteniendo diferentes concentraciones de CPB. En estos materiales, donde el PE cristaliza a través de los núcleos micelares fundidos, el proceso es tan rápido que no puede ser adecuadamente registrado utilizando un método de cristalización isotérmica continua. Por este motivo, se utilizó un protocolo de cristalización isotérmica en pasos,<sup>144</sup> como se detalla en el Anexo I. Para validar este protocolo,

primero se analizó el CPB puro mediante ambos métodos (continuo y en pasos) obteniendo resultados similares, como se describe en el Anexo III.

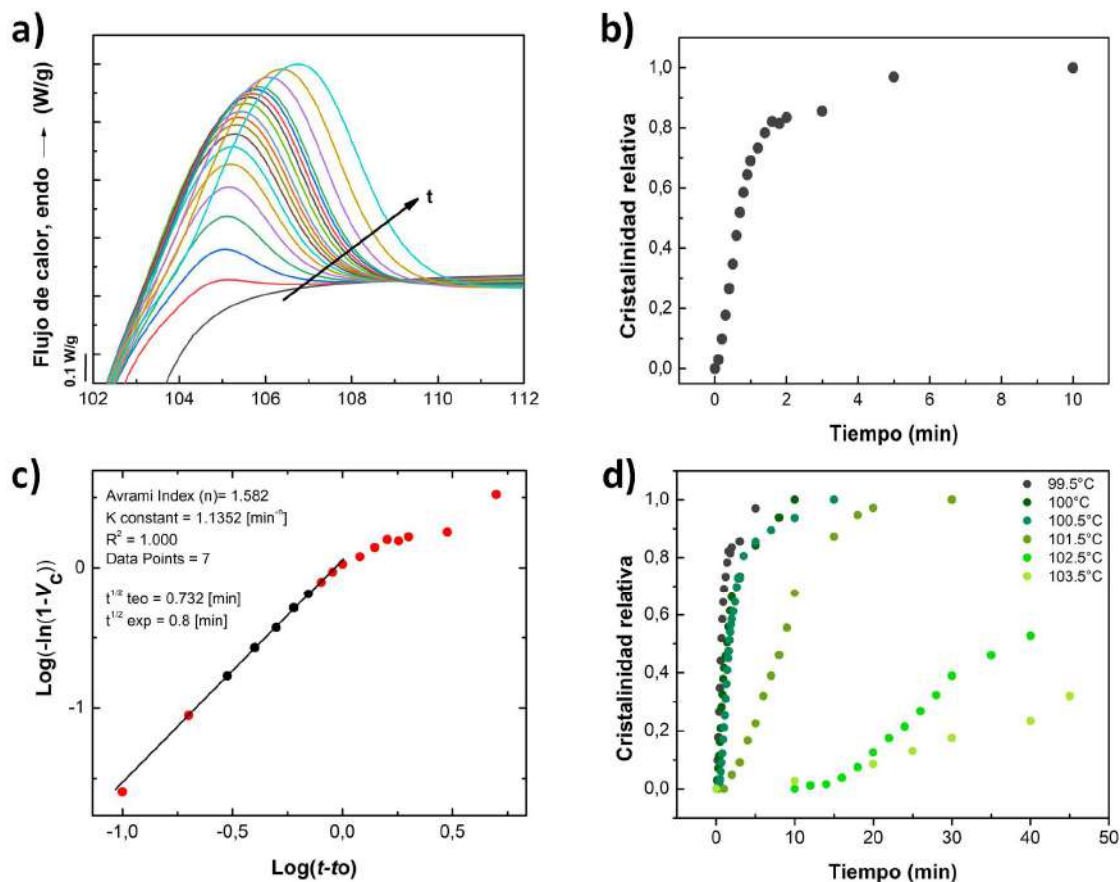
En la Figura III. 19, se representa el programa térmico utilizado para medir la cinética de cristalización del PE utilizando un protocolo en pasos.



**Figura III. 19.** Programa térmico para medir la cinética de cristalización isotérmica del PE en pasos: 1) calentamiento a 120°C durante 3 min para borrar la historia térmica; 2) enfriamiento rápido (a 60°C/min) hasta la temperatura de cristalización ( $T_c$ ); 3) mantenimiento a  $T_c$  durante un tiempo de cristalización ( $t_c$ ); 4) calentamiento (a 20°C/min) hasta 120°C, donde la entalpía de fusión permite determinar la fracción cristalina desarrollada durante la etapa 3. Las etapas 1 a 4 se repiten utilizando la misma  $T_c$  pero con valores crecientes de  $t_c$ , hasta que la entalpía de fusión permanezca constante.

A modo de ejemplo, en la Figura III. 20 a), se muestran las curvas de fusión obtenidas para diferentes tiempos de cristalización a  $T_c = 99,5$  °C, para la muestra con 30 % p /p de CPB. Como se puede observar, la entalpía de fusión (área bajo la curva) aumenta conforme se incrementa el tiempo de cristalización. A partir de estos datos, se calculó la cristalinidad relativa en función del tiempo (Figura III. 20 b). La misma fue calculada como el cociente entre la entalpía de fusión para cada uno de los tiempos analizados y la entalpía de fusión máxima (cuando ésta permanece

constante). Como se puede observar, la cristalización del PE está muy favorecida a esta temperatura, alcanzando la cristalinidad relativa máxima en aproximadamente 4 minutos.



**Figura III. 20.** Cinética de cristalización isotérmica del PE en pasos, para la muestra fotocurada conteniendo 30 % p/p de CPB. a) Curvas de fusión obtenidas para diferentes tiempos de cristalización a  $T_c = 99,5^\circ\text{C}$ . La flecha negra indica el incremento en el tiempo de cristalización. b) Cinética de cristalización isotérmica del PE a  $99,5^\circ\text{C}$ . c) Cálculo y representación del ajuste de Avrami según la ecuación (Ec. III. 2). d) Comparación de las cinéticas de cristalización isotérmica del PE en el rango de temperaturas entre  $99,5$  y  $103,5^\circ\text{C}$ .

Los datos correspondientes al inicio de la cristalización del PE fueron analizados con el modelo de Avrami. Este modelo fue propuesto independientemente por Evans, Kolmogoroff y Avrami en los años 1930 y 1940,<sup>145</sup> y asume que la cristalización comienza aleatoriamente en

diferentes puntos de nucleación, para luego propagarse a partir de ellos en un proceso de crecimiento.<sup>146</sup> Para el análisis, los valores de cristalinidad relativa entre 0,05-0,35 fueron ajustados a la forma linealizada de la ecuación de Avrami, la cual se expresa como:

$$\log[-\ln(1 - V_c(t - t_0))] = \log k + n \log(t - t_0) \quad \text{Ec.III.2}$$

donde  $V_c$  es la fracción volumétrica cristalina al tiempo  $t$ ,  $t_0$  es el tiempo de inducción o incubación,  $k$  es una constante de velocidad global para nucleación y crecimiento, y  $n$  es una constante conocida como índice de Avrami.<sup>147</sup> La Ecuación III.2, es derivada de primeros principios y, por lo tanto, el índice de Avrami tiene significado físico. Como propusieron Michell y Müller,<sup>148</sup> el índice  $n$  puede ser considerado como la suma de dos contribuciones,  $n = n_n + n_d$ , donde  $n_n$  representa la nucleación primaria (instantánea = 0, y esporádica = 1), y  $n_d$  corresponde a la dimensionalidad del crecimiento (cristales unidimensionales = 1, axialitas (2D) = 2, y esferulitas (3D) = 3).

A modo de ejemplo, en la Figura III. 20 c), se muestra el ajuste a la ecuación (III.2) de los datos obtenidos a la  $T_c = 99,5$  °C. Como programa para el ajuste, se utilizó el plug-in Origin desarrollado por Lorenzo y col.,<sup>147</sup> Los mismos procedimientos se repitieron para  $T_c$  superiores, obteniéndose las cinéticas de cristalización mostradas en Figura III. 20 d), y los valores calculados mediante el ajuste de Avrami que se listan en la Tabla III. 3.

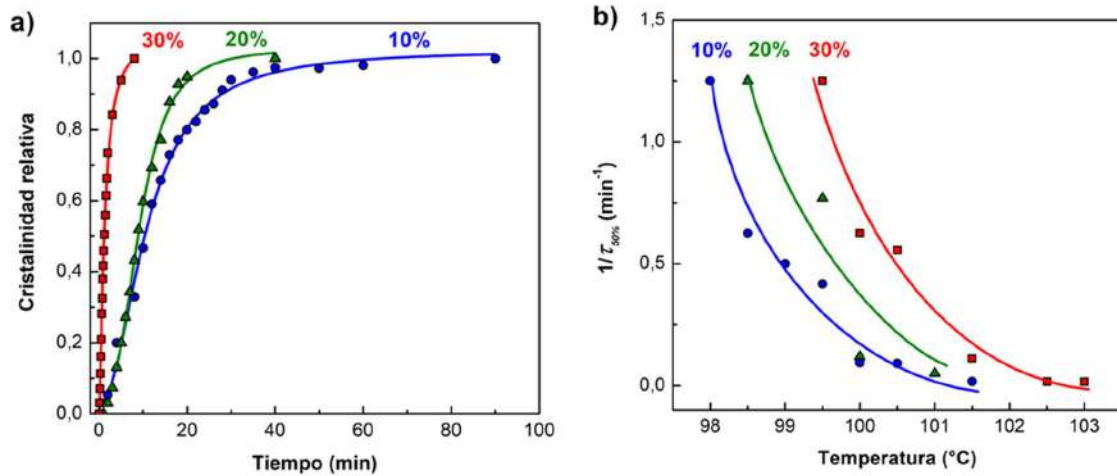
**Tabla III. 3.** Resultados del ajuste a la ecuación de Avrami (III.2), de los datos de cristalización isotérmica del PE para la muestra fotocurada conteniendo 30 % p/p de CPB.

Temperatura (°C)	$1/T_c$ (°C <sup>-1</sup> )	Índice de Avrami ( <i>n</i> )	<i>K</i> (min <sup>-n</sup> )	<i>r</i> <sup>2</sup>	$\tau_{50\% \text{ teo}}$ (min)	$\tau_{50\% \text{ exp}}$ (min)	$1/\tau_{50\% \text{ exp}}$ (min <sup>-1</sup> )
99,5	0,0101	1,58	1,135	1	0,73	0,8	1,25
100	0,0100	1,74	0,509	0,999	1,19	1,6	0,625
100,5	0,0099	2,59	0,202	0,999	1,61	1,8	0,555
101,5	0,0099	1,68	0,095	0,999	0,83	0,9	1,111
102,5	0,0097	3,51	2,93E-6	0,989	34	60	0,017
103,5	0,0097	1,77	3,91E-4	0,995	68,5	60	0,015

Los mismos procedimientos se repitieron para las muestras fotocuradas conteniendo 20 y 10 % p/p de CPB. Para todos los materiales analizados, los índices de Avrami (*n*) calculados estuvieron comprendidos mayormente entre 1,6-1,8. Teniendo en cuenta el error experimental, estos valores son consistentes con agregados de cristales 2D con nucleación instantánea, lo cual está de acuerdo con la presencia de agregados lamelares de nanocintas con empaquetamiento cara-a-cara, como se discutió anteriormente.<sup>123</sup>

En la Figura III. 21 a), se muestran las cinéticas de cristalización del bloque PE, a 100 °C, para los materiales fotocurados con distintos contenidos de CPB (10, 20, y 30 % p/p). Todas las curvas presentan una forma sigmoide, consistente con el mecanismo de cristalización convencional, donde los cristales de PE crecen y propagan en un amplio rango a partir de núcleos

heterogéneos. Se debe tener en cuenta que cuando la cristalización es confinada, la curva adopta típicamente una forma exponencial.<sup>149</sup>

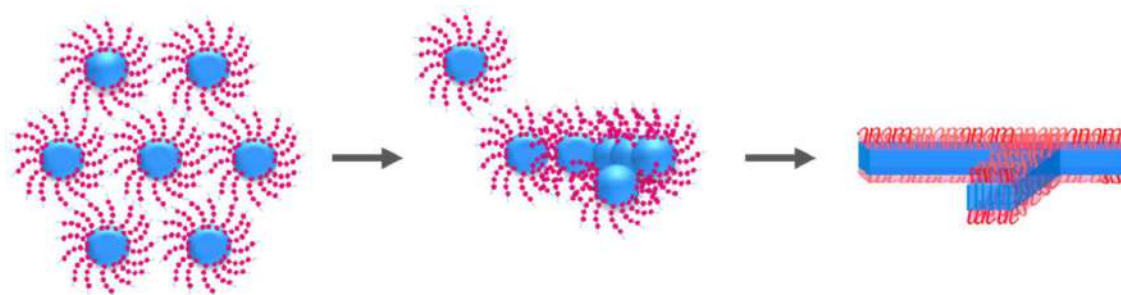


**Figura III. 21.** Cristalización isotérmica en pasos del bloque PE en materiales fotocurados conteniendo diferentes concentraciones de CPB (10, 20, y 30 % p/p). a) Cristalinidad relativa en función del tiempo a  $T_c = 100$  °C (las líneas representan el ajuste de los datos a funciones sigmoides). b) Inversa del tiempo medio de cristalización en función de la temperatura (las líneas fueron trazadas para guiar el ojo).

En la Figura III. 21 b), se muestra la velocidad relativa de cristalización del bloque PE (expresada como la inversa del tiempo medio de cristalización,  $1/\tau_{50\%}$ ), en función de la temperatura de cristalización. Como se puede observar, todas las curvas muestran una disminución en la velocidad de cristalización con la temperatura, debido a que el sobre-enfriamiento disminuye. Para una dada temperatura, la velocidad de cristalización relativa aumenta con la cantidad de CPB en la matriz PEGDMA. Teniendo en cuenta que el crecimiento de los cristales domina la cinética de cristalización global (ya que la nucleación de PE es heterogénea e instantánea), el resultado obtenido es consistente con un aumento en el grado de percolación de los núcleos de PE, indicando que las nanocintas están conectadas a través de nodos cristalinos.

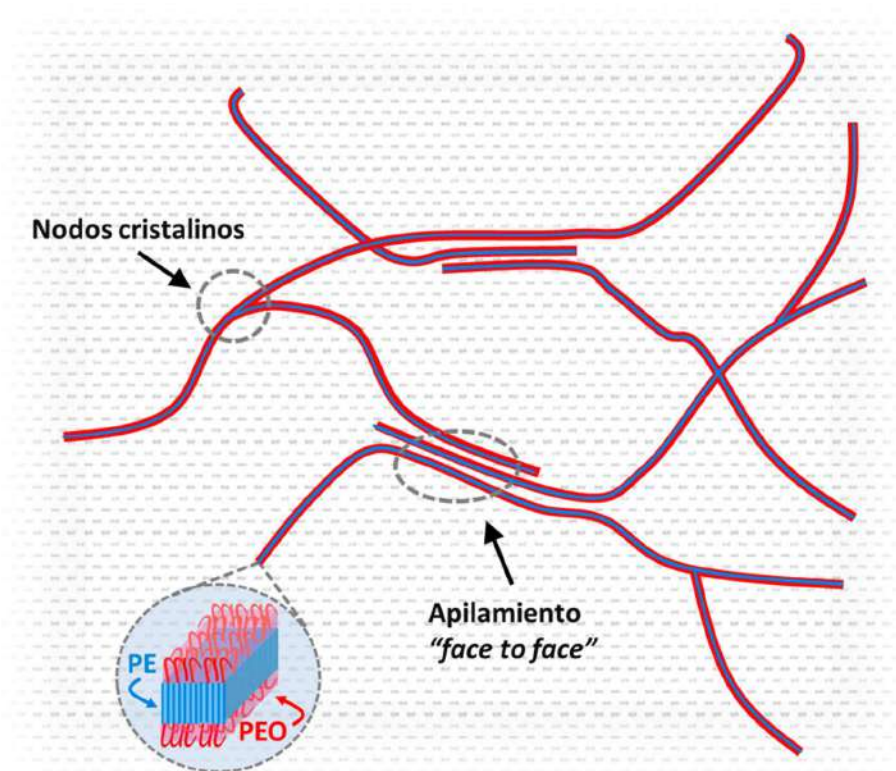
Se puede inferir, que estos nodos cristalinos se generan mediante procesos de ramificación ocurridos por desajuste de los planos cristalográficos, durante el crecimiento de las nanocintas en

el monómero PEGDMA. En la Figura III. 22, se representa uno de estos eventos, conocidos como *crystallographic mismatch*.<sup>150</sup>



**Figura III. 22.** Evento de ramificación, por desajuste cristalográfico, durante el crecimiento de una nanocinta en el monómero PEGDMA.

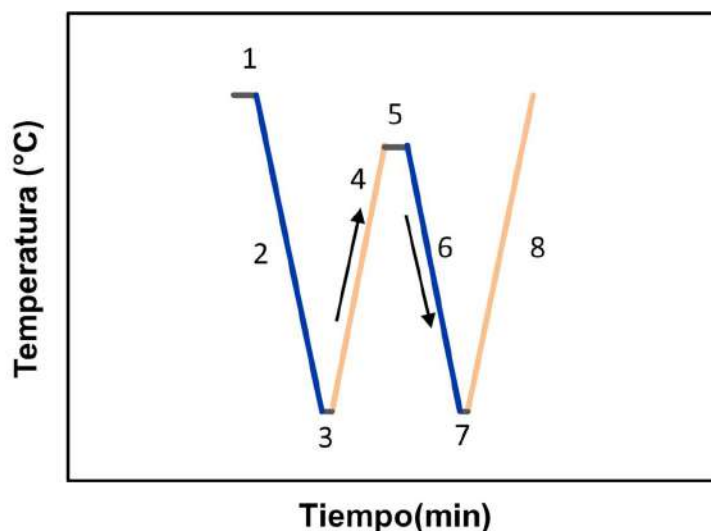
En la Figura III. 23, se muestra una ilustración esquemática de la estructura de la red supramolecular, indicando los diferentes tipos de uniones que mantienen a las nanocintas conectadas (nodos cristalinos y agregados lamelares).



**Figura III. 23.** Ilustración esquemática de la estructura de la red supramolecular.

Para un análisis más profundo de la estructura cristalina de la red supramolecular, se realizaron ensayos de *Autonucleación* (SN, por sus siglas en inglés), y *Autonucleación y Recocidos Sucesivos* (SSA, por sus siglas en inglés),<sup>151</sup> tal como se describe en el Anexo I.

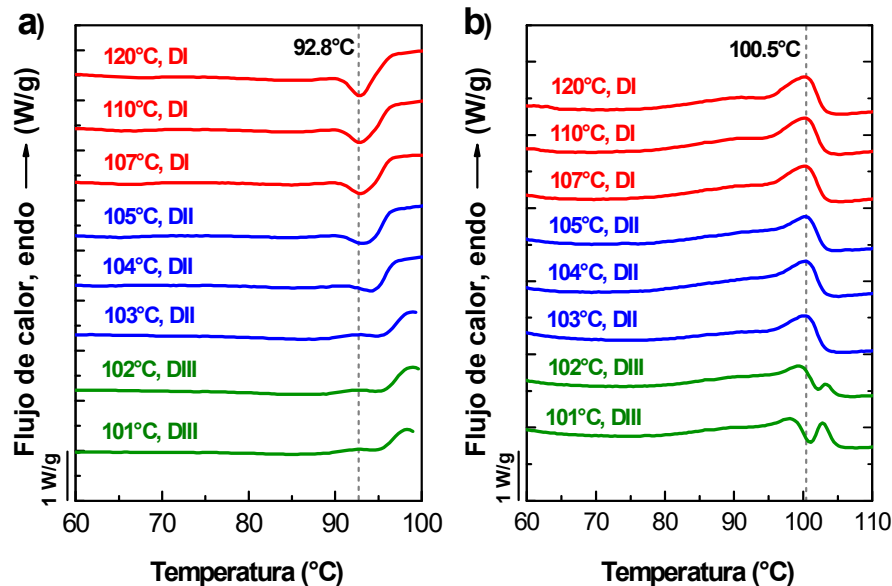
Los ensayos de SN se llevaron a cabo siguiendo el protocolo propuesto inicialmente por Fillon *y col.*,<sup>144</sup> y ampliamente utilizado por Müller *y col.*,<sup>151</sup> tal como se representa en la Figura III. 24.



**Figura III. 24.** Programa térmico utilizado para el análisis de autonucleación (SN): 1) calentamiento a 120°C durante 3 min para borrar la historia térmica; 2) enfriamiento (a 20°C/min) hasta 25°C, para crear una historia térmica estándar; 3) mantenimiento isotérmico por 1 minuto; 4) calentamiento (a 10°C/min) hasta una temperatura de autonucleación ( $T_s$ ); 5) mantenimiento isotérmico por 5 minutos; 6) enfriamiento (a 20°C/min) desde  $T_s$  hasta temperatura ambiente, para registrar el comportamiento de cristalización debido a la autonucleación; 7) mantenimiento isotérmico por 1 minuto; 8) calentamiento final (a 20°C/min) desde temperatura ambiente hasta 120°C, para registrar el comportamiento de fusión debido al tratamiento térmico.

La Figura III. 25, muestra los resultados obtenidos luego del tratamiento de SN para la muestra fotocurada conteniendo 30 %p/p de CPB. En la Figura III. 25 a), se presentan los barridos de enfriamiento luego de la SN a una *temperatura de autonucleación* ( $T_s$ ), indicada sobre cada

curva; mientras que en la Figura III. 25 b), se muestran los calentamientos posteriores, donde se registra el comportamiento de fusión debido al tratamiento térmico. Es importante notar que en estos ensayos sólo se analiza el comportamiento de cristalización del PE.

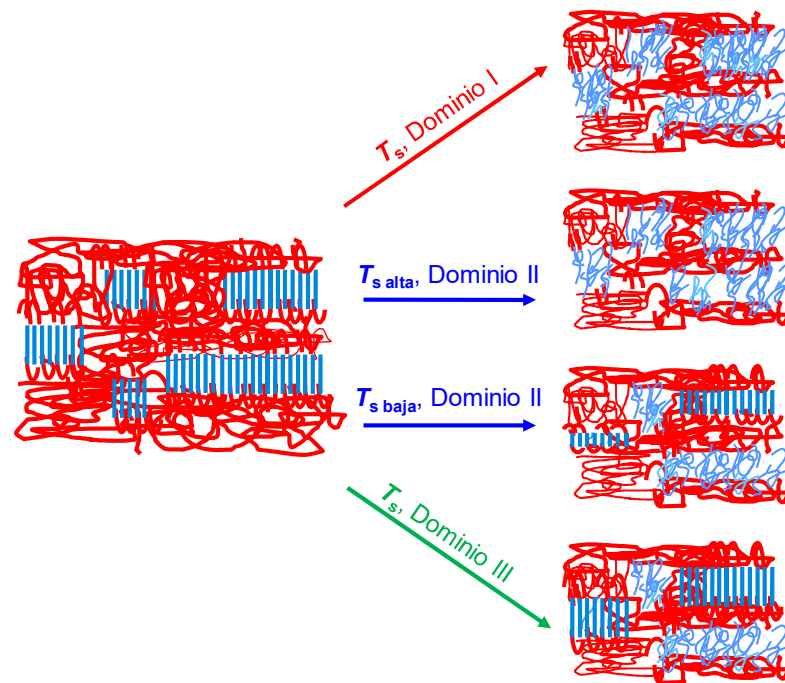


**Figura III. 25.** Curvas de DSC en enfriamiento (a) y calentamiento (b), luego del tratamiento de SN a diferentes temperaturas  $T_s$  (indicadas sobre cada curva) para una muestra fotocurada conteniendo 30 % p/p de CPB.

Se pueden distinguir tres dominios diferentes de SN, dependiendo de la  $T_s$  aplicada. El dominio de fusión completa o *Dominio I* (líneas rojas), se caracteriza por una temperatura de cristalización constante ( $T_c = 92,8^\circ\text{C}$ ) durante el enfriamiento desde  $T_s$ . Este dominio aparece a valores de  $T_s$  suficientemente altos, donde se borra toda la memoria cristalina y, por lo tanto, no sobrevive ningún núcleo. El dominio de autonucleación o *Dominio II* (líneas azules), tiene lugar a valores intermedios de  $T_s$ , donde existe memoria cristalina o núcleos, que incrementan la densidad de nucleación durante el enfriamiento posterior desde  $T_s$ . En este dominio, la  $T_c$  se desplaza hacia temperaturas más altas a medida que  $T_s$  disminuye. Finalmente, el dominio de autonucleación y recocido o *Dominio III* (líneas verdes), aparece a valores de  $T_s$  más bajos, donde la fusión es

incompleta. En este caso, los cristales remanentes sufren recocido durante el tiempo a  $T_s$ , mientras que la fracción fundida autonuclea durante el enfriamiento desde  $T_s$ . Este dominio se caracteriza por la aparición de un segundo pico de fusión durante el calentamiento posterior. Para las muestras fotocuradas conteniendo 20, 10, y 5 % p/p de CPB, se obtuvieron resultados similares, como se muestra en el Anexo III (Figura AIII. 5-8).

En el Figura III. 26, se representan los tres dominios de la teoría de autonucleación, definidos por Fillon y col.<sup>144</sup>

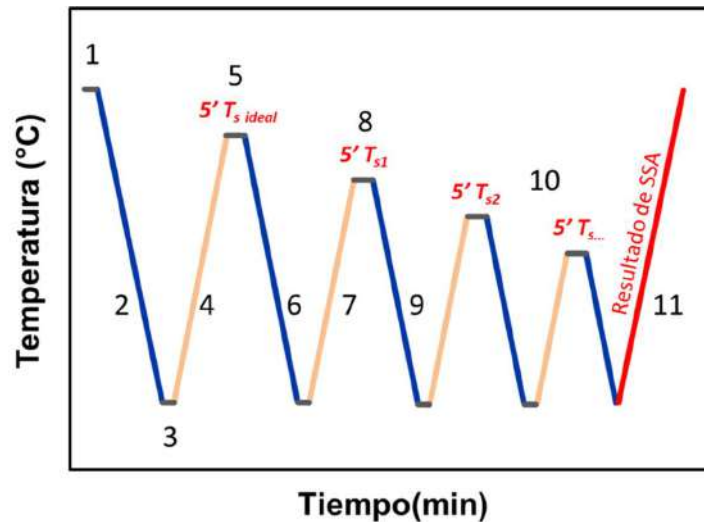


**Figura III. 26.** Representación molecular de los tres dominios de la teoría de autonucleación (DI, DII, DIII).

Adaptado de Müller y col.<sup>148</sup>

El valor de  $T_s$  más bajo dentro del *Dominio II*, se define como *temperatura de autonucleación ideal* ( $T_{s,ideal}$ ), y es la temperatura que genera más autonucleación sin evidencias de recocido. Esta temperatura se utiliza como temperatura inicial del ensayo de SSA.

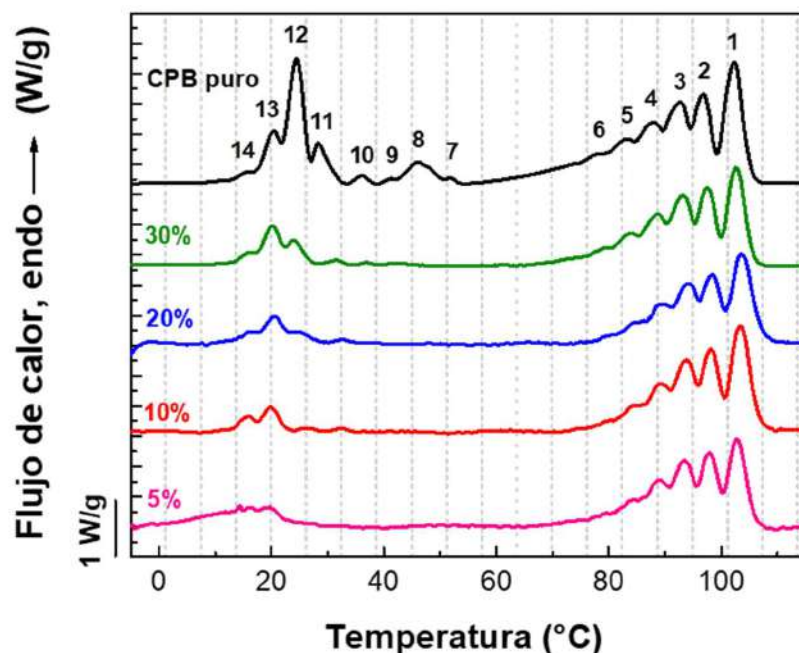
Sobre todos los materiales estudiados, y sobre el CPB puro, se realizó el fraccionamiento térmico por SSA. Esta técnica tiene como función incrementar el fraccionamiento molecular que ocurre durante la cristalización, mientras que se favorece el recocido de los cristales remanentes en cada paso del proceso. En la Figura III. 27, se representa el programa térmico utilizado.



**Figura III. 27.** Programa térmico utilizado para el análisis de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA): 1) calentamiento a 120°C durante 3 min para borrar la historia térmica; 2) enfriamiento (a 20°C/min) hasta -20°C, para crear una historia térmica estándar; 3) mantenimiento isotérmico por 1 minuto; 4) calentamiento (a 20°C/min) hasta la temperatura de autonucleación ideal ( $T_{s,ideal}$ ); 5) mantenimiento isotérmico por 5 minutos; 6) enfriamiento (a 20°C/min) hasta -20°C, donde los efectos del tratamiento térmico se ven reflejados en la cristalización del polímero; 7) calentamiento (a 20°C/min) hasta una nueva  $T_s$ , 5°C por debajo de la anterior; 8) mantenimiento isotérmico por 5 minutos, donde los cristales no fundidos sufren recocido y otras especies pueden cristalizar isotérmicamente; 9) enfriamiento (a 20°C/min) hasta -20°C, donde el resto de las especies cristalizan; 10) repetición de los pasos 7-9, hasta cubrir el rango de fusión completo del material; 11) calentamiento (a 20°C/min) hasta 120°C, donde se obtienen las endotermas de fusión de las distintas fracciones.

Con el fin de que todos los resultados obtenidos fuesen comparables, se eligió el valor más grande de  $T_{s,ideal}$ , entre todos los materiales estudiados, como temperatura de autonucleación inicial

para todos los ensayos de SSA. Por lo tanto, la  $T_{s,ideal}$  elegida fue 103 °C. En la Figura III. 28, se muestran las curvas de calentamiento final, luego del tratamiento térmico de SSA, para el CPB puro y las muestras fotocuradas conteniendo diferentes cantidades de CPB (esta etapa se representa con la línea roja en la Figura III. 27). Las curvas fueron normalizadas en función del contenido de PE, para poder realizar una comparación apropiada entre los diferentes materiales.



**Figura III. 28.** Curvas calentamiento final luego del tratamiento térmico de SSA para el CPB puro y los materiales fotocurados conteniendo diferentes cantidades de CPB. Las curvas fueron normalizadas en función del contenido de PE en cada caso.

Como se puede observar en la Figura III. 28, el PE fraccionado presenta 6 picos endotérmicos (entre 70 y 110°C), correspondientes a la fusión de las fracciones cristalinas con diferentes espesores lamelares. Todas las muestras fotocuradas presentan el mismo patrón de fraccionamiento que el CPB puro. Estos resultados indican que la matriz PEGDMA entrecruzada no afecta significativamente el proceso de cristalización del PE, el cual tiene lugar a través de los núcleos interconectados de la red supramolecular; lo cual es consistente con la evidencia previa.

En la Figura III. 28, también se muestra el fraccionamiento del bloque PEO. Las fracciones 7, 8, 9, y 10 en el CPB puro, corresponden a lamelas de PEO con conformación de cadenas completamente extendidas (Figura III. 16 b). Como se puede observar, estas fracciones no están presentes en los materiales fotocurados, debido a que las cadenas de PEO no pueden adoptar esta conformación en la matriz entrecruzada. Por otro lado, las fracciones 11, 12, 13, y 14, las cuales corresponden a lamelas de PEO con cadenas plegadas una vez (Figura III. 16 c), presentan una distribución diferente en las muestras fotocuradas, respecto al CPB puro. La fracción más abundante en el CPB puro (número 12), está ubicada a una temperatura más alta, y por lo tanto corresponde a lamelas de mayor espesor (formadas por secuencias cristalinas más largas), que la fracción más abundante en las muestras fotocuradas (número 13). Esto es debido a las mayores restricciones que experimentan las cadenas de PEO para plegarse y cristalizar en la matriz entrecruzada, respecto al CPB puro. Estos resultados muestran que la matriz impone marcados efectos de confinamiento topológico sobre la cristalización del PEO, limitando las dimensiones de las lamelas cristalinas que pueden formarse.

### 3.5. Conclusiones parciales

En este capítulo, se prepararon redes supramoleculares a partir del autoensamblado inducido por cristalización del copolímero PE-*b*-PEO en PEGDMA, el cual es un solvente selectivo para PEO. El autoensamblado conduce a nanocintas formadas por un núcleo semicristalino de PE bordeado, en ambas caras, por cadenas coronales de PEO. Las nanocintas están interconectadas a través de nodos cristalinos y agregados lamelares, formando una estructura de red 3D. En el monómero PEGDMA, la red supramolecular presenta un comportamiento de formación-desintegración reversible, a una temperatura de transición sol-gel de 98°C, tal como se determinó mediante reología.

La matriz PEGDMA pudo ser fotopolimerizada a temperatura ambiente, manteniendo la estructura de la red supramolecular. Experimentos de SAXS demostraron que una vez polimerizada, la matriz entrecruzada preserva la estructura de la red supramolecular y evita su desintegración cuando el material es calentado por encima de la temperatura de fusión del PE. Estudios de SSA revelaron que la matriz no afecta el comportamiento de cristalización-fusión del PE, el cual tiene lugar a través de los núcleos interconectados de la red supramolecular. Sin embargo, la matriz impone marcados efectos de confinamiento topológico sobre la cristalización del PEO, el cual solamente puede adoptar la conformación de cadenas plegadas una vez, limitando de este modo, el tamaño de las lamelas que se pueden formar.

Capítulo IV

**Materiales  
con  
efecto fototérmico**

---

## 4.1. Introducción

A partir de la generación de nanoestructuras elongadas con núcleo semicristalino dentro de una matriz polimérica es posible modificar el comportamiento mecánico de un material mediante la fusión y cristalización de los bloques semicristalinos. Para poder activar esta transición, es necesario calentar al material hasta la temperatura de fusión de la fracción cristalina presente en las nanoestructuras que lo modifican. Como fuente de calor es posible utilizar calentadores externos, como estufas o pistolas de calor (entre otros), aunque todos estos métodos requieren que el artefacto utilizado esté en contacto con el material o cerca del mismo, limitando sus posibles aplicaciones. Para resolver este inconveniente y lograr la fusión de la fracción cristalina de manera remota, es posible utilizar el efecto fototérmico generado por la presencia de nanopartículas (NPs) de metales nobles, tales como oro y plata.<sup>152</sup>

Este tipo de NPs presenta propiedades excepcionales, determinadas por sus plasmones de superficie (oscilación colectiva de los electrones de conducción), que dependen de parámetros tales como la forma, el tamaño, su organización y el índice de refracción del medio en el que están dispersas. Entre sus propiedades se destaca el efecto fototérmico, que consiste en la habilidad de convertir, de manera eficiente, energía óptica en calor localizado. Este efecto se genera por la excitación del plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés, surface plasmon resonance) con un láser de la misma longitud de onda del pico de absorción plasmónica de las NPs. Como los electrones están confinados en una pequeña región del espacio, las oscilaciones inducen un campo eléctrico alrededor de las NPs que puede ser mucho más grande que el de la luz incidente, convirtiendo la energía lumínica recibida en un intenso calor localizado.<sup>55,56</sup> De este modo, el efecto fototérmico constituye una manera efectiva de activar procesos térmicos en el material mediante su irradiación con una fuente de luz láser.

Para lograr esta posibilidad de activación remota es necesario introducir en el material una dispersión controlada de NPs de metales nobles. Para ello, el mayor desafío consiste en estabilizar las NPs en la matriz polimérica, debido a que éstas son termodinámicamente inestables y tienden a agregarse de manera descontrolada, para reducir su alta energía superficial. Estos procesos de agregación conducen a partículas de mayor tamaño y poco regulares, que limitan el efecto fototérmico.<sup>67</sup>

Comúnmente, la incorporación de NPs metálicas en matrices poliméricas ha sido realizada mediante procedimientos en varios pasos, conocidos como métodos *ex situ*.<sup>76</sup> En ellos, primero se obtienen las NPs a través de una síntesis química, o por deposición de vapor, y luego las partículas son introducidas en la matriz polimérica. En el caso de matrices epoxi y otros polímeros entrecruzados, las NPs metálicas se dispersan en los monómeros reactivos, que luego se polimerizan para obtener la matriz entrecruzada.<sup>77</sup> Normalmente, los métodos *ex situ* requieren una funcionalización adecuada de la superficie de las partículas para proveer estabilidad coloidal y evitar fenómenos de agregación durante la polimerización de la matriz. En base a este concepto, se han desarrollado una gran variedad de estrategias de síntesis para localizar moléculas pequeñas, o cadenas poliméricas, en la superficie de las NPs.<sup>73,78,79</sup> En general, la desventaja de estas estrategias es que requieren el uso de rutas sintéticas altamente específicas y sofisticadas, que demandan una gran cantidad de recursos y tiempo.<sup>80,81</sup>

En busca de posibles soluciones a este problema, se han propuesto los métodos *in situ*, donde las NPs metálicas se generan directamente dentro de la matriz polimérica. Esto puede ser mediante reducción química,<sup>82,83</sup> o descomposición térmica<sup>84,85</sup>, de un precursor metálico disuelto previamente en el polímero.<sup>86,87</sup> Alternativamente, las NPs metálicas se pueden generar durante la polimerización de la matriz.<sup>88</sup> Este procedimiento ha sido recientemente aplicado para la síntesis de una variedad de nanocompuestos metal/polímero.<sup>89</sup> Sin embargo, en este tipo de estrategias

generalmente se utilizan altas temperaturas, lo que favorece la formación de partículas con alta polidispersidad de tamaños.<sup>66</sup> Esto limita el uso de estos materiales en muchas aplicaciones, como por ejemplo, en el efecto fototérmico buscado.

En los últimos años, para reducir estos problemas, se han estudiado síntesis fotoquímicas *in situ*, las cuales se llevan a cabo a temperatura ambiente. Este tipo de síntesis, inducida por luz, también ofrece otras ventajas, como el control de la velocidad de reacción mediante la regulación de la potencia de irradiación, selectividad espacial, y la ausencia de agentes reductores fuertes.<sup>79</sup> Dentro de esta metodología, Yagci y *col.*,<sup>93</sup> reportaron la posibilidad de generar NPs de oro en una matriz epoxi mediante reacciones simultáneas de fotorreducción y polimerización de la matriz, promovidas por luz visible. Los autores demostraron que radicales libres, generados por irradiación con luz azul, reducen una sal de Au(III) a Au(0), generando, al mismo tiempo, un superácido de Brønsted que inicia la homopolimerización catiónica del monómero epoxi. De esta forma, las NPs de oro (AuNPs) y la matriz epoxi se generan concomitantemente, en un único paso. Si bien el método tiene muchas virtudes, aún se requiere comprender cómo optimizar las condiciones de preparación para obtener AuNPs con baja polidispersidad de tamaños, minimizando los procesos de agregación.

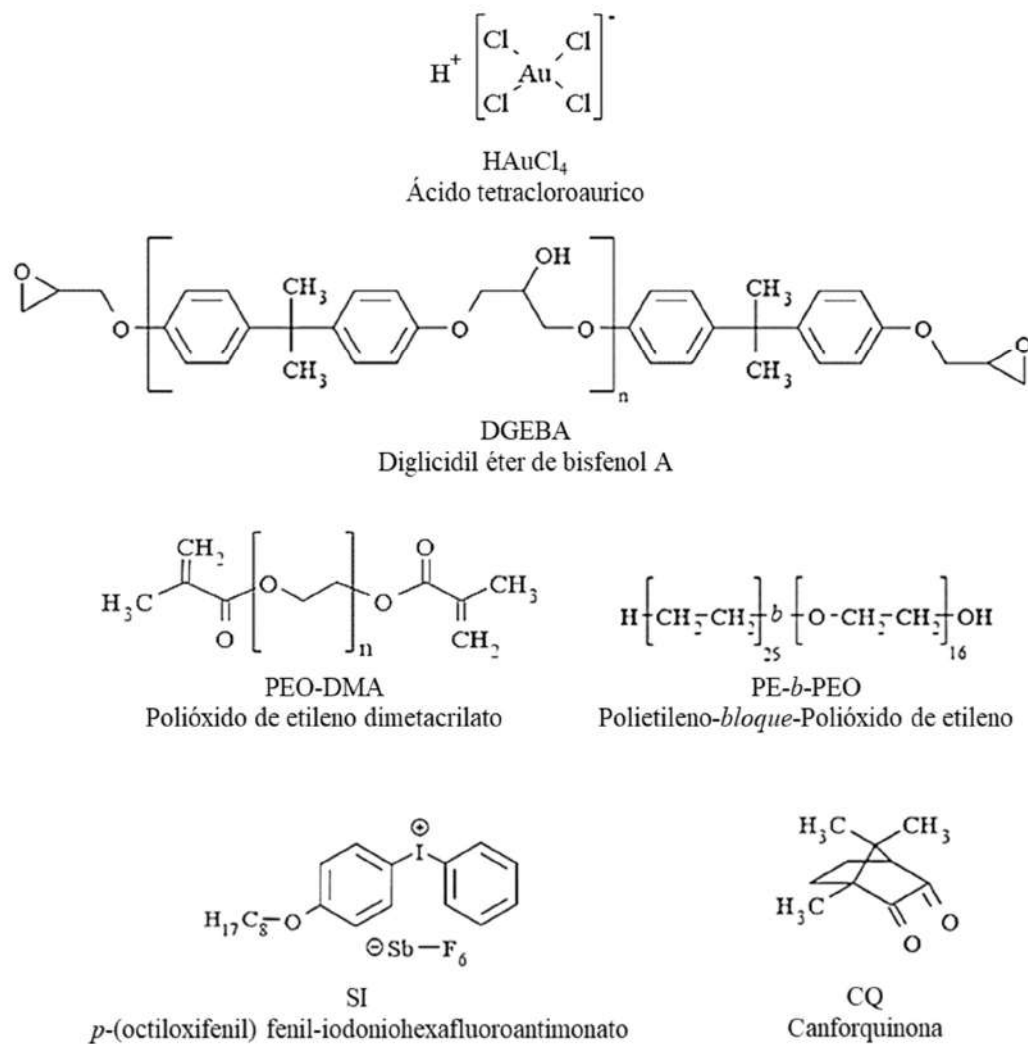
En este capítulo, se estudia, en primer lugar, la síntesis fotoquímica *in situ* de AuNPs en una matriz epoxi, mediante reacciones simultáneas de reducción-polimerización. La evidencia experimental obtenida permitió describir el mecanismo de crecimiento y agregación de partículas, y determinar las condiciones de irradiación para obtener AuNPs individuales, bien dispersas, y con una distribución angosta de tamaños. A continuación, el método se aplica para obtener AuNPs en matrices poliméricas modificadas con nanocintas de PE-*b*-PEO; y, finalmente, se caracteriza el efecto fototérmico generado.

## **4.2. Objetivo**

El objetivo en este capítulo es obtener una dispersión de NPs individuales de oro en una matriz polimérica modificada con nanocintas de PE-*b*-PEO, con el fin de utilizarlas como nanogeneradores de calor, mediante efecto fototérmico.

### 4.3. Parte Experimental

#### 4.3.1. Materiales



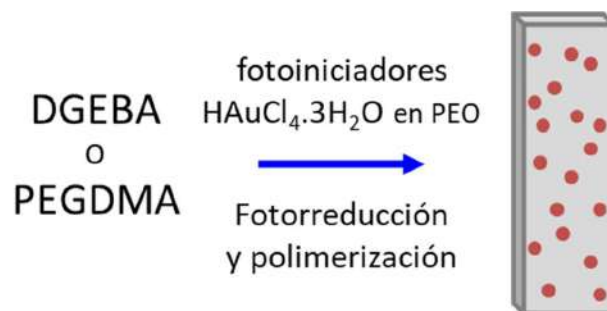
**Figura IV. 1.** Reactivos utilizados en la síntesis de materiales.

En la Figura IV. 1 se muestran los reactivos utilizados; un monómero epoxi, del tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Aldrich Chemical Co.), con un peso equivalente de 174,3 g/eq., correspondiente a 0,015 grupos hidroxilos por grupo epoxi. Como precursor metálico, un ácido tetracloroáurico trihidratado (H[AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, ≥ 49 % p/p de Au). El sistema

fotoiniciador consistió de dos componentes: *p*-(octiloxifenil) fenil-iodoniohexafluoroantimonato (SI= Ph<sub>2</sub>ISbF<sub>6</sub>, Gelest Inc.) y canforquinona (CQ, Aldrich Chemical Co.). Además, se utilizó polietilenglicol (PEG,  $M_n = 300$  g/mol, Fluka), y un copolímero de bloques PE-*b*-PEO ( $M_n = 1400$  g/mol; 50 % p/p de PEO, Aldrich Chemical Co). También se utilizó un prepolímero del tipo poli(etilenglicol) dimetacrilato (PEGDMA, Aldrich Chemical Co.,  $M_n = 550$  g/mol). Todos los reactivos se utilizaron sin tratamiento previo.

#### 4.3.2. Preparación de las muestras AuNPs/epoxi o AuNPs /PEGDMA

Debido a que el H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O es poco soluble en DGEBA, la sal de oro (50 mg) se disolvió, en primer lugar, en 130 μL de PEG (PEG: Au en relación molar 3.8:1) mediante agitación a temperatura ambiente. Una cantidad apropiada de esta solución se adicionó al monómero DGEBA, en una concentración 0,5%p/p de sal de oro (20 mmol/L). Luego, se agregó CQ (2%p/p) y Ph<sub>2</sub>ISbF<sub>6</sub> (2%p/p). La solución resultante se coló en un molde para su posterior irradiación. La fuente de luz utilizada fue un arreglo de 12 LEDs (OptoTech, Alemania), con emisión en el rango de longitudes de onda entre 410-530 nm. La potencia de irradiación se midió en la superficie de la muestra utilizando un medidor de potencia PD200 (Ophir Optronics Ltd.) Se emplearon tres potencias de irradiación diferentes: 1 mW/cm<sup>2</sup> (baja), 15 mW/cm<sup>2</sup> (intermedia), y 60 mW/cm<sup>2</sup> (alta). En todos los casos, la irradiación se llevó a cabo a temperatura ambiente (22-25°C).



**Figura IV. 2.** Preparación de las muestras AuNPs/epoxi o AuNPs/PEGDMA.

Para el caso de las muestras en el prepolímero PEGDMA se adicionó una cantidad apropiada de solución de (PEG: Au en relación molar 3.8:1), en una concentración 0,5 % p/p de sal de oro (20 mmol/L). Luego, se agregó CQ (2 % p/p). La solución resultante se coló en un molde para su posterior irradiación a temperatura ambiente, utilizando una intensidad de 15 mW/cm<sup>2</sup>.

#### 4.3.3. Preparación de las muestras AuNPs/CPB/epoxi o AuNPs/CPB/PEGDMA.

La preparación de las muestras se realizó en dos etapas, como se representa en la Figura IV. 3. En primer lugar, se preparó la mezcla reactiva, conteniendo DGEBA + CPB + fotoiniciadores, para generar las nanocintas mediante autoensamblado inducido por cristalización, como se detalló en el Capítulo II o PEGDMA + CPB + fotoiniciadores para generar las nanocintas (como se indicó en el Capítulo III). Luego, se agregó una cantidad medida de solución de sal de oro en PEO y se irradió la mezcla para generar las AuNPs y, simultáneamente, polimerizar la matriz epoxi como se detalló en la sección anterior.

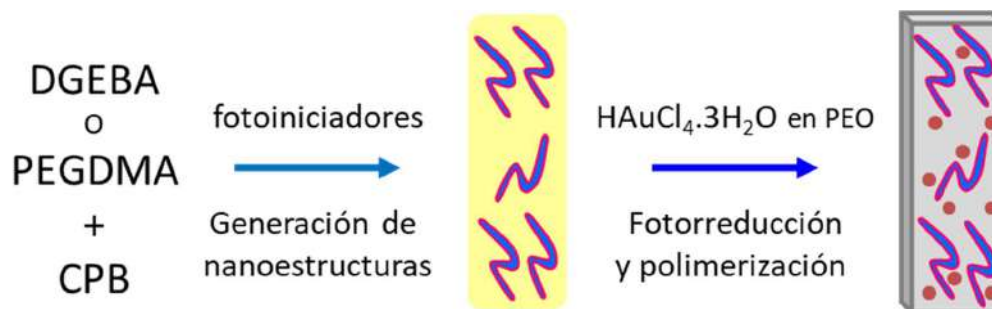


Figura IV. 3. Preparación de las muestras AuNPs/CPB/epoxi o AuNPs/CPB/PEGDMA.

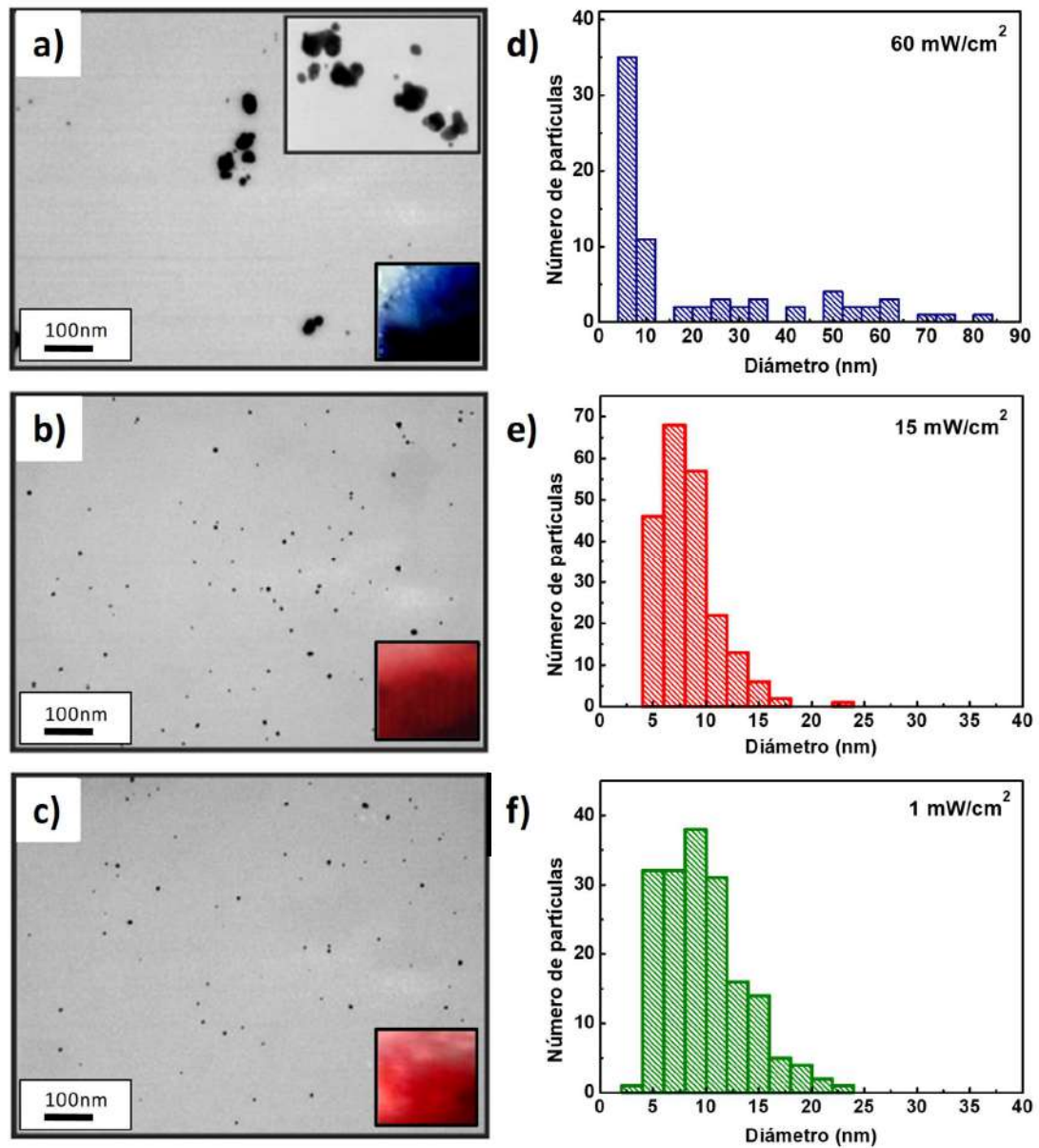
## 4.4. Resultados y Discusión

### 4.4.1. Materiales basados en una matriz epoxi, modificados con AuNPs

#### 4.4.1.1. Síntesis y caracterización de materiales AuNPs/epoxi

En primer lugar, se estudió la síntesis de AuNPs en una matriz epoxi, sin el agregado de CPB. Las NPs fueron generadas *in situ*, durante la formación de la red polimérica, mediante reacciones simultáneas de fotorreducción y polimerización, promovidas por luz visible. A continuación, se describe brevemente el mecanismo propuesto para la síntesis,<sup>93</sup> el cual se desarrolla detalladamente en el Anexo II. Al irradiar con luz visible, la CQ se excita al estado singlete, y luego pasa al estado triplete por entrecruzamiento de sistemas. En el estado triplete, la CQ reacciona con un donador de hidrógeno (que puede ser el mismo monómero u otro componente), para formar radicales libres cetil, los cuales, a su vez, reducen al precursor metálico para formar AuNPs. Al mismo tiempo, una fracción de radicales libres es oxidada por la sal de iodonio, generando superácidos de Brønsted que inician la homopolimerización catiónica de los monómeros epoxi. De esta forma, las AuNPs y la matriz polimérica se generan concomitantemente, en un único paso.

La mezcla fotoactivada, compuesta por DGEBA, HAuCl<sub>4</sub>, CQ, y Ph<sub>2</sub>ISbF<sub>6</sub>, se coló en un molde y se irradió con luz visible (entre 410-530nm) a tres intensidades diferentes: 1 mW/cm<sup>2</sup> (baja), 15 mW/cm<sup>2</sup> (intermedia), y 60 mW/cm<sup>2</sup> (alta). En la Figura IV. 4, se muestran imágenes de TEM de los materiales obtenidos y las respectivas distribuciones de tamaños, obtenidas por el análisis de las imágenes utilizando el programa Image-Pro Plus.



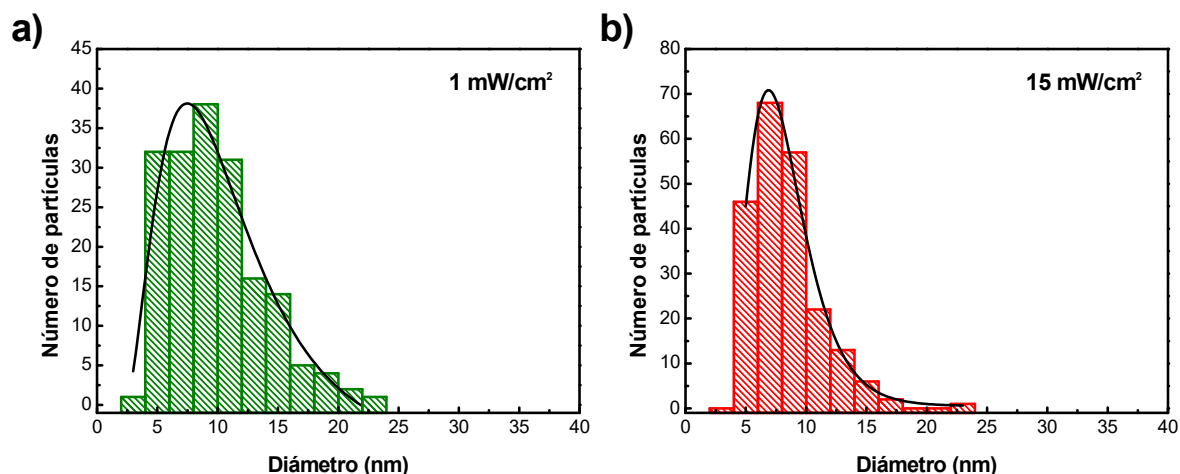
**Figura IV. 4.** Imágenes TEM de los materiales AuNPs/epoxi obtenidos a tres intensidades de irradiación diferentes: a) 60, b) 15, y c) 1 mW/ cm<sup>2</sup>. En los tres casos, la barra de escala representa 100 nm. Los cuadros en la parte inferior derecha, corresponden a una fotografía de cada muestra. A la derecha de las imágenes de TEM, se muestran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas a: d) 60, e) 15, y f) 1mW/cm<sup>2</sup>.

Inicialmente, debido al color de los fotoiniciadores utilizados, la mezcla presenta una coloración amarilla. Sin embargo, transcurridas dos horas de irradiación, la muestra sometida a

alta intensidad ( $60 \text{ mW/cm}^2$ ) adquirió un color azulado, mientras que las muestras irradiadas con intensidad intermedia ( $15 \text{ mW/cm}^2$ ) y baja ( $1 \text{ mW/cm}^2$ ), presentaron un color rojizo.

En la Figura IV. 4 a), que corresponde a alta intensidad de irradiación, se puede observar agregación y cierto grado de coalescencia de NPs primarias. La imagen muestra agregados de partículas de forma irregular, con tamaños que llegan hasta los 85 nm. También, se observan NPs individuales y mucho más pequeñas, con forma esférica bien definida (diámetro:  $8,5 \pm 3,7 \text{ nm}$ ). Evidentemente, bajo esta condición de irradiación, no es posible tener un control sobre la morfología y tamaño de las NPs de oro obtenidas en el material.

Por otro lado, cuando se emplearon intensidades de irradiación intermedia y baja (Figura IV. 4 b y c), se obtuvieron NPs esféricas individuales, homogéneamente distribuidas en la matriz epoxi, y sin evidencias de agregación. Para estas dos condiciones, los diámetros obtenidos fueron estadísticamente similares (intermedia:  $8,2 \pm 2,8 \text{ nm}$ , y baja:  $9,4 \pm 3,1 \text{ nm}$ ), y las distribuciones de tamaño de partículas pudieron ser correctamente ajustadas mediante funciones log-normal, como se muestra en la Figura IV. 5.

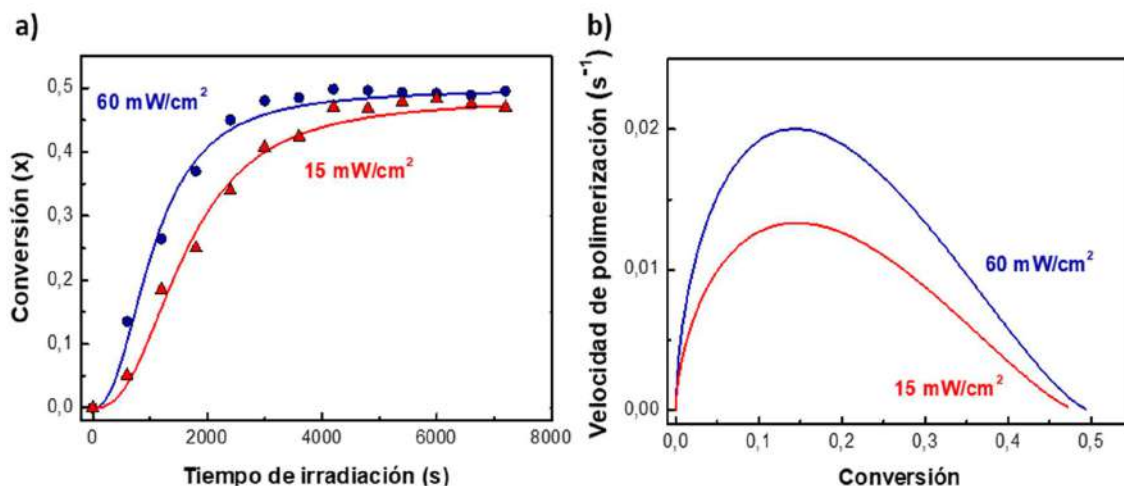


**Figura IV. 5.** Distribuciones de tamaño de partículas obtenidas a partir del análisis de las imágenes de TEM para los materiales AuNPs/epoxi obtenidos a: a) 1 mW/cm<sup>2</sup>, y b) 15 mW/cm<sup>2</sup>. Las líneas negras representan las curvas de ajustes con distribuciones log-normal.

Los resultados obtenidos permiten inferir que la intensidad de irradiación aplicada no cambia significativamente el tamaño medio de las NPs individuales. Sin embargo, juega un rol esencial en el proceso de agregación de estas NPs primarias. En las siguientes secciones se investigan las razones que provocan este proceso. Debido a que los cambios en el comportamiento de agregación se observaron entre 15 y 60 mW/cm<sup>2</sup>, solamente estas dos intensidades de irradiación fueron utilizadas para el resto del estudio.

#### 4.4.1.2. *Polimerización de la matriz epoxi*

En primer lugar, se estudió el efecto de la intensidad de luz sobre la cinética de polimerización de la matriz epoxi. En la Figura IV. 6 a), se muestra la conversión de grupos epoxi en función del tiempo de exposición para muestras irradiadas a 15 y 60 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura IV. 6.** a) Conversión de grupos epoxi en función del tiempo de irradiación para muestras irradiadas a 15 y a 60 mW/cm<sup>2</sup>. Los valores de conversión fueron calculados según el decaimiento de la banda ubicada a 4530cm<sup>-1</sup> en el NIR respecto a la banda de referencia a 4620cm<sup>-1</sup>. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (IV.2). b) Velocidad de polimerización versus conversión, predicha por la ecuación (IV.1), para ambas intensidades de irradiación.

Como se puede observar (Figura IV. 6 a), la reacción de polimerización de DGEBA es más rápida a mayor intensidad de irradiación. Por ejemplo, para 1200 s de irradiación, la conversión de grupos epoxi fue 0,18 para 15 mW/cm<sup>2</sup>, y 0,26 para 60 mW/cm<sup>2</sup>. Este resultado es consistente con el mecanismo aceptado para la homopolimerización catiónica fotoiniciada de epoxis.<sup>153</sup> Se propone que el superácido de Brønsted, generado en la etapa de iniciación, rápidamente protona grupos epoxi para formar iones oxonio intermediarios, que propagan la reacción de polimerización. Por lo tanto, se puede inferir que la velocidad de polimerización de DGEBA aumenta con la intensidad de irradiación debido al aumento en la concentración del superácido de Brønsted y, por lo tanto, de los iones oxonio intermediarios.

Los datos de conversión versus tiempo de irradiación mostrados en la Figura IV. 6 a), fueron analizados usando un modelo cinético autocatalítico basado en la ecuación de Kamal-Sourour:<sup>154</sup>

$$\frac{d\alpha_t}{dt} = k\alpha_t^m(\alpha_u - \alpha_t)^{2-m} \quad \text{Ec.IV.1}$$

donde  $\alpha_t$  es la conversión a tiempo  $t$ ,  $\alpha_u$  es la conversión final,  $k$  es la constante de velocidad, y  $m$  es el orden de reacción. Para determinar los parámetros cinéticos  $k$  y  $m$ , los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación (Ec.IV.2), que es la forma integrada de la ecuación autocatalítica (Ec. IV.1), utilizando  $k$  y  $m$  como parámetros de ajuste:

$$\alpha_t = \frac{\alpha_u [kt\alpha_u(1-m)]^{1/1-m}}{1 + \alpha_u [kt\alpha_u(1-m)]^{1/1-m}} \quad \text{Ec.IV.2}$$

Las líneas continuas en la Figura IV. 6 a), representan el ajuste de los datos experimentales a la Ec. IV.2. Como se puede observar, se obtuvo un muy buen ajuste, utilizando los valores de los parámetros  $k$  y  $m$  mostrados en la Tabla IV.1. Para obtener estos parámetros, se utilizó el algoritmo Levenberg-Marquardt, implementado en el programa Mathcad.

**Tabla IV. 1.** Parámetros cinéticos ( $k$  y  $m$ ) correspondientes al modelo autocatalítico, para diferentes intensidades de radiación.

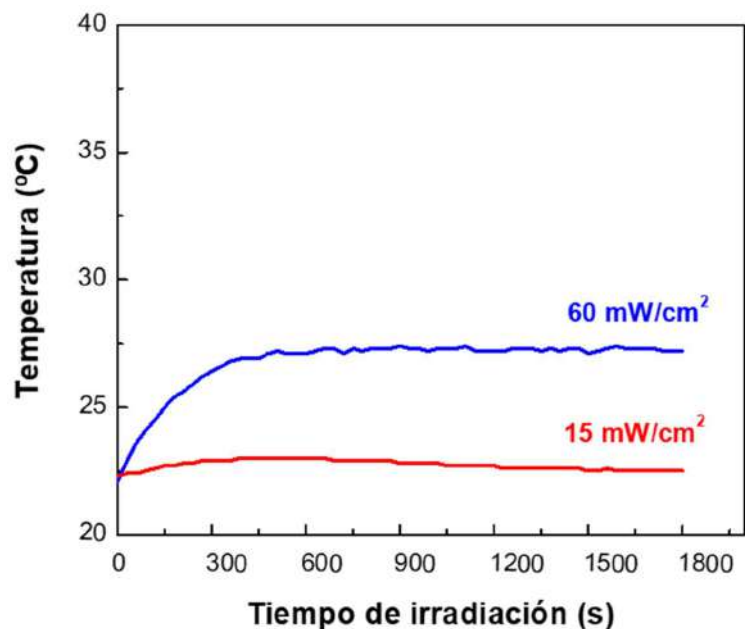
Intensidad de irradiación	15 mW/cm <sup>2</sup>	60 mW/cm <sup>2</sup>
$k$	0,194	0,268
$m$	0,603	0,575

Sustituyendo los valores de los parámetros  $k$  y  $m$  (Tabla IV. 1), dentro de la Ec. IV.1, se calculó la velocidad de polimerización en función de la conversión, para ambas intensidades de irradiación. (Figura IV. 6 b) Como se puede observar, la velocidad de polimerización siempre fue más alta a mayor intensidad de irradiación, como se discutió anteriormente. Ambos perfiles

presentan la velocidad máxima al mismo valor de conversión ( $\alpha_{\text{máx}} = 0,15$ ), lo cual sugiere que para ambas intensidades de luz se formaron redes poliméricas prácticamente idénticas. Esta idea está basada en el hecho que un cambio en la estructura de la red comúnmente está asociado a un desplazamiento en el valor de conversión al cual se alcanza la velocidad de polimerización máxima.<sup>153</sup>

La disminución en la velocidad de polimerización luego del máximo, es una consecuencia de que la cinética comienza a ser controlada por difusión. Pascault y *col.*,<sup>155</sup> estudiaron la cinética de polimerización catiónica de DGEBA y demostraron que la velocidad de polimerización decrece después del punto de gel. Luego de este punto, el medio se vuelve cada vez más restrictivo, y las reacciones de propagación se ven limitadas por la baja capacidad de difusión de las especies reactivas. Finalmente, el sistema alcanzó el estado vítreo, y la cinética de polimerización se detuvo, a un valor de conversión de aproximadamente 0,5, para ambas condiciones de irradiación. Como se demostrará más adelante, las restricciones difusionales impuestas por el medio de reacción tuvieron un rol determinante en el comportamiento de agregación de las NPs primarias.

Para analizar si hubo efectos térmicos sobre la velocidad de polimerización, asociados con la intensidad de irradiación, se monitoreó la temperatura de la muestra durante el tiempo de exposición a las diferentes intensidades estudiadas. Utilizando termometría infrarroja, se determinó que la temperatura de la muestra aumentó solamente 1 y 5°C, durante la irradiación a 15 y 60 mW/cm<sup>2</sup>, respectivamente (Figura IV. 7). En base a estos resultados, se pueden despreciar los efectos térmicos bajo las condiciones utilizadas.

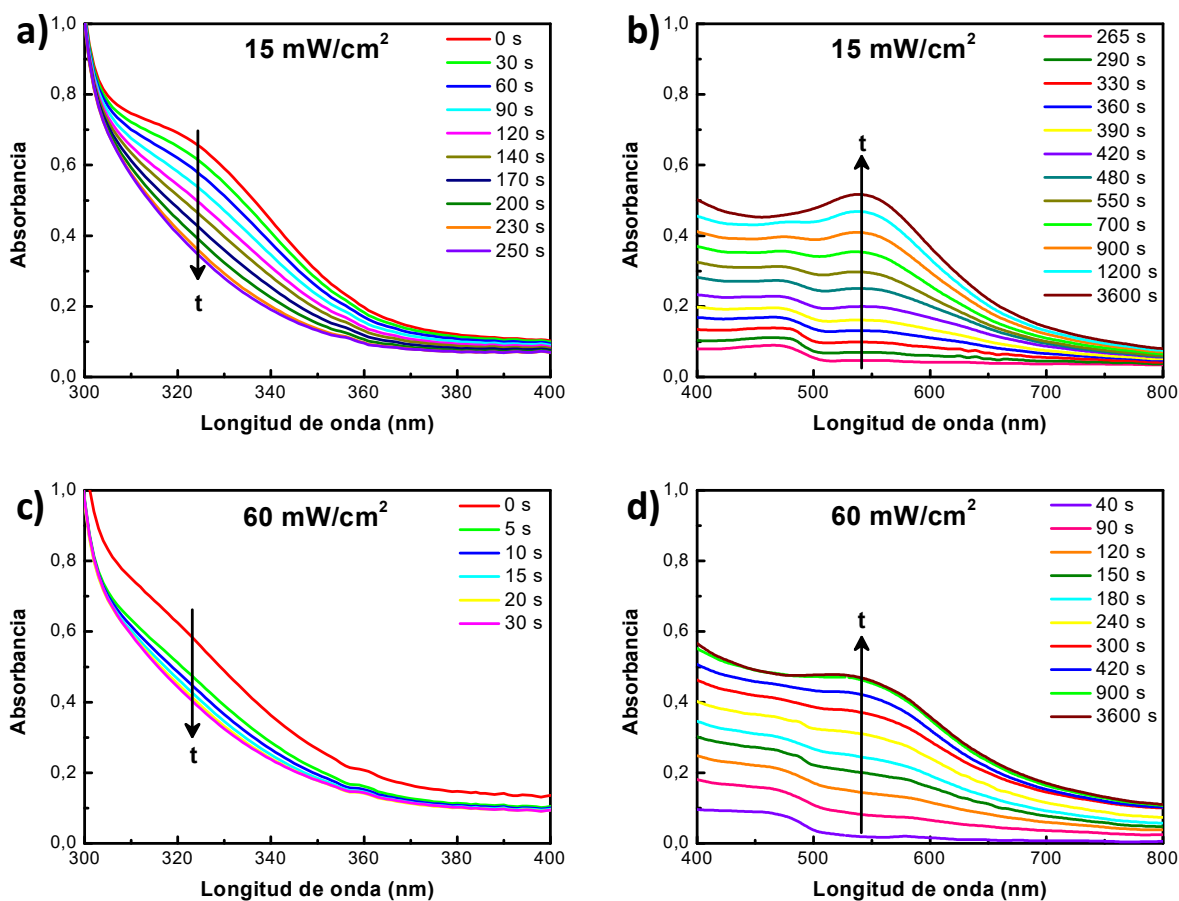


**Figura IV. 7.** Perfiles de temperatura, medidos por termometría infrarroja, en muestras irradiadas a 15 y 60 mW/cm<sup>2</sup>.

#### 4.4.1.3. *Fotorreducción del precursor metálico*

Para dilucidar el mecanismo de formación de las AuNPs y comprender cómo es afectado por la intensidad de luz aplicada, se analizó la evolución de los espectros de absorción UV-visible durante el tiempo de irradiación, para ambas condiciones utilizadas.

Como se observa en la Figura IV. 8 a), la curva inicial presenta una banda de absorción centrada a 325 nm, atribuida a un complejo de Au(III).<sup>121</sup> Durante la irradiación a 15 mW/cm<sup>2</sup>, este pico decrece lentamente y finalmente desaparece luego de 250 s, indicando que el complejo de Au(III) se redujo completamente a especies Au(I). Como se puede observar, no hay evidencias respecto a la formación de AuNPs, u otra tipo de estructuras de Au(0), hasta los 290 s de irradiación, cuando aparece un pequeño pico de absorción centrado a 540 nm, asignado a la resonancia plasmónica de AuNPs muy pequeñas (Figura IV. 8 b).<sup>156</sup>



**Figura IV. 8.** Evolución de los espectros de absorción UV-visible durante el tiempo de exposición, para ambas intensidades de irradiación: (a, b) 15 mW/cm<sup>2</sup>, y (c, d) 60 mW/cm<sup>2</sup>.

En vista de los resultados obtenidos, se puede inferir que la fotorreducción ocurre a través de un proceso en pasos, donde el Au(III) se reduce en primer lugar a Au(I), y luego éste se reduce a Au(0). Previamente, se han postulado los mismos pasos para explicar la generación de AuNPs mediante reducción fotoquímica en soluciones hidroalcohólicas.<sup>157</sup> Es importante notar que el pico a 465 nm es atribuido a la CQ, la cual se regenera durante el proceso de fotorreducción, como se describe en el mecanismo propuesto (Anexo II).

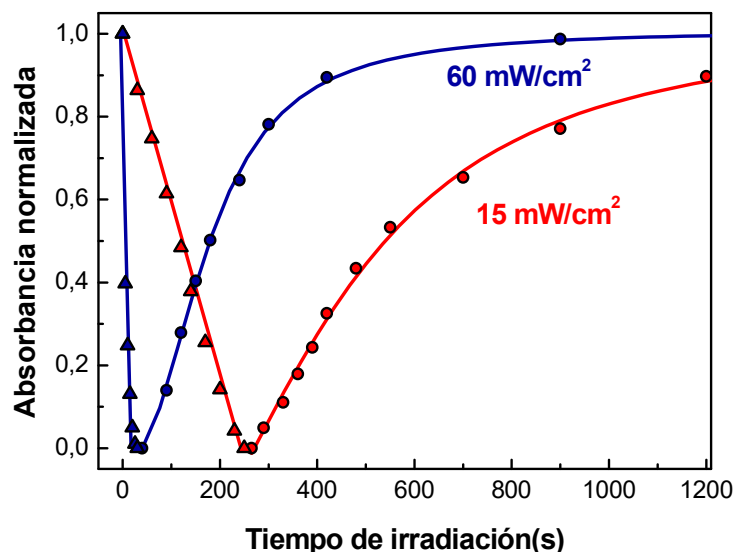
Desde 290 hasta 3600 s de irradiación, el pico de absorción plasmónica aumenta progresivamente debido a la formación de entidades metálicas (Figura IV. 8 b). Durante este estadio, la muestra cambió visualmente de color amarillo a rojo-púrpura, indicando la formación

de AuNPs esféricas con tamaños en el rango entre 3 – 30 nm,<sup>158</sup> que es consistente con los resultados obtenidos en el análisis de las imágenes de TEM (Figura IV. 4 e).

En las Figura IV. 8 c y d, se muestra la evolución de los espectros de absorción UV-visible durante la irradiación a 60 mW/cm<sup>2</sup>. De acuerdo con lo esperado, la fotorreducción del precursor de oro ocurrió mucho más rápido a mayor intensidad de luz utilizada. Como se puede observar, la reducción de Au (III) a Au (I) se completó en apenas 20 s de irradiación, mientras que la evolución del pico de absorción plasmónica de las AuNPs comenzó luego de 40 s y se detuvo a aproximadamente 900 s de irradiación. Durante este período de crecimiento plasmónico, la muestra cambió de amarillo a rojo-púrpura y finalmente a azul después de 400 s de irradiación. Este último cambio de color, el cual resultó de un ensanchamiento del pico del plasmón hacia el rojo, fue debido a la formación de agregados de NPs primarias,<sup>158</sup> como se evidenció en la imágenes de TEM (Figura IV. 4 a). Es importante remarcar, que estos agregados coexisten con una población de NPs primarias individuales, como se discutió anteriormente. Para los sistemas con estas características, el ensanchamiento de la banda del plasmón no necesariamente ocurre con un marcado corrimiento hacia el rojo, ya que esto depende de la distribución de tamaños, concentración, estructura y morfología de los agregados presentes en la muestra.<sup>159,160</sup>

Para un mejor análisis de la cinética de fotorreducción, se representó la evolución de la absorbancia normalizada a 325 y 540 nm, en función del tiempo de irradiación (Figura IV. 9). Los datos de absorbancia fueron normalizados con respecto al valor de absorbancia máxima a la longitud de onda seleccionada. Como se puede observar, la absorbancia a 325 nm (triángulos) decrece linealmente con el tiempo de irradiación, para ambas intensidades. Estos resultados sugieren que la etapa de reducción de Au(III) a Au(I) es una reacción de orden cero, donde la velocidad a 60 mW/cm<sup>2</sup> (-0,043 s<sup>-1</sup>) es diez veces mayor que a 15 mW/cm<sup>2</sup> (-0,0042 s<sup>-1</sup>), tal como se obtiene a partir de la pendiente de las líneas rectas en la Figura IV. 9. Para poner estos resultados

en contexto, se debe notar que la velocidad de polimerización aumentó solamente dos veces con el aumento de la intensidad de irradiación (ver Figura IV. 6 b), lo que demuestra que la intensidad de luz aplicada tiene una influencia mayor sobre la velocidad de reducción que sobre la velocidad de polimerización.



**Figura IV. 9.** Evolución de la absorbancia normalizada a 325 nm (triángulos) y a 540 nm (círculos), en función del tiempo de irradiación, para muestras expuestas a 15 mW/cm<sup>2</sup> (símbolos rojos) y a 60 mW/cm<sup>2</sup> (símbolos azules). Los datos se tomaron de los espectros de absorción UV-visible mostrados en la Figura IV. 8 Las líneas fueron trazadas para guiar el ojo.

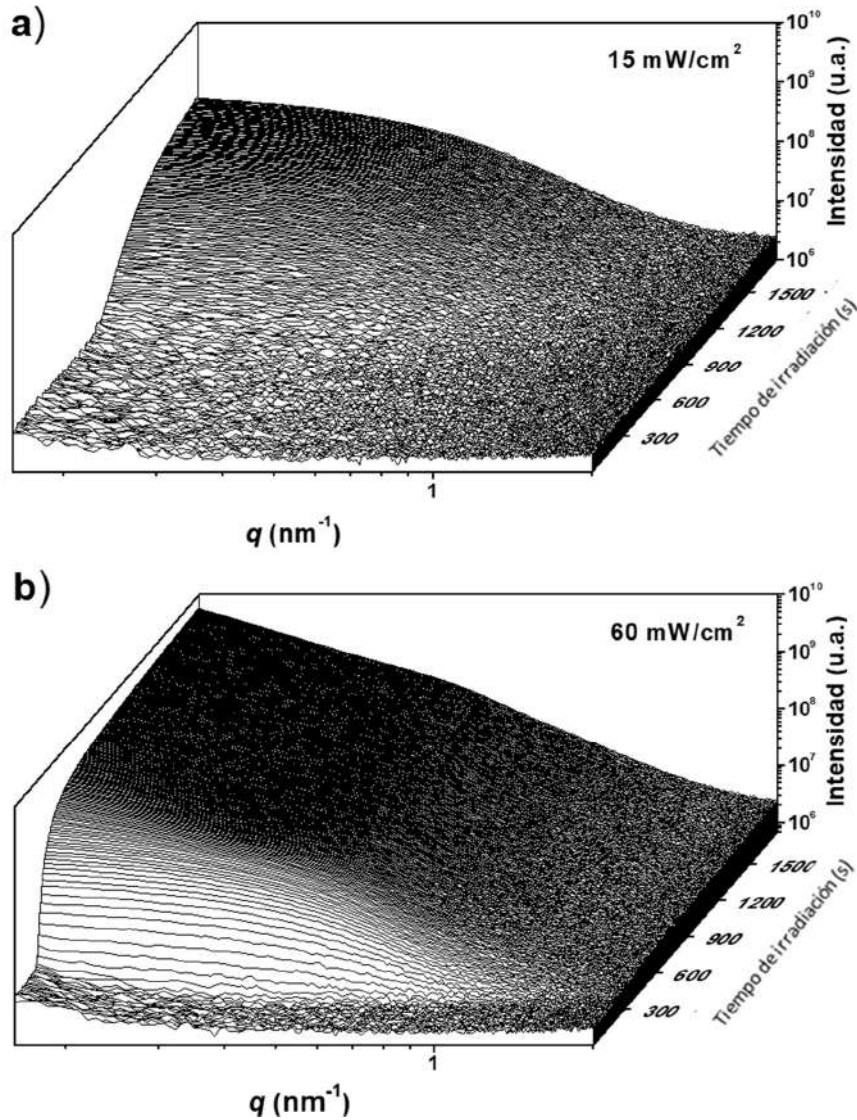
La etapa de reducción de Au(I) a Au(0), seguida a 540 nm (círculos en la Figura IV. 9), presentó un perfil pseudo-sigmoide, para ambas intensidades de irradiación. Este comportamiento cinético ha sido típicamente observado en procesos de nucleación y crecimiento de NPs de metales nobles, tales como oro y plata.<sup>157,75</sup> En base a estos resultados, se puede inferir que la etapa de reducción de Au(I) a Au(0) es seguida por agregación de átomos aislados de Au(0) formando nanoclusters o pequeños núcleos de Au. En el contexto de la teoría clásica de nucleación y crecimiento,<sup>161</sup> estos núcleos sólo pueden crecer cuando ellos alcanzan un cierto tamaño crítico.

Cuando esto ocurre, los núcleos crecen formando partículas a través de dos mecanismos principales: (1) *coalescencia limitada por difusión*,<sup>69,161</sup> donde las partículas difunden a través del medio y crecen por colisiones entre ellas (coalescencia dinámica) o por disolución de partículas pequeñas y deposición sobre partículas más grandes (Ostwald ripening); y (2) *crecimiento limitado por reacción*,<sup>162</sup> el cual ocurre por reducción de Au (I) a Au (0) sobre la superficie de las partículas.

#### 4.4.1.4. *Crecimiento y agregación de partículas durante la irradiación*

Se realizaron experimentos de SAXS *in situ*, en el sincrotrón de Campinas (Brasil), para investigar los procesos de crecimiento y agregación de partículas, durante la irradiación a 15 y 60 mW/cm<sup>2</sup>. En la Figura IV. 10 que se exhibe en la próxima página, se muestra la evolución temporal de las curvas de SAXS, las cuales fueron adquiridas cada 6 s durante 30 min de irradiación. Es posible observar que no hubo cambios significativos en las curvas de dispersión durante los primeros 800 s de irradiación a 15 mW/cm<sup>2</sup> (Figura IV. 10 a). Si se tiene en cuenta que, bajo las mismas condiciones de irradiación, la etapa de reducción de Au(I) a Au(0) fue detectada después de 290 s (ver Figura IV. 8 b), se puede inferir que entre 290 y 800 s de irradiación, se forman pequeños núcleos de Au con tamaños que caen fuera del rango de  $q$  medido.

Después de 800 s, se observó un incremento continuo en la intensidad de dispersión, junto con un cambio en la forma de las curvas. Como se puede observar, los perfiles de SAXS presentan una pendiente suave en la región de bajos valores de  $q$  ( $q < 0,5 \text{ nm}^{-1}$ ), seguida por un decaimiento Gaussiano a mayores valores de  $q$ . Esta forma de las curvas de SAXS es característica de un sistema diluido de nanopartículas no interactuantes.<sup>163</sup>

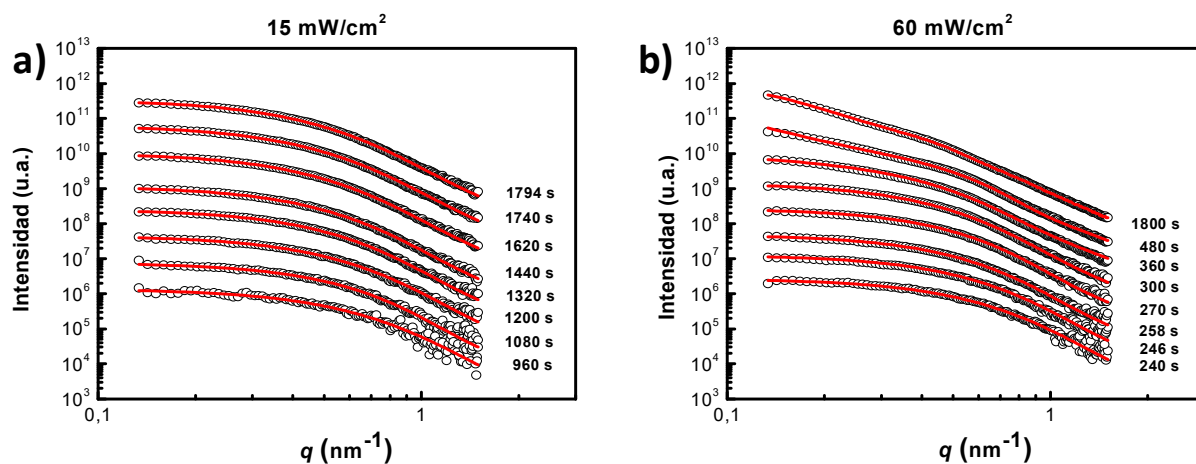


**Figura IV. 10.** Perfiles de SAXS in situ, registrados cada 6 s durante 30 min, para muestras expuestas a diferentes intensidades de irradiación: a)  $15 \text{ mW/cm}^2$ , y b)  $60 \text{ mW/cm}^2$ .

Cuando la muestra fue irradiada a  $60 \text{ mW/cm}^2$ , los cambios en las curvas de SAXS ocurrieron más rápidamente (Figura IV. 10 b). Como se puede observar, las curvas comenzaron a evolucionar después de 200 s de irradiación, presentando una pendiente suave en la región de bajos valores de  $q$ , seguida por un decaimiento Gaussiano a mayores valores de  $q$  (similar a la forma de las curvas obtenidas a  $15 \text{ mW/cm}^2$ ). Sin embargo, los perfiles continuaron cambiando su forma después de 360 s de irradiación, mostrando un incremento continuo en la magnitud de la pendiente

(en escala log-log) a bajos valores de  $q$ . Este cambio denota un aumento en el tamaño de los objetos dispersivos, compatible con un proceso de agregación de NPs primarias. Estos resultados son compatibles con la evidencia obtenida por espectroscopía UV-visible e imágenes de TEM.

Para obtener más información del proceso de crecimiento de las AuNPs, se analizaron las curvas de SAXS con el programa SASfit. En todos los casos, se restó la señal correspondiente a la matriz (solución inicial sin partículas), antes del análisis.



**Figura IV. 11.** Ajuste de las curvas de SAXS para distintas intensidades de irradiación: a) 15 mW/cm<sup>2</sup>, y b) 60 mW/cm<sup>2</sup>. Los círculos son los datos experimentales y las líneas rojas representan los ajustes. Las curvas de SAXS se desplazaron verticalmente para mayor claridad.

Los datos obtenidos a 15 mW/cm<sup>2</sup> se modelaron asumiendo la presencia de nano-objetos esféricos polidispersos con una distribución de tamaños log-normal, como se evidenció por análisis de imágenes de TEM (ver Figura IV. 4 b). Con este modelo de partículas, se obtuvo un excelente ajuste de los perfiles de SAXS, desde 800 s hasta el final del ensayo. En la Figura IV. 11 a), se muestran algunos ejemplos seleccionados.

El mismo modelo se aplicó para analizar los datos de SAXS obtenidos desde 200 hasta 300 s de irradiación, a 60 mW/cm<sup>2</sup> (Figura IV. 11 b). Sin embargo, en este caso, los perfiles adquiridos

desde 360 s en adelante, requirieron incluir una segunda contribución al factor de forma correspondiente a objetos más grandes tipo clústeres, compatibles con la formación de agregados de NPs primarias. Esta segunda contribución fue modelada con el algoritmo Fisher-Burford. En las Tablas IV.2 y IV.3, se listan los resultados obtenidos.

**Tabla IV. 2.** Resultados del ajuste de las curvas de SAXS obtenidas durante la irradiación a 15 mW/cm<sup>2</sup>.<sup>164</sup>

Tiempo (s)	R (nm)
960	2,770
1020	3,100
1080	3,203
1140	3,413
1200	3,544
1260	3,727
1380	3,806
1440	3,938
1500	3,973
1560	3,992
1620	4,081
1680	4,168
1740	4,238
1794	4,656

**Tabla IV. 3.** Resultados del ajuste de las curvas de SAXS obtenidas durante la irradiación a 60 mW/cm<sup>2</sup>.<sup>164</sup>

Tiempo (s)	<u>partículas primarias</u>	<u>agregados</u>
	<i>R</i> (nm)	<i>R</i> (nm)
240	3,573	
246	3,636	
258	3,748	
270	3,831	
282	4,052	
300	4,070	
360	4,070	14,852
480	4,082	24,676
600	4,198	32,390
900	4,415	38,836
1200	4,476	39,004
1800	4,620	39,414
3594	5,312	41,362

Los datos de SAXS también se analizaron usando el tratamiento de Guinier (Ver Anexo I) para determinar el radio de giro promedio ( $R_g$ ) de las NPs primarias, a diferentes tiempos de irradiación. Debido a que los perfiles de SAXS adquiridos no incluyeron el régimen de Guinier correspondiente a los agregados, no se pudo determinar el radio de giro de estas estructuras más grandes. A partir de los valores de  $R_g$  obtenidos, se calculó el radio medio ( $R$ ) de las partículas, asumiendo las NPs primarias como objetos esféricos, aplicando la siguiente ecuación:

$$R = \left(\frac{5}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R_g$$

*Ec. IV.3*

Los resultados obtenidos para 15 y 60 mW/cm<sup>2</sup>, se muestran en las Tablas IV.4 y IV.5, respectivamente. Como se puede observar, los valores están en buena concordancia con los resultados obtenidos a partir del ajuste de las curvas de SAXS, para ambas intensidades de irradiación (Tablas IV.2 y IV.3). Es importante tener en cuenta que para un conjunto de objetos esféricos polidispersos, el radio promedio de Guinier está desplazado hacia el radio de los objetos más grandes de la población.

**Tabla IV. 4.** Radio de giro promedio ( $R_g$ ) de partículas primarias a 15 mW/cm<sup>2</sup>, calculado utilizando el tratamiento de Guinier. El radio medio de las partículas ( $R$ ) se calculó a partir del  $R_g$ , asumiendo las NPs primarias como objetos esféricos.<sup>164</sup>

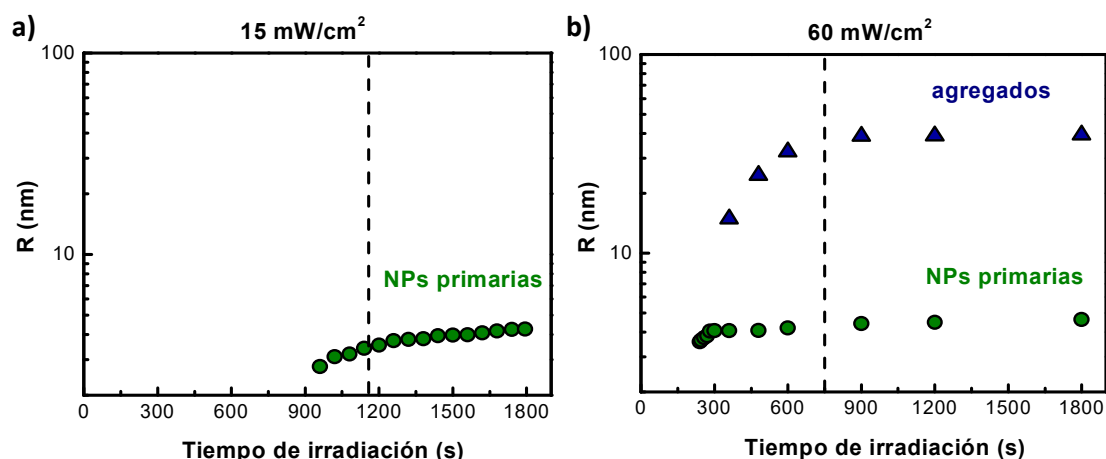
Tiempo (s)	$R_g$ (nm)	$R$ (nm)
960	2,883	3,722
1020	3,048	3,935
1080	3,234	4,175
1140	3,520	4,544
1200	3,518	4,542
1260	3,763	4,858
1320	3,824	4,937
1380	3,794	4,899
1440	4,010	5,175
1500	4,039	5,214
1560	4,156	5,385
1620	3,951	5,101
1680	3,975	5,132
1740	3,998	5,161
1794	4,143	5,349

**Tabla IV. 5.** Radio de giro promedio ( $R_g$ ) de partículas primarias a 60 mW/cm<sup>2</sup>, calculado utilizando el tratamiento de Guinier. El radio medio de las partículas ( $R$ ) se calculó a partir del  $R_g$ , asumiendo las NPs primarias como objetos esféricos.<sup>164</sup>

Tiempo(s)	$R_g$ (nm)	$R$ (nm)
240	3,1663	4,0877
246	3,3325	4,3022
258	3,5534	4,5874
270	3,7065	4,7851
282	3,9206	5,0615
300	4,0482	5,2262
360	4,3817	5,6568
480	4,2497	5,4863
600	4,2143	5,4406
900	4,2356	5,4681
1200	4,3267	5,5857
1800	4.6861	6.0498

En la Figura IV. 12 a), se muestra la evolución del radio medio de las NPs primarias ( $R$ ), durante la irradiación a 15 mW/cm<sup>2</sup>. Como se puede observar, el  $R$  aumenta progresivamente con el tiempo, desde 960 hasta 1800 s de irradiación. Al final del experimento, el radio medido de las partículas fue 4,6 nm (es decir, un diámetro promedio de 9.2 nm), que estuvo en excelente acuerdo con el tamaño medio de partículas obtenido por análisis de imágenes de TEM (Figura IV. 4 e). La línea vertical punteada en la Figura IV. 12 indica el tiempo de irradiación al cual se alcanza el máximo en la velocidad de polimerización, obtenido a partir de la Figura IV. 6 b). Para 15

mW/cm<sup>2</sup>, el crecimiento de las NPs primarias tuvo lugar, en gran medida, a conversiones mayores que el máximo en la velocidad de polimerización, donde existen marcadas restricciones difusionales para el movimiento de las partículas. Bajo tales condiciones, el crecimiento tuvo lugar principalmente por reducción de Au(I) sobre la superficie de núcleos y partículas, más que por difusión y coalescencia.<sup>93</sup>



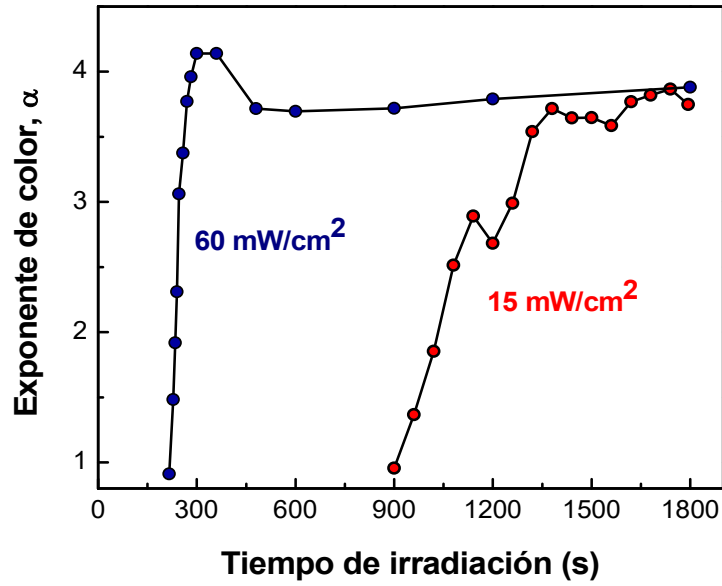
**Figura IV. 12.** Evolución del radio medio de las NPs primarias (círculos verdes) y los agregados (triángulos azules) en función del tiempo de irradiación a: a) 15 mW/cm<sup>2</sup>, y b) 60 mW/cm<sup>2</sup>. Las líneas punteadas verticales indican el tiempo de irradiación en el cual se alcanza el máximo en la velocidad de polimerización.

En la Figura IV. 12 se muestra la evolución del radio medio de las partículas durante la irradiación a 60 mW/cm<sup>2</sup>. Bajo estas condiciones, las NPs primarias crecieron rápidamente desde 200 hasta 300 s de irradiación, y luego mantuvieron su tamaño promedio prácticamente constante hasta el final del experimento. Como se puede observar, los primeros agregados de NPs primarias se observaron a partir de 360 s de irradiación, es decir, en los primeros estadios de la reacción de polimerización, cuando la movilidad del medio fue suficientemente alta, permitiendo la difusión y agregación de partículas. Los agregados crecieron rápidamente desde 360 hasta 750 s de irradiación, alcanzando un tamaño promedio ( $=2R$ ) de 79 nm, que fue completamente coherente con el resultado obtenido por análisis de imágenes de TEM (Figura IV. 4b). Finalmente, el

proceso de agregación se detuvo en el máximo de la velocidad de polimerización, como consecuencia de las restricciones difusionales impuestas por el medio de reacción.

Para un análisis más profundo del proceso de agregación de las NPs primarias, los datos obtenidos por SAXS correspondientes a valores altos de  $q$ , fueron analizados utilizando el tratamiento de Porod, incluido en el programa SASfit. En el contexto de la ley de Porod ( $I(q) \sim q^{-\alpha}$ ), el exponente  $\alpha$  toma valores entre 1 y 4, relacionando la nanoestructura a un objeto fractal.<sup>165</sup> Específicamente,  $1 \leq \alpha \leq 3$  para fractales de masa, que son estructuras abiertas de baja densidad;  $3 < \alpha < 4$  para fractales de superficie, que son estructuras con un núcleo interior denso y una superficie rugosa; y  $\alpha = 4$  para partículas esféricas densas con superficie lisa. Cuando partículas embebidas en una matriz homogénea poseen un borde difuso, el perfil de densidad electrónica en la interfase partícula-matriz no presenta un cambio abrupto, sino cambia gradualmente entre ambas fases. En ese caso, el exponente  $\alpha$  se desvía de la ley de Porod y toma un valor mayor que 4.

En la Figura IV. 13, se muestra la evolución del exponente  $\alpha$  en función del tiempo, para ambas intensidades de irradiación.

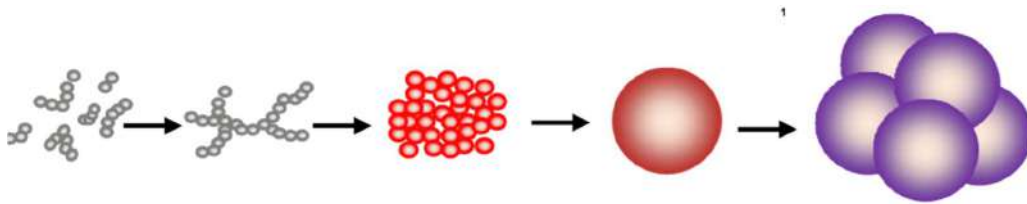


**Figura IV. 13.** Evolución del exponente  $\alpha$  en función del tiempo de irradiación para 15 mW/cm<sup>2</sup> (puntos rojos) y 60 mW/cm<sup>2</sup> (puntos azules).

Inicialmente, se forman fractales de masa, de muy baja densidad ( $\alpha \approx 1$ ), para ambas condiciones de irradiación (Figura IV. 13). A 60 mW/cm<sup>2</sup>, estas estructuras se densifican rápidamente formando fractales de superficie después de 245 s de irradiación, que luego evolucionan a nanopartículas esféricas con superficie lisa a 280 s ( $\alpha = 4$ ). Entre 300 y 360 s de irradiación, el exponente  $\alpha$  crece a 4,14, indicando la formación de un borde difuso en las NPs primarias. Inmediatamente después, comienza el proceso de agregación (ver Figura IV. 12b), y el valor de  $\alpha$  decrece drásticamente a 3,72. El borde difuso detectado justo antes de la agregación podría estar asociado a una capa tipo líquido, formada por los átomos de superficie de las NPs primarias. Mediante microscopía electrónica de alta resolución, José-Yacamán y *col.*,<sup>163</sup> demostraron la formación de una capa superficial tipo líquido en NPs coalescentes. Los autores argumentaron que el comportamiento tipo líquido de los átomos de superficie juega un rol crucial en el proceso de reorganización de la interfase entre las NPs.

A  $15 \text{ mW/cm}^2$ , el exponente  $\alpha$  alcanza un valor máximo de 3,86 después de 1750 s de irradiación, indicando la presencia de NPs primarias individuales con alguna rugosidad en la superficie.

A partir de los resultados previos, se puede concluir que las nanoestructuras de oro evolucionan a través de cinco etapas bien definidas: núcleos – fractales de masa – fractales de superficie – NPs esféricas – agregados, como se representa en la Figura IV. 14. Si el máximo en la velocidad de polimerización se alcanza antes de la etapa de agregación, se podrán obtener NPs primarias individuales, debido a las restricciones difusionales impuestas por el medio de reacción. Debido a que la intensidad de luz tiene una influencia diferente sobre la velocidad de reducción que sobre la velocidad de polimerización, este parámetro puede utilizarse como una herramienta versátil para evitar la agregación de AuNPs primarias en la matriz polimérica.



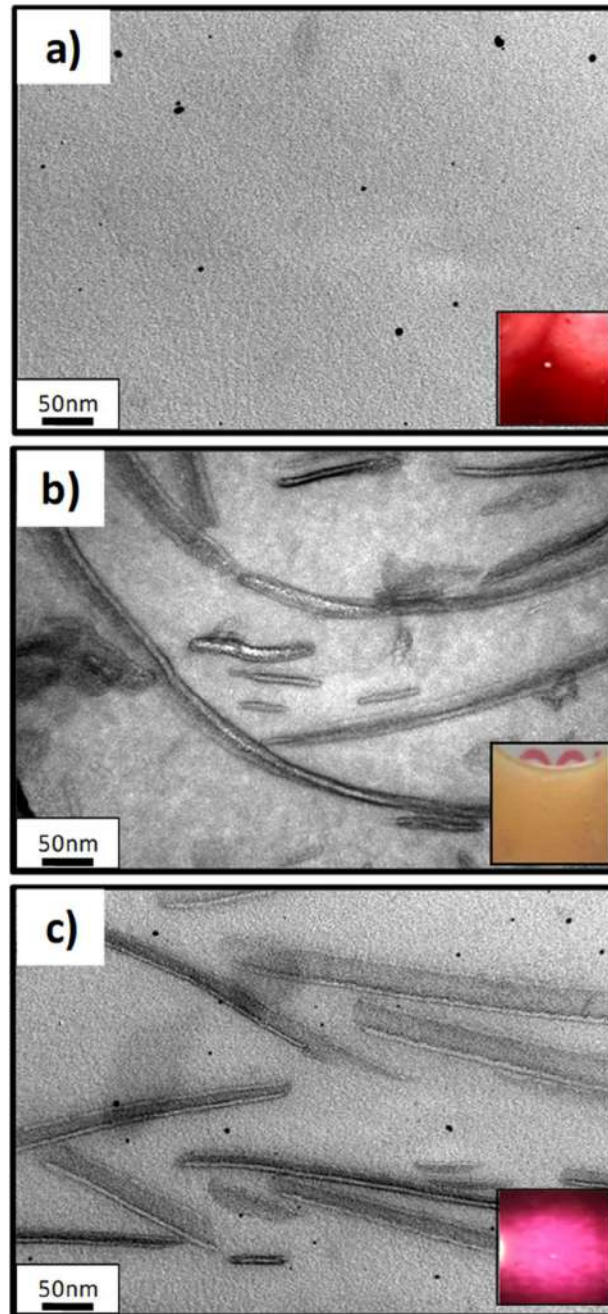
**Figura IV. 14.** Evolución de las nanoestructuras de oro durante la irradiación.

Teniendo en cuenta el estudio previo, se procedió a la preparación AuNPs en matrices poliméricas modificadas con nanoestructuras de PE-*b*-PEO, utilizando una intensidad de irradiación de  $15 \text{ mW/cm}^2$ , con el objetivo de evitar los procesos de agregación de NPs primarias y favorecer el efecto fototérmico.

#### **4.4.2. Matrices poliméricas modificadas con AuNPs y CPB para la obtención de materiales funcionales**

##### **4.4.2.1. Síntesis de materiales AuNPs/CPB/epoxi**

Se prepararon materiales epoxi modificados con micelas de PE-*b*-PEO y AuNPs, como se representa en el Figura IV. 3. En primer lugar, se preparó la mezcla reactiva, conteniendo un monómero epoxi basado en DGEBA + CPB + fotoiniciadores, para generar las nanocintas mediante autoensamblado inducido por cristalización, como se detalló en el Capítulo II. Luego, se agregó una cantidad medida de solución de sal de oro en PEO y se irradió la mezcla a  $15\text{mW/cm}^2$ , para generar las AuNPs y, simultáneamente, polimerizar la matriz epoxi. Los materiales obtenidos presentaron un color rojizo, indicando la presencia de NPs primarias dispersas. En la Figura IV. 15, se comparan imágenes de TEM obtenidas para materiales AuNPs/epoxi, CPB/epoxi, y AuNPs/CPB/epoxi.

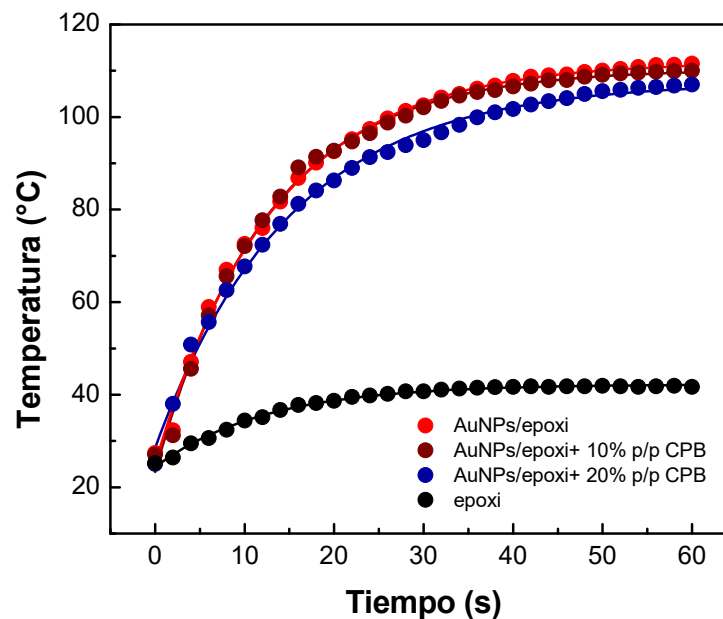


**Figura IV. 15.** Imágenes de TEM para: a) Matriz epoxi modificada con AuNPs, b) matriz epoxi modificada con 10 % p/p de CPB, y c) matriz epoxi modificada con 10 % p/p de CPB y AuNPs. En el extremo inferior izquierdo se muestran imágenes fotográficas de los materiales obtenidos.

En la Figura IV. 15 a), se observa la matriz de epoxi (fondo) y las AuNPs, dispersas de manera discreta por toda la muestra, con un diámetro máximo de entre 15-20 nm. Por otro lado, en la

Figura IV. 15 b), se muestra una imagen de TEM del material conteniendo nanocintas de PE-*b*-PEO en la matriz epoxi, como se describió en el Capítulo II. Por último, en la muestra con los tres componentes (Figura IV. 15 c), se pueden identificar las nanopartículas con un diámetro promedio entre 15-20 nm dispersas en la matriz epoxi y, en distintos planos, las nanocintas formadas por el CPB. Teniendo en cuenta estos resultados, fue posible determinar que la metodología de preparación de la muestra fue exitosa, ya que, en un solo procedimiento, fue posible generar las AuNPs y polimerizar la matriz, preservando las nanoestructuras micelares de PE-*b*-PEO.

Para verificar la utilidad del método, se caracterizó el efecto fototérmico de las AuNPs en los distintos materiales preparados, mediante irradiación con un láser verde. (Figura IV. 16)



**Figura IV. 16.** Caracterización del efecto fototérmico en los materiales estudiados.

Como se puede observar, el efecto fototérmico de las AuNPs en la matriz epoxi no fue prácticamente afectado por la presencia de las estructuras micelares de PE-*b*-PEO, alcanzando una temperatura máxima, en todos los casos, de alrededor de 110 °C. Como material de control, se

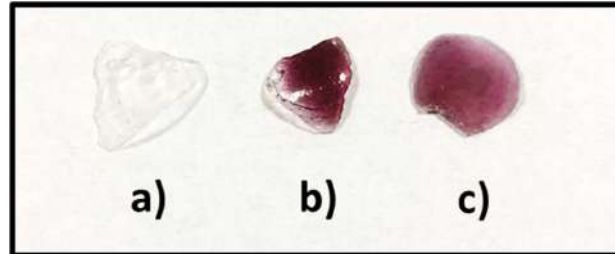
empleó una muestra de epoxi pura polimerizada, cuya temperatura se mantuvo por debajo de 40°C, durante todo el tiempo de irradiación.

A partir de estos resultados, se establecieron las condiciones de preparación de materiales con efecto fototérmico, que permitan operar sus propiedades funcionales (por ejemplo, la memoria de forma) de manera remota, mediante irradiación con un láser verde.

#### **4.4.2.2. *Síntesis de materiales AuNPs/CPB/PEGDMA***

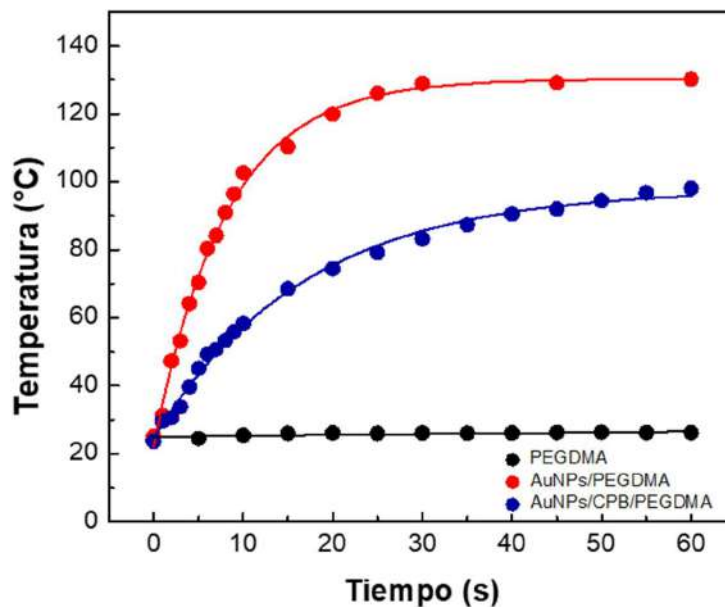
Continuando con la modificación de las matrices poliméricas con AuNPs y CPB, se prepararon materiales de PEGDMA modificados con micelas de CPB y AuNPs, tal como se representa en el Figura IV. 3, pero utilizando como monómero reactivo PEGDMA en lugar de DGEBA. En primer lugar, se preparó la mezcla reactiva, conteniendo PEGDMA + CPB + fotoiniciadores, para generar las nanocintas. Luego, se agregó una cantidad medida de solución de sal de oro en PEO y se irradió la mezcla a 15 mW/cm<sup>2</sup>, para generar las AuNPs y, simultáneamente, polimerizar la matriz. Los materiales obtenidos se muestran en la Figura IV. 17. Si se compara la matriz pura (Figura IV. 17 a) con las muestras modificadas se puede notar que al generarse las AuNPs el material se torna de color rojizo pero mantiene un aspecto brillante, (Figura IV. 17 b) en

cambio, cuando se agrega CPB a la mezcla, el material se torna opaco, (Figura IV. 17 c) esto se debe a las interferencias que generan las nanocintas que tienen varios micrones de largo con la luz.



**Figura IV. 17.** Materiales fotopolimerizados de PEGDMA a) sin modificar, b) AuNPs/PEGDMA y c) AuNPs/CPB/PEGDMA.

Una vez sintetizados los materiales, se procedió a medir el efecto fototérmico. (Figura IV. 18). Al analizar los resultados obtenidos es posible observar que existe un aumento de temperatura provocado por el efecto plasmónico de las AuNPs al ser irradiadas con el láser verde. La matriz por su parte, no exhibe aumento de temperatura. El material formado por AuNPs/PEGDMA alcanza una temperatura máxima cercana a los 140°C mientras que el material que contiene las nanocintas llega a los 94°C. Esta diferencia de temperatura puede deberse al efecto dispersivo de luz que generan las nanocintas dentro del material pero este punto será objeto de estudio en trabajos futuros.



**Figura IV. 18.** Efecto fototérmico de materiales de PEGDMA modificados con AuNPs y CPB.

Si bien la polimerización de estos materiales es muy sencilla y rápida, ya que no se observaron diferencias significativas respecto a las cinéticas presentadas en el Capítulo III, no fue posible continuar con el desarrollo de estos materiales ya que no se pudieron realizar imágenes de TEM para conocer cómo estaban dispersas las AuNPs en los mismos, ni sus características. Por ello, se decidió continuar el estudio en la matriz epoxi para la cual fue posible acceder a las imágenes TEM de los materiales modificados como se mostraron en la sección anterior.

#### 4.5. Conclusiones parciales

En este capítulo, se estudió en profundidad la influencia de la intensidad de la luz en el comportamiento de agregación de NPs primarias, durante la síntesis fotoquímica *in situ* de nanocompuestos oro-epoxi. A partir de los resultados obtenidos, se pudo plantear un mecanismo de cinco pasos para la formación, crecimiento y agregación de partículas: Núcleos – fractales de masa – fractales de superficie - nanopartículas esféricas- agregados.

El proceso de agregación es precedido por la formación de una capa tipo líquido de átomos de oro en la superficie de las NPs. Si el máximo en la velocidad de polimerización se alcanza antes del paso de agregación, se preservarán las NPs primarias individuales debido a las restricciones difusionales impuestas por el medio de reacción.

Debido a que la intensidad de luz utilizada tiene una influencia diferente en la velocidad de reducción que en la velocidad de polimerización, este parámetro puede utilizarse para evitar los procesos de agregación de NPs primarias en la matriz polimérica.

Los materiales ternarios (AuNPs/CPB/Matriz polimérica), presentan un comportamiento fototérmico prometedor al ser irradiados con un láser verde, ya que para las modificaciones con CPB, se alcanzaron temperaturas por encima de la temperatura de fusión de los núcleos de PE, permitiendo utilizar esta transición en la operación remota de la memoria de forma del material.

Capítulo V

# Propiedades funcionales

---



## 5.1 Introducción

La modificación de matrices poliméricas con nanoestructuras ofrece una amplia variedad de posibilidades para la creación de materiales funcionales con propiedades mejoradas y prometedoras aplicaciones en diversos campos.<sup>166</sup>

Por ejemplo, la dispersión de micelas cristalinas en forma de cintas de muy alta relación de aspecto puede conferir al material propiedades de barrera. Como en el caso de arcillas exfoliadas (plateletas) dispersas en una matriz polimérica, estas nanobarreras generan un camino tortuoso para la difusión de moléculas pequeñas, reduciendo (en algunos casos, más de un orden de magnitud) la permeabilidad del material nanoestructurado respecto a la matriz no modificada.<sup>167</sup>

La *permeabilidad* se define como el proceso mediante el cual una especie se adsorbe a la película en una superficie, migra a través de la misma debido a una diferencia de concentración, y finalmente se desorbe de la superficie donde la concentración sea menor. El *coeficiente de difusión* indica cuán rápidamente una especie que penetra en el material se transporta a través del sistema. Los principales factores que afectan la difusión, además de la temperatura, son el peso molecular de la especie penetrante, la morfología del polímero que forma el material, la compatibilidad o límite de solubilidad de la especie penetrante con la matriz y su volatilidad. Para muchos materiales poliméricos también es importante tener en cuenta el efecto de la plastificación de la matriz, ya que esto puede favorecer el movimiento del penetrante o inmovilizarlo.<sup>168</sup>

Como se mencionó en la introducción, la permeabilidad es una medida de la facilidad que tiene una molécula para penetrar y atravesar un material.<sup>169</sup> El coeficiente de *permeabilidad* (P) está directamente relacionado con el *coeficiente de difusión* (D) de las moléculas en los distintos sustratos y con la *solubilidad* (S), que mide la cantidad de soluto que admite el sistema en estado de equilibrio, dependiendo del par matriz-especie penetrante y de la temperatura. El mismo puede definirse como se enuncia en la Ecuación V. 1.:

$$P = D.S$$

*Ec. V. 1*

Los estudios de absorción y propiedades de transporte de agua y vapor de agua son de suma importancia en muchos sectores de la industria. La inclusión de este tipo de estructuras supramoleculares confiere al material propiedades de barrera a fenómenos como el calor, la conductividad eléctrica, o el transporte de masa, entre otros, importantes en diversidad de aplicaciones.<sup>49</sup> En particular, la gran cantidad de recubrimientos y/o envases de matriz polimérica que existen como membranas de barrera indica la importancia que tienen estos en diversas aplicaciones en el mercado, muchas de ellas, basadas en la inclusión de nanoobjetos para moderar el flujo de distintas moléculas a través de su estructura. Por ejemplo, el control del intercambio de gases y vapores entre el material de barrera y su entorno es importante en la industria del envasado para incrementar la preservación y tiempo de almacenamiento de alimentos y bebidas.

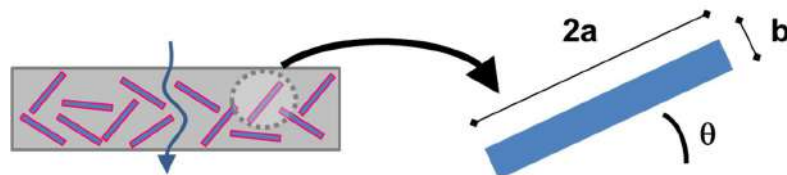
El mecanismo de penetración de una especie en un material compuesto depende de varios factores. En presencia de obstáculos, P y D varían debido a la presencia de impedimentos en la matriz, mientras que S, siendo una propiedad termodinámica del sistema, no lo hace. Esto permite en este tipo de sistemas, hablar de coeficientes de permeabilidad ( $P/P_0$ ) o de difusión relativos ( $D/D_0$ ), de manera indistinta, siendo  $P_0$  el valor del coeficiente de permeabilidad para el material sin obstáculos y  $D_0$ , el valor del coeficiente de difusión para el material sin obstáculos.

Para poder calcular P, se realizaron medidas como las indicadas en el Anexo I (Técnicas experimentales, Sección 9), donde se sometieron a diversos especímenes a ensayos de permeación al vapor de agua, y también a ensayos de absorción de agua en estado líquido. Los resultados se mostrarán en la siguiente sección. Para un primer análisis de estos resultados, se utilizó un modelo matemático simple propuesto por Bharadwaj,<sup>170</sup> el cual se basa en las siguientes aproximaciones:

- Los obstáculos poseen una geometría regular y uniforme.

- Los obstáculos son impermeables a la especie que difunde.
- La matriz es homogénea e isotrópica, y sus propiedades no se ven afectadas por la presencia los objetos que la modifican.
- Los obstáculos están distribuidos uniforme y completamente en la matriz.
- Los obstáculos actúan independientemente el uno a otro (Régimen diluido).
- Existe adhesión perfecta entre la matriz-obstáculo.
- Las geometrías de los modelos son bidimensionales.
- Se desprecia la interacción entre la especie penetrante y el obstáculo, y de esta manera la difusión sólo se ve afectada por el camino tortuoso.

A continuación, se presenta un esquema del posible proceso de permeación de una especie en una matriz modificada, las dimensiones y orientación del obstáculo. (Figura V. 1)



**Figura V. 1.** Representación del proceso de una especie penetrante, dimensiones y orientación de obstáculos.  $2a$ : longitud del objeto,  $b$ : ancho,  $\theta$ : ángulo de inclinación respecto a la horizontal.

Particularmente, en este modelo se tiene en cuenta la orientación relativa de los obstáculos, a través de un factor de orden llamado  $S$ , que se puede definir como lo expresa la Ecuación V. 2.

$$S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{Ec. V. 2.}$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre la normal de la lámina y la orientación del obstáculo.

A partir de esta consideración es posible presentar la siguiente ecuación para el cálculo de la difusión relativa (Ecuación V.3):

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1-\phi}{1 + \alpha\phi \left(\frac{2}{3}\right)\left(S+\frac{1}{2}\right)} \quad \text{Ec. V.3.}$$

Donde  $\phi$  representa la fracción volumétrica de los objetos o carga, y  $\alpha$  es su relación de aspecto, definida como el cociente entre la mitad del largo (a) y del ancho de la carga.

Considerando las orientaciones extremas, con los obstáculos paralelos al camino de la especie permeante, S adopta un valor igual a  $-(1/2)$ , mientras que cuando se encuentran perpendiculares,  $S=1$ . Si los objetos se encuentran de manera aleatoria, S toma el valor de 0.

Dentro de otra modificación a matrices poliméricas que se usa en la industria es necesario destacar el uso de nanoestructuras elongadas para mejorar las propiedades de memoria de forma de los polímeros.<sup>171</sup> Los puntos de entrecruzamiento de las redes poliméricas actúan como puntos de anclaje que garantizan la forma permanente (inicial). Estos entrecruzamientos pueden ser químicos (enlaces covalentes) o físicos (enrollamientos de cadenas o regiones cristalinas). Si bien los entrecruzamientos físicos permiten que el material experimente grandes deformaciones, la recuperación de forma que se consigue con éstos es muy limitada. Por otro lado, los entrecruzamientos químicos permiten recuperar prácticamente la totalidad de la deformación aplicada, pero poseen muy bajos valores de tensión de falla. Por lo tanto, lo deseable es un material que combine ambos tipos de entrecruzamientos.<sup>172</sup>

En este contexto, los polímeros termorrígidos modificados con micelas de núcleo cristalino resultan promisorios para este tipo de comportamiento, ya que combinan los entrecruzamientos químicos de la matriz con los puntos de anclaje físicos producidos por los cristales micelares.<sup>173</sup> Por otro lado, mediante la ruta de síntesis propuesta en este capítulo es posible dotar a esta matriz

propiedades deseables como memoria de forma. Los polímeros con memoria de forma son materiales inteligentes que tienen la capacidad de retornar desde un estado deformado (forma temporal) a su forma original (permanente) en respuesta a un estímulo externo, tal como luz, calor, o electricidad. En un ciclo típico de operación, el material primero se deforma y se fija la forma temporal bajo condiciones específicas de tensión y temperatura. Luego, en respuesta a un estímulo externo, el material relaja y recupera la forma original. Esta relajación está asociada con la energía almacenada durante la deformación elástica previa. Los polímeros con memoria de forma ya han demostrado su gran potencial para aplicaciones en robótica,<sup>54</sup> sensores,<sup>54</sup> materiales biomédicos (tales como lentes intraoculares, endoprótesis vasculares, hilos de sutura, etc.),<sup>174</sup> y componentes estructurales auto-reparables,<sup>55</sup> entre otras.

En último lugar, es importante mencionar la adición de nanopartículas (NPs) a matrices poliméricas que ofrece vastas oportunidades para el desarrollo de materiales compuestos con novedosas propiedades físicas, mecánicas, magnéticas, electrónicas y ópticas, lo que los hace muy útiles en aplicaciones como la electrónica, la óptica, la biotecnología y la energía.<sup>175,176</sup> En particular, las NPs de metales nobles, tales como oro y plata, presentan propiedades excepcionales determinadas por sus plasmones de superficie (oscilación colectiva de los electrones de conducción) que dependen de parámetros tales como la forma, el tamaño, su organización, y el índice de refracción del medio en el que están dispersas.

Entre sus propiedades, se destaca el efecto fototérmico, que consiste en la habilidad de convertir, de manera eficiente, energía óptica en calor localizado.<sup>177</sup> Este efecto se genera por la excitación del plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés, surface plasmon resonance) con un láser de la misma longitud de onda del pico de absorción plasmónica de las NPs. Por lo tanto, el efecto fototérmico constituye una manera efectiva de activar propiedades, tales como la memoria de forma del material, mediante su irradiación con una fuente de luz láser.<sup>171,178</sup>

Por ejemplo, Leonardi *y col.*,<sup>179</sup> en 2015 describieron el uso de luz verde para la activación de memoria de forma de manera remota de forma exitosa en un sistema epoxi modificado con AuNPs sintetizadas *ex situ* estabilizadas con un polímero del tipo PEO. También, Ward *y col.*,<sup>180</sup> describieron la síntesis y caracterización de un nanocompuesto de poliuretano con memoria de forma que se modifica con nanopartículas de oro. Los resultados experimentales mostraron que este material presentaba una alta eficiencia de conversión de energía luminosa en calor, lo que permitió una activación remota y precisa de la memoria de forma mediante la irradiación de luz infrarroja. Ante estos antecedentes, es posible considerar que este enfoque puede tener aplicaciones potenciales en ingeniería de tejidos, liberación controlada de fármacos y en la fabricación de dispositivos microfluídicos. Como se explicó en el capítulo anterior, la ventaja de poder sintetizar las AuNPs *in situ* y de manera controlada, representa una mejora considerable en la síntesis de materiales funcionales con diversos campos de aplicación.

En este capítulo, se explorarán las propiedades mencionadas anteriormente en materiales obtenidos a partir de la modificación de una matriz epoxi y una matriz dimetacrilato con nanoestructuras elongadas obtenidas por autoensamblado de PE-*b*-PEO y AuNPs sintetizadas *in situ*.

## **5.2 Objetivo**

Evaluar las propiedades funcionales de materiales basados en matrices epoxi y dimetacrilato modificadas con nanoestructuras micelares de PE-*b*-PEO y nanopartículas de Au.

## 5.3 Parte Experimental

### 5.3.1 Preparación de materiales

- **Películas de CPB/PEGDMA para determinar la permeabilidad al vapor de agua.**

Se mezcló una cantidad apropiada de PE-*b*-PEO con la mitad de la masa total de PEGDMA bajo agitación, a 120°C. Esta mezcla fue previamente purgada con N<sub>2(g)</sub> a temperatura ambiente, por 30 minutos, para evitar la degradación del bloque PEO durante el proceso de mezcla. Luego, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se agregó la masa restante de PEGDMA conteniendo CQ (2%p/p) como fotoiniciador. La mezcla resultante fue purgada nuevamente con N<sub>2(g)</sub> a temperatura ambiente por 15 minutos, y luego se calentó a 120°C agitando hasta homogeneización. A continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se coló en un molde circular de 60 mm de diámetro con un espaciador para fijar el espesor del film y se realizó vacío para eliminar las burbujas. Luego, se colocó una placa de vidrio y se ajustó para lograr una película de espesor homogéneo de alrededor de 200µm. La muestra se irradió a 25°C bajo vacío, usando un arreglo de LEDs azules con emisión en el rango entre 410-530nm, y una intensidad de 60 mW/cm<sup>2</sup>. El mismo procedimiento se llevó a cabo con la matriz pura para tener los especímenes de referencia.

- **Muestras de CPB/epoxi para ensayos de absorción de agua.**

Se mezcló una cantidad apropiada de PE-*b*-PEO con la mitad de la masa total de DGEBA bajo agitación, a 120°C. Esta mezcla fue previamente purgada con N<sub>2(g)</sub> a temperatura ambiente, por 30 minutos, para evitar la degradación del bloque PEO durante el proceso de mezcla. Luego, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se agregó la masa restante de DGEBA conteniendo SI (2%) y CQ (2%p/p) como fotoiniciadores y BDMA como iniciador térmico. La mezcla resultante fue purgada nuevamente con N<sub>2(g)</sub> a temperatura ambiente por 15 minutos, y luego se calentó a 120°C agitando hasta homogeneización. Una parte de la mezcla se coló en un molde, se

dejó enfriar a temperatura ambiente, y se realizó vacío para eliminar las burbujas. Luego, se irradió a 25°C bajo vacío, usando un arreglo de LEDs azules con emisión en el rango entre 410-530nm y una intensidad de 60 mW/cm<sup>2</sup>, y se realizó un poscurado a 50°C. La otra parte de la mezcla se coló en el mismo molde y se polimerizó a 120°C. El mismo procedimiento se llevó a cabo con la matriz pura para tener los especímenes de referencia.

**- Probetas de CPB/PEGDMA para estudios de memoria de forma**

Se mezcló una cantidad apropiada de PE-*b*-PEO con la mitad de la masa total de PEGDMA bajo agitación, a 120°C. Esta mezcla fue previamente purgada con N<sub>2(g)</sub> a temperatura ambiente, por 30 minutos, para evitar la degradación del bloque PEO durante el proceso de mezcla. Luego, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se agregó la masa restante de PEGDMA conteniendo CQ (2 %p/p) como fotoiniciador. La mezcla resultante fue purgada nuevamente con N<sub>2(g)</sub> a temperatura ambiente por 15 minutos y para después calentar a 120°C agitando hasta homogeneización. A continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se coló en un molde rectangular de 50 mm x 5 mm con un espaciador de 1mm para fijar el espesor de la muestra y se realizó vacío para eliminar las burbujas. Luego, se colocó una placa de vidrio por encima y se hizo presión para lograr el espesor deseado. La muestra se irradió a 25°C bajo vacío, usando un arreglo de LEDs azules con emisión en el rango entre 410-530 nm, y una intensidad de 60 mW/cm<sup>2</sup>. El mismo procedimiento se llevó a cabo con la matriz pura para tener los especímenes de referencia.

**- Probetas de AuNPs/CPB/epoxi para estudios de memoria de forma**

La preparación de las muestras se realizó en dos partes; en primer lugar, se preparó la mezcla reactiva monómero epoxi basado en DGEBA + CPB + fotoiniciadores para generar las nanocintas como se detalló en el Capítulo II. Luego, se agregó una cantidad medida de solución de sal de oro en PEO y se generaron las AuNPs *in situ* mediante fotoirradiación en simultáneo con

la polimerización de la matriz. Esto se llevó a cabo en un molde rectangular de 50 mm x 5 mm con un espaciador de 1 mm para fijar el espesor de la muestra y se realizó vacío para eliminar las burbujas. Luego, se colocó una placa de vidrio por encima y se hizo presión para lograr el espesor deseado. La muestra se irradió a 25°C bajo vacío, usando un arreglo de LEDs azules con emisión en el rango entre 410-530nm y una intensidad de 60 mW/cm<sup>2</sup>. El mismo procedimiento se llevó a cabo con la matriz pura para tener los especímenes de referencia.

## 5.4 Resultados y discusión

### 5.4.1 Permeabilidad

En primer lugar, se intentó realizar ensayos de permeabilidad al vapor de agua a partir del uso de una cápsula de permeabilidad en un ambiente de humedad controlada, mediante el pesaje de una especie desecante (Norma ASTM E96-9500). Para el material basado en CPB/epoxi, no fue posible sintetizar los films con la conformación requerida por la norma. Esto se debe a que la matriz epoxi tiene una  $T_g$  cercana a los  $60^\circ\text{C}$ , lo que genera que los films obtenidos sean demasiado rígidos, y al ajustarlos en el plato de la cápsula para realizar el ensayo, se fracturan espontáneamente. Por lo tanto, para este sistema, se realizaron ensayos de absorción de agua líquida y, a partir de éstos, se determinó el coeficiente de difusión.

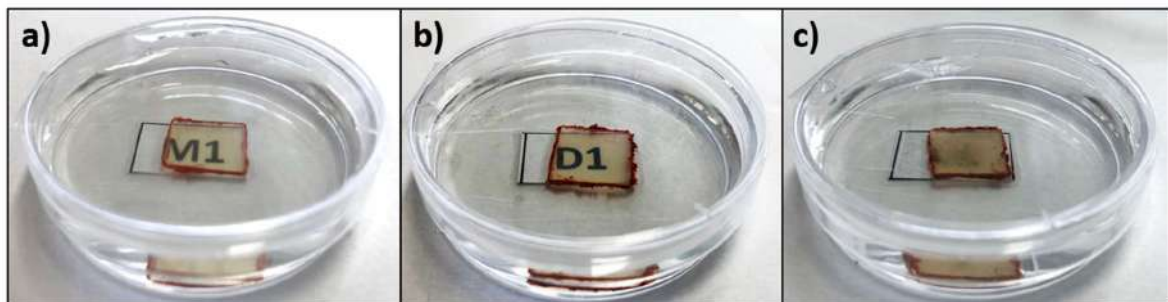
Para estas medidas, se utilizó una muestra sin modificar como control, y se trabajó con 10%p/p de CPB para generar (mediante termocurado a  $120^\circ\text{C}$ ) nanoestructuras en forma de discos, y (por fotocurado a temperatura ambiente) nanocintas; como se detalló en el Capítulo II. Las muestras fotocuradas se postcuraron a  $50^\circ\text{C}$  por dos horas hasta alcanzar la conversión completa.

Se prepararon muestras cuadradas de 1cm x 1cm y 1mm de espesor, por triplicado para cada formulación. En la Figura V. 2, se muestran fotografías de los especímenes utilizados para el ensayo. Claramente, se puede notar la opacidad de la muestra que se encuentra a la derecha, debido a la presencia de objetos elongados que alcanzan varios micrones de largo e interfieren con la luz visible (este material fue rotulado como  $x_i=0$  en el Capítulo II). Por otro lado, la muestra que se ubica en el centro contiene discos ( $x_i=1$ ) de alrededor de 20 nm de diámetro (Figura II.20.) y, por lo tanto, presenta transparencia al igual que la matriz (muestra ubicada a la izquierda).



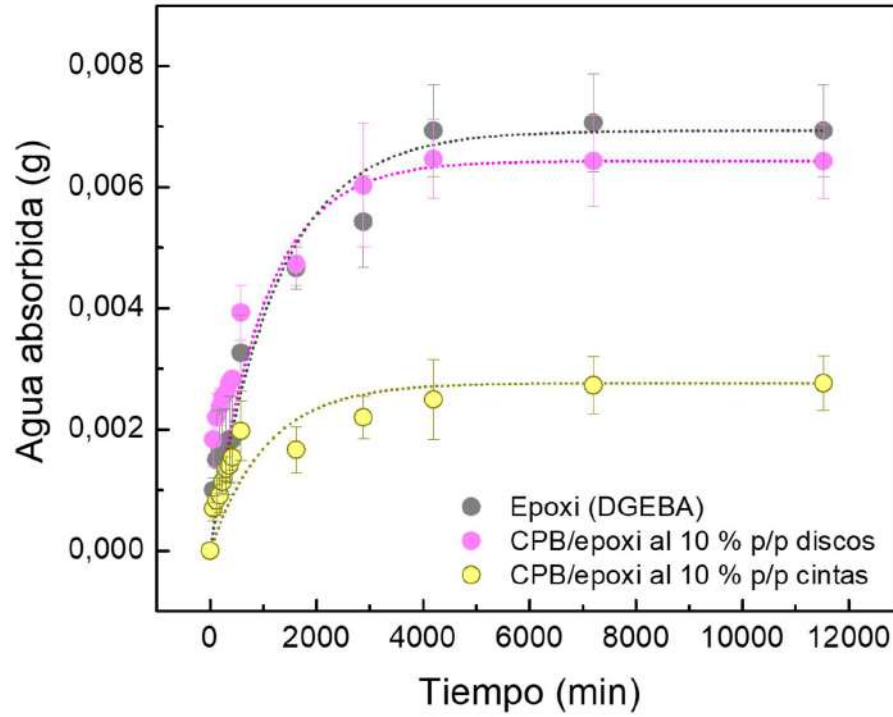
**Figura V. 2.** Muestras sintetizadas para el ensayo de absorción de agua destilada. A la izquierda, la matriz epoxi, fotocurada. En el centro de la imagen CPB/epoxi al 10% p/p termocurado y a la derecha, el material fotocurado.

El coeficiente de difusión se midió por medio de un método de inmersión de las muestras en un baño de agua a 25°C. Se sellaron los bordes para asegurar que las moléculas de agua puedan pasar sólo por las caras de la muestra. Previo a cada ensayo, las muestras se secaron en una estufa de vacío a 40°C. Luego de esto, los especímenes se colocaron en agua destilada a 25°C, como se muestra en la Figura V.3.



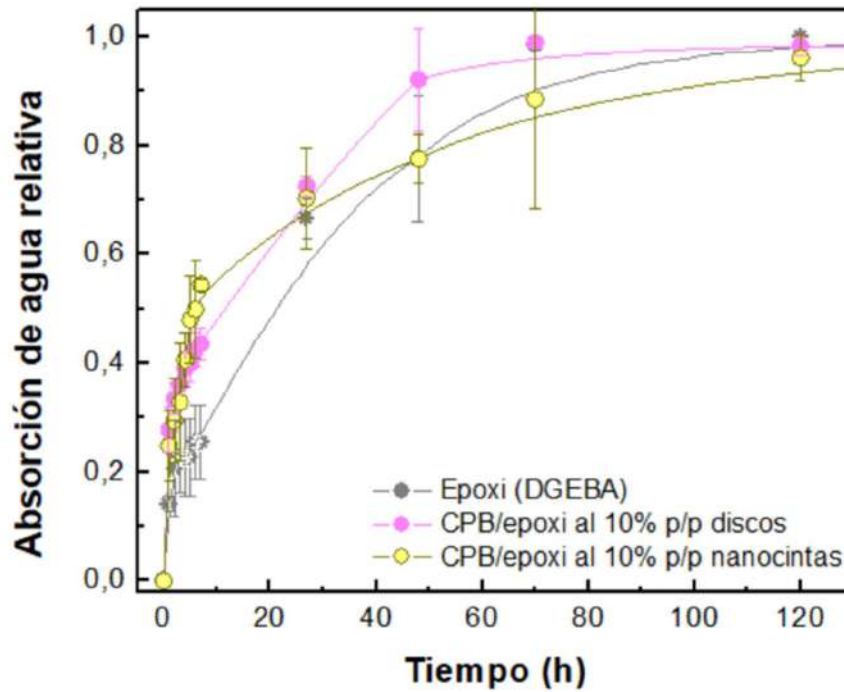
**Figura V. 3.** Muestras sumergidas en agua destilada para el ensayo de absorción. a) Matriz epoxi, fotocurada. b) CPB/epoxi al 10% p/p termocurado y c) material fotocurado.

A partir del inicio del experimento, se registró el peso de las muestras (con una precisión de  $\pm 0,01$  mg en una balanza analítica) en función del tiempo, secando previamente el exceso de agua con un papel. Este procedimiento se repitió periódicamente hasta alcanzar un valor de masa constante en el tiempo, es decir, el estado de saturación de las muestras. (Figura V. 4)



**Figura V. 4.** Absorción de agua en función del tiempo para las diferentes muestras.

A partir de las masas obtenidas para cada tiempo, se calculó por diferencia de la cantidad de agua relativa absorbida por cada espécimen y se construyeron las siguientes curvas: (Figura V. 5)



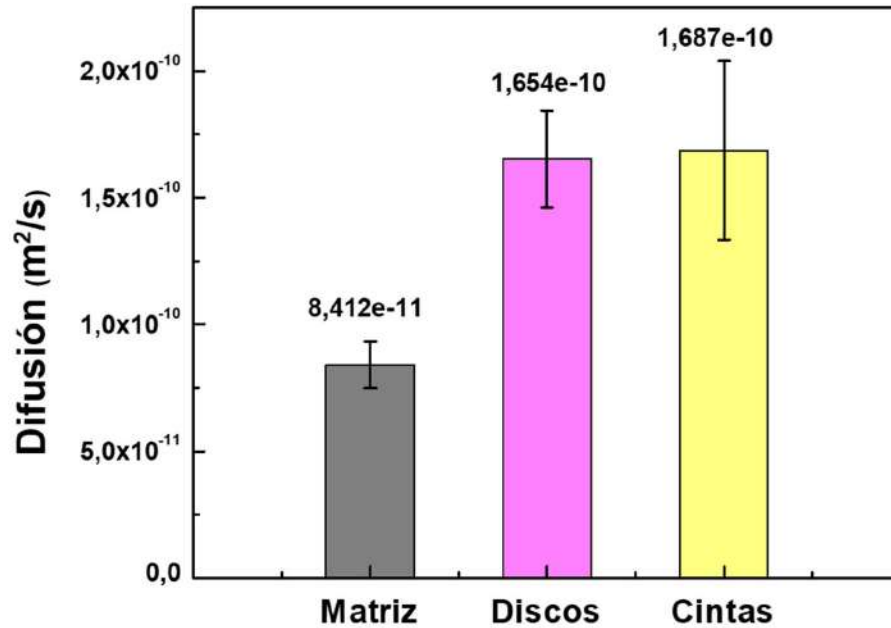
**Figura V. 5.** Curvas de absorción de agua relativa para materiales epoxi y CPB/epoxi al 10% p/p en forma de discos y nanocintas.

Los datos obtenidos se ajustaron según la Ecuación V.4 para obtener el valor de D de cada uno de los materiales estudiados.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ \frac{-D(2n+1)\pi^2 t}{4l^2} \right\} \quad Ec. V. 4$$

Siendo  $M_t$  la masa absorbida a tiempo t,  $M_\infty$  la masa absorbida a tiempo infinito, es decir la máxima cantidad de agua que pudo absorber el sistema y  $l$  es el espesor de la muestra.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación. (Figura V. 6)



**Figura V. 6.** Coeficiente de difusión de agua en materiales epoxi y CPB/epoxi al 10% p/p en forma de discos y nanocintas.

Como se puede observar en la Figura V. 6, al contrario de lo esperado, el valor del coeficiente de difusión del agua no disminuye con la inclusión de nanoestructuras sino que aumenta, aunque no se encuentran diferencias significativas entre los valores de D para el material modificado con nanocintas o discos. Estos resultados demuestran que, en estos materiales, los dominios nanoestructurados facilitan el proceso difusivo, independientemente de la geometría de los mismos.

Según los resultados obtenidos, se buscó compararlos con los compuestos poliméricos más estudiados respecto a sus propiedades de barrera, los modificados con arcillas.<sup>168,170</sup> En estos materiales, se ha encontrado que puede existir una diferencia considerable entre los valores de coeficiente de permeabilidad obtenidos para materiales modificados con nanoláminas de arcilla respecto de aquellos modificados con nanopartículas esféricas.<sup>181</sup> Esto es debido a que las nanopartículas esféricas no pueden alinearse de la misma manera que los objetos elongados para aumentar la tortuosidad del camino de la molécula penetrante. Además, el tamaño de los objetos

esféricos no representa una diferencia significativa en el recorrido de la molécula penetrante dentro del material, ya que los caminos alternativos son numerosos y aleatorios.

A la luz de esto, es esperable que no haya una disminución marcada en el coeficiente de difusión del agua para la muestra modificada con discos. Sin embargo, resulta sorprendente que  $D$  aumente, y, además, que presente un valor similar en la muestra modificada con obstáculos elongados (nanocintas).

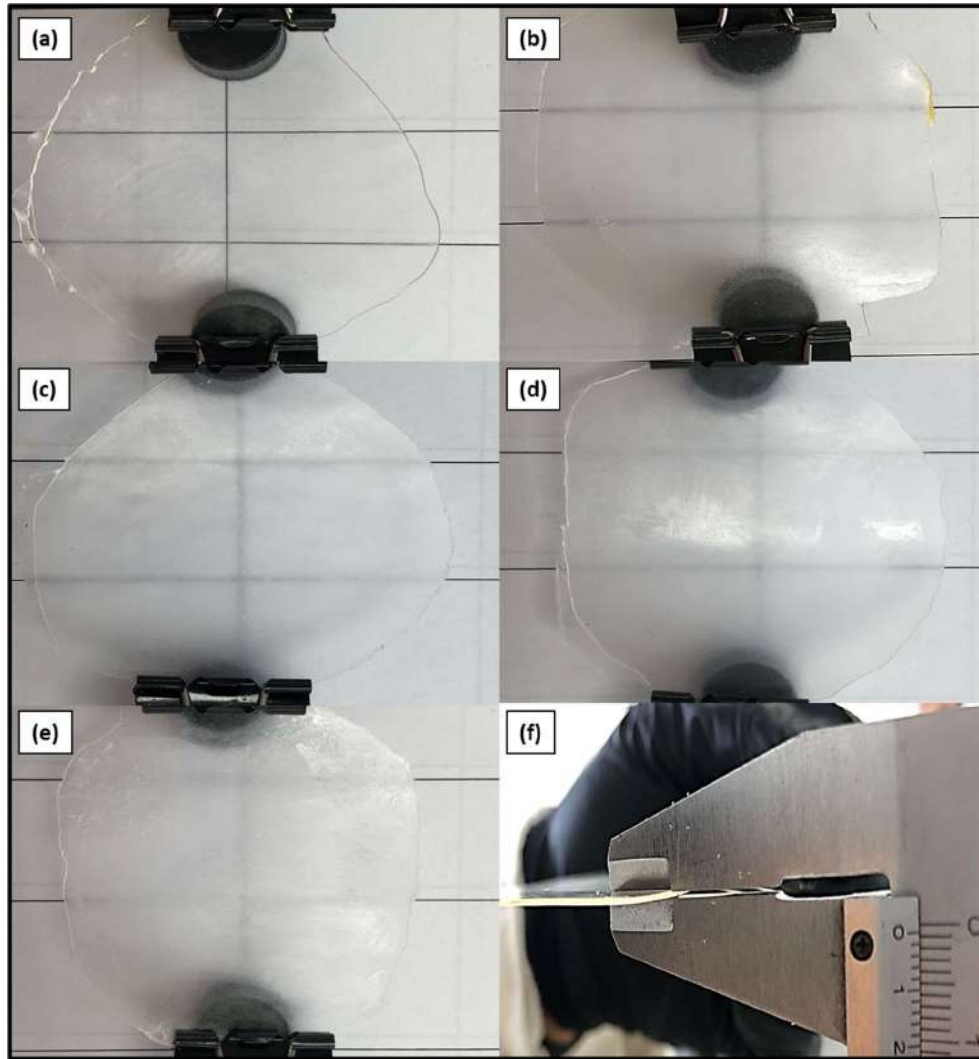
Como se discutió en los capítulos anteriores, las nanoestructuras micelares están formadas por una corona de PEO, que es miscible en la matriz polimérica, y, de este modo, logra estabilizar la estructura. Ahora bien, estas cadenas de PEO plastifican la matriz polimérica, introduciendo un volumen libre que tiende a incrementar la difusividad del penetrante.<sup>19</sup> Evidentemente, este incremento en el volumen libre es el responsable del aumento de  $D$  en los materiales modificados, respecto a la matriz pura. Debido a que la concentración de PEO fue la misma en ambos materiales modificados, el valor de  $D$  aumentó de igual manera, independientemente de la geometría de los obstáculos.

Si la interpretación previa es correcta, el efecto de plastificación debería ser mucho menos marcado (o aún inexistente) en los materiales basados en PEGDMA, debido a que esta matriz presenta un valor muy bajo de  $T_g$  ( $\sim -35^\circ\text{C}$ ). Si este fuera el caso, se espera que la geometría del obstáculo sea quien determine el comportamiento de permeabilidad del material, a través de la tortuosidad del camino difusivo. Para analizar esta idea, se realizaron ensayos de permeabilidad al vapor de agua sobre materiales basados en PEGDMA.

Como se detalló en el Capítulo III, a partir de una concentración de 2,5% de CPB en el monómero PEGDMA se forma un gel supramolecular generado por las nanocintas interconectadas. Debido a este precedente, se estudió la permeabilidad en films de materiales

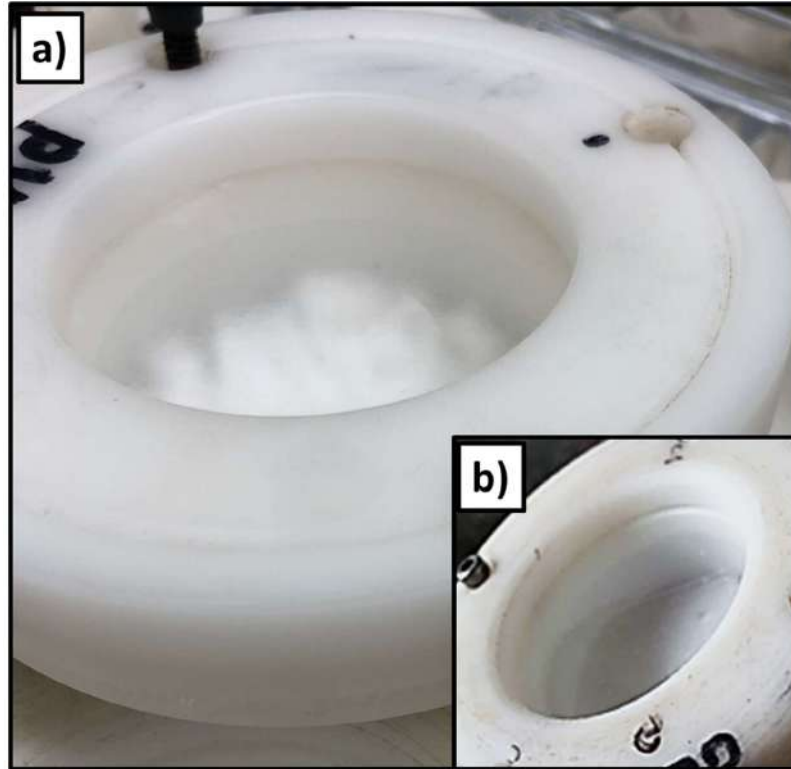
sintetizados con 2,5, 5, 10 y 20 %p/p de CPB en la matriz polimérica. La permeabilidad se midió siguiendo la Norma ASTM E96-9500, utilizando cápsulas de teflón con  $\text{CaCl}_{2(s)}$  como desecante, y las mediciones se llevaron a cabo en una cámara de humedad controlada a temperatura ambiente.

En este caso los materiales inicialmente se polimerizaron mediante fotocurado con luz azul a temperatura ambiente. Para eliminar las burbujas generadas durante la reacción de polimerización, el fotocurado de la mezcla se llevó a cabo dentro de una cámara de vacío y elevando la temperatura a  $40^{\circ}\text{C}$ . Los materiales presentaron una opacidad en aumento, de acuerdo a la concentración de copolímero de bloque (Figura V. 7).



**Figura V. 7.** Fotografías de films de PEGDMA a) matriz pura, modificado con b) 2,5% p/p, c) 5% p/p, d) 10% p/p y e) 20% p/p de CPB. En f) se muestra como ejemplo el espesor de un film utilizado para la determinación de permeabilidad de alrededor de 200  $\mu\text{m}$ .

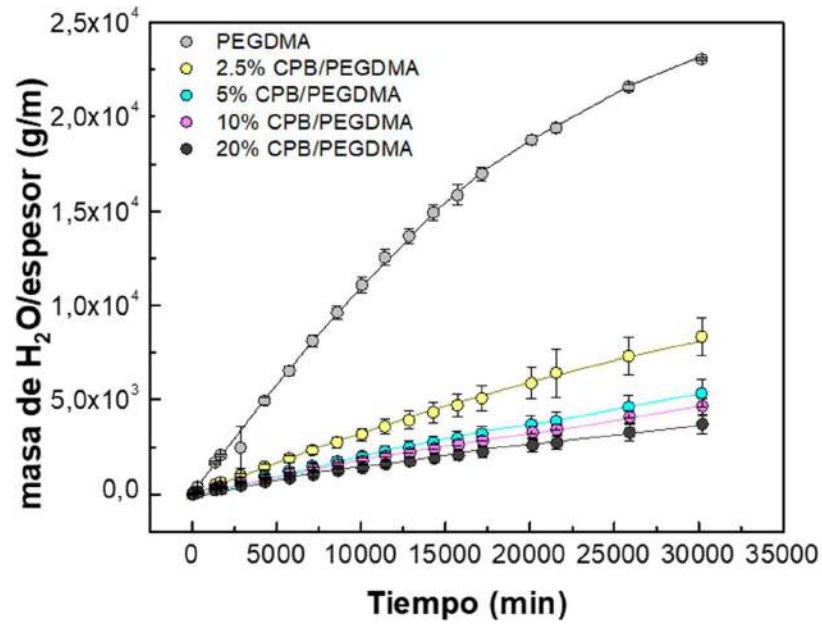
En la Figura V. 8, se presentan fotografías de la cápsula con el film al comenzar el ensayo (a) y al finalizar (b).



**Figura V. 8.** a) Cápsula al inicio del ensayo con el desecante sólido seco en la base. b) Cápsula al finalizar el ensayo, se observa el desecante hidratado, solubilizado en el agua absorbida que ha permeado por el film.

Para los ensayos de permeabilidad, se midió el espesor de los films en cinco puntos para poder realizar un promedio del mismo. Antes del ensayo, las muestras se secaron por 24 h a 40 °C en vacío, se enfriaron en un desecador y se registró el peso seco para cada film. Luego se prepararon las cápsulas como se observa en la figura anterior, donde se colocó el  $\text{CaCl}_{2(s)}$  previamente secado en estufa, y se posicionó el film sin dejar el paso de aire entre la base de la cápsula y el anillo superior. Luego, se pesó el conjunto (peso inicial) y se colocó en la cámara de humedad controlada. Cada cápsula se pesó durante diferentes intervalos de tiempo hasta alcanzar el peso constante para cada una de las formulaciones.

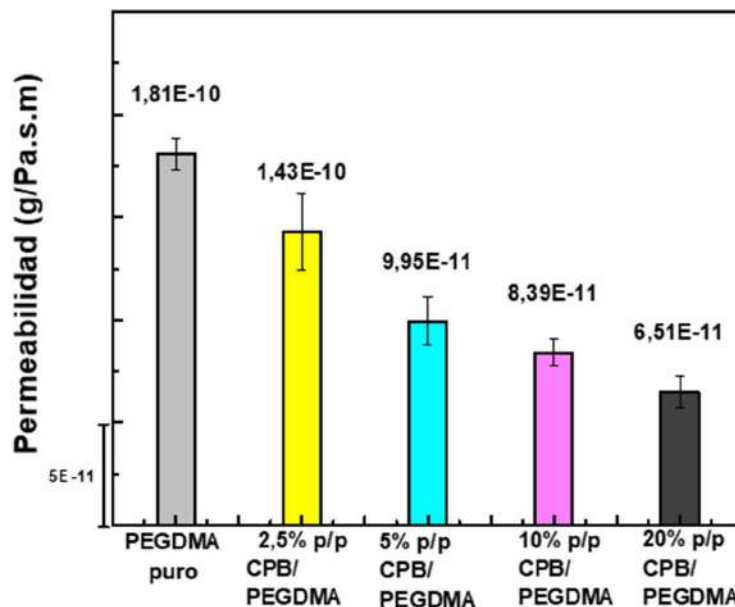
Se construyeron las siguientes curvas para la determinación del coeficiente de permeabilidad según la Norma ASTM E96-9500. (Ver Anexo I)



**Figura V. 9.** Curvas para la determinación del valor de permeabilidad de materiales de PEGDMA modificados con distintos porcentajes de CPB.

Al normalizar las muestras por el espesor, es posible observar en la Figura V. 9, a simple vista, la tendencia de los resultados, que indica que el paso del vapor de agua se ve muy favorecido en la matriz a comparación de lo que ocurre para las muestras modificadas.

Como se indicó en el Anexo I (Técnicas experimentales), para calcular el valor de P se utilizó la Norma ASTM E96-9500, y se obtuvieron los siguientes resultados.



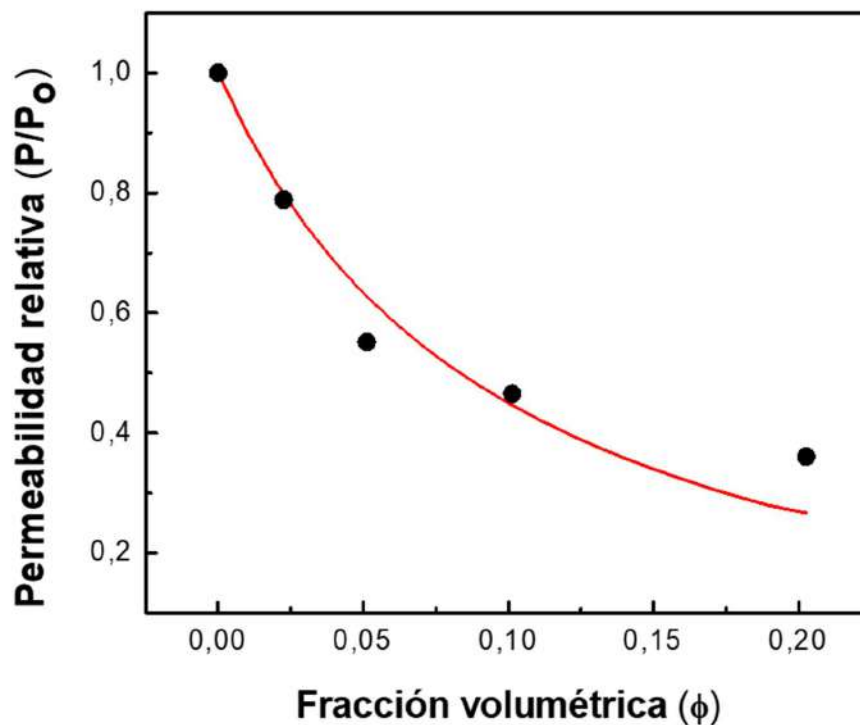
**Figura V. 10.** Resultados de permeabilidad al vapor de agua para materiales basados en PEGDMA modificados con CPB.

Como es posible observar en la Figura V. 10 , el valor de permeabilidad al vapor de agua en el material modificado con 20 % p/p de CPB sufrió una disminución de un orden de magnitud respecto a la matriz pura. Tal como se esperaba, estos resultados demuestran que, cuando se minimiza el efecto de plastificación de la matriz producido por la corona micelar, el efecto que domina el comportamiento de permeabilidad es la tortuosidad del camino difusivo que sigue el penetrante. En este caso, la red 3D formada por las nanocintas de PE-*b*-PEO actúa como obstáculos al paso de las moléculas pequeñas, disminuyendo la permeabilidad del material.

Los datos obtenidos de permeabilidad fueron comparados con las predicciones del modelo simple de Bharadwaj, presentando en la introducción de este capítulo. Para esto, se calculó la fracción volumétrica de CPB,  $\phi$ , para las distintas formulaciones. (Tabla V.1)

**Tabla V. 1.** Fracción volumétrica dada por la cantidad de objetos para cada muestra.

Muestra	Fracción volumétrica ( $\phi$ )
2,5 % p/p CPB/PEGDMA	0,0266
5 % p/p CPB/PEGDMA	0,0532
10 % p/p CPB/PEGDMA	0,1060
20 % p/p CPB/PEGDMA	0,2106



**Figura V. 11.** Datos experimentales de permeabilidad relativa (puntos negros) y predicción del modelo de Bharadwaj considerando  $S=1$  (línea roja), para los materiales CPB/PEGDMA.

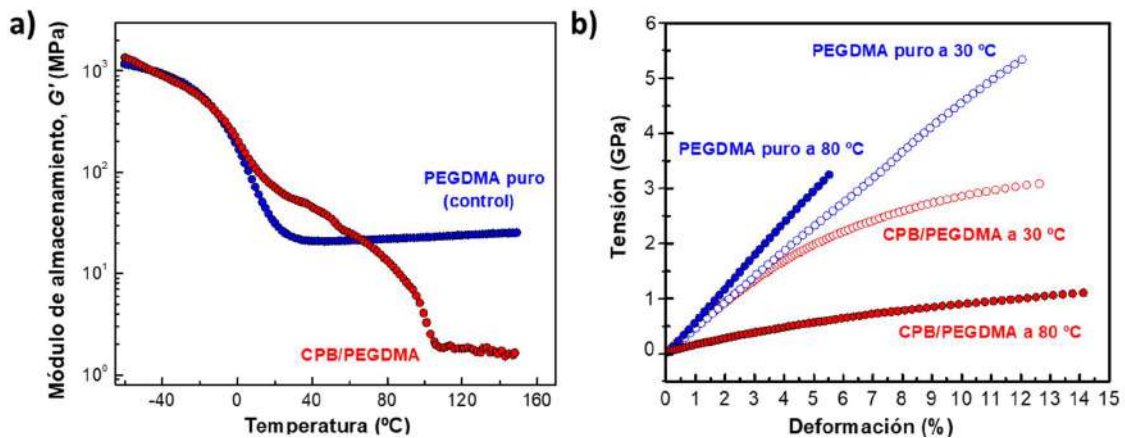
Como se puede observar en la Figura V. 11, los datos experimentales obtenidos para la permeabilidad de los distintos materiales responde al modelo simple de Bharadwaj.<sup>170</sup> Esto permite concluir que la presencia de los elementos elongados que forman la red 3D dentro de la matriz

actúan como obstáculos al paso de las moléculas de agua, disminuyendo la permeabilidad de los materiales.

#### 5.4.2 Comportamiento mecánico y efecto de memoria de forma en materiales

##### CPB/PEGDMA

Para analizar la influencia de la red supramolecular en el comportamiento mecánico de los materiales, se estudió la muestra con 10 % p/p de CPB. Como material de control, se utilizó una muestra de PEGDMA pura, la cual fue fotocurada bajo las mismas condiciones que los materiales modificados con CPB. En la Figura V. 12 a), se muestran los cambios en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura. Como se puede observar, ambas muestras exhiben un marcado descenso en  $G'$  alrededor de  $-15^{\circ}\text{C}$  (valor medido en el inicio) asignado a la  $T_g$  de la matriz dimetacrilato. A mayores temperaturas, el módulo del material CPB/PEGDMA es mayor que el de la matriz pura hasta  $70^{\circ}\text{C}$ , donde se observa un cruce de señales, que coincide con el inicio de la fusión del PE. También, se puede notar que el material CPB/PEGDMA presenta una pequeña disminución en  $G'$  alrededor de  $40^{\circ}\text{C}$ , debido a la fusión del PEO.



**Figura V. 12.** Comportamiento mecánico del material fotocurado conteniendo 10 % p/p de CPB, usando la matriz PEGDMA pura como control. a) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura, y b) curvas tensión-deformación a  $30^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$ .

La Figura V. 12 b), muestra las curvas de tensión-deformación para ambos materiales, a dos temperaturas distintas: 30°C y 80°C. Las temperaturas para este ensayo fueron seleccionadas en función de los resultados del ensayo anterior. La menor de ellas (30°C), se seleccionó en la región comprendida por encima de la  $T_g$ , pero antes del cruce de los módulos, donde el material modificado con CPB presenta valores de  $G'$  mayores que la matriz pura. La otra temperatura (80°C), se seleccionó justo por encima del cruce de los módulos. Para la matriz pura se puede observar un comportamiento prácticamente viscoelástico lineal, durante todo el ensayo, a ambas temperaturas; mientras que para el material modificado con CPB, el comportamiento corresponde a un material viscoelástico no lineal. Como se puede observar, las mayores diferencias existen a 80°C, donde el material modificado con CPB exhibe un aumento significativo en su capacidad de deformación, en comparación a la matriz pura. Este efecto de ablandamiento, que permite tal deformación, deriva de la disminución en el módulo elástico producida por la fusión parcial de la red supramolecular.

A partir de los resultados obtenidos, se investigó el efecto de la red supramolecular sobre las propiedades de memoria de forma de los materiales CPB/PEGDMA. Las Figuras V.12 a) y b), muestran ensayos de deformación-recuperación, en condiciones de fuerza controlada, para el material con 10 % p/p de CPB y la matriz pura, respectivamente. Para estos ensayos, se realizaron cuatro ciclos termomecánicos, definiendo 80°C como  $T_{alta}$  para deformar al material, y -35°C como  $T_{baja}$  para fijar la forma temporal. Notar que  $T_{baja}$  se encuentra por debajo de la  $T_g$  de la matriz dimetacrilato. En la Figura V.12 a), se observa un efecto de histéresis en el primer ciclo, y no se observan diferencias desde el segundo hasta el cuarto ciclo. El efecto de histéresis en el primer ciclo ha sido atribuido a la deformación irreversible generada por tensiones residuales generadas durante el procesamiento de la muestra.<sup>182</sup>

En la Tabla V.2, se muestran los valores resultantes de los ciclos 2-4 para el índice de fijación de deformación ( $R_f$ ) y el índice de recuperación de forma ( $R_r$ ). Ambas muestras exhiben un comportamiento repetitivo en los ciclos, con una gran capacidad para fijar la forma temporal y regresar a su forma original. Sin embargo, la deformación máxima para el material CPB/PEGDMA fue significativamente mayor que la de la matriz pura. Este comportamiento está asociado al efecto de ablandamiento debido a la fusión parcial de la red supramolecular a 80°C.

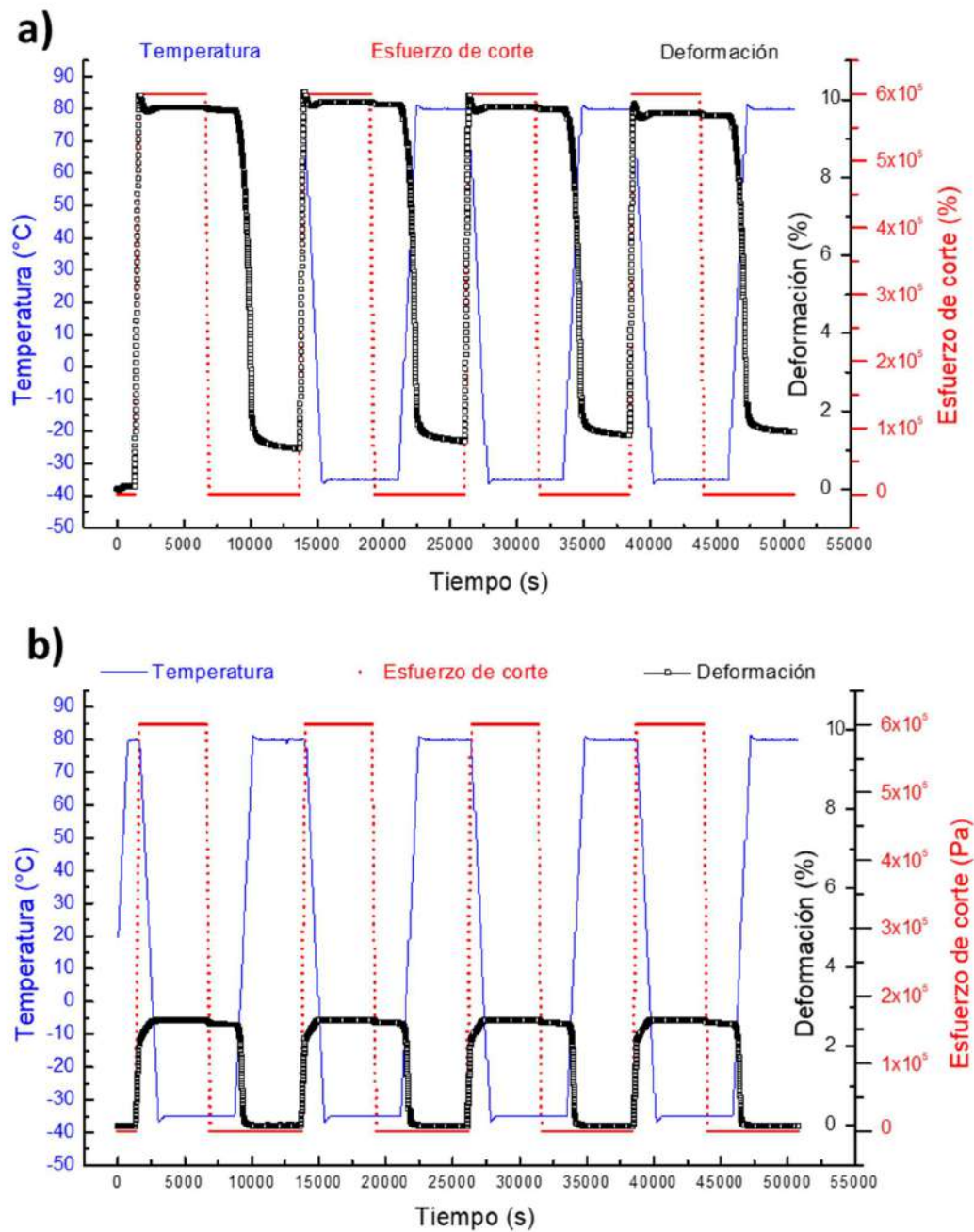
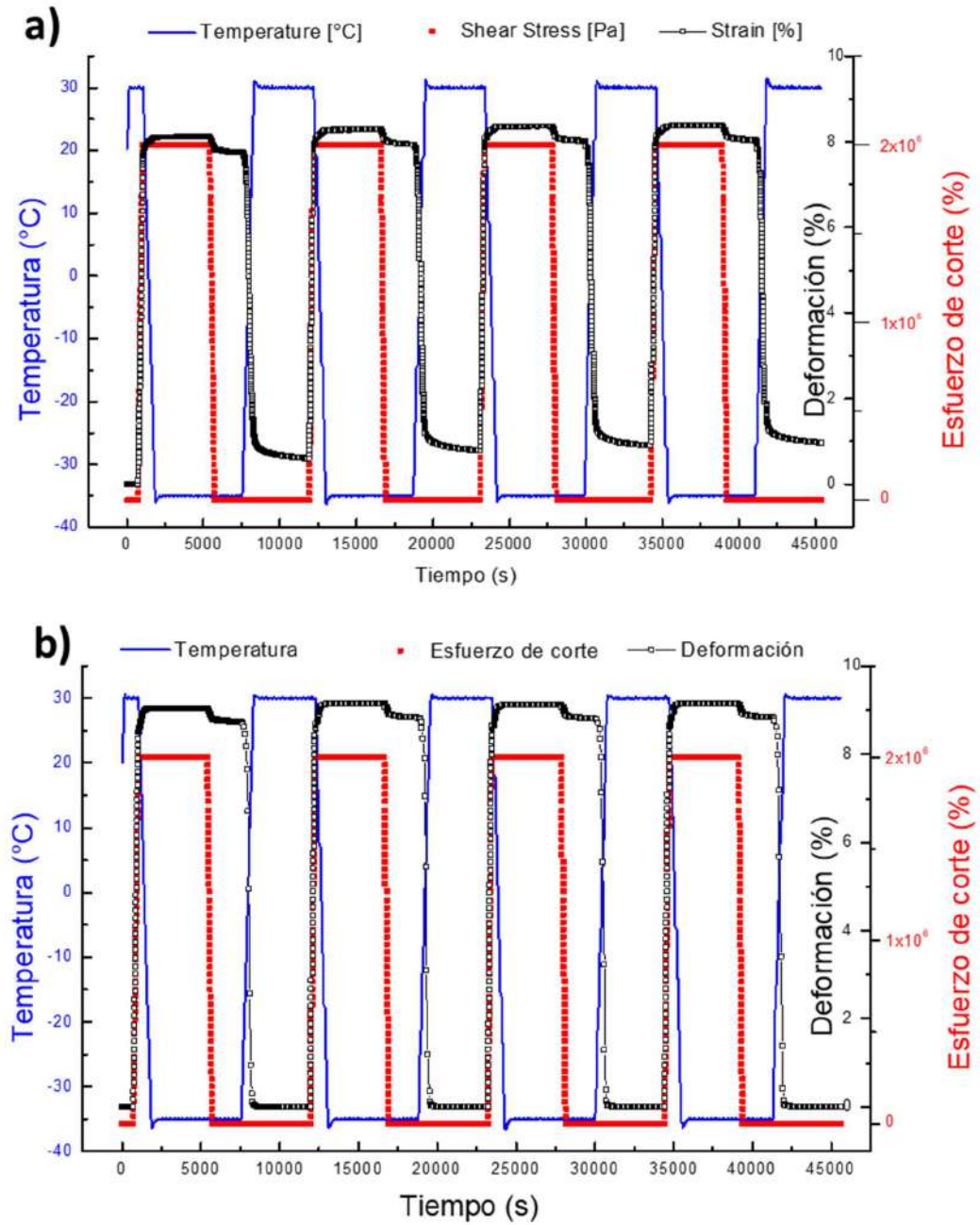


Figura V. 12. Ciclos de memoria de forma bajo tensión controlada para  $T_{\text{alta}} = 80^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{baja}} = -35^\circ\text{C}$ , para: (a) CPB/ PEGDMA, y (b) PEGDMA puro.

**Tabla V. 2.** Índice de fijación de radio ( $R_f$ ) e índice de recuperación de forma ( $R_r$ ) para los ciclos 2-4.

	$R_f$ (%)	$R_r$ (%)
CPB/PEGDMA	$99,2 \pm 0,1$	$98,3 \pm 0,6$
PEGDMA puro	$96,5 \pm 0,2$	$99,9 \pm 0,1$

En la Figura V.13 a y b), se muestran cuatro ciclos de deformación-recuperación para el material modificado y la matriz pura, respectivamente, usando  $30^\circ\text{C}$  como  $T_{\text{alta}}$ . Como se puede observar, en estas condiciones, ambos materiales presentaron comportamientos muy similares, tal como se esperaba a partir de la Figura V.11 b).



**Figura V. 13.** Ciclos de memoria de forma bajo tensión controlada para  $T_{\text{alta}} = 30^{\circ}\text{C}$  y  $T_{\text{baja}} = -35^{\circ}\text{C}$ , para: (a) CPB/ PEGDMA, y (b) PEGDMA puro.

Los resultados obtenidos permiten concluir que cuando  $T_{\text{alta}}$  está comprendida dentro del rango de fusión de la red supramolecular, la presencia de la red le confiere al material una mayor capacidad de deformación. Como prueba adicional de este concepto, se realizó la siguiente experiencia. Una probeta con forma rectangular se deformó a 80°C y luego se enfrió para fijar la deformación. A continuación, el material se calentó nuevamente a 80°C (sumergiéndolo en un baño caliente), y se observó la recuperación de la forma original en tan sólo 15 segundos, como se muestra en la Figura V.14. Cuando se intentó repetir esta experiencia con la matriz pura, no se pudo deformar el material a 80°C, debido a que, en todos los intentos, el material se fracturó.



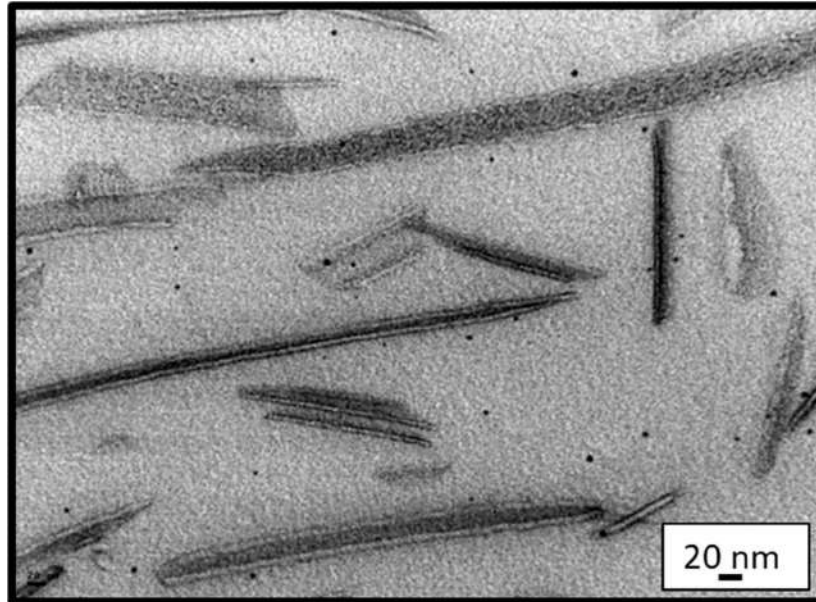
**Figura V. 14.** Recuperación de forma para una muestra de CPB/PEGDMA.

#### 5.4.3 Efecto de memoria de forma moderado por el efecto fototérmico

Como se ha demostrado previamente en la literatura,<sup>183</sup> las matrices epoxi basadas en DGEBA presentan naturalmente propiedades de memoria de forma. Como prueba de concepto, en esta sección se demuestra que es posible preparar materiales basados en DGEBA modificados con micelas elongadas de PE-*b*-PEO y AuNPs, con la capacidad de operar su memoria de forma de manera remota, mediante irradiación con un láser verde.

Como material de estudio se utilizó una formulación de DGEBA modificada con 10% p/p de CPB y AuNPs generadas *in situ* como se explicó en el capítulo anterior (Capítulo IV). Las mezclas reactivas conteniendo epoxi, fotoiniciadores, CPB y Au<sup>3+</sup>, fueron irradiadas con luz azul

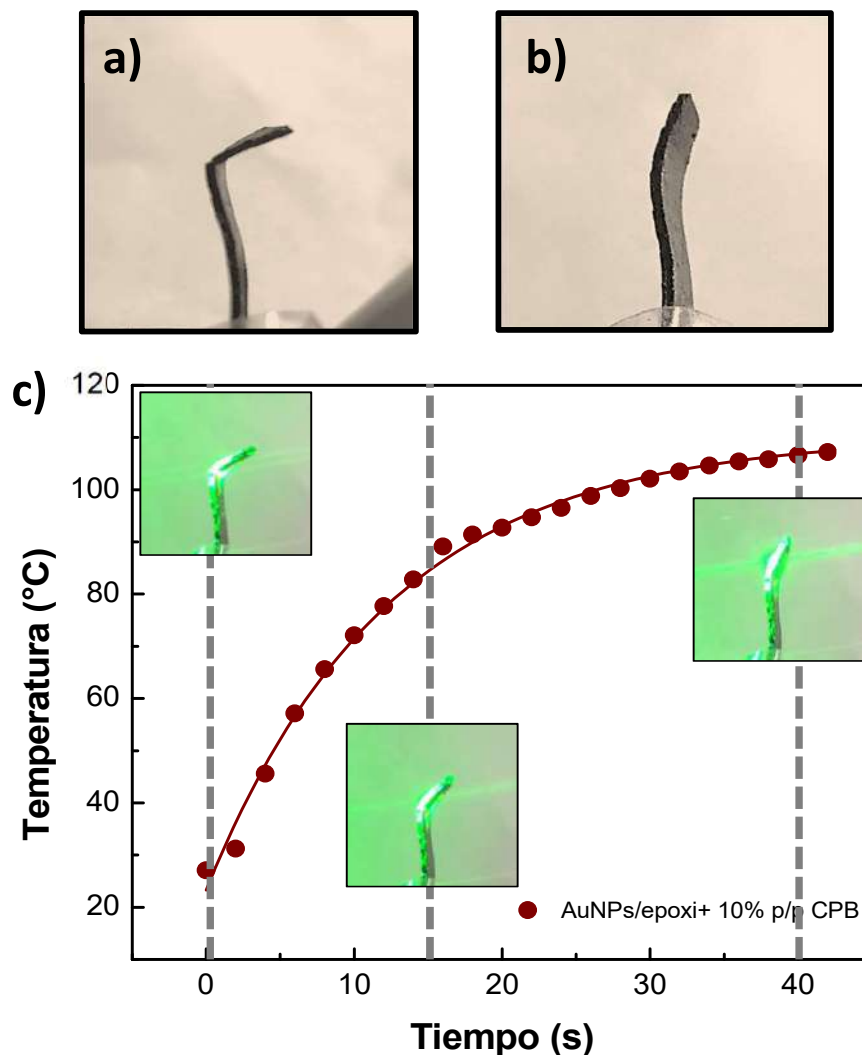
a temperatura ambiente, a una potencia de  $15 \text{ mW/cm}^2$ , con el objetivo de conseguir un material ternario con AuNPs dispersas en la matriz, y de tamaño y morfologías controladas. En la Figura V.15 se muestra una imagen de TEM del material obtenido.



**Figura V. 15.** Imagen TEM para el ternario 10% p/p CPB/epoxi+ AuNPs.

A partir del material obtenido, se investigó si el calor generado por el efecto fototérmico de las AuNPs, al ser irradiadas con un láser verde, podía ser suficiente como para activar la memoria de forma de manera remota.

En primer lugar, se calentó la muestra mediante irradiación alcanzando  $112^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, la muestra se deformó mecánicamente hasta alcanzar una forma de “L” y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, donde se registró la foto que corresponde a  $t=0$  (Figura V. 16 a). Luego de esto, se volvió a encender el láser y cuando la muestra alcanzó una temperatura de aproximadamente  $90^\circ\text{C}$  (a los 15 segundos de irradiación), comenzó a ser notable la recuperación. Luego de 40 segundos de irradiación, la muestra recuperó prácticamente la totalidad de su forma original, previa a la deformación (Figura V. 16 b).



**Figura V. 16.** a) Muestra deformada a 120°C y enfiada a temperatura ambiente. b) Recuperación de la forma original, previo a la deformación. c) Curva de fototermia generada a partir del calentamiento con láser verde. Las líneas punteadas indican los tiempos y las temperaturas cada instancia de recuperación.

Finalmente, en la Figura V. 16 c) se muestra el perfil de temperatura en función del tiempo de irradiación para el material ternario, y la secuencia fotográfica de la recuperación de forma. Mediante este resultado, es posible afirmar que el efecto fototérmico de las AuNPs generadas *in situ* en matrices poliméricas modificadas con nanocintas de CPB con núcleo semicristalino es una vía útil y rápida para activar la memoria de forma de materiales compuestos hacia su forma original.

## 5.5 Conclusiones parciales

En todos los casos se han observado cambios significativos en las propiedades estudiadas entre los materiales modificados con nanoestructuras y las matrices sin modificar.

Las nanoestructuras elongadas con núcleo semicristalino modificó la permeabilidad de los materiales de manera diferente según la naturaleza de la matriz original. En el caso de la matriz epoxi, la presencia del bloque PEO en las nanocintas generó un efecto de plastificación en el material, aumentando el volumen libre y por lo tanto, la permeabilidad a las moléculas de agua. Para el caso de la matriz de PEGDMA, la presencia de la red 3D formada por las nanocintas, ha demostrado tener un efecto de barrera al vapor de agua, disminuyendo la permeabilidad en función de la concentración del copolímero presente y, en consecuencia, la densidad de la red.

A partir de ensayos mecánicos, se demostró que la capacidad de deformación de estos materiales puede ser controlada programando la temperatura dentro del rango de fusión de la red supramolecular. Este comportamiento puede ser utilizado para diferentes aplicaciones, tal como la memoria de forma o el control de permeabilidad, como se discutirá en un próximo capítulo.

Para el estudio de memoria de forma, para el material formado por CPB/PEGDMA, la presencia de las nanoestructura ha conferido al material la capacidad de deformarse, mantener dicha deformación y volver a su forma original luego del calentamiento. Esto no pudo observarse en la matriz, confirmando que la adición de nanoestructuras mejoró su capacidad de deformación.

La generación del efecto fototérmico a partir de AuNPs de oro y láser verde posee un futuro prometedor para la activación remota de propiedades funcionales, como memoria de forma en este caso.

## Capítulo VI

# Conclusiones y trabajo a futuro

---

## **Conclusiones globales**

Es posible obtener nanoestructuras de longitud controlada, mediante autoensamblado de un copolímero de bloques PE-*b*-PEO en una matriz epoxi, utilizando un protocolo de curado dual, con una primera etapa de curado térmico, seguida por un proceso de enfriamiento, y finalmente una etapa de fotocurado a temperatura ambiente. En este proceso, la longitud de la nanoestructura es controlada por la movilidad del medio durante la cristalización del PE, la cual, a su vez, puede ser fácilmente regulada mediante el grado de conversión alcanzado durante la etapa térmica ( $x_t$ ). El mecanismo de crecimiento micelar se plantea como un proceso de agregación coloidal limitado por difusión, que es inducido por la cristalización del PE.

Durante la reacción a 120°C, el CPB se autoensambla en micelas esféricas o cilindros cortos, dependiendo del grado de conversión de la matriz ( $x_t$ ). Al disminuir la temperatura, durante la etapa de enfriamiento, las micelas individuales se vuelven coloidalmente inestables, y tienden a agregarse. Debido a que el proceso de agregación es limitado por difusión, el tamaño de los agregados formados disminuirá con el aumento de la conversión de la matriz ( $x_t$ ). Este mecanismo de formación provee una herramienta útil para la síntesis de nanoestructuras de longitud controlada, dispersas en matrices poliméricas. En principio, esta estrategia puede aplicarse con cualquier CB anfílico que presente un bloque insoluble que cristalice fácilmente.

Se han sintetizado mediante fotopolimerización, materiales modificados con diferentes concentraciones CPB y se compararon con la matriz pura. A partir de los ensayos realizados, se pudo estudiar la formación de una red supramolecular generada a partir del autoensamblado por cristalización del CPB en el monómero reactivo en la instancia previa a la reacción de polimerización, teniendo una relación muy estrecha con lo sucedido para la mezcla CPB/DGEBA en las mismas condiciones.

La estructura supramolecular está formada por agregados lamelares de nanocintas, interconectadas por sus núcleos mediante nodos. Estas nanocintas forman agregados en la red polimérica y los núcleos de PE tienen en sus lados cadenas de PEO. Al polimerizar la matriz, mediante el uso de un sistema fotoiniciador e irradiación con luz azul a temperatura ambiente, esta estructura queda estabilizada por enlaces covalentes no reversibles, dando la posibilidad de mantener su integridad, aún superando el punto de fusión del PE. Sin embargo, se produce un cambio en la cristalización del PEO, de cadenas extendidas a cadenas dobladas, es decir que modifica el tamaño de lamela que se puede formar.

Mediante los ensayos de SSA fue posible confirmar que la estructura formada por el PE al cristalizar está interconectada ya que no se vieron cambios en su perfil de fraccionamiento, es decir que no se ve afectada por la polimerización de la matriz. Esto es muy interesante ya que, como se pudo observar, se modifica el comportamiento mecánico de los materiales respecto a la matriz pura, dando lugar al estudio de nuevas propiedades para diferentes aplicaciones, como puede ser la adquisición de memoria de forma o su utilización como materiales con propiedades de barrera, según la formulación utilizada.







Se pudo optimizar un método de síntesis *in situ* de nanocompuestos oro-epoxi. Según los resultados obtenidos de SAXS y UV-Vis se pudo plantear un mecanismo de cinco pasos para la formación, crecimiento y agregación que se resume como: núcleo-fractales-superficie de fractales-nanopartículas esféricas- agregados.

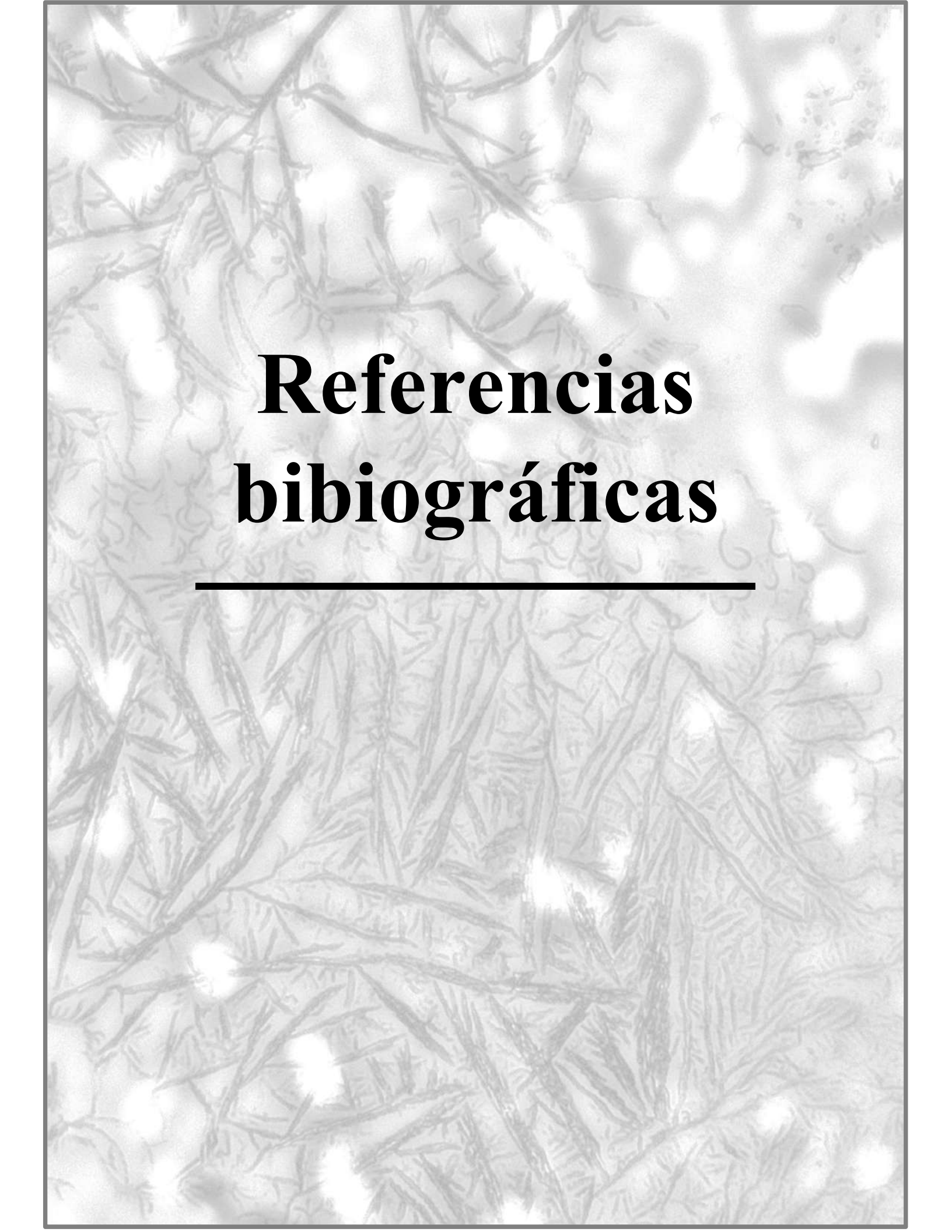
El proceso de agregación es precedido por la formación de una capa fluida de átomos de oro en la superficie de las AuNPs. Si el máximo de la velocidad de polimerización se alcanza antes del paso de agregación, se preservarán las AuNPs individuales debido a las restricciones difusionales.

Se puede inferir que la potencia de la luz tiene una influencia diferente en la velocidad de reducción y en la velocidad de polimerización; estos parámetros pueden utilizarse para evitar el proceso de agregación de AuNPs en una matriz polimérica.

Los materiales ternarios presentan un comportamiento prometedor ante la irradiación con láser verde, ya que para las matrices poliméricas modificadas con AuNPs/CPB, se alcanzaron temperaturas por encima de la  $T_f$  de los núcleos de PE, permitiendo utilizar la transición fusión-cristalización del PE como un factor adicional al estudiar la memoria de forma de los materiales para posibles aplicaciones.

### **Trabajo a futuro**

-  Realizar ensayos de memoria de forma para determinar las variables experimentales que permitan la activación del efecto fototérmico a partir del uso de laser verde y su cuantificación.
-  Realizar ensayos de Cryo-TEM sobre las muestras basadas en la matriz PEGDMA.
-  Realizar ensayos de impedancia sobre recubrimientos de acero basados en materiales CPB/epoxi para evaluar sus propiedades de barrera ante una solución salina.
-  Analizar el efecto del peso molecular del copolímero de bloque en la formación de las nanoestructuras dentro de una matriz polimerizable de baja temperatura de transición vítrea.
-  Estudiar los sistemas modificados CPB/PEGDMA en concentraciones muy diluidas y caracterizar el comportamiento de cristal líquido y la transición nemática-isotópica.
-  Obtener materiales CPB/PEGDMA polimerizados en la fase nemática y en la fase isotópica a partir de la transición generada por el aumento de temperatura *in situ* mediante la irradiación de AuNPs con luz verde, seguido por la polimerización con luz azul.



# **Referencias bibliográficas**

---

1. Mijovic, J., Shen, M., Sy, J. W. & Mondragon, I. Dynamics and morphology in nanostructured thermoset network/block copolymer blends during network formation. *Macromolecules* **33**, 5235–5244 (2000).
2. Lipic, P. M., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. Nanostructured Thermosets from Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer/Epoxy Resin Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8963–8970 (1998).
3. Urbas, A., Fink, Y. & Thomas, E. L. One-Dimensionally Periodic Dielectric Reflectors from Self-Assembled Block Copolymer–Homopolymer Blends. *Macromolecules* **32**, 4748–4750 (1999).
4. Tiwari, J. N., Tiwari, R. N. & Kim, K. S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science* **57**, 724–803 (2012).
5. Mittal, A. K., Chisti, Y. & Banerjee, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances* **31**, 346–356 (2013).
6. Iravani, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem.* **13**, 2638 (2011).
7. Biswas, A. *et al.* Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science* **170**, 2–27 (2012).
8. Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* **12**, 908–931 (2019).
9. Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. & Iatrou, H. Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization. *Chem. Rev.* **101**, 3747–3792 (2001).
10. Llorens, J., Rudé, E. & Marcos, R. M. Polydispersity index from linear viscoelastic data: unimodal and bimodal linear polymer melts. *Polymer* **44**, 1741–1750 (2003).
11. Bates, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* **251**, 898–905 (1991).

12. Wong, C. K., Qiang, X., Müller, A. H. E. & Gröschel, A. H. Self-Assembly of block copolymers into internally ordered microparticles. *Progress in Polymer Science* **102**, 101211 (2020).
13. Hashimoto, T., Fujimura, M. & Hiromichi Kawai. Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solutions. 5. Molecular-Weight Dependence of Spherical Microdomains. **13**, (1980).
14. Bates, C. M. *et al.* Polarity-Switching Top Coats Enable Orientation of Sub-10-nm Block Copolymer Domains. *Science* **338**, 775–779 (2012).
15. Liu, M., Qiang, Y., Li, W., Qiu, F. & Shi, A.-C. Stabilizing the Frank-Kasper Phases via Binary Blends of *AB* Diblock Copolymers. *ACS Macro Lett.* **5**, 1167–1171 (2016).
16. Matsen, M. W. & Schick, M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2660–2663 (1994).
17. Lynd, N. A., Meuler, A. J. & Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Progress in Polymer Science* **33**, 875–893 (2008).
18. Fredrickson, G. H. & Helfand, E. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *The Journal of Chemical Physics* **87**, 697–705 (1987).
19. Lindman, B. & Alexandridis, P. *Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications*. (Elsevier, 2000).
20. Mai, Y. & Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 5969–5985 (2012).
21. Choucair, A. & Eisenberg, A. Control of amphiphilic block copolymer morphologies using solution conditions. *Eur. Phys. J. E* **10**, 37–44 (2003).
22. Yagmurcukardes, M., Peeters, F. M., Senger, R. T. & Sahin, H. Nanoribbons: From fundamentals to state-of-the-art applications. *Applied Physics Reviews* **3**, (2016).

23. Leibler, L., Orland, H. & Wheeler, J. C. Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymers. *The Journal of Chemical Physics* **79**, 3550–3557 (1983).
24. Discher, B. M. *et al.* Polymersomes: Tough Vesicles Made from Diblock Copolymers. *Science* **284**, 1143–1146 (1999).
25. Yu, K. & Eisenberg, A. Multiple Morphologies in Aqueous Solutions of Aggregates of Polystyrene- *block* -poly(ethylene oxide) Diblock Copolymers. *Macromolecules* **29**, 6359–6361 (1996).
26. Du, Z.-X., Xu, J.-T. & Fan, Z.-Q. Micellar Morphologies of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)- *b* - poly(ethylene oxide) Block Copolymers in Water with a Crystalline Core. *Macromolecules* **40**, 7633–7637 (2007).
27. Bang, J., Jeong, U., Ryu, D. Y., Russell, T. P. & Hawker, C. J. Block Copolymer Nanolithography: Translation of Molecular Level Control to Nanoscale Patterns. *Adv. Mater.* **21**, 4769–4792 (2009).
28. Gohy, J.-F. *et al.* Cylindrical Micelles from the Aqueous Self-Assembly of an Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-*b*-Poly(ferrocenylsilane) (PEO-*b*-PFS) Block Copolymer with a Metallo-Supramolecular Linker at the Block Junction. *Chem. Eur. J.* **10**, 4315–4323 (2004).
29. Jeong, H., Park, W., Kim, D.-H. & Na, K. Dynamic nanoassemblies of nanomaterials for cancer photomedicine. *Advanced Drug Delivery Reviews* **177**, 113954 (2021).
30. Hillmyer, M. A., Lipic, P. M., Hajduk, D. A., Almdal, K. & Bates, F. S. Self-Assembly and Polymerization of Epoxy Resin-Amphiphilic Block Copolymer Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2749–2750 (1997).
31. Thio, Y. S., Wu, J. & Bates, F. S. Epoxy toughening using low molecular weight poly(hexylene oxide)-poly(ethylene oxide) diblock copolymers. *Macromolecules* **39**, 7187–7189 (2006).

32. Wang, X. *et al.* Cylindrical Block Copolymer Micelles and Co-Micelles of Controlled Length and Architecture. *Science* **317**, 644–647 (2007).
33. Gädt, T., Jeong, N., Cambridge, G., Winnik, M. & Manners, I. Complex and Hierarchical Micelle Architectures from Diblock Copolymers using Living Crystallization-Driven Polymerizations. *Nat. Mater.* **8**, 144–150 (2009).
34. Schmelz, J., Karg, M., Hellweg, T. & Schmalz, H. General Pathway toward Crystalline-Core Micelles with Tunable Morphology and Corona Segregation. *ACS Nano* **5**, 9523–9534 (2011).
35. Zucchi, I. A. & Schroeder, W. F. Nanoribbons with semicrystalline core dispersed in a visible-light photopolymerized epoxy network. *Polymer* **56**, 300–308 (2015).
36. Song, S. *et al.* Uniform 1D Micelles and Patchy & Block Comicelles via Scalable, One-Step Crystallization-Driven Block Copolymer Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 6266–6280 (2021).
37. Chivers, P. R. A. & Smith, D. K. Shaping and structuring supramolecular gels. *Nat Rev Mater* **4**, 463–478 (2019).
38. Garcia-Hernandez, J. D., Kang, Y., Fukui, T., Finnegan, J. R. & Manners, I. Fiberlike Micelle Networks from the Solution Self-Assembly of B–A–B Triblock Copolymers with Crystallizable Terminal Polycarbonate Segments. *Macromolecules* **55**, 3821–3830 (2022).
39. Yan, H. *et al.* Wholly Visible-Light-Responsive Host-Guest Supramolecular Gels Based on Methoxy Azobenzene and  $\beta$ -Cyclodextrin Dimers. *Langmuir* **36**, 7408–7417 (2020).
40. Xian, S. & Webber, M. Temperature-Responsive Supramolecular Hydrogels. *J. Mater. Chem.* **8**, 9197–9211 (2020).
41. Zhang, S. *et al.* A pH-responsive supramolecular polymer gel as an enteric elastomer for use in gastric devices. *Nature Mater* **14**, 1065–1071 (2015).

42. Núñez-Villanueva, D., Jinks, M., Gómez Magenti, J. & Hunter, C. Ultrasound-Induced Gelation of a Giant Macrocyclic. *Chem. Commun* **54**, 10874–10877 (2018).
43. Ji, W. *et al.* Coassembly-Induced Transformation of Dipeptide Amyloid-Like Structures into Stimuli-Responsive Supramolecular Materials. *ACS Nano* **14**, 7181–7190 (2020).
44. Gankema, H., Hempenius, M. A., Möller, M., Johansson, G. & Percec, V. Gel template leaching: An approach to functional nanoporous membranes. *Macromol. Symp.* **102**, 381–390 (1996).
45. Stendahl, J. C., Li, L., Zubarev, E. R., Chen, Y.-R. & Stupp, S. I. Toughening of Polymers by Self-Assembling Molecules. *Adv. Mater.* **14**, 1540–1543 (2002).
46. Chen, W. *et al.* Superstrong and Tough Hydrogel through Physical Cross-Linking and Molecular Alignment. *Biomacromolecules* (2019) doi:10.1021/acs.biomac.9b01223.
47. Li, C. & Zuo, J. Self-Healing Polymers Based on Coordination Bonds. *Adv. Mater.* 1903762 (2019) doi:10.1002/adma.201903762.
48. Guo, Q. *et al.* Protein-Inspired Self-Healable Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes/Rubber-Based Supramolecular Elastomer for Intelligent Sensing. *ACS Nano* **14**, 2788–2797 (2020).
49. Jiao, T. *Supramolecular Gels: Materials and Emerging Applications*. (Wiley-VCH, 2021).
50. Lape, N. K., Nuxoll, E. E. & Cussler, E. L. Polydisperse flakes in barrier films. *Journal of Membrane Science* **236**, 29–37 (2004).
51. Nguyen, Q. T. & Baird, D. G. Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties. *Adv. Polym. Technol.* **25**, 270–285 (2006).
52. Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J.-F. & Espuche, E. Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on the morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **46**, 2593–2604 (2008).
53. Sargent, J. P. & Ashbee, K. H. G. Very slow crack growth during osmosis in epoxy and in polyester resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 809–822 (1984).

54. Liu, C., Qin, H. & Mather, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. *J. Mater. Chem.* **17**, 1543 (2007).
55. Deng *et al.* Cross-Linked Polymer Gels with Reversible Sol–Gel Transition and Self-Healing Properties. *Macromolecules* vol. 43 1191–1194 (2010).
56. Balazs, A., Emrick, T. & Russell, T. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science* **314**, 1107–1110 (2006).
57. Abidullah Khan, Guo, Y. & Liu, G. Spectral-Selective Plasmonic Polymer Nanocomposites Across the Visible and Near-Infrared. *ACS Nano* 4255–4266 (2019).
58. Shifrina, Z., Matveeva, V. & Bronstein, L. Role of Polymer Structures in Catalysis by Transition Metal and Metal Oxide Nanoparticle Composites. *Chem. Rev.* **120**, 1350–1396 (2020).
59. Dolatkah, A., Jani, P. & Wilson, L. Redox-Responsive Polymer Template as an Advanced Multifunctional Catalyst Support for Silver Nanoparticles. *Langmuir* **34**, 10560–10568 (2018).
60. Shi, Q. *et al.* Photothermal Surface Plasmon Resonance and Interband Transition-Enhanced Nanocomposite Hydrogel Actuators with Hand-Like Dynamic Manipulation. *Adv. Optical Mater.* **5**, 170 (2017).
61. Wang, G. *et al.* Two-Stage Electrical Percolation of Metal Nanoparticle-Polymer Nanocomposites. *J. Phys. Chem.* **122**, 8614–8620 (2018).
62. Tokareva, I., Minko, S., Hutter, E. & Fendler, E. Ultrathin Molecularly Imprinted Polymer Sensors Employing Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Chem. Commun.* 3343–3345 (2006).
63. Tokareva, I., Gopishetty, V., Katz, E. & Minko, S. Specific Biochemical-to-Optical Signal Transduction by Responsive Thin Hydrogel Films Loaded with Noble Metal Nanoparticles. *Adv. Mater.* **22**, 1412-1416. (2010).

64. Pastoriza-Santos, I., Kinnear, C., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P. & Liz-Marzán, M. Plasmonic Polymer Nanocomposites. *Nat. Rev. Mater.* **3**, 375–391 (2018).
65. Lv, S. *et al.* Near-Infrared Light-Responsive Hydrogel for Specific Recognition and Photothermal Site-Release of Circulating Tumor Cells. *ACS Nano* **10**, 6201–6210 (2016).
66. Liu, J., Gao, Y., Cao, D., Zhang, L. & Guo, Z. Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation. *Langmuir* **27**, 7926–7933 (2011).
67. Liz-Marzán, L. Nanometals: Formation and Color. *Mater. Today* **7**, 26–31 (2004).
68. Quinn, M. & Mills, G. Surface-mediated formation of gold particles in basic methanol. *J. Phys. Chem. B* **98**, 9840–9844 (1994).
69. Turkevich, J., Stevenson, P. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55–75 (1951).
70. Jana, N., Gearheart, L. & Murphy, C. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4065–4067 (2001).
71. Gandubert, V. & Lennox, R. Assessment of 4-(dimethylamino) pyridine as a capping agent for gold nanoparticles. *Langmuir* **21**, 6532–6539 (2005).
72. Mandal, M., Ghosh, S., Kundu, S., Esumi, K. & Pal, T. UV photoactivation for size and shape controlled synthesis and coalescence of gold nanoparticles in micelles. *Langmuir* **18**, 7792–7797 (2002).
73. Esumi, K., Matsumoto, K., Seto, Y. & Yoshimura, T. Preparation of gold-, gold/silver-dendrimer nanocomposites in the presence of benzoin in ethanol by UV irradiation. *J. Coll. Inter. Sc.* **284**, 199–203 (2005).
74. Sakamoto, M., Tachikawa, T., Fujitsuka, M. & Majima, T. Two-color two-laser fabrication of gold nanoparticles in a PVA film. *Chem. Phys. L.* **420**, 90–94 (2006).

75. Yagci, Y., Sangermano, M. & Rizza, G. In situ synthesis of gold-cross-linked poly (ethylene glycol) nanocomposites by photoinduced electron transfer and free radical polymerization processes. *Chemical Communications* **24**, 2771–2773 (2008).
76. Faupel, F., Zaporozhchenko, V., Strunskus, T. & Elbahri, M. Metal-Polymer Nanocomposites for Functional Applications. *Adv. Eng. Mater.* 1177-1190. (2010).
77. Zheng, N., Fan, J. & Stucky, G. One-Step One-Phase Synthesis of Monodisperse Noble-Metallic Nanoparticles and Their Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6550–6551 (2006).
78. Rak, M., Saadé, N., Friščić, T. & Moores, A. Mechanosynthesis of Ultra-Small Monodisperse Amine-Stabilized Gold Nanoparticles with Controllable Size. *Green Chem.* **16**, 86–89 (2014).
79. Grzelczak, M., Sánchez-Iglesias, A. & Liz-Marzán, L. A General Approach toward Polymer-Coated Plasmonic Nanostructures. *Cryst. Eng. Comm.* **16**, 9425–9429 (2014).
80. Ding, L., Qiu, J. & Zhu, Z. Facile Synthesis of Thiol-Functionalized Long-Chain Highly Branched ROMP Polymers and Surface-Decorated with Gold Nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* **34**, 1635-1641. (2013).
81. Xu, P., Han, X., Zhang, B., Dua, Y. & Wang, H. Multifunctional Polymer-Metal Nanocomposites via Direct Chemical Reduction by Conjugated Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 1349–1360 (2014).
82. Schöbel, J. *et al.* Patchy Wormlike Micelles with Tailored Functionality by Crystallization-Driven Self-Assembly: A Versatile Platform for Mesostructured Hybrid Materials. *Macromolecules* **49**, 2761–2771 (2016).
83. Rifa, S.; Breen, C. A.; Solis, D. J.; Swager, T. M. Facile in Situ Silver Nanoparticle Formation in Insulating Porous Polymer Matrices. *Chem. Mater.* **18**, 21–25 (2006).

84. Kashihara, K., Uto, Y. & Nakajima, T. Rapid in Situ Synthesis of Polymer-Metal Nanocomposite Films in Several Seconds Using a CO<sub>2</sub> Laser. **8**, 14719 (2018).
85. Porel, S., Singh, S. & Radhakrishnan, T. Polygonal Gold Nanoplates in a Polymer Matrix. *Chem. Commun.* 2387–2389.
86. Yilmaz, E., Ertas, G., Bengu, E. & Suzer, S. Photopatterning of PMMA Films with Gold Nanoparticles: Diffusion of AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> Ions. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 18401–18406 (2010).
87. Nadal, E. *et al.* In Situ Synthesis of Gold Nanoparticles in Polymer Films under Concentrated Sunlight: Control of Nanoparticle Size and Shape with Solar Flux. *React. Chem. Eng.* **5**, 330–341 (2020).
88. Kim, J., Shin, D. & Ihn, K. Synthesis of Poly(urethane acrylate-co-styrene) Films Containing Silver Nanoparticles by a Simultaneous Copolymerization/in situ Electron Transfer Reaction. *Macromol. Chem. Phys.* **206**, 794–801 (2005).
89. Dell’Erba, I. E. *et al.* Mechanism of Particle Formation in Silver/Epoxy Nanocomposites Obtained through a Visible-Light-Assisted in Situ Synthesis. *Langmuir* **33**, 10248–10258 (2017).
90. Eksik, O., Erciyas, A. & Yagci, Y. In situ Synthesis of Oil Based Polymer Composites Containing Silver Nanoparticles. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **45**, 698–704 (2008).
91. Balan, L. *et al.* Fabrication of Silver Nanoparticle-Embedded Polymer Promoted by Combined Photochemical Properties of a 2,7-Diaminofluorene Derivative Dye. *Macromolecules* **41**, 9359–9365 (2008).
92. Zhang, Z., Zhang, L., Wang, S., Chen, W. & Lei, Y. Convenient Route to Polyacrylonitrile/Silver Nanoparticle Composite by Simultaneous Polymerization-Reduction Approach. *Polymer* **42**, 8315–8318 (2001).

93. Yagci, Y., Sangermano, M. & Rizza, G. Synthesis and Characterization of Gold-Epoxy Nanocomposites by Visible Light Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes. *Macromolecules* **41**, 7268–7270 (2008).
94. Balan, L., Melinte, V., Buruiana, T., Schneider, R. & Vidal, L. Controlling the Morphology of Gold Nanoparticles Synthesized Photochemically in a Polymer Matrix through Photonic Parameters. *Nanotechnology* **23**, (2012).
95. Stampelcoskie, K. & Scaiano, J. Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1825–1827 (2010).
96. Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S. & Dai, H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **319**, 1229–1232 (2008).
97. Cai, J. *et al.* Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **466**, 470–473 (2010).
98. Masih Das, P. *et al.* Controlled Sculpture of Black Phosphorus Nanoribbons. *ACS Nano* **10**, 5687–5695 (2016).
99. Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. & Kis, A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology* **6**, 147–150 (2011).
100. Wang, Z. *et al.* Ultra-narrow WS<sub>2</sub> nanoribbons encapsulated in carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* **21**, 171–180 (2011).
101. Isogai, A., Saito, T. & Fukuzumi, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **3**, 71–85 (2011).
102. Iijima, S., Yumura, T. & Liu, Z. One-dimensional nanowires of pseudoboehmite (aluminum oxyhydroxide  $\gamma$ -AlOOH). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 11759–11764 (2016).

103. Moreno, J. M., Navarro, I., Díaz, U., Primo, J. & Corma, A. Single-Layered Hybrid Materials Based on 1D Associated Metalorganic Nanoribbons for Controlled Release of Pheromones. *Angewandte Chemie* **128**, 11192–11196 (2016).
104. Montoya Rojo, M. *et al.* Photopolymerization-assisted self-assembly as a strategy to obtain a dispersion of very high aspect ratio nanostructures in a polystyrene matrix. *European Polymer Journal* **112**, 704–713 (2019).
105. Yagmurcukardes, M., Peeters, F. M., Senger, R. T. & Sahin, H. Nanoribbons: From fundamentals to state-of-the-art applications. *Applied Physics Reviews* **3**, (2016).
106. Puig, J., Ceolín, M., Williams, R. J. J., Schroeder, W. F. & Zucchi, I. A. Controlling the generation of bilayer and multilayer vesicles in block copolymer/epoxy blends by a slow photopolymerization process. *Soft Matter* **13**, 7341–7351 (2017).
107. Casas, M. T. *et al.* Self-assembly of semicrystalline PE-b-PS diblock copolymers within AAO nanoporous templates. *Polymer* **70**, 282–289 (2015).
108. Lipic, P. M., Hillmyer, M. A., Ajduk, D. A., Almdal, K. & Bates, F. S. Self-assembly and polymerization of epoxy resin-amphiphilic block copolymer nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* **119**, 2749–2750 (1997).
109. Thio, Y. S., Wu, J. & Bates, F. S. Epoxy toughening using low molecular weight poly(hexylene oxide)-poly(ethylene oxide) diblock copolymers. *Macromolecules* **39**, 7187–7189 (2006).
110. Sun, Y.-S. *et al.* Crystalline Polymers in Nanoscale 1D Spatial Confinement. *Macromolecules* **39**, 5782–5788 (2006).
111. Zucchi, I. A. & Schroeder, W. F. Nanoribbons with semicrystalline core dispersed in a visible-light photopolymerized epoxy network. *Polymer* **56**, 300–308 (2015).
112. Bates, F. S. & Fredrickson, G. H. Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Physics Today* **52**, 32–38 (1999).

113. Yu, R., Zheng, S., Li, X. & Wang, J. Reaction-Induced Microphase Separation in Epoxy Thermosets Containing Block Copolymers Composed of Polystyrene and Poly( $\epsilon$ -caprolactone): Influence of Copolymer Architectures on Formation of Nanophases. *Macromolecules* **45**, 9155–9168 (2012).
114. Schmarsow, R. N., Ceolín, M., Zucchi, I. A. & Schroeder, W. F. Core-crystalline nanoribbons of controlled length: Via diffusion-limited colloid aggregation. *Soft Matter* **15**, 4751–4760 (2019).
115. Sinturel, C., Vayer, M., Erre, R. & Amenitsch, H. Thermal induced mobility of self-assembled platelets of polyethylene-block-poly(ethylene oxide) in liquid precursors of unsaturated polyester thermoset. *European Polymer Journal* **45**, 2505–2512 (2009).
116. Poisson, N., Lachenal, G. & Sautereau, H. Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system. *Vibrational Spectroscopy* **12**, 237–247 (1996).
117. Min, B. G., Stachurski, Z. H., Hodgkin, J. H. & Heath, G. R. Quantitative analysis of the cure reaction of DGEBA/DDS epoxy resins without and with thermoplastic polysulfone modifier using near infra-red spectroscopy. *Polymer* **34**, 3620–3627 (1993).
118. Dell’Erba, I. E. & Williams, R. J. J. Homopolymerization of Epoxy Monomers Initiated by 4-(Dimethylamino)pyridine. *Polymer Engineering and Science* 1–10 (2006) doi:10.1002/pen.
119. Michell, R. M., Blaszczyk-Lezak, I., Mijangos, C. & Müller, A. J. Confinement effects on polymer crystallization: From droplets to alumina nanopores. *Polymer* **54**, 4059–4077 (2013).
120. Perez, M. Gibbs-Thomson effects in phase transformations. *Scripta Materialia* **52**, 709–712 (2005).

121. Pascault, J. P. & Williams, R. J. J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **28**, 85–95 (1990).
122. Hale, A., Macosko, C. W. & Bair, H. E. Glass Transition Temperature as a Function of Conversion in Thermosetting Polymers. *Macromolecules* **24**, 2610–2621 (1991).
123. Richter, D. *et al.* Polymer aggregates with crystalline cores: The system polyethylene-poly(ethylenepropylene). *Macromolecules* **30**, 1053–1068 (1997).
124. Patki, R. P. & Phillips, P. J. Crystallization kinetics of linear polyethylene: The maximum in crystal growth rate-temperature dependence. *European Polymer Journal* **44**, 534–541 (2008).
125. Moonen, J. A. H. M., Roovers, W. A. C., Meier, R. J. & Kip, B. J. Crystal and molecular deformation in strained high-performance polyethylene fibers studied by wide-angle x-ray scattering and Raman spectroscopy. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **30**, 361–372 (1992).
126. Guerin, G. *et al.* Form factor of asymmetric elongated micelles: Playing with Russian dolls has never been so informative. *Journal of Physical Chemistry B* **118**, 10740–10749 (2014).
127. Puig, J., Zucchi, I. A., Ceolín, M., Schroeder, W. F. & Williams, R. J. J. Evolution of morphologies of a PE-b-PEO block copolymer in an epoxy solvent induced by polymerization followed by crystallization-driven self-assembly of PE blocks during cooling. *RSC Advances* **6**, 34903–34912 (2016).
128. Lin, M. Y. *et al.* Universal reaction-limited colloid aggregation. *Physical Review A* **41**, 2005–2020 (1990).
129. Chen, H.-L. *et al.* Microdomain-Tailored Crystallization Kinetics of Block Copolymers. *Journal of Physical Chemistry* **77**, 1470–1473 (2001).
130. Haryanto, Singh, D., Han, S. S., Son, J. H. & Kim, S. C. Poly(ethylene glycol) dicarboxylate/poly(ethylene oxide) hydrogel film co-crosslinked by electron beam irradiation as an anti-adhesion barrier. *Materials Science and Engineering: C* **46**, 195–201 (2015).

131. Killion, J. A., Geever, L. M., Devine, D. M., Kennedy, J. E. & Higginbotham, C. L. Mechanical properties and thermal behaviour of PEGDMA hydrogels for potential bone regeneration application. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* vol. 4 1219–1227 (2011).
132. Elisseeff, J. *et al.* Transdermal photopolymerization for minimally invasive implantation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96**, 3104–3107 (1999).
133. Lin-Gibson, S. *et al.* Synthesis and characterization of PEG dimethacrylates and their hydrogels. *Biomacromolecules* vol. 5 1280–1287 (2004).
134. Karmaker, A. C., Dibenedetto, A. T. & Goldberg, A. J. Extent of conversion and its effect on the mechanical performance of Bis-GMA/ PEGDMA- based resins and their composites with continuous glass fibres. 6.
135. Bryant, S. J. & Anseth, K. S. Controlling the spatial distribution of ECM components in degradable PEG hydrogels for tissue engineering cartilage. *J. Biomed. Mater. Res.* **64A**, 70–79 (2003).
136. Schroeder, W. F., Williams, R. J. J., Hoppe, C. E. & Romeo, H. E. Unidirectional freezing as a tool for tailoring air permeability in macroporous poly(ethylene glycol)- based cross-linked networks. **52**, 13669–13680 (2017).
137. Flory, P. J. Introductory lecture. *Faraday Discuss. Chem. Soc* **57**, 7–18 (1974).
138. Terech, P. & Weiss, R. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chem. Rev.* **97**, 3133–3160 (1997).
139. Pfefferkorn, D. *et al.* Crystallization and Melting of Poly(ethylene oxide) in Blends and Diblock Copolymers with Poly(methyl acrylate). *Macromolecules* **44**, 2953–2963 (2011).
140. Takahashi, Y. & Tadokoro, H. Structural Studies of Polyethers,  $-(\text{CH}_2)_m\text{-O})_n$ . X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **6**, 672–675 (1973).

141. Yin, J., Raegen, A., Idziak, S. H. J. & Forrest, J. A. Crystallization and melting of highly monodisperse poly(ethylene-oxide). *Soft Matter* **16**, 7958–7969 (2020).
142. Glatter, O. *Scattering methods and their application in colloid and interface science*. (Elsevier, 2018).
143. Breßler, I., Kohlbrecher, J. & Thünemann, A. SASfit: A Tool for Small-Angle Scattering Data Analysis Using a Library of Analytical Expressions. *J. Appl. Cryst.* **48**, 1587–1598 (2015).
144. Fillon, B., Thierry, A., Wittmann, J. & Lotz, B. Self-nucleation and Recrystallization of Polymers. Isotactic Polypropylene,  $\beta$  Phase:  $\beta$ - $\alpha$  Conversion and  $\beta$ - $\alpha$  Growth Transitions. *J. of Pol. Sci. Part B: Pol. Phys.* **31**, 1407–1424 (1993).
145. Avrami, M. . *Journal of Chemistry Physics* **9**, 177 (1941).
146. Gedde, W. & Hedenqvist, M. *Fundamental polymer science*. vol. 2 (Springer, 2019).
147. Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Albuerne, J. & Müller, A. J. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. *Polymer Testing* **26**, 222–231 (2007).
148. Michell, R. M. & Müller, A. J. Confined crystallization of polymeric materials. *Progress in Polymer Science* **54–55**, 183–213 (2016).
149. Zhang, C., Li, L. & Zheng, S. Formation and confined crystallization of polyethylene nanophases in epoxy thermosets. *Macromolecules* **46**, 2740–2753 (2013).
150. Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Müller, A. J., Boschetti-de-Fierro, A. & Abetz, V. Nucleation and Isothermal Crystallization of the Polyethylene Block within Diblock Copolymers Containing Polystyrene and Poly(ethylene- *alt* -propylene). *Macromolecules* **40**, 5023–5037 (2007).

151. Balsamo, V. *et al.* Effect of the polyethylene confinement and topology on its crystallization within semicrystalline ABC triblock copolymers. *European Polymer Journal* **40**, 1033–1049 (2004).
152. Lendlein, A. Progress in actively moving polymers. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 3332–3334 (2010).
153. dell’Erba, I., Arenas, G. & Schroeder, W. Visible-Light Photopolymerization of DGEBA Promoted by Silsesquioxanes Functionalized with Cycloaliphatic Epoxy Groups. *Polymer* **83**, 172–181 (2016).
154. Sourour, S. & Kamal, M. Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics. *Thermochim. Acta* **14**, 41–59 (1976).
155. Bulut, U. & Crivello, J. Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization. *Macromolecules* **38**, 3584–3595 (2005).
156. Rey, L., Galy, J. & Sautereau, H. Reaction Kinetics and Morphological Changes during Isothermal Cure of Vinyl/Dimethacrylate Networks. *Macromolecules* **33**, 6780–6786 (2000).
157. Usher, A., McPhail, D. & Brugger, J. Spectrophotometric Study of Aqueous Au(III) Halide-Hydroxide Complexes at 25-80 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 3359–3380 (2009).
158. Wang, S., Qian, K., Bi, X. & Huang, W. Influence of Speciation of Aqueous H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> on the Synthesis, Structure, and Property of Au Colloids. *J. Phys. Chem.* **113**, 6505–6510 (2009).
159. Njoki, P. *et al.* Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem.* **111**, 14664–14669 (2007).
160. Harada, K. H. *et al.* Levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in female serum samples from Japan in 2008, Korea in 1994-2008 and Vietnam in 2007-2008. *Chemosphere* **79**, 314–319 (2010).
161. Ratke, L. & Voorhees, P. Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing. in (Springer, 2002).

162. McDonald, J. Homogeneous Nucleation of Vapor Condensation. I. Thermodynamic Aspects. *Am. J. Phys.* **30**, 870–877 (1962).
163. Jose-Yacaman, M. *et al.* Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 9703–9711 (2005).
164. Schmarsow, R. N. *et al.* Effect of Light Intensity on the Aggregation Behavior of Primary Particles during In Situ Photochemical Synthesis of Gold/Polymer Nanocomposites. *Langmuir* **36**, 13759–13768 (2020).
165. Glatter, O. & Kratky, O. Porod, G. General Theory. In Small-Angle X-ray Scattering. in 17–51 (Academic Press, 1982).
166. Seydibeyoğlu, M. Ö. *et al.* Review on Hybrid Reinforced Polymer Matrix Composites with Nanocellulose, Nanomaterials, and Other Fibers. *Polymers* **15**, 984 (2023).
167. Alexandre, M. & Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **28**, 1–63 (2000).
168. Feldman, D. Polymer Nanocomposite Barriers. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **50**, 441–448 (2013).
169. Hartley, G. S. & Crank, J. Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes. *Trans. Faraday Soc.* **45**, 801 (1949).
170. Bharadwaj, R. K. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **34**, 9189–9192 (2001).
171. Zhang, H., Xia, H. & Zhao, Y. Light-Controlled Complex Deformation and Motion of Shape-Memory Polymers Using a Temperature Gradient. *ACS Macro Lett.* **3**, 940–943 (2014).
172. Voit, W. *et al.* High-Strain Shape-Memory Polymers. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 162–171 (2010).

173. Leonardi, A. B. *et al.* Shape memory epoxies based on networks with chemical and physical crosslinks. *European Polymer Journal* **47**, 362–369 (2011).
174. Sokolowski, W., Metcalfe, A., Hayashi, S., Yahia, L. & Raymond, J. Medical applications of shape memory polymers. *Biomed. Mater.* **2**, S23–S27 (2007).
175. Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P. & Liz-Marzán, L. M. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1783–1791 (2008).
176. Zhang, Q. & Yin, Y. Beyond spheres: Murphy's silver nanorods and nanowires. *Chem. Commun.* **49**, 215–217 (2012).
177. Maity, S., Bochinski, J. R. & Clarke, L. I. Metal Nanoparticles Acting as Light-Activated Heating Elements within Composite Materials. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 5259–5270 (2012).
178. Zhang, H., Xia, H. & Zhao, Y. Optically triggered and spatially controllable shape-memory polymer–gold nanoparticle composite materials. *J. Mater. Chem.* **22**, 845–849 (2011).
179. Leonardi, A. B. *et al.* Remote activation by green-light irradiation of shape memory epoxies containing gold nanoparticles. *European Polymer Journal* **71**, 451–460 (2015).
180. Ward, C. J., Tonndorf, R., Eustes, A., Auad, M. L. & Davis, E. W. Efficacy of Gold Photothermal-Activated Shape Memory Polyurethane. *Journal of Nanomaterials* **2020**, 1–8 (2020).
181. Cairns, M. J., Mesic, B., Johnston, J. H. & Herzog, M. B. Use of spherical silica particles to improve the barrier performance of coated paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **34**, 334–342 (2019).
182. Luo, X. & Mather, P. T. Preparation and Characterization of Shape Memory Elastomeric Composites. *Macromolecules* **42**, 7251–7253 (2009).
183. Luo, C. *et al.* Super-Strong, Nonswellable, and Biocompatible Hydrogels Inspired by Human Tendons. *ACS Applied Materials and Interfaces* (2022) doi:10.1021/acsami.1c23102.

184. Poisson, N., Lachenal, G. & Sautereau, H. Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system. *Vibrational Spectroscopy* **12**, 237–247 (1996).
185. Min, B.-G., Stachurski, Z. H., Hodgkin, J. H. & Heath, G. R. Quantitative analysis of the cure reaction of DGEBA/DDS epoxy resins without and with thermoplastic polysulfone modifier using near infra-red spectroscopy. *Polymer* **34**, 3620–3627 (1993).
186. Feigin, L. A. & Svergun, D. I. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. (Springer US, 1987). doi:10.1007/978-1-4757-6624-0.
187. Förster, S. *et al.* Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1347–1360 (2005).
188. Guinier, A., Fournet, G. & Yudowitch, K. *Small-angle scattering of X-rays*. (JOHN WILEY S SONS, Inc, 1955).
189. Fueno, T., Tsuruta, T. & Furukawa, J. Molecular orbital considerations on the reactivities of vinyl compounds. I. Radical reactivity. *J. Polym. Sci.* **40**, 487–497 (1959).
190. Scott, G. PHOTO-INITIATED DEGRADATION OF POLYMERS. in *Macromolecular Chemistry*—8 319–334 (Elsevier, 1973). doi:10.1016/B978-0-408-70516-5.50019-2.
191. Russell, G. T., Gilbert, R. G. & Napper, D. H. Chain-length-dependent termination rate processes in free-radical polymerizations. 1. Theory. *Macromolecules* **25**, 2459–2469 (1992).
192. Ravve, A. *Principles of polymer chemistry*. (Springer Science & Business Media., 2013).
193. Olah, G. A. The rôle of carbocations in cationic polymerization (polycondensation) of  $\pi$ -,  $\sigma$ -, and n-donor monomers<sup>†</sup>. *Makromol. Chem.* **175**, 1039–1064 (1974).
194. Fedtke, M. Acceleration mechanisms in curing reactions involving model systems Fedtke, M. (1987). Acceleration mechanisms in curing reactions involving model systems. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 7(1), 153–168. <https://doi.org/10.1002/masy.1987007>. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **7**, 153–168 (1987).

195. Berger, J. & Lohse, F. Polymerization of p-cresyl glycidyl ether induced by benzyldimethylamine. *European Polymer Journal* **21**, 435–444 (1985).
196. Vázquez, A., Williams, R. J. J. & Deza, R. Molecular-mass distributions resulting from the homopolymerization of monoepoxides initiated by tertiary amines. **465**, 459–465 (1992).

# Producción científica

---




0.5  $\mu\text{m}$

The background of the slide is a grayscale micrograph showing a textured surface with various shades of gray and some faint, irregular lines. A thick black horizontal line is positioned below the title. In the bottom left corner, there is a scale bar consisting of a horizontal line with the text "0.5 μm" above it.








## **Producción científica**





Algunos de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han dado lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones a congresos:

## Publicaciones en revistas nacionales e internacionales

-  **Ruth N. Schmarsow**, Ulises Casado, Marcelo Ceolín, Ileana A. Zucchi, Alejandro J. Müller and Walter F. Schroeder. (2023) "Supramolecular Networks Obtained by Block Copolymer Self-Assembly in a Polymer Matrix: Crystallization Behavior and Its Effect on the Mechanical Response". *Macromolecules*. 56, 4, 1652-1662.
-  **Ruth N. Schmarsow**, Ignacio dell'Erba, Micaela Villaola, Cristina Hoppe, Ileana Zucchi, Walter Schroeder. (2020) "Effect of light intensity on the aggregation behavior of primary particles during in situ photochemical synthesis of gold/polymer nanocomposites". *Langmuir*. 36, 13759-13768.
-  Jessica Gutiérrez González, **Ruth N. Schmarsow**, Úrsula M. Montoya Rojo, Julieta Puig, Walter F. Schroeder, Ileana A. Zucchi. (2020) "Block copolymer micelles generated by crystallization-driven self-assembly in polymer matrices. *Science Reviews - from the end of the world*. 1, 47-64.
-  **Ruth N. Schmarsow**, Marcelo Ceolín, Ileana A. Zucchi, Walter F. Schroeder. (2019) "Core-crystalline nanoribbons of controlled length via diffusion-limited colloid aggregation". *Soft Matter*. 15, 4751.

## Presentaciones a congresos y eventos científico-tecnológicos

-  **Schmarsow, R.,** Casado, U. Zucchi, I. Schroeder, W. “Caracterización de memoria de forma en materiales dimetacrilato/PE-*b*-PEO”. Noviembre 2022. 4<sup>ta</sup> JORNADA DE JÓVENES BIONANOCIENTÍFICXS. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Percolación de nanocintas cristalinas y su influencia sobre la capacidad de memoria de forma de una matriz dimetacrilato de baja temperatura de transición vítrea”. Agosto 2022. XXI ENCUENTRO DE SUPERFICIES Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (NANO 2022). Rio Cuarto, Córdoba, Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Estudio de la cristalización de Polietileno en un material con memoria de forma basado en PEGDMA/PE-*b*-PEO”. Septiembre 2021. 3<sup>ra</sup> JORNADA DE JÓVENES BIONANOCIENTÍFICXS. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Memoria de forma en una matriz de baja temperatura de transición vítrea mediante la inclusión de micelas de núcleo semicristalino”. Mayo 2021. XX ENCUENTRO DE SUPERFICIES Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (NANO 2020/2021). Ciudad de Mar del Plata, Argentina
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Memoria de forma en PEO-DMA modificado con micelas de núcleo semicristalino”. Septiembre 2020. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES - 1<sup>er</sup> ENCUENTRO VIRTUAL. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Memoria de forma en PEO-DMA modificado con micelas de núcleo semicristalino”. Junio 2020. 2<sup>da</sup> JORNADA DE JÓVENES BIONANOCIENTÍFICXS. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Nanoestructuras micelares planas de alta relación de aspecto dispersas en matrices poliméricas”. Octubre 2019. XIII SIMPOSIO ARGENTINO DE POLÍMEROS. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

-  **Schmarsow, R.,** dell'Erba, I. Villaola, M. Hoppe, C. Zucchi, I. Schroeder, W. “Mecanismo de formación in situ de nanopartículas de oro en nanocompuestos epoxi activado por luz visible.” Junio 2019. XIX ENCUENTRO DE SUPERFICIES Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS. Buenos Aires. Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Synthesis and characterization of PE-*b*-PEO nanoribbons of controlled length dispersed in an epoxy network”. Noviembre 2018. XVI SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS. Buenos Aires. Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Evolución de nanoestructuras de PE-*b*-PEO dispersas en una matriz epoxi durante la polimerización”. Mayo 2018. XVIII ENCUENTRO DE SUPERFICIES Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS. Y-TEC - Berisso, Argentina.
-  **Schmarsow, R.,** Zucchi, I. Schroeder, W. “Competencia entre vitrificación y cristalización como estrategia para modular la morfología de nanoestructuras de PE-*b*-PEO dispersas en una matriz epoxi”. Octubre 2017. XII SIMPOSIO ARGENTINO DE POLÍMEROS. Córdoba, Argentina.

The background of the slide is a grayscale photograph of a laboratory. On the left, a microscope is visible on a table. In the center, a person is seated at a desk, working on a computer. On the right, a person is wearing a white lab coat and a mask, possibly a surgical mask, and is holding a device. The background is slightly blurred, emphasizing the text in the foreground.

Anexo I

# Técnicas y métodos experimentales

---

## **Anexo I. Técnicas y métodos experimentales**

En este anexo se realizará un resumen de las técnicas experimentales y los métodos utilizados en este trabajo de tesis.

## 1 *Espectroscopía UV- Visible*

Los espectros de absorción por UV-vis se midieron utilizando un espectrofotómetro de arreglo de diodos Agilent 8453. La muestra se colocó entre dos vidrios portaobjetos. Se midió el blanco se utilizando dos vidrios superpuestos, mediante el uso de la línea de base del instrumento. Para las muestras que se evaluadas posterior a la irradiación, la toma de muestra y subsecuente medición, fue inmediata. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

## 2 *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)*

Las mediciones fueron hechas en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 6700. Los datos se tomaron en un rango de 4000-7000  $\text{cm}^{-1}$  desde 32 scans a 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución. Para seguir la conversión del grupo epoxy durante el curado térmico, el dispositivo se construyó con una celda de transmisión de calor (HT-32, SpectraTech) y un controlador de temperatura (CAL 9500P, Spectra Tech,  $\Delta T \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Para el paso de fotocurado, la muestra se irradió insitu con una lámpara de LEDs en forma de anillo y los espectros se adquirieron a diferentes temas de exposición. En ambos casos, la conversión fue calculada midiendo la altura de la banda de absorción del grupo epoxi a 4530  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a la banda de referencia 4620  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>184,185</sup>

La conversión en función del tiempo de irradiación se analizó utilizando un modelo de cinética autocatalítica basado en la ecuación de Kamal-Sourour (Ecuación AI. 1):<sup>45</sup>

$$\frac{d\alpha_t}{dt} = k\alpha_t^m(\alpha_u - \alpha_t)^{2-m} \quad \text{Ec. AI. 1}$$

Donde  $\alpha_t$  es la fracción a tiempo  $t$ ,  $\alpha_u$  es la fracción total convertida,  $k$  es la constante de velocidad, y  $m$  es el orden de reacción. Para determinar los parámetros  $k$  and  $m$ , los datos experimentales se ajustaron utilizando la Ecuación AI. 2, que es la forma integrada de la Ecuación AI. 1. Los mejores

valores para estos dos parámetros se obtuvieron utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt incluido en el programa Mathcad.

$$\alpha_t = \frac{\alpha_u [kt\alpha_u(1-m)]^{1/1-m}}{1 + [kt\alpha_u(1-m)]^{1/1-m}} \quad \text{Ec. AI.2}$$

### **3 *Análisis Termogravimétrico (TGA)***

Los experimentos se realizaron en un termobalanza de TA Instrument, modelo Q500, que consta de una balanza electrónica colocada en el interior de un horno. El equipo está acoplado a un microprocesador donde se controla la temperatura de horno y se registran las variaciones en el peso que sufre la muestra. La variación en el peso es el resultado de la ruptura y/o formación de enlaces físico químicos a temperaturas elevadas, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o productos de reacción más pesados.

Las muestras se calentaron de temperatura ambiente, 40°C, a 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de N<sub>2(g)</sub>.

### **4 *Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)***

Se utilizó un equipo Perkin-Elmer Pyris 1, equipado con un Intracooler 2, un accesorio que permitió alcanzar temperaturas cercanas a los -60 °C y velocidad de enfriamiento controlada.

#### **4.1 *Ensayos dinámicos***

Las muestras analizadas fueron de alrededor de 10 mg y para identificar las transiciones térmicas que ocurren durante los barridos de calentamiento y enfriamiento iniciales se utilizaron los siguientes pasos:

- 1) Se purgó con N<sub>2(g)</sub> libre de agua.
- 2) Cada muestra se mantuvo a 120°C por 3 minutos.

- 3) Se enfrió a 10°C/min hasta -60 °C.
- 4) Se mantuvo 1 minuto a - 60°C.
- 5) Se calentó a 10°C/min hasta 120°C.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) fue medida en el valor de onset donde cambia el calor específico. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) se definió como el mínimo pico endotérmico y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), como el máximo del pico exotérmico.

El cambio en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del sistema epoxi en función de la conversión ( $x$ ) se calculó aplicando la ecuación siguiente:<sup>121</sup>

$$\frac{(T_g - T_{g0})}{(T_{g\infty} - T_{g0})} = \frac{\lambda x}{[1 - (1 - \lambda)x]} \quad \text{Ec. AI. 3}$$

En la Ecuación AI.3,  $T_{g0}$  es la temperatura de transición vítrea del sistema sin reaccionar,  $T_{g\infty}$  es la temperatura de transición vítrea de la red completamente polimerizada.  $\lambda = \Delta C_{p\infty}/\Delta C_{p0}$  es la relación en el cambio de la capacidad calorífica isobárica a través de la transición vítrea de la red completamente polimerizada y el sistema sin reaccionar.

#### 4.2 Cinética de cristalización isotérmica continua

- 1) Borrado de historia térmica a 120°C durante 3 minutos.
- 2) Enfriamiento desde 120°C a  $T_c$  a 60 °C/min.
- 3) Paso isotérmico a  $T_c$  durante un tiempo suficiente para que se dé por finalizada la cristalización, es decir, cuando la exoterma se completa.
- 4) Calentamiento de  $T_c$  a 120°C a 20 °C/min.

Dicho protocolo se detalla a continuación, (Figura AI. 1)

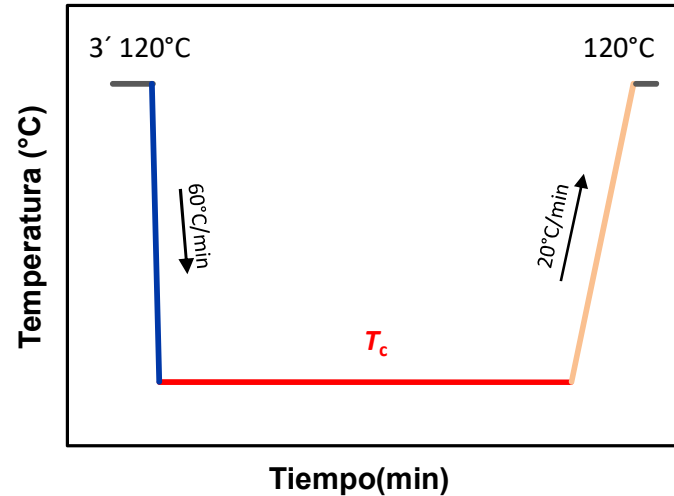


Figura AI. 1. Programa térmico utilizado para el análisis de cinética isotérmica para PE.

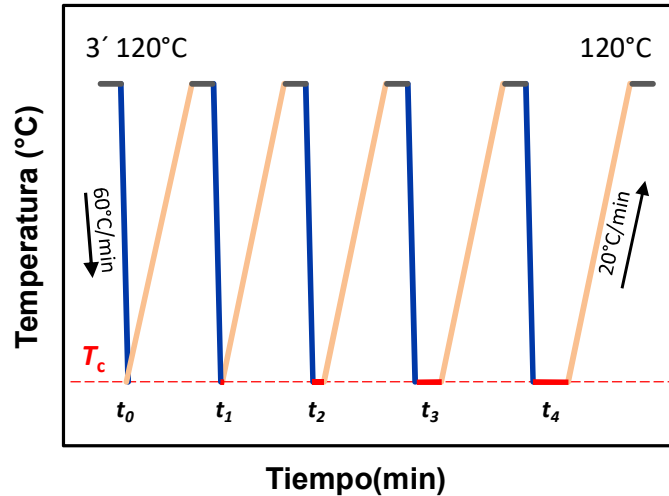
#### 4.3 Cinética de cristalización por pasos

El procedimiento del estudio de la cinética por pasos utilizada en este trabajo se puede resumir como sigue,

- 1) Calentamiento a 120°C durante 3 min para borrar la historia térmica.
- 2) Enfriamiento rápido (a 60°C/min) hasta la temperatura de cristalización ( $T_c$ ).
- 3) Mantenimiento a  $T_c$  durante un tiempo de cristalización ( $t_c$ ).
- 4) calentamiento (a 20°C/min) hasta 120°C, donde la entalpía de fusión permite determinar la fracción cristalina desarrollada durante la etapa 3.

Las etapas 1 a 4 se repiten utilizando la misma  $T_c$  pero con valores crecientes de  $t_c$ , hasta que la entalpía de fusión permanezca constante.

Se puede representar el tratamiento como: (Figura AI. 2)



**Figura AI. 2.** Programa térmico utilizado para el análisis de cinética por pasos para PE.

#### 4.4 *Autonucleación (o SN, por sus siglas en inglés Self-Nucleation)*

Los experimentos de autonucleación se llevaron a cabo siguiendo el protocolo propuesto inicialmente por Fillon y *col.*,<sup>144</sup> y ampliamente utilizado por Müller y *col.*,<sup>151</sup> como se describe a continuación: (Figura AI. 3)

- 1) Calentamiento a 120°C durante 3 min para borrar la historia térmica.
- 2) Enfriamiento (a 20°C/min) hasta 25°C, para crear una historia térmica estándar.
- 3) Mantenimiento isotérmico por 1 minuto.
- 4) Calentamiento (a 10°C/min) hasta una temperatura de autonucleación ( $T_s$ )
- 5) Mantenimiento isotérmico por 5 minutos.
- 6) Enfriamiento (a 20°C/min) desde  $T_s$  hasta temperatura ambiente, para registrar el comportamiento de cristalización debido a la autonucleación.

7) Mantenimiento isotérmico por 1 minuto.

8) Calentamiento final (a 20 °C/min) desde temperatura ambiente hasta 120 °C, para registrar el comportamiento de fusión debido al tratamiento térmico.

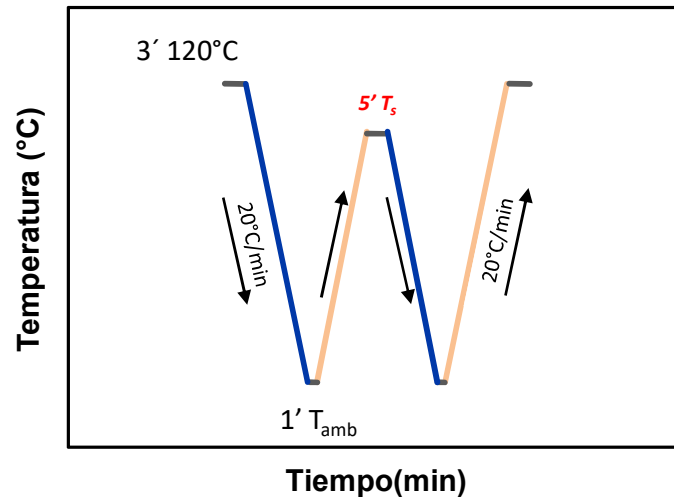


Figura AI. 3. Programa térmico utilizado para el análisis de autonucleación (SN).

#### 4.5 Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (o SSA, por sus siglas en inglés *Successive self-nucleation and annealing*)

Sobre las muestras se aplicó el protocolo siguiente detallado en la Figura AI. 4.

- 1) Calentamiento a 120°C durante 3 min para borrar la historia térmica.
- 2) Enfriamiento (a 20°C/min) hasta -20°C, para crear una historia térmica estándar.
- 3) Mantenimiento isotérmico por 1 minuto; 4) calentamiento (a 20°C/min) hasta la temperatura de autonucleación ideal ( $T_{s,ideal}$ ).
- 5) Mantenimiento isotérmico por 5 minutos.

6) Enfriamiento (a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) hasta  $-20^{\circ}\text{C}$ , donde los efectos del tratamiento térmico se ven reflejados en la cristalización del polímero.

7) Calentamiento (a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) hasta una nueva  $T_s$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  por debajo de la anterior.

8) mantenimiento isotérmico por 5 minutos, donde los cristales no fundidos sufren recocido y otras especies pueden cristalizar isotérmicamente.

9) enfriamiento (a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) hasta  $-20^{\circ}\text{C}$ , donde el resto de las especies cristalizan.

10) repetición de los pasos 7-9, hasta cubrir el rango de fusión completo del material.

11) calentamiento (a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) hasta  $120^{\circ}\text{C}$ , donde se obtienen las endotermas de fusión de las distintas fracciones.

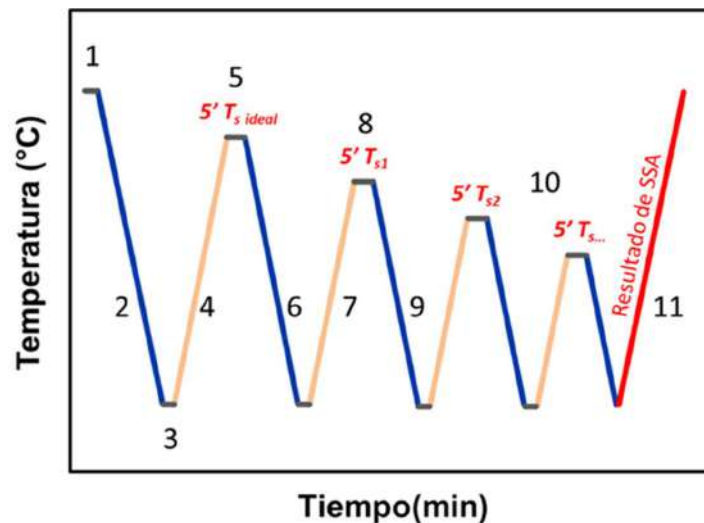


Figura AI. 4. Programa térmico utilizado para el análisis de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA).

## 5 Microscopía óptica de Transmisión (MOT)

Se utilizó un microscopio Leica DMLB con una cámara Leica DC 100. Se colocó una gota de muestra entre dos portaobjetos situados en una placa calefactora, Linkam TMS 93, para adquirir

imágenes a distintas temperaturas. También se tomaron imágenes entre polarizadores cruzados (POM) para observar la cristalinidad de las muestras.

## **6 *Microscopía de transmisión de electrones (TEM)***


Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL 100 CX II en un voltaje de aceleración de 100kV para observar muestras curadas y cortadas, a temperatura ambiente usando un equipo LKB ultra micrótopo con una punta de diamantes, y secciones ultra finas de 60 nm en grillas de cobre. Las especies se tiñeron mediante la exposición de vapores de una solución acuosa de RuO<sub>4</sub> 0,5 % p/p por 15 min.

## **7 *Difracción de rayos X a bajo ángulo (WAXS, por sus siglas en inglés, Wide Angle X-ray Scattering)***


Se utilizó un equipo Panalytical Empyrean III con un módulo ScatterX-78, con un espejo focalizante en el haz incidente, equipado con un detector Pixel3D. La longitud de onda de la radiación incidente fue  $\lambda = 1,5419\text{Å}$ .

## **8 *Dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS)*** <sup>142,186-188</sup>

Se utilizaron dos instalaciones para realizar los ensayos utilizando esta técnica:

 Laboratorio del sincrotrón (LNLS) CNPEM/MCT, línea SAXS1 (Campiñas-Brasil). Se realizaron mediciones *in situ*, utilizando una luz monocromática con una longitud de onda  $\lambda = 1,49\text{ Å}$ , con un vector de dispersión de bajo ángulo  $q$  entre 0,1 y 4nm<sup>-1</sup> usando un detector con una distancia de 1,216 m para las muestras. La muestra fotoactivada se colocó en un capilar de vidrio borosilicato (Hampton Research) con un espesor de 0,01 nm y un diámetro externo de 1,5 mm. Para las muestras fotoirradiadas, el capilar se montó en un porta muestra y el arreglo de LEDs circular se colocó frente a la muestra, dejando pasar el

has de rayos X, por el centro del mismo. Las muestras se irradiaron de manera continua y los datos de SAXS se midieron con un tiempo de adquisición de 5 segundos durante 30 minutos. Se utilizó un detector Pilatus 300 K 2D. (Dectris, Suiza) con un tamaño de pixel de  $172 \mu\text{m}$ . Los perfiles de dispersión 2D fueron promediados radialmente y convertidos 1D usando el programa FIT2D C12.077. Las curvas de dispersión de los experimentales fueron normalizadas con la intensidad integrada del haz incidente.

 Laboratorio INIFTA (La Plata-Argentina). Las medidas de SAXS fueron realizadas en un equipo XEUSS 1.0 HR (XENOCSS, Grenoble) equipado con un detector Pilatus 100 K (Dectris, Suiza) y una fuente microfoco de rayos-X, usando una longitud de onda de radiación  $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$ . La distancia muestra-detector fue determinada en 1354 mm, con un tiempo de adquisición de 3 min. Las muestras curadas son analizadas a temperatura ambiente. Para experimentos *in situ*, la mezcla de reacción fue colocada dentro de un capilar de borosilicato de 0,01 mm de grosor (Hampton Research) y un diámetro externo de 1.5 mm. El capilar fue colocado en un soporte montado en el camino del láser de rayos-X, y un dispositivo HFSX350 (Linkam Scientific Instruments) fue utilizado para controlar la temperatura entre  $\pm 0.1 \text{ K}$ . Se llevó la muestra a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y se dejó reaccionar hasta cierto valor de conversión, y luego, las medidas de SAXS fueron realizadas durante el enfriamiento. Cada curva de SAXS se midió cada  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  manteniendo la mezcla en una condición isotérmica durante el tiempo de adquisición.

La técnica SAXS es utilizada para la medición del patrón de dispersión a bajo ángulo ( $0^\circ$  hasta  $\sim 5^\circ$ ) generado por la presencia de inhomogeneidades en la densidad electrónica un material donde al menos una de sus dimensiones se encuentre entre 1-100 nm.

Cuando los fotones provenientes de un haz de luz (rayo X de alta energía) impactan sobre los electrones de los átomos que se encuentran en distintas posiciones en la estructura del material

es posible registrar un patrón de dispersión generado utilizando un detector. Este patrón se genera por la contribución de las ondas secundarias generadas pueden sufrir interferencia (constructiva y destructiva). A partir de estas señales, es posible establecer una relación inversa entre el ángulo de dispersión y el tamaño de la partícula que lo ha generado. Es decir, cuanto mayor sea el tamaño de la partícula, mayor dispersión presentará a bajos ángulos y lo contrario ocurre para las partículas pequeñas.

Una ventaja que presenta esta técnica es que el estado de agregación del material a estudiar no representa una dificultad, siempre y cuando, presente inhomogeneidades respecto a la densidad electrónica. Si esta condición se cumple, será posible medir el patrón de dispersión que se construye como la intensidad de radiación dispersada en función del ángulo de detección. Es posible entonces, expresar la dependencia angular como:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Ec. AI. 4}$$

En la Ecuación AI. 4,  $q$  es el módulo del vector de transferencia de momento o vector de dispersión,  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada y  $2\theta$  al ángulo de dispersión. Para representar el patrón de dispersión se representa generalmente  $I(q)$  vs  $q$ . De manera general, el patrón SAXS de un dado material puede ser factorizado según la Ecuación. AI. 5, como:

$$I(q) = I_0 C_i N_p V_p (\rho_p - \rho_m) P(q) S(q) \quad \text{Ec. AI. 5}$$

En donde  $I(q)$  se refiere a la cantidad de fotones dispersados para un valor de  $q$ ,  $I_0$  es la intensidad del haz incidente.  $P(q)$  es el factor de forma para la dispersión a bajo ángulo (cuya forma matemática depende, exclusivamente de la estructura de la partícula coloidal). Por último,  $S(q)$  se conoce como factor de estructura, el cual tiene en cuenta la interacción entre los distintos componentes del sistema coloidal.

Ci tiene en cuenta parámetros instrumentales (por ejemplo, sensibilidad del detector) y propios del proceso de dispersión,  $Np$ ,  $Vp$  son el número de partículas y el volumen de las mismas, mientras que  $\rho_p$  y  $\rho_m$  son la densidad electrónica de la partícula y del medio.

En sistemas donde la distancia promedio entre partículas es mucho mayor que  $\lambda$ , sistemas diluidos,  $S(q) = 1$ , por lo que solo el factor de forma contribuye al patrón de dispersión experimental  $I(q)$ .

Los comportamientos generales de distintos sistemas analizados por SAXS responden a dos leyes, la Ley *Guinier* y la Ley de *Porod*. La primera establece que para  $q \rightarrow 0$ , cualquier factor de forma puede ser aproximado mediante Ecuación AI. 6:

$$I(q)_{q \rightarrow 0} = I_0 e^{-\left(\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)} \quad \text{Ec. AI. 6}$$

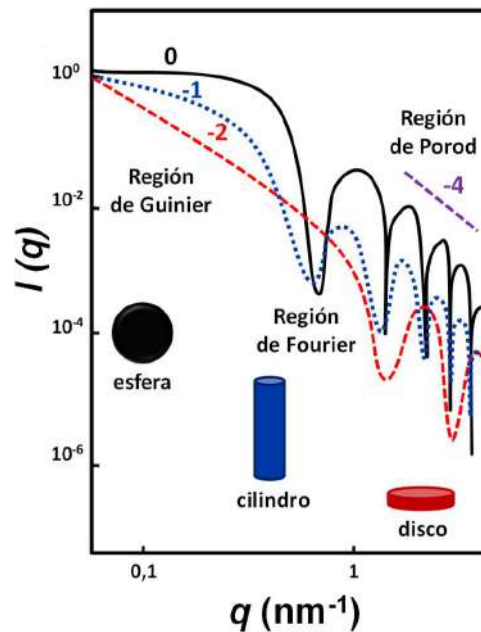
$R_g$  es el radio de giro de la partícula (relacionado con el tensor de inercia de la distribución electrónica de la partícula), y puede ser derivado de la ecuación, ya que se desprende de esta que una representación de la dispersión (en los ángulos más bajos del patrón SAXS) de forma  $\ln I(q)$  vs  $q^2$  (Representación de Guinier) producirá una recta cuya pendiente es  $R_g^2/3$ . Si se conoce la geometría de las partículas dispersoras, el valor de  $R_g$  puede ser utilizado para extraer parámetros geométricos siendo el límite de fiabilidad cuando  $qR_g < 1$ .

Por otro lado, la ley de Porod establece que el patrón de dispersión a altos ángulos esta preferencialmente dominado por la superficie de la partícula, y para materiales con superficies lisas puede expresarse como:

$$I(q)_{qR_g \gg 1} = C \frac{S_p}{V_p q^4} \quad \text{Ec. AI. 7}$$

En la Ecuación AI. 7,  $C$  es una constante,  $S_p$  y  $V_p$  son la superficie y el volumen de la partícula. Haciendo uso de esta ecuación se puede derivar la relación superficie/volumen del material bajo estudio.

La cual es la forma más común de graficar los datos SAXS es la representación  $\log I(q)$  vs  $\log q$ . En la Figura AI. 5 se encuentran esquematizados los patrones de dispersión para sistemas particulado que pueden ser divididos en 3 regiones con límites difusos, la región a bajo ángulo se denomina régimen de Guinier y contiene información respecto del tamaño de la partícula y a su forma global (sin tener en cuenta detalles estructurales finos). A alto ángulo, el régimen de Porod contiene información acerca de la superficie del material bajo estudio y permite inferir detalles de escala y estructuración de la misma. Entre estas 2 regiones se encuentra el llamado régimen de Fourier que contiene información procedente de la forma específica de la partícula dispersora.



**Figura AI. 5.** Perfiles simulados SAXS para un nanoobjeto con forma esférica (curva negra), cilíndrica (curva azul) y de discos o lamelas (curva roja).

Según la geometría de la partícula, si se grafica la señal en doble logaritmo, es posible encontrar la relación proporcional  $I \propto q^{-m}$ , donde  $m$  está relacionada con la pendiente de las señales resultantes.

**Tabla A I. 1.** Relación entre los valores que puede poseer  $m$  con la forma y dimensionalidad de las partículas.

Valor de $m$	Forma de la partícula	Dimensionalidad (D) (3- $ m $ )
0	Esfera	3
1	Cilindro (altura>radio)	2
2	Discos o lamelas radio>espesor)	1

Como se observa en la Figura AI. 5 con  $m = 0$  a valores más bajos de  $q$ , se puede obtener información del  $R_g$  global de la partícula, mientras que en la segunda región de Guinier a mayores ángulos, se pueden calcular dimensiones de la *sección transversal* en el caso de cilindros, o el espesor en el caso de discos.

Según la ley de Porod, a alto ángulo el perfil SAXS de un material particulado presenta una pendiente  $m=-4$ , sin embargo, esto es solamente valido para sistemas con superficies lisas (interfases bien definidas). Partículas con superficie rugosa muestran desviaciones de la ley de Porod, con valores de  $m$  que en general se encuentran entre 3 y 4.

Otra manera muy utilizada para evaluar las curvas SAXS es la llamada *representación de Kratky* (*Plot de Kratky*,  $I(q)*q^2$  vs  $q$ ). Si se tiene en cuenta que las geometrías esféricas con superficie lisa (globulares, compactas) presentan un decaimiento en la región de Porod de la forma  $I \propto q^{-4}$ .

En sistemas sólidos, los nanoobjetos pueden alcanzar orden de mediano-largo alcance generando por lo tanto estructuras periódicas con planos bien definidos, es decir cristalinidad, y es posible identificar los picos correspondientes a los arreglos cristalinos que cumplen con la *ley de Bragg*: (Ecuación AI. 8)

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ec. AI. 8}$$

Donde  $d$  es la distancia entre planos de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada,  $\theta$  es el ángulo que corresponde al pico de difracción y  $n$  es el orden de difracción. La relación que existe entre  $q$  y  $d$  puede definirse como: (Ecuación AI. 9)

$$d = \frac{2\pi}{q_{\text{pico}}} \quad \text{Ec. AI. 9}$$

Según la posición relativa de los picos y sus características es posible inferir el tipo de red cristalina que está presente en la muestra.

Un análisis más detallado de los patrones SAXS puede realizarse utilizando modelos geométricos definidos. Las expresiones matemáticas para factores de forma correspondientes a una gran variedad de estructuras (esferas, cilindros, discos, etc) son conocidos y se hayan incorporados a los códigos de múltiples programas de ajuste de modelos de dispersión a bajo ángulo.

Los ajustes se realizaron utilizando el software *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data.* (<https://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.pdf>)<sup>143</sup>

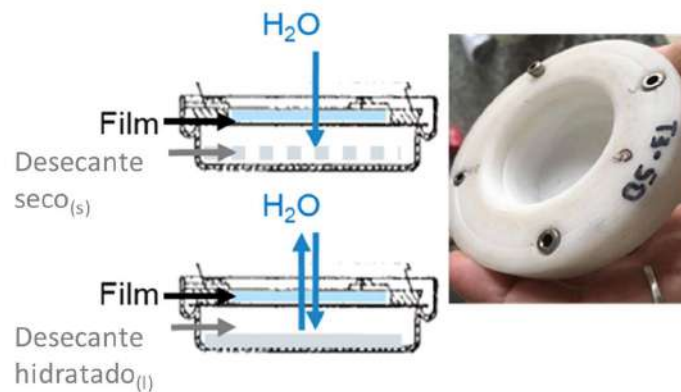
## 9 Permeabilidad

### 9.1 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua

La *permeabilidad al vapor de agua* (Water Vapour Permeability, WVP) es una medida de la facilidad que tiene la humedad para penetrar y atravesar un material. Para la determinación de este parámetro se usó la norma ASTM E96-9500 para determinar la *velocidad de transmisión de*

vapor de agua (Water Vapour Transmission Rate, WVTR), que indica la cantidad de vapor de agua que penetra por unidad de tiempo y área a través de un material.

Se utilizaron films circulares de material polimérico (de espesor uniforme y 60 mm de diámetro). Cada película fue sellada con grasa siliconada al borde de una cápsula con desecante en su interior (cloruro de calcio anhidro en forma de gránulos y previamente secado a 200°C durante 2 h) para evitar pérdidas de humedad. Como se indica en la Figura AI. 6 el desecante debe cubrir toda la superficie interna de la cápsula dejando un espacio encima de él de 0.5 cm de altura. La cápsula, de teflón de 50 mm de diámetro libre (diámetro disponible para el transporte de masa), se fabricó siguiendo las dimensiones especificadas por la norma. Una vez sellada la película utilizando además un aro atornillado, la cápsula se guardó dentro de una cámara climática de humedad controlada, a 65% HR y temperatura de  $18 \pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figura AI. 6.** Esquema de las cápsulas utilizadas para el ensayo de WVP.

Las cápsulas se pesaron en períodos regulares hasta obtener una masa constante en función del tiempo. Una vez alcanzado el estado estacionario, la velocidad de transmisión del vapor de agua a través de la muestra hacia el desecante se mantiene constante, obteniéndose una recta en el gráfico masa-tiempo. A partir de la relación entre el valor de la pendiente de dicha recta y el área de la película disponible para el transporte de masa se puede calcular el valor de WVTR.

Finalmente, la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas se calculó de acuerdo con la siguiente Ecuación AI. 10:

$$\text{Permeabilidad de vapor de agua (WVP)} = \frac{WVTR \cdot d}{\Delta P} \quad \text{Ec. AI. 10}$$

donde WVR está expresada en (g/s.m.Pa), WVTR es la velocidad de transmisión de vapor de agua a través de la película (g/m<sup>2</sup>.s), d es el espesor promedio de la película (m) y  $\Delta P$  es la diferencia en la presión de vapor parcial (Pa) entre ambos lados de la película. Los valores de WVP que se reportan en el presente trabajo son un promedio de tres mediciones realizadas con diferentes muestras de cada material.

## **9.2 Determinación del coeficiente de difusión**

El coeficiente de difusión se midió por medio de un método de inmersión de las muestras en un baño de agua a 25°C.

En primer lugar, se prepararon placas de resina epoxi a partir de un monómero DGEBA, modificado con PE-*b*-PEO, obteniendo discos (mediante la polimerización a 120°C) y cintas (realizando el fotocurado a temperatura ambiente). Estas placas de un espesor promedio de 1mm, se cortaron a 100mm x 100mm y se secaron en una estufa de vacío a 40°C. Las medidas y espesor de cada réplica se registraron como condición inicial. Luego de esto, los especímenes se colocaron en agua destilada a 25°C. A partir del inicio del experimento, se registró el peso de las muestras al 0,01 mg con una balanza analítica en función del tiempo, secando el exceso de agua con un papel, pesando inmediatamente y luego, volviendo la muestra al baño de agua. Este procedimiento se repitió periódicamente hasta alcanzar un valor de peso constante en el tiempo, es decir, la saturación de las muestras.

Para el cálculo de los coeficientes de difusión se graficaron los valores normalizados de la masa de agua absorbida por las muestras, para luego, realizar un ajuste de su tendencia según la siguiente ecuación: (Ecuación AI.11)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)\pi^2 t}{4l^2}\right\} \quad Ec. AI. 11$$

Siendo  $M_t$  la masa absorbida a tiempo  $t$ ,  $M_\infty$  la masa absorbida a tiempo infinito, es decir la máxima cantidad de agua que pudo absorber el sistema y  $l$  es el espesor de la muestra.

## 10 Reometría

Para caracterizar el comportamiento reológico de los materiales antes de la polimerización, la evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) con la temperatura se midió utilizando un reómetro Anton Paarr (Physica MCR-301) con una cámara térmica CTD 600. Con una configuración de platos paralelos (25 mm de diámetro y 1 mm de espesor) se midió en modo oscilatorio con 0,1% de amplitud y una frecuencia de 1 Hz. Para las medidas de viscosidad en función de la temperatura, se configuró a 10rpm con los mismos parámetros geométricos.

### 10.1 Propiedades mecánicas

Las curvas tensión-deformación de las muestras fotocuradas se midieron en un DMA 7e Perkin-Elmer en barras rectangulares 15 x 5 x 1 mm, fuerza constante. Se utilizó una geometría de flexión en tres puntos con un *span* de 10 mm, y se aplicó una tensión de 10 mN. Las pruebas se midieron a 30 y 80°C, bajo atmósfera de  $N_{2(g)}$ .

Por otro lado, los cambios en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura se midieron en un reómetro Anton Para (modelo Physica MCR 201) equipado con una cámara térmica de CTD600. Se empleó una geometría de torsión, usando especímenes

rectangulares con dimensiones de 20 x 5 x 1 mm. El rango de temperatura elegido fue desde -60 a 120 °C a 5 °C/min. La frecuencia se mantuvo a 1 Hz y la deformación aplicada fue 0,5%.

### **10.2 Caracterización del comportamiento de memoria de forma**

Los ciclos de tensión-deformación usando un reómetro Anton Paar (modelo Physica MCR 301) equipado con una cámara térmica CTD600. Se empleó una geometría de torsión, usando especímenes rectangulares con dimensiones de 20 x 5 x 1 mm. Se aplicaron los siguientes ciclos termomecánicos:

- 1) Se calentó la muestra con una tensión original ( $\varepsilon_p(N-1)$ ) a  $T_{\text{alta}}$  (30 o 80°C) a 5°C/min, y se mantuvo a esa temperatura por 10 min.
- 2) Se utilizó una rampa de tensión de 0 a 0,6 MPa a temperatura constante.
- 3) Se enfrió desde  $T_{\text{alta}}$  a -35°C a 5°C/min, bajo tensión.
- 4) Las condiciones de temperatura y tensión se mantuvieron durante 60 min, donde se alcanza un máximo de deformación ( $\varepsilon_d(N)$ ).
- 5) Se liberó la tensión linealmente desde 0,6 a 0 MPa a temperatura constante.
- 6) Estas condiciones se mantuvieron constantes durante 30 min, obteniendo la *deformación fijada* ( $\varepsilon_f(N)$ ).
- 7) Se calentó la muestra desde -35°C a  $T_{\text{alta}}$  a 5°C/min bajo tensión constante.
- 8) Se mantuvieron las condiciones por 60 min, luego, se recuperó la tensión original de las muestras con una deformación residual ( $\varepsilon_p(N)$ ).
- 9) Los pasos de 2 a 8 se repitieron hasta completar 4 ciclos en total.

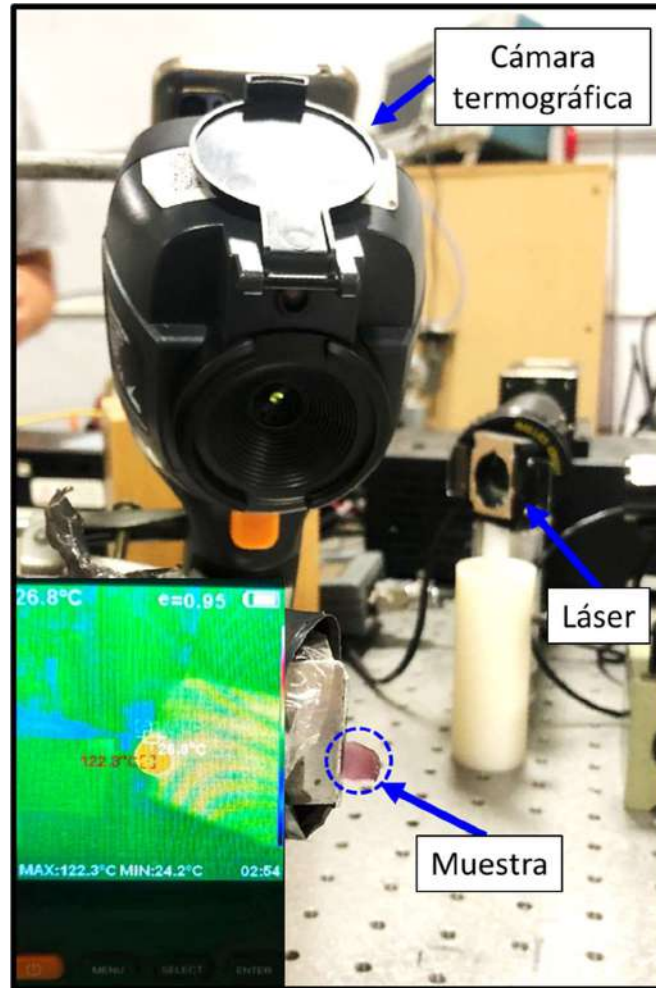
El índice de fijación de forma ( $R_f$ ) y el índice de recuperación de forma ( $R_r$ ) se calcularon para cada ciclo (N) como se indica a continuación: (Ecuación AI.12 y Ecuación AI.13, respectivamente)

$$R_f = \frac{\varepsilon_f(N) - \varepsilon_p(N - 1)}{\varepsilon_d(N) - \varepsilon_p(N - 1)} \times 100 \quad \text{Ec. AI. 12}$$

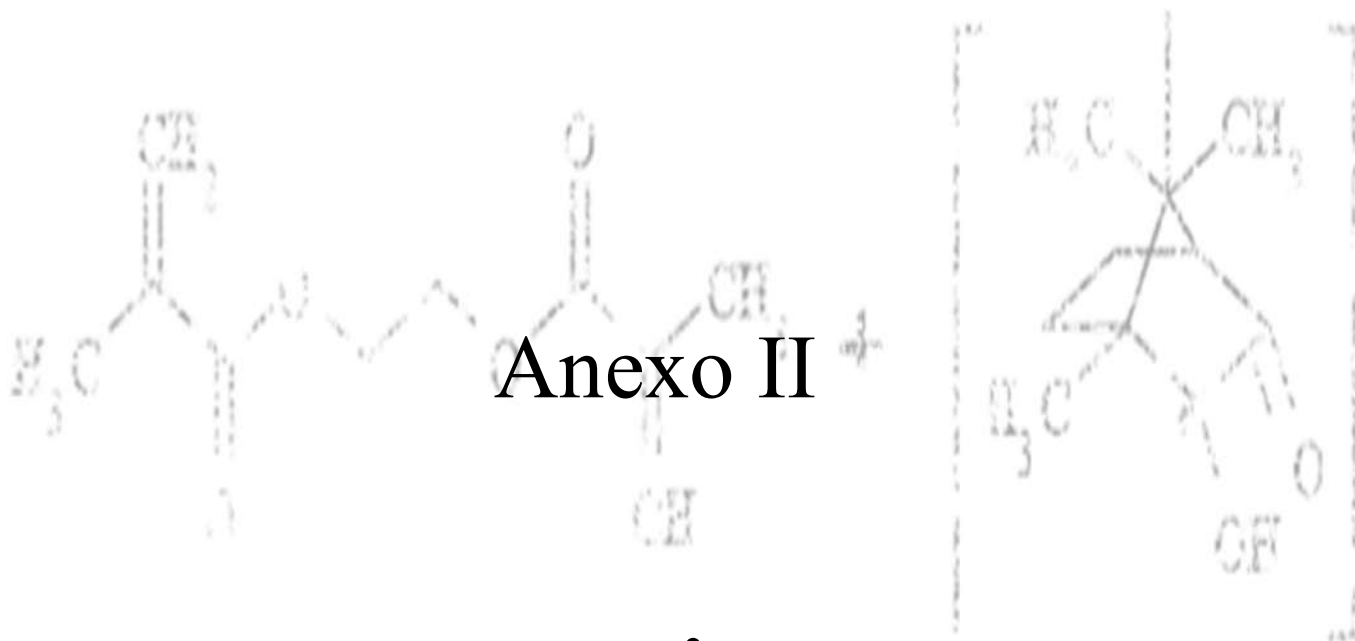
$$R_r = \frac{\varepsilon_f(N) - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_f(N) - \varepsilon_p(N - 1)} \times 100 \quad \text{Ec. AI. 13}$$

## 11 Cuantificación del efecto fototérmico

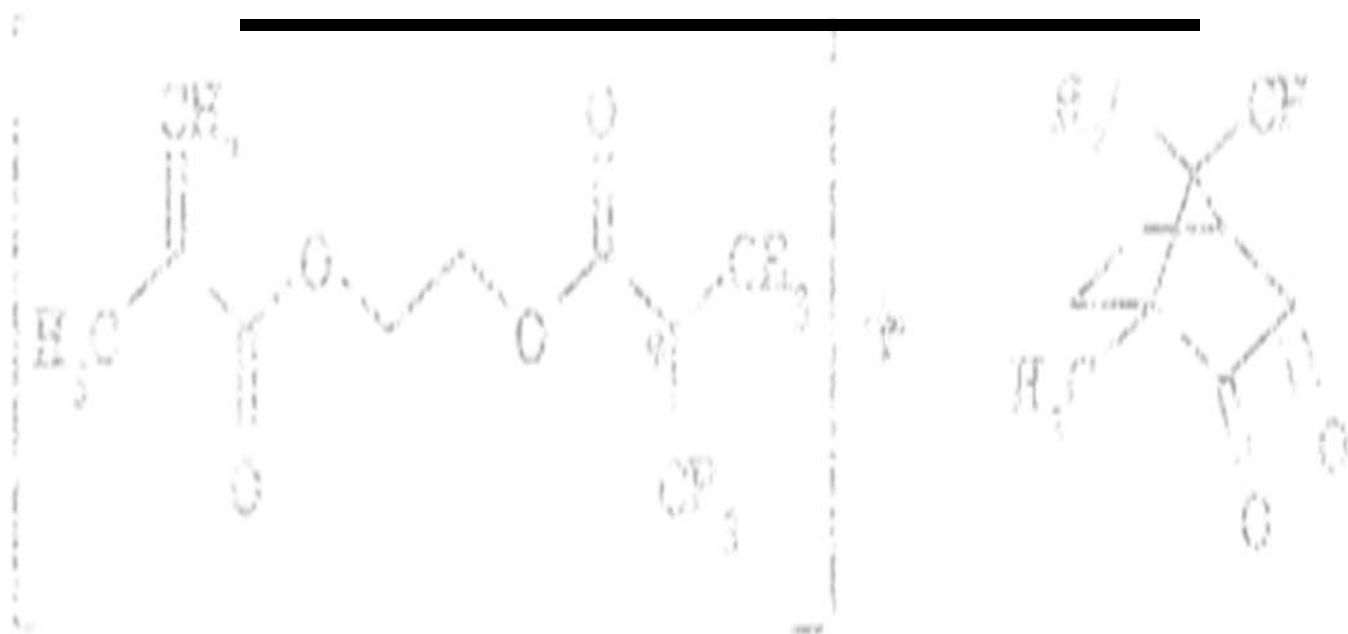
Los materiales se irradiaron con un láser SDL-532-1000T Shanghai Dream Lasers Technology Co. Ltd. Potencia máxima 1000mW DPSS (Diode-Pumped Solid-State) y trabajó con una longitud de onda de 532 nm (verde). El registro de temperatura se llevó a cabo con una cámara de luz infrarroja (IR) con imagen térmica y visible PerfectPrime IR0019, con resolución de infrarrojos, un rango de medición de -20°C a 300°C ( $\Delta T \pm 0,07^\circ\text{C}$ ), resolución de imagen de 640 x 480 (300.000 pixels). En la Figura AI. 7 se muestra el set up experimental utilizado para las medidas. Se irradió con una potencia de 2 mW a una distancia de 2 pulgadas del foco del láser. Se registraron videos de la imagen termográfica durante la irradiación y luego se procesaron para construir las curvas de Temperatura vs. Tiempo.



**Figura AI. 7.** Set up experimental para la medida de efecto fototérmico. En la parte izquierda inferior puede verse el registro de imagen de la cámara termográfica durante la irradiación de la muestra con láser verde.



# Reactivos y mecanismos de reacción



## Anexo II. Reactivos y mecanismos de reacción

En esta sección se detallan los reactivos utilizados (Figura AII. 1) y se explicarán brevemente las reacciones y mecanismos propuestos que intervienen en las diferentes síntesis de los materiales preparados en los capítulos I, II y III.

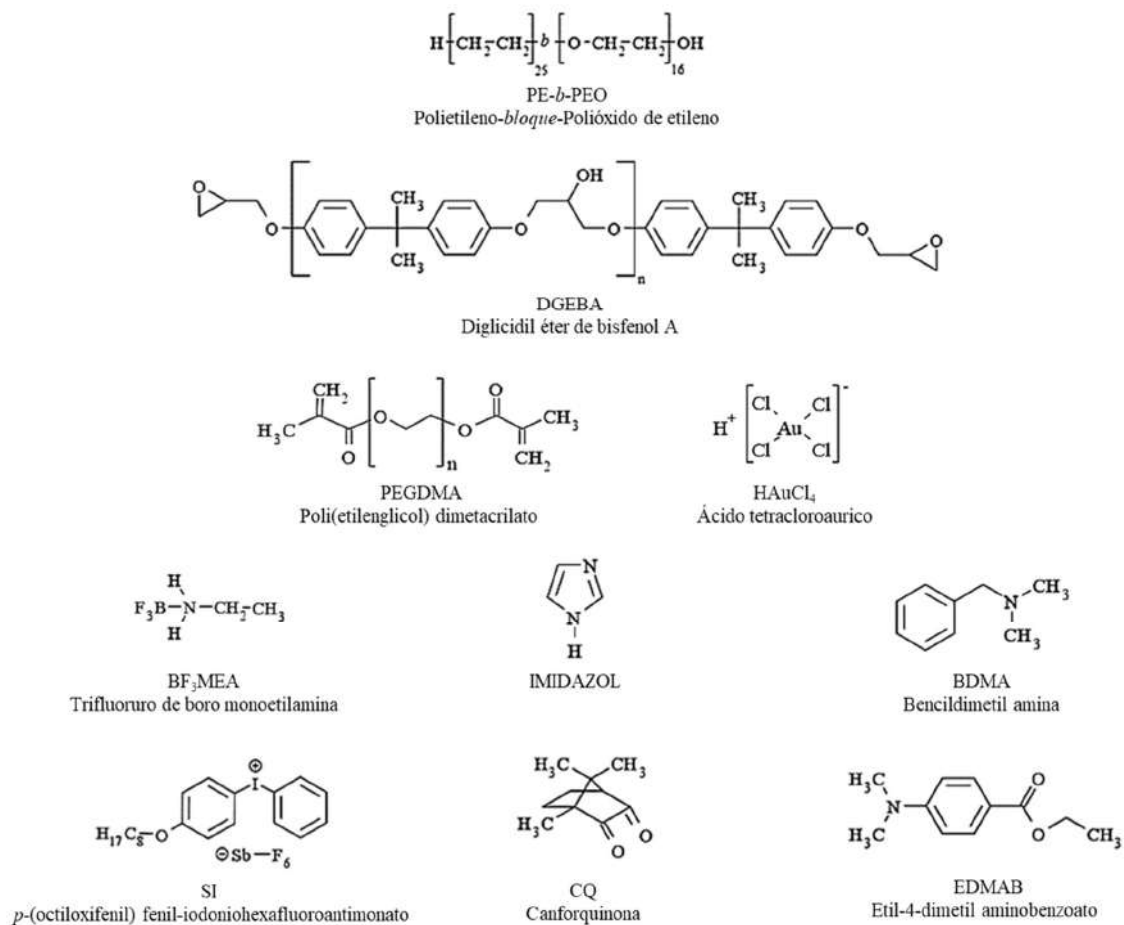


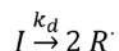
Figura AII. 1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales elaborados.

### ***Sección I. Polimerización por radicales libres***<sup>189-191</sup>

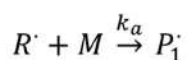
La polimerización por radicales libres implica cuatro etapas: iniciación, propagación, y terminación. (Figura AII. 2)

#### *1) Etapa de iniciación*

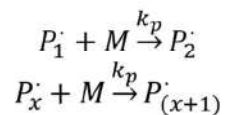
- *Descomposición*



- *Adición*

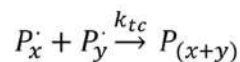


#### *2) Etapa de propagación*

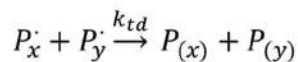


#### *3) Etapa de terminación*

- *Combinación*



- *Desproporciónación*



**Figura AII. 2.** Etapas del mecanismo de polimerización en cadena por radicales libres.

Este mecanismo es el que se encuentra involucrado en la fotopolimerización del monómero PEGDMA.

En la primera etapa, iniciación, una molécula de iniciador (I: CQ) absorbe energía y se escinde uno de sus enlaces, formando radicales. (Figura AII. 3)

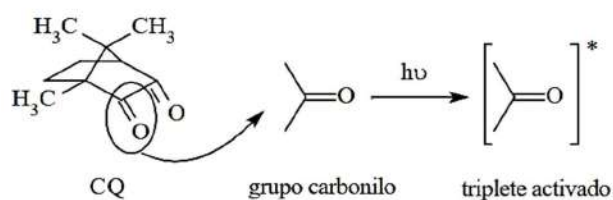


Figura AII. 3. Formación del radical CQ.

En la segunda etapa, la propagación, el radical entra en contacto con cualquiera de los extremos acrilato del PEODMA, resultando un monómero reactivo (radical monómero Figura AII.

4)

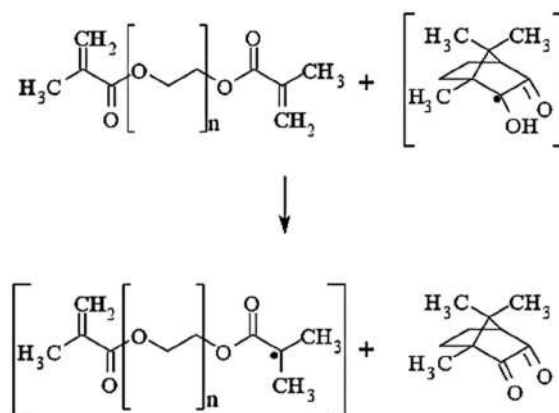
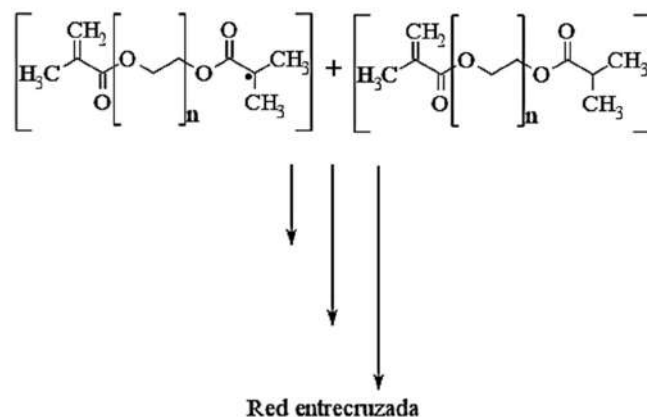


Figura AII. 4. Formación del monómero reactivo.

A partir de este producto, el monómero reactivo funciona como iniciador del crecimiento de la cadena polimérica. La etapa de propagación se da mediante una reacción en cadena que genera una red polimérica a partir de la tetrafuncionalidad del monómero, capaz de unirse a varias cadenas lineales.



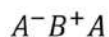
**Figura AII. 5.** Propagación.

En cada paso de propagación se irá añadiendo una o más moléculas del monómero a la cadena de crecimiento. (Figura AII. 5) La longitud de una cadena polimérica depende del número de adiciones de monómeros que se produzcan antes de la etapa de terminación.

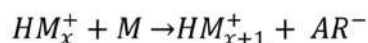
En la etapa de terminación (Figura AII. 2, 3), la reacción en cadena se detiene por el acoplamiento de dos cadenas o por la reacción con una impureza (como el oxígeno), o simplemente por agotamiento del monómero. Particularmente, en la formación de la red polimérica, esto es muy interesante ya que se pueden formar redes con múltiples nodos entre las cadenas entrecruzadas.

**Sección II. Mecanismo de polimerización catiónica en cadena** <sup>192 193</sup>

1) *Etapa de iniciación*

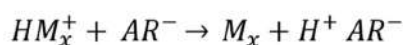


2) *Etapa de propagación*

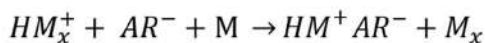


3) *Etapa de terminación o transferencia*

- *Terminación*

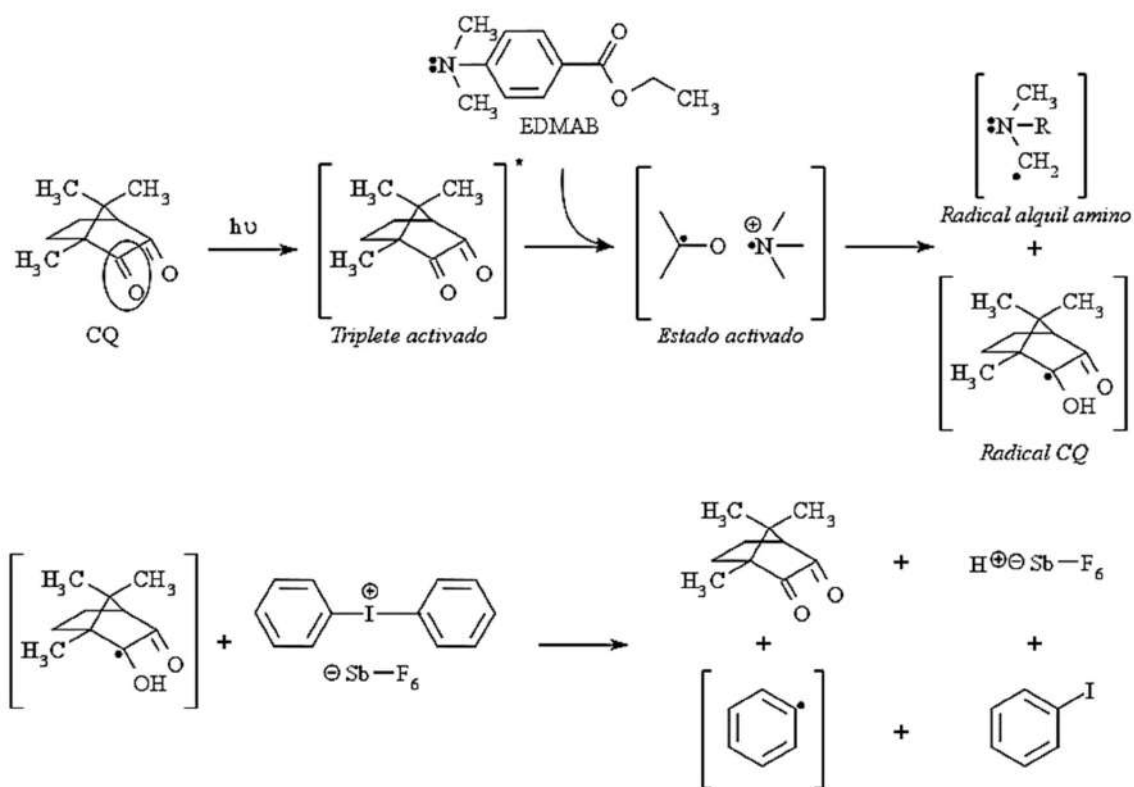


- *Transferencia*



**Figura AII. 6.** Etapas del mecanismo de polimerización catiónica en cadena.

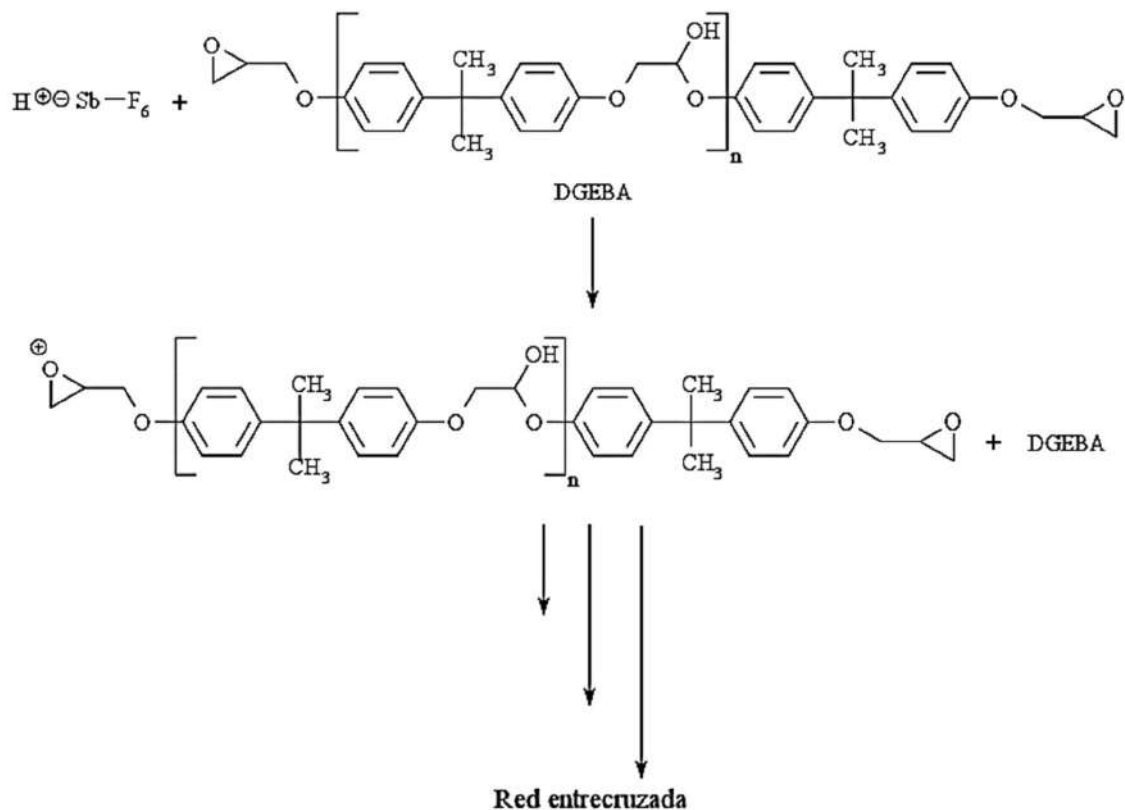
En este trabajo, hemos usado un protocolo dual de foto y termo polimerización. La polimerización catiónica en cadena es el mecanismo que se encuentra involucrado en la fotopolimerización del monómero DGEBA, desencadenado por la excitación de las especies fotoreactivas presentes en la mezcla de reactivos iniciales. Mientras que el mecanismo presente en el paso de curado térmico es la polimerización aniónica en cadena, que se verá en la próxima sección.



**Figura AII. 7.** Etapa de iniciación para la polimerización catiónica en cadena para el monómero DGEBA a partir del uso de especies fotoreactivas.

La irradiación con luz visible produce la excitación de la CQ a un singlete, que es rápidamente convertido a un estado triplete. La excitación de la molécula de CQ es reducida por la amina terciaria EDMAB dando lugar a radicales libres ceto y alfa-amino, luego estos radicales son oxidados por la sal de iodonio (SI) para generar las especies catiónicas. (Figura AII. 7)

En la figura siguiente, Figura AII. 8, se resumen los pasos de propagación y terminación por combinación que dan como resultado el entrecruzamiento químico.

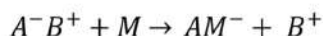


**Figura AII. 8.** Propagación y terminación de la polimerización catiónica en cadena para el monómero DGEBA.

### ***Sección III. Mecanismo de polimerización aniónica en cadena***<sup>118</sup>

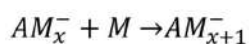
El mecanismo presente en el paso de termocurado es la polimerización aniónica en cadena, representado por las siguientes etapas.

1) Etapa de iniciación



dónde  $M$  presenta enlaces insaturados

2) Etapa de propagación

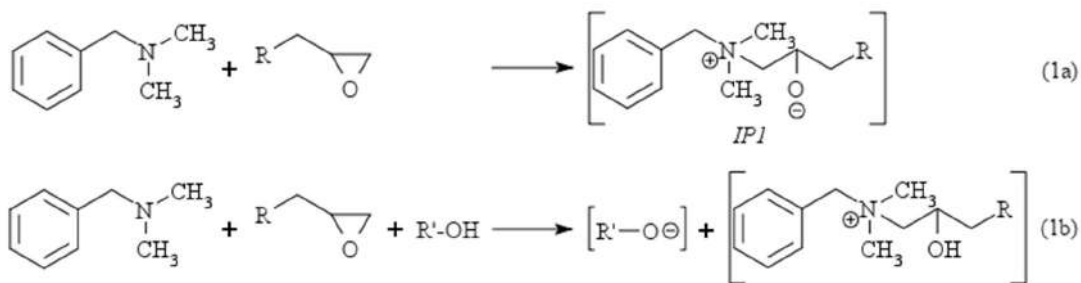


3) Etapa de terminación

Mientras haya monómero disponible, no hay reacción de terminación.

**Figura AII. 9.** Etapas del mecanismo de polimerización aniónica en cadena.

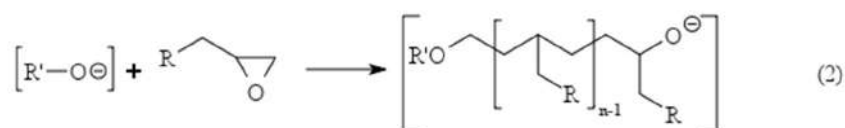
Una de las posibles formas de polimerizar monómeros epoxi es mediante el uso de aminas terciarias que actúan como iniciadores de la polimerización aniónica. Las reacciones de polimerización iniciadas a partir de aminas terciarias tienen un mecanismo complejo y fueron objeto de un análisis detallado por Dell Erba y col.,<sup>118</sup> A partir de dicho trabajo, se consideró el siguiente posible mecanismo para la polimerización aniónica basado en dos tipos de reacción de iniciación.



**Figura AII. 10.** Etapa de iniciación para el mecanismo de polimerización en cadena aniónico propuesto por Dell Erba y col.,<sup>118</sup>.

En la reacción 1a (Figura AII. 10 a), la amina ataca de manera directa a un grupo epoxi del monómero, resultando en un zwitterion IP1. La reacción 1b (Figura AII. 10 b), por otro lado, consiste en la formación de un anión alcóxido RO<sup>-</sup> mediante un estado de transición trimolecular.

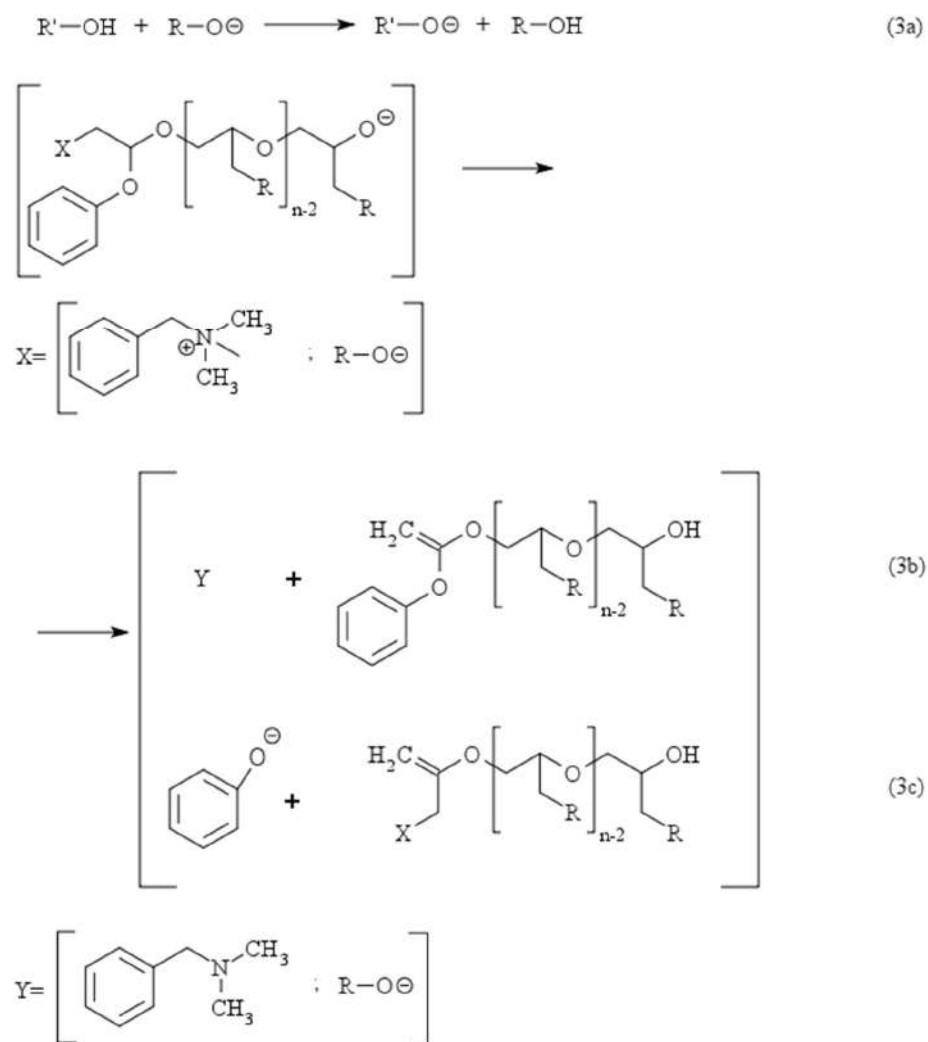
En ausencia de alcoholes o de cualquier especie donora de protones, la reacción exhibe un comportamiento autocatalítico seguido por un largo período de inducción. Este tiempo puede acortarse, y la velocidad máxima de reacción crece al adicionar alcoholes, indicando que el camino más favorable es aquel en el que el RO<sup>-</sup> actúa como intermediario, ya que es más efectivo que el IP1 y la homopolimerización de los grupos epoxi comienza. Sumado a esto, se producen varios pasos de transferencia de cadena, que también están presentes en el mecanismo de reacción.



**Figura AII. 11.** Etapa de propagación para el mecanismo de polimerización en cadena aniónica propuesto por Dell Erba y *col.*,<sup>118</sup>

En la Figura AII. 11, reacción 2, se muestra una posible vía de propagación para el crecimiento de las cadenas poliméricas donde generando la apertura del anillo epoxi se favorece la adición del grupo R'.

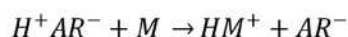
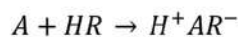
En la figura siguiente, Figura AII. 12, la reacción 3a, muestra una transferencia de cadena generada por la presencia de los alcóxidos. En las reacciones 3b y 3c se produce un intercambio de cadenas reactivas intramolecular que tiene por finalidad, generar cadenas de polímero con grupos vinil e hidroxil como terminales, con la generación de una amina terciaria o un grupo alcóxido activo.<sup>194,195</sup> Los pasos 3b, 3c pueden involucrar la abstracción de hidrógenos de cualquier grupo CH presente en el (n-2) repitiendo unidades,<sup>196</sup> en cada caso se genera un extremo de cadena activo que corresponde a un grupo alcóxido.



**Figura AII. 12.** Etapa de transferencia de cadena para el mecanismo de polimerización en cadena aniónico propuesto por Dell Erba y *col.*<sup>118</sup>

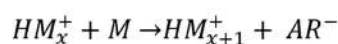
***Sección IV. Mecanismo propuesto para la síntesis one-pot de nanocompuestos AuNPs/epoxi<sup>164</sup>***

*1) Etapa de iniciación*



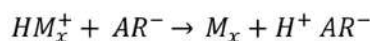
*2) Etapa de Reducción de Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup>*

*3) Etapa de propagación*

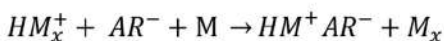


*4) Etapa de terminación o transferencia*

- *Terminación*



- *Transferencia*



**Figura AII. 13.** Etapas propuestas para el mecanismo de formación de AuNPs/DGEBA.

A continuación, se desarrolla el mecanismo propuesto. Según este enfoque, la CQ se excita con la radiación de la luz visible a su estado singlete, que rápidamente evoluciona al estado triplete. El triplete excitado es reducido por un donador de protones dando como productos radicales libres ceto que, a su vez, reducen el HAuCl<sub>4</sub> a AuNPs. En simultáneo, otra porción de radicales libres es oxidada por la SI generando súper ácidos de Brønsted, que inician la polimerización catiónica en cadena. De esta manera, la formación de AuNPs y la formación de la red entrecruzada ocurren concomitantemente en un proceso *one-pot*.

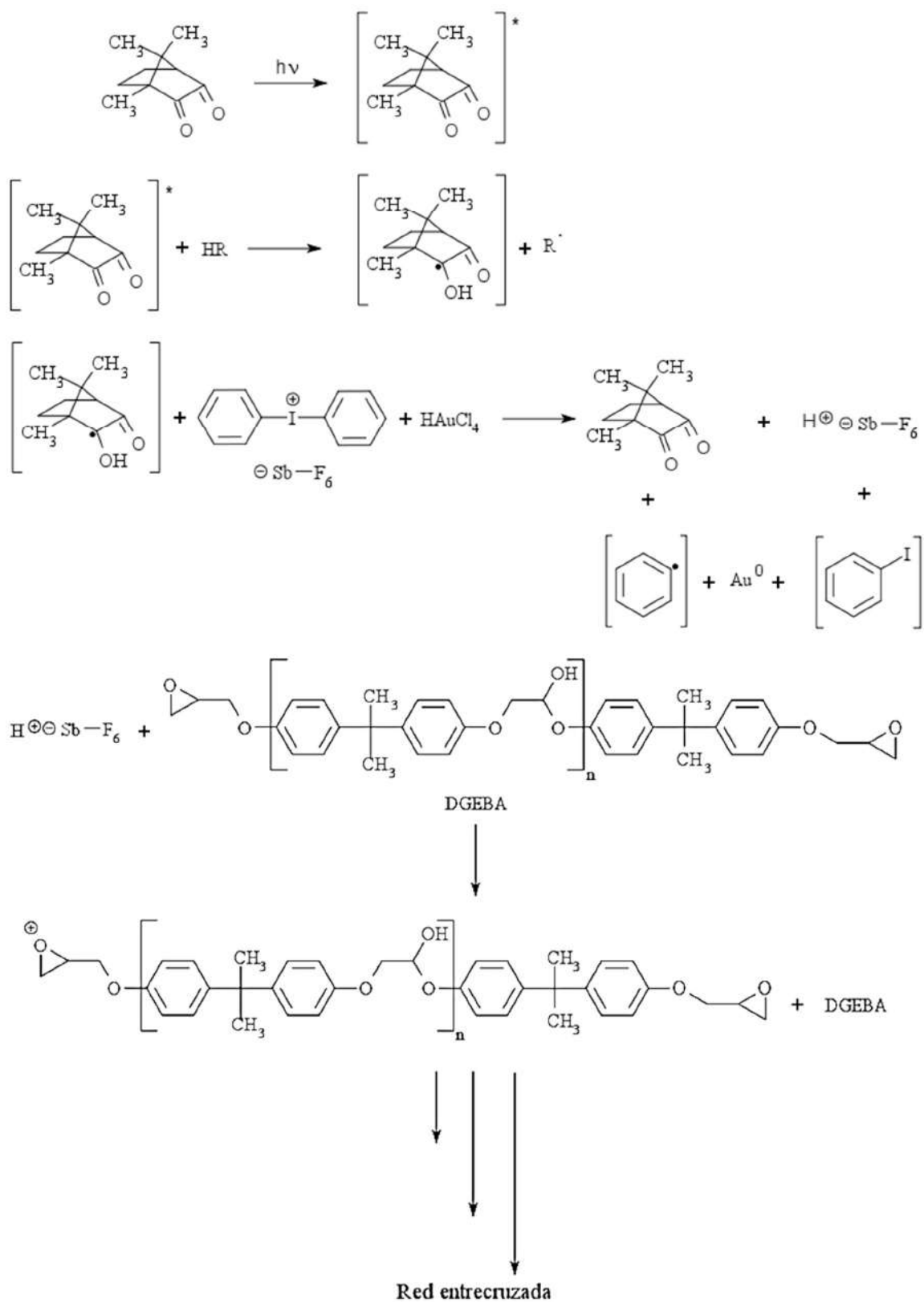


Figura AII. 14. Mecanismo propuesto para la síntesis *one-pot* de nanocompuestos AuNPs/DGEBA.

Anexo III

Análisis de  
cristalización

---

### Anexo III. Análisis de cristalización

**Tabla AIII. 1.** Datos termodinámicos extraídos de los ensayos de DSC.

Muestra	$T_{f,PEO}$ (°C)	$\Delta H_{f,PEO}$ (J/g)	$T_{f,PE}$ (°C)	$\Delta H_{f,PE}$ (J/g)
CPB puro	43,2 23,4	23,76 11,51	100,7 88,8	79,59
30 %p/p CPB/PEODMA	19,3	1,64	100,8	18,72
20 %p/p CPB/PEODMA	22,6	1,89	100,3	13,37
10 %p/p CPB/PEODMA	19,1	1,11	100,7	5,61
5 %p/p CPB/PEODMA	9,8	0,21	100,9	2,83

$$\text{Grado de cristalinidad } (\chi_c) = \frac{\Delta H_f}{f * \Delta H_f^\circ}$$

$$\chi_{c,PE} = \frac{\Delta H_{f,PE}}{f_{PE} * 293 \text{ J/g}} \quad \chi_{c,PEO} = \frac{\Delta H_{f,PEO}}{f_{PEO} * 196,6 \text{ J/g}}$$

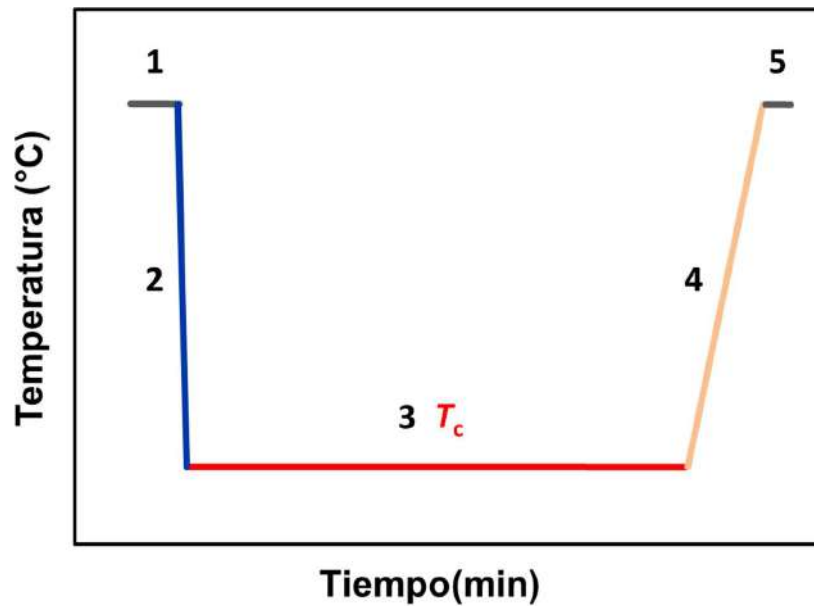
$$\%Cristalinidad(PE) = \left( \frac{\chi_{c,PE}}{\chi_{c,PE \text{ en CBP puro}}} \right) * 100 \quad \%Cristalinidad(PEO) = \left( \frac{\chi_{c,PEO}}{\chi_{c,PEO \text{ en CBP puro}}} \right) * 100$$

**Tabla AIII. 2.** Grado de cristalinidad y porcentajes de cristalinidad.

Muestra	$\chi_{c(PE)}$	$\chi_{c(PEO)}$	%Cristalinidad PE	%Cristalinidad PEO
CPB puro	0,58	0,24		
30 %p/p CPB/PEODMA	0,43	0,05	74,14	20,8
20 %p/p CPB/PEODMA	0,35	0,09	60,31	37,5
10 %p/p CPB/PEODMA	0,39	0,12	67,24	42,7
5 %p/p CPB/PEODMA	0,38	0,04	66,61	16,95

### Cinética isotérmica para el bloque PE en el CPB puro

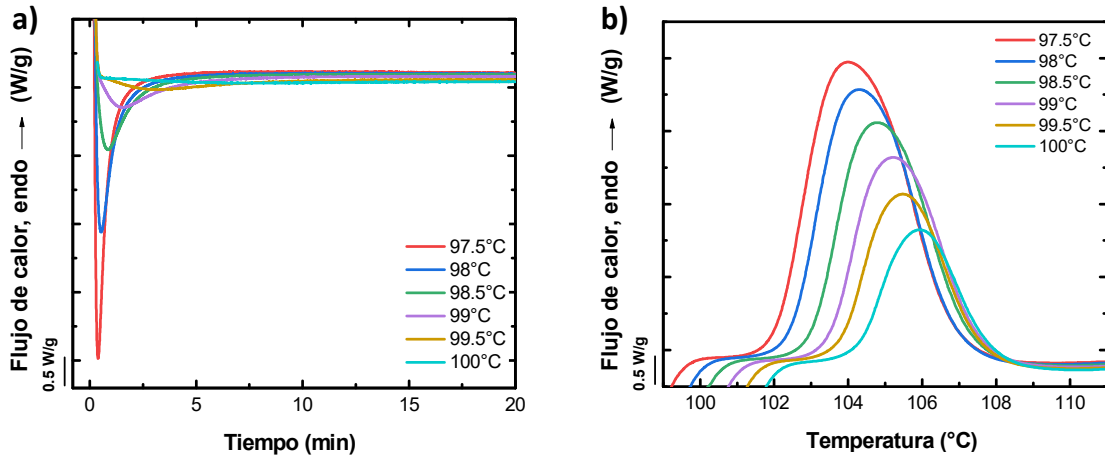
Se realizó el estudio de la cinética isotérmica para el bloque polietileno en el CPB puro, que se utilizará como referencia para el estudio de las mezclas CPB/PEGDMA. Este análisis consiste en el procedimiento planteado por Lorenzo *y col.*,<sup>150</sup> Para establecer el protocolo, se utilizaron los datos obtenidos del análisis inicial de DSC dinámico que se muestra en la Figura II.1. Dicho protocolo se detalla a continuación, (Figura AIII. 1):



**Figura AIII. 1.** Programa térmico utilizado para el análisis de cinética isotérmica para PE. 1) Borrado de historia térmica a 120°C durante 3 minutos. 2) Enfriamiento desde 120°C a  $T_c$  a 60 °C/min. 3) Paso isotérmico a  $T_c$  durante un tiempo suficiente para que se dé por finalizada la cristalización, es decir, cuando la exoterma se completa. 4) Calentamiento de  $T_c$  a 120°C a 20 °C/min. 5) Paso isotérmico a 120°C.

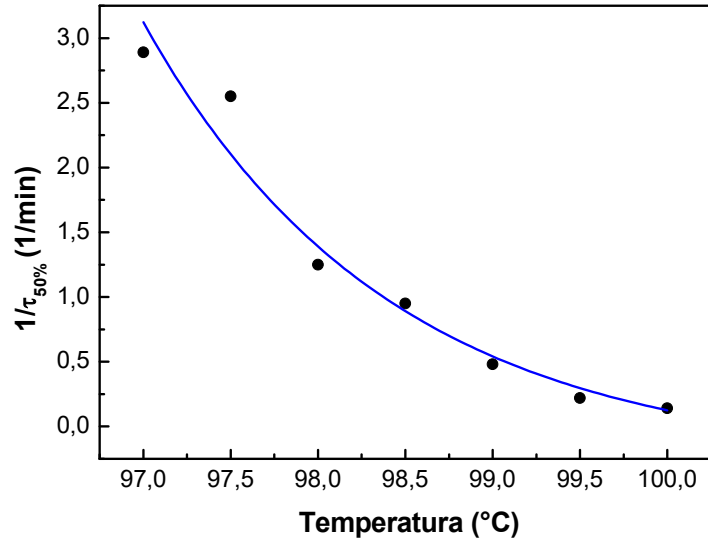
La  $T_c$  se define como la temperatura donde no se observe ninguna cristalización previa y en la que sea posible medir la cristalización en el paso isotérmico. La menor  $T_c$  fue 97,5°C que es el inicio del pico de cristalización para el PE obtenido en el barrido inicial. Se ensayaron un total de 8 o 10  $T_c$ , con variaciones de 0,5 °C entre ellas. La entalpía de fusión para calcular la cristalinidad relativa alcanzada en función de la máxima entalpía medida para cada formulación

se calcula a partir del barrido de calentamiento del paso 4. En la Figura AIII. 2 se muestran los resultados obtenidos.



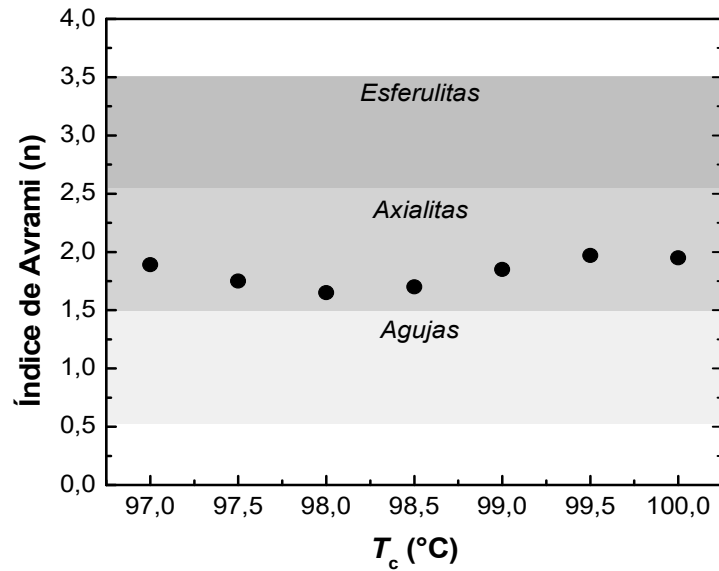
**Figura AIII. 2.** a) Exoterma de cristalización para PE en CPB puro para cada  $T_c$ . b) Endotermas de fusión subsiguientes a cada tratamiento.

En la Figura AIII. 2 a) se pueden observar las exotermas correspondientes a las diferentes  $T_c$  elegidas. En la Figura AIII. 2 b), el área bajo la curva representa la entalpía de fusión que disminuye a medida que  $T_c$  aumenta, ya que la fracción de cristales que se forma también es cada vez menor. A partir de las integrales de las exotermas obtenidas, es posible obtener el valor de  $\tau_{50\%}$ , que puede ser definido como el tiempo necesario para alcanzar el 50 % de la conversión desde el estado desordenado al cristalino para cada valor de  $T_c$ . Su inversa es una medida experimental equiparable a la velocidad de cristalización global, que incluye tanto la nucleación como el crecimiento de las estructuras cristalinas. A medida que la  $T_c$  aumenta, el tiempo en que se alcanza el pico de cristalización también aumenta, ya que el sub enfriamiento es menor y la cristalización primaria se vuelve más lenta. (Figura AIII. 3)



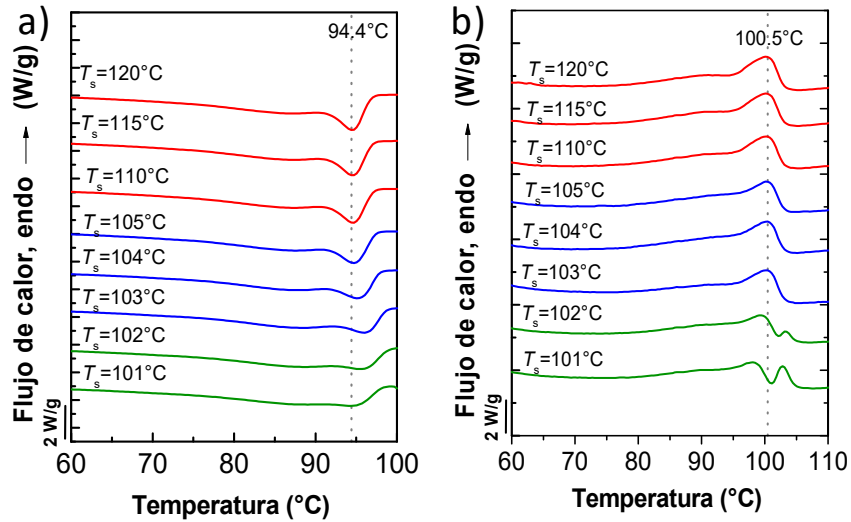
**Figura AIII. 3.** En puntos negros, la velocidad de cristalización global ( $1/\tau_{50\%}$ ) para PE en CPB puro. La línea sólida es para guiar el ojo.

A continuación, se muestran los índices de Avrami calculados para PE en el CPB puro, donde todos los valores son cercanos a 2, que pueden vincularse con agregados de cristales 2D de nucleación instantánea. (Figura AIII. 4)

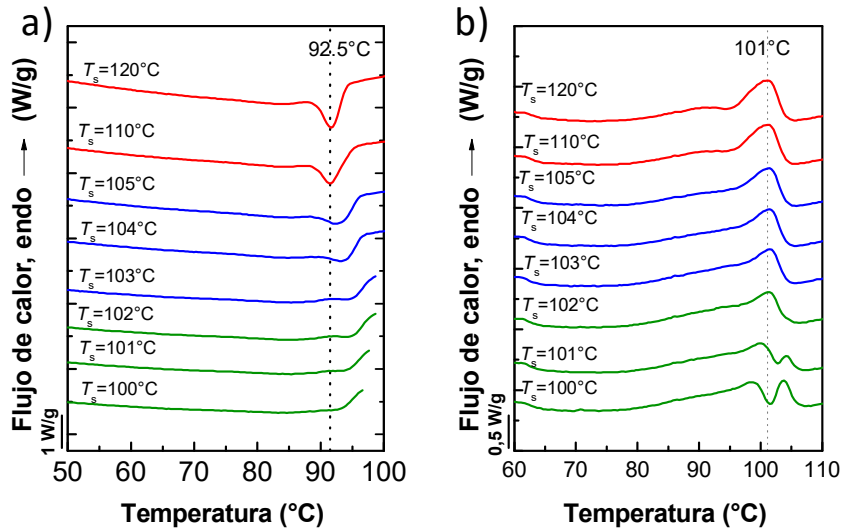


**Figura AIII. 4.** Índice de Avrami calculado a partir de las exotermas de cristalización en caliente.

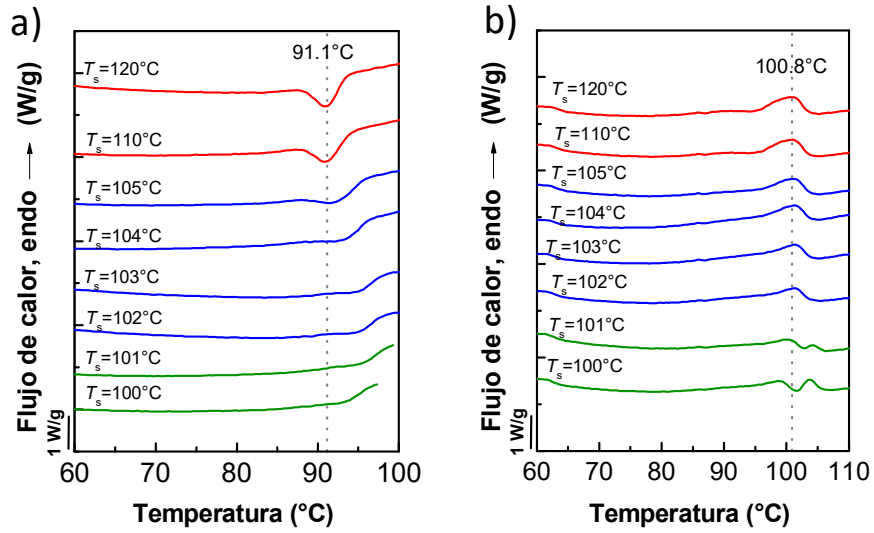
**Resultados para el tratamiento de autonucleación para muestras PEGDMA puro y CPB/PEGDMA**



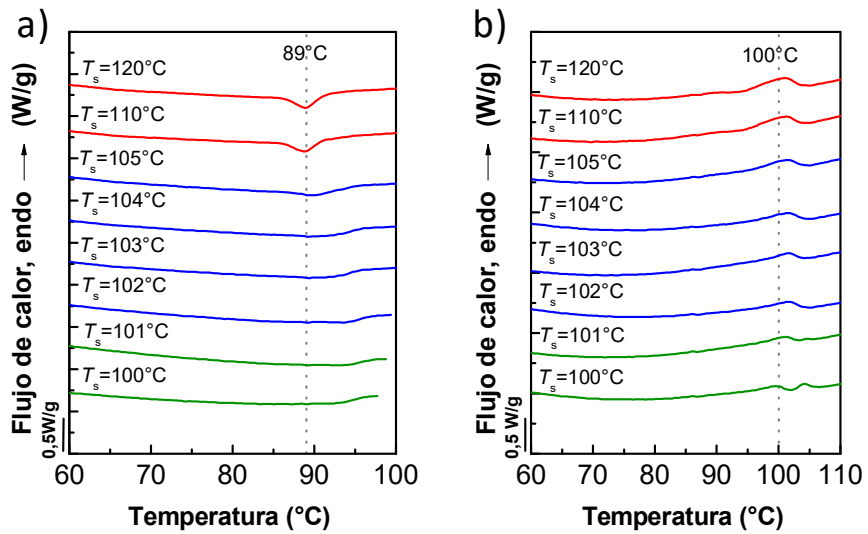
**Figura AIII. 5.** Ensayo de DSC en a) enfriamiento y b), calentamiento luego del tratamiento SN a diferentes temperaturas  $T_s$  (indicadas por encima de cada curva) para una muestra de CPB puro.



**Figura AIII. 6.** Ensayo de DSC en a), enfriamiento y b), calentamiento luego del tratamiento SN a diferentes temperaturas  $T_s$  (indicadas por encima de cada curva) para una muestra fotocurada de 20 %p/p de CPB/PEGDMA.



**Figura AIII. 7.** Ensayo de DSC en a), enfriamiento y b), calentamiento luego del tratamiento SN a diferentes temperaturas  $T_s$  (indicadas por encima de cada curva) para una muestra fotocurada de 10 %p/p de CPB/PEGDMA.



**Figura AIII. 8.** Ensayo de DSC en a), enfriamiento y b), calentamiento luego del tratamiento SN a diferentes temperaturas  $T_s$  (indicadas por encima de cada curva) para una muestra fotocurada de 5 %p/p de CPB/PEGDMA.

La ciencia es una construcción continua.  
Ningún trabajo de investigación es aislado  
ni se realiza individualmente.  
Nadie llega a donde está por sí solo.  
Somos el resultado de aquellos  
que vinieron antes que nosotros,  
y lo que pudimos hacer con ello.

Este es mi humilde aporte  
a la construcción del conocimiento en el área de  
la Ciencia de los Materiales.  
Gracias por leer seis años de investigación  
resumidos en este trabajo de Tesis.