



# UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA FACULTAD DE INGENIERÍA

# Autoensamblado de copolímeros en bloque semicristalinos en matrices poliméricas

Jessica Gutiérrez González

## TESIS PRESENTADA PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

Ileana Alicia Zucchi

Walter Fabián Schroeder

Marzo 2025



RINFI es desarrollado por 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 <u>Licencia Creative Commons</u> <u>Atribución- NoComercial-Compartirlgual 4.0</u> <u>Internacional</u>.

## Autorización Repositorio Institucional RINFI

#### Repositorio Institucional RINFI, Facultad de Ingeniería, UNMDP

En calidad de TITULARES de los derechos de autor de la obra que se detalla a continuación, y sin infringir según mi conocimiento derechos de terceros, por la presente informo a la Facultad de Ingeniería de la UNMDP mi decisión de concederle en forma gratuita, no exclusiva y por tiempo ilimitado la autorización para:

- Publicar el texto del trabajo más abajo indicado, exclusivamente en medio digital, en el sitio web de la Facultad y/o Universidad, por Internet, a título de divulgación gratuita de la producción científica generada por la Facultad, a partir de la fecha especificada.
- 2) Permitir a la Biblioteca que, sin producir cambios en el contenido, establezca los formatos de publicación en la web para su más adecuada visualización y la realización de copias digitales y migraciones de formato necesarias para la seguridad, resguardo y preservación a largo plazo de la presente obra:

Autor 1: Jessica Gutiérrez González Documento:19130433 Teléfono: 11-23973541 E-mail: Jessica.gutierrez.quimica@gmail.com	fessico futiérrez / Firma 1
Director/a: Ileana Alicia Zucchi	Hucchi
Documento:25876922 Leg11425	Firma Director/a

2. Título obtenido: Doctora en Ciencia de Materiales

3. Identificación/Título de la Obra: Autoensamblado de copolímeros en bloque semicristalinos

en matrices poliméricas

 $\odot$ 

4. BY NC ND AUTORIZO la publicación bajo con la licencia Creative Commons BY-NC-ND Atribución-NoComercial-Sin Obra Derivada.

5. Nota de Embargo: Para aquellas obras que NO pueden ser de acceso a texto completo por razones de acuerdos previos con empresas o instituciones; por razones de índole comercial u otras razones; se procederá según lo establecido en Art. 6 de la Ley 26899 de Repositorios digitales institucionales de acceso abierto:

**ARTICULO 6°** — En caso que las producciones científico-tecnológicas y los datos primarios estuvieran protegidos por derechos de propiedad industrial y/o acuerdos previos con terceros, los autores deberán proporcionar y autorizar el acceso público a los metadatos de dichas obras intelectuales y/o datos primarios, comprometiéndose a proporcionar acceso a los documentos y datos primarios completos a

partir del vencimiento del plazo de protección de los derechos de propiedad industrial o de la extinción de los acuerdos previos antes referidos.

Asimismo, podrá excluirse la difusión de aquellos datos primarios o resultados preliminares y/o definitivos de una investigación no publicada ni patentada que deban mantenerse en confidencialidad, requiriéndose a tal fin la debida justificación institucional de los motivos que impidan su difusión. Será potestad de la institución responsable en acuerdo con el investigador o equipo de investigación, establecer la pertinencia del momento en que dicha información deberá darse a conocer. A los efectos de la presente ley se entenderá como "metadato" a toda aquella información descriptiva sobre el contexto, calidad, condición o características de un recurso, dato u objeto, que tiene la finalidad de facilitar su búsqueda, recuperación, autentificación, evaluación, preservación y/o interoperabilidad.

En razón de lo expuesto, si el Trabajo se encuentra comprendido en el caso de que su producción esté protegida por derechos de Propiedad Industrial y/o acuerdos previos con terceros que implique la confidencialidad de los mismos, el/la directora/a debe indicar a continuación motivos y fecha de finalización del embargo:

NO SE AUTORIZA la publicación antes de la fecha \_\_/\_/ \_\_\_ por lo siguientes motivos: ......

Cumplido el plazo del embargo, estará accesible a texto completo según contempla la normativa vigente.

Director/a del TF





# UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA FACULTAD DE INGENIERÍA

# Autoensamblado de copolímeros en bloque semicristalinos en matrices poliméricas

Jessica Gutiérrez González

## TESIS PRESENTADA PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

Ileana Alicia Zucchi

Walter Fabián Schroeder

Marzo 2025

### UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

## FACULTAD DE INGENIERÍA

#### **TESIS DOCTORAL**

## AUTOENSAMBLADO DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE SEMICRISTALINOS EN MATRICES POLIMÉRICAS

Autora: Lic. Jessica Gutiérrez González

Directora: Dra. Ileana Alicia Zucchi

Codirector: Dr. Walter Fabián Schroeder

Fecha de defensa: 9 de mayo 2025

Lugar de defensa:

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata

#### Fuentes de financiamiento:

Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional de Mar del Plata.

#### Jurados:

Dra. Cecilia Inés Álvarez Igarzabal (Universidad Nacional de Córdoba)

Dr. Andrés Eduardo Ciolino (Universidad Nacional del Sur)

Dra. María José Galante (Universidad Nacional de Mar del Plata)

## Prefacio

Mis primeros pasos en la investigación me llevaron a estudiar metabolitos secundarios y péptidos. Desde entonces, mi fascinación no ha dejado de crecer, especialmente por la capacidad de ciertas moléculas para organizarse de forma espontánea en estructuras jerarquizadas que, a primera vista, parecen imposibles de concebir. Esta maravilla de la naturaleza reveló el poder de lo invisible y me animó a profundizar en el comportamiento de los materiales.

Sin embargo, alcanzar este doctorado no ha sido sencillo. La distancia con mis seres queridos, sumada a presupuestos de investigación inestables y políticas cambiantes, puso a prueba mi determinación en múltiples ocasiones. Además, la pandemia de COVID-19 y la mudanza de los laboratorios de mi grupo de investigación prolongaron mi estancia más de lo previsto. Aun así, cada obstáculo encontró su contrapeso en el apoyo constante de mi familia, mis amigos y mis directores de tesis, quienes me sostuvieron con su afecto y compromiso.

El resultado de esta investigación ofrece una contribución para comprender y modular estructuras cristalinas 1D dentro de matrices poliméricas, empleando copolímeros de baja polidispersidad como modelo. Pero este logro va más allá de lo académico. Como mujer proveniente de un entorno sociocultural donde aún persisten rasgos machistas, culminar un doctorado reviste un profundo significado, es un testimonio de empoderamiento para mí y, espero, para otras mujeres que deseen seguir un camino similar.

Una experiencia transformadora durante mi formación fue un curso sobre selección de materiales. Allí descubrí que, de la misma manera que los materiales

i

dúctiles pueden deformarse sin romperse, las personas también podemos adaptarnos y resistir ante la presión constante. A la par, la llamada "fatiga de los materiales" me enseñó que los esfuerzos repetidos, sin descanso, terminan por agotar cualquier sistema. Comprender este paralelismo me motivó a cultivar la flexibilidad y el equilibrio necesarios para no fracturarme en el camino.

He comprobado que el doctorado es más una prueba de resistencia que de velocidad y que mi principal contrincante siempre fui yo misma. Al final, la búsqueda de mis propios límites me impulsó a superarlos. Anhelo que esta tesis, con sus hallazgos y reflexiones, sea de utilidad para futuros proyectos y, sobre todo, que inspire a otras personas a creer en su capacidad de forjarse, reformarse y resistir, tal como lo hacen los mejores materiales.

## Resumen

La creciente demanda de materiales poliméricos funcionales con propiedades ajustables ha impulsado la investigación de copolímeros de bloque semicristalinos capaces de autoensamblarse en nanoestructuras bien definidas. Esta tesis describe la síntesis, caracterización y estudio de estructuras unidimensionales (1D) basadas en poliestireno-*bloque*-poli(óxido de etileno) (PS-*b*-PEO), con distintas masas molares y bajos índices de polidispersidad, incorporadas en diversas matrices de poliestireno (PS).

La metodología adoptó un enfoque termodinámico-cinético que permitió determinar cómo la masa molar del copolímero y las condiciones de almacenamiento influyen en la morfología final. Esto posibilitó inducir una transición controlada desde estructuras discoidales hasta nanoestructuras 1D con longitudes entre 297 nm y más de 10.000 nm, dependiendo de los parámetros de procesamiento. La caracterización exhaustiva mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), ensayos dinámicomecánicos (DMA) y medidas del ángulo de contacto permitió correlacionar la morfología con las propiedades de los materiales.

Los resultados demostraron que tanto la masa molar como la proporción de PS son factores críticos para la estabilidad y dimensiones de las nanoestructuras 1D formadas. La adición de divinilbenceno (DVB) a la matriz de PS preservó estas morfologías a temperaturas superiores a la Tg del PS y aumentó significativamente la estabilidad térmica. Los análisis TGA revelaron que el copolímero de mayor masa molar retrasa el inicio de la degradación, mientras que el de menor masa molar, al presentar

iii

dominios cristalinos más extensos, alcanza mayor resistencia térmica inicial, aunque con un residuo final reducido.

La presencia de nanoestructuras 1D modifica propiedades como el módulo de almacenamiento y la humectabilidad, ofreciendo posibilidades de ajuste para aplicaciones específicas. Este estudio demuestra que el control simultáneo de la termodinámica de separación de fases, la cinética de cristalización y la densidad de entrecruzamiento constituye un método eficaz para diseñar materiales con propiedades térmicas, mecánicas y superficiales ajustables, con potencial aplicabilidad en recubrimientos, membranas y dispositivos de liberación controlada.

Palabras clave: Copolímeros de bloque, Autoensamblado, Estructuras unidimensionales (1D), Poliestireno-*bloque*-poli(óxido de etileno) (PS-*b*-PEO).

#### Abstract

The increasing demand for functional polymeric materials with tunable properties has prompted research into semicrystalline block copolymers capable of self-assembling into well-defined nanostructures. This thesis details the synthesis, characterization, and study of one-dimensional (1D) structures based on polystyrene-*block*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO), with varying molar masses and low polydispersity indices, incorporated into various polystyrene (PS) matrices.

The methodology employed a thermodynamic-kinetic approach that enabled the determination of how the copolymer molar mass and storage conditions influence the final morphology. This facilitated the induction of a controlled transition from discoidal structures to 1D nanostructures with lengths ranging from 297 nm to over 10.000 nm, depending on the processing parameters. Comprehensive characterization using transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic-mechanical analysis (DMA), and contact angle measurements allowed the correlation between morphology and material properties.

The results demonstrated that both molar mass and PS proportion are critical factors for the stability and dimensions of the formed 1D nanostructures. The addition of divinylbenzene (DVB) to the PS matrix preserved these morphologies at temperatures above the glass transition temperature (Tg) of PS and significantly enhanced thermal stability. TGA analyses revealed that the higher molar mass copolymer delays the onset of degradation, whereas the lower molar mass copolymer, exhibiting more extensive

v

crystalline domains, achieves greater initial thermal resistance, although with a reduced final residue.

The presence of 1D nanostructures has been demonstrated to modify properties such as storage modulus and wettability, offering tunability for specific applications. This study shows that simultaneous control of phase separation thermodynamics, crystallization kinetics, and crosslinking density constitutes an effective method for designing materials with adjustable thermal, mechanical, and surface properties, with potential applicability in coatings, membranes, and controlled release devices.

Keywords: Block copolymers, Self-assembly, One-dimensional (1D) nanostructures, Polystyrene-*block*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO).

## Índice general

Prefacioi
Resumen iii
Abstractv
Índice generalvii
Glosario x
Producción científicaxiii
1.Introducción general1
Índice2
1.1. Introducción
1.2. Nanociencia y nanotecnología4
1.3. Nanoestructuras 1D9
1.4. Objetivos de la tesis
1.5. Relevancia en el contexto actual 28
1.6. Estructura del documento29
1.7. Referencias
2.Justificación de la metodología37
Índice
2.1. Introducción
2.2. Justificación de los mecanismos de síntesis40
2.3. Elección del sistema polimérico42
2.4. Evaluación de la polimerización47
2.5. Modelo de Flory-Huggins51
2.6. Construcción de los diagramas de fases60
2.7. Conclusiones74

2.8. Referencias	75
3.Influencia del bloque insoluble, PEO	77
Índice	
3.1. Introducción	
3.2. Resultados	
3.3. Conclusiones	
3.4. Referencias	
4.Influencia de la estructura del copolímero y las condiciones de síntesis	
Índice	
4.1. Introducción	
4.2. Resultados	
4.3. Conclusiones	159
4.4. Referencias	
5.Nanocristales 1D de PEO en matrices termorrígidas de PS	
Índice	
5.1. Introducción	
5.2. Resultados	
5.3. Conclusiones	
5.4. Referencias	195
6.Propiedades finales de los materiales	
Índice	
6.1. Introducción	
6.2. Resultados	
6.3 Conclusiones	
6.4. Referencias	

7.Conclusiones	233
Índice	234
7.1. Recapitulación de objetivos	235
7.2. Principales hallazgos	235
7.3. Perspectivas de investigación	239
7.4. Conclusión	241
8.Metodología experimental y equipamiento	
Índice	243
8.1. Materiales	244
8.2. Preparación de muestras	255
8.3. Equipamiento y técnicas	258
8.4. Referencias	

## Glosario

Abreviatura	a Término (inglés)	Traducción (español)
AI	Initial Self-Assembly	Autoensamblado inicial
	Attenuated Total Reflectance-Fourier	Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia
AIR-FIIR	Transform Infrared Spectroscopy	Total Atenuada
BCP	Block Copolymer	Copolímero en bloque
CDSA	Crystallization-Driven Self-Assembly	Autoensamblado inducido por cristalización
CMC	Critical Micelle Concentration	Concentración micelar crítica
CQ	Camphorquinone	Canforquinona
DMA	Dynamic Mechanical Analysis	Análisis mecánico dinámico
DRX	X-Ray Diffraction	Difracción de rayos X
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Calorimetría diferencial de barrido
DVB	Divinylbenzene	Divinilbenceno
E'	Storage Modulus (DMA)	Módulo de almacenamiento (DMA)
Ε''	Loss Modulus (DMA)	Módulo de pérdida (DMA)
EDMAB	Ethyl 4-(dimethylamino)benzoate	Etil-4-dimetil amino benzoato
FTID		Espectroscopía infrarroja por transformada
FIIK	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	de Fourier
G	Free energy	Energía libre
G'	Storage Modulus (Rheometry)	Módulo de almacenamiento (Reometría)
G''	Loss Modulus (Rheometry)	Módulo de pérdida (Reometría)
h	Lamellar thickness	Espesor lamelar
H-BCP	High molecular weight Block Copolymer	Copolímero en bloque de alta masa molar
	Material with 10% H-BCP in PS matrix stored	Material con 10% H-BCP en matriz de PS
п-Р3-20 С	at 20°C	almacenada a 20 °C
	Material with 10% H-BCP in PS matrix stored	Material con 10% H-BCP en matriz de PS
H-PS-5 C	at 5°C	almacenada a 5 °C
	Material with 10% H-BCP in PS matrix	Material con 10% H-BCP en matriz de PS sin
H-PS-SINT I	without thermal treatment	tratamiento térmico
I	Intensity (SAXS/WAXS)	Intensidad (ensayos SAXS/WAXS)
IP	Polydispersity Index	Índice de polidispersidad
К	Kelvin (Temperature unit)	Kelvin (unidad de temperatura)
k	kilo (10 <sup>3</sup> )	Prefijo para mil unidades (10 <sup>3</sup> )
L-BCP	Low molecular weight Block Copolymer	Copolímero en bloque de baja masa molar
	Material with 10% L-BCP in crosslinked DVB	Copolímero L-BCP en matriz entrecruzada
T-DAR	matrix	con divinilbenceno

	Material with 10% L-BCP in PS matrix	Copolímero L-BCP en matriz de PS sin
L-P3	without storage	almacenamiento
1.0		Longitud promedio en número de las
LN	Number-average length of hanostructures	nanoestructuras
M-BCP	Medium molecular weight Block Copolymer	Copolímero en bloque de masa molar media
МОТ	Transmission Optical Microscopy	Microscopía óptica de transmisión
Mn	Number Average Molecular Weight	Masa molar promedio en número
Mw	Weight Average Molecular Weight	Masa molar promedio en peso
n	Avrami Exponent	Coeficiente de Avrami
nm	Nanometer	Nanómetro
N <sub>A</sub>	Avogadro's number	Número de Avogadro
NIR	Near Infrared Spectroscopy	Espectroscopía en el infrarrojo cercano
Nagg	Aggregation Number	Número medio de cadenas por micela
PEO	Polyethylene Oxide	Polióxido de etileno
PP	Probe Position	Posición de la sonda
PS	Polystyrene	Poliestireno
PS- <i>b</i> -PEO	Polystyrene-block-Polyethylene Oxide	Poliestireno-bloque-Polióxido de etileno
DIMDS	Practice Induced MicroPhase Separation	Microseparación en fases inducida por
KIIVIF 3	Reaction-induced MicroPhase Separation	reacción
S	Area per polymer chain	Superficie ocupada por cada cadena de PS
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering	Dispersión de rayos X a bajo ángulo
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopía electrónica de barrido
St	Styrene	Estireno (monómero)
Τ°	Temperature	Temperatura
Тс	Crystallization Temperature	Temperatura de cristalización
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
Tf	Fusion Temperature	Temperatura de fusión
Tfin	Final Decomposition Temperature	Temperatura final de descomposición
Tg	Glass Transition Temperature	Temperatura de transición vítrea
TGA	Thermogravimetric Analysis	Análisis termogravimétrico
Tini	Initial Decomposition Temperature	Temperatura de inicio de descomposición
Tmáx	Maximum Decomposition Temperature	Temperatura máxima de descomposición
TOM	Transmission Optical Microscopy	Microscopía óptica de transmisión
UV-Vis	Ultraviolet–Visible Spectroscopy	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
WAXS	Wide-Angle X-ray Scattering	Dispersión de rayos X a ángulo amplio
XRD	X-Ray Diffraction	Difracción de rayos X
fPEO	PEO phase volume fraction	Fracción volumétrica de la fase PEO
q	Scattering vector	Vector de dispersión

α	Monomer-to-polymer conversion	Conversión de monómero a polímero
6	Interfacial tension or surface energy	Tensión interfacial o parámetro de energía
0	parameter	superficial
θ	Theta angle (XRD)	Ángulo theta en difracción de rayos X
μm	Micrometer	Micrómetro
ρ <sub>ΡΕΟ</sub>	Density of crystalline PEO	Densidad del cristal de PEO
v	Folding parameter nanocrystals	Parámetro de plegamiento de nanocristales
Φ	Volume Fraction	Fracción en volumen
<u> </u>	Volume fraction of components in ternary	Fracción en volumen de cada componente
Ψ1, Ψ2, Ψ5	systems	en sistemas ternarios
Φα, Φβ	Volume fraction in $\alpha$ and $\beta$ phase	Fracción en volumen en fase $\alpha$ y $\beta$
х	Flory-Huggins Interaction Parameter	Parámetro de interacción de Flory-Huggins
VA D	Interaction parameter between blocks A and	Parámetro de interacción entre bloques A y
χар	В	В
хN	v times Polymorization Degree	Producto del parámetro de interacción por
χιν	χ times rolymenzation Degree	el grado de polimerización

## Producción científica

## Trabajos publicados en revistas

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2025). Enhancing thermal stability of one-dimensional poly (ethylene oxide) nanocrystals via matrix chemical crosslinking. *Polymer*, *316*, 127884.

**Gutiérrez-González, J.,** Ceolin M., Schroeder W.F., & Zucchi I.A. (2023) "Controlling block copolymer one-dimensional self-assembly in polymeric matrices." *Soft Matter*, Vol. 19, No. 18.

Gutiérrez-González, J., Leyes M.D.F., Ritacco H.A., Schroeder W.F., & Zucchi I.A. (2021). "Long PEO based nanoribbons generated in a polystyrene matrix." *Soft Matter*, Vol. 17, No. 8.

**Gutiérrez-González, J.,** Schmarsow, R. N., Rojo, Ú. M. M., Puig, J., Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2020). "Block Copolymer Micelles Generated by Crystallization-Driven Self-Assembly in Polymer Matrices." *Science Reviews - from the End of the World*, 1(3), 47-64.

## Trabajos presentados en eventos científicos

**Gutiérrez-González, J.,** Herrera J.M., Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2025). Recubrimientos nanoestructurados avanzados a partir de copolímeros PS-*b*-PEO: síntesis y propiedades. *III Jornadas Sobre Tecnología de Recubrimientos*. La Plata, Argentina, 24 y 25 de abril. Universidad Nacional de La Plata.

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2023). Explorando la síntesis de nanoestructuras unidimensionales en una matriz polimérica. *8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*. Córdoba, Argentina, 7 y 8 de septiembre. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2023). Estrategias para mejorar la estabilidad térmica de nanoestructuras 1D en matrices de poliestireno a través del

entrecruzamiento con divinilbenceno. XV Simposio Argentino de Polímeros y I Congreso de materiales compuestos. Mar del Plata, Argentina, 5-7 de diciembre. Universidad Nacional de Mar del Plata.

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2021). Modulación de la longitud de nanocintas autoensambladas de PS-*b*-PEO. *VII Encuentro Argentino de Materia Blanda*. (Virtual), 27-29 de septiembre. Universidad Nacional San Martín.

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2021). Influencia de la temperatura de cristalización sobre la longitud de las nanocintas de base PEO generadas por autoensamblado inducido por cristalización en una matriz de poliestireno. *XX Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados.* (Virtual), 11-14 de mayo. Universidad Nacional de Mar del Plata.

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2019). Nanocintas de PS-*b*-PEO dispersas en poliestireno obtenidas mediante autoensamblado inducido por cristalización. *XIII Simposio Argentino de Polímeros.* Buenos Aires, Argentina, 9-11 de octubre. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires.

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2018). Nanostructures of PS-*b*-PEO obtained by microphase separation induced by polymerization styrene. *V Congreso Nacional de Nanotecnología*. Pucón, Chile, 25-29 de noviembre. Centro de Desarrollo para Nanociencia y la Nanotecnología.

**Gutiérrez-González, J.,** Schroeder, W. F., & Zucchi, I. A. (2018). PS-*b*-PEO nanostructures with semicrystalline core dispersed in a PS matrix. *XVI Simposio Latinoamericano de Polímeros y XIV Congreso Iberoamericano de Polímeros.* Mar del Plata, Argentina, 5-7 de diciembre. Universidad Nacional de Mar del Plata.

Capítulo 1

Introducción general

## Índice

1.1. Introducción
1.2. Nanociencia y nanotecnología
1.2.1. Contexto histórico y científico
1.2.2. Principios fundamentales de la nanoescala5
1.2.3. Polímeros en la nanotecnología7
1.3. Nanoestructuras 1D9
1.3.1. Propiedades y aplicaciones
1.3.2. Fabricación de estructuras 1D9
1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1D en matrices poliméricas
1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1D en matrices poliméricas
1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1D en matrices poliméricas
1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1D en matrices poliméricas    13    1.4. Objetivos de la tesis  27    1.4.1. Objetivo general  27
1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1D en matrices poliméricas    13    1.4. Objetivos de la tesis  27    1.4.1. Objetivo general  27    1.4.2. Objetivos específicos  27
1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1D en matrices poliméricas    1.3    1.4. Objetivos de la tesis    27    1.4.1. Objetivo general    27    1.4.2. Objetivos específicos    27    1.5. Relevancia en el contexto actual
1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1D en matrices poliméricas131.4. Objetivos de la tesis271.4.1. Objetivo general271.4.2. Objetivos específicos271.5. Relevancia en el contexto actual281.6. Estructura del documento29

## 1.1. Introducción

La capacidad de manipular la materia átomo por átomo ya no es una visión futurista, sino una realidad que está redefiniendo el conocimiento en la ciencia de materiales. En la icónica conferencia *"There's Plenty of Room at the Bottom"* (1959), Richard Feynman planteó una visión revolucionaria sobre la posibilidad de controlar la materia a escalas atómicas y moleculares [1]. Su propuesta no se limitaba a miniaturizar dispositivos ya existentes, sino a construir objetos completamente nuevos, átomo por átomo, abriendo un vasto horizonte de posibilidades.

Feynman imaginó almacenar información en espacios diminutos, fabricar máquinas moleculares capaces de trabajar con precisión atómica y diseñar materiales con propiedades personalizadas. Este discurso, aunque especulativo en su momento, anticipó conceptos que décadas después se convertirían en pilares fundamentales de la nanociencia y nanotecnología. Fue una invitación a explorar un territorio inexplorado, mirar "hacia abajo" —a la escala más pequeña— donde las leyes de la física ofrecen una inmensa diversidad de oportunidades.

El desarrollo de metodologías basadas en la síntesis química y técnicas avanzadas de caracterización permitió explorar y manipular la materia a nivel nanométrico. La síntesis de nanoestructuras de tamaño y forma controlados (triángulos, cubos, tubos, alambres, varillas, fibras, etc.), su autoensamblado, sus propiedades y sus posibles aplicaciones son objeto de rigurosas investigaciones, haciendo realidad la visión de Feynman en el contexto de materiales [2].

## 1.2. Nanociencia y nanotecnología

Se han publicado numerosas reseñas y libros de texto sobre la nanociencia y la nanotecnología, los cuales respaldan su posición como áreas científicas y tecnológicas de vanguardia en el siglo XXI. Este reconocimiento se fundamenta en los avances logrados en investigaciones tanto fundamentales como aplicadas durante las últimas décadas [3–9]. Las propiedades físicas únicas de estos nuevos materiales se explican por sus características estructurales, que ocupan un estado intermedio entre los átomos individuales y los materiales macroscópicos [10].

## 1.2.1. Contexto histórico y científico

Sus raíces históricas se remontan a prácticas antiguas, como el uso de nanopartículas metálicas en los vidrios de las catedrales góticas, en las pinturas y esmaltes renacentistas [11,12]. Estos ejemplos muestran cómo las propiedades ópticas y estructurales de los materiales fueron manipuladas inadvertidamente a nivel nanométrico. Además, los experimentos de Michael Faraday con nanopartículas de oro en el siglo XIX sentaron las bases científicas para comprender las propiedades únicas de los materiales a escala nanométrica [13,14]. Por ejemplo, la Copa de Lycurgus (siglo IV d.C.) demuestra cómo nanopartículas metálicas pueden influir en las propiedades ópticas de los materiales [15].

Asimismo, la naturaleza ha sido una fuente inagotable de inspiración para el diseño de materiales funcionales. Las alas de mariposas Morpho generan colores estructurales mediante nanoarquitecturas que manipulan la luz [16], mientras que las hojas de loto presentan superficies nanoscópicas superhidrofóbicas que facilitan la

eliminación de contaminantes [17]. Estos ejemplos ilustran cómo los sistemas biológicos emplean estrategias nanométricas con alta eficiencia.

El autoensamblado molecular, un proceso clave en la organización jerárquica de sistemas biológicos, se destaca por su capacidad para disponer moléculas en nanoestructuras estables mediante interacciones no covalentes. Ejemplos como las hélices alfa del ADN, las estructuras cristalinas de proteínas y las fibrillas de colágeno (diámetros entre 5 y 500 nm) evidencian el alto nivel de complejidad y orden alcanzable a estas dimensiones [18].

## 1.2.2. Principios fundamentales de la nanoescala

Los nanomateriales presentan propiedades únicas que emergen al reducir sus dimensiones a la escala nanométrica, comprendida entre 1 – 100. A medida que las dimensiones de los materiales se reducen dentro de esta escala, sus propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y electrónicas cambian significativamente. Estas se conocen como Propiedades de Escala (*Size Dependent Properties*). Por ejemplo, el efecto de confinamiento cuántico en nanopartículas altera sus propiedades ópticas, permitiendo la sintonización de colores según el tamaño de las partículas. Asimismo, la conductividad térmica y eléctrica puede variar debido a la dispersión de electrones y fotones, lo que impacta el rendimiento en aplicaciones electrónicas y fotónicas.

Al disminuir el tamaño del objeto, la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen aumenta drásticamente, lo que influye en la reactividad química y en fenómenos como la adsorción y la catálisis. Esta característica es particularmente relevante en catalizadores heterogéneos y en materiales para almacenamiento de energía.

A su vez, las interfaces entre diferentes materiales, como el núcleo y la corona en nanopartículas o las interfaces en nanocompuestos, desempeñan un papel crucial en determinar las propiedades globales del sistema. Estas interacciones afectan directamente propiedades mecánicas, térmicas y ópticas, siendo clave en aplicaciones avanzadas como membranas y dispositivos electrónicos.

Para comprender y categorizar la diversidad de los nanomateriales, se pueden clasificar en función de sus dimensiones características. Esta clasificación se basa en el número de dimensiones restringidas al rango nanométrico (<100 nm), permitiendo una comprensión más clara de sus propiedades físicas y químicas únicas [19,20]. Como se ilustra en la Figura 1.1, los nanomateriales se dividen en cuatro categorías principales:

#### **OD** Todas las dimensiones (x, y, z) en nanoescala

Dos dimensiones (x, y) en nanoescala, otra dimensión no (L)



Una dimension (d) en nanoescala,

otras dos dimensiones (L, L) no

2D



1D

3D Sin dimensiones en nanoescala



Figura 1.1. Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones. Imagen adaptada de **[20]**.

 $d \le 100 \text{ nm}$ 

Cero dimensiones (0-D): Incluyen nanopartículas que son esencialmente esféricas o de formas irregulares. Estas estructuras tienen aplicaciones prácticas en catálisis, donde la alta relación superficie-volumen mejora la eficiencia, y en medicina, como agentes de contraste para imágenes o sistemas de liberación controlada de fármacos.

Unidimensionales (1-D): Comprenden nanohilos, nanovarillas, nanocintas, nanotubos y nanofibras. Estas estructuras destacan en dispositivos electrónicos y sensores debido a su alta relación de aspecto, que mejora la conductividad eléctrica y térmica. También son esenciales en membranas de filtración y sistemas de almacenamiento de energía.

Bidimensionales (2-D): Como capas delgadas y películas, son útiles en recubrimientos ópticos y eléctricos. Por ejemplo, los materiales 2D como el grafeno presentan propiedades mecánicas excepcionales y una alta conductividad, lo que los hace ideales para electrónica flexible y baterías avanzadas.

Tridimensionales (3-D): Comprenden estructuras volumétricas autoensambladas o aglomerados que ofrecen propiedades mecánicas avanzadas y aplicaciones en andamios para ingeniería de tejidos, almacenamiento de hidrógeno y recubrimientos protectores.

## 1.2.3. Polímeros en la nanotecnología

La nanotecnología integra conocimientos históricos, biológicos y tecnológicos para crear materiales innovadores y sostenibles. Entre estos, los nanocompuestos poliméricos han emergido como una solución clave, diseñados y controlados a escalas

inferiores al micrómetro. El ejemplo más claro de un polímero nanocompuesto está representado por una dispersión de nanoobjetos en una matriz polimérica. Sin embargo, lograr una dispersión uniforme en matrices poliméricas sigue siendo un desafío crítico, ya que la agregación de nanoobjetos puede comprometer las propiedades deseadas del material final. Otro aspecto fundamental es la compatibilidad interfacial, que determina cómo interactúan las nanoobjetos con la matriz polimérica, afectando propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Abordar estos problemas es crucial para garantizar el rendimiento óptimo de los nanocompuestos en aplicaciones avanzadas. Las propiedades finales de estos materiales no dependen únicamente de su composición química, sino también de su arquitectura molecular y organización jerárquica [21–23].

La ciencia de polímeros ha experimentado un crecimiento notable desde mediados del siglo XX, impulsada por la necesidad de materiales ligeros, versátiles y resistentes. Con la irrupción de la nanotecnología, los nanocompuestos poliméricos se han convertido en una estrategia central para modular propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas a escalas nanométricas [24–26]. Este avance ha dado lugar a materiales adaptados a campos tan diversos como la biomedicina, la electrónica flexible, la liberación controlada de fármacos y las membranas inteligentes [27–29].

A pesar de su éxito, persisten desafíos importantes en la producción de nanocompuestos poliméricos. Como se mencionó anteriormente, la dispersión uniforme de nanopartículas en matrices poliméricas y la compatibilidad interfacial son áreas activas de investigación que buscan garantizar propiedades óptimas en aplicaciones industriales.

## 1.3. Nanoestructuras 1D

## 1.3.1. Propiedades y aplicaciones

Las nanoestructuras de morfología 1D —como nanocintas y nanofibras destacan por su alta relación de aspecto, rigidez, propiedades mecánicas singulares y características de transporte únicas [30–35]. Estas propiedades hacen de las estructuras 1D candidatos atractivos para aplicaciones avanzadas. En membranas para purificación de agua, las nanofibras permiten una filtración eficiente y selectiva gracias a su alta relación de superficie a volumen y su porosidad controlada, lo que mejora la retención de contaminantes y el flujo de agua. En sensores biomédicos, estas estructuras ofrecen alta sensibilidad y especificidad para la detección de biomoléculas como proteínas y ADN, facilitando diagnósticos rápidos y precisos. En dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías de iones de litio, las nanofibras actúan como conductores eficaces de electrones e iones, mejorando la capacidad y la estabilidad del ciclo de carga y descarga.

### 1.3.2. Fabricación de estructuras 1D

Actualmente, la fabricación de nanoestructuras 1D en entornos de laboratorio se lleva a cabo mediante técnicas nanolitográficas avanzadas, como la escritura con haces de electrones o iones focalizados, la creación de patrones con sondas proximales, y la litografía de rayos X o ultravioleta extrema [36–38]. Estas metodologías ofrecen un control excepcionalmente preciso sobre las dimensiones y geometrías de las nanoestructuras, lo que las hace ideales para aplicaciones especializadas, como dispositivos microelectrónicos y sistemas de alta precisión. Sin embargo, la

implementación práctica de estas técnicas a escala industrial enfrenta limitaciones importantes, incluidas los elevados costos, la baja velocidad de producción y la complejidad técnica inherente.

En contraste, los métodos no convencionales basados en la síntesis química emergen como una alternativa altamente prometedora. Estos enfoques permiten la generación de una amplia diversidad de materiales con propiedades personalizables, gracias a su escalabilidad intrínseca, costos reducidos y flexibilidad en las condiciones de procesamiento. Además, estos métodos aprovechan principios como el autoensamblado molecular, que facilita la formación espontánea de nanoestructuras 1D con alta uniformidad y precisión. Estas características posicionan a los métodos químicos como una solución práctica y versátil para satisfacer las demandas crecientes de materiales nanoestructurados en aplicaciones industriales.

La formación de nanoestructuras 1D está profundamente relacionada con el proceso de cristalización. Este proceso comprende dos etapas principales: la nucleación y el crecimiento. Durante la nucleación, los bloques de construcción moleculares, como cadenas poliméricas, iones o moléculas pequeñas, alcanzan una concentración crítica que les permite agregarse en núcleos estables. Estos núcleos, a su vez, actúan como puntos de inicio para el crecimiento controlado, donde los monómeros o unidades adicionales se incorporan progresivamente en la red cristalina, haciendo crecer la estructura en una dirección preferencial.

Controlar con precisión este proceso es un desafío significativo, particularmente en la síntesis de polímeros nanoestructurados. Para obtener cristales con una morfología uniforme y una composición homogénea, es fundamental regular el

suministro de bloques de construcción, garantizando su integración ordenada en la red cristalina. Además, el desarrollo de estructuras cristalinas perfectas requiere un equilibrio dinámico y reversible entre las unidades estructurales en la superficie sólida y las presentes en una fase fluida, ya sea vapor, solución o fundido. Este equilibrio facilita la alineación precisa de las cadenas poliméricas o moléculas, promoviendo un orden estructural a largo alcance en la matriz cristalina. El diseño de métodos sintéticos para nanoestructuras 1D requiere abordar simultáneamente el control de parámetros críticos como las dimensiones, la morfología y la monodispersidad. Diversos métodos químicos han sido desarrollados o revisados recientemente para proporcionar enfoques *bottom-up* que permitan un control más refinado sobre estos parámetros.

La Figura 1.2 ilustra varias estrategias sintéticas empleadas en la formación de nanoestructuras 1D. Estas incluyen el aprovechamiento de la anisotropía cristalográfica intrínseca de un sólido para dirigir el crecimiento unidimensional (Figura 1.2(a)), la introducción de una interfaz líquido-sólido que reduzca la simetría de una semilla (Figura 1.2(b)), y el uso de plantillas con morfologías 1D para guiar la formación de las estructuras (Figura 1.2(c)).

Adicionalmente, se han utilizado estrategias como el control de la sobresaturación para modificar el hábito de crecimiento de una semilla, el empleo de reactivos de recubrimiento para regular cinéticamente las tasas de crecimiento de distintas facetas (Figura 1.2(d)), el autoensamblado de nanoestructuras OD que se organizan en arreglos 1D (Figura. 1.2(e)), y la reducción de tamaño de microestructuras 1D para obtener equivalentes a escala nanométrica (Figura 1.2(f)). Aunque estas estrategias han ampliado considerablemente las posibilidades de síntesis de

nanoestructuras 1D, aún existen desafíos importantes. Aspectos como la reproducibilidad, la uniformidad y pureza del producto, el escalado eficiente y la rentabilidad económica, así como los mecanismos subyacentes de algunos métodos, requieren investigaciones adicionales y optimización para alcanzar su máximo potencial [39].



Figura 1.2. Estrategias sintéticas para la formación de nanoestructuras 1D. Las aproximaciones incluyen: (a) crecimiento basado en la anisotropía cristalográfica de un sólido; (b) reducción de simetría mediante una interfaz líquido-sólido; (c) uso de plantillas con morfologías 1D; (d) control cinético de tasas de crecimiento con reactivos de recubrimiento; (e) autoensamblado de nanoestructuras 0D para formar arreglos 1D; y (f) reducción de tamaño de microestructuras 1D. Imagen adaptada de [39].

# 1.3.3. Mecanismos para la formación de estructuras 1Den matrices poliméricas

El desarrollo de nanofibras poliméricas marcó un punto de inflexión en la ciencia de materiales, demostrando cómo el confinamiento dimensional y la reducción de tamaño al rango mesoscópico pueden influir significativamente en las propiedades físicas de los polímeros [40]. Estos avances han coincidido con la creciente necesidad de superar las limitaciones inherentes a la miniaturización de materiales tradicionales, como el silicio, en sectores clave como la industria de semiconductores. Esto ha impulsado la búsqueda de nuevos enfoques y materiales que ofrezcan alternativas viables y sostenibles.

Desde entonces, la síntesis de estructuras poliméricas 1D, como nanotubos, nanohilos y nanovarillas, ha crecido rápidamente gracias al desarrollo de métodos sintéticos innovadores que permiten un control preciso sobre las dimensiones, morfologías y propiedades funcionales de estas estructuras. Entre los métodos más destacados se encuentran el electrospinning y co-electrospinning [41,42], que se basan en la aplicación de fuerzas electrostáticas para estirar soluciones o fundidos poliméricos, lo que permite la producción de nanofibras con control sobre su diámetro y morfología. También están los métodos basados en membranas [43], que emplean plantillas porosas para dirigir el crecimiento de estructuras tubulares o fibrilares, y la técnica TUFT (*Tubes by Fiber Templates*) [44,45], que utiliza plantillas fibrosas para fabricar nanotubos con precisión dimensional. La polimerización electroquímica dirige la formación de estructuras 1D dentro de plantillas, controlando el tamaño y la morfología durante el crecimiento [46,47]. Finalmente, las rutas químicas y de autoensamblado aprovechan

interacciones supramoleculares y principios termodinámicos para generar estructuras 1D con alto grado de orden y uniformidad [48–50].

Entre estas rutas, el autoensamblado molecular ha emergido como una estrategia particularmente prometedora para la síntesis de estructuras poliméricas 1D. Este enfoque utiliza las propiedades intrínsecas de los bloques constituyentes, como la afinidad química y las interacciones débiles (por ejemplo, fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno y cristalización), para guiar la formación espontánea de estructuras unidimensionales. Las ventajas del autoensamblado incluyen su escalabilidad, versatilidad en el diseño molecular y capacidad para producir nanoestructuras con propiedades altamente específicas, adaptadas a aplicaciones avanzadas.

El avance en la síntesis de nanoestructuras 1D ha sido impulsado por el desarrollo de enfoques que combinan principios de autoensamblado y técnicas químicas avanzadas. La integración de copolímeros de bloque (BCP) como modificadores dentro de este marco ha permitido un control más preciso sobre la morfología y organización de los dominios, facilitando la generación de polímeros nanoestructurados con propiedades específicas. Este enfoque no solo amplía las posibilidades en el diseño de materiales funcionales, sino que también establece una base conceptual para entender cómo los principios termodinámicos y cinéticos pueden guiar la formación de nanoestructuras 1D.

#### 1.3.3.1. Copolímeros de bloque

Como se muestra en la Figura 1.3, cuando se combinan diferentes monómeros en una misma cadena, se obtienen copolímeros, que pueden presentar distintas distribuciones: aleatorias, gradientes, alternantes, en injerto o en bloque. La versatilidad química de los monómeros y las condiciones de polimerización dan lugar a una variedad casi infinita de arquitecturas moleculares.



Figura 1.3. Esquema de copolímeros AB, según las diferentes distribuciones que adopten los monómeros que los conforman. Imagen adaptada de [51].

Entre los distintos copolímeros, los copolímeros de bloque (BCP, por sus siglas en inglés) representan una clase fascinante de materiales poliméricos heterogéneos desde su primera preparación exitosa mediante polimerización aniónica viviente en la década de 1950 [52]. Su capacidad para autoensamblarse en diversas morfologías, tanto en estado sólido como en solución, ha sido el foco de numerosos estudios. Esta cualidad de autoensamblado deriva del hecho de que dos o más unidades monoméricas químicamente distintas e inmiscibles están unidas covalentemente en secuencias discretas (bloques) a lo largo de la misma cadena polimérica. La incompatibilidad entre estos bloques induce generalmente una separación de fases intramolecular espontánea. Desde el punto de vista termodinámico, una entalpía de mezcla desfavorable y una baja entropía de mezcla obligan a los bloques a segregarse en regiones bien definidas. No obstante, la unión covalente entre ellos impide su separación completa, limitando la segregación a la nanoescala [53]. En otras palabras, el autoensamblado de los BCP es un proceso de autoorganización impulsado por interacciones físicas (como interacciones hidrofóbicas, van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ , electrostáticas, y enlaces de hidrógeno), que conduce a la formación de agregados supramoleculares estables.

El comportamiento de fases de un copolímero de dos bloques A y B o dibloque está determinado por varios parámetros, incluyendo la fracción volumétrica relativa de los bloques, el grado de polimerización total, definido como N =  $N_A$  +  $N_B$  (donde  $N_A$ y  $N_B$  son los grados de polimerización de los bloques A y B, respectivamente), y el parámetro de interacción Flory-Huggins ( $\chi_{AB}$ ), que determina el grado de incompatibilidad entre los bloques A y B.

El grado de segregación está parametrizado por el valor de la fracción volumétrica f, condicionado por el producto  $\chi N$ , que es inversamente proporcional a la temperatura. Cuando este producto es igual o menor a un valor crítico, el sistema es regido por efectos entrópicos, resultando en una fase desordenada. En contraste, si este producto supera el valor crítico, el sistema es dominado por el término entálpico, causando una transición orden-desorden.
#### 1.3.3.2. Autoensamblado en bulk

Cuando estas fases se ordenan, forman nanoestructuras organizadas con periodicidad entre 1 y 100 nm. Este fenómeno se ilustra claramente en la Figura 1.4, que ofrece ejemplos de las distintas estructuras ordenadas que pueden formarse bajo diferentes condiciones termodinámicas. La fracción volumétrica está asociada a la longitud relativa de los bloques y determina la morfología resultante. También, se observa como los copolímeros dibloque con segmentos de volumen comparable presentan una morfología lamelar. Aumentar el grado de asimetría composicional conduce a las fases giroide, cilíndrica y, por último, esférica.

La morfología resultante no solo es una curiosidad académica; tiene implicaciones prácticas inmediatas. Por ejemplo, la fase lamelar puede actuar como una barrera selectiva, útil en membranas para separación de gases o líquidos. Las fases cilíndricas o esféricas pueden emplearse en aplicaciones fotónicas, donde el espaciamiento nanométrico repetitivo modula la interacción con la luz. Además, el control de morfología es esencial en el desarrollo de plantillas (*templates*) para la nanofabricación dirigida, posibilitando la deposición localizada de nanopartículas metálicas o cerámicas en patrones ordenados.



Figura 1.4. Diagrama de fases y morfologías autoensambladas de un copolímero dibloque, en función de la composición y la incompatibilidad (χN). Imagen adaptada de [24].

El autoensamblado en un BCP con todos sus bloques amorfos está impulsado por una competencia entre contribuciones entálpicas, la energía interfacial entre los bloques, y contribuciones entrópicas debido al estiramiento de cadenas. En contraste, en un BCP con uno de sus bloques capaz de cristalizar, el autoensamblado está controlado por la competencia entre la incompatibilidad de los bloques y la fuerza impulsora de la cristalización [54]. Por lo tanto, el tipo de estructura resultante (lamelas, cilindros, esferas, u otras estructuras más complejas) y su tamaño pueden controlarse de manera precisa modificando la composición relativa, la secuencia, la compatibilidad entre los bloques o la arquitectura del copolímero, como ocurre en los BCP amorfos, pero también ajustando las condiciones de cristalización. Es conveniente aclarar una posible ambigüedad de términos comúnmente observada en la literatura en lo que se refiere al estudio de la separación de fases en BCP. Normalmente, se emplea el término "microseparación" para distinguir áreas separadas de unos pocos nanómetros en lugar de hablar de "nanoseparación", mientras que es común referirse a una "macroseparación" para tamaños cercanos al micrómetro o mayores. En este trabajo de Tesis, los términos "macro" y "microseparación" tendrán el significado generalmente utilizado en la literatura.

#### 1.3.3.3. Autoensamblado en solución

Cuando un BCP está compuesto por un bloque hidrofílico y otro hidrofóbico, se le atribuye una naturaleza anfifílica. Si un BCP anfifílico se dispersa en un solvente selectivo, es decir, un solvente que disuelve a uno de los bloques, pero no al otro, el BCP se autoensambla formando una estructura micelar. En estas micelas, el bloque soluble se orienta hacia el exterior formando la corona, que interactúa favorablemente con el solvente, mientras que el bloque insoluble se agrupa en el núcleo de la micela para minimizar su exposición al solvente [55]. Como se representa en la Figura 1.5, los BCP tienden a autoorganizarse en diversas morfologías micelares como esferas, cilindros, plateletas, vesículas y otras formas más complejas [24]. Los factores que influyen en el tipo de micela formada incluyen la composición, la longitud de cada bloque, la temperatura, la concentración del BCP y la relación entre los parámetros de interacción bloque-solvente y bloque-bloque [24,56].



Figura 1.5. Esquema del autoensamblado de BCP en solución en diferentes morfologías. Imagen adaptada de [57].

La formación de micelas de BCP termodinámicamente estables con diversas morfologías se rige por tres factores principales que contribuyen a la energía libre del sistema: el grado de estiramiento de los bloques que constituyen el núcleo, la tensión interfacial entre el núcleo de la micela y el disolvente exterior, y las interacciones repulsivas entre las cadenas que forman la corona. Por lo tanto, las morfologías pueden ser controladas mediante la modificación de factores que afecten a cualquiera de estas tres contribuciones, tales como variaciones en la composición y concentración del copolímero, la naturaleza del solvente, o la presencia de aditivos como iones u homopolímeros.

La longitud relativa de los bloques es un factor determinante en la morfología desarrollada. La Figura 1.6 muestra el conocido mecanismo de cono-columna para las transiciones morfológicas. Cuando un BCP dibloque es altamente asimétrico, es decir, la fracción volumétrica del bloque insoluble ( $f_A$ ), es pequeña, los bloques A prefieren agregarse en microdominios esféricos, dejando que los bloques B los rodeen como "coronas" Figura 1.6(a). Esta forma proporciona al sistema el área interfacial más baja y una mayor entropía configuracional en relación con otras morfologías, por lo que es energéticamente favorable.

A medida que  $f_A$  aumenta a una temperatura fija, la fracción de volumen de las coronas (o la fracción de volumen efectiva del bloque B,  $f_B$ ) disminuye y se forman interfaces menos curvadas, las cadenas poliméricas tienen que adoptar nuevas disposiciones para reducir su estiramiento, lo que conduce a una transición morfológica de esferas a cilindros y a laminillas como en las Figura 1.7 (b) y (c).



Figura 1.6. Esquema de los posibles arreglos de cadenas poliméricas en diferentes morfologías de un BCP dibloque AB en solución cambiando de esfera (a), a cilindro (b), y a lamela (c),a medida que la fracción en volumen (fA) del bloque insoluble A (negro) se incrementa hasta 0,5. La curva punteada en cada morfología representa una parte de la interfase entre los dominios A y B. Imagen adaptada de [24].

La temperatura también es un factor importante, a temperaturas más altas aumentan la movilidad de las cadenas poliméricas, facilitando la reconfiguración estructural y afectando el tamaño y la estabilidad de las micelas.

El efecto de la concentración de copolímero en la morfología de los agregados micelares puede explicarse por la dependencia del número de agregación (Nagg, el número medio de cadenas de polímero en un agregado) con respecto a la concentración de copolímero. Para entenderlo se puede recurrir a la Ecuación 1.1 procedente de la teoría de micelas de tensioactivos de moléculas pequeñas.

$$N_{agg} = 2\sqrt{\frac{C}{CMC}}$$
 1.1

donde C representa la concentración de copolímero en la solución, mientras que CMC se refiere a la concentración crítica de micelización. La CMC es una propiedad característica que depende de la naturaleza del sistema surfactante-solvente y de factores como la temperatura. Aunque la CMC no depende directamente de la concentración del surfactante, ya que, por definición, es una concentración crítica por encima de la cual los surfactantes comienzan a autoensamblarse en micelas, puede verse influenciada por la interacción entre los bloques hidrofóbicos y el solvente ( $\chi$ ).

Al aumentar el contenido de un solvente que no es afín al bloque que forma el núcleo micelar, se incrementa el parámetro  $\chi$ . Este aumento reduce la CMC debido a la menor solubilidad del bloque, lo que favorece la formación de micelas y eleva el valor de Nagg. En consecuencia, bajo condiciones en las que el bloque es menos compatible con el solvente, se requiere una menor concentración de BCP para iniciar el autoensamblado, permitiendo ajustar la estabilidad y la morfología de las micelas.

La síntesis de nanoestructuras a partir de BCPs es representativa del enfoque bottom-up, donde la complejidad estructural emerge del orden molecular, sin necesidad de metodologías costosas a escalas nanométricas. Este contraste con los métodos topdown (como la litografía electrónica, el fresado iónico focalizado o la ablación láser), permite la autoorganización simultánea de millones de nanodominios idénticos, reduciendo costos y tiempo.

#### 1.3.3.4. Autoensamblado dirigido por cristalización (CDSA)

En la década de los 2000, se demostró el papel clave de la cristalización del núcleo en la formación de morfologías micelares 1D o 2D a través de estudios comparativos de autoensamblado solución de bloques cristalizables en BCPs con de poli(ferrocenildimetilsilano) (PFS) [58] y BCP relacionados con bloques amorfos formadores de núcleos [59]. Manners y Winnik et al., han estudiado el autoensamblado de BCP basados en PFS [60-62]como bloques cristalizables formadores de núcleos que dieron lugar a micelas cilíndricas tipo fibras. En la Figura 1.7 se esquematiza el primer informe que hizo este grupo sobre el crecimiento de estas micelas preexistentes tras la adición de BCP. Los autores demostraron que las caras cristalinas expuestas en cada extremo del núcleo de la micela permanecen vivientes y, por lo tanto, están disponibles para la posterior cristalización del polímero, mediante un proceso de crecimiento epitaxial, estableciendo así la noción de autoensamblado dirigido por cristalización (CDSA) [63].



Figura 1.7. Obtención de micelas cilíndricas mediante crecimiento epitaxial bidireccional a partir de pequeños cristalitos en forma de tallo como iniciadores para el CDSA de copolímeros en bloque PFS con un bloque cristalizable formador de núcleo. Imagen adaptada de [64]. El proceso de CDSA implica varias etapas clave: inicialmente, el bloque soluble se disuelve en el solvente selectivo, mientras que el bloque cristalizable forma pequeños núcleos cristalinos. A medida que avanza la cristalización, estos núcleos actúan como centros de nucleación que promueven el crecimiento de estructuras más grandes y ordenadas. La morfología final de las nanoestructuras depende de factores como la velocidad de cristalización, la concentración del copolímero, la temperatura y la naturaleza del solvente selectivo. Por ejemplo, una cristalización lenta favorece la formación de estructuras más ordenadas y de mayor tamaño, mientras que una cristalización rápida puede resultar en estructuras más pequeñas y menos ordenadas.

El CDSA típicamente produce nanoestructuras alargadas, como nanocintas o plateletas con secciones transversales planas, así como fibras y cilindros con secciones circulares. Se ha postulado que la morfología desarrollada está determinada por la competencia entre la cristalización del núcleo, que favorece el crecimiento de estructuras tipo placa extendida, y el estiramiento de la corona, que limita la expansión de las plateletas [65].

Qiu et al. informaron la obtención de una variedad de nanoestructuras bien definidas en solución utilizando copolímeros dibloque como el poli(ferroceno dimetilsilano)-*b*-poli(2-vinilpiridina) (PFS-*b*-P2VP) y poli(ferroceno dimetilsilano)-*b*-poli(dimetilsiloxano) (PFS-*b*-PDMS) [66,67]. En la Figura 1.8(Izq.) se revela que, a partir de una solución de cilindros con un núcleo PFS y una corona PDMS, al añadir unímeros PFS-*b*-P2VP, las micelas crecen en las dos direcciones

#### Capítulo 1 Introducción general



Figura 1.8. Formación de comicela cilíndrica a través de CDSA vivo. (Izq.) Comicela formada por la adición de unimeros PFS-*b*-P2VP a una solución de micelas cilíndricas de PFS-*b*-PDMS. (Der) Comicela formada con una secuencia inversa, adición de unímeros PFS-*b*-PDMS a una solución de micelas cilíndricas de PFS-*b*-P2VP. Imagen adaptada de [68].

Resulta interesante que dicha estrategia también pudo usarse en negativo como se presenta en la Figura 1.8(Der). Demostraron que es posible controlar el crecimiento y la longitud final mediante la adición adicional de copolímero de bloque, ya que los extremos de estas estructuras cristalinas permanecen vivos, permitiendo el crecimiento epitaxial, y bidireccional, del núcleo micelar.

#### 1.3.3.5. Autoensamblado de BCP dentro de matrices poliméricas

El concepto de autoensamblado de BCP en solventes orgánicos no reactivos ha sido exitosamente extendido para la preparación de materiales poliméricos nanoestructurados empleando monómeros reactivos [69]. En este enfoque, los precursores de la matriz polimérica actúan como solventes selectivos para uno de los bloques del BCP, promoviendo la formación de nanoestructuras micelares antes de la reacción de curado [26]. Estas nanoestructuras son posteriormente estabilizadas por la reacción de polimerización, lo que fija la morfología en el material final. Esta metodología se conoce como autoensamblado inicial.

Para que esta estrategia sea efectiva, es fundamental que uno de los bloques del BCP sea inmiscible con el solvente reactivo inicial, mientras que el otro bloque sea miscible y permanezca en esa condición durante todo el proceso de curado. De este modo, se evita la macroseparación de fases y se garantiza la estabilidad de las nanoestructuras dentro de la matriz [70].

Bajo ciertas condiciones, la morfología de las nanoestructuras puede evolucionar durante el curado debido a cambios en la compatibilidad termodinámica entre el bloque soluble y la matriz [26]. Esta flexibilidad permite ajustar las propiedades finales del material, lo que ha llevado a la formación de diversas morfologías, incluyendo nanoestructuras esféricas, cilíndricas y tipo gusano [70].

Cuando ambos bloques del BCP son solubles en los precursores de reacción, surge otro mecanismo conocido como microseparación de fases inducida por polimerización (RIMPS, por sus siglas en inglés). RIMPS aprovecha el cambio de solubilidad o miscibilidad de uno de los bloques durante la reacción de polimerización mientras el otro permanece soluble, induciendo la formación in situ de nanodominios segregados dentro de la matriz polimérica. Esta perspectiva integra la síntesis del polímero y la formación de la nanoestructura *in situ*, reduciendo pasos de procesamiento y evitando aglomeraciones posteriores.

Este control preciso permite no solo optimizar las propiedades de los materiales, sino también explorar aplicaciones innovadoras en matrices poliméricas, donde el CDSA y estrategias complementarias, como el autoensamblado inicial (AI) y la polimerización inducida por reacción (RIMPS), se integran para generar nanoestructuras funcionales.

El objetivo general de este plan de tesis es elucidar las condiciones de síntesis y procesamiento que permitan integrar dominios cristalinos 1D en matrices poliméricas por medio del autoensamblado de copolímeros de bloque anfifílicos.

# 1.4. Objetivos de la tesis

#### 1.4.1. Objetivo general

Elucidar la influencia de las condiciones de síntesis y procesamiento en la morfología y las propiedades finales de los materiales nanoestructurados obtenidos por medio del autoensamblado de copolímeros de bloque anfifílicos en una matrices poliméricas.

#### 1.4.2. Objetivos específicos

1. Determinar la relación entre los diferentes parámetros estructurales del copolímero de bloque seleccionado (naturaleza química, peso molecular, relación de bloques y grado de cristalinidad) y la morfología final desarrollada.

2. Comprender el efecto de las condiciones de síntesis sobre el proceso de autoensamblado de copolímeros de bloque semicristalinos.

 Establecer protocolos generales de síntesis de dispersiones micelares de copolímeros de bloque semicristalinos en matrices poliméricas basadas en poliestireno (PS).

4. Determinar la relación entre la morfología obtenida y las propiedades finales de los materiales desarrollados.

## 1.5. Relevancia en el contexto actual

El contexto científico-tecnológico actual exige materiales cada vez más adaptables y multifuncionales. La exploración profunda de la síntesis, caracterización y modulación de las propiedades de BCPs en estrategias como RIMPS, AI y CDSA, no solo contribuye a la comprensión fundamental de la nanoestructuración polimérica, sino que también sienta las bases para aplicaciones concretas. Los resultados derivados de estas investigaciones pueden tener impacto en áreas muy disímiles, como el desarrollo de materiales avanzados para electrónica orgánica [71] y, la obtención de materiales con mejores propiedades mecánicas en diferentes sistemas [72].

En este sentido, la investigación no se limita a la simple correlación entre estructura y propiedad, sino que aspira a la capacidad de diseñar materiales "a la carta", ajustando parámetros estructurales con precisión nanométrica para satisfacer requerimientos funcionales específicos. De esta forma, el presente trabajo se coloca en la intersección entre la ciencia de polímeros, la nanotecnología y la ingeniería de materiales avanzados, aportando conocimientos valiosos para la siguiente generación de materiales inteligentes.

## 1.6. Estructura del documento

La presente tesis, se ha diseñado para ofrecer al lector una visión integral del tema. Tras esta introducción general, se presentarán los fundamentos teóricos y experimentales que justifican la elección de los materiales y las metodologías empleadas en la síntesis y caracterización. Luego se mostrarán los resultados obtenidos y su discusión, así como las conclusiones y perspectivas futuras.

El propósito central es entender cómo la modulación de las condiciones de síntesis y autoensamblado en sistemas basados en copolímeros dibloque del tipo poliestireno-*bloque*-poli óxido de etileno (PS-*b*-PEO) puede conducir a nanoestructuras 1D a medida, dispersas en matrices poliméricas. Asimismo, se busca explorar el potencial de mecanismos como RIMPS, AI y CDSA para generar materiales innovadores, sentando las bases para su posterior aplicación industrial. Así, este trabajo aspira a contribuir a la ciencia fundamental de los polímeros y, a la vez, a la ingeniería de materiales, aportando capacidad para enfrentar los retos tecnológicos del presente y del futuro.

#### 1.7. Referencias

- 1. Feynman, R.P. Ere's Plenty of Room at the Bottom. *Eng Sci* 1960, *23*, 22–36.
- Wang, Z. *Electron Microscopy of Nanotubes*; Qinghua University Press Co., Ltd., 2004; ISBN 7302082138.
- Cavaleiro, A.; de Hosson, J.T. Nanostructured Coatings; Springer Science & Business Media, 2007; ISBN 0387487565.
- 4. Rao, C.N.R.; Deepak, F.L.; Gundiah, G.; Govindaraj, A. Inorganic Nanowires. *Progress in Solid State Chemistry* 2003, *31*, 5–147.

- Gleiter, H. Nanostructured Materials. Advanced Materials 1992, 4, 474–481, doi:https://doi.org/10.1002/adma.19920040704.
- Koch, C.C. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications;
   William Andrew, 2006; ISBN 0815518420.
- Hornyak, G.L.; Tibbals, H.F.; Dutta, J.; Moore, J.J. Introduction to Nanoscience and Nanotechnology; CRC press, 2008; ISBN 0429141513.
- Zhang, S.; Geryak, R.; Geldmeier, J.; Kim, S.; Tsukruk, V. V Synthesis, Assembly, and Applications of Hybrid Nanostructures for Biosensing. *Chem Rev* 2017, *117*, 12942–13038.
- Gleiter, H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. *Dedicated to Professor Dr.-Ing. Erhard Hornbogen on the occasion of his 65th birthday* 1995, 86, 78–83, doi:doi:10.1515/ijmr-1995-860202.
- 10. Suryanarayana, C. International Mater. *Reviews* 1995, *40*, 41–64.
- Pradell, T. Lustre and Nanostructures—Ancient Technologies Revisited. In Nanoscience and Cultural Heritage; Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Nenner, I., Eds.; Atlantis Press: Paris, 2016; pp. 3–39 ISBN 978-94-6239-198-7.
- 12. Zhang, Z.; Lee, Y.; Haque, M.F.; Leem, J.; Hsieh, E.Y.; Nam, S. Plasmonic Sensors Based on Graphene and Graphene Hybrid Materials. *Nano Converg* 2022, *9*, 28.
- Faraday, M. X. The Bakerian Lecture.—Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos Trans R Soc Lond* 1857, 145–181.
- Mathew, L.; Chandrasekaran, N.; Mukherjee, A. Biomimetic Synthesis of Nanoparticles: Science, Technology & Applicability. *Biomimetics learning from nature* 2010.
- Dekker, F.; Kool, L.; Bunschoten, A.; Velders, A.H.; Saggiomo, V. Syntheses of Gold and Silver Dichroic Nanoparticles; Looking at the Lycurgus Cup Colors. 2021, *3*, doi:doi:10.1515/cti-2019-0011.
- 16. Giraldo, M.A.; Stavenga, D.G. Brilliant Iridescence of Morpho Butterfly Wing Scales Is Due to Both a Thin Film Lower Lamina and a Multilayered Upper Lamina.

*Journal of Comparative Physiology A* 2016, *202*, 381–388, doi:10.1007/s00359-016-1084-1.

- Barthlott, W.; Mail, M.; Bhushan, B.; Koch, K. Plant Surfaces: Structures and Functions for Biomimetic Innovations. *Nanomicro Lett* 2017, *9*, 23, doi:10.1007/s40820-016-0125-1.
- Ottani, V.; Martini, D.; Franchi, M.; Ruggeri, A.; Raspanti, M. Hierarchical Structures in Fibrillar Collagens. *Micron* 2002, *33*, 587–596, doi:https://doi.org/10.1016/S0968-4328(02)00033-1.
- Kalantar-Zadeh, K.; Fry, B. *Inorganic Nanotechnology Enabled Sensors*; Springer, 2008; ISBN 0387324739.
- 20. Pitkethly, M.J. Nanomaterials–the Driving Force. *Materials today* 2004, *7*, 20–29.
- Kim, H.; Choi, J. Interfacial and Mechanical Properties of Liquid Crystalline Elastomer Nanocomposites with Grafted Au Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study. *Polymer (Guildf)* 2021, *218*, 123525, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123525.
- Jin, Q.; Zhu, L.; Madiniyeti, J.; He, C.; Li, L. Influence of Active Inorganic Fillers on the Physical and Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride Wood-Plastic Composites When Immersed. *Bioresources* 2021, *16*, 789.
- Hamon, C.; Sanz-Ortiz, M.N.; Modin, E.; Hill, E.H.; Scarabelli, L.; Chuvilin, A.; Liz-Marzán, L.M. Hierarchical Organization and Molecular Diffusion in Gold Nanorod/Silica Supercrystal Nanocomposites. *Nanoscale* 2016, *8*, 7914–7922.
- Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chem Soc Rev* 2012, *41*, 5969–5985, doi:10.1039/c2cs35115c.
- 25. Hamley, I.W. Ordering in Thin Films of Block Copolymers: Fundamentals to Potential Applications. *Prog Polym Sci* 2009, *34*, 1161–1210.
- 26. Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Phys Today* 1999, *52*, 32–38.

- Huang, S.; Hong, X.; Zhao, M.; Liu, N.; Liu, H.; Zhao, J.; Shao, L.; Xue, W.; Zhang,
  H.; Zhu, P.; et al. Nanocomposite Hydrogels for Biomedical Applications. *Bioeng Transl Med* 2022, *7*, e10315, doi:https://doi.org/10.1002/btm2.10315.
- Li, L.; Han, L.; Hu, H.; Zhang, R. A Review on Polymers and Their Composites for Flexible Electronics. *Mater Adv* 2023, *4*, 726–746.
- Shahitha Parveen, J.; Thirumurugan, M. New Generation Polymer Nanocomposites for Flexible Electronics. In Advances in Flexible and Printed Electronics: Materials, fabrication, and applications; IOP Publishing Bristol, UK, 2023; pp. 1–2.
- 30. Wang, S.; Shan, Z.; Huang, H. The Mechanical Properties of Nanowires. *Advanced Science* 2017, *4*, 1600332, doi:https://doi.org/10.1002/advs.201600332.
- Shahitha Parveen, J.; Thirumurugan, M. New Generation Polymer Nanocomposites for Flexible Electronics. In Advances in Flexible and Printed Electronics: Materials, fabrication, and applications; IOP Publishing Bristol, UK, 2023; pp. 1–2.
- Zhao, Y.; Hong, H.; Gong, Q.; Ji, L. 1D Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. J Nanomater 2013, 2013, 101836, doi:https://doi.org/10.1155/2013/101836.
- Shen, L.; Zeng, M.; Yang, S.-W.; Zhang, C.; Wang, X.; Feng, Y. Electron Transport Properties of Atomic Carbon Nanowires between Graphene Electrodes. J Am Chem Soc 2010, 132, 11481–11486, doi:10.1021/ja909531c.
- Peng, K.; Johnston, M.B. The Application of One-Dimensional Nanostructures in Terahertz Frequency Devices. *Appl Phys Rev* 2021, *8*, 041314, doi:10.1063/5.0060797.
- Garnett, E.; Mai, L.; Yang, P. Introduction: 1D Nanomaterials/Nanowires. *Chem Rev* 2019, *119*, 8955–8957, doi:10.1021/acs.chemrev.9b00423.
- Murray Gibson, J. Reading and Writing with Electron Beams. *Phys Today* 1997, *50*, 56–61.

- Dagata, J.A. Device Fabrication by Scanned Probe Oxidation. *Science (1979)* 1995, 270, 1625.
- Cerrina, F.; Marrian, C. A Path to Nanolithography. *MRS Bull* 1996, *21*, 56–62, doi:10.1557/S0883769400032127.
- Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. Onedimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced materials* 2003, *15*, 353–389.
- Cai, Z.; Martin, C.R. Electronically Conductive Polymer Fibers with Mesoscopic Diameters Show Enhanced Electronic Conductivities. J Am Chem Soc 1989, 111, 4138–4139, doi:10.1021/ja00193a077.
- 41. Reneker, D.H.; Chun, I. Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning. *Nanotechnology* 1996, *7*, 216.
- Sun, Z.; Zussman, E.; Yarin, A.L.; Wendorff, J.H.; Greiner, A. Compound Core–Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Advanced Materials* 2003, *15*, 1929– 1932, doi:https://doi.org/10.1002/adma.200305136.
- 43. Martin, C.R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials. *Chemistry of materials* 1996, *8*, 1739–1746.
- Hezarkhani, M.; Aliyeva, N.; Menceloglu, Y.Z.; Saner Okan, B. Fabrication Methodologies of Multi-Layered and Multi-Functional Electrospun Structures by Co-Axial and Multi-Axial Electrospinning Techniques. In *Electrospun Nanofibers: Principles, Technology and Novel Applications*; Springer, 2022; pp. 35–66.
- Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J.H. Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Advanced materials* 2001, *13*, 70–72.
- Joo, J.; Park, K.T.; Kim, B.H.; Kim, M.S.; Lee, S.Y.; Jeong, C.K.; Lee, J.K.; Park, D.H.;
   Yi, W.K.; Lee, S.H. Conducting Polymer Nanotube and Nanowire Synthesized by
   Using Nanoporous Template: Synthesis, Characteristics, and Applications. Synth
   Met 2003, 135, 7–9.

- 47. Xiao, R.; Cho, S. II; Liu, R.; Lee, S.B. Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanotube Structures. *J Am Chem Soc* 2007, *129*, 4483–4489.
- Song, Q.; Cheng, Z.; Kariuki, M.; Hall, S.C.L.; Hill, S.K.; Rho, J.Y.; Perrier, S. Molecular Self-Assembly and Supramolecular Chemistry of Cyclic Peptides. *Chem Rev* 2021, *121*, 13936–13995, doi:10.1021/acs.chemrev.0c01291.
- Sevim, S.; Sorrenti, A.; Franco, C.; Furukawa, S.; Pané, S.; deMello, A.J.; Puigmartí-Luis, J. Self-Assembled Materials and Supramolecular Chemistry within Microfluidic Environments: From Common Thermodynamic States to Non-Equilibrium Structures. *Chem Soc Rev* 2018, 47, 3788–3803.
- Yang, X.; Zhu, Z.; Dai, T.; Lu, Y. Facile Fabrication of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Reactive Self-degraded Template. *Macromol Rapid Commun* 2005, *26*, 1736–1740.
- Esmaili, M.; Eldeeb, M.A.; Moosavi-Movahedi, A.A. Current Developments in Native Nanometric Discoidal Membrane Bilayer Formed by Amphipathic Polymers. *Nanomaterials* 2021, *11*, 1771.
- 52. Szwarc, M. 'Living' Polymers. *Nature* 1956, *178*, 1168–1169.
- Gervais, M.; Gallot, B. Phase Diagram and Structural Study of Polystyrene—Poly (Ethylene Oxide) Block Copolymers, 1. Systems Polystyrene/Poly (Ethylene Oxide)/Diethyl Phthalate. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* 1973, *171*, 157–178.
- Huang, H.-D.; Ren, P.-G.; Zhong, G.-J.; Olah, A.; Li, Z.-M.; Baer, E.; Zhu, L. Promising Strategies and New Opportunities for High Barrier Polymer Packaging Films. *Prog Polym* Sci 2023, 144, 101722, doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101722.
- 55. Alexandridis, P.; Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*; Elsevier, 2000; ISBN 0080527108.

- Choucair, A.; Eisenberg, A. Control of Amphiphilic Block Copolymer Morphologies Using Solution Conditions. *European Physical Journal E* 2003, *10*, 37–44, doi:10.1140/epje/e2003-00002-5.
- 57. MacFarlane, L.; Zhao, C.; Cai, J.; Qiu, H.; Manners, I. Emerging Applications for Living Crystallization-Driven Self-Assembly. *Chem Sci* 2021, *12*, 4661–4682.
- Hailes, R.L.N.; Oliver, A.M.; Gwyther, J.; Whittell, G.R.; Manners, I. Polyferrocenylsilanes: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem Soc Rev* 2016, 45, 5358–5407.
- 59. Massey, J.A.; Temple, K.; Cao, L.; Rharbi, Y.; Raez, J.; Winnik, M.A.; Manners, I. Self-Assembly of Organometallic Block Copolymers: The Role of Crystallinity of the Core-Forming Polyferrocene Block in the Micellar Morphologies Formed by Poly (Ferrocenylsilane-b-Dimethylsiloxane) in n-Alkane Solvents. *J Am Chem Soc* 2000, *122*, 11577–11584.
- Qiu, H.; Gao, Y.; Du, V.A.; Harniman, R.; Winnik, M.A.; Manners, I. Branched Micelles by Living Crystallization-Driven Block Copolymer Self-Assembly under Kinetic Control. *J Am Chem Soc* 2015, *137*, 2375–2385, doi:10.1021/ja5126808.
- Hayward, D.W.; Gilroy, J.B.; Rupar, P.A.; Chabanne, L.; Pizzey, C.; Winnik, M.A.; Whittell, G.R.; Manners, I.; Richardson, R.M. Liquid Crystalline Phase Behavior of Well-Defined Cylindrical Block Copolymer Micelles Using Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering. *Macromolecules* 2015, *48*, 1579–1591.
- Song, S.; Liu, X.; Nikbin, E.; Howe, J.Y.; Yu, Q.; Manners, I.; Winnik, M.A. Uniform 1D Micelles and Patchy & Block Comicelles via Scalable, One-Step Crystallization-Driven Block Copolymer Self-Assembly. *J Am Chem Soc* 2021, *143*, 6266–6280.
- Tritschler, U.; Pearce, S.; Gwyther, J.; Whittell, G.R.; Manners, I. 50th Anniversary Perspective: Functional Nanoparticles from the Solution Self-Assembly of Block Copolymers. *Macromolecules* 2017, *50*, 3439–3463.
- Gilroy, J.B.; Gädt, T.; Whittell, G.R.; Chabanne, L.; Mitchels, J.M.; Richardson, R.M.;
   Winnik, M.A.; Manners, I. Monodisperse Cylindrical Micelles by Crystallization-Driven Living Self-Assembly. *Nat Chem* 2010, *2*, 566–570.

- Cao, L.; Manners, I.; Winnik, M.A. Influence of the Interplay of Crystallization and Chain Stretching on Micellar Morphologies: Solution Self-Assembly of Coil-Crystalline Poly(Isoprene-Block-Ferrocenylsilane). *Macromolecules* 2002, *35*, 8258–8260, doi:10.1021/ma021068x.
- 66. Lin, G.; Tao, J.; Sun, Y.; Cui, Y.; Manners, I.; Qiu, H. Breaking of Lateral Symmetry in Two-Dimensional Crystallization-Driven Self-Assembly on a Surface. *J Am Chem Soc* 2024.
- Cai, J.; Li, C.; Kong, N.; Lu, Y.; Lin, G.; Wang, X.; Yao, Y.; Manners, I.; Qiu, H. Tailored Multifunctional Micellar Brushes via Crystallization-Driven Growth from a Surface. *Science (1979)* 2019, *366*, 1095–1098.
- Qiu, H.; Hudson, Z.M.; Winnik, M.A.; Manners, I. Multidimensional Hierarchical Self-Assembly of Amphiphilic Cylindrical Block Comicelles. *Science (1979)* 2015, 347, 1329–1332.
- Meng, F.; Zheng, S.; Li, H.; Liang, Q.; Liu, T. Formation of Ordered Nanostructures in Epoxy Thermosets: A Mechanism of Reaction-Induced Microphase Separation. 2006.
- Schöbel, J.; Karg, M.; Rosenbach, D.; Krauss, G.; Greiner, A.; Schmalz, H. Patchy Wormlike Micelles with Tailored Functionality by Crystallization-Driven Self-Assembly: A Versatile Platform for Mesostructured Hybrid Materials. *Macromolecules* 2016, *49*, 2761–2771, doi:10.1021/acs.macromol.6b00330.
- Qiu, H.; Hudson, Z.M.; Winnik, M.A.; Manners, I. Multidimensional Hierarchical Self-Assembly of Amphiphilic Cylindrical Block Comicelles. *Science (1979)* 2015, 347, 1329–1332.
- 72. Ruiz-Perez, L.; Royston, G.J.; Fairclough, J.P.A.; Ryan, A.J. Toughening by Nanostructure. *Polymer (Guildf)* 2008, *49*, 4475–4488.

Capítulo 2

# Justificación de la metodología

# Índice

2.1. Introducción
2.2. Justificación de los mecanismos de síntesis
2.2.1. Microseparación de fases inducida por reacción (RIMPS) 40
2.2.2. Autoensamblado dirigido por cristalización (CDSA) 41
2.2.3. Sinergia entre RIMPS y CDSA 41
2.3. Elección del sistema polimérico
2.3.1. Justificación del uso del copolímero PS- <i>b</i> -PEO
2.3.2. Síntesis de la matriz polimérica45
2.4. Evaluación de la polimerización
2.4.1. Mecanismo de fotopolimerización radicalaria del estireno
2.4.2. Evaluación cuantitativa de la polimerización: masa molar y conversión 49
2.5. Modelo de Flory-Huggins
2.5.1. Perspectiva teórica 52
2.5.2. Modelo de F-H para un sistema binario (polímero monodisperso-solvente)
2.5.3. Modelo de F-H para un sistema ternario monodisperso 57
2.6. Construcción de los diagramas de fases
2.6.1. Diagrama de fases binario60
2.6.2. Diagrama de fases ternario 69
2.7. Conclusiones
2.8. Referencias

## 2.1. Introducción

En este capítulo, se justifica la metodología seleccionada para la síntesis de los nanomateriales 1D a partir del autoensamblado de copolímeros en bloque (BCP), compuestos de poliestireno (PS) y poli(óxido de etileno) (PEO), en una matriz obtenida por fotopolimerización de estireno (St). La selección adecuada de la metodología y los reactivos es fundamental para el éxito en la preparación de estos materiales. El enfoque se basa en la síntesis *in situ*, donde se aprovechan mecanismos complementarios, tales como:

1. Microseparación de fases inducida por reacción (RIMPS).

2. Autoensamblado promovido por cristalización (CDSA).

Estos mecanismos permiten explotar las características fisicoquímicas de los BCP, tales como la naturaleza química de los bloques, su peso molecular, la relación entre las longitudes de los bloques y sus parámetros de interacción. Estas propiedades conducen a la formación de estructuras autoensambladas con arquitecturas definidas. Para optimizar las condiciones de síntesis y obtener las morfologías deseadas, es esencial comprender la evolución termodinámica del sistema reactivo en función de la temperatura y la concentración. Con este fin, se han construido diagramas de fases binarios y ternarios que describen el comportamiento fásico del sistema. La información obtenida a partir de estos diagramas es crucial para determinar las condiciones experimentales óptimas y comprender los procesos involucrados en la síntesis.

En las secciones siguientes, se profundiza en los fundamentos teóricos que respaldan la elección de los mecanismos de síntesis, se justifica la selección del sistema

polimérico PS-*b*-PEO y se destacan las ventajas del uso de la fotopolimerización. Asimismo, se examinan en detalle los diagramas de fase, resaltando las ventajas de nuestro enfoque *bottom-up*.

## 2.2. Justificación de los mecanismos de síntesis

En esta Tesis, nos enfocamos en dos mecanismos complementarios: RIMPS y CDSA. La combinación de estos mecanismos proporciona un control preciso sobre la morfología y las propiedades finales del polímero.

2.2.1. Microseparación de fases inducida por reacción(RIMPS)

RIMPS es un mecanismo que permite obtener nanoestructuras controladas *in situ* durante la polimerización de la matriz. Para este mecanismo, se emplea un BCP cuyos bloques son solubles en los monómeros reactivos antes de la reacción. Sin embargo, uno de los bloques se separa en fases durante la polimerización, mientras que el otro permanece disuelto, estabilizando la nanoestructura generada a través del autoensamblado del BCP. Este proceso permite aprovechar la separación de fases para

*Control morfológico preciso*. RIMPS permite obtener nanoestructuras con morfología controlada mediante la selección adecuada de las condiciones de reacción [1].

*Dispersión homogénea de nanoestructuras.* A diferencia de los métodos postsíntesis, RIMPS proporciona una distribución más uniforme de las nanoestructuras, evitando la agregación común en métodos convencionales [2]. *Control termodinámico y cinético.* dependiendo del control (cinético o termodinámico) que rija el autoensamblado, se pueden obtener arquitecturas muy variadas. Por ejemplo, ajustando la temperatura de reacción y la concentración de iniciador, se controla la velocidad de polimerización y, con ello, la evolución de la morfología [3]. El estudio de los diagramas de fase binarios y ternarios asociados a los bloques poliméricos y monómeros utilizados es crucial para identificar las regiones de inmiscibilidad durante la polimerización, lo que permite seleccionar las condiciones de síntesis.

#### 2.2.2. Autoensamblado dirigido por cristalización (CDSA)

Si el bloque insoluble es capaz de cristalizar durante el proceso de autoensamblado, se puede producir un crecimiento epitaxial conocido como Autoensamblado Dirigido por Cristalización. Este mecanismo es una herramienta poderosa para generar nanoestructuras elongadas, como cilindros, cintas y fibras. CDSA complementa a RIMPS al favorecer la formación de estructuras altamente anisotrópicas, especialmente en sistemas como PS-*b*-PEO, donde el bloque PEO tiende a cristalizar fácilmente.

#### 2.2.3. Sinergia entre RIMPS y CDSA

La combinación de RIMPS y CDSA ofrece un enfoque sinérgico para el control de la nanoestructura, con varias ventajas:

*Control multinivel.* Mientras RIMPS controla la separación de fases a escala nanométrica, CDSA añade control molecular. Esto permite ajustar la morfología en múltiples escalas [4].

Versatilidad en el diseño de materiales. La sinergia entre RIMPS y CDSA permite adaptar la síntesis para obtener estructuras amorfas o cristalinas, modificando el medio reactivo o la arquitectura de los bloques. Esta versatilidad es crucial para el desarrollo de nanocompuestos adaptables a diversas aplicaciones, desde materiales ligeros con alta resistencia mecánica hasta compuestos con propiedades conductoras específicas [3].

*Mejora de las propiedades interfaciales*. Esta combinación favorece la formación de interfaces robustas entre las nanoestructuras y la matriz polimérica, mejorando las propiedades mecánicas del nanocompuesto [5].

Impacto ambiental y sostenibilidad. Al minimizar procesos post-síntesis y permitir el control preciso de la estructura del nanocompuesto, RIMPS y CDSA reducen el consumo energético y la generación de residuos. Esto es particularmente importante en el contexto actual de desarrollo de materiales sostenibles y de bajo impacto ambiental [1].

# 2.3. Elección del sistema polimérico

#### 2.3.1. Justificación del uso del copolímero PS-b-PEO

Los BCP permiten el autoensamblado controlado de bloques poliméricos, lo que facilita la formación de nanoestructuras con propiedades específicas. Al seleccionar cuidadosamente los bloques constituyentes y sus proporciones, es posible dirigir la formación de estructuras 1D.

#### 2.3.1.1. Bloque PEO

Es fundamental que uno de los bloques del copolímero sea semicristalino, como es el caso del bloque PEO en PS-*b*-PEO, ya que esto es esencial para la formación de estructuras elongadas a través del mecanismo de CDSA. El PEO se destaca como una opción excepcional, particularmente por su comportamiento cristalino en comparación con otros polímeros semicristalinos. El PEO es un polímero hidrofílico con una estructura molecular lineal y flexible, lo que le permite cristalizar rápidamente a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 40°C.

Esta rapidez en la cristalización se debe a que las interacciones intermoleculares en el PEO son principalmente de tipo Van der Waals, facilitando un empaquetamiento eficiente de las cadenas en la fase cristalina a diferencia de otros polímeros semicristalinos, cuyas interacciones moleculares suelen ser más complejas. Por ejemplo, en comparación con la policaprolactona, que tiene una temperatura de fusión similar, el PEO cristaliza a mayor velocidad bajo condiciones similares de subenfriamiento.

Además, frente a polímeros como el polipropileno, que también cristaliza rápidamente, el PEO ofrece la ventaja de cristalizar a temperaturas más bajas, lo que simplifica su procesamiento y aplicación. El empleo de PEO no solo acelera los tiempos de producción, sino que también reduce el consumo de energía, gracias a su capacidad para cristalizar a bajas temperaturas.

#### 2.3.1.2. Bloque PS

En un BCP, la combinación de un bloque semicristalino con un bloque amorfo ofrece una serie de ventajas que lo convierten en una estructura atractiva para el diseño de materiales avanzados. Mientras que el bloque semicristalino aporta propiedades

como alta rigidez, resistencia mecánica y estabilidad, el bloque amorfo mantiene una mayor movilidad y flexibilidad en la matriz, lo que facilita tanto el procesamiento como la manipulación del material.

Dentro de las opciones disponibles para el bloque amorfo, el PS se destaca como una opción interesante, principalmente por su alto contraste químico con el bloque PEO. El PEO, con una constante dieléctrica más alta, es más polar y afín al agua, mientras que el PS, con una constante dieléctrica más baja, es menos polar y, por lo tanto, hidrofóbico. Esta diferencia en polaridad es fundamental para la formación de estructuras en el copolímero en bloque PS-*b*-PEO, impulsando la separación de microfases. Las diferencias en sus propiedades ofrecen varias ventajas:

*Control morfológico.* Las diferencias en constante dieléctrica y parámetro de solubilidad permiten un control preciso de la morfología del sistema, facilitando la formación de estructuras bien definidas [6].

*Versatilidad funcional*. La combinación de un polímero hidrofóbico (PS) con uno hidrofílico (PEO) permite crear materiales con regiones de diferente funcionalidad [7].

Propiedades ajustables. Al variar las proporciones de PS y PEO, y la longitud de los bloques en el copolímero, se puede ajustar la morfología de las estructuras en el material final [8].

*Estabilización de nanoestructuras*. Las diferencias en polaridad y solubilidad pueden ser explotadas para estabilizar las nanoestructuras en fases, permitiendo un control preciso sobre la distribución de estas en el nanocompuesto[9].

Se planteó el estudio de formulaciones de PS-*b*-PEO, con un aumento progresivo en la masa molar y diferentes relaciones de volumen entre los bloques PS y PEO, para comprender cómo estas variaciones influyen en el autoensamblado y la morfología de las nanoestructuras. El aumento progresivo de la masa molar de PS-*b*-PEO abarca desde L-BCP (Mn = 39\*10<sup>3</sup> g/mol), pasando por M-BCP (Mn = 95,5\*10<sup>3</sup> g/mol), hasta H-BCP (Mn = 136\*10<sup>3</sup> g/mol). Estas formulaciones también tienen diferentes relaciones de volumen entre los bloques. Tanto L-BCP como H-BCP tienen una relación de volumen PS:PEO de 3:1, mientras que M-BCP tiene una relación de volumen PS:PEO de 2:1.

Al comparar L-BCP y H-BCP, que comparten la misma relación de volumen, pero difieren en masa molar, se puede observar cómo un mayor peso molecular afecta la morfología y las propiedades del material. Esta estrategia permite un análisis detallado de cómo el peso molecular y la proporción entre los bloques influyen en la estructura y funcionalidad del material. En contraste, M-BCP, con una relación de volumen PS:PEO de 2:1, ofrece una perspectiva diferente, permitiendo observar cómo una proporción distinta a 3:1 afecta la estabilidad de las nanoestructuras.

#### 2.3.2. Síntesis de la matriz polimérica

Para dispersar las nanoestructuras micelares de núcleo cristalino de PEO, de carácter polar, es fundamental utilizar una matriz no polar que sea compatible con el bloque PS. En la bibliografía, es común encontrar ejemplos en los que los BCP se dispersan en matrices poliméricas con estructuras químicas diferentes a las de los bloques del copolímero. Sin embargo, en este estudio se ha adoptado un enfoque diferente: dispersar las micelas de PS-*b*-PEO en una matriz de PS. Este enfoque permite explorar nuevas posibilidades en la formación de nanoestructuras, aprovechando la

compatibilidad entre el bloque PS y la matriz de PS para optimizar las propiedades del material final.

Como se mencionó anteriormente, el objetivo es lograr la dispersión de micelas 1D de núcleo PEO, estabilizadas por los bloques de PS, en una matriz de PS. Para tal fin, se descartó el uso de una matriz preformada de homopolímero de PS, optando en su lugar por un mecanismo que involucra la polimerización *in situ* del monómero de St en presencia del BCP. Se seleccionó temperatura ambiente para llevar a cabo la polimerización por dos razones: por un lado, a esa temperatura el copolímero PS-*b*-PEO se disuelve completamente en St, como se demostrará en las secciones siguientes, condición indispensable para que ocurra RIMPS. Por otro lado, esa temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del bloque PEO, condición necesaria para que ocurra la elongación por CDSA.

La ausencia de solventes adicionales y la simplicidad del proceso contribuyen a la eficiencia y reproducibilidad del método, lo que lo convierte en una opción preferente para la síntesis de nanocompuestos. Por estas razones, la polimerización radicalaria del monómero St brinda un entorno más controlado para la implementación conjunta de RIMPS y CDSA. Además, el St presenta una gran versatilidad, ya que puede entrecruzarse con la adición de un agente como el divinilbenceno.

# 2.4. Evaluación de la polimerización

# 2.4.1. Mecanismo de fotopolimerización radicalaria del estireno

El mecanismo seleccionado para llevar a cabo la polimerización a temperatura ambiente del estireno fue la fotopolimerización por radicales libres. El proceso utiliza la luz visible como fuente de energía para iniciar la reacción de polimerización. La canforquinona (CQ), un fotoiniciador común, se emplea junto con un coiniciador, el etil 2-dimetil amino benzoato (EDMAB), para generar radicales libres cuando se exponen a la luz visible, específicamente en la zona del azul.

La fotopolimerización del St ocurre a través de un mecanismo en cadena que se puede dividir en tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación. Cada una de estas etapas juega un papel crucial en la formación y las propiedades del polímero resultante. Entender estas reacciones es fundamental para controlar y optimizar el proceso de polimerización, así como para predecir y ajustar las características del producto final.

Cuando la mezcla de CQ y EDMAB es irradiada con luz visible, la CQ se excita desde su estado fundamental a su estado singlete como lo explica la reacción I. En el estado singlete excitado ( ${}^{1}CQ^{*}$ ), la canforquinona sufre entrecruzamiento de sistemas (ISC) a un estado triplete excitado ( ${}^{3}CQ^{*}$ ), como indica la reacción II. En el estado  ${}^{3}CQ^{*}$ , la canforquinona actúa como un aceptor de electrones y puede ser reducida por el EDMAB, que actúa como un donor de electrones. Este proceso genera radicales libres a partir del EDMAB, específicamente un radical  $\alpha$ -amino (R\*) y un radical cetilo ( $CQH^{*}$ ),

como lo indica la reacción III. Se ha demostrado que mientras los radicales cetilo sufren reacciones de dimerización y abstracción de hidrógeno[10], los R\* son altamente reactivos y pueden iniciar la polimerización del St al atacar el doble enlace del monómero, formando un nuevo radical y propagando la reacción en cadena, como lo enseña la etapa IV. Aquí, *R-St*\* representa el radical de St que puede reaccionar con otras moléculas de St, continuando la polimerización. El proceso completo de generación de radicales libres y posterior polimerización puede resumirse en las siguientes etapas:

Iniciación:

$$CQ \xrightarrow{hv} {}^{1}CQ^{*}$$

$$CQ^* \xrightarrow{ISC} {}^3CQ^*$$

$${}^{3}CQ^{*} + EDMAB \rightarrow CQH^{*} + R^{*}$$

$$R^* + St \rightarrow R - St^*$$
 IV

La propagación ocurre cuando el radical formado reacciona con más monómeros, aumentando la longitud de la cadena.

Propagación:

$$(R-St)^*_n + St \to (R-St)^*_{n+1} \qquad \qquad \forall$$

La terminación puede darse por recombinación de dos radicales (VI) o por desproporción, donde un radical transfiere un hidrógeno a otro (VII).

Terminación:

$$(R-St)^*_n + (R-St)^*_m \to (R-St)_{n+m} \qquad \forall I$$

$$(R-St)^*_n + (R-St)^*_m \to (R-St)_n + (R-St)_m \qquad \qquad \forall II$$

Es importante destacar que, en ausencia de iniciación (es decir, sin luz o sin iniciador/coiniciador), la terminación por recombinación de radicales libres residuales ocurre rápidamente, deteniendo virtualmente la reacción. Esto sucede porque, sin la generación continua de nuevos radicales, los existentes se combinan entre sí, llevando la polimerización a un cese completo.

2.4.2. Evaluación cuantitativa de la polimerización: masa molar y conversión

La cinética de fotopolimerización del estireno fue estudiada mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, por sus siglas en inglés). El SEC es una técnica analítica que separa moléculas en solución basándose en su tamaño hidrodinámico. Las moléculas de mayor tamaño eluyen primero a través de una columna porosa, mientras que las más pequeñas eluyen después, permitiendo así determinar la distribución de pesos moleculares en una muestra polimérica.

En la Figura 2.3, se presentan los cromatogramas de SEC normalizados en intensidad frente al volumen de elución (en mL) para muestras irradiadas durante diferentes intervalos de tiempo: 0, 1, 4, 6, 40, 66 y 110 horas. Se observa que, a medida que aumenta el tiempo de irradiación, hay una disminución progresiva en la altura del pico atribuido al monómero de estireno, localizado en un volumen de elución de 23,5 mL. Esta disminución indica un consumo de estireno debido a su conversión en poliestireno.

Simultáneamente, aparece un nuevo pico a menores volúmenes de elución, correspondiente al poliestireno formado, lo que confirma el crecimiento de las cadenas poliméricas con el tiempo. En particular, el cromatograma correspondiente a 110 horas de irradiación indica un pico predominante a menor volumen de elución. A partir de este cromatograma, se determinó la masa molar promedio en número (Mn) del poliestireno

formado, obteniéndose un valor de 1180 g/mol. Este peso molecular sugiere la formación de polímeros de baja masa molar, acorde con las condiciones de fotopolimerización empleadas.



Figura 2.3. Cromatogramas SEC normalizados de muestras de estireno irradiadas a diferentes tiempos.

Utilizando las alturas de los picos correspondientes al estireno en los cromatogramas, se construyó una curva de conversión de estireno en función del tiempo de irradiación, representada en la Figura 2.4. Los puntos rosas en la gráfica representan los valores experimentales de conversión, mientras que la línea negra sirve como guía visual para facilitar la interpretación de la tendencia. La curva revela que la conversión del estireno aumenta lentamente con el tiempo de irradiación, alcanzando un 85% de conversión después de 110 horas.



Figura 2.4. Curva de conversión de St en función del tiempo de irradiación.

# 2.5. Modelo de Flory-Huggins

Antes de comenzar el trabajo experimental, se utilizará el modelo de F-H aplicado al sistema ternario (St-PS-PEO) para predecir el comportamiento de fases del homopolímero PEO durante la polimerización de St a temperatura ambiente (20°C). El objetivo es obtener una aproximación al comportamiento del bloque PEO del PS-*b*-PEO durante la polimerización de St, mediante el estudio del comportamiento de fases del correspondiente homopolímero. Esto permitiría anticipar la viabilidad de la nanoestructuración del BCP a través de RIMPS, primer paso hacia las nanoestructuras 1D. Cabe destacar que es fundamental que durante este proceso no ocurra la segregación del bloque PS en la matriz en crecimiento, ya que esto podría inducir una macroseparación de fases, comprometiendo la estructura deseada. Como es bien sabido, para modelar un sistema ternario es necesario comenzar por el análisis de los sistemas binarios correspondientes, con el fin de evaluar los tres parámetros de interacción binarios que regirán el comportamiento de las fases.

#### 2.5.1. Perspectiva teórica

El modelo de F-H es una teoría termodinámica desarrollada para describir el comportamiento de mezclas de polímeros. Esta teoría resulta particularmente útil para comprender la miscibilidad y las transiciones de fase en sistemas poliméricos. En un sistema binario compuesto por un polímero monodisperso y un solvente, el modelo de F-H proporciona una expresión para la energía libre de Gibbs de mezcla, lo cual es esencial para predecir el comportamiento de fases del sistema.

La Figura 2.5 y la ecuación 2.1 ilustran la teoría de celdas de F-H, que modela las mezclas poliméricas como un conjunto de celdas o regiones de volumen definido, en las cuales se distribuyen las cadenas poliméricas. En una mezcla de polímero y solvente, se asume que el volumen de estas celdas es equivalente al de las moléculas del solvente. Todas las celdas están ocupadas por moléculas de solvente o por segmentos de polímero, lo que define el sistema de estudio. Este modelo permite analizar el comportamiento de las interacciones entre las cadenas de polímero y las moléculas del solvente, crucial para predecir la miscibilidad y la separación de fases en sistemas poliméricos.

La Figura 2.5 destaca cómo se distribuyen los segmentos de polímero y las moléculas de solvente en el espacio disponible, lo que influye directamente en la energía libre de mezcla y en la estabilidad del sistema.
$$\eta_0 = \eta_1 + r\eta_2 \tag{21}$$

Donde  $\eta_0 es$  el número total de celdas,  $\eta_1$  es el número total de moléculas de solvente,  $\eta_2$  es el número total de moléculas de polímero y r es la razón entre el volumen de polímero,  $v_1$  y el volumen del solvente,  $v_2$ .



Figura 2.5. Representación de la teoría de celdas de F-H en mezclas poliméricas, mostrando la distribución de segmentos de polímero y moléculas de solvente en celdas de volumen definido. ∘ = moléculas de solvente, • = segmentos del polímero.

## 2.5.1.1. Contribución entálpica y entrópica

La teoría de F-H considera tanto la contribución entálpica (energía de mezcla) como la contribución entrópica asociada con la mezcla de polímeros. La energía de mezcla refleja las interacciones entre las cadenas poliméricas, mientras que la entropía de mezcla está relacionada con los grados de libertad de las cadenas en la mezcla. La teoría proporciona una expresión para la energía libre de Gibbs de mezcla, que se utiliza para predecir la miscibilidad, la formación de fases y las transiciones de fase en sistemas poliméricos.

Es importante señalar que este modelo no permite predecir *a priori* el valor del parámetro de interacción ( $\chi$ ). Por lo tanto, el valor de  $\chi$  se obtiene ajustando la teoría a

los datos experimentales para describir correctamente las interacciones entre los componentes de la mezcla.

2.5.2. Modelo de F-H para un sistema binario (polímero monodisperso-solvente)

## 2.5.2.1. Energía libre de Gibbs de mezcla

Para un sistema binario compuesto por un polímero monodisperso y un solvente, la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas se puede expresar en función de los moles del sistema. A continuación, se muestra la ecuación (2.2) escrita exclusivamente en función de la fracción volumétrica del polímero ( $\phi_2$ ); para ello se tomó en cuenta que la fracción volumétrica del solvente se define como  $\phi_1 = 1 - \phi_2$ :

$$\frac{\Delta G^m}{MRT} = \frac{1 - \phi_2}{r_1} \ln(1 - \phi_2) + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi(1 - \phi_2)\phi_2$$
 2.2

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta,  $\phi_2$  es la fracción volumétrica del polímero,  $\chi$  es el parámetro de interacción F-H y M es igual al número total de moles de celdas:

$$M = N_1 r_1 + N_2 r_2 2.3$$

Aquí, N<sub>1</sub> y N<sub>2</sub> son los números de moles, y r<sub>1</sub> y r<sub>2</sub> son sus volúmenes molares relativos al de la celda unidad, definidos como:

$$r_i = \frac{V_i}{V_r}$$
 2.4

Donde  $i = 1 \ o \ 2, V_1, V_2$  son los volúmenes molares de las especies moleculares del solvente y del polímero, respectivamente, y  $V_r$  es el volumen de la celda unidad, generalmente considerado como el volumen molar del solvente.

#### 2.5.2.2. Parámetro de interacción

El parámetro de interacción F-H ( $\chi$ ) describe la energía de interacción entre dos componentes del sistema. Este parámetro es crucial para determinar la miscibilidad de la mezcla y depende de la naturaleza química de los componentes, así como de la temperatura. Generalmente, se expresa como:

$$\chi = A + \frac{B}{T}$$
 2.5

donde A y B son constantes.

Las constantes A y B son parámetros empíricos que se obtienen ajustando datos experimentales de miscibilidad o solubilidad. El término A representa la contribución entálpica independiente de la temperatura, mientras que B está asociado con las interacciones específicas entre los componentes y su variación con la temperatura.

#### 2.5.2.3. Potenciales químicos

Los potenciales químicos de los componentes en la mezcla se derivan de la energía libre de Gibbs de mezcla:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\delta \Delta G^m}{\delta N_1}\right)_{P,T,N_2}$$
2.6

$$\Delta \mu_2 = \left(\frac{\delta \Delta G^m}{\delta N_2}\right)_{P,T,N_1}$$
2.7

#### 2.5.2.4. Condiciones de equilibrio

El equilibrio de fases en un sistema binario se alcanza cuando los potenciales químicos de cada componente son iguales en ambas fases. Esto se puede expresar como:

$$\Delta \mu_1^{\alpha} = \Delta \mu_1^{\beta} \qquad 2.8$$

$$\Delta \mu_2^{\alpha} = \Delta \mu_2^{\beta}$$
 2.9

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  expresan las dos fases en equilibrio.

Reemplazando los potenciales químicos en las condiciones de equilibrio se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = 1 + \ln \phi_1 - r_1 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2}\right) + r_1 \chi \phi_2^2$$
 2.10

$$\frac{\Delta \mu_2}{RT} = 1 + \ln \phi_2 - r_2 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2}\right) + r_2 \chi \phi_1^2$$
 2.11

## 2.5.2.5. Curva binodal

Las ecuaciones 2.8 y 2.9 permiten resolver el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases en las condiciones del punto de nube:

$$\ln \frac{\phi_2^{\alpha}}{\phi_2^{\beta}} + \phi_2^{\beta} - \phi_2^{\alpha} + \frac{r_2}{r_1} \left( \phi_2^{\alpha} - \phi_2^{\beta} \right) + r_2 \chi \left[ (1 - \phi_2^{\alpha})^2 - \left( 1 - \phi_2^{\beta} \right)^2 \right] = 0$$
2.12

$$\ln\frac{1-\phi_2^{\alpha}}{1-\phi_2^{\beta}} + \phi_2^{\alpha} - \phi_2^{\beta} + \frac{r_1}{r_2}\left(\phi_2^{\beta} - \phi_2^{\alpha}\right) + r_1\chi\left[\phi_2^{\alpha} - \phi_2^{\beta}\right] = 0$$
 2.13

Los datos del modelo son los puntos de nube medidos experimentalmente, que establecen las condiciones de temperatura y composición de equilibrio ( $\phi_{2\alpha}$ , T). Las incógnitas del sistema son:  $\phi_{2\beta}$  y  $\chi$ . El primer paso del cálculo es la obtención del parámetro de interacción  $\chi$  para cada uno de los datos experimentales. Luego, al representar  $\chi$  en función de  $\frac{1}{T}$ , se obtienen los parámetros A y B de la ecuación 2.5. Finalmente, se reemplaza la expresión obtenida para  $\chi$  en las ecuaciones 2.12 y 2.13. A continuación, se procede al cálculo de  $\phi_{2\alpha}$  y  $\phi_{2\beta}$  (curva binodal) en función de la temperatura, lo que determina la curva binodal del sistema, la cual define las composiciones de las fases que coexisten en equilibrio.

## 2.5.2.6. Curva espinodal y punto crítico

La expresión de  $\chi(T)$  obtenida también permite calcular la curva espinodal del sistema, la cual marca el límite de estabilidad termodinámica de la solución homogénea y el punto crítico. La forma explícita que se obtiene para la curva espinodal de una mezcla formada por un polímero monodisperso y un solvente, con un parámetro de interacción dependiente solo de la temperatura, es la siguiente:

$$\frac{1}{r_1(1-\phi_2)} + \frac{1}{r_2\phi_2} - 2\chi = 0$$
 2.14

En el punto crítico, las propiedades del sistema son únicas y no se pueden distinguir dos fases. La composición del punto crítico está dada por:

$$\phi_{2c} = \frac{\sqrt{r_1}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}}$$
 2.15

El parámetro de interacción crítico es:

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}}{\sqrt{r_1} \sqrt{r_2}} \right)^2$$
 2.16

Luego, reemplazando el valor de  $\chi_c$  en la ecuación 2.5, se obtiene la temperatura crítica.

2.5.3. Modelo de F-H para un sistema ternario

monodisperso

Las ecuaciones desarrolladas en el tratamiento termodinámico para sistemas binarios, formados por un solvente monomérico y un polímero monodisperso, pueden ser generalizadas a un sistema ternario constituido por un solvente monomérico (1), un polímero monodisperso (2) y otro polímero monodisperso (3). Los tres parámetros de interacción binarios ( $\chi_{12}, \chi_{13}$  y  $\chi_{23}$ ) serán considerados independientes de la composición y dependientes solo de la temperatura, de acuerdo con la ecuación 2.5.

La expresión derivada de la teoría de celdas de F-H para la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional, por mol de sitios de red, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta G^m}{MRT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_3}{r_3} \ln \phi_3 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{13} \phi_1 \phi_3 + \chi_{23} \phi_2 \qquad 2.17$$

Donde el número de moles totales de sitios de red en el sistema M, está dado por,

$$M = N_1 r_1 + N_2 r_2 + N_3 r_3$$
 2.18

2.5.3.1. Potenciales químicos y condiciones de equilibrio

A partir de la expresión para  $\Delta G$ m se obtienen las expresiones para los potenciales químicos del solvente (1), del polímero (2), y del polímero (3).

Donde la variable F es un término auxiliar introducido para simplificar las expresiones de los potenciales químicos de los componentes en una mezcla ternaria (solvente + dos polímeros). Está definida en la ecuación 2.22.

$$F = \frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} + \frac{\phi_3}{r_3}$$
 2.22

A partir de las expresiones para los potenciales químicos de cada una de las especies del sistema, se pueden plantear las condiciones termodinámicas de equilibrio de fases; esto es, la igualación de los potenciales químicos de cada una de las especies moleculares en ambas fases, a temperatura y presión constantes. A continuación, se presentan las condiciones de equilibrio de fases a T y P constantes:

$$\Delta \mu_1^{\alpha} = \Delta \mu_1^{\beta}$$
 2.23

$$\Delta \mu_2^{\alpha} = \Delta \mu_2^{\beta}$$
 2.24

$$\Delta\mu_3^{\alpha} = \Delta\mu_3^{\beta} \qquad 2.25$$

Remplazando las ecuaciones para los potenciales químicos, 2.19, 2.20, y 2.21 en las condiciones de equilibrio de fases, se obtiene:

$$\sigma_{1} - G + \chi_{12} \left[ \phi_{2}^{\beta} \left( 1 - \phi_{1}^{\beta} \right) - \phi_{2}^{\alpha} \left( 1 - \phi_{1}^{\alpha} \right) \right] + \chi_{13} \left[ \phi_{3}^{\beta} \left( 1 - \phi_{1}^{\beta} \right) - \phi_{3}^{\alpha} \left( 1 - \phi_{1}^{\alpha} \right) \right] - \chi_{23} \left( \phi_{2}^{\beta} \phi_{3}^{\beta} \phi_{2}^{\alpha} \phi_{3}^{\alpha} \right) = 0$$
2.26

$$\sigma_{2} - G + \chi_{12} \left[ \phi_{1}^{\beta} \left( 1 - \phi_{2}^{\beta} \right) - \phi_{1}^{\alpha} \left( 1 - \phi_{2}^{\alpha} \right) \right] + \chi_{23} \left[ \phi_{3}^{\beta} \left( 1 - \phi_{2}^{\beta} \right) - \phi_{3}^{\alpha} \left( 1 - \phi_{2}^{\alpha} \right) \right] - \chi_{13} \left( \phi_{1}^{\beta} \phi_{3}^{\beta} \phi_{1}^{\alpha} \phi_{3}^{\alpha} \right) = 0$$
2.27

$$\sigma_{3} - G + \chi_{23} \left[ \phi_{2}^{\beta} \left( 1 - \phi_{3}^{\beta} \right) - \phi_{2}^{\alpha} \left( 1 - \phi_{3}^{\alpha} \right) \right] + \chi_{13} \left[ \phi_{1}^{\beta} \left( 1 - \phi_{3}^{\beta} \right) - \phi_{1}^{\alpha} \left( 1 - \phi_{3}^{\alpha} \right) \right] - \chi_{12} \left( \phi_{1}^{\beta} \phi_{2}^{\beta} \phi_{1}^{\alpha} \phi_{2}^{\alpha} \right) = 0$$
2.28

Donde G es la diferencia entre los valores del término F en cada fase. Refleja cómo varía la contribución entropía/volumen relativo por tamaño de segmento entre las dos fases que coexisten.

$$G = F^{\beta} - F^{\alpha} = \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} + \frac{\phi_3}{r_3}\right)^{\beta} - \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} + \frac{\phi_3}{r_3}\right)^{\alpha}$$
 2.29

 $σ_1, σ_2, y σ_3,$  representan los factores de separación de los componentes del sistema.

$$\sigma_{1} = \frac{1}{r_{1}} \ln \frac{\phi_{1}^{\beta}}{\phi_{1}^{\alpha}} \quad \sigma_{2} = \frac{1}{r_{2}} \ln \frac{\phi_{2}^{\beta}}{\phi_{2}^{\alpha}} \quad \sigma_{3} = \frac{1}{r_{3}} \ln \frac{\phi_{3}^{\beta}}{\phi_{3}^{\alpha}}$$
 2.30

La resolución del sistema de ecuaciones 2.26-2.28 permite calcular el diagrama de fases ternario del sistema propuesto, si se conocen las expresiones para los parámetros de interacción binarios ( $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$  y  $\chi_{23}$ ) determinadas a partir del análisis de los sistemas binarios respectivos. El cálculo permite obtener los valores de  $\phi_{2\alpha}$ ,  $\sigma_1$ , y  $\sigma_2$ para una composición  $\phi_{1\alpha}$  fijada. Finalmente, estos resultados permiten construir la curva de puntos de nube ( $\phi_{1\alpha}$ y  $\phi_{2\alpha}$ ) a temperatura y presión constantes.

2.6. Construcción de los diagramas de fases

## 2.6.1. Diagrama de fases binario

Se midieron las curvas experimentales de puntos de nube para los sistemas binarios PS/St y PEO/St, a partir de la determinación de las temperaturas de separación de fases de homopolímeros comerciales monodispersos disueltos en St. Los puntos de nube se determinaron utilizando un microscopio óptico de transmisión (TOM), equipado con una platina calefactora, y aplicando rampas de enfriamiento controlado a una velocidad de 5°C/min (velocidades más bajas proporcionan resultados similares).

Las curvas de puntos de nube, medidas experimentalmente para ambos sistemas binarios, fueron analizadas utilizando el modelo de celdas de F-H. Los datos experimentales se analizaron empleando parámetros de interacción  $\chi$  dependientes únicamente de la temperatura. En todos los cálculos, se adoptó como volumen de referencia para la celda unidad (Vr) el valor de 116,8 cm<sup>3</sup>/mol, correspondiente al volumen molar del monómero St. En este estudio, el St se consideró como el componente 1, el PS como el componente 2 y PEO como el componente 3. Como se revela en la Tabla 2.1, se analizaron dos tipos de PS con diferentes pesos moleculares para evaluar su influencia en las curvas de separación de fases.

Tabla 2.1 Volúmenes molares relativos promedios, densidad y masa de cada uno de los componentes utilizados en el estudio.

Parámetros	St (1)	PS(2)	PS(2)	PEO (3)
r	1	172,6	1,8 * 10 <sup>3</sup>	9,8
Densidad (g/mL)	0,906	1,05	1,5	1,13
Mn (g/mol)	104	20800	217000	13000

Los valores de densidad (20 °C) y Mn fueron tomados del fabricante.

#### 2.6.1.1. St-PS

La miscibilidad del PS en St se evaluó mediante la determinación experimental del diagrama de fases para el sistema binario PS/St, utilizando mezclas que cubren un rango de 2,5 a 17,5% p/p del homopolímero. En la Figura 2.6(a), se observa una micrografía MOT de la mezcla compuesta por un 20% p/p de PS (20,8k) en St a 40°C. A esta temperatura, la muestra se presenta completamente homogénea, sin indicios de separación de fases ni formación de dominios micrométricos. Esta homogeneidad

sugiere una miscibilidad completa entre el PS y el St a temperaturas más altas, lo que es consistente con el comportamiento de sistemas con diagramas de fases tipo UCST (*upper critical solution temperature*), donde la solubilidad de los componentes es mayor a temperaturas elevadas. La imagen refleja una mezcla transparente y estable, en la cual los segmentos de PS están completamente solubilizados en el solvente.



Figura 2.6. Micrografía MOT de una mezcla de 20% p/p de PS (20,8k) en St a a) 40°C, b) -30°C. Tomadas a 10x.

En la Figura 2.6(b), al enfriar la mezcla de PS (20,8 k) en St hasta -30 °C, se observa claramente la separación de fases, evidenciada por la aparición de dominios micrométricos de aproximadamente 2-3 µm de diámetro. Estos dominios corresponden a agregados de PS que, al reducir la temperatura, dejan de ser solubles en el St y se agrupan, formando una fase rica en PS. Este fenómeno está directamente relacionado con la disminución de la solubilidad del PS en St a bajas temperaturas, lo que provoca la transición de una solución homogénea a una mezcla turbia con microdominios separados. La turbidez observada es un indicativo visual de la separación de fases, que puede ser monitoreada mediante MOT. En la Figura 2.7, se resumen los puntos de nube obtenidos experimentalmente mediante rampas de enfriamiento controlado a partir de mezclas homogéneas, correspondientes a los sistemas binarios St-PS (28k) y St-PS

(217k). Como se observa, a la temperatura elegida para la fotopolimerización (20°C), el PS es miscible en el monómero St.

Ambos sistemas presentan diagramas de fases del tipo UCST. Se nota que, al aumentar el peso molecular del PS, es decir, al incrementar el valor de r, la curva de puntos de nube se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas, lo que reduce la miscibilidad del sistema debido a una menor contribución entrópica al  $\Delta G^m$ . Al comparar los diagramas de fases medidos, se observa que las regiones de inmiscibilidad dentro de las envolventes de los puntos de nube experimentales son muy similares en ambos sistemas. Esto indica que la miscibilidad del sistema St-PS es poco afectada por el peso molecular dentro del rango estudiado.



Figura 2.7. Diagrama de fases para los sistemas binarios St-PS (20,8K) y St-PS (217k), obtenidos mediante rampas de enfriamiento controlado. Los círculos rellenos corresponden a los puntos de nube experimentales, y las líneas rellenas a las curvas binodales calculadas.

Al graficar el parámetro  $\chi$ , calculado aplicando el modelo de F-H, frente a la inversa de las temperaturas de los puntos de nube medidos, se obtuvieron los parámetros A y B. En todos los sistemas se observó una buena correlación lineal, con valores de R<sup>2</sup> entre 0,7 y 1. En la Tabla 2.2 se presentan los valores obtenidos para las constantes A y B de la ecuación 2.5, que describe el parámetro de interacción  $\chi$  binario para los diferentes sistemas St-PS.

Tabla 2.2. Constantes A y B de los parámetros de interacción binarios para los sistemas St-PS.

Sistema binario	Α	В
St-PS (20,8K)	-3,825	1044,5
St-PS (217K)	-1,5509	563,07

La Figura 2.8 presenta la gráfica de  $\chi$  frente a la inversa de la temperatura (1/T) para los sistemas St-PS (20,8K) y St-PS (217K), donde se puede observar claramente la tendencia lineal y la relación entre los datos experimentales y el modelo teórico aplicado.



Figura 2.8. Gráficas del parámetro de interacción χ frente a la inversa de la temperatura (1/T) obtenida mediante el modelo de F-H. (a) Para el sistema St-PS (20,8K), (b) Para el sistema St-PS (217K).

Las ecuaciones obtenidas para los parámetros de interacción χ<sub>12</sub> en los distintos sistemas se utilizaron para resolver el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases (2.12 y 2.13) y calcular las curvas de puntos de nube para cada sistema, representadas por las líneas continuas en la Figura 2.7.

#### 2.6.1.2. St-PEO

La miscibilidad del PEO en el monómero St se evaluó mediante la determinación experimental del diagrama de fases para el sistema binario PEO/St. Se utilizó un homopolímero de PEO monodisperso (ver Tabla 2.1). Para ello, se prepararon mezclas con concentraciones que abarcan un rango del 2,5 al 12,5% p/p del homopolímero.

La Figura 2.9 presenta imágenes de microscopía óptica obtenidas para una mezcla con 12,5% p/p de PEO/estireno (PEO/St).Las micrografías fueron capturadas tanto por encima (Figura 2.10(a)) como por debajo (Figura 2.10(b)) de la curva binodal. A 30°C, la mezcla se observa homogénea (Figura 2.10(a)), mientras que a 5°C se produce una separación de fases (Figura 2.10(b)). Tras la separación, es posible observar la cristalización de la fase rica en PEO, lo cual se evidencia por el brillo de los dominios cuando se observa bajo polarización cruzada.



Figura 2.9. Microscopia óptica de una mezcla con 12,5% p/p de PEO en St. (a) Microscopia óptica de transmisión (MOT) a 30°C, mostrando una mezcla homogénea por encima de la curva binodal. (b) Microscopia óptica de luz polarizada (PLOM) a 5°C, evidenciando la separación de fases y la cristalización de la fase rica en PEO.

En la Figura 2.10 se presentan los puntos de nube obtenidos experimentalmente para el sistema binario St-PEO. Al igual que en el sistema St-PS, se obtuvo un diagrama de fases del tipo UCST, lo que indica que la miscibilidad entre PEO y St disminuye a medida que desciende la temperatura. Este comportamiento es típico de sistemas donde la solubilidad se ve afectada principalmente por interacciones termodinámicas entre los componentes. Un punto para destacar es que, a la temperatura elegida para la fotopolimerización (20°C), el PEO es completamente miscible, cumpliendo uno de los requisitos indispensables para la nanoestructuración por RIMPS.



Figura 2.10. Diagrama de fases para el sistema binario St-PEO, obtenido mediante rampas de enfriamiento controlado. Los círculos rellenos corresponden a los puntos de nube experimentales, y la línea rellena a la curva binodal calculada.

Al graficar el parámetro  $\chi$ , calculado aplicando el modelo de F-H, frente a la inversa de las temperaturas de los puntos de nube medidos, se obtuvieron los parámetros A y B, los cuales se detallan en la Tabla 2.3. Para todos los sistemas se observó una buena correlación lineal, con valores de R<sup>2</sup> entre 0,7 y 1, lo que sugiere que el modelo de F-H describe correctamente las interacciones entre los componentes.

Tabla 2.3. Parámetros A y B del modelo de F-H calculados para el sistema binario St-PEO.

Sistema binario	А	В
St-PEO	-1,242	522,33

La Figura 2.11 indica la representación del parámetro  $\chi$  frente a 1/T para el sistema binario St-PEO, destacando la relación lineal y la dependencia del parámetro de interacción con la temperatura.



Figura 2.11. Gráfica del parámetro de interacción χ frente a la inversa de la temperatura (1/T) para el sistema binario St-PEO, utilizando el modelo de F-H.

Las ecuaciones obtenidas para el parámetro de interacción  $\chi_{13}$  se utilizaron para resolver el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases (2.12 y 2.12) y calcular la curva de puntos de nube, que están representadas como líneas rellenas en la Figura 2.10. Estas curvas permiten una visualización clara de los límites de miscibilidad en función de la temperatura y la concentración de los componentes.

Además, los diagramas de fases binarios se completaron calculando la composición y temperatura del punto crítico, utilizando las ecuaciones 2.15 y 2.16, lo que proporciona una caracterización más completa del sistema y facilita la identificación de las condiciones en las que ocurre la separación de fases.

## 2.6.2. Diagrama de fases ternario

Recordemos que el objetivo de esta sección es predecir el comportamiento de fases de un homopolímero PEO durante la polimerización de St a 20°C, como primera aproximación al comportamiento del copolímero PS-*b*-PEO. Si bien esta aproximación no permite extraer conclusiones definitivas sobre la transición de fase de la mezcla PS-*b*-PEO/St, debido a que la teoría de Flory-Huggins no considera la penalización entrópica por la conectividad de los bloques ni el efecto de arrastre del bloque de PS, sigue siendo una herramienta útil para analizar el comportamiento de desmezcla del bloque de PEO.

Un diagrama ternario es una representación gráfica de la composición de un sistema de tres componentes a presión y temperatura constantes. Cada vértice del triángulo equilátero representa un componente puro. Los lados del triángulo indican la fracción porcentual entre los componentes binarios correspondientes. Cualquier punto dentro del triángulo representa la composición global del sistema, y la suma de las fracciones de los tres componentes siempre es igual a 1.[11] La Figura 2.12 es un esquema que ilustra un diagrama ternario. El esquema incluye una trayectoria paralela al lado opuesto al vértice de A, lo que indica que la fracción de A se mantiene constante a lo largo de dicha trayectoria, mientras que las fracciones de B y C varían, como en los puntos rellenos a, b, y c.



Figura 2.12. Esquema general de un diagrama ternario del sistema.

En la sección 2.6.1, se construyeron dos curvas binodales: una para el sistema St-PS y otra para el sistema St-PEO. Las ecuaciones desarrolladas en este tratamiento termodinámico se pueden generalizar a un sistema reactivo constituido por St (componente 1), PS (componente 2) y PEO (componente 3), representado como un sistema ternario de componentes de peso molecular definido. Si bien la polimerización radicalaria del estireno no permite un control estricto sobre la longitud de las cadenas —lo que da lugar a una distribución polidispersa de pesos moleculares—, para efectos del modelado termodinámico se asume una simplificación habitual en la que se considera un valor medio representativo para el PS, permitiendo describir a los tres componentes como si fueran monodispersos. Esta aproximación facilita los cálculos y permite analizar el sistema como si todos los componentes tuvieran un único peso molecular característico. Teniendo esto en cuenta, la reacción de polimerización del St puede representarse en el diagrama de fases ternario como una trayectoria en la que la fracción de PEO se mantiene constante. Inicialmente, el sistema está compuesto por St y PEO, sin presencia de PS, representado por un punto sobre el eje binario PEO/St. A medida que avanza la polimerización, la concentración de St disminuye mientras que la de PS aumenta, manteniendo constante la cantidad de PEO.

En la Figura 2.13, esta trayectoria se ilustra como una línea paralela al lado opuesto al vértice de PEO, indicando que la fracción de PEO permanece fija. Esta representación es clave para predecir cómo evolucionan las fases durante la polimerización del estireno en presencia de PEO, y cómo las características de las fases resultantes están influenciadas por la polimerización de PS, manteniendo constante la proporción de PEO en el sistema.

Considerando la expresión derivada de la teoría de celdas de F-H para la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional por mol de sitios de red (ecuación 2.17), y asumiendo el volumen de referencia Vr como el volumen molar del estireno (Vr = 114,8 cm<sup>3</sup>/mol), se estableció que r<sub>1</sub> = 1 para el St, r<sub>2</sub> = 9,79 para el PS monodisperso, y r<sub>3</sub> = 100,22 para el PEO monodisperso con una masa molar de 13,000 g/mol. Es importante aclarar que, para el valor de la masa molar del PS (r<sub>2</sub>), se consideró el peso molecular del estireno fotopolimerizado en masa a 20 °C, determinado mediante GPC en la sección 2.4.2.

En este caso, los parámetros  $\chi_{12}$  y  $\chi_{13}$  fueron ajustados experimentalmente para reflejar las interacciones entre el St-PS y St-PEO, mientras que  $\chi_{23}$ , que describe la interacción entre PS y PEO, fue obtenido de la literatura [12]. Dado que estos parámetros dependen únicamente de la temperatura según lo establecido en la

ecuación 2.6, se puede predecir el comportamiento termodinámico del sistema en diversas condiciones, facilitando la construcción de diagramas de fases precisos y la identificación de los límites de miscibilidad.

Sistema binario	χ	Xc
St-PS	0,4897	0,8706
St-PEO	0,5106	0,6048
PS-PEO	0,3993	0,0879

Tabla 2.3 Parámetros de interacción binarios a 293K.

El análisis del sistema ternario se realizará a 20 °C (293 K), que corresponde a la temperatura seleccionada para la fotopolimerización radicalaria del St. Es bien sabido que, a una temperatura dada, las mezclas cuyo valor del parámetro  $\chi$  se encuentre por debajo del  $\chi$ c serán homogéneas, mientras que aquellas cuyo valor de  $\chi$  esté por encima del  $\chi$ c estarán separadas en fases. A partir de la comparación de cada parámetro  $\chi$  con el valor crítico  $\chi$ c correspondiente a 293 K (ver Tabla 2.3), se determinó que, en el diagrama de fases ternario a 293 K, debe existir una región de equilibrio líquido-líquido que se origina en el binario PS-PEO.

Con la información de los parámetros de interacción binarios  $\chi$ , se desarrollaron las ecuaciones de equilibrio de fases (2.19-2.21) para obtener un sistema de tres ecuaciones con cuatro variables incógnitas, que se resolvió fijando una de las composiciones globales independientes ( $\phi 1\alpha$ ,  $\phi 2\alpha$ ,  $\phi 1\beta$ , o  $\phi 2\beta$ ). De esta manera, se calcularon las composiciones de las dos fases en equilibrio. En la Figura 2.13 se presenta el diagrama de fases ternario calculado para el sistema St-PS-PEO a 293 K.



Figura 2.13. Diagrama de fase del sistema ternario St-PS-PEO a 25°C: las líneas rellenas a las curvas binodales calculadas, la línea punteada corresponde a la trayectoria de la mezcla testigo.

Se consideró una mezcla de referencia con 2,5% p/p de PEO homopolímero en St, la cual contiene la misma cantidad de PEO que una mezcla con 10% p/p de BCP. El diagrama de fases predice que esta mezcla es inicialmente homogénea (Punto a). Haciendo una analogía con el sistema modificado con el copolímero, el bloque PEO es inicialmente soluble en St. Siguiendo la trayectoria de reacción, representada por la línea gris punteada, se observa el cruce con la curva binodal en el Punto B. Este punto, que representa el inicio de la separación de fases del PEO durante la reacción, se alcanza a una conversión de St del 16%, determinada a partir de la relación entre los segmentos  $\overline{ab}$  y  $\overline{ac}$ . Finalmente, es importante señalar que el diagrama de fases predice que, cuando el St alcance la conversión completa (Punto c), el sistema se encontrará completamente separado en fases. Esto indica que la termodinámica favorece la separación de fases del bloque PEO en el sistema compuesto por PS-*b*-PEO en una mezcla reactiva de St.

# 2.7. Conclusiones

En este capítulo, se ha justificado el uso de la metodología aplicada para la síntesis y análisis de nanoestructuras basadas en PS-*b*-PEO a través de un enfoque combinado de termodinámica y cinética. El modelo de F-H fue central para predecir la miscibilidad y la separación de fases en los sistemas binarios y ternarios, proporcionando una base sólida para la selección de las condiciones experimentales.

Se construyeron diagramas de fases binarios para los sistemas St-PS y St-PEO, los cuales siguen un comportamiento tipo UCST, y se determinaron los puntos de nube experimentales que permitieron ajustar los parámetros de interacción  $\chi$ . Esta información fue clave para determinar la miscibilidad inicial del BCP en el monómero St a la temperatura de la polimerización. Al extender el análisis a un sistema ternario, el diagrama de fases calculado para el sistema St-PS-PEO a 293K predijo la separación de fases del homopolímero PEO durante la polimerización del estireno. Este hallazgo justifica el uso de una estrategia de fotopolimerización en presencia del copolímero en bloque (PS-*b*-PEO), ya que las condiciones termodinámicas predicen la formación de fases segregadas.

La cinética de la fotopolimerización también fue integrada en el análisis, garantizando que las condiciones necesarias para la separación de fases se mantengan durante el crecimiento del material. Este enfoque metodológico asegura el control sobre la morfología final del sistema, justificando su aplicación en la formación de nanocintas o nanofibras, las cuales pueden ser optimizadas en función de sus aplicaciones.

En resumen, la metodología presentada, basada en un análisis termodinámico y cinético, ha sido justificada como un enfoque eficaz para diseñar y controlar la formación de nanoestructuras a partir de copolímeros en bloque en sistemas reactivos de estireno. Los diagramas de fases, junto con la cinética de fotopolimerización, permiten predecir con precisión las condiciones en las que se obtendrán materiales con propiedades específicas, reafirmando la validez de la metodología propuesta para la fabricación de materiales funcionales.

## 2.8. Referencias

- Bates, C.M.; Bates, F.S. 50th Anniversary Perspective: Block Polymers-Pure Potential. *Macromolecules* 2017, *50*, 3–22.
- Hamley, I.W. Nanostructure Fabrication Using Block Copolymers. Nanotechnology 2003, 14, R39.
- Ruzette, A.-V.; Leibler, L. Block Copolymers in Tomorrow's Plastics. *Nat Mater* 2005, *4*, 19–31.
- Lipic, P.M.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A. Nanostructured Thermosets from Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer/Epoxy Resin Mixtures. J Am Chem Soc 1998, 120, 8963–8970.
- Huang, H.-D.; Ren, P.-G.; Zhong, G.-J.; Olah, A.; Li, Z.-M.; Baer, E.; Zhu, L. Promising Strategies and New Opportunities for High Barrier Polymer Packaging Films. *Prog Polym* Sci 2023, 144, 101722, doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101722.
- Yu, Y.; Zhang, L.; Eisenberg, A. Morphogenic Effect of Solvent on Crew-Cut Aggregates of Apmphiphilic Diblock Copolymers. *Macromolecules* 1998, *31*, 1144–1154.
- Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V; Perez, L.R.; Battaglia,
   G. Block Copolymer Nanostructures. *Nano Today* 2008, *3*, 38–46.

- Zhang, L.; Eisenberg, A. Multiple Morphologies and Characteristics of "Crew-Cut" Micelle-like Aggregates of Polystyrene-b-Poly (Acrylic Acid) Diblock Copolymers in Aqueous Solutions. J Am Chem Soc 1996, 118, 3168–3181.
- Zhang, L.; Eisenberg, A. Multiple Morphologies and Characteristics of "Crew-Cut" Micelle-like Aggregates of Polystyrene-b-Poly (Acrylic Acid) Diblock Copolymers in Aqueous Solutions. *J Am Chem Soc* 1996, *118*, 3168–3181.
- 10. Crivello, J. V A New Visible Light Sensitive Photoinitiator System for the Cationic Polymerization of Epoxides. *J Polym Sci A Polym Chem* 2009, *47*, 866–875.
- 11. Novelo-Torres, A.M. Trayectorias En Diagramas Ternarios. *Educación Química* 2010, *21*, 300–305, doi:10.1016/S0187-893X(18)30099-5.
- Wu, X.; Song, T.; Wei, Z.; Shen, L.; Jiang, H.; Ke, Y.; He, C.; Yang, H.; Shi, W. Promoted Liquid-Liquid Phase Separation of PEO/PS Blends with Very Low LiTFSI Fraction. *Polymer (Guildf)* 2022, *260*, 125307.

Capítulo 3

Influencia del bloque insoluble, PEO

# Índice

3.1. Introducción	79
3.1.1. CDSA en solventes reactivos	79
3.2. Resultados	87
3.2.1. Caracterización térmica y morfológica de L-BCP	87
3.2.2. Cinética de fotopolimerización de St	91
3.2.3. Estudio de la separación en fases del bloque inmiscible	95
3.2.4. Micelización	96
3.2.5. Formación de los nanocristales 1D de PEO mediante CDSA 1	06
3.3. Conclusiones	20
3.4. Referencias1	21

# 3.1. Introducción

En la década de 1990, varios estudios sobre el autoensamblado de BCP en solución reportaron la formación de plaquetas 2D (estructura bidimensional) y micelas tipo fibra 1D (unidimensional). Todos estos casos comparten un bloque formador del núcleo micelar semicristalino. Esto se debe a que la energía adicional involucrada en el proceso de cristalización del núcleo induce un comportamiento de agregación particular, lo que da lugar a una gran diversidad de morfologías [1,2]. En este contexto, el bloque soluble interactúa favorablemente con el solvente, mientras que el bloque cristalizable se autoorganiza en un núcleo cristalino. La cristalización compite con la separación de fases durante el proceso de autoensamblado [3]. Cuando predominan las fuerzas de empaquetamiento cristalino, se desencadena una transformación morfológica hacia una nueva estructura.

## 3.1.1. CDSA en solventes reactivos

Si el solvente selectivo es también reactivo, pueden ocurrir dos mecanismos, dependiendo de la miscibilidad del bloque no afín con el solvente, tanto antes como después de su polimerización. La Figura 3.1 esquematiza el primero de los mecanismos que ocurre cuando el bloque cristalizable es inmiscible en el solvente reactivo y, por lo tanto, separa en fases antes de la polimerización, es decir, se produce un autoensamblado inicial (AI). En este caso, el proceso de CDSA sucede en la preparación de la mezcla inicial, previo al curado. La función del solvente reaccionante será conservar la nanoestructura existente. Se han utilizado diversas arquitecturas de BCP para obtener nanoestructuras ordenadas o desordenadas mediante esta estrategia[4–6].



Figura 3.1. Autoensamblado inducido por cristalización (CDSA) de copolímeros dibloque PEO-*b*-PA6 ((poli-ε-caprolactama) en medio acuoso y/o precursores epoxídicos. Figura adaptada de **[7]**.

En el mecanismo alternativo, ambos bloques se disuelven completamente en el solvente reactivo y el bloque no afín separa en fases durante la polimerización, generando nanoestructuras autoensambladas [8]. En otras palabras, ocurre una separación de microfases inducida por reacción, RIMPS (por sus siglas en inglés *Reaction-Induced Microphase Separation*). Cuando se obtienen nanoestructuras a través de esta aproximación, la morfología resultante está determinada por una competencia entre la polimerización y la cinética de separación de microfases. Esta característica es relevante porque la arquitectura desarrollada se puede controlar con precisión ajustando las condiciones de polimerización.

La Figura 3.2 ilustra la formación de micelas mediante RIMPS, donde se aprecia cómo emergen dominios micelares (nanométricos) a partir de una mezcla inicial homogénea de un BCP anfifílico en el solvente reactivo. En contraste, la misma Figura 3.2 presenta su análogo a macroescala, RIPS (*Reaction Induced Phase Separation*), en el que una mezcla homogénea de un modificador (termoplástico, elastómero, etc.) en

precursores de reacción da lugar a un sistema heterogéneo con dominios micrométricos.



Figura 3.2. Separación de fases en un sistema inicialmente homogéneo. En RIMPS, el sistema permanece homogéneo mientras se forman y acoplan micelas. Después del curado, las estructuras se fijan permanentemente. En RIPS, los componentes se segregan, resultando en la macroseparación en macrofases.

Si los bloques que forman el BCP son amorfos, entonces se obtienen agregados micelares en forma de esferas, gusanos, bicapas lamelares y vesículas [9,10]. Lo mismo ocurre con bloques semicristalinos, como el PEO, cuando éstos se mantienen miscibles durante toda la reacción. Sin embargo, cuando el bloque semicristalino es inmiscible, es decir el que forma el núcleo micelar, entonces puede activarse el mecanismo CDSA, lo que daría lugar a estructuras de alta relación de aspecto. El uso de BCP semicristalinos permite, tras la adecuada selección de las condiciones de síntesis, que la estructura interna del material se organice en micelas largas que quedan fijas al finalizar el curado, sin que ocurra una separación de fases a nivel macroscópico.

Durante la síntesis de polímeros nanoestructurados a partir de un BCP cristalizable, la nanoestructura generada podría sufrir una transformación morfológica a una nueva estructura mediante CDSA, independientemente del mecanismo de micelización (AI o RIMPS). Para que ocurra esta transformación morfológica, se deben cumplir dos requisitos: (i) la cristalización del núcleo micelar, que promueve el crecimiento epitaxial, y (ii) movilidad en el medio circundante al momento de la cristalización, para permitir la difusión de las especies necesarias para el crecimiento micelar [11,12].

Cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del bloque inmiscible, la cristalización ocurre durante la etapa final de enfriamiento. Guo et al. analizaron este fenómeno utilizando PE-*b*-PEO (Mn = 1400; 50% en peso de PEO) disperso en una matriz basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [13]. En este sistema el PE es totalmente insoluble en la matriz mientras que el PEO es soluble. El proceso de curado se realizó en etapas, incrementando la temperatura de 120°C a 180°C, superando así la temperatura de fusión del PE, que es aproximadamente 100°C. Para contenidos de hasta el 30% en peso de BCP, se observó la presencia de micelas esféricas con núcleo de PE durante todo el curado. Una vez completa la reacción, durante la etapa de enfriamiento posterior, se produjo la cristalización del PE dentro de estas micelas esféricas. Dado que la vitrificación de la

matriz ocurrió antes de la cristalización, las nanoestructuras generadas a altas temperaturas quedaron fijas, lo que resultó en una cristalización confinada dentro de dominios rígidos mediante nucleación homogénea.

Sin embargo, cuando la temperatura de transición vítrea (Tg) de la matriz es inferior a la temperatura de cristalización del bloque inmiscible, se genera un intervalo de temperatura en el que CDSA puede ocurrir [14,15]. En este caso, la matriz conserva cierto grado de movilidad durante la cristalización del PE, permitiendo la reorganización de los dominios micelares. La magnitud de esta ventana térmica, definida por la diferencia entre la temperatura de cristalización del PE (Tc,PE) y la Tg de la matriz, determina la posibilidad de transformación morfológica.

Un ejemplo concreto de esta influencia se observó en el sistema PE-b-PEO disperso en una matriz epoxi curada térmicamente a 120°C [15]. En este caso, la Tg del epoxi fue de 58°C, mientras que la cristalización del PE ocurrió a 65°C, resultando en una estrecha ventana térmica de aproximadamente 7°C. Debido a esta movilidad limitada, el proceso de CDSA solo permitió la reorganización de micelas cilíndricas en estructuras aplanadas tipo disco con un espesor de 6,7 nm y un diámetro de 23,1 nm, sin una elongación significativa.

En contraste, cuando la polimerización se realizó a temperatura ambiente mediante fotocurado, la Tg del epoxi sin curar fue de -36°C, mientras que la cristalización del PE ocurrió a 102°C, generando una ventana térmica mucho más amplia de 138°C. Esta mayor movilidad permitió que las micelas evolucionaran hacia estructuras altamente anisotrópicas, dando lugar a la formación de nanocintas de micrones de longitud, estabilizadas dentro de la matriz epoxi. En este caso, la CDSA se produjo sin

restricciones significativas, lo que facilitó el crecimiento de las micelas en estructuras de alta relación de aspecto antes de que la matriz se vitrificara.

Estos ejemplos demuestran que la movilidad de la matriz durante la cristalización del bloque inmiscible es un factor determinante en la morfología final de los materiales nanoestructurados. Mientras que una ventana térmica estrecha limita la reorganización a estructuras ligeramente aplanadas, una ventana térmica amplia permite la formación de nanocintas en el orden de los micrones, proporcionando un mecanismo de control preciso sobre la nanoestructura final. El tamaño de esta brecha térmica indica el grado de movilidad de la matriz y, en consecuencia, define el impacto del proceso CDSA en la morfología que se desarrolla durante el enfriamiento. Este aspecto será discutido en esta tesis.

En la Figura 3.3 se esquematizan los escenarios de las estructuras obtenidas según la relación entre la temperatura de transición vítrea (Tg) de matriz y la temperatura de cristalización (Tc) del bloque cristalizable.



Figura 3.3. Influencia de la Tg de la matriz en la morfología de la cristalización alcanzada. (a) Cuando la Tg>Tc, la vitrificación tiene lugar antes que la cristalización de las micelas, resultando en cristalización confinada (b) Cuando la Tg<Tc, se genera una brecha de temperatura que permite que el mecanismo CDSA tenga lugar.

Rojo et al. exploraron un enfoque similar en el cual se utilizó la fotopolimerización asistida como estrategia para inducir el autoensamblado de estructuras nanoestructuradas en una matriz de poliestireno [11]. En su estudio, la microseparación en fases del bloque inmiscible ocurrió en las primeras etapas de polimerización, y la cristalización del núcleo semicristalino generó una transformación morfológica impulsada por la cristalización, influenciada por la movilidad de la matriz durante el proceso de curado. Siguiendo esta línea, en el presente estudio, el monómero de estireno (St) se fotopolimerizó lentamente a temperatura ambiente. En este enfoque, la temperatura de polimerización fue más baja que la temperatura de cristalización del bloque inmiscible. Bajo estas condiciones, se necesitaron cuatro días de irradiación para alcanzar la conversión de vitrificación ( $\alpha = 0,88$ ). La microseparación en fases de los bloques de PCL ocurrió después de solo 15 minutos de irradiación ( $\alpha = 0,12$ ), dando lugar a la formación inicial de nanobarras con núcleo de PCL amorfo.

Dado que el PCL tiene una moderada tendencia a cristalizar, su cristalización ocurrió después de 42 horas de irradiación ( $\alpha = 0,80$ ). En este punto, la cristalización del núcleo de PCL desencadenó una transición morfológica, transformando las nanobarras en discos, seguido del acoplamiento extremo a extremo de estos discos cristalinos. Así, el crecimiento de las nanoestructuras se produjo dentro de la ventana de conversión comprendida entre 0,80 y 0,88, que coincidió con la meseta de vitrificación de la curva de conversión-tiempo. Debido a la baja movilidad de la matriz a un grado de conversión tan avanzado, solo unas pocas plaquetas lograron acoplarse para formar estructuras en forma de cinta. Como resultado, se obtuvo una coexistencia de nanocintas alargadas (entre 300 nm y 2  $\mu$ m de longitud) junto con una población abundante de discos cortos de aproximadamente 60 nm de longitud.

Estos resultados destacan el papel esencial de la movilidad de la matriz en el momento de la cristalización del bloque inmiscible. Cuando la cristalización ocurre cerca de la vitrificación, las restricciones difusionales impuestas por la matriz altamente polimerizada inhiben el crecimiento de las micelas, resultando en una distribución de tamaño bimodal compuesta por nanocintas y discos. Este estudio ilustra un caso en el

que el alargamiento inducido por cristalización fue controlado cinéticamente, en concordancia con los hallazgos reportados por Rojo et al. sobre la influencia del entorno polimérico en la morfogénesis de estructuras autoensambladas.

En esta tesis se estudia la preparación de nanoestructuras 1D basadas en PEO, generadas *in situ* en una matriz de poliestireno mediante la combinación de los mecanismos RIMPS y CDSA. La estrategia se basa en aprovechar las propiedades de autoensamblado y cristalización del bloque PEO dentro de un copolímero dibloque, con el objetivo de obtener estructuras bien definidas cuyo crecimiento ocurra dentro de la matriz y permanezcan estabilizadas tras la polimerización.

# 3.2. Resultados

## 3.2.1. Caracterización térmica y morfológica de L-BCP

El copolímero utilizado en este capítulo, L-BCP, tiene una relación volumétrica entre PS y PEO de 3:1, siendo la fracción en volumen de la fase PEO de 0,24. De acuerdo con el diagrama de fases reportado en la literatura para BCPs del tipo PS-*b*-PEO, para el L-BCP puro se espera una morfología autoensamblada con una disposición hexagonal de cilindros de PEO en una matriz de PS. Para caracterizar el comportamiento térmico de L-BCP, se realizaron análisis de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en una muestra previamente acondicionada. El acondicionamiento consistió en calentar la muestra a 150 °C durante 5 minutos, enfriarla hasta temperatura ambiente, y almacenarla a esa temperatura durante una semana.

#### Capítulo 3 Influencia del bloque insoluble, PEO

La Figura 3.4 presenta los tres termogramas consecutivos: un barrido de calentamiento desde TA hasta 150°C, seguido de un enfriamiento hasta -60 °C y un calentamiento subsiguiente hasta 150°C. El primer barrido de calentamiento muestra un pico endotérmico con un mínimo a 51,5°C, correspondiente a la fusión de los cristales de PEO. El calor de fusión calculado fue de 87,2 J/g. Tomando como referencia un valor de 196,6 J/g para el calor de fusión de los cristales de PEO, se obtuvo un porcentaje de cristalinidad del 44,3% para el PEO. También se observó, aunque de manera menos pronunciada, la Tg de los bloques de PS cerca de los 90°C.

Durante el siguiente barrido de enfriamiento desde 150°C, la matriz de PS pasó de un estado viscoso a un estado vítreo cerca de los 90°C. Posteriormente, se registraron tres eventos exotérmicos bien definidos a 28,5°C, -24,7°C y -45,3°C. Este comportamiento se atribuye a la cristalización fraccionada de los bloques de PEO, causada por el confinamiento en nanodominios cilíndricos dentro de una matriz vítrea de PS. Según la literatura, el pico de cristalización a 28,5°C corresponde a nucleación heterogénea, mientras que el pico centrado a -24,7°C se asocia con nucleación superficial en la interfaz entre las fases PEO y PS. El último pico, situado a -45,3°C, corresponde a cristales formados por nucleación homogénea en microdominios de PEO libres de heterogeneidades.


Figura 3.4. Termogramas consecutivos para L-BCP ordenado. Las flechas rojas indican el sentido del barrido de temperatura.

El siguiente escaneo de calentamiento desde -60°C indica el pico de fusión correspondiente al PEO previamente cristalizado, con un mínimo a 53,3°C. En este caso, el calor de fusión fue de 131,2 J/g, lo que resultó en un 66,7% de cristalinidad para el PEO. El aumento en la fracción cristalina se debió al mayor subenfriamiento logrado en el escaneo de enfriamiento hasta -60 °C, en comparación con el recocido a temperatura ambiente utilizado durante el acondicionamiento de la muestra. Esto permitió que ocurrieran la cristalización inducida por superficie y por nucleación homogénea.

Como se presenta en la Figura 8.6, la temperatura de fusión de un homopolímero de PEO con una masa molar similar a la del PEO en el L-BCP es de 63°C. El homopolímero de PEO es conocido por su capacidad de cristalizar de forma eficiente, lo que da lugar a la formación de cristales bien definidos y relativamente grandes, debido a la alta movilidad de sus cadenas y su capacidad para organizarse en una estructura lamelar ordenada. La cristalización del PEO generalmente ocurre al enfriarse desde el estado fundido, iniciando a temperaturas cercanas a los 40-50°C y alcanzando una alta fracción cristalina debido a su naturaleza semicristalina. Sin embargo, cuando este mismo bloque está confinado en la estructura del L-BCP, la cristalización se ve restringida por la presencia del bloque PS y el confinamiento espacial, lo que explica la disminución en la temperatura de fusión observada (53,5°C; Figura 3.4).

En sistemas poliméricos confinados, como los BCPs, la separación en fases a escala nanométrica de sus segmentos resulta en la formación de estructuras ordenadas confinadas, alterando sus propiedades térmicas como la temperatura de fusión. El PEO puede organizarse en estructuras ordenadas (cristalinas) dentro de un medio amorfo. Bajo confinamiento, la cristalinidad puede verse reducida, junto con una depresión del punto de fusión.

El PS actúa como un componente amorfo dentro del BCP, y su Tg es un parámetro que define la movilidad de las cadenas poliméricas. En el caso de la cristalización del PEO, el confinamiento impuesto por el PS, que tiene una Tg superior a la temperatura de cristalización del PEO, restringe la movilidad de las cadenas y afecta directamente la temperatura a la cual ocurre la cristalización, resultando en una depresión del punto de fusión.

Este efecto de confinamiento, conocido como el efecto Gibbs-Thomson, describe cómo la temperatura de fusión de un material cristalino disminuye a medida que el tamaño de las partículas o dominios cristalinos disminuye. Esto ocurre porque los cristales más pequeños tienen una mayor proporción de átomos en la superficie en comparación con el volumen total, lo que aumenta la energía superficial y, en

consecuencia, reduce la temperatura a la cual los cristales se funden. En el contexto de polímeros confinados, como en las micelas de un copolímero en bloque, este efecto explica por qué los nanocristales de PEO en el núcleo de las micelas exhiben una temperatura de fusión más baja que la de un homopolímero de PEO en *bulk*. Este efecto se puede describir matemáticamente mediante la relación de Gibbs-Thomson (Ecuación 3.1), que establece cómo la temperatura de fusión de un material cambia en función del tamaño de las partículas o del confinamiento espacial.

$$T_f(H) = T_f(H = 0) * \left(1 - \frac{2 * \gamma * V * H}{\Delta H}\right)$$
 3.1

Donde H es igual a 1 / R (R = radio del nanodominio del cilindro), Tf (H = 0) es la temperatura de fusión global,  $\gamma$  es la tensión interfacial, V es el volumen molar de una unidad de repetición cristalizable y, H es la entalpía de fusión por mol de PEO con 100% de cristalinidad. Estimamos la temperatura de fusión del PEO en el BCP (bajo confinamiento) usando H = 0,123 nm<sup>-1</sup> (R = 8,1 nm, valor sacado de literatura para el mismo copolímero [16]),  $\gamma$  = 43 mJ / m<sup>2</sup> [17],  $\Delta$ H = 196,6 J / gr y V = 0,89 cm<sup>3</sup> / gr. El factor de confinamiento (cálculo entre paréntesis) da 0,952, lo que da como resultado una Tf = 319,85 K (46,85°C), ligeramente inferior al valor medido experimentalmente. Este cálculo revela que existe un marcado efecto de confinamiento en Tf.

## 3.2.2. Cinética de fotopolimerización de St

Consideremos ahora una mezcla reactiva inicial preparada disolviendo L-BCP en monómero estireno (St). Para poder activar los mecanismos RIMPS y CDSA durante la polimerización de St, la temperatura de reacción debe establecerse por debajo de la temperatura de fusión del bloque PEO para inducir su cristalización. Por lo tanto, una mezcla con 10% p/p de L-BCP en St se fotocuró a 20°C empleando irradiación con luz visible. Para ello, el monómero St se activó mediante la adición de CQ (2% p/p) y EDMAB (2% p/p), que inician la polimerización por radicales libre. Este proceso implica la generación de radicales libres a través de una serie de reacciones fotoquímicas y redox. La explicación del mecanismo de reacción puede leerse en el capítulo 2, sección 2.4.1.



Figura 3.5. Conversión de grupos vinilo y Tg de la matriz en función del tiempo de irradiación a temperatura ambiente para la mezcla que contiene 10% p/p de L-BCP. La línea negra se dibuja para guiar el ojo.

La conversión del monómero St a temperatura ambiente en presencia del L-BCP, se siguió mediante espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), a través de la altura de la banda correspondiente al primer sobretono de los grupos vinilo a 6134 cm<sup>-1</sup>. La Figura 3.5 representa la curva de conversión en función del tiempo. Como puede observarse, la fotopolimerización de St a temperatura ambiente se desarrolla muy lentamente. Fueron necesarios cuatro días de irradiación para alcanzar una meseta de conversión cercana a 0,89, donde la reacción se detuvo debido a la vitrificación. Además, se realizó una estimación de la evolución de la temperatura de transición vítrea de la matriz durante la polimerización del estireno mediante la Ecuación 3.2 [18].

$$\left[\frac{Tg - Tg0}{Tg\infty - Tg0}\right] = \frac{\lambda x}{\left[1 - (1 - \lambda) \cdot x\right]}$$
3.2

En la Ecuación 3.2,  $Tg_0$  (-30 °C) corresponde a la temperatura de transición vítrea de la mezcla reactiva inicial, mientras que  $Tg_{\infty}$  (72°C) es la Tg de la matriz completamente curada a conversión completa, como se ilustra en la Figura 3.6. El parámetro  $\lambda$  (0,158) representa la relación de cambio en el calor específico de la transición vítrea para la matriz totalmente polimerizada y la muestra inicial, y  $\chi$  es la conversión instantánea. Cabe resaltar que la Tg máxima obtenida mediante fotocurado a temperatura ambiente es aproximadamente 40°C, ya que la reacción se detiene debido a la vitrificación.



Figura 3.6. Barrido de calentamiento de la mezcla que contiene 10% p/p de L-BCP completamente curada.

Para registrar el aumento de temperatura durante la irradiación, se utilizó una cámara termográfica, la cual permitió registrar de manera continua la temperatura de la muestra, como se ilustra en la Figura 3.7. Al inicio de la irradiación, se registró una temperatura mínima de 25°C, correspondiente a la temperatura ambiente inicial. A medida que avanzó el proceso, se observó un incremento gradual de la temperatura, alcanzando un máximo de 29,6°C después de 30 minutos.

No obstante, la temperatura promedio durante la reacción se mantuvo cercana a la temperatura ambiente, permaneciendo al menos 20°C por debajo de la temperatura de fusión del bloque PEO en el L-BCP (51,5°C). Esto sugiere un control eficiente del proceso de irradiación y una adecuada disipación del calor generado en el sistema.



Figura 3.7. Registro de la temperatura durante la irradiación utilizando cámara termográfica.

# 3.2.3. Estudio de la separación en fases del bloque inmiscible

En el Capítulo 2, se construyeron curvas binodales para los sistemas St-PS y St-PEO, y se derivaron ecuaciones termodinámicas que permitieron predecir el comportamiento de un sistema ternario compuesto por St, PS y PEO. El análisis comparativo de los parámetros  $\chi$  en relación con su valor crítico a 293 K condujo a la conclusión que en el diagrama de fases ternario a esta temperatura existe una región de equilibrio líquido-líquido, que se origina en el sistema binario PS-PEO. Se concluyó que una mezcla de referencia con 2,5% p/p de PEO en St, inicialmente homogénea, inicia la separación de fases al alcanzar una conversión de 16% de St. Teniendo en cuenta estos resultados se abordó el estudio experimental de la separación en fases del bloque de poli(óxido de etileno) (PEO) durante la polimerización de St, comenzando por el caso más simple: la separación en fases del PEO homopolímero.

Se preparó una mezcla de referencia que consistió en 2,5% p/p de PEO homopolímero en St. Esta mezcla tiene un contenido de PEO equivalente al que contiene una mezcla con 10% p/p de L-BCP. Para ello, se realizó una fotopolimerización a temperatura ambiente utilizando el sistema iniciado por luz con canforquinona y etil-4dimetil amino benzoato (CQ-EDMAB).

En la Figura 3.8 (a) se observa que la mezcla es inicialmente amarilla (debido a la CQ) y transparente, indicando que el PEO es miscible en St a temperatura ambiente. Luego, la mezcla se irradió para determinar el tiempo de separación de fases. Aproximadamente a las dos horas de irradiación se observó opacidad en la mezcla, como se indica en la Figura 3.8 (b).



Figura 3.8. Fotos de la mezcla de referencia con un 2,5% p/p de homopolímero PEO en St: (Izq.) Mezcla inicialmente transparente (color amarillo debido a la CQ) sin irradiar; (Der.) mezcla opaca tras 2 horas de irradiación.

Experimentalmente, la separación en fases ocurrió después de 2 horas de irradiación, que corresponde a una conversión de St de 14% según la curva cinética de la Figura 3.5. El estudio termodinámico predijo que la separación en fases ocurriría cuando se alcanzara una conversión del 16% de St. Este resultado evidencia que el estudio termodinámico de la mezcla de referencia describe adecuadamente el fenómeno de separación en fases de una mezcla conteniendo 2,5% de PEO en solvente reactivo St. La concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas confirma que el PEO homopolímero separa en fases bajo las condiciones estudiadas, siguiendo una trayectoria predecible en el diagrama ternario St-PS-PEO.

3.2.4. Micelización

Se ha determinado que el PEO es inicialmente soluble en el monómero St, pero se separa en fases a medida que avanza la polimerización a temperatura ambiente. Esto permite inferir que la nanoestructuración del BCP ocurre durante la polimerización mediante el mecanismo RIMPS.

#### 3.2.4.1. Análisis térmico mediante DSC

Se realizaron mediciones de DSC en muestras reactivas que contenían 10% p/p de L-BCP durante las primeras 6 horas de reacción, con la intención de capturar el inicio del proceso de microseparación de fases. Se observa en la Figura 3.9 que en la muestra no irradiada (indicada como 0 min), no se registran eventos térmicos en el rango de temperatura explorado, lo cual es consistente con una muestra inicialmente homogénea. El barrido de calentamiento correspondiente a una muestra irradiada durante 90 minutos a temperatura ambiente presenta la presencia de un pico endotérmico con un mínimo a 15°C.

Dado que la temperatura de transición vítrea de la matriz, después de 90 minutos de irradiación, es inferior a -20°C como se ve en la Figura 3.9, la aparición de este pico endotérmico puede atribuirse a la fusión de los cristalitos de PEO presentes en el núcleo de las micelas recién formadas. Esto evidencia que la microseparación de fases de los bloques PEO se alinea perfectamente con el resultado obtenido para la muestra de referencia, es decir el homopolímero PEO.



Figura 3.9. Barridos de calentamiento realizados entre 10 y 40°C a 10 °C/min, mostrando la evolución de la microseparación de fases del bloque PEO en el material con 10% p/p de L-BCP durante las primeras 6 horas de irradiación a temperatura ambiente.

En el siguiente barrido de calentamiento, después de 180 minutos de irradiación, se observa una transición endotérmica con dos mínimos a 15,8°C y 18°C. El pico con un mínimo a 15,8°C corresponde al observado previamente en el escaneo a los 90 minutos, aunque ligeramente desplazado a una temperatura más alta debido a la segregación parcial del monómero reactivo (St). El pico con un mínimo a 18°C también corresponde a la fusión de PEO, pero se refiere a cristales de mayor tamaño, como se deduce de la temperatura de fusión más alta. Este mismo comportamiento, con la aparición de dos mínimos, se observó en las muestras irradiadas durante 270 y 330 minutos. 3.2.4.2. Caracterización estructural mediante dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS)

En el contexto de la micelización de L-BCP, SAXS fue fundamental para confirmar la formación de micelas y analizar cómo varían sus características estructurales durante la polimerización del monómero St. Esta técnica complementa los resultados de DSC, proporcionando una visión más completa de la estructura de las micelas. En este estudio, se realizaron mediciones de SAXS en una muestra con 10% p/p de L-BCP, antes y después de 2 horas de irradiación a temperatura ambiente, con el objetivo de identificar y analizar la formación y evolución de micelas y sus características morfológicas.

En la Figura 3.10 se observa que, en el espectro de la mezcla inicial (t = 0 min), no hay señales características de dispersión de rayos X, lo que indica la ausencia de objetos con dimensiones en la escala nanométrica. Esto es consistente con una mezcla inicial homogénea. La curva de SAXS adquirida después de 2 horas de irradiación exhibe la presencia de un pequeño pico de dispersión, asignado a la formación de micelas con un núcleo de PEO y una corona de PS.



Figura 3.10. Perfiles de SAXS in situ obtenidos durante la fotopolimerización a temperatura ambiente de la muestra con 10% p/p de L-BCP. Interior: Ajuste de los datos SAXS en el rango de q comprendido entre 0,05 y 0,2 nm<sup>-1</sup>.

La curva de SAXS se analizó utilizando el software SASfit en la región de 0,05 a  $0,2 nm^{-1}$ (Figura 3.10) Para eliminar la contribución de la matriz, se restó la curva de dispersión de la mezcla inicial (t =0 min). Los datos se modelaron asumiendo la presencia de una distribución monodispersa de objetos planos (micelas en forma de disco) con un diámetro medio de 40,3 nm y un espesor de 21,6 nm. Como se señala en la Figura 3.10. (Interior), se logró un muy buen ajuste de los datos de SAXS. Este resultado proporciona información significativa sobre el proceso de micelización, ya que indica que, una vez que tuvo lugar la microseparación en fases, los núcleos de PEO cristalizaron rápidamente, provocando el aplanamiento de los dominios y dando lugar a micelas en forma de disco estabilizadas por los bloques solubles de PS que forman la corona.

El análisis de SAXS permitió caracterizar con precisión la morfología de las micelas iniciales formadas en la muestra con L-BCP. Los resultados indican que, tras 2 horas de fotoirradiación, se forman micelas con un núcleo de PEO cristalizado y una corona de PS, adoptando una morfología de disco. Este comportamiento sugiere que la cristalización rápida del PEO induce el aplanamiento de los dominios, resultando en micelas estables y bien definidas. La información obtenida proporciona una comprensión detallada de los mecanismos de formación y evolución de micelas a nivel nanoscópico.

A partir del espesor lamelar de los discos obtenido por SAXS (t=21,6 nm), se calculó el factor de confinamiento en las micelas formadas durante las primeras 6 horas de irradiación a partir de la Ecuación 3.1, usando  $H = 0,046 nm^{-1}$  (1/t). Esto da un factor de corrección igual a 0,982, que se utilizó para estimar la temperatura de fusión en *bulk*  $T_f(H = 0)$  a partir de los valores de Tf correspondientes al primer pico endotérmico de la Figura 3.9. Los valores estimados se enumeran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores estimados de T<sub>f</sub>(H=O), aplicando la Ecuación 3.1. para la muestra que contiene 10% en peso de L-BCP en función del tiempo de fotoirradiación a TA,  $\phi_1$  y  $\chi$ c indican, respectivamente, la fracción volumétrica del bloque PEO en la mezcla y la fracción cristalina del PEO determinada por análisis DSC.

Tiempo de Irradiación (min)	Т <sub>f</sub> (H=0), К	фı	X <sub>C</sub>
90	293,4	1,703	0
180	294,2	1,708	0,12
270	294,8	1,710	0,18
330	295,3	1,714	0,19

Se observa que los valores estimados de  $T_f(H = 0)$  están todavía muy por debajo de la temperatura de fusión del homopolímero PEO (336K, ver Figura 8.6.). Estos resultados sugieren que la depresión del punto de fusión tiene una contribución termodinámica adicional al confinamiento (efecto Gibbs-Thomson), relacionada con las interacciones polímero-disolvente. Esta contribución adicional surge la presencia de monómero St restante en el núcleo micelar, debido a la desmezcla incompleta de los bloques de PEO en las primeras etapas de su microseparación de fases. Dicho comportamiento se puede explicar en el marco de la Ecuación desarrollada por Flory et al.[19], que describe la depresión de la temperatura de fusión de un polímero en mezclas polímero-disolvente:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = \frac{R}{\rho_u * V_1 * \Delta H_u} * \varphi_1 - \frac{B}{\rho_u * \Delta H_u * T_f} * \varphi_1^2$$
 3.3

Donde  $T_f \neq T_f^0$  son las temperaturas de fusión en solución y en masa, respectivamente;  $\Delta H_u$  refiere al calor de fusión por gramo de polímero cristalino;  $\rho_u$ refiere a la densidad del polímero; B es la densidad de energía cohesiva; y  $\phi_1$  y  $V_1$  refieren a la fracción en volumen y al volumen molar del disolvente, respectivamente. Cuando se aplicó la Ecuación 3.3. a los valores de  $T_f^0$  enumerados en la Tabla 3.1. (de 90 a 330 minutos de fotoirradiación), se obtuvieron valores de  $\phi_1$ cercanos a la unidad. Dentro de las incertidumbres en los valores asumidos para algunos de los parámetros, estos resultados permiten inferir la presencia de una alta concentración de monómero St en el núcleo micelar durante las primeras etapas de cristalización.

Aunque inicialmente la concentración de monómeros St en el núcleo micelar (PEO) es elevada, esta disminuye progresivamente a medida que avanza la

polimerización. Este comportamiento se evidencia por un incremento en la temperatura de fusión con el aumento del tiempo de irradiación, indicando una mejora en la calidad cristalina como resultado de la segregación del disolvente, tal como se explicó más arriba.

La Figura 3.11 ilustra detalladamente este proceso en tres etapas clave, demostrando la transición desde una alta concentración inicial de monómeros en el núcleo micelar hasta su distribución equilibrada en la matriz polimérica final. Este esquema proporciona una comprensión visual clara del flujo continuo de monómeros St, desde el núcleo de las micelas hacia la matriz, durante la polimerización inducida por fotoirradiación en sistemas micelares.



#### POLIMERIZACIÓN

Figura 3.11. Esquematización del flujo de monómeros St durante la polimerización en un sistema micelar.

#### 3.2.4.3. Cálculo de fracción cristalina $(X_c)$

 $X_c$  es un parámetro clave en el estudio de sistemas poliméricos, especialmente en el contexto de la micelización del L-BCP. La cristalización parcial del bloque PEO dentro de las micelas puede influir en la capacidad de estas para mantener su forma y resistir cambios térmicos o mecánicos. Un valor alto de  $X_c$  generalmente indica que la micela tiene una estructura interna más ordenada y estable, lo que mejora su resistencia térmica y durabilidad. En contraste, un valor bajo de  $X_C$  podría resultar en micelas menos estables, con núcleos más susceptibles a deformaciones bajo estrés o fluctuaciones de temperatura.

Además,  $X_c$  está estrechamente relacionado con el proceso de micelización, ya que la cristalización del bloque semicristalino PEO puede impulsar y estabilizar la formación de micelas. Comprender esta relación es fundamental para entender cómo la microestructura de las micelas evoluciona durante la polimerización y cómo estas estructuras contribuyen a las propiedades globales del material. La  $X_c$ se calculó utilizando la Ecuación 3.4, a partir de los datos obtenidos por DSC.

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 * W}$$
 3.4

Donde  $X_c$  es la fracción cristalina,  $\Delta H_f$  es el calor de fusión medido de la muestra (en J/g), extraído del termograma de DSC,  $\Delta H_f^0$  es el calor de fusión estándar del PEO (196,6 J/g) [20] y w es la fracción en peso del PEO en la muestra. En la Tabla 3.1 se presentan los valores de  $X_c$  calculados aplicando la Ecuación 3.4. Se observó que estos valores aumentan con el tiempo de irradiación dentro de la ventana de tiempo estudiada. Además, se puede obtener más información mediante un análisis de Avrami.

3.3.3.4. Análisis mediante el método de Avrami

El método de Avrami es una herramienta matemática ampliamente utilizada para describir la cinética de cristalización en materiales poliméricos. Desarrollado por Melvin Avrami en la década de 1930, este método permite modelar el crecimiento de cristales en función del tiempo, proporcionando información valiosa sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento de las fases cristalinas en diferentes dimensiones. El modelo de Avrami se basa en la Ecuación 3.5. que relaciona la fracción cristalina desarrollada con el tiempo de cristalización:

$$1 - X_c = \exp(-K * t^n) \tag{3.5}$$

Donde  $X_c$  es la fracción cristalina en el tiempo t, k es una constante relacionada con la velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales, y n es el exponente de Avrami. Müller et al. [21]propusieron que el valor de n puede considerarse como la suma de dos contribuciones: la nucleación (instantánea n=0 o esporádica n=1) y la geometría del crecimiento de los núcleos. Según la geometría de crecimiento, el exponente de Avrami (n) varía de 1 a 4: (n= 1) se asocia a una estructura 1D, (n= 2) a una estructura 2D, y (n= 3) o (n= 4) a una estructura tridimensional (3D) [22]. Tomando logaritmos en ambos lados de la Ecuación 3.6, la Ecuación de Avrami se puede reescribir de la siguiente manera:

$$ln[-ln(1 - X_{C}(t)] = ln K + n * ln t$$
 3.6

En la Figura 3.12 se presenta un gráfico de Avrami basado en la Ecuación 3.6, correspondiente a las primeras etapas de cristalización de los bloques de PEO. Los datos de  $X_c$  se obtuvieron de los barridos de calentamiento durante la separación de fases del bloque PEO por irradiación, Figura 3.12. De este grafico se obtiene una línea recta. A partir de la pendiente del ajuste lineal, se determinó un n = 0,98. Este valor puede sugerir un proceso de nucleación esporádica confinada a un pequeño volumen cristalizable que restringe el crecimiento de los cristales, o bien una nucleación instantánea con crecimiento 1D [23].

Capítulo 3 Influencia del bloque insoluble, PEO





También se podría considerar una transición entre ambos mecanismos, donde al inicio de la polimerización ocurre la cristalización en microdominios discretos y aislados, mientras que, a medida que avanza la polimerización, estos dominios comienzan a crecer unidireccionalmente, dando lugar a los primeros estadios de elongación epitaxial [24]. El análisis de Avrami ofrece, por tanto, una comprensión detallada de los procesos cinéticos que gobiernan la formación y evolución de estas nanoestructuras.

3.2.5. Formación de los nanocristales 1D de PEO

### mediante CDSA

La caracterización de la microestructura de la matriz de PS modificada con L-BCP es de gran importancia para comprender los cambios morfológicos y térmicos inducidos por la polimerización y la posterior cristalización de los bloques de PEO. En la Figura 3.13(a) se observa la mezcla con 10% de L-BCP irradiada hasta la microseparación de fases; en la mezcla incolora y translúcida se aprecia un reflejo azulado, generalmente atribuido a la presencia de micelas. En la Figura 3.13(b) se observa el material polimerizado obtenido después de 90 horas de irradiación. La opacidad del material podría deberse a la dispersión de la luz causada por la presencia de nanoestructuras largas, que dispersan la luz visible.



Figura 3.13. Mezcla con 10% p/p de L-BCP. (Izq.) Mezcla irradiada por 2 horas hasta micelización. (Der.) Polímero nanoestructurado resultado de 90 horas de irradiación.

En la Figura 3.14 se ve una micrografía electrónica de barrido, SEM del material completamente curado soportado en una cinta de carbón. La muestra tiene una conformación cilíndrica de 2 mm x 30 mm dada por el capilar que lo contenía.



Figura 3.14. Imagen SEM de la muestra con 10% p/p de L-BCP completamente fotocurada a temperatura ambiente.

#### 3.2.5.1. Microestructura

Una vez polimerizada la matriz de PS, el material fue caracterizado térmicamente. En la Figura 3.15, se observa el barrido de calentamiento con la Tg de la matriz de PS a 42°C. Seguidamente, se aprecia una transición endotérmica con un mínimo en 55,2°C, atribuida a la fusión de los cristales de PEO. El aumento de la Tf del bloque PEO al pasar de una estructura de cilindros hexagonales en el BCP puro (51,5°C) a micelas de núcleo cristalino (55,2°C) obedece a una mayor movilidad del medio en el momento en que ocurre la cristalización.



Figura 3.15. Barrido de calentamiento del material fotocurado conteniendo 10% p/p L-BCP.

Las micelas de núcleo cristalino se forman a conversiones muy bajas donde queda mucho solvente aun sin reaccionar. Ese medio favorece la formación de cristales de mayor tamaño y mejor orden, ya que se reduce el efecto de confinamiento ejercido por las paredes rígidas del bloque PS, como ocurre en los cilindros hexagonales del BCP puro. Como el PEO cristaliza de manera más estable, requiere mayor energía térmica para fundirse, que resulta en una Tf más alta en las micelas de núcleo cristalino que en los cilindros hexagonales del copolímero de bloque puro.

La Figura 3.16 presenta una imagen de microscopia electrónica de transmisión, TEM correspondiente a una muestra completamente fotocurada a temperatura ambiente. Antes de la observación con TEM, la muestra fue teñida con RuO<sub>4</sub> para mejorar el contraste entre las fases. El RuO<sub>4</sub> tiñe preferentemente el bloque PEO.



Figura 3.16. Imagen de TEM de la muestra con 10% p/p BCP completamente fotocurada a temperatura ambiente, mostrando una baja concentración de micelas alargadas con una alta relación de aspecto y longitudes superiores a 10 µm.

En ella, se observa la presencia de una baja concentración de micelas con una relación de aspecto muy alta, con longitudes medias que superan los 10 µm. A partir de una imagen con mayor magnificación (Figura 3.17), el espesor de las micelas se puede estimar en aproximadamente 10 nm. Además, en la misma imagen, se puede ver que las micelas alargadas tienden a apilarse entre sí.



Figura 3.17. Imagen de TEM con mayor magnificación de la muestra fotocurada, donde se estima un espesor de micelas de aproximadamente 10 nm y se observa su tendencia a apilarse entre sí.

La muestra fotocurada conteniendo 10% p/p de BCP se sometió a mediciones WAXS. El patrón WAXS registrado se compara con el obtenido para la matriz de PS pura en la Figura 3.18. Como se puede observar, la muestra fotopolimerizada con 10% p/p de BCP exhibe un halo amorfo centrado en q = 13,8 nm<sup>-1</sup>, atribuido a la matriz de PS, y reflexiones correspondientes al PEO en q = 13,52 y 16,33 nm<sup>-1</sup>. Estos picos se asignan a las reflexiones cristalográficas de los planos indexados como (120) y (032 + 112) de la celda unitaria monoclínica de los cristales de PEO [22]. Estos resultados indican que los bloques de PEO en los núcleos micelares cristalizaron durante la fotopolimerización de St, adoptando la misma estructura cristalina que comúnmente se observa en PEO en estado *bulk*.



Figura 3.18. Patrones WAXS registrados para la muestra fotocurada con 10% p/p de L-BCP (rosa) y la matriz de PS pura (gris).

Para obtener información adicional sobre la forma de estas nanoestructuras, se registró un perfil SAXS en la muestra fotocurada, curva gris en la Figura 3.18. La magnitud de la pendiente en la región de bajo q\* (régimen de Guinier) fue de -2. El régimen de Guinier corresponde a la región del perfil SAXS que proporciona información sobre el tamaño y la forma general de las partículas a bajas magnitudes de q\*. Una pendiente de -2 sugiere estructuras planas o lamelares [25]. Además, el perfil de dispersión muestra un máximo principal de correlación espacial en q\* = 0,125 nm<sup>-1</sup> y un máximo secundario en 2q\*= 0,25 nm<sup>-1</sup>. Esta secuencia es característica de una estructura lamelar de objetos planos con una distancia media entre nanoobjetos de 50,2 nm ( $2\pi$  / q\*). De la combinación de los resultados de TEM y SAXS, se concluye que las nanoestructuras alargadas son micelas en forma de cinta que se organizan en un empaquetamiento cara a cara, formando arreglos lamelares con un período promedio

de 50,2 nm. Esta interpretación concuerda con la distancia interlamelar medida a partir de la imagen TEM mostrada en la Figura 3.17.



Figura 3.19. Perfil SAXS de la muestra fotocurada, mostrando una disposición lamelar con una distancia media entre nanoobjetos de 50,2 nm, consistente con micelas en forma de cinta organizadas cara a cara.

Para obtener información complementaria, se analizó la curva SAXS utilizando el paquete de software SASfit en la región de q entre 0,04 y 0,3 nm<sup>-1</sup>, donde la contribución de la matriz neta resultó ser insignificante. El factor de forma se modeló con el algoritmo HomogeneousXS, asumiendo la contribución de objetos planos largos (longitud L > 1 µm y espesor h = 6,8 nm). Este algoritmo se utiliza para modelar la dispersión de rayos X de objetos que tienen una forma homogénea y bien definida, en este caso, objetos planos largos como las micelas en forma de cinta.

Además, para explicar los máximos observados en el perfil SAXS, se añadió un factor de estructura lamelar mediante un modelo paracristalino. Este modelo asume que los nanoobjetos están dispuestos en capas ordenadas, con cierta variación en la

distancia de apilamiento entre ellas. En este caso, la separación promedio de apilamiento fue de 48 nm. El modelo paracristalino es útil para describir sistemas en los que existe orden a largo alcance, con cierta imperfección o desorden en la estructura, lo que es común en materiales poliméricos y sistemas autoensamblados. Como puede observarse, los parámetros optimizados durante el ajuste concuerdan bien con las características estructurales obtenidas mediante el análisis de imágenes TEM. Este ajuste permitió un buen modelado de la curva SAXS, como se revela en la curva rosa de la Figura 3.19.

La caracterización de la matriz de PS modificada con L-BCP y el estudio de la micelización mediante técnicas como DSC, TEM, WAXS y SAXS han revelado detalles significativos sobre su microestructura y propiedades térmicas. La Figura 3.20 esquematiza la formación y el cambio en la morfología. Inicialmente, la mezcla con 10% de L-BCP es homogénea, como se enseña en la Figura 3.20(a). Tras 90 minutos de irradiación, se generan nanodominios cristalinos de PEO en la matriz de PS, producto de la microseparación de fases del L-BCP, seguida de una rápida cristalización de los núcleos de PEO, lo que conduce a la formación de micelas semicristalinas en forma de disco (micelas primarias), Figura 3.20(b). El alargamiento de las micelas primarias, provocado por la cristalización, fue detectado por DSC durante las primeras horas de irradiación, como se observa en la Figura 3.20(c). La ventana de tiempo entre el inicio de la cristalización y la vitrificación de la matriz fue lo suficientemente larga como para que las plaquetas se acoplaran a una nanocinta en crecimiento, representado en la Figura 3.20(d).

Como resultado de este proceso, se obtuvo una población compuesta exclusivamente por nanoestructuras alargadas tras la fotopolimerización de la matriz de PS, como se observa en la Figura 3.20(e).



Figura 3.20. Esquema de la evolución morfológica de la matriz de PS modificada con 10% p/p de L-BCP durante la fotopolimerización: (a) mezcla homogénea inicial (t=0 min), (b) formación de micelas primarias semicristalinas (t= 180min, (c) acoplamiento de las micelas (t=270 min), (d) formación de las nanocintas (t=330 min), (e) apilamiento de nanocintas.

#### 3.2.5.2. Efecto de la temperatura

La temperatura puede tener un efecto crítico en la estabilidad estructural de las nanoestructuras en forma de cinta, influyendo así en el desempeño del material. Estudios sobre el comportamiento de cristalización en nanofibras electrohiladas, compuestas por mezclas inmiscibles de PS/PEO (donde el componente PEO forma dominios fibrilares alargados dentro de una matriz de PS), han mostrado que, al exponerse a temperaturas superiores a la Tg del PS, los dominios alargados de PEO se fragmentan en gotitas nanométricas. Este fenómeno, conocido como inestabilidad de Rayleigh-Plateau, ocurre cuando los cilindros o filamentos líquidos se descomponen en gotas debido a la minimización de la energía libre de superficie [26,27]. Este cambio se manifiesta en un cambio en el mecanismo de nucleación; mientras que inicialmente la cristalización ocurría a través de nucleación heterogénea, después del recocido se detectó un proceso de cristalización fraccionada, caracterizado por la aparición de una exoterma asociada a la nucleación homogénea [28].

El primer experimento tuvo como objetivo determinar si la muestra conserva su morfología al ser calentada a una temperatura superior tanto a la fusión de los núcleos de PEO como a la transición vítrea de la matriz. Para ello, la muestra fue expuesta a 150 °C durante 5 minutos bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> seco, y luego se dejó enfriar libremente a temperatura ambiente. Posteriormente, se almacenó durante un mes antes de su caracterización térmica.

La caracterización se realizó mediante un análisis DSC, que consistió en un barrido de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 150°C, seguido por un barrido de enfriamiento hasta -50°C. Ambos barridos se llevaron a cabo a una velocidad de 10 °C/min. Los termogramas obtenidos se presentan en la Figura 3.21.

Durante el barrido de calentamiento desde temperatura ambiente, se detectó una única transición térmica a 72°C, correspondiente a la transición vítrea de la matriz, que aumentó respecto al valor inicial de 42°C obtenido tras la fotoirradiación, debido al poscurado térmico que sufrió la muestra durante el tratamiento a 150°C. En el mismo termograma, la ausencia de un pico de fusión indica que el PEO no cristalizó durante el

enfriamiento desde los 150°C. En el subsiguiente barrido de enfriamiento, se observó la transición vítrea de la matriz de PS cerca de 83°C, seguida de la cristalización de PEO a - 41°C.



Figura 3.21. Análisis DSC de una muestra con 10% p/p de L-BCP curada después de un tratamiento a 150 °C durante 5 minutos para fundir los cristales de PEO, seguido por un almacenamiento a 20°C durante un mes.

Esta temperatura de cristalización, extremadamente baja, es indicativa de un proceso de nucleación homogénea, lo que explica la ausencia de un evento de fusión durante el barrido de calentamiento previo. Generalmente, la nucleación homogénea ocurre cuando los nanodominios están libres de impurezas y la cristalización solo puede proceder con un gran sobreenfriamiento. Este resultado sugiere que el PEO está confinado en pequeños dominios en lugar de formar nanoestructuras alargadas. Tras el tratamiento térmico, se examinó la muestra por microscopía electrónica de transmisión, resultando en la imagen mostrada en la Figura 3.22.



Figura 3.22. Micrografía TEM de la muestra con 10% p/p L-BCP fotocurada después de un borrado de memoria térmico y posterior almacenamiento a 20°C por 30 días.

En ella, se revela la presencia de dominios esféricos con un tamaño medio de 125 nm, que están dispersos de manera homogénea en la matriz de PS. Esta morfología concuerda con los resultados del análisis de DSC y confirma que las nanoestructuras en forma de cinta se fragmentaron en gotitas debido a la inestabilidad de Rayleigh-Plateau, provocada por el calentamiento a 150°C. Vale la pena señalar que la coalescencia entre dominios fundidos de PEO adyacentes tiende a ocurrir de manera espontánea para reducir la energía interfacial, aumentando así el tamaño de los dominios, un fenómeno conocido como maduración de Ostwald. Durante este proceso, los dominios más pequeños tienden a disolverse y el material que los compone se transfiere a dominios más grandes, lo que reduce la energía total del sistema al minimizar el área superficial expuesta. Este fenómeno es particularmente importante en sistemas donde los dominios se encuentran en fase líquida o amorfa.

#### Capítulo 3 Influencia del bloque insoluble, PEO

Por lo tanto, el tamaño final de los dominios de PEO se determina por la competencia entre dos procesos: la inestabilidad de Plateau-Rayleigh y la coalescencia de los dominios resultantes, impulsada por la maduración de Ostwald. Cuando se observa algún grado de coalescencia, es común encontrar tanto nucleaciones homogéneas como heterogéneas. En nuestro estudio, dado que solo se detectó nucleación homogénea, podemos concluir que la coalescencia fue mínima, debido a las restricciones difusionales impuestas por la matriz polimerizada. Este fenómeno se refleja en la micrografía mostrada en la Figura 3.22, donde se observa una distribución estrecha del tamaño de los dominios esféricos.

Se diseñó una segunda prueba de DSC para evaluar la temperatura máxima a la cual las nanoestructuras alargadas de PEO pueden resistir sin fragmentarse en gotas. Es relevante recordar, como se indica en la Figura 3.15, que la Tg de la matriz fotocurada es de 42°C, similar a la temperatura de fusión de los bloques de PEO, Tf = 55°C. Por lo tanto, la fusión del PEO ocurre paralelamente con un cierto grado de ablandamiento de la matriz.

Para lograr la fusión del PEO con un mínimo ablandamiento de la matriz, la muestra, sin ningún tratamiento previo, se sometió a un barrido de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 70°C, seguido por un barrido de enfriamiento hasta -50°C. Ambas exploraciones se realizaron a una velocidad de 10 °C/min, como se evidencia en la Figura 3.23. Durante el barrido de calentamiento, se observó la fusión de los cristales de PEO como una transición endotérmica con un pico a 55°C.



Figura 3.23. Barrido de calentamiento DSC hasta 70°C y barrido de enfriamiento subsiguiente para una muestra fotocurada que contiene 10% p/p de L-BCP.

Es notable que durante el barrido de enfriamiento se identificaron tres eventos exotérmicos bien definidos, demostrando un proceso de cristalización fraccionada de los bloques de PEO. El pico a 36,2°C se atribuye a la cristalización inducida por nucleación heterogénea; el pico a -23,4°C, a nucleación superficial; y el último pico, a -40,8°C, a cristales formados por nucleación homogénea. La aparición de estos eventos de cristalización fraccionada son resultados significativos: por un lado, la exoterma a 36,2°C confirma que las micelas alargadas sobrevivieron el calentamiento hasta 70°C. Por otro lado, la presencia de nucleación homogénea indica una ruptura parcial de algunos dominios, debido al ablandamiento parcial de la matriz.

Los resultados obtenidos demuestran que la morfología en forma de cinta se mantiene siempre que la temperatura de calentamiento permanezca por debajo de la Tg de la matriz. Sin embargo, si el material se calienta por encima de esta temperatura,

el ablandamiento de la matriz facilita la ruptura de las nanocintas de PEO fundidas, debido a la inestabilidad de Plateau-Rayleigh, llevando a la formación de numerosas gotas esféricas. Por lo tanto, los resultados presentados aquí permiten establecer la temperatura límite superior a la que estos materiales pueden utilizarse conservando la integridad estructural de las micelas alargadas.

# 3.3. Conclusiones

En este capítulo, se mostró cómo se generaron nanocristales 1D dispersos en una matriz de PS mediante la separación de microfases inducida por la reacción de un copolímero en bloque de PS-*b*-PEO, seguida de una rápida cristalización de los núcleos de PEO. Bajo condiciones de fotopolimerización a temperatura ambiente, la desmezcla y cristalización de los bloques de PEO se produjo después de los primeros 90 minutos de irradiación, lo que resultó en la formación de micelas semicristalinas en forma de disco (micelas primarias). El alargamiento de estas micelas, provocado por la cristalización, se detectó a partir de los 180 minutos de irradiación, es decir, desde las primeras etapas de la polimerización.

La ventana de tiempo entre el inicio de la cristalización y la vitrificación de la matriz fue lo suficientemente extensa como para permitir que las micelas discóticas se ensamblaran en nanocintas en crecimiento. Como resultado, se obtuvo una población compuesta exclusivamente por nanoestructuras alargadas tras la fotopolimerización de la matriz de PS. Se demostró que estas nanoestructuras en forma de cinta se conservan siempre que la temperatura de calentamiento permanezca por debajo de la Tg de la matriz. Sin embargo, si el material se calienta por encima de dicha temperatura, el ablandamiento de la matriz permite la ruptura de las nanocintas fundidas de PEO debido

a la inestabilidad de Plateau-Rayleigh, lo que provoca la pérdida de la morfología de alta relación de aspecto, con la consiguiente formación de gotas esféricas. Este fenómeno podría afectar significativamente las propiedades finales del material.

Los resultados de este estudio abren la puerta a nuevas investigaciones sobre el control morfológico en sistemas de copolímeros de bloque para aplicaciones en dispositivos electrónicos, membranas y otros materiales funcionales. La capacidad de manipular la morfología a escala nanométrica y la estabilidad térmica de las nanocintas podría tener un impacto significativo en la optimización de las propiedades mecánicas, ópticas y de transporte de estos materiales.

## 3.4. Referencias

- Yin, L.; Lodge, T.P.; Hillmyer, M.A. A Stepwise "Micellization-Crystallization" Route to Oblate Ellipsoidal, Cylindrical, and Bilayer Micelles with Polyethylene Cores in Water. *Macromolecules* 2012, *45*, 9460–9467, doi:10.1021/ma302069s.
- Wang, X.; Guerin, G.; Wang, H.; Wang, Y.; Manners, I.; Winnik, M.A. Cylindrical Block Copolymer Micelles and Co-Micelles of Controlled Length and Architecture. *Science (1979)* 2007, *317*, 644–647.
- He, W.-N.; Xu, J.-T. Crystallization Assisted Self-Assembly of Semicrystalline Block Copolymers. *Prog Polym Sci* 2012, *37*, 1350–1400.
- Lipic, P.M.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A. Nanostructured Thermosets from Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer/Epoxy Resin Mixtures. J Am Chem Soc 1998, 120, 8963–8970.
- 5. Wu, J.; Thio, Y.S.; Bates, F.S. Structure and Properties of PBO–PEO Diblock Copolymer Modified Epoxy. *J Polym Sci B Polym Phys* 2005, *43*, 1950–1965.
- 6. Guo, Q.; Thomann, R.; Gronski, W.; Staneva, R.; Ivanova, R.; Stühn, B. Nanostructures, Semicrystalline Morphology, and Nanoscale Confinement Effect

on the Crystallization Kinetics in Self-Organized Block Copolymer/Thermoset Blends. *Macromolecules* 2003, *36*, 3635–3645, doi:10.1021/ma0340154.

- Wang, H.; Mei, H.; Li, L.; Zheng, S. Nanocomposites of Epoxy with One-Dimensional Fibrous Poly (ε-Caprolactam) Nanocrystals via Crystallization-Driven Self-Assembly. J Colloid Interface Sci 2023, 631, 201–213.
- Meng, F.; Zheng, S.; Liu, T. Epoxy Resin Containing Poly(Ethylene Oxide)-Block-Poly(ε-Caprolactone) Diblock Copolymer: Effect of Curing Agents on Nanostructures. *Polymer (Guildf)* 2006, 47, 7590–7600, doi:10.1016/J.POLYMER.2006.08.050.
- Hayward, R.C.; Pochan, D.J. Tailored Assemblies of Block Copolymers in Solution: It Is All about the Process. *Macromolecules* 2010, *43*, 3577–3584.
- Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chem Soc Rev* 2012, *41*, 5969–5985, doi:10.1039/c2cs35115c.
- Montoya Rojo, Ú.M.; Riccardi, C.C.; Ninago, M.D.; Ciolino, A.E.; Villar, M.A.; Ceolín, M.; Zucchi, I.A.; Schroeder, W.F. Photopolymerization-Assisted Self-Assembly as a Strategy to Obtain a Dispersion of Very High Aspect Ratio Nanostructures in a Polystyrene Matrix. *Eur Polym J* 2019, *112*, 704–713, doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.037.
- Schmarsow, R.N.; Ceolín, M.; Zucchi, I.A.; Schroeder, W.F. Core-Crystalline Nanoribbons of Controlled Length via Diffusion-Limited Colloid Aggregation. *Soft Matter* 2019, *15*, 4751–4760.
- Guo, Q.; Dean, J.M.; Grubbs, R.B.; Bates, F.S. Block Copolymer Modified Novolac Epoxy Resin. J Polym Sci B Polym Phys 2003, 41, 1994–2003.
- 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 Adv* 2016, *6*, 34903–34912, doi:10.1039/c6ra03019j.

- Schmarsow, R.N.; Mateos, A.; Ceolín, M.; Zucchi, I.A.; Schroeder, W.F. Preparation of Ribbon-like Core-Crystalline Micelles in Epoxy and Dimethacrylate Matrices for Potential Applications as Barrier Membranes. *Polymer (Guildf)* 2024, 127990.
- Aissou, K.; Fleury, G.; Pecastaings, G.; Alnasser, T.; Mornet, S.; Goglio, G.; Hadziioannou, G. Hexagonal-to-Cubic Phase Transformation in Composite Thin Films Induced by FePt Nanoparticles Located at PS/PEO Interfaces. *Langmuir* 2011, 27, 14481–14488.
- 17. van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J. Monopolar Surfaces. *Adv Colloid Interface Sci* 1987, *28*, 35–64.
- Pascault, J.-P.; Williams, R.J.J. Overview of Thermosets: Present and Future. In *Thermosets*; Elsevier, 2018; pp. 3–34.
- Flory, P.J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents. J Chem Phys 1949, 17, 223–240.
- Araneda, E.; Leiva, A.; Gargallo, L.; Hadjichristidis, N.; Mondragon, I.; Radic, D. Crystallization Behavior of PEO in Blends of Poly (Ethylene Oxide)/Poly (2-vinyl Pyridine)-b-(Ethylene Oxide) Block Copolymer. *Polym Eng Sci* 2012, *52*, 1128– 1136.
- Müller, A.J.; Balsamo, V.; Arnal, M.L. Nucleation and Crystallization in Diblock and Triblock Copolymers. *Block copolymers II* 2005, 1–63.
- Mihut, A.M.; Chiche, A.; Drechsler, M.; Schmalz, H.; Di Cola, E.; Krausch, G.; Ballauff, M. Crystallization-Induced Switching of the Morphology of Poly (Ethylene Oxide)-Block-Polybutadiene Micelles. *Soft Matter* 2009, *5*, 208–213.
- Loo, Y.-L.; Register, R.A.; Ryan, A.J. Modes of Crystallization in Block Copolymer Microdomains: Breakout, Templated, and Confined. *Macromolecules* 2002, *35*, 2365–2374.
- 24. Michell, R.M.; Mueller, A.J. Confined Crystallization of Polymeric Materials. *Prog Polym Sci* 2016, *54*, 183–213.

- Nakano, M.; Matsumoto, K.; Matsuoka, H.; Yamaoka, H. Characterization of Micellization Behavior of Amphiphilic Polymer Having Octadecyl Group by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. *Macromolecules* 1999, *32*, 4023–4029.
- Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.J.; Floudas, G. Homogeneous Crystallization and Local Dynamics of Poly(Ethylene Oxide) (PEO) Confined to Nanoporous Alumina. *Soft Matter* 2013, *9*, 2621–2628, doi:10.1039/c2sm27618f.
- 27. Crassous, J.J.; Schurtenberger, P.; Ballauff, M.; Mihut, A.M. Design of Block Copolymer Micelles via Crystallization. *Polymer (Guildf)* 2015, *62*, A1–A13.
- Liu, C.L.; Chen, H.L. Crystal Orientation of PEO Confined within the Nanorod Templated by AAO Nanochannels. *Soft Matter* 2018, *14*, 5461–5468, doi:10.1039/c8sm00795k.
## Capítulo 4

# Influencia de la estructura del copolímero y las condiciones de síntesis

## Índice

4.1. Introducción	27
4.1.1. Consideraciones termodinámicas12	28
4.1.2. Consideraciones cinéticas13	30
4.2. Resultados	31
4.2.1. Influencia de la masa molar del BCP13	32
4.2.2. Alternativas para impulsar el crecimiento de nanocristales 1D 13	38
4.3. Conclusiones	59
4.4. Referencias	52

## 4.1. Introducción

En el capítulo 3 se describió cómo L-BCP puede superar las limitaciones impuestas por la cinética de polimerización durante el autoensamblado. En este sistema, el copolímero se disolvió en monómero de estireno y se fotocuró a temperatura ambiente, es decir, por debajo de la temperatura de cristalización del PEO. Esta estrategia promovió el crecimiento epitaxial al permitir que la separación de microfases y la cristalización ocurrieran de manera concomitante en etapas tempranas de la polimerización, ampliando de forma significativa la ventana de conversión disponible para el crecimiento de las micelas. Como resultado, se obtuvo una población homogénea de nanocintas unidimensionales largas, lo que demuestra que el sistema PS*b*-PEO puede superar las restricciones difusionales impuestas por la cinética de polimerización y favorecer la formación de estructuras bien definidas.

Sin embargo, el estudio se enfocó exclusivamente en el L-BCP, cuyo peso molecular total es de 39\*10<sup>3</sup> g/mol y presenta una relación volumétrica PS:PEO de 3:1. Esto plantea el interrogante de cuál será el efecto de la microestructura del copolímero en el proceso de formación de nanoestructuras 1D.

Un estudio realizado por Xu et al. investigó la cristalización de dos copolímeros en bloque de oxietileno/oxibutileno (E<sub>m</sub>B<sub>n</sub>) de distinta masa molar (E76B38 y E155B76) a partir de micelas formadas en polioxibutileno (amorfo) [1]. Las micelas consistían en núcleos de polioxietileno (oPEO) estabilizadas por coronas de polioxibutileno, dispersas en homopolímero de oxibutileno. En las mezclas, el núcleo de las micelas cristaliza de manera individual, siguiendo una cinética de cristalización de primer orden y un mecanismo de nucleación homogénea. El análisis por SAXS reveló que la cristalización

de núcleo micelar induce una deformación en las micelas, la cual depende en gran medida de la microestructura del copolímero. En el caso del copolímero más corto, E76B38, se observó una mayor deformación inducida por la cristalización, lo que llevó a la coalescencia y elongación de las micelas tras la cristalización. En cambio, para el copolímero más largo, E155B76, las micelas mostraron poca deformación, y la morfología de las micelas se mantuvo tras la cristalización. Esta diferencia en el comportamiento es explicada por una compleja interacción entre factores termodinámicos y cinéticos [2].

## 4.1.1. Consideraciones termodinámicas

El comportamiento de cristalización de los copolímeros en bloque puede explicarse en términos de la energía libre total del sistema. Esta energía está influenciada por tres contribuciones principales: (i) la entalpía de fusión del bloque cristalino, (ii) la energía libre interfacial generada en las interfaces entre los dominios cristalinos y las fases amorfas, y (iii) la entropía conformacional asociada al bloque amorfo [3,4]. La interacción de estos factores determina de manera compleja la estabilidad y la morfología final de las estructuras autoensambladas [5]. Este análisis termodinámico permite comprender cómo las propiedades intrínsecas de los bloques afectan tanto la cristalización como el autoensamblado en sistemas de copolímeros en bloque.

La morfología adquirida por el BCP resulta de un equilibrio dinámico entre estas tres contribuciones, las cuales interactúan para alcanzar la configuración más estable desde el punto de vista termodinámico:

(i) Energía de empaquetamiento cristalino y sinergia nucleación-crecimiento: los bloques cristalinos, como el PEO, maximizan su empaquetamiento para minimizar la energía libre del sistema. Esto implica la nucleación de pequeñas estructuras cristalinas que, mediante un acoplamiento extremo a extremo, se integran para formar unidades mayores, reflejando la tendencia global del sistema a alcanzar un mínimo energético mediante un empaquetamiento eficiente.

(ii) Energía libre interfacial: esta contribución surge en las interfaces entre los bloques cristalinos de PEO y los bloques amorfos de poliestireno (PS). Su magnitud está directamente relacionada con el tamaño del copolímero en bloque: los copolímeros de menor masa molar tienden a formar micelas más pequeñas, que presentan una mayor energía libre interfacial debido a su mayor superficie específica. Para reducir esta energía interfacial, estas micelas pequeñas suelen agregarse después de la cristalización, favoreciendo la formación de estructuras más grandes y estables.

(iii) Entropía conformacional del bloque amorfo: la longitud del bloque amorfo, como el PS, afecta significativamente su contribución entrópica. Para maximizar su entropía, el bloque amorfo adopta preferentemente una conformación enrollada en lugar de una extendida. Sin embargo, cuando la longitud del bloque amorfo es corta, su contribución a la energía libre total disminuye, permitiendo que las micelas experimenten deformaciones significativas sin un aumento considerable en la energía del sistema.

En conjunto, estas interacciones reflejan un equilibrio termodinámico delicado. Por un lado, las fuerzas de empaquetamiento cristalino favorecen la formación de estructuras altamente ordenadas, mientras que, por otro lado, la deformación de la

corona amorfa y las tensiones interfaciales pueden limitar el crecimiento de las estructuras. De acuerdo con la termodinámica, existe un conjunto único de parámetros de cristalización que lleva al sistema a un mínimo de energía libre, definiendo así la morfología, estabilidad y funcionalidad de las nanoestructuras formadas.

### 4.1.2. Consideraciones cinéticas

Las consideraciones cinéticas involucran dos tipos de restricciones. Las impuestas por el avance de la polimerización y aquellas asociadas al copolímero en bloque. El grado de avance de la polimerización al momento de la cristalización determinará la ventana de tiempo disponible para el crecimiento impulsado por el mecanismo CDSA. Por lo tanto, el éxito o fracaso de obtener estructuras 1D estará fuertemente influenciado por esta ventana de tiempo (o conversión). Cuanto mayor sea, más probabilidades de un crecimiento exitoso. Esto se consideró exhaustivamente en el capítulo anterior.

Sin embargo, también existen restricciones difusionales impuestas por el copolímero. Bajo las mismas condiciones de polimerización, copolímeros de igual naturaleza química pero diferentes masas molares conducen a distintas morfologías. Leonardi et al. demostraron que el tamaño del BCP, en este caso un PS-*b*-PEO, influye significativamente en la nanoestructuración alcanzada cuando se los dispersa en una matriz epoxi. Mientras un BCP de menor masa molar permitió la formación de dominios ordenados de cilindros empaquetados hexagonalmente, un BCP con una masa molar tres veces mayor no logró estructurarse de manera similar debido a las limitaciones difusionales impuestas por las micelas más grandes generadas durante la polimerización [6]. En resumen, los bloques más cortos, al poseer mayor movilidad, facilitan la

Capítulo 4 Influencia de la estructura del copolímero y las condiciones de síntesis superación de las restricciones cinéticas, favoreciendo morfologías que se aproximan mejor al equilibrio termodinámico.

Por otro lado, las restricciones cinéticas impuestas por el avance de la polimerización y los parámetros estructurales del propio copolímero condicionan la evolución de las morfologías. En las siguientes secciones, se describirá en detalle la metodología empleada para la síntesis y caracterización de los materiales. Asimismo, se presentarán los resultados experimentales obtenidos y se analizará cómo los parámetros estructurales del copolímero y las condiciones de síntesis influyen en la morfología final de los nanocristales. Finalmente, se discutirán las implicaciones de estos hallazgos y se propondrán direcciones para futuras investigaciones en el campo de los materiales poliméricos nanoestructurados.

## 4.2. Resultados

Con el objetivo de analizar la influencia de la masa molar y la composición del BCP en la morfología desarrollada, se seleccionaron tres copolímeros de idéntica naturaleza química, compuestos por un bloque de PEO semicristalino y un bloque de PS amorfo. Sin embargo, estos difieren en su masa molar total y en la relación volumétrica entre los bloques. Las formulaciones seleccionadas presentan un aumento progresivo en la masa molar, desde L-BCP (Mn= 39\*10<sup>3</sup> g/mol), pasando por M-BCP (Mn= 95,5\*10<sup>3</sup> g/mol), hasta H-BCP (Mn= 136 \*10<sup>3</sup> g/mol). En términos de proporciones volumétricas, L-BCP y H-BCP comparten una relación entre PS y PEO de 3:1, mientras que M-BCP presenta una relación de 2:1 entre estos bloques.

Para caracterizar el comportamiento térmico de los BCPs, se llevaron a cabo barridos de DSC a una tasa de 10 °C/min. Las muestras fueron previamente sometidas a

un calentamiento hasta 150°C y luego enfriadas libremente hasta la temperatura ambiente. La Figura 8.6 presenta los termogramas obtenidos en los barridos de calentamiento realizados entre 0°C y 100°C.

Los termogramas revelan un pico endotérmico, correspondiente a la fusión de los cristales de PEO, seguido de la Tg del bloque PS, apenas perceptible alrededor de 90°C, medida en el inicio de la transición. Bajo este protocolo de acondicionamiento, se observa claramente que la temperatura de fusión del bloque PEO aumenta con la masa molar del copolímero.

En el caso del L-BCP, cuya masa molar del bloque PEO es de 11\*10<sup>3</sup> g/mol, la temperatura de fusión, medida en el mínimo del pico endotérmico, se encuentra en 51,5°C. En contraste, tanto en el M-BCP como en el H-BCP, con masas molares de bloque PEO de 37\*10<sup>3</sup> g/mol y 34\*10<sup>3</sup> g/mol, respectivamente, la temperatura de fusión alcanza un valor similar de 64,8°C.

### 4.2.1. Influencia de la masa molar del BCP

La mezcla reactiva que contenía un 10%p/p de L-BCP (Mn = 39\*10<sup>3</sup> g/mol) en monómero de St fue fotocurada de manera continua a temperatura ambiente, siguiendo el protocolo de síntesis reportado en el capítulo 8. Brevemente, el L-BCP se disolvió en monómero de St al 10%p/p y se sometió a fotocurado durante 96 horas a 20°C mediante irradiación con luz visible. Para activar la polimerización, se añadió CQ (2% p/p) junto con EDMAB (2% p/p).

Durante la polimerización, el bloque de PEO se separó en microfases, mientras que el bloque de PS permaneció miscible en la matriz polimérica. La Figura 4.1 muestra

una micrografía TEM de la muestra fotocurada. Como se observa en la micrografía, la muestra fotocurada presenta nanocristales 1D de PEO, con una longitud promedio superior a 10 micrones.



Figura 4.1. Imagen de TEM de la muestra fotocurada con 10% p/p de L-BCP. El espécimen seccionado fue teñido con RuO4 antes de la observación por TEM.

Recordemos que las micelas cristalinas primarias se agregan mediante cristalización epitaxial, a través del acoplamiento extremo a extremo y este acoplamiento ocurre exclusivamente entre los extremos de dos micelas cristalinas, y no entre el lateral de una micela y el extremo de otra, debido a la necesidad de alineación de los planos cristalinos. Por lo tanto, la probabilidad de acoplamiento extremo a extremo disminuye conforme el solvente polimeriza, lo que reduce significativamente la movilidad de las micelas. Sin embargo, en la mezcla con un 10% p/p de L-BCP, las fuerzas de cristalización fueron lo suficientemente fuertes como para inducir el

Capítulo 4 Influencia de la estructura del copolímero y las condiciones de síntesis autoensamblado en nanocristales 1D durante la fotopolimerización del estireno a temperatura ambiente.

Para estudiar el efecto del aumento en la masa molar del BCP, se aplicó el mismo protocolo de síntesis (manteniendo constantes todos los parámetros), a una muestra con un 10% p/p de H-BCP. El H-BCP conserva la misma relación volumétrica entre los bloques (3:1) que el L-BCP, pero incrementa la masa molar total de 39\*10<sup>3</sup> a 136\*10<sup>3</sup> g/mol. En principio, debido a la similitud entre ambos sistemas, se esperaba un comportamiento análogo. Por lo tanto, se preparó una mezcla que contenía un 10% p/p de H-BCP en estireno. Esta mezcla reactiva inicial era homogénea, lo que significa que ambos bloques de H-BCP (PEO y PS) eran miscibles con el monómero de estireno a temperatura ambiente. La mezcla se fotocuró continuamente durante 96 horas a temperatura ambiente.

La Figura 4.2 presenta un barrido de calentamiento desde 0°C hasta 100°C, realizado a una velocidad de 10 °C/min sobre la muestra fotocurada resultante. El termograma muestra la Tg de la matriz de PS a 47°C (medida en el inicio de la transición). Superpuesta con la Tg, se observa claramente una transición endotérmica con un mínimo a 60,4°C. La aparición de este pico endotérmico, correspondiente a la fusión de los cristales de PEO, confirma que la nanoestructuración tuvo lugar durante la polimerización mediante la separación de los bloques de PEO. Este proceso condujo a la formación de nanocristales de PEO estabilizados por la corona de PS, dispersos en la matriz de PS. Cabe destacar que la posición del pico de fusión es casi coincidente con la del PEO en el H-BCP puro (64,8°C), lo que indica que prácticamente todo el monómero de estireno fue expulsado de los dominios de PEO durante la fotopolimerización.



Figura 4.2. Barrido de calentamiento en DSC a 10 °C/min de la muestra fotocurada con 10% p/p de H-BCP.

Para verificar la presencia (o ausencia) de nanoestructuras alargadas, se caracterizó la morfología del material resultante mediante TEM y SAXS. La Figura 4.3 muestra las micrografías de TEM tomada a dos ampliaciones diferentes de la muestra fotocurada.

La Figura 4.3(a), cuya barra de escala es de 500 nm, muestra una morfología sin rasgos característicos, mientras que la Figura 4.3(b), cuya barra de escala es de 100 nm, muestra la presencia de pequeños objetos oscuros. Esto es una evidencia sólida de la ausencia de nanoestructuras alargadas.



Figura 4.3. Imágenes de TEM de la muestra fotocurada con 10% p/p de H-BCP: (a) menor ampliación(b) mayor ampliación.

Para extraer más información sobre la morfología de los objetos, se realizó una medición de SAXS de la muestra fotocurada como se observa en la Figura 4.4. La magnitud de la pendiente en la región de bajo q (régimen de Guinier) está relacionada con la dimensionalidad del objeto [7]. En este caso, la pendiente es cercana a -2, lo que se correlaciona con la presencia de nano-objetos planos [8]. El ajuste de las curvas SAXS, realizado utilizando el software SASfit, consideró la presencia de una distribución monodispersa de objetos planos (micelas en forma de disco) con un diámetro promedio D=55,0 nm y un espesor h=12,8 nm.

Los resultados experimentales indican que el H-BCP se autoensambla en cristales cortos con morfología discoidal durante la fotopolimerización del estireno, mientras que el L-BCP genera nanocristales 1D. Esta diferencia en el comportamiento de autoensamblado puede atribuirse principalmente a la variación en la masa molar total de los copolímeros y, en particular, a la longitud del bloque estabilizador de PS. En el H-BCP, el bloque de PS más largo introduce restricciones cinéticas y entálpicas adicionales que limitan el alargamiento de las estructuras, favoreciendo la formación de cristales cortos. Por el contrario, el bloque estabilizador más corto del L-BCP permite una mayor movilidad y menor impedimento para el crecimiento extremo a extremo, promoviendo así la formación de nanocristales 1D.



Figura 4.4. Ajuste del diagrama de SAXS obtenido para la muestra fotocurada con 10% p/p de H-BCP.

En el caso del H-BCP, su mayor masa molar conduce a la formación de micelas iniciales de mayor tamaño que, en comparación con las del L-BCP, son más estables desde el punto de vista termodinámico debido a una menor energía interfacial. Sin embargo, esta estabilidad no parece ser suficiente para explicar la inhibición del crecimiento epitaxial inducido por cristalización. Es probable que los efectos difusivos asociados al bloque estabilizador de PS, que en el H-BCP es tres veces más largo que en el L-BCP, desempeñen un papel crucial en este proceso.

Un bloque soluble más largo ejerce un mayor efecto de arrastre sobre las micelas, limitando el movimiento necesario de los nanocristales para el acoplamiento extremo a extremo. Este fenómeno se ve acentuado por el hecho de que el crecimiento micelar debe ocurrir durante la fotopolimerización del estireno, en una matriz cuya viscosidad aumenta progresivamente debido al incremento de la Tg conforme avanza la reacción. En este contexto, las restricciones cinéticas se convierten nuevamente en un factor determinante que limita la elongación de las nanoestructuras.

Además, deben considerarse aspectos termodinámicos asociados con la longitud del bloque soluble en el H-BCP [1,2,9,10]. Un bloque corona más largo tiene una mayor contribución a la energía libre total. Para maximizar la entropía conformacional, el bloque amorfo tiende a adoptar una conformación enrollada en lugar de una extendida. Sin embargo, cuando las micelas se agregan, se produce el estiramiento de los bloques amorfos a expensas de un incremento la energía libre, lo que limita el crecimiento inducido por la cristalización. Además, un bloque corona más largo también cubre la interfaz lateral en el extremo del cristal, obstaculizando la agregación de extremo a extremo. Como resultado, aunque el autoensamblado se produce en una etapa temprana de la fotopolimerización, el crecimiento micelar mediante acoplamiento extremo a extremo queda inhibido.

En consecuencia, la masa molar del BCP juega un papel crucial en el proceso de formación de las nanoestructuras 1D. Las variaciones en la masa molar impactan tanto en los aspectos cinéticos como en los termodinámicos, afectando significativamente la movilidad y la capacidad de las micelas para agregarse.

## 4.2.2. Alternativas para impulsar el crecimiento de

### nanocristales 1D

El crecimiento de nanocristales 1D enfrenta desafíos significativos cuando se trata de sistemas con restricciones cinéticas y difusionales. En este contexto, la

capacidad para optimizar la morfología final de los nanocristales depende tanto de la reducción de las barreras impuestas por el avance de la polimerización como de las limitaciones estructurales del copolímero en bloque. Esta sección explora dos estrategias fundamentales para promover la formación y el crecimiento de nanocristales 1D: ajustar la longitud del bloque estabilizador y minimizar las restricciones difusionales durante el proceso de polimerización.

Por un lado, (i) reducir la longitud del bloque estabilizador de PS es una estrategia efectiva para disminuir el efecto de arrastre que los bloques largos de PS ejercen sobre las micelas durante su transporte en la matriz. Este efecto, característico de cadenas largas amorfas, surge de las interacciones entre las moléculas de la matriz y el bloque corona, las cuales dificultan el movimiento de las micelas. Acortar la longitud del bloque PS reduce estas restricciones cinéticas, mejora la movilidad de las micelas y facilita su acoplamiento extremo a extremo dentro de los límites temporales impuestos por el avance de la polimerización.

Sin embargo, esta estrategia tiene implicaciones termodinámicas significativas. Los bloques largos de PS contribuyen de manera crítica a la estabilización coloidal de las micelas al generar una repulsión estérica que previene el colapso o la agregación no deseada. Una reducción en la longitud del bloque estabilizador disminuye esta capacidad de estabilización, lo que puede comprometer la integridad estructural de las micelas, especialmente en sistemas con alta densidad de dominios cristalinos.

Por otro lado, (ii) reducir las restricciones difusionales impuestas por el avance de la polimerización constituye una estrategia clave para contrarrestar el efecto de arrastre ejercido por los bloques largos de PS. Esta propuesta implica detener

temporalmente la fotopolimerización y almacenar la muestra en la oscuridad. Este paso permite que las micelas, estabilizadas por los bloques largos de PS, dispongan del tiempo necesario para reorganizarse y crecer sin las restricciones impuestas por el continuo aumento en la viscosidad de la matriz durante la polimerización. Ambas estrategias se desarrollarán en las subsecciones siguientes.

#### 4.2.2.1. Reducción de la longitud del bloque estabilizador de PS

Para evaluar el efecto de un bloque estabilizador de PS más corto, se reemplazó el H-BCP por el M-BCP, el cual mantiene una longitud comparable del bloque de PEO (37\*10<sup>3</sup> g/mol frente a 34\*10<sup>3</sup> g/mol en H-BCP) pero reduce significativamente la longitud del bloque de PS (de 102\*10<sup>3</sup> a 58,5\*10<sup>3</sup> g/mol en M-BCP). Este cambio también implica una variación en la relación volumétrica entre los bloques: mientras que en el H-BCP la relación PS es de 3:1, en el M-BCP es de 2:1.

Una mezcla reactiva que contenía un 10% p/p de M-BCP fue fotocurada continuamente durante 96 horas a temperatura ambiente. La Figura 4.5 muestra una imagen de MOT de la muestra fotocurada. En la imagen, se observa claramente la presencia de dominios esféricos de aproximadamente 100 micrones de diámetro. La aparición de estos dominios micrométricos es una fuerte evidencia de separación de fases macroscópica.



Figura 4.5. Imagen de MOT de una muestra fotocurada con 10% p/p de M-BCP.

Como es bien sabido, la estabilidad de las micelas depende del bloque que forma la corona. En este caso, las cadenas de PS del M-BCP son demasiado cortas para estabilizar eficazmente los bloques de PEO inmiscibles. Como resultado, la mezcla, que inicialmente era homogénea al comienzo de la fotopolimerización a temperatura ambiente, se volvió inestable tras la separación de los bloques de PEO de la matriz. Esta inestabilidad condujo a la formación de una fase rica en M-BCP, que se separó en forma de dominios esféricos micrométricos, impidiendo así la formación de micelas y, por lo tanto, la nanoestructuración deseada.

En resumen, existe una proporción crítica de volumen entre los bloques que debe cumplirse para garantizar la nanoestructuración; de lo contrario, ocurre una separación de fases macroscópica. Esta proporción crítica depende de la formulación del sistema. Por ejemplo, el polietileno-*b*-óxido de polietileno (PE-*b*-PEO) con una relación 1:1 entre

los bloques forma nanocintas cristalinas de PE en una matriz epoxi [11–13]. En esa situación, un bloque de PEO miscible con una fracción volumétrica similar al bloque inmiscible de PE fue suficiente para estabilizar las micelas cristalinas formadas. De manera análoga, el poliestireno-*b*-policaprolactona (PS-*b*-PCL) con una relación 2:1 entre los bloques (estrictamente 1,8:1) forma nanocintas cristalinas de PCL en una matriz de poliestireno [14].

En este caso, un bloque miscible con casi el doble de volumen que el bloque inmiscible logró estabilizar las micelas cristalinas desarrolladas. Existen más ejemplos en la literatura que muestran diferentes proporciones de estabilidad según la formulación empleada [15,16]. En el caso que nos ocupa, hemos demostrado que la proporción bloque miscible/bloque inmiscible necesaria para evitar la inestabilidad y la separación de fases macroscópica es 3:1.

4.2.2.2. Reducción de las restricciones difusionales impuestas por el avance de la polimerización

La formación de nanocristales primarios en forma de disco, estabilizados por largas coronas, constituye el primer paso hacia la generación de nanoestructuras 1D. La segunda etapa implica el acoplamiento extremo a extremo de los nanocristales primarios. Esta etapa requiere el movimiento de los nanocristales ya formados dentro de la matriz. Sin embargo, se observó que, bajo condiciones de irradiación continua, este crecimiento no ocurrió debido al efecto de anclaje ejercido por los largos *brushes* estabilizadores de PS.

Para contrarrestar este efecto de arrastre, una estrategia efectiva es minimizar las restricciones difusionales impuestas por el avance de la polimerización. En el caso de

la fotopolimerización radical, la reacción solo progresa bajo irradiación [17]. Cuando la irradiación se detiene, la polimerización se interrumpe instantáneamente. Esta característica permitió detener la reacción simplemente cesando la irradiación, mantener las muestras en la oscuridad durante el tiempo deseado sin alterar el grado de conversión, y luego reanudar la reacción reiniciando la irradiación.

Con base en este principio, se incorporó un paso de tratamiento térmico durante la reacción, deteniendo la irradiación y almacenando las muestras en la oscuridad durante distintos períodos de tiempo a temperatura ambiente. Esta pausa en la polimerización proporcionó a los nanocristales una ventana de tiempo en un medio no reactivo para facilitar su crecimiento.

El momento óptimo para detener la irradiación no es trivial. El punto más conveniente es justo después de que ocurre la microseparación de fases del PEO, momento en el cual los nanocristales ya están formados y la matriz aún presenta una alta movilidad, lo que favorece el transporte difusional. Sin embargo, dado que los nanocristales cortos de PEO no dispersan la luz visible, la microseparación de fases no es detectable a simple vista.

Para asegurar la microseparación de fases del bloque de PEO antes de detener la irradiación, se utilizó una referencia: una mezcla reactiva de estireno que contenía un 2,5% p/p de un homopolímero de PEO, equivalente a la cantidad de bloque de PEO presente en la muestra con un 10% p/p de H-BCP. Esta mezcla de referencia, inicialmente transparente, se volvió opaca al producirse la separación de macrofases. Tanto la muestra con un 10% p/p de H-BCP como la referencia se colocaron una al lado de la otra y se irradiaron simultáneamente. Una vez que la referencia se volvió opaca

(aproximadamente después de 4 horas), se detuvo la irradiación. De esta manera, se garantizó que la microseparación de fases del PEO había ocurrido antes de proceder con el tratamiento térmico.

A continuación, la muestra se almacenó en la oscuridad durante un tiempo determinado y luego se fotocuró hasta que la reacción se detuvo por vitrificación de la matriz (96 horas). Este procedimiento se repitió en diferentes muestras, cada una almacenada durante distintos períodos de tiempo: 3, 7 y 28 días. La Figura 4.6 revela micrografías TEM de las muestras fotocuradas después de 0, 3, 7 y 28 días de tratamiento térmico a temperatura ambiente. Las Figuras 4.6(a) y (b) correspondientes a las muestras con 0 y 3 días de tratamiento revelan exclusivamente pequeños objetos oscuros, correspondientes a plateletas o discos cortos.

En contraste, la micrografía correspondiente a 7 días de tratamiento térmico presenta largas nanoestructuras, como se puede ver en la Figura 4.6(c). La longitud promedio (Ln ) de estas nanoestructuras 1D fue obtenida a partir del análisis de más de 100 micelas (para asegurar la representatividad estadística), utilizando el software ImageJ, dando un valor de Ln=1,5  $\mu$ m y un índice de polidispersidad (IP) =2. Las nanoestructuras continuaron creciendo más allá de la primera semana de tratamiento térmico, como se aprecia en la Figura 4.6(d), correspondiente a la muestra almacenada durante 28 días (nótese que la barra de escala es ahora de 500 nm). Con Ln= 3,6  $\mu$ m y un IP=1,2.



Figura 4.6. Imágenes de TEM de materiales fotocurados con 10% p/p de H-BCP después de diferentes tiempos de tratamiento térmico a temperatura ambiente: (a) 0, (b) 3 días, (c) 7 y (b) 28 días.

Se ha demostrado que el crecimiento por acoplamiento extremo a extremo de micelas cristalinas sigue la misma cinética que una polimerización por condensación [15]. En este caso, la longitud de las micelas debería aumentar linealmente con el tiempo de crecimiento. El análisis de las imágenes de TEM mostró que al inicio del tratamiento térmico Ln=38,6 nm y IP= 1,1.; 1,5 µm después de 7 días y 3,6 µm después de 28 días. Estos resultados indican una relación directa entre la longitud micelar y el tiempo de crecimiento, lo que respalda el hecho de que el crecimiento ocurre mediante un mecanismo de acoplamiento extremo a extremo.

La posición del pico de cristalización de las muestras fotocuradas (después del tratamiento térmico) se analizó mediante DSC. La ubicación de este pico está estrechamente relacionada con el modo de cristalización, que a su vez depende de la morfología desarrollada. La nucleación homogénea, asociada con la cristalización confinada dentro de micelas cortas, requiere grandes subenfriamientos. En cambio, la nucleación heterogénea, vinculada con la cristalización no confinada en dominios relativamente grandes, aparece en posiciones que coinciden con la cristalización en *bulk*, alrededor de 40°C, como se observa en la Figura 8.6.

Con base en esto, las muestras fotocuradas se sometieron a barridos de enfriamiento en DSC desde el estado fundido, para detectar el pico de cristalización del PEO. Como se indicó en el capítulo 3, el carácter termoplástico de la matriz de PS implica que la morfología desarrollada se mantendrá siempre que la temperatura de calentamiento esté por debajo de la Tg de la matriz. Por el contrario, si la muestra se calienta por encima de la Tg, el ablandamiento de la matriz permite que las nanocintas de PEO fundido se fragmenten en nanodominios esféricos debido a la inestabilidad de Plateau-Rayleigh.

Dado que la Tg de la matriz fotocurada es de 47°C, la fusión del PEO inevitablemente estará acompañada por cierto grado de ablandamiento de la matriz. Para minimizar este efecto, la muestra se calentó solo hasta 70°C. La Figura 4.7 muestra los barridos de enfriamiento DSC de las muestras almacenadas a temperatura ambiente durante distintos períodos de tiempo, como se indica en cada curva.

Se observó que, en las muestras almacenadas durante 0, 1 y 5 días aparecieron dos picos de cristalización a grandes subenfriamientos (por debajo de -30°C). En este

rango de temperaturas, la cristalización del PEO se asocia con nucleación homogénea [18,19]. El doble pico sugiere una distribución no homogénea en el tamaño de los dominios cristalinos. En resumen, los resultados confirman que durante los primeros 5 días de tratamiento térmico, la cristalización ocurrió en nanocristales cortos individuales, sin heterogeneidad.

Después de 7 días de tratamiento térmico, los picos exotérmicos de cristalización se fusionaron en un solo pico, que apareció aproximadamente a 40°C, coincidiendo con el valor de la cristalización en *bulk*. La misma temperatura de cristalización se obtuvo en la muestra almacenada durante 28 días. El desplazamiento hacia temperaturas más altas sugiere la transición de discos a nanocristales 1D, que tuvo lugar durante el tratamiento térmico a temperatura ambiente.

Los termogramas obtenidos confirman que se formaron estructuras 1D más grandes por agregación de nanocristales cortos individuales durante el tratamiento térmico. Estos resultados están en perfecta concordancia con las conclusiones obtenidas del análisis de las micrografías de TEM.



Figura 4.7. Barrido de enfriamiento en DSC a 10 °C/min de la muestra fotocurada con 10% p/p de H-BCP recocida durante diferentes tiempos a RT.

La Figura 4.8 presenta los diagramas de SAXS de muestras fotocuradas con 10% p/p de H-BCP, obtenidas tras diferentes tiempos de tratamiento térmico a temperatura ambiente. Las curvas de SAXS se analizaron utilizando el software SASfit en la región de 0,08 a 0,4 nm<sup>-1</sup>. El ajuste de las curvas correspondientes a los tiempos de 0, 1 y 5 días a temperatura ambiente asumió la presencia de una distribución monodispersa de objetos planos en forma de disco, con un diámetro promedio *D* = 55,0 nm.

Aunque todas las curvas se modelaron con el mismo diámetro promedio, el ajuste más preciso requirió aumentar el espesor de los discos a medida que progresaba el tratamiento térmico: desde h = 12,8 nm al inicio (0 días), hasta h = 18,4 nm (1 día) y h = 26,1 nm (5 días). La curva correspondiente a los 28 días de tratamiento se modeló considerando la presencia de objetos planos muy largos, es decir, con dimensiones laterales infinitas, y un espesor de h = 23,2 nm. Esta evolución en los parámetros sugiere

una transición hacia una estructura en cinta de tipo 1D, consistente con la morfología esperada para nanocristales alargados. El modelado de las curvas de SAXS con estos parámetros resultó satisfactorio, como se observa en la Figura 4.8, donde las curvas ajustadas se muestran en color rojo.

La dispersión a valores altos de *q* está dominada por la distancia característica más pequeña del objeto, que en este caso corresponde al espesor de las nanoestructuras. Como se puede apreciar en la Figura 4.8, la disminución en la intensidad de dispersión en la región de altos valores de *q* se desplaza hacia valores más bajos a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico.

Esto es consecuencia del engrosamiento progresivo de las láminas que ocurre durante el tratamiento térmico. Kovacs et al. informaron un aumento en el espesor lamelar del PEO en *bulk* debido a una reducción en el número de pliegues por molécula con el incremento del tiempo a temperatura constante de cristalización [20]. En el presente caso, el aumento en el espesor sugiere que el PEO cristaliza en una configuración más extendida a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico.



Figura 4.8. Ajuste de los datos de SAXS para las muestras fotocuradas con 10% p/p de H-BCP obtenidas después de 0, 1, 5 y 28 días a temperatura ambiente. Las curvas se desplazaron verticalmente para mayor claridad.

Las cadenas de PEO pueden caracterizarse mediante el parámetro de plegamiento (v), que corresponde al número de pliegues en una cadena individual. En la literatura se describen dos modelos de plegamiento de las cadenas de PEO [21]. El primero considera que cada cadena de PEO se pliega después de atravesar todo el espesor de la capa cristalina (*d*). Este modelo representa cristales de PEO de una sola capa con espirales de PS injertadas en ambas superficies de plegado, como se muestra en la Figura 4.9.



Figura 4.9. Sección transversal esquemática de una lamela cristalina en espiral que presenta un núcleo cristalino plegado (azul) de espesor *h* y una corona soluble (negro) y la superficie lateral (violeta). En este caso el núcleo consiste en una capa cristalina de un solo pliegue. Para simplificar solo se muestran los bloques de la corona de la parte superior.

El segundo modelo asume que cada cadena de PEO se pliega después de atravesar la mitad del espesor de la capa cristalina, formando cristales de dos capas, siempre que las cadenas de PS estén injertadas en una sola de las superficies de plegamiento. Cualquiera de estos dos modelos puede utilizarse para calcular v. Existe una diferencia de "2" entre ellos. En este caso, se seleccionó el primer modelo para realizar los cálculos utilizando la ecuación 4.1 donde m = 15,95 g Å<sup>-1</sup> es el peso por unidad de longitud de una cadena de PEO cristalizada, y d es el espesor lamelar [2].

$$\nu = \frac{(Mn_{PEO})}{m * d_{PEO}} \tag{4.1}$$

El parámetro de plegamiento de los nanocristales de PEO se calculó asumiendo que el espesor de la lámina cristalina es igual al espesor de la nanoestructura (*h*), extraído del ajuste de SAXS. La Tabla 4.1 recopila los valores de v en función del tiempo de tratamiento térmico a temperatura ambiente. Como puede observarse, el

# plegamiento de las cadenas de PEO disminuye durante los primeros días de tratamiento térmico, lo que provoca un engrosamiento lamelar.

Tabla 4.1. Espesor de las láminas cristalinas (h), parámetro de plegamiento (v) y superficie ocupada por cadena de PS (S) en función del tiempo de tratamiento térmico a temperatura ambiente.

Tiempo de tratamiento térmico (días)	h (nm)	v	S (nm²)
0	12,8	2,7	0,45
1	18,4	1,9	0,52
5	26,1	1,4	0,62
28	23,2	1,5	0,58

Este engrosamiento tiene dos implicaciones opuestas. Por un lado, la sobrepoblación en la interfaz de pliegue: la disminución de v provoca una sobrepoblación de los *brushes* de PS en la interfaz de pliegue, provocando su estiramiento. Esto se evidencia también en el valor de la superficie ocupada por cada cadena de PS (*S*). La ecuación 4.2 se utilizó para calcular *S*, donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\rho_{PEO}$  es la densidad de los cristales de PEO (1,2 g cm<sup>-3</sup>), y *h* es el espesor lamelar. El factor 2 proviene del hecho de que cada cristal lamelar tiene dos superficies plegadas. Como se observa en la tabla 4.1 a medida que disminuye v aumenta S, demostrando que las cadenas de PS están más estiradas a medida que evoluciona el engrosamiento, lo que tiende a detener la agregación.

$$S = \frac{2 * M n_{PEO}}{N_A * \rho_{PEO} * h}$$

$$4.2$$

Por el otro lado, la desprotección en la interfaz lateral: a medida que el espesor aumenta, la interfaz lateral en el borde del cristal queda menos cubierta por los *brushes* 

de PS. Esta "desprotección" facilita el acoplamiento extremo a extremo entre diferentes nanocristales, promoviendo el crecimiento de estructuras más grandes.

En la Figura 4.10 se evidencia que, durante los primeros 5 días de tratamiento térmico, ocurre un engrosamiento lamelar en los núcleos cristalinos de PEO (línea roja). Este proceso reduce la interferencia de los largos cepillos de PS en la interfaz lateral de los cristales.



Figura 4.10. Efecto del tiempo de tratamiento térmico a temperatura ambiente en la Ln (negro), h (rojo) y v (azul) de las nanoestructuras 1D obtenidas con H-BCP.

Al despejar esta interfaz, se facilita el alineamiento de los planos cristalinos entre diferentes micelas, lo que desencadena la agregación mediante acoplamiento extremo a extremo. Una vez iniciado este mecanismo, la agregación continúa de manera sostenida durante el periodo estudiado (28 días). Este comportamiento se refleja en el incremento de Ln, como se muestra en la línea negra.

#### 4.2.2.3. Cambio en la fuerza impulsora de la cristalización

Hasta ahora, se ha observado que, una vez que los bloques de PEO se desmezclan de la matriz durante los primeros cinco días de tratamiento térmico a temperatura ambiente, las lamelas cristalinas de PEO se reorganizan en una conformación más extendida (menos plegada) y, posteriormente, crecen longitudinalmente para dar lugar a nanocristales 1D. La cristalización del PEO se ve influenciada por la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso. Los cambios de temperatura afectan de manera opuesta tanto al subenfriamiento como a la movilidad de la matriz. Un mayor subenfriamiento favorece la cristalización, pero al mismo tiempo reduce la movilidad de la matriz, desfavoreciendo los procesos difusivos y, por lo tanto, el crecimiento epitaxial.

Para evaluar este efecto antagónico, las muestras se sometieron a un paso no reactivo en la oscuridad, a diferentes temperaturas que denominaremos  $T_{TT}$ , siempre por debajo de la temperatura de fusión del bloque de PEO para permitir su cristalización. Las temperaturas seleccionadas fueron: 35, 20, 5 y -15°C. En consecuencia, las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente hasta que se produjo la separación de fases en la referencia (homopolímero de PEO) y luego se almacenaron en cámaras acondicionadas a las mencionadas temperaturas. Finalmente, después de una semana de almacenamiento, las muestras se fotopolimerizaron a temperatura ambiente hasta la vitrificación.

La diferencia entre la temperatura de cristalización del PEO y la temperatura del paso no reactivo ( $T_c - T_{TT}$ ) es el subenfriamiento al que está sometida la muestra. Por otro lado, la diferencia entre la temperatura del paso no reactivo y la temperatura de transición vítrea de la matriz ( $T_{TT} - T_g$ ) proporciona una medida de la movilidad del medio durante el proceso de crecimiento [12]. La Figura 4.11 resume ambos intervalos de temperatura en función de  $T_{TT}$ . Los cálculos se realizaron tomando como referencia la temperatura de cristalización en *bulk* del homopolímero de PEO,  $T_c = 40^{\circ}C$  que aparece

en la Figura 8.6 y la temperatura de transición vítrea de la matriz a la conversión correspondiente a la microseparación de fases de PEO con 150 min de fotoirradiación equivalente a una T<sub>g</sub> de la matriz = -27°C (Figura 3.5). también se observa que a medida que T<sub>TT</sub> aumenta, también lo hace la movilidad de la matriz, pero el subenfriamiento disminuye, y lo contrario sucede cuando T<sub>TT</sub> disminuye. Existe una temperatura de cruce cuando ambos efectos están equilibrados (T<sub>TT</sub> = 6,4°C).



Figura 4.11. Movilidad de la matriz y subenfriamiento en función de la temperatura del paso no reactivo.

La Figura 4.12 muestra micrografías de TEM de las muestras fotocuradas, que se almacenaron a diferentes temperaturas durante 7 días. Cada imagen muestra una morfología muy diferente, lo que demuestra que la temperatura del paso no reactivo tiene un marcado efecto sobre el rendimiento del proceso de CDSA. La Figura 4.12(a) muestra la micrografía de una muestra almacenada a 35 °C, donde se observa exclusivamente la presencia de pequeños objetos oscuros. A esta temperatura de tratamiento térmico ( $T_{TT} = 35$ °C), la tasa de nucleación es baja debido al escaso subenfriamiento ( $T_C -T_{TT} = 5$ °C). Este bajo subenfriamiento limita la fuerza impulsora para la cristalización, lo que probablemente aumenta el tiempo de inducción necesario para el crecimiento por cristalización. En consecuencia, las micelas no se alargaron significativamente durante los 7 días de almacenamiento.

Por el contrario, la Figura 4.12(b) presenta una dispersión de nanocintas 1D en la muestra almacenada a temperatura ambiente con Ln= 1,5 μm. Una morfología 1D análoga se observa en la muestra almacenada a 5 °C, como se muestra en la Figura 4.12(c). Estas condiciones parecen proporcionar un equilibrio adecuado entre subenfriamiento y movilidad de la matriz, favoreciendo el crecimiento de las micelas en nanocintas 1D bien definidas.

En contraste, la Figura 4.12(d) revela la formación de dominios irregulares de tamaño micrométrico, lo que indica una separación de macrofases del H-BCP en la matriz. Este fenómeno refleja la importancia de la estabilidad micelar, que es un factor crucial en el proceso de nanoestructuración. En este caso, la separación de macrofases se atribuye a la desmezcla del largo bloque amorfo de PS de la matriz cuando la muestra fue enfriada a -15°C. La estabilidad de las micelas está determinada por la miscibilidad del bloque estabilizador de PS en el solvente reactivo (St), como se describió previamente.



Figura 4.12. Imágenes de TEM de materiales fotocurados con 10% p/p de H-BCP después de 7 días de almacenamiento a: (a) 35, (b) 20, (c) 5 y (d) -15°C.

La separación de macrofases observada a -15°C concuerda con lo predicho en el diagrama de fases de la mezcla binaria PS/St mostrado en la Figura 2.7, el cual indica que, a 258 K (-15°C), una mezcla con una fracción volumétrica del 7,5% v/v ( $\Phi$ =0,0092) de PS se encuentra separada en fases. Esto confirma que las condiciones de enfriamiento pueden desestabilizar las micelas, interrumpiendo el proceso de nanoestructuración y generando dominios de mayor tamaño y morfología irregular. De los cuatro casos analizados solamente dos condujeron a nanoestructuras 1D. La muestra almacenada a temperatura ambiente presentó una Ln=1,5 µm y IP=2. En la Figura 4.13(a) se muestra su micrografía, acompañada del histograma de tamaños correspondiente.



4.13. Micrografías de TEM y distribución de tamaños de nanocintas obtenidas tras 7 días de almacenamiento: (a) a temperatura ambiente y
(b) a 5°C.

En este caso, el subenfriamiento proporcionó una fuerza impulsora moderada para la cristalización, suficiente para activar el mecanismo CDSA y permitir el crecimiento de nanocristales durante un período de siete días. Este equilibrio entre subenfriamiento y movilidad permitió la formación de nanocintas con una mayor longitud.

Por otro lado, la muestra almacenada a 5°C presentó nanocintas con una Ln=297 nm y IP=1,1. Estas nanocintas son notablemente más cortas y con una distribución más monodispersa con aquellas obtenidas a temperatura ambiente, tal como se muestra en la Figura 4.13(b). Además, el número de nanocintas por unidad de área fue

notablemente mayor. Esto se explica porque un subenfriamiento más alto ( $T_{C}-T_{TT}=35^{\circ}C$ ) incrementó la fuerza impulsora para la cristalización, lo que resultó en una mayor tasa de nucleación y un crecimiento acelerado de los cristales. Esta alta tasa de nucleación favoreció la formación de un mayor número de micelas, pero con una longitud promedio más corta debido a la limitada movilidad del medio en estas condiciones.

En este caso, los efectos opuestos del subenfriamiento y la movilidad de la matriz estuvieron mejor equilibrados, como se muestra en la Figura 4.11. Este balance es crucial para comprender cómo las condiciones de almacenamiento influyen en la morfología final de los nanocristales, destacando que un subenfriamiento elevado puede favorecer la nucleación en detrimento del crecimiento prolongado de las nanocintas.

Dado que tanto la fuerza impulsora de la cristalización como la movilidad de la matriz dependen de la temperatura, esta puede ser utilizada para regular la fuerza relativa de estos dos efectos y, por lo tanto, la densidad y longitud de los nanocristales.

## 4.3. Conclusiones

En este capítulo, se sintetizaron nanocristales de PEO *in situ* en una matriz de poliestireno mediante la microseparación de fases inducida por reacción de un copolímero en bloque del tipo PS-*b*-PEO. Los resultados demostraron que la morfología de los nanocristales está fuertemente influenciada tanto por la masa molar del BCP como por la relación de volumen entre los bloques.

Bajo un protocolo continuo de fotopolimerización del monómero de St, se observó un comportamiento diferenciado en función del tamaño del copolímero.

Mientras que el BCP más corto (L-BCP) se autoensambló en nanocristales 1D en forma de cinta, como se mostró en el capítulo 4, el BCP intermedio (M-BCP) experimentó una separación de macrofases y el BCP más largo (H-BCP) formó nanocristales cortos en forma de disco. Estas diferencias morfológicas se atribuyen principalmente a la longitud del bloque corona, que afecta tanto la estabilidad como la movilidad de las micelas durante la fotopolimerización.

En el caso del H-BCP, la longitud excesiva del bloque PS ejerce un efecto de arrastre que inhibe el crecimiento de las micelas mediante el acoplamiento extremo a extremo, limitando así la formación de estructuras alargadas. Por otro lado, el bloque corona del M-BCP resultó insuficiente para estabilizar las micelas tras la segregación del PEO de la matriz, lo que desencadenó la separación de macrofases.

Se demostró que es posible promover el crecimiento hacia nanoestructuras 1D en el H-BCP mediante la introducción de un tratamiento térmico no reactivo entre etapas de fotopolimerización. Como se esquematiza en la Figura 4.14, durante los primeros días de este tratamiento térmico, se produce un engrosamiento lamelar del núcleo cristalino de PEO mientras la longitud de las micelas permanece constante. Este engrosamiento libera los bordes laterales de las nanocintas, despejando las cadenas de PS y facilitando el crecimiento por acoplamiento extremo a extremo. La alineación resultante entre los planos cristalinos de diferentes micelas favorece su integración, dando lugar a un crecimiento longitudinal sostenido.

Además, se modificó la fuerza impulsora de la cristalización ajustando la temperatura durante el paso térmico no reactivo. Un mayor subenfriamiento aceleró la nucleación y el crecimiento cristalino, lo que condujo a una distribución más uniforme
en el tamaño de los nanocristales, aunque con una longitud menor. Estos hallazgos subrayan la importancia del equilibrio entre cinética y termodinámica en la obtención de morfologías controladas.



Figura 4.14. Representación esquemática de la influencia del tratamiento térmico en la obtención del material con 10% H-BCP en PS.

En resumen, este estudio evidencia cómo la masa molar y la relación de volumen entre bloques influyen significativamente en la morfología final de los nanocristales. Adicionalmente, destaca la capacidad de controlar la estructura de los nanocompuestos mediante ajustes precisos en las condiciones de síntesis, tales como el protocolo de fotopolimerización y los tratamientos térmicos intermedios. Estos resultados proporcionan una plataforma para desarrollar materiales funcionales avanzados con propiedades mecánicas optimizadas y mejoras en el transporte de moléculas, abriendo nuevas oportunidades para aplicaciones en áreas diversas.

## 4.4. Referencias

- Xu, J.T.; Jin, W.; Liang, G.D.; Fan, Z.Q. Crystallization and Coalescence of Block Copolymer Micelles in Semicrystalline Block Copolymer/Amorphous Homopolymer Blends. *Polymer (Guildf)* 2005, *46*, 1709–1716, doi:10.1016/j.polymer.2004.12.023.
- Vilgis, T.; Halperin, A. Aggregation of Coil-Crystalline Block Copolymers: Equilibrium Crystallization. *Macromolecules* 1991, 24, 2090–2095.
- Raka, L.; Bogoeva-Gaceva, G. Crystallization of Polypropylene: Application of Differential Scanning Calorimetry Part i. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization. *Contributions, Section of Natural, Mathematical and Biotechnical Sciences* 2017, 29.
- Guo, Q. Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing; John Wiley & Sons, 2016; ISBN 1118452151.
- Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chem Soc Rev* 2012, *41*, 5969–5985, doi:10.1039/c2cs35115c.
- Leonardi, A.B.; Zucchi, I.A.; Williams, R.J.J. Generation of Large and Locally Aligned Wormlike Micelles in Block Copolymer/Epoxy Blends. *Eur Polym J* 2015, *65*, 202– 208, doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.001.
- 7. Glatter, O. Small Angle X-Ray Scattering 1982.
- Nakano, M.; Matsumoto, K.; Matsuoka, H.; Yamaoka, H. Characterization of Micellization Behavior of Amphiphilic Polymer Having Octadecyl Group by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. *Macromolecules* 1999, *32*, 4023–4029, doi:10.1021/ma981675d.
- Fan, B.; Liu, L.; Li, J.-H.; Ke, X.-X.; Xu, J.-T.; Du, B.-Y.; Fan, Z.-Q. Crystallization-Driven One-Dimensional Self-Assembly of Polyethylene-b-Poly (Tert-Butylacrylate) Diblock Copolymers in DMF: Effects of Crystallization Temperature and the Corona-Forming Block. *Soft Matter* 2016, *12*, 67–76.

- Du, Z.X.; Xu, J.T.; Fan, Z.Q. Micellar Morphologies of Poly(ε-Caprolactone)-b-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymers in Water with a Crystalline Core. *Macromolecules* 2007, 40, 7633–7637, doi:10.1021/ma070977p.
- Zucchi, I.A.; Schroeder, W.F. Nanoribbons with Semicrystalline Core Dispersed in a Visible-Light Photopolymerized Epoxy Network. *Polymer (Guildf)* 2015, *56*, 300– 308, doi:10.1016/j.polymer.2014.11.053.
- Schmarsow, R.N.; Ceolín, M.; Zucchi, I.A.; Schroeder, W.F. Core-Crystalline Nanoribbons of Controlled Length: Via Diffusion-Limited Colloid Aggregation. *Soft Matter* 2019, *15*, 4751–4760, doi:10.1039/c9sm00615j.
- 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 Adv* 2016, *6*, 34903–34912, doi:10.1039/c6ra03019j.
- 14. Mei, H.; Wang, H.; Li, L.; Zheng, S. Generation of One-Dimensional Fibrous Polyethylene Nanocrystals in Epoxy Thermosets. *Polymers (Basel)* 2022, *14*, 3921.
- He, W.N.; Zhou, B.; Xu, J.T.; Du, B.Y.; Fan, Z.Q. Two Growth Modes of Semicrystalline Cylindrical Poly(ε-Caprolactone)-b -Poly(Ethylene Oxide) Micelles. *Macromolecules* 2012, 45, 9768–9778, doi:10.1021/ma301267k.
- Du, Z.X.; Xu, J.T.; Fan, Z.Q. Regulation of Micellar Morphology of PCL-b-PEO Block Copolymers by Crystallization Temperature. *Macromol Rapid Commun* 2008, *29*, 467–471, doi:10.1002/marc.200700795.
- Jakubiak, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P.; Sionkowska, A.; Andrzejewska, E.; Linden,
  L.Å.; Rabek, J.F. Camphorquinone–Amines Photoinitating Systems for the
  Initiation of Free Radical Polymerization. *Polymer (Guildf)* 2003, *44*, 5219–5226,
  doi:https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00568-8.
- Liu, C.L.; Chen, H.L. Crystal Orientation of PEO Confined within the Nanorod Templated by AAO Nanochannels. *Soft Matter* 2018, *14*, 5461–5468, doi:10.1039/c8sm00795k.

- Michell, R.M.; Lorenzo, A.T.; Müller, A.J.; Lin, M.C.; Chen, H.L.; Blaszczyk-Lezak, I.; Martín, J.; Mijangos, C. The Crystallization of Confined Polymers and Block Copolymers Infiltrated within Alumina Nanotube Templates. *Macromolecules* 2012, 45, 1517–1528, doi:10.1021/ma202327f.
- Kovacs, A.J.; Gonthier, A.; Straupe, C. Isothermal Growth, Thickening, and Melting of Poly (Ethylene Oxide) Single Crystals in the Bulk. In Proceedings of the Journal of Polymer Science: Polymer Symposia; Wiley Online Library, 1975; Vol. 50, pp. 283–325.
- Gervais, M.; Gallot, B. Phase Diagram and Structural Study of Polystyrene—Poly (Ethylene Oxide) Block Copolymers, 1. Systems Polystyrene/Poly (Ethylene Oxide)/Diethyl Phthalate. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* 1973, *171*, 157–178.

Capítulo 5

## Nanocristales 1D de PEO en matrices termorrígidas de PS

## Índice

5.1. Introducción
5.1.1. Inestabilidad de Plateau-Rayleigh en nanocristales de PEO
5.1.2. Estrategias para mejorar la estabilidad térmica
5.1.3. Uso de matrices entrecruzadas para la estabilidad estructural 169
5.1.4. Autoensamblado inicial para la formación de nanoestructuras 170
5.1.5. Desarrollo de matrices entrecruzadas con divinilbenceno 172
5.2. Resultados
5.2.1.Enfoque RIMPS 174
5.2.2.Estrategia de autoensamblado inicial183
5.2.3. Entrecruzamiento con DVB 184
5.2.4. Matriz termorrígida nanoestructurada187
5.2.5. Impacto de la temperatura sobre la morfología 1D 191
5.3. Conclusiones
5.4. Referencias

## 5.1. Introducción

Este capítulo presenta una estrategia innovadora para mejorar la estabilidad térmica de nanoestructuras 1D incorporadas en matrices poliméricas. Las nanoestructuras 1D, como los nanocristales de PEO, son de gran interés debido a sus propiedades únicas y potenciales aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, su integración en matrices poliméricas presenta desafíos significativos, especialmente en lo que respecta a su estabilidad térmica. Las matrices poliméricas convencionales, como el PS, pueden ablandarse o deformarse a temperaturas elevadas, lo que afecta la integridad de las nanoestructuras embebidas.

En capítulos anteriores, se describió un protocolo para generar nanocristales 1D de PEO dentro de una matriz de PS mediante el autoensamblado de copolímeros en bloque de PS-*b*-PEO. Este método se basa en la disolución completa del copolímero en el monómero de estireno y la formación de nanocristales 1D a través de crecimiento inducido por cristalización durante la fotopolimerización. Aunque efectivo para obtener nanoestructuras bien definidas, este enfoque presenta limitaciones en cuanto a la estabilidad térmica de las nanoestructuras resultantes.

5.1.1. Inestabilidad de Plateau-Rayleigh en nanocristales de PEO

Al superar la Tg de la matriz de PS, los nanocristales de PEO en estado fundido tienden a fragmentarse en nanogotas debido a la inestabilidad de Plateau-Rayleigh. Este fenómeno se debe a que, a temperaturas elevadas, las fuerzas capilares superan la tensión superficial que mantiene la forma larga del nanoobjeto, provocando su

desintegración en gotas para minimizar la energía superficial [1]. La Figura 5.1 ilustra este proceso.



Figura 5.1. Esquema del proceso de fragmentación por inestabilidad de Plateau-Rayleigh durante el calentamiento de un material termoplástico compuesto con estructuras cristalinas. (a) Estadio inicial (T< Tf, Tg): estructura cristalina sin movilidad de la matriz (b) Estadio intermedio (Tf < T < Tg), la estructura cristalina se funde formando un filamento líquido. (c) (Tf, Tg < T) fragmentación del filamento en gotas para minimizar la energía superficial.

## 5.1.2. Estrategias para mejorar la estabilidad térmica

Para abordar este desafío, se han explorado diferentes estrategias, como el uso de matrices con mayor Tg o la reducción de la movilidad de la matriz polimérica. Estudios previos han demostrado que la estabilidad de las fibras cristalinas de PEO depende significativamente de las propiedades de la matriz. Por ejemplo, al recubrir fibras de PEO/PS con un polímero de alta Tg, como el poliestireno de 4-terbutilo (Tg = 143°C), se puede controlar de manera más efectiva la fragmentación inducida por Rayleigh [2]. Sin embargo, estas estrategias pueden no ser suficientes para aplicaciones que requieren una estabilidad térmica aún mayor.

# 5.1.3. Uso de matrices entrecruzadas para la estabilidad estructural

El uso de matrices termorrígidas en materiales compuestos ha demostrado estabilizar estructuras internas, como fibras y nanoestructuras, frente a variaciones térmicas y mecánicas. Las matrices termorrígidas, como las resinas epoxi y fenólicas, tras el proceso de curado, forman redes tridimensionales altamente rígidas. Estas redes no solo mejoran la resistencia del material, sino que también aseguran la estabilidad estructural de las fibras embebidas, incluso bajo condiciones de cargas extremas.

Por ejemplo, en compuestos híbridos de resina epoxi reforzados con fibras de carbono y vidrio, la matriz epoxi estabiliza las fibras al distribuir de forma efectiva las cargas aplicadas, lo que previene la separación de las fibras bajo esfuerzos mecánicos [3]. Asimismo, la resina fenólica ha demostrado ser un excelente estabilizador térmico para compuestos reforzados con fibras naturales [4]. Estas matrices resisten la degradación térmica a temperaturas elevadas, lo que mantiene la integridad de las fibras y previene su descomposición bajo condiciones extremas[5].

Otro aspecto importante es la influencia de la densidad de entrecruzamiento en las propiedades de los compuestos [6]. A medida que se incrementa el grado de entrecruzamiento, se obtiene una red polimérica más rígida, lo que restringe el movimiento de las fibras internas y mejora la cohesión estructural del material. Esto es particularmente beneficioso en aplicaciones donde los materiales compuestos se someten a cargas cíclicas o dinámicas, ya que la alta densidad de entrecruzamiento evita el desplazamiento de las fibras internas, garantizando así una mayor durabilidad y resistencia [7].

Además, estudios sobre el procesamiento de compuestos termorrígidos reforzados con fibras de alto rendimiento resaltan la importancia de una adecuada distribución de la matriz y la impregnación completa de las fibras [8]. Una impregnación deficiente puede crear puntos débiles en el material, lo que comprometería su estabilidad general [9]. De esta forma, el uso de matrices termorrígidas adecuadamente procesadas asegura que las estructuras internas, como nanoestructuras 1D o fibras, mantengan su integridad y estabilidad en entornos exigentes.

## 5.1.4. Autoensamblado inicial para la formación de

#### nanoestructuras

Para evitar la macroseparación de fases en sistemas basados en mezclas de L-BCP y precursores de reacción, se destacó la importancia de que uno de los bloques del L-BCP permanezca miscible con la matriz durante la reacción de polimerización. Se estudiaron dos mecanismos principales para la formación de nanoestructuras, dependiendo de la miscibilidad del bloque no afín con la matriz antes y después de la polimerización: autoensamblado inicial (AI) y RIMPS.

En el primero de estos mecanismos, las nanofases autoensambladas ya están presentes antes del inicio de la polimerización de la matriz; por lo tanto, el proceso de polimerización fija esas nanoestructuras preformadas [10]. En el segundo mecanismo, ambos bloques del L-BCP son inicialmente miscibles con el solvente reactivo, pero durante la polimerización, uno de los bloques se separa en fases mientras que el otro permanece miscible hasta que se alcanza una alta conversión[11].

Por lo tanto, AI es un mecanismo para la formación de micelas en sistemas poliméricos, donde uno de los bloques del copolímero es inmiscible con los precursores de la reacción, mientras que el otro es soluble en ellos. Esta diferencia de solubilidad provoca que las cadenas del bloque inmiscible se agrupen y formen núcleos micelares, rodeados por una corona de cadenas solubles. A diferencia del enfoque de RIMPS, en AI las micelas se autoensamblan antes de la polimerización, quedando atrapadas en la matriz una vez que esta se entrecruza o se polimeriza.

Existen numerosos ejemplos en la literatura que describen la preparación de materiales nanoestructurados mediante autoensamblado inicial (AI). En algunos casos, el bloque que forma el núcleo de la estructura corresponde a un polímero amorfo, sin capacidad de cristalizar, como el poli(isopreno) [12]. En otros casos, el bloque nuclear es capaz de cristalizar, como ocurre con un copolímero en bloque (BCP) del tipo poli(etileno)-bloque-poli(óxido de etileno) (PE-*b*-PEO) en una matriz de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) [13].

En este sistema, la formación de microdominios bien definidos se debe a la inmiscibilidad del bloque de PE con los precursores de la reacción, como el monómero DGEBA [14]. Esta autoorganización estructural ocurre antes de la polimerización, permitiendo que las nanoestructuras resultantes se integren en la matriz reticulada, garantizando una estabilidad morfológica a largo plazo.

## 5.1.5. Desarrollo de matrices entrecruzadas con

### divinilbenceno

En este capítulo se propone el uso de divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante para la matriz de PS que contiene las nanoestructuras 1D de PEO. El DVB es un monómero con dos enlaces vinílicos (tetrafuncional) que puede copolimerizarse con el estireno, formando enlaces entrecruzados entre las cadenas de PS y creando una red polimérica tridimensional. La presencia de estos enlaces entrecruzados aumenta la Tg y la rigidez de la matriz, limitando la movilidad de los filamentos líquidos de PEO y previniendo su fragmentación. La Figura 5.2 ilustra la estrategia propuesta para estabilizar térmicamente los nanocristales 1D de PEO mediante la introducción de puntos de entrecruzamiento en la matriz de PS.



Figura 5.2. Estrategia para estabilizar térmicamente nanocristales 1D de PEO en una matriz de PS añadiendo puntos de entrecruzamiento (círculos verdes).

El objetivo principal de este capítulo es investigar la eficacia del entrecruzamiento de la matriz de PS con DVB para mejorar la estabilidad térmica de las nanoestructuras 1D de PEO. Se busca demostrar que esta estrategia puede impedir la fragmentación de los nanocristales a temperaturas superiores a la Tg de la matriz,

manteniendo su integridad estructural y ampliando su potencial de aplicación en contextos que requieren materiales con alta resistencia térmica.

En las secciones siguientes, se presentarán los resultados obtenidos de las matrices entrecruzadas preparadas y la incorporación de las nanoestructuras de PEO, incluyendo análisis morfológicos y térmicos que evidencian la mejora en la estabilidad térmica. Finalmente, se discutirán las implicancias y se concluirá sobre la viabilidad de esta estrategia para el desarrollo de nanocompuestos con propiedades mejoradas. Al implementar esta estrategia, se espera que los resultados demuestren una mejora significativa en la estabilidad térmica de las nanoestructuras 1D de PEO en matrices de PS entrecruzadas con DVB.

## 5.2. Resultados

El BCP seleccionado para estudiar el reemplazo de la matriz es el L-BCP, compuesto por un bloque semicristalino de PEO con una masa molar de 11\*10<sup>3</sup> g/mol, unido a un bloque amorfo de PS con una masa molar de 28\*10<sup>3</sup> g/mol. En conjunto, este BCP tiene una masa molar promedio en número (Mn) de 39\*10<sup>3</sup> g/mol y una fracción másica de PEO de 0,282. Además, el L-BCP se caracteriza por ser prácticamente monodisperso, con un IP= 1,1.

En capítulos anteriores, se presentó el uso de un mecanismo que involucraba la fotopolimerización *in situ* del monómero de St en presencia del L-BCP. Inicialmente, la mezcla reactiva era homogénea, lo que indicaba que ambos bloques del L-BCP (PEO y PS) eran miscibles con el monómero St. La nanoestructuración tuvo lugar durante la polimerización mediante la separación de fases del bloque PEO, mientras que el bloque

PS permanecía miscible. La cristalización del PEO ocurre simultáneamente con la polimerización del St.

A medida que la matriz se polimerizaba a bajas temperaturas (por debajo del punto de fusión del PEO), este proceso condujo a la formación de micelas cristalinas con un núcleo de PEO estabilizado por las cadenas de PS. Estas micelas cristalinas primarias se agregaron mediante un acoplamiento de extremo a extremo, mecanismo descrito en el Capítulo 3. Esto resultó en una población de nanocristales 1D dispersos en una matriz de PS. Las dimensiones cuantitativas de estas nanocintas, con longitudes promedio superiores a 10 µm y espesores de aproximadamente 10 nm, se presentan en el Capítulo 3.

## 5.2.1.Enfoque RIMPS

El primer intento consistió en replicar este procedimiento, reemplazando una fracción del monómero St por un entrecruzante para prevenir inestabilidades térmicas en el material final. Se exploró la incorporación de puntos de entrecruzamiento dentro de una matriz de PS obtenida mediante fotocurado, eligiendo DVB como agente de entrecruzamiento a una concentración del 5% p/p respecto al St. Para inducir la cristalización durante el fotocurado, la temperatura de reacción se estableció a temperatura ambiente (20°C), por debajo de la fusión del bloque PEO a 51,5°C, como se observa en la Figura 8.9.

Después de incorporar los fotoiniciadores (CQ, 2%p/p; y EDMAB, 2%p/p), la mezcla se monitoreó mediante FT-IR durante la irradiación con luz visible, utilizando una fuente con una intensidad de 46,34 mW/cm<sup>2</sup>. Es importante aclarar que, bajo esta intensidad de irradiación, la temperatura de la muestra nunca supera los 20°C. El

mecanismo de reacción es descrito en el capítulo 8. Como se puede observar en la Figura 5.3, la fotopolimerización de St/DVB (5%) procede lentamente a temperatura ambiente. Se requirieron más de 30 horas de irradiación continua para alcanzar una meseta de conversión cercana a 0,80, donde la reacción se detuvo por vitrificación.



Figura 5.3. Cinética de la fotopolimerización de St/DVB (5%) a temperatura ambiente.

Para evaluar el desarrollo de un polímero entrecruzado, se realizó un análisis reológico en una muestra que fue fotocurada a temperatura ambiente durante 40 horas. La Figura 5.4 ilustra la evolución del módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y tan  $\delta$  en función de la temperatura. Se observa una única transición térmica correspondiente a la transición vítrea de la matriz cerca de 60°C (máximo de tan  $\delta$ ). La presencia de un plateau en estado gomoso en G' después de la transición vítrea confirma la existencia de puntos de entrecruzamiento.

El mecanismo RIMPS reportado para la formación de nanocristales 1D en matrices termoplásticas comienza con el desmezclado y la cristalización del bloque de

PEO debido al avance de la polimerización, seguido de la agregación de nanocristales mediante cristalización epitaxial a través del acoplamiento de extremo a extremo. Al considerar el cambio de este mecanismo a una matriz entrecruzada, surge un nuevo parámetro: la gelación.



Figura 5.4. Análisis **reológico** del polímero entrecruzado: evolución de G', G" y tan  $\delta$  en función de la temperatura.

La gelación corresponde al punto de formación de una red polimérica macroscópica, donde el peso molecular promedio en peso tiende a infinito, es decir, cuando  $M_W \rightarrow \infty$ . En este punto, la movilidad a escala local todavía es posible, aunque se restringe a medida que la conversión avanza hacia valores significativamente más altos. Sin embargo, la difusión de micelas, necesaria para el acoplamiento de extremo a extremo, involucra movimientos que van más allá de la escala local, donde el gel podría interferir.

En este contexto, para que los cristales puedan crecer, debe existir un intervalo de tiempo suficiente entre la separación de fases del bloque de PEO y la gelación de la matriz. Si estos dos eventos ocurren demasiado cerca en el tiempo, el gel formado restringirá los movimientos necesarios para que las micelas se acoplen correctamente, impidiendo la elongación de las estructuras 1D.

Para evaluar estos procesos y establecer los límites temporales, se midieron los tiempos a los cuales ocurren ambos procesos. Estas mediciones son fundamentales para identificar si la separación de fases ocurre lo suficientemente temprano como para permitir la formación de nanocristales antes de que la gelación limite la difusión de las micelas.

La microseparación de fases del bloque de PEO conduce a nanocristales cortos que no dispersan la luz visible. Por lo tanto, la microseparación de microfases no pudo ser detectada a simple vista. Para ello, se utilizó una muestra reactiva de St/DVB (5%) que contenía 2,5% p/p de PEO-H, que representa la misma cantidad del bloque de PEO en la muestra con 10% p/p de L-BCP, como referencia. Esta mezcla de referencia era inicialmente transparente, se volvió opaca después de 90 minutos de irradiación a temperatura ambiente debido a la separación macroscópica de fases de PEO-H.

Es importante señalar que este tiempo coincide estrechamente con el tiempo de separación de fases de PEO-H en la matriz termoplástica (sin DVB). Se puede asumir razonablemente que este tiempo aproxima el tiempo requerido para que el bloque de PEO del L-BCP experimente microseparación de fases dentro de la mezcla St/DVB (5%).

El tiempo de gelación a temperatura ambiente se determinó utilizando la prueba de inversión del vial, que es un método regularmente utilizado para obtener una buena aproximación del punto de gelación [1]. El experimento se realizó utilizando una mezcla de St/DVB (5%) contenida en un vial, con irradiación continua desde el lado inferior utilizando luz visible. Se obtuvo un tiempo de 150 minutos necesarios para que el gel se adhiera a la base del vial al invertirlo.

Según la curva cinética de la Figura 5.3, en términos de conversión, representa aproximadamente un 15% de avance de la reacción, lo cual está cerca de los valores reportados de fracción de gel para la polimerización por radicales libres de sistemas que contienen monómeros multifuncionales, los cuales suelen estar por debajo de 0,30 [15]. Mayores concentraciones de agente de entrecruzamiento resultó en menores conversiones de gel, reduciendo gradualmente la brecha con la separación de fases hasta que se superpusieron al 10% p/p de DVB.

Los resultados experimentales revelan que el bloque de PEO se desmezcla de la matriz a los 90 minutos de polimerización, mientras que la matriz St/DVB (5%) gela después de 150 minutos. Esto da un intervalo de tiempo de 70 minutos para que proceda el crecimiento. Dado que el mismo sistema sin DVB tomó más de 330 minutos de irradiación después de la separación de fases para alcanzar estructuras alargadas, como se mostró en la Figura 3.9, se espera que el L-BCP pueda formar micelas, sin crecimiento en un intervalo de tiempo tan estrecho. Para probar esta idea, una muestra que contenía 10% p/p de L-BCP en St/DVB (5%) fue expuesta a irradiación continua de luz visible hasta la vitrificación.

La Figura 5.4 revela una imagen de TEM de la muestra fotocurada. Para mejorar el contraste de fase, todas las muestras vistas por TEM fueron teñidas con vapores de RuO<sub>4</sub>, que tiñen preferencialmente la fase de PEO [16]. En consecuencia, los dominios blancos corresponden a la matriz de PS, mientras que los dominios más oscuros indican regiones ricas en L-BCP. Como se observa, la morfología de la muestra comprende una fase continua de PS blanca interrumpida por dominios irregulares de tamaño micrométrico en tonos oscuros. La formación de esta morfología inesperada parece resultar de la segregación de una fase rica en L-BCP de la matriz en crecimiento, llevando a una separación macroscópica de fases.



Figura 5.4. Imagen de TEM de la muestra fotocurada St/DVB (5%) con 10% p/p L-BCP.

Para investigar si este evento fue impulsado por el corto intervalo de tiempo entre el desmezclado del PEO y la gelación, se detuvo la irradiación inmediatamente después de la microseparación de fases del PEO (90 minutos de irradiación). La muestra

fue luego almacenada en oscuridad durante siete días a temperatura ambiente. Las características de la fotopolimerización por radicales permitieron este protocolo, ya que la reacción solo procede bajo irradiación. La pausa en la polimerización proporcionó una ventana de tiempo dentro de un medio no reactivo para estabilizar la estructura micelar y facilitar el crecimiento epitaxial inducido por la cristalización. Después de la pausa, se reanudó la irradiación hasta que la reacción fue detenida por vitrificación.

En la Figura 5.5 se observa la micrografía obtenida por TEM. Una vez más, se detectó una macroseparación de fases, confirmando la inestabilidad de la solución micelar bajo las condiciones de gelación impuestas por el entrecruzamiento.



Figura 5.5. Imagen de TEM de la muestra fotocurada de St/DVB (5%) con 10% p/p L-BCP almacenada por 7 días a temperatura ambiente.

Cuando el bloque PEO se desmezcla de la matriz polimérica, el anclaje proporcionado por los bloques PS adquiere una importancia fundamental para garantizar la estabilidad de la solución micelar inicial. Este anclaje actúa como un soporte estructural que estabiliza las micelas formadas por los bloques de PEO, permitiendo que mantengan su integridad durante el proceso de autoensamblado y subsecuente formación de nanocristales.

Inicialmente los bloques de PS están disueltos en el solvente reactivo, lo que les permite mantener una interacción dinámica y flexible con los bloques de PEO, es decir, estado de *brush húmedo*. Sin embargo, durante el curado, los bloques de PS son parcialmente expulsados, adoptando una configuración más contraída, de ahí el término *brush* seco. Este fenómeno se denomina transición de *brush* húmedo a *brush* seco como se esquematiza en la Figura 5.6.



Figura 5.6. Ilustración de la transición de *brush* húmedo a *brush* seco durante el curado de una mezcla de St/DVB (5%) con 10% p/p L-BCP.

En algunos sistemas poliméricos, la expulsión de los *brush* húmedos hacia una configuración de *brush* seco se restringe a una escala local. En estos casos, la red polimérica en crecimiento impide que los bloques de PS se desplacen significativamente, lo que preserva el orden nanoscópico de las micelas, sin perturbar la estructura general de la nanoestructura. Este comportamiento ha sido reportado en estudios previos [10], donde la estabilidad de las micelas a nanoescala se mantiene incluso después de la transición de los *brush* húmedos a *brush* secos.

Sin embargo, se observó un comportamiento diferente. La expulsión de los bloques de PS no se limitó a una escala local, sino que tuvo un impacto más amplio, desestabilizando la solución micelar y conduciendo a una macroseparación de fases. Esta desestabilización ocurre porque la rápida formación de la red entrecruzada impide que las micelas mantengan su cohesión estructural, resultando en la agregación y separación visible de las fases poliméricas. La falta de anclaje efectivo de los bloques de PS en esta situación provoca que las micelas no puedan soportar las tensiones internas generadas durante el curado, lo que finalmente lleva a la desintegración de las nanoestructuras formadas.

La producción de nanocristales de PEO 1D dentro de una matriz entrecruzada St/DVB (5%) utilizando una combinación de las metodologías RIMPS y CDSA no fue alcanzable debido a la macroseparación de fases del L-BCP. En consecuencia, se diseñó una nueva estrategia basada en la miscibilidad del bloque de PEO en el monómero de St.

En la sección 2.6.1 del Capítulo 2, se investigó la miscibilidad del PEO en St mediante la determinación del diagrama de fases para el sistema binario PEO-Homopolímero/St. Se prepararon mezclas con concentraciones de 2,5 a 12,5% p/p utilizando un homopolímero monodisperso de PEO con un peso molecular similar al del bloque de PEO del L-BCP. Los puntos de nube se determinaron experimentalmente mediante microscopía óptica de transmisión, revelando un comportamiento de temperatura de solución crítica superior (UCST, por sus siglas en inglés). El modelado termodinámico basado en la teoría de Flory-Huggins permitió establecer la curva binodal, que delimita las regiones de homogeneidad y separación de fases. Las

micrografías MOT mostraron que las mezclas por encima de la curva binodal son homogéneas, mientras que las mezclas por debajo presentan separación de fases y cristalización de la fase rica en PEO-H. Una mezcla representativa del bloque de PEO en un sistema de copolímero en bloque, es decir con 2,55% p/p de PEO homopolímero, mostró homogeneidad a temperatura ambiente, pero sufrió separación de fases al enfriarse. Trabajar a temperaturas que se encuentren por debajo de la curva binodal podría ser una opción para la formación de nanocristales 1D mediante la combinación de los mecanismos de autoensamblado inicial (AI) y CDSA. Este enfoque, donde la nanoestructura se autoensambla previo al curado, ofrece una alternativa eficaz para evitar la macroseparación de fases observada en el método RIMPS, promoviendo la estabilidad de las nanoestructuras a nanoescala.

## 5.2.2.Estrategia de autoensamblado inicial

Teniendo en cuenta la Figura 2.10 (diagrama de fases binario St-PEO) y haciendo una analogía al sistema con el copolímero, se puede asumir que, si la mezcla inicial con 10% p/p de L-BCP se enfría hasta 5°C antes de la fotopolimerización, debería producirse la microseparación de fases de los bloques de PEO. Este enfriamiento provocaría la micelización del L-BCP en la mezcla inicial, con los bloques de PEO formando el núcleo de las micelas, estabilizados por los *brushes* de PS. La posterior cristalización del núcleo de PEO induciría el acoplamiento de extremo a extremo entre micelas en el solvente reactivo, conduciendo a la formación de micelas largas. Finalmente, la fotopolimerización del solvente resultaría en nanoestructuras 1D dispersas en una matriz de PS entrecruzada.

En este caso, el papel de la fotopolimerización se limita a transformar el solvente reactivo en una matriz termorrígida, preservando las características de las nanoestructuras cristalinas preformadas. Para que esto ocurra, la fotopolimerización debe realizarse a una temperatura por debajo de la temperatura binodal, al menos hasta que ocurra la gelación. De lo contrario, la miscibilidad de la muestra debido al aumento de la temperatura destruiría las micelas cristalinas preformadas.

## 5.2.3. Entrecruzamiento con DVB

Dado que esta estrategia no presenta limitaciones relacionadas con el tiempo de gelación (no se necesita un intervalo de tiempo para permitir que ocurra la separación de fases), se decidió cambiar el solvente reactivo a DVB puro (100%) para obtener la mayor densidad de entrecruzamiento posible. De esta manera, se emplea la condición de gelación más extrema para validar la estrategia. Si resulta efectiva, posteriormente se podrá reducir la cantidad de entrecruzante. Para ello, se asumió que el cambio de St a DVB tiene un efecto mínimo en el comportamiento termodinámico del sistema, y las conclusiones extraídas de la Figura 2.10 siguen siendo válidas.

Después de incorporar los fotoiniciadores (CQ, 2% p/p y EDMAB, 2% p/p) en DVB puro, la mezcla fue monitoreada mediante FTIR durante irradiación continua con luz visible a 5°C, utilizando una fuente de luz de 46,34 mW/cm<sup>2</sup>. La conversión de los grupos vinilo durante la irradiación continua a 5°C para DVB (100%) se muestra en la Figura 5.7, donde se observa una rápida progresión de la fotopolimerización. La forma de la curva muestra un período de aceleración marcado después de 1 hora, alcanzando una conversión de vitrificación (60%) en solo tres horas. Comparado con la curva cinética correspondiente a la matriz St/DVB (5%) fotopolimerizada a 20°C, DVB (100%) muestra

una velocidad de reacción mucho más rápida, incluso al considerar el factor de dos esperado estadísticamente para el monómero di-vinilo frente al mono-vinilo. Esto podría explicarse en términos del efecto Trommsdorff, asociado con la reducción en la velocidad de las etapas de terminación causadas por el atrapamiento de radicales poliméricos en el sistema entrecruzado.



Figura 5.7. Conversión de grupos vinilo en función del tiempo de irradiación a 5°C para DVB (100%).

El efecto Trommsdorff, también conocido como efecto gel o autoaceleración, es un fenómeno observado en las polimerizaciones por radicales libres que se caracteriza por un incremento abrupto en la velocidad de polimerización después de alcanzar una cierta conversión monomérica. Este efecto es particularmente notable en sistemas altamente viscosos o cuando se forma una red entrecruzada, como en el caso de la polimerización de DVB puro (100%) a bajas temperaturas . Además, factores como la concentración del monómero, la temperatura y la concentración de fotoiniciadores influyen en la manifestación del efecto Trommsdorff. En el contexto de este estudio, la alta densidad de entrecruzamiento obtenida al utilizar DVB puro intensifica este efecto, ya que la red polimérica en formación limita aún más la movilidad de los radicales. Esto, no solo acelera la polimerización, sino también, impone restricciones difusionales que requieren tiempos prolongados de poscurado térmico para alcanzar una conversión final adecuada.

En la Figura 5.8, se observa que la conversión de los grupos vinilo aumenta con el tiempo de poscurado y es más eficiente a temperaturas más elevadas. A 80°C, la conversión incrementa lentamente, reflejando las limitaciones difusionales significativas a esa temperatura. Al aumentar la temperatura a 120°C, se logra una mayor conversión en menos tiempo, aunque todavía es insuficiente. Es a 150°C donde se alcanza la conversión más elevada, llegando al 85,5% después de aproximadamente 550 horas de poscurado. Mayores temperaturas provocan la degradación de la muestra. El sistema no llega a conversión completa por la alta densidad de entrecruzamiento que provoca el atrapamiento de radicales, restringiendo la polimerización.



Figura 5.8. Conversión de grupos vinilo de DVB durante el poscurado a diferentes temperaturas ( 80°C, 120°C y 150°C).

## 5.2.4. Matriz termorrígida nanoestructurada

Para preparar la matriz termorrígida nanoestructurada, se utilizó una muestra que contenía 10% p/p de L-BCP en DVB puro (100%). La muestra fue enfriada a 5°C y almacenada a esta temperatura durante 5 días para asegurar la micelización y elongación de las micelas. Tras este período, la muestra exhibió un comportamiento de gel físico, atribuible a la presencia de nanoestructuras cristalinas que percolaban la solución, como se muestra en la Figura 5.9.

Posteriormente, la muestra fue fotopolimerizada a 5°C, y luego almacenada a temperatura ambiente. La Figura 5.10 presenta un barrido de calentamiento por DSC de la muestra fotocurada resultante, realizado desde 0°C hasta 120°C a una velocidad de 10°C/min. El termograma muestra un pico de transición endotérmica a 43,5°C, correspondiente a la fusión de los cristales de PEO. Este pico confirma que la nanoestructuración tuvo lugar a 5 °C mediante la separación de fases de los bloques de PEO. Se puede inferir que la Tg de la matriz queda superpuesta con el pico de fusión de los cristales de PEO.



Figura 5.9. Comportamiento gel de la muestra con 10%p/p de L-BCP en DVB después de 5 días a 5°C.

Es importante notar que la posición del pico de fusión está desplazada en comparación con el PEO en el copolímero en bloque puro (51,5°C). Este desplazamiento probablemente se debe a la presencia de monómero residual dentro de los dominios de PEO, lo que puede interferir con la formación y estabilidad de los cristales. Este hallazgo sugiere que, aunque la nanoestructuración fue exitosa a través de la separación de fases, existen factores adicionales que afectan las propiedades térmicas de los cristales formados.



Figura 5.10.Barrido de calentamiento por DSC de la muestra de DVB con 10% p/p L-BCP fotocurada a 5°C.

La Figura 5.11 muestra una imagen de TEM de la muestra curada resultante, donde se observan claramente nano-objetos oscuros distribuidos uniformemente en la muestra. Estos objetos corresponden a micelas con núcleos cristalinos de PEO formados mediante el autoensamblado del L-BCP. La Figura 5.12 de la misma muestra, con mayor magnificación, revela micelas 1D con longitudes promedio cercanas a 1 µm y espesores entre 10 y 20 nm, coexistiendo con micelas cortas de longitud promedio de 40 nm y espesores similares.



Figura 5.11. Imagen TEM de la muestra curada de DVB con 10% p/p de L-BCP.

El mecanismo para la formación de nanocristales 1D inicia con la micelización del L-BCP, seguida por la cristalización del núcleo de PEO dentro de micelas cortas y la posterior agregación mediante cristalización epitaxial por acoplamiento de extremo a extremo. Este acoplamiento es altamente selectivo, ya que solo ocurre entre los extremos de micelas cristalinas que se alinean correctamente, lo que limita la integración completa de todas las micelas en estructuras 1D. Por esta razón, las micelas cortas que aparecen en la Figuras 5.11 y 5.12 pueden considerarse como la población residual que no se incorporó a las micelas elongadas, ya que la desalineación de los planos cristalinos reduce las posibilidades de acoplamiento exitoso.



Figura 5.12. Imagen TEM con mayor magnificación de la muestra curada de DVB con 10% p/p de L-BCP.

Un punto crucial observado en las imágenes TEM es que la expulsión de los brushes de PS por la red polimérica en desarrollo fue detenida. De no haberse frenado este proceso, se habría producido una macroseparación de fases en lugar de una microseparación. Esto puede asociarse con la presencia de nanoestructuras en estado de gel antes del curado completo. El estado de gel actuó como una barrera física que mantuvo los *brushes* de PS segregados localmente, impidiendo una separación de fases a gran escala que hubiera desestabilizado las nanoestructuras formadas.

La observación de micelas 1D elongadas coexistiendo con micelas cortas y la detención de la expulsión de los *brushes* de PS demuestran que la combinación de AI con el estado de gel para la formación y estabilización de nanoestructuras 1D en matrices entrecruzadas fue una estrategia efectiva. Estos hallazgos resaltan la importancia de controlar las condiciones de micelización y curado, ya que estas influyen

directamente en la estructura final y en la estabilidad de las nanoestructuras. El enfoque presentado ofrece un camino prometedor para diseñar materiales poliméricos avanzados con propiedades específicas, donde la estabilidad térmica y la integridad estructural son esenciales.

## 5.2.5. Impacto de la temperatura sobre la morfología 1D

Para determinar si la matriz termorígida de PS es capaz de conservar la morfología de los nanocristales 1D al ser calentada a una temperatura por encima de su transición vítrea, la muestra fue sometida a un tratamiento térmico a 150°C durante 10 minutos en una estufa. Después de este tratamiento, el grado de conversión de la muestra permaneció sin cambios (0,6, según las mediciones realizadas por FTIR). Esta conversión invariable era esperable de acuerdo con las restricciones difusionales asociadas con el elevado grado de entrecruzamiento, como se explicó anteriormente. La Figura 5.13 muestra una imagen TEM del material después del tratamiento térmico. Se observa la presencia de micelas 1D coexistiendo con micelas cortas, lo que indica que la morfología se mantiene gracias a la estabilización proporcionada por los puntos de entrecruzamiento en la matriz.



Figura 5.13. Imagen TEM de la muestra fotocurada de DVB con L-BCP al 10% p/p después de calentar a 150°C durante 10 minutos.

En el capítulo 3 se presentan micrografías TEM de una matriz termoplástica de PS antes (Figura 3.16) y después (Figura 3.22) del tratamiento térmico a 150°C donde se presenta el escenario no deseado. La comparación entre ambas imágenes muestra claramente que los nanocristales largos se destruyen tras el calentamiento, transformándose en una población de dominios esféricos con un tamaño promedio de 125 nm. Esta transformación se explica por la fragmentación de los nanocristales largos de PEO fundidos, causada por la inestabilidad de Plateau-Rayleigh [17]. Este problema fue evitado al introducir puntos de entrecruzamiento en la matriz, los cuales fijan las nanoestructuras, impidiendo los cambios morfológicos que ocurren en matrices termoplásticas.

El potencial del material resultante, logrado al superar la barrera térmica impuesta por la inestabilidad de Plateau-Rayleigh, demuestra que la combinación de los enfoques de autoensamblado inicial y CDSA es una estrategia efectiva para producir nanocristales 1D de PEO dentro de una matriz termorrígida de DVB. La versatilidad del mecanismo de autoensamblado inicial sugiere que se obtendrán resultados similares en sistemas basados en la mezcla St/DVB, permitiendo modificar la densidad de entrecruzamiento de la matriz y, en consecuencia, adaptar las propiedades mecánicas del material a las demandas específicas de la aplicación.

## 5.3. Conclusiones

Este estudio adaptó exitosamente el protocolo comprobado para desarrollar nanoestructuras 1D de PEO en una matriz termoplástica de PS a una matriz termorrígida, como una forma de superar las inestabilidades térmicas. Para lograr esto, se reemplazó el 5% p/p del monómero de St por DVB, resultando en una matriz entrecruzada mediante fotopolimerización a temperatura ambiente. Se disolvió un 10% p/p de copolímero en bloque PS-*b*-PEO en la nueva mezcla de monómeros, y se inició la polimerización. Sin embargo, en este nuevo sistema no se produjeron los nanocristales 1D deseados. En su lugar, se produjo una macroseparación de fases del PS-*b*-PEO debido a un anclaje insuficiente de los bloques de PS, que no pudieron mantener la estabilidad micelar durante el fotocurado. Evidentemente, el mecanismo de RIMPS combinado con CDSA, que había sido exitoso previamente, no era adecuado para este nuevo sistema.

Para abordar este problema, desarrollamos un enfoque alternativo basado en el análisis del sistema binario PEO-H/St y la ubicación de la curva binodal. En la Figura 5.14 se describe este enfoque. Se empleó el autoensamblado inicial, donde las nanoestructuras forman una solución gelificada antes del curado, evitando la segregación de los *brushes* de PS.

En consecuencia, observamos la coexistencia de micelas 1D de alta relación de aspecto junto con micelas más cortas. Al calentar esta muestra a 150°C durante 10 minutos, la morfología permaneció estable, demostrando la efectividad de la estabilización por entrecruzamiento.



Figura 5.14. Esquema ilustrativo del efecto protector de la matriz entrecruzada sobre las nanoestructuras 1D.

Nuestros hallazgos demuestran que la combinación del autoensamblado inicial con CDSA genera con éxito nanocristales 1D de PEO dentro de una matriz termorrígida. La incorporación de entrecruzamientos preservó la morfología nanoestructurada después del tratamiento térmico, ampliando así el potencial tecnológico del material al superar las limitaciones térmicas impuestas por la inestabilidad de Plateau-Rayleigh. Este avance permite el camino para futuras aplicaciones de nanocristales 1D de PEO en matrices termorrígidas, destacando su potencial para desarrollos tecnológicos futuros.

## 5.4. Referencias

- 1. Sydansk, R.D. A Newly Developed Chromium (LII) Gel Technology. *SPE Reservoir Engineering* 1990, *5*, 346–352.
- Zhong, G.; Wang, K.; Zhang, L.; Li, Z.-M.; Fong, H.; Zhu, L. Nanodroplet Formation and Exclusive Homogenously Nucleated Crystallization in Confined Electrospun Immiscible Polymer Blend Fibers of Polystyrene and Poly(Ethylene Oxide). *Polymer* (*Guildf*) 2011, 52, 5397–5402, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.09.045.
- Zhou, Y.; Mallick, P.K. A Non-Linear Damage Model for the Tensile Behavior of an Injection Molded Short E-Glass Fiber Reinforced Polyamide-6, 6. *Materials Science and Engineering: A* 2005, *393*, 303–309.
- Zarate, C.N.; Aranguren, M.I.; Reboredo, M.M. Thermal Degradation of a Phenolic Resin, Vegetable Fibers, and Derived Composites. J Appl Polym Sci 2008, 107, 2977–2985.
- 5. Naveen, J.; Muthukumar, C.; Jawaid, M. Thermal Properties of Phenolic Composites. *Phenolic Polymers Based Composite Materials* 2021, 191–205.
- Budak, D.; Sarikurt, S.; Gur, T.; Ozkanakti, H.; Alagoz, H.; Eryol, F.; Yildirim, E. Molecular Mechanism of Physical and Mechanical Improvement in Graphene/Graphene Oxide-Epoxy Composite Materials. *ChemPhysChem* 2024, e202400497.
- 7. Seychal, G.; Nickmilder, P.; Lemaur, V.; Ocando, C.; Grignard, B.; Leclère, P.; Detrembleur, C.; Lazzaroni, R.; Sardon, H.; Aranburu, N. A Novel Approach to Design Structural Natural Fiber Composites from Sustainable CO2-Derived Polyhydroxyurethane Thermosets with Outstanding Properties and Circular Features. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2024, 108311.
- Arrabiyeh, P.A.; May, D.; Eckrich, M.; Dlugaj, A.M. An Overview on Current Manufacturing Technologies: Processing Continuous Rovings Impregnated with Thermoset Resin. *Polym Compos* 2021, *42*, 5630–5655.

- Li, M.-X.; Mo, H.-L.; Lee, S.-K.; Ren, Y.; Zhang, W.; Choi, S.-W. Rapid Impregnating Resins for Fiber-Reinforced Composites Used in the Automobile Industry. *Polymers (Basel)* 2023, *15*, 4192.
- Lipic, P.M.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A. Nanostructured Thermosets from Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer/Epoxy Resin Mixtures. J Am Chem Soc 1998, 120, 8963–8970.
- Meng, F.; Zheng, S.; Li, H.; Liang, Q.; Liu, T. Formation of Ordered Nanostructures in Epoxy Thermosets: A Mechanism of Reaction-Induced Microphase Separation. *Macromolecules* 2006, *39*, 5072–5080.
- Guo, Q.; Liu, J.; Chen, L.; Wang, K. Nanostructures and Nanoporosity in Thermoset Epoxy Blends with an Amphiphilic Polyisoprene-Block-Poly (4-Vinyl Pyridine) Reactive Diblock Copolymer. *Polymer (Guildf)* 2008, *49*, 1737–1742.
- Zucchi, I.A.; Schroeder, W.F. Nanoribbons with Semicrystalline Core Dispersed in a Visible-Light Photopolymerized Epoxy Network. *Polymer (Guildf)* 2015, *56*, 300– 308.
- Schmarsow, R.N.; Mateos, A.; Ceolín, M.; Zucchi, I.A.; Schroeder, W.F. Preparation of Ribbon-like Core-Crystalline Micelles in Epoxy and Dimethacrylate Matrices for Potential Applications as Barrier Membranes. *Polymer (Guildf)* 2024, 127990.
- Pascault, J.P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.J.J. Yielding and Fracture of Polymer Network. Volume 64 of Thermosetting Polymers. *Plastics Engineering. New York: CRC Press* 2002, 350–388.
- Trent, J.S.; Scheinbeim, J.I.; Couchman, P.R. Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy. *Macromolecules* 1983, *16*, 589–598, doi:10.1021/ma00238a021.
- Samanta, P.; Thangapandian, V.; Singh, S.; Srivastava, R.; Nandan, B.; Liu, C.-L.; Chen, H.-L. Crystallization Behaviour of Poly (Ethylene Oxide) under Confinement in the Electrospun Nanofibers of Polystyrene/Poly (Ethylene Oxide) Blends. *Soft Matter* 2016, *12*, 5110–5120.
Capítulo 6

Propiedades finales de los materiales

# Índice

6.1. Introducción	199
6.2. Resultados	201
6.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	202
6.2.2. Análisis mecánico dinámico (DMA)	215
6.2.3. Ángulo de contacto	226
6.3 Conclusiones	230
6.4. Referencias	232

# 6.1. Introducción

En este capítulo se abordan las propiedades finales de los materiales desarrollados, enfocándose en el análisis de las propiedades mecánicas mediante el análisis mecánico dinámico (DMA), la evaluación de la estabilidad térmica mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y la medida cuantitativa de la humectabilidad de la superficie mediante un goniómetro para caracterizar el ángulo de contacto estático, que aporta información sobre la energía superficial y la humectabilidad de la muestra. Estos estudios permiten comprender el comportamiento global de los materiales y evaluar su potencial para aplicaciones que requieren estabilidad mecánica, una respuesta térmica adecuada y control en las propiedades superficiales.

La incorporación de estructuras con alta relación de aspecto en matrices poliméricas confiere al material propiedades avanzadas, tales como mejoras en la conductividad térmica y eléctrica, y en la resistencia mecánica [1–3]. Aunque estos nanocompuestos son prometedores para aplicaciones en envases, recubrimientos y sistemas de protección, su desempeño mecánico depende en gran medida de la efectiva transferencia de carga a través de la interfaz entre la matriz polimérica y las inclusiones. En este sentido, es crucial minimizar la desviación global de la tensión en el dominio interfásico, de modo que ambos componentes, matriz e inclusiones, soporten tensiones de forma equilibrada [1].

Cuando las inclusiones no se integran adecuadamente a la matriz (por ejemplo, en ausencia de un tratamiento fisicoquímico), se produce un desequilibrio en la distribución de tensiones que puede limitar la capacidad del compuesto para soportar cargas, pese a las excelentes propiedades intrínsecas de las inclusiones [2]. La

incorporación de unidades de injerto o tensioactivos, que favorecen la miscibilidad química y la adhesión en la interfaz, actúa como un amortiguador, reduciendo la transmisión directa de cargas y mejorando la respuesta mecánica del sistema [3].

En la metodología *bottom-up* desarrollada, los bloques PS actúan como un recubrimiento sobre el núcleo de PEO, lo cual facilita la transferencia de tensiones y cargas, minimizando discrepancias en la distribución de esfuerzos. Esta integración íntima permite obtener compuestos con un comportamiento mecánico óptimo sin recurrir a tratamientos fisicoquímicos o a la adición de compatibilizantes externos, medidas que suelen ser imprescindibles en los métodos *top-down*.

Por otro lado, la caracterización térmica y la evaluación de la humectabilidad permiten determinar la viabilidad de los materiales en diversas aplicaciones. El TGA proporciona información crítica sobre la estabilidad térmica y la resistencia a la degradación, permitiendo establecer rangos operativos seguros y condiciones de procesamiento.

El DMA, por su parte, ofrece una visión detallada de las propiedades viscoelásticas, identificando transiciones térmicas (por ejemplo, la Tg) y evaluando la respuesta del material ante cargas cíclicas o fluctuantes. Asimismo, la medición del ángulo de contacto se constituye como una herramienta para evaluar la humectabilidad y la energía superficial, parámetros directamente relacionados con la funcionalidad en recubrimientos y superficies.

La integración de estas técnicas experimentales posibilita correlacionar la morfología, la calidad de la interfaz y las propiedades finales (térmicas, mecánicas y de humectabilidad), lo que permite establecer pautas de diseño que optimicen el

desempeño global del material. Esta sinergia resulta fundamental para el desarrollo de compuestos que, mediante una correcta dispersión y adhesión de las estructuras, logren un equilibrio óptimo entre rigidez y tenacidad, asegurando mayor durabilidad y funcionalidad en aplicaciones avanzadas.

# 6.2. Resultados

Los ensayos de propiedades se realizaron sobre materiales representativos, seleccionados por su morfología, y organizados en familias según la matriz base, con el objetivo de correlacionar estructura y desempeño. La primera familia consiste en la matriz PS y los materiales obtenidos con H-BCP y L-BCP en PS. En la Figura 6.1 se presentan las fotos de los materiales obtenidos de base PS.



Figura 6.1. Materiales de la familia PS. De izquierda a derecha: PS, H-PSsinTT, H-PS-5°C, H-PS-20°C y L-PS.

La segunda familia consiste en la matriz 100% DVB y el material obtenido con copolímero L-BCP en 100% DVB. En la Figura 6.2 se presentan las fotos de la matriz y L-DVB.

#### Capítulo 6 Propiedades finales de los materiales



Figura 6.2. Materiales de la familia DVB. (Izq.) 100% DVB y (Der) L-DVB.

# 6.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis TGA, la interpretación de la temperatura de inicio de degradación depende de la naturaleza de los procesos de pérdida de masa en diferentes rangos de temperatura. Se ha establecido que a temperaturas bajas a moderadas (T≤150°C), las pérdidas de masa pueden atribuirse a la eliminación de componentes volátiles, como agua adsorbida, disolventes residuales de bajo peso molecular y desorción de gases atrapados en la matriz polimérica. En el rango de 150 a 250°C, las pérdidas pueden estar asociadas a la eliminación de aditivos de bajo peso molecular, plastificantes, agua de cristalización y productos iniciales de descomposición.

Debido a que estas pérdidas no corresponden necesariamente a la degradación térmica de la estructura polimérica principal, para este estudio se ha optado por considerar la temperatura de inicio de degradación (Tini) de la transición principal. Este criterio permite una mejor comparación entre las distintas muestras y una identificación más precisa del inicio de los procesos de descomposición térmica del material polimérico principal, excluyendo contribuciones menores de componentes volátiles o aditivos.

Se presentan los ensayos TGA en atmósfera de aire, se analizan la temperatura de inicio de degradación (Tini), la aparición de uno o varios picos principales de

descomposición (Tmáx), la forma en que se extiende la degradación hasta temperaturas más elevadas (Tfinal) y la porción de material que permanece tras el calentamiento y la oxidación en aire (%R), reflejando así la formación de productos carbonosos.

### 6.2.1.1. PS entrecruzado con DVB

En el capítulo 5 se demostró que la combinación de los enfoques de AI y CDSA es una estrategia efectiva para producir nanocristales 1D de PEO dentro de una matriz termorrígida de DVB. La versatilidad del mecanismo AI, sugiere que se obtendrían resultados similares empleando distintas proporciones de DVB. Esto permitiría modificar la densidad de entrecruzamiento de la matriz y, en consecuencia, adaptar las propiedades mecánicas del material a las demandas específicas de la aplicación. Por esto, además de las matrices modificadas con el copolímero, se caracterizaron matrices puras sintetizadas empleando diferentes contenidos de DVB.

En la Figura 6.3 se presentan los ensayos TGA de PS con distintas cantidades de DVB reflejando diferente grado de entrecruzamiento. La Tabla 6.1 incluye los parámetros más importantes.



Figura 6.3. Curvas TGA de PS y mezclas crecientes de DVB en atmósfera de aire, mostrando el efecto de entrecruzante en la estabilidad térmica.

Tabla	6.1.	Рa	ráme	etros	cara	cterís	sticos	de	la	degradación	térmica	en
atmós	fera	de	aire	para	PS y	mezo	clas cr	recie	nte	s de DVB.		

Material	Tini(°C)	Tmáx (°C)	Tfinal (°C)	%R (700°C)
PS	342	387	413	1,65
5% DVB	382	141; 432; 549	443	0,5
10% DVB	386	161; 420; 557	443	0,5
50% DVB	392,4; 548	427; 568	448; 594	0,9
100% DVB	406; 529	442; 556	453; 583	2

El análisis termogravimétrico revela que la introducción de DVB en la matriz de PS modifica significativamente su estabilidad térmica, aumentando la Tini y extendiendo la Tfinal. Además, con el aumento del entrecruzamiento, el perfil de degradación evoluciona de un solo evento en el PS puro a múltiples etapas térmicas en sistemas con mayor contenido de DVB.

En el PS puro, la degradación inicia a 342°C, alcanza su máxima velocidad (Tmáx) a 387°C, y finaliza a 413°C, con un residuo de 1,65% a 700°C. Cuando se introduce bajas cantidades de DVB (5% y 10%), la Tini aumenta significativamente: pasa de 342°C a 382°C (+11,7%) en el sistema con 5% DVB y a 386°C (+12,9%) en el sistema con 10% DVB. Este aumento en la estabilidad térmica inicial puede atribuirse a la presencia de regiones entrecruzadas, que retrasan la volatilización de los segmentos más móviles del polímero. Sin embargo, el evento principal de degradación sigue ocurriendo en el rango de 420– 432°C, similar al PS puro, mientras que la Tfinal se extiende hasta 443°C, lo que representa un incremento del 7,3% respecto al PS (413°C). La reducción del residuo a 700°C de 1,65% a 0,5% (-69,7%) sugiere que el entrecruzamiento facilita una combustión más completa en atmósfera oxidante.

A medida que el contenido de DVB aumenta, los materiales exhiben una degradación más compleja. En el sistema 50% DVB, la curva DTG muestra una transición de un solo evento a dos picos principales, con Tmáx en 427°C y 568°C. La Tini aumenta a 392,4°C (+14,7%) respecto al PS, lo que sugiere la presencia de una fracción aún más estable antes de la degradación. Sin embargo, la segunda transición en 568°C indica la presencia de regiones altamente entrecruzadas, que requieren temperaturas más elevadas para su descomposición. De manera similar, la Tfinal aparece en dos etapas: 448°C (+8,5%) y 594°C (+43,8%), lo que refleja que la degradación se prolonga hasta rangos térmicos mucho más altos en comparación con el PS.

#### Capítulo 6 Propiedades finales de los materiales

En el caso extremo de 100% DVB, el material se convierte en una red completamente entrecruzada. La Tini (406°C) se encuentra 18,7% por encima del valor del PS (342°C), lo que confirma que el entrecruzamiento retrasa la degradación inicial. El evento principal de degradación ocurre en dos etapas, con picos en 442°C y 556°C, y temperaturas finales que superan 453°C y 583°C, lo que representa un incremento del 9,7–41,1% respecto a los 413°C del PS. El residuo final aumenta a 2%, un 21,% más que el PS, lo que indica una mayor resistencia a la volatilización completa.

El porcentaje de residuo a 700°C sigue una tendencia creciente con el contenido de DVB, reflejando el efecto del entrecruzamiento en la estabilidad térmica del material. En los sistemas con menor cantidad de DVB (5% y 10%), el residuo es mínimo, lo que indica una degradación más eficiente y completa en aire. En contraste, en 100% DVB, el residuo es significativamente mayor, lo que sugiere que el entrecruzamiento favorece la formación de estructuras carbonosas más resistentes a la combustión térmica. Estos resultados confirman que la densidad de entrecruzamiento es un factor clave en la estabilidad térmica del sistema, afectando tanto la temperatura de degradación como la volatilización de los productos térmicos.

### 6.2.1.2. Familia de muestras con matriz PS

A continuación, se presentan los resultados de TGA para las muestras de matriz PS modificadas con un 10% de H-BCP y 10% de L-BCP, y los BCP puros. En la Tabla 6.2 se resumen las características relevantes de PS, H-PS-sinTT, H-PS-5°C, H-PS-20°C y L-PS, donde se evidencia cómo las nanoestructuras de PEO (discos o fibras de distintas longitudes) influyen en la cinética de degradación del poliestireno. Se incluyó también

el comportamiento de H-BCP puro para comparar sus valores de temperatura de inicio (Tini) y máxima velocidad de degradación (Tmáx), así como el residuo final a 700°C (%R).

Tabla 6.2. Características principales de las muestras con matriz PS modificadas con H-BCP y L-BCP ensayadas en DMA.

Muestra	Tratamiento / Condición	Morfología PEO
PS	Sin BCPs	No aplica
H-PS-sinTT	Sin tratamiento	Discos
H-PS-5°C	Almacenada a 5 °C	Estructuras 1D, Ln=297 nm
H-PS-20°C	Almacenada a 20 °C	Estructuras 1D, Ln=1546 nm
L-PS	Sin almacenamiento ( <mn h-bcp)<="" que="" th=""><th>Estructuras 1D, &gt;10000 nm</th></mn>	Estructuras 1D, >10000 nm

En la Figura 6.4 se muestran las curvas TGA correspondientes, donde se aprecia el desplazamiento en las temperaturas de degradación de los sistemas que contienen PEO en relación con el PS puro. Los parámetros medidos en atmósfera de aire (Tini, Tmáx, Tfinal y %R) se presentan en la Tabla 6.3, la cual permite observar con claridad las diferencias entre el PS puro, las muestras modificadas y el H-BCP por separado.



Figura 6.4. Curvas TGA de materiales con estructuras obtenidas con H-BCP. Se comparan PS, H-PS-sinTT, H-PS-5°C y H-PS-20°C.

Tabla 6.3. Parámetros de degradación (Tini, Tmáx, Tfinal y %R a 700°C) en atmósfera de aire para la familia de muestras PS.

Material	Tini (°C)	Tmáx (°C)	T final (°C)	%R (700°C)
PS	342	387	413	1,65
H-PS-sinTT	375,6	403	427	2,1
H-PS-5°C	359	398	415	1
H-PS-20°C	361	400	417	2,7
L-PS	376,5	405	422	0,8
H-BCP	347,7	384	403	0,5

Los resultados ponen de manifiesto que la morfología inicial de PEO (discos en H-PS-sinTT o estructuras 1D de diversas longitudes en H-PS-5°C y H-PS-20°C) condiciona la manera en que el copolímero se funde y se redistribuye al alcanzar temperaturas cercanas a los 55°C, momento en que el PEO pierde su orden cristalino y se segrega como gotitas. Esta transformación es importante porque modifica el tamaño y la distribución de los dominios de PEO fundido en la matriz de PS, lo cual a su vez afecta la difusión de oxígeno y, en consecuencia, la cinética de oxidación del poliestireno. En el PS puro se observa un Tini de 342°C y un Tmáx de 387°C. El H-BCP puro, por su parte, exhibe un Tini de 347,7°C y un Tmáx de 384°C, valores cercanos a los del PS, con un residuo final (%R) muy bajo (0,5%) que indica una degradación casi total sin la protección de la matriz polimérica mayoritaria.

En las muestras con matriz PS, el efecto de las nanoestructuras es evidente. H-PS-sinTT, que presenta discos de PEO muy cortos y bien distribuidos, muestra un incremento notable tanto en Tini (375,6°C) como en Tmáx (403°C) con respecto al PS, lo que se asocia a una barrera más efectiva a la difusión de oxígeno cuando el PEO se funde y genera numerosos microdominios. Esta condición promueve también una mayor cantidad de char (material residual carbonizado) al final del proceso de combustión (2,1%). Por el contrario, H-PS-5 °C (Tini de 359°C y Tmáx de 398°C) y H-PS-20°C (Tini de 361°C y Tmáx de 400°C) poseen fibras más largas que, al fundirse, dan lugar a dominios de mayor tamaño, lo cual favorece la penetración de oxígeno y propicia un inicio de degradación más temprano que en H-PS-sinTT. No obstante, en el caso de H-PS-20°C, la generación de dominios aún más extensos durante la etapa final parece incrementar la formación de char, elevándola hasta 2,7%, un valor superior al 1% de H-PS-5°C. Este comportamiento ilustra cómo no solo la temperatura de inicio y la máxima velocidad de

degradación son significativas, sino también el tipo de residuos carbonosos que se forman al final del proceso.

En conjunto, los datos de la Tabla 6.3 y las curvas de la Figura 6.4 evidencian que, aunque la fusión del PEO ocurre a temperaturas bastante inferiores a aquellas donde se produce la degradación del PS, la morfología original de los cristales de PEO deja una "huella" en la distribución de las gotitas fundidas, condicionando la difusión de oxígeno y el modo en que avanza la combustión. La comparación con H-BCP puro (Tini cercano a 348 °C, Tmáx de 384°C y residuo de 0,5%) refuerza la idea de que el copolímero en sí no es responsable directo de la estabilidad térmica adicional, sino su disposición como fase minoritaria dentro de la matriz PS, que puede actuar como una barrera a la oxidación cuando los dominios fundidos son pequeños y numerosos. En síntesis, controlar la forma y el tamaño de las nanoestructuras de PEO antes de su fusión resulta esencial para ajustar la resistencia térmica de la matriz de PS, lo que se traduce en diferencias significativas en Tini, Tmáx y en el porcentaje de char final.

Cuando se considera el L-PS, cuyos dominios de PEO son de mayor tamaño y alta cristalinidad, se observan efectos todavía más pronunciados en las etapas iniciales de la descomposición térmica. Las curvas TGA presentadas en la Figura 6.5 ilustran el comportamiento del material L-PS en comparación con el PS y L-BCP.



Figura 6.5. Curvas TGA de material con estructuras obtenidas con L-BCP.

Tal como se presenta en la Tabla 6.4, el valor de Tini para L-PS (376,5°C) excede el del PS puro (342°C) en aproximadamente 34°C. Este aumento sustancial pone de manifiesto que la presencia de dominios de PEO voluminosos y ordenados retrasa la difusión de oxígeno en las primeras fases de la degradación. Aunque el PEO se funde alrededor de 50–55°C y se segrega en forma de gotas a temperaturas cercanas a 100°C, la forma en que estos dominios se reacomodan en la matriz de PS dificulta el contacto directo del oxígeno con el polímero, alargando el intervalo previo al inicio de la oxidación significativa.

#### Capítulo 6 Propiedades finales de los materiales

Material	Tini (°C)	Tmáx (°C)	T final (°C)	%R (700°C)
PS	342	387	413	1,65
L-PS	376,5	405	422	0,8
L-BCP	373	401	421	1,05

Tabla 6.4. Parámetros de degradación (Tini, Tmáx, Tfinal y %R a 700 °C) en atmósfera de aire el material con estructuras obtenidas con L-BCP.

La tendencia se mantiene al analizar la Tmáx de L-PS (405 °C), la cual supera en un 5% la del PS puro (387°C). Este desplazamiento hacia temperaturas más altas confirma que, hasta llegar a un punto crítico, la degradación está parcialmente bloqueada por la acción protectora de la fase PEO, que limita la formación de radicales libres y dificulta la propagación de la llama en los primeros estadios. Una vez superado ese umbral, la matriz de PS entra en una fase de descomposición más activa, alcanzando su máxima velocidad de degradación a mayor temperatura que en el sistema sin BCPs.

En consonancia con ese retardo en el inicio y el pico máximo de descomposición, la Tabla 6.4 muestra que la degradación de L-PS finaliza cerca de 422°C, lo que implica un ligero incremento (alrededor de 2 %) respecto al PS puro (413°C). Este retraso se interpreta como resultado de la barrera inicial más robusta que proveen los dominios de PEO; una vez rebasada, la combustión avanza, de forma algo más extendida en el rango de temperaturas. Aun así, el residuo final de L-PS (0,8%) es considerablemente menor que el de PS (1,65%), lo que indica que la degradación se vuelve más uniforme y eficiente en la formación de compuestos volátiles cuando el PEO deja de ejercer su efecto protector. La elevada cristalinidad y la gran extensión de PEO en este sistema favorecen un "atraso" de la degradación, al desencadenarse finalmente, facilitan la oxidación total y reducen la formación de char.

#### Capítulo 6 Propiedades finales de los materiales

En la Figura 6.5, se aprecia claramente cómo L-PS desplaza hacia temperaturas más elevadas las curvas de pérdida de masa respecto al PS puro, confirmando la relevancia del bloqueo inicial al oxígeno. El efecto es similar al obtenido en L-BCP puro (este último con Tini de 373°C, Tmáx de 401°C y residuo de 1,05%), donde el contenido relativo de PEO es significativamente mayor.

En conclusión, la presencia de PEO con alta cristalinidad y gran tamaño, aportada por el L-BCP, retrasa de manera significativa el inicio de la degradación del PS (elevando Tini y Tmáx), también conduce a una descomposición más completa una vez que se rompe dicha barrera, dejando un residuo notablemente menor al final del proceso. Este comportamiento difiere del observado tanto en el PS puro como en las mezclas con H-BCP, donde las características de la fase PEO (dimensiones y dispersión de los dominios) dan lugar a distintas combinaciones de estabilidad térmica y formación de char. De esta forma, el control de la morfología inicial de PEO—ya sean dominios discretos pequeños o estructuras continuas de gran tamaño—se revela como un factor importante para modular la resistencia a la oxidación y los productos finales de combustión en materiales basados en PS.

### 6.2.1.3. Familia de muestras con matriz DVB

En la Figura 6.6, se muestran las curvas TGA correspondientes a la muestra L-DVB y 100% DVB. En la Tabla 6.5 se presentan los parámetros térmicos más relevantes.



Figura 6.6. Curvas TGA de DVB y L-DVB en atmósfera de aire, donde se destaca la influencia del copolímero en la estabilidad térmica de la matriz de DVB.

En L-DVB, la Tini es de 200,6°C, considerablemente menor que en la matriz de DVB (338,5°C). Esta diferencia sugiere que la incorporación de un 10% de L-BCP podría estar diluyendo la concentración efectiva del entrecruzante, reduciendo la densidad de enlaces cruzados y facilitando la degradación a temperaturas más bajas.

#### Capítulo 6 Propiedades finales de los materiales

Material	Tini (°C)	Tmáx (°C)	T final (°C)	%R (700°C)
L-DVB	200,6	381; 543	422; 578	0
100% DVB	406; 529	442; 556	453; 583	2

Tabla 6.5. Parámetros de degradación (T5%, Tmáx, Tfinal y % de residuo a 700 °C) en atmósfera de aire para la familia de muestras DVB.

Los perfiles TGA evidencian etapas múltiples de degradación. En L-DVB, se observan picos a 381°C y 543°C, en contraste con 442°C y 556°C en DVB sin estructuras, lo que sugiere que al disminuir la densidad de entrecruzamiento se facilita la oxidación. Además, la degradación final en L-DVB (422–578°C) ocurre a temperaturas más bajas que en DVB (hasta 583°C), indicando que la formación de microambientes, debida a fases discretas de L-BCP, influye en la resistencia térmica. Finalmente, el residuo a 700°C es nulo en L-DVB frente a un 2% en DVB, evidenciando una combustión más eficiente, probablemente por la mayor susceptibilidad a oxidarse del PEO. En conjunto, la dilución del entrecruzante y la generación de microambientes modifican la degradación y estabilidad térmica de L-PS.

### 6.2.2. Análisis mecánico dinámico (DMA)

Se presentan los resultados de DMA realizados en los distintos materiales basados en PS y en una matriz de PS entrecruzado con DVB, tanto en su forma pura como en sistemas modificados con BCPs.

Para facilitar la interpretación de los datos de DMA, es conveniente organizar las explicaciones en función de cómo cada parámetro refleja las transiciones y el comportamiento del material. En primer lugar, la curva de Probe Position (PP) vs Temperatura (T) proporciona una visión macroscópica del ablandamiento del sistema. A medida que la temperatura aumenta, se observa un incremento en el desplazamiento de la sonda, lo que indica una mayor deformación global y la pérdida de rigidez estructural conforme el material transita de un estado vítreo a uno viscoso o gomoso. Esta pérdida de rigidez se evidencia de manera complementaria en la curva de módulo de almacenamiento (E') vs T, donde la Tg se identifica en el punto en que ocurre una marcada disminución en el valor de E'. Este parámetro refleja las propiedades mecánicas globales del material, indicando el momento en que se pierde la capacidad para mantener una estructura rígida.

En segundo lugar, la curva de tan  $\delta$  vs T define la Tg como el máximo del pico de la tangente delta. Este valor marca el punto de mayor amortiguamiento interno y máxima disipación de energía, siendo especialmente sensible a la movilidad molecular. Por ello, tan  $\delta$  resulta muy útil para detectar transiciones locales o secundarias (relajaciones) y para evidenciar el equilibrio entre el comportamiento viscoso y elástico del sistema.

Finalmente, la curva de E" vs T, que representa el módulo de pérdida, ofrece información sobre la energía que se disipa en forma de calor debido a la fricción interna y a los movimientos moleculares. Un pico en esta curva se asocia con la activación máxima de los procesos de relajación, coincidiendo a menudo con la transición de la fase vítrea a la fase gomosa, lo que complementa la información proporcionada por las demás curvas.

### 6.2.2.1. Matrices

En la Figura 6.7, se muestran los perfiles de módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E''), desplazamiento de la sonda (probe position) y tan  $\delta$  en función

de la temperatura para cada matriz. En la tabla 6.6 se muestran los resultados y su interpretación en cuanto a la participación del entrecruzamiento. Las tres matrices estudiadas son: PS puro (gris), PS con 50% de divinilbenceno (cian) y PS con 100% de divinilbenceno (morado).



Figura 6.7. Relación entre el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida, tan  $\delta$  y el desplazamiento de la sonda en función de la temperatura. (a) Curvas de módulo de almacenamiento, E', (b) Curvas de módulo de perdida, E'', (c) Probe position y (d) Factor de disipación tan  $\delta$  en función de la temperatura para los distintas matrices: PS (gris), 50% DVB (cian) y 100% DVB (morado).

Todas las matrices poliméricas fueron obtenidas por fotopolimerización: el PS a temperatura ambiente y las composiciones con 50% y 100% de DVB a 5°C. En el PS fotopolimerizado se observa una transición vítrea muy extendida, pues el inicio de la caída en E' se sitúa alrededor de 26°C y el máximo de tan δ aparece hacia 46°C, lo que

implica una diferencia de 20°C que pone en evidencia la amplitud de la transición, atribuible al carácter oligomérico de las cadenas (Mn de ~1000) y a la posible presencia de monómero residual. Al examinar la Figura 6.7(a) y la Tabla 6.6, se advierte un aumento progresivo de la rigidez y de la estabilidad mecánico-térmica a medida que se eleva el contenido de DVB: el PS puro registra un E' de 882,6 MPa a 25°C, pero pierde toda consistencia a 60 °C ("x"), mientras que con 50% de DVB aun retiene 500 MPa a esa temperatura, y con 100% de DVB llega a 970,88 MPa.

-	Muestra	E' a 25°C	E' a 60°C	Cambio	Deflexión a 70°C	Pico de E",	T° pico E''	Tg tan δ
		(MPa)	(MPa)	PP (°C)	(mm)	(MPa)	(°C)	(°C)
	PS	882,6	Х	51,2	-5,1	264,46	33,4	46
	50% DVB	992,62	500	54	0,0214	189,59	54,61	67,72
	100% DVB	1124,3	970,88	Х	0,007	Х	Х	Х

Tabla 6.6. Parámetros derivados de DMA para PS, 50% DVB y 100% DVB.

Del mismo modo, la deflexión a 70°C pasa de –5,1 mm en el PS puro a tan solo 0,0214 mm con 50% de DVB y 0,007 mm con 100%, evidenciando una matriz cada vez más rígida y resistente al calor. Dichos efectos se correlacionan con la evolución de los parámetros dinámico-mecánicos: el PS exhibe un cambio brusco de pendiente en la curva de *probe position* en torno a 51,2°C, un pico de E" en 33°C y un máximo de tan  $\delta$  en 46°C; en el 50% de DVB, los valores se desplazan y la magnitud de los picos se atenúa (pico de E" a 54,61°C y máximo de tan  $\delta$  a 67,72°C); por último, 100%DVB no muestra picos bien definidos, porque la región de transición se vuelve difusa en una red altamente entrecruzada. Según Chatoff et al., esta respuesta resulta típica en materiales muy entrecruzados, donde la región de transición se vuelve extensa y los picos de E' o tan  $\delta$  quedan tan atenuados que no son adecuados para identificar la Tg de manera precisa [4].

En consecuencia, el paso de un PS fotopolimerizado a composiciones con mayor DVB pone de manifiesto cómo la creciente densidad de entrecruzamiento eleva la rigidez, retrasa y ensancha la región de transición y reduce la deflexión, dando como resultado una matriz polimérica cada vez más estable frente a temperaturas elevadas y cargas mecánicas.

### 6.2.2.2. Familia de muestras con matriz PS

El poliestireno (gris) se emplea como referencia para comprender cómo distintas morfologías —discos de PEO y estructuras 1D de diferente longitud— alteran la organización estructural y, en consecuencia, el comportamiento mecánico del material. En la Figura 6.8 se ilustran los perfiles de E', E'', *probe position* y tan δ para las formulaciones PS (gris), H-PS-sinTT (azul), H-PS-5 °C (verde), H-PS-20 °C (rosa) y L-PS (naranja). La Tabla 6.6 recoge los valores de E' a 25 °C y 60 °C junto con observaciones sobre la participación de la fase PEO.

Módulo de almacenamiento (E')

En cuanto a E', se aprecia a 25°C un aumento marcado al introducir estructuras 1D de H-BCP (alto peso molecular), recubiertas con PS de alto peso molecular (102 kmol/g). En la Figura 6.8(a) y Tabla 6.7, se observa que el PS puro exhibe un E' de 882,6 MPa, mientras que H-PS-5°C y H-PS-20°C llegan a 1302,3 MPa y 1223,8 MPa, respectivamente, lo que evidencia la función reforzante de dichas estructuras.



Figura 6.8. Relación entre el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida, tan  $\delta$  y el desplazamiento de la sonda en función de la temperatura. (a) Curvas de módulo E', (b) Curvas de módulo E'', (c) Probe position y (d) Factor de disipación tan  $\delta$  para los distintos materiales con matriz PS: PS (gris), H-PS-sinTT (azul), H-PS-5 °C (verde), H-PS-20 °C (rosa) y L-PS (naranja).

Por el contrario, L-PS presenta el valor más bajo (824,86 MPa), reflejando un posible efecto plastificante asociado con sus estructuras más largas y el recubrimiento más corto. A 60°C, H-PS-5°C se mantiene en 581,56 MPa, mientras H-PS-20°C desciende a 48,13 MPa, lo que revela que, pese a su elevada rigidez inicial, H-PS-20°C pierde estabilidad térmica en mayor medida. H-PS-sinTT, por su parte, alcanza 66,25 MPa, situándose en un punto intermedio que sugiere una contribución moderada de los discos de PEO.

Tabla 6.7. Parámetros	derivados	de DMA	para la	familia	de r	nuestras	con
matriz PS.							

Muestra	E' a 25°C	Observaciones
	(MPa)	
PS	882,6	Matriz
H-PS-sinTT	1113	Aumento, inclusión de discos de PEO en la matriz
H-PS-5 °C	1302,3	Mayor estabilidad térmica, contribución de estructuras 1D cortas.
H-PS-20 °C	1223,8	Mayor rigidez a bajas temperaturas y pérdida de estabilidad
		térmica.
L-PS	824,86	Reducción marcada, probablemente por el efecto plastificante de
		estructuras muy largas.

Probe position

En estos perfiles se refleja la deformación global bajo carga y temperatura. Según la Figura 6.8(b) y la tabla 6.8, el PS muestra la mayor deformación a 70 °C (–5,1 mm), indicando su limitada resistencia mecánica a altas temperaturas. Las formulaciones con estructuras 1D recubiertas por H-BCP, sobre todo H-PS-5°C (–0,31 mm), exhiben una deformación significativamente menor, denotando su gran rigidez. H-PS-20°C (– 5,04 mm) combina alta rigidez a bajas temperaturas con una drástica pérdida de estabilidad térmica en la región de 70°C, mientras que L-PS (–5 mm) muestra un comportamiento intermedio, probablemente relacionado con su recubrimiento más corto y la disposición de sus cadenas. H-PS-sinTT (–1,45 mm) revela menor deformación que el PS puro, poniendo en evidencia un refuerzo moderado por la inclusión de discos de PEO.

Tabla 6.8. Parámetros	derivados	de	DMA	para	la	familia	de	muestras	con
matriz PS.									

Muestra	Cambio de	Deflexión a 70°C	Observaciones
	pendiente (°C)	(mm)	
PS	51,2	-5,1	Baja resistencia a 70 °C.
H-PS-sinTT	66,68	-1,45	Mayor rigidez y menor deformación que PS.
H-PS-5 °C	79,53	-0,31	Máximo refuerzo y mínima deformación a 70 °C.
H-PS-20 °C	61,32	-5,04	Mejoría leve en rigidez y alta deformación a
			70 °C.
L-PS	53,66	-5,06	Ligero incremento en temperatura de
			ablandamiento y gran deformación final.

Módulo de pérdida (E'')

En lo concerniente a E", el PS puro exhibe un pico característico (264,46 MPa) a 33,4°C, reflejando la relajación principal de la matriz. Según la Figura 6.8(c) y la tabla 6.9, H-PS-sinTT (291,37 MPa, 46,52°C) desplaza ligeramente este pico a temperaturas más elevadas, debido a cierta restricción impuesta por los discos de PEO. H-PS-5°C (313 MPa, 58,7°C) presenta el pico de E" más alto y a la mayor temperatura, prueba de la fuerte limitación de la movilidad molecular que generan sus estructuras 1D cortas. Por el contrario, H-PS-20°C (199 MPa, 45,7°C) y L-PS (199 MPa, 46,82°C) muestran picos menos marcados a temperaturas más bajas, lo que sugiere un comportamiento mecánico menos estable térmicamente, sea por el mayor tamaño de las estructuras (H-PS-20°C) o por una menor cohesión interfacial (L-PS).

	Tabla 6	.9. Parámetro	s derivados	de	DMA	para	la	familia	de	muestras	con
matriz DS	matriz	DC									

Muestra	Pico E'' Temperatura del Observaciones				
	(MPa)	pico E'' (°C)			
PS	264,46	33,4	PS puro, transición vítrea bien definida con alta		
			disipación de energía.		
H-PS-sinTT	291,37	46,52	Desplazamiento del pico de E'', sugiriendo		
			restricción parcial de movilidad por discos de PEO.		
H-PS-5 °C	313	58,7	Mayor E" y desplazamiento a mayor temperatura,		
			indicando fuerte restricción de movilidad por		
			estructuras 1D cortas.		
H-PS-20 °C	199	45,7	Menor disipación de energía y transición menos		
			marcada, sugiriendo mayor cohesión estructural.		
L-PS	199	46,82	Disipación heterogénea debido al apilamiento de		
			estructuras largas, con menor cohesión interfacial.		

Factor de amortiguamiento (tan  $\delta$ )

Tan  $\delta$  permite ubicar la Tg de la fracción mayoritaria de PS. En la Figura 6.8(d) y Tabla 6.10, se observa que el máximo de tan  $\delta$  aparece a 46°C para el PS. Mientras que en H-PS-sinTT se desplaza a 55°C, lo cual revela una movilidad ligeramente restringida por la presencia de discos de PEO, H-PS-5°C alcanza 70°C, confirmando la fuerte reducción de movilidad segmental en la matriz. H-PS-20°C muestra un pico de tan  $\delta$  más difuso, lo que apunta a una respuesta mecánica compleja y con menor disipación concentrada en un rango preciso. L-PS retoma un máximo cercano a 46°C, aunque con una forma de pico más heterogénea, reflejando zonas con elevada cristalización de PEO y otras prácticamente libres de dichos dominios.

#### Capítulo 6 Propiedades finales de los materiales

Tabla 6.10. Parámetros derivados de DMA para la familia de muestras con matriz PS.

Muestra	Tg tan δ (°C)	Observaciones
PS	46	Máxima movilidad segmental en la zona de Tg, característico del PS
		puro.
H-PS-sinTT	55	Desplazamiento de Tg tan $\delta$ debido a la restricción parcial de
		movilidad impuesta por los discos de PEO.
H-PS-5 °C	70	Aumento notable de Tg tan $\delta,$ indicando una movilidad altamente
		restringida debido a la presencia de estructuras 1D cortas.
H-PS-20 °C	55	Menor movilidad segmental con una transición menos definida, lo
		que sugiere una mayor cohesión estructural pero menor estabilidad
		térmica.
L-PS	46	Restricción parcial de la movilidad segmental debido al apilamiento
		de estructuras largas, con una disipación heterogénea de energía.

Cuando la cristalinidad en la fase PEO aumenta, se eleva la Tg del sistema y la relajación se amplía, desplazando el pico de pérdida a temperaturas mayores y dificultando la asignación de un valor único de Tg, conforme a lo expuesto por Takayanagi et al [5]. En estos materiales, la coexistencia de zonas cristalinas y amorfas implica que las cadenas de PS vean restringido su movimiento, de modo que el comportamiento mecánico-dinámico resulta más complejo.

En conjunto, se confirma que la morfología inducida por la fase PEO ejerce un efecto directo en la capacidad de almacenar y disipar energía mecánica. Las estructuras 1D recubiertas con H-BCP pueden reforzar significativamente la matriz PS y desplazar la transición vítrea hacia temperaturas más altas, mientras que fases excesivamente largas (como en L-PS) o con menor cohesión (H-PS-20°C) no mantienen la misma estabilidad termo mecánica. Asimismo, la disipación de energía (E'' y tan  $\delta$ ) sufre modificaciones notables según el grado de cristalinidad, ya que los dominios cristalinos de PEO restringen la movilidad polimérica y ensanchan la región de transición. Por tanto, ajustar

la longitud y la continuidad de la fase PEO, así como su cristalinidad, resulta clave para modular la respuesta mecánico-dinámica de las mezclas PS-BCP.

### 6.2.2.3. Familia de muestras con matriz de DVB

La Figura 6.9 muestra el comportamiento de E' y tan  $\delta$  en función de la temperatura para dos materiales: 100% DVB y L-DVB, las cuales difieren fundamentalmente en su densidad de entrecruzamiento y en la segregación de fases. Estos hallazgos, complementados por los datos de la Tabla 6.11, ponen de manifiesto las diferencias esenciales entre 100% DVB y L-DVB.



Figura 6.9. Relación entre el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida, tan  $\delta$  y el desplazamiento de la sonda en función de la temperatura. (a) Curvas de módulo E', (b) Curvas de módulo E'', (c) Probe position y (d) Factor de disipación tan  $\delta$  100% DVB (magenta) y L-DVB (verde).

Muestra	E' a 25°C	E' a 60°C	Deflexión a 70°C	Pico de E",	T° pico E''	Tg tan $\delta$
	(MPa)	(MPa)	(mm)	(MPa)	(°C)	(°C)
L-DVB	864,54	499,4	0,0003	96,12	67,4	74,85
100% DVB	1124,3	970,88	0,007	Х	Х	Х

Tabla 6.11. Parámetros derivados de DMA para L-DVB y 100% DVB.

A diferencia del 100% DVB, en el cual la alta densidad de entrecruzamiento hace prácticamente inobservable la transición vítrea en el rango de temperaturas medido, L-DVB presenta una relajación más definida, como lo demuestran su pico de E" cercano a 67,4°C y el máximo de tan δ hacia 74,85°C. Esto indica que, si bien L-DVB conserva una rigidez notable (por ejemplo, un E' de 499,4 MPa a 60°C y una deflexión de tan solo 0,003 mm a 70°C), la presencia de estructuras largas y discos —obtenidas a partir del gel físico inicial— genera zonas con algo de movilidad molecular, lo que permite detectar un pico de disipación de energía. En cambio, el 100% DVB, al carecer de esas regiones menos entrecruzadas, mantiene un módulo más elevado y estable sin mostrar un pico claro de E", evidenciando una red tan densa que la relajación principal queda desplazada o muy diluida. De esta manera, las diferencias entre uno y otro material se originan tanto en la densidad de entrecruzamiento como en la morfología segregada que surge del autoensamblado en L-DVB.

# 6.2.3. Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron en condiciones ambientales controladas (30°C y 55% de humedad relativa). Para ello, los sustratos se limpiaron previamente con etanol y se dejaron estabilizar en atmósfera durante 30 minutos antes de comenzar el ensayo. A continuación, se depositaron gotas de 5 µL de agua ultrapura (resistividad de 18,2 MΩ·cm a 25°C) con ayuda de una micropipeta automática. Una vez puesta la gota, se esperaron 30 segundos para garantizar que la misma alcanzara el equilibrio antes de capturar la imagen con una cámara de alta resolución acoplada a un sistema óptico bajo iluminación uniforme. El ángulo de contacto se determinó por análisis digital, tomando el promedio de ambos lados de la gota con su correspondiente desviación estándar, a partir de al menos diez repeticiones.

Cabe recordar que, en cada sistema, la masa del bloque PS difiere: en L-BCP, el bloque PS ronda los 28k, mientras que en H-BCP alcanza los 102k. Dicho bloque de PS se dispone alrededor de las estructuras cristalinas de PEO, afectando la accesibilidad de estos dominios hidrofílicos a la interfase aire-sólido y, por tanto, influyendo en el ángulo de contacto. En la Figura 6.10 se observa la relación entre el ángulo de contacto y el tipo de muestra, donde se aprecia cómo la incorporación del bloque PS y la morfología del PEO afectan la humectabilidad de la superficie.



Figura 6.10. Relación entre el ángulo de contacto y el tipo de material.

#### Capítulo 6 Propiedades finales de los materiales

En la Tabla 6.12 se presenta un resumen comparativo que incluye las muestras, sus ángulos de contacto medidos y la interpretación correspondiente. Por ejemplo, las superficies formadas por matrices puras de PS y DVB exhiben ángulos de contacto de 84,87° y 83,21°, respectivamente, confirmando su carácter hidrofóbico intrínseco. Sin embargo, al introducir estructuras derivadas de BCPs, la superficie se modifica no solo por la presencia de dominios de PEO, sino también por la acción del bloque PS que, al rodear dichos dominios cristalinos, actúa como barrera, reduciendo la exposición del componente hidrofílico.

Tabla 6.12. Resultados del ángulo de contacto y análisis interpretativo de cada muestra.

Ángulo de	Interpretación
contacto (°)	
84,87	Superficie hidrofóbica sin dominios de PEO
83,21	Similar a PS; ligera variación por entrecruzamiento
75,66	Mayor exposición de PEO; influencia del bloque PS largo
85,64	Estructuras ordenadas y compactas; menor accesibilidad del PEO
89,14	Estructuras cristalinas más largas; mayor cobertura del bloque PS y
	menor exposición de PEO
76,69	Extensas estructuras de PEO con mayor accesibilidad; bloque PS corto,
	menos restrictivo
75,12	Comportamiento similar a L-PS; el entrecruzamiento de DVB no altera
	significativamente la accesibilidad de PEO
	Ángulo de contacto (°) 84,87 83,21 75,66 85,64 89,14 76,69 75,12

El efecto del peso molecular es especialmente notable en los sistemas con H-BCP (PS de 102\*10<sup>3</sup> g/mol), donde se forma una envoltura más robusta alrededor de los cristales de PEO, limitando la interacción con la gota. Sin embargo, en estas mismas muestras aparece un gran número de estructuras pequeñas y bordes expuestos ("sitios desprotegidos"), lo que facilita en ciertas zonas la presencia de PEO en la superficie y contrarresta, en parte, el efecto protector del bloque PS. Como consecuencia, el ángulo de contacto puede variar según la proporción de dichos sitios accesibles.

En las muestras con H-BCP, la formación de nanocintas de PEO relativamente cortas (a 5°C y 20°C) con un recubrimiento de PS de alto peso molecular favorece ángulos de contacto más elevados (85,64° y 89,14°, respectivamente), puesto que el PEO queda menos accesible al medio. Sin embargo, en H-PS-sinTT, la presencia de discos de PEO brinda una mayor exposición de los núcleos de PEO, presentando una marcada disminución en el ángulo de contacto (75,66°).

La Figura 6.11 muestra la gota sobre la superficie de H-PS-20 °C. En contraposición, las formulaciones con L-BCP generan estructuras mucho más largas — superiores a 10000 nm—, atribuibles a una mayor movilidad del PEO durante el proceso de elongación micelar. Dado que el bloque PS presenta menor masa (28K) y, por ende, resulta menos restrictivo, la superficie exhibe una mayor exposición del PEO, reflejada en un ángulo de contacto menor (75,12°). En la Figura 6.11 se ilustra la gota sobre L-PS.



Figura 6.11 Influencia de la exposición del PEO. Comparación de ángulos de contacto en H-PS-20°C y L-PS.

# 6.3 Conclusiones

El análisis TGA evidencia que tanto la estructura de la matriz (termorrígida o termoplástica) como la inclusión de nanoestructuras de BCPs ejercen una influencia determinante en la degradación térmica. En las matrices entrecruzadas, la elevada densidad de entrecruzamiento incrementa la estabilidad térmica, elevando las temperaturas de degradación y promoviendo la formación de char en comparación con las matrices termoplásticas.

Por otra parte, la incorporación de BCPs permite modular el comportamiento térmico en función de la morfología de la fase PEO. En los sistemas con H-BCP, donde se generan dominios de PEO pequeños o intermedios, se observa un retraso en el inicio de la degradación y, en algunos casos, un incremento del residuo final. En contraste, el sistema con L-BCP, que forma dominios de mayor extensión, retrasa todavía más el comienzo de la degradación, y promueve una combustión más completa, dejando un residuo considerablemente menor. Estos resultados evidencian que, a través del control de la red polimérica (densidad de entrecruzamiento) y la disposición de la fase PEO (definida por el tipo de morfología y BCP), es posible adaptar la estabilidad térmica y la trayectoria de degradación de manera específica para cada aplicación.

Asimismo, los ensayos DMA confirman que tanto la morfología de las estructuras 1D como la densidad de entrecruzamiento son determinantes para la respuesta termomecánica de las muestras. Por un lado, las nanocintas formadas por el autoensamblado de BCPs pueden funcionar como refuerzos eficaces, aumentando considerablemente el módulo E' y desplazando la Tg hacia temperaturas mayores, tal como se aprecia en H-PS-5°C y L-DVB, cuyos picos bien definidos de E" y tan  $\delta$  demuestran la presencia de

regiones con movilidad molecular apreciable. Por otro lado, en materiales con una densidad de entrecruzamiento muy elevada, como el 100 % DVB, la rigidez de la red impide identificar con claridad los picos de E" o tan  $\delta$ , puesto que la movilidad segmental se ve fuertemente restringida. En este sentido, la clave para regular el equilibrio entre rigidez y disipación de energía radica en ajustar la longitud, continuidad y disposición de las nanocintas (las cuales modifican la microestructura y aportan refuerzo), junto con la cantidad de DVB, que determina el grado de amplitud o restricción de la región de transición vítrea y, por ende, la estabilidad mecánico-térmica global.

Finalmente, tanto la masa total del BCP como la del bloque PS resultan esenciales para determinar la morfología de los dominios de PEO y, por lo tanto, la humectabilidad superficial. Las diferencias observadas entre las matrices puras y aquellas modificadas con PS-*b*-PEO se deben, en parte, a la envoltura de PS que recubre los cristales de PEO y regula su accesibilidad. Además, en los materiales con H-BCP, la proliferación de estructuras pequeñas y bordes (sitios sin recubrimiento de PS) puede influir de forma notable en los valores de ángulo de contacto. Este estudio pone de relieve la importancia de controlar la composición y la arquitectura morfológica de los BCP para desarrollar superficies con propiedades de mojabilidad específicas, abriendo nuevas posibilidades en el diseño de recubrimientos funcionales.

# 6.4. Referencias

- Dasgupta, A.; Bhandarkar, S.M. A Generalized Self-Consistent Mori-Tanaka Scheme for Fiber-Composites with Multiple Interphases. *Mechanics of Materials* 1992, 14, 67–82, doi:https://doi.org/10.1016/0167-6636(92)90019-A.
- Choi, J.; Shin, H.; Cho, M. A Multiscale Mechanical Model for the Effective Interphase of SWNT/Epoxy Nanocomposite. *Polymer (Guildf)* 2016, *89*, 159–171, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.02.041.
- Kim, H.; Choi, J. Interfacial and Mechanical Properties of Liquid Crystalline Elastomer Nanocomposites with Grafted Au Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study. *Polymer (Guildf)* 2021, 218, 123525, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123525.
- Chartoff, R.P.; Weissman, P.T.; Sircar, A. The Application of Dynamic Mechanical Methods to T g Determination in Polymers: An Overview. Assignment of the glass transition 1994.
- 5. Takayanagi, M.; Kajiyama, T. Structural Factors in Deformation of Crystalline Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 1973, *8*, 1–27.
Capítulo 7

Conclusiones

# Índice

7.1. Recapitulación de objetivos	235
7.2. Principales hallazgos	235
7.3. Perspectivas de investigación	239
7.4. Conclusión	241

# 7.1. Recapitulación de objetivos

En esta sección se integran los hallazgos experimentales y teóricos, relacionándolos con los objetivos de la Tesis: 1. Determinar la relación entre los diferentes parámetros estructurales del copolímero de bloque seleccionado (naturaleza química, peso molecular, relación de bloques y grado de cristalinidad) y la morfología final desarrollada. 2. Comprender el efecto de las condiciones de síntesis sobre el proceso de autoensamblado de copolímeros de bloque semicristalinos. 3. Establecer protocolos generales de síntesis de dispersiones micelares de copolímeros de bloque semicristalinos en matrices poliméricas basada en poli(estireno) (PS). 4. Determinar la relación entre la morfología obtenida y las propiedades finales de los materiales desarrollados.

A lo largo de los capítulos, se abordó la preparación de nanoestructuras basadas en PS-*b*-PEO mediante un enfoque combinado de termodinámica y cinética. El uso del modelo de Flory-Huggins (F-H) y la construcción de diagramas de fases (binarios y ternarios) permitió predecir la miscibilidad y la separación de fases, mientras que la fotopolimerización fue esencial para "congelar" la morfología deseada en la escala nanométrica. Esta metodología posibilitó la formación de estructuras 1D de PEO dispersas en matrices de poliestireno, con especial atención en el control de la cinética de cristalización y la estabilidad térmica de las nanoestructuras resultantes.

# 7.2. Principales hallazgos

En esta investigación se validó la importancia de integrar el análisis termodinámico (a partir del modelo F-H y la construcción de diagramas de fases) con el

control cinético (fotopolimerización) para dirigir la formación de nanoestructuras en matrices poliméricas. Se determinó que los sistemas St-PS y St-PEO siguen un comportamiento UCST, evidenciando la posibilidad de predecir la desmezcla del homopolímero PEO durante la polimerización del estireno. Este hecho, combinado con una cinética de fotopolimerización cuidadosamente controlada, permitió conservar la morfología deseada antes de la vitrificación de la matriz, cumpliendo así parte de los *objetivos 1 y 2.* Asimismo, se mostró que la ventana de tiempo necesaria para el crecimiento y ensamblado de micelas discóticas en nanocintas puede ajustarse mediante la variación de los tiempos de irradiación y la temperatura de polimerización.

Termodinámica, cinética y validez de la metodología propuesta. Se construyeron diagramas de fases binarios (St-PS y St-PEO) y ternarios (St-PS-PEO), lo que permitió identificar las zonas de miscibilidad e inmiscibilidad, y con ello, predecir la separación de fases y la consiguiente cristalización del PEO. El uso simultáneo de la cinética de fotopolimerización garantizó que dichas condiciones de desmezcla se mantuvieran el tiempo suficiente para que las micelas discóticas, formadas en las primeras etapas, crecieran hasta convertirse en nanocintas. Así, quedó justificado que la metodología basada en la integración de estas dos perspectivas (termodinámica y cinética) es eficaz para el diseño de nanoestructuras con propiedades específicas.

Formación de nanocristales 1D en matrices termoplásticas: influencia de la masa molar y la relación de bloques. Los ensayos realizados en distintos copolímeros PS-b-PEO (L-BCP, M-BCP, H-BCP) mostraron una clara dependencia entre la masa molar, la longitud del bloque corona, la estabilidad micelar y, por ende, la morfología final. Con el L-BCP, se favoreció el acoplamiento extremo a extremo de micelas para originar

nanocintas de alta relación de aspecto, mientras que el M-BCP derivó en macroseparación de fases y el H-BCP produjo micelas discoidales cortas. No obstante, un tratamiento térmico intermedio permitió promover la coalescencia de micelas en el H-BCP, generando cintas de mayor longitud. Esto refuerza el *objetivo 1*, al demostrar cómo los parámetros estructurales del BCP (especialmente la masa molar y la proporción de bloques) influyen en la morfología; así como el *objetivo 2*, al evidenciar la importancia de las condiciones de síntesis y postratamiento térmico.

Matrices termorrígidas y superación de inestabilidades térmicas. Para evitar la ruptura de las nanocintas por encima de la Tg de la matriz termoplástica de PS, se diseñó un protocolo que incluyó la sustitución, parcial o total, de estireno por divinilbenceno con el fin de crear una matriz entrecruzada. El sistema inicial RIMPS + CDSA fracasó en estabilizar las micelas 1D, mostrando macroseparación de fases. Por ello, se implementó un protocolo de autoensamblado inicial que generó una solución gelificada antes del curado. De esta forma, la matriz entrecruzada pudo preservar la morfología 1D incluso tras un calentamiento a 150°C, extendiendo considerablemente el rango de aplicabilidad del material. Este logro, confirma la validez de los protocolos de síntesis adaptados a diferentes matrices *(objetivo 3)* y la relevancia de la manipulación cinética para regular la formación de nanoestructuras termorrígidas.

Propiedades térmicas, mecánicas y de superficie asociadas a la morfología (objetivo 4). Los resultados de TGA evidenciaron que la densidad de entrecruzamiento de la matriz y la distribución de la fase PEO influyen directamente en la resistencia a la degradación térmica. Mientras que las redes termorrígidas retrasan la degradación y promueven un residuo mayor, las matrices termoplásticas presentan menor estabilidad.

La presencia de BCPs, y en particular de nanocintas de PEO, actúa en algunos casos como barrera adicional al inicio de la degradación, aunque el grado de subenfriamiento y la disposición morfológica pueden modificar la formación del residuo final.

Por otro lado, los ensayos de DMA confirmaron la función de las estructuras 1D como refuerzos, incrementando el módulo de almacenamiento y desplazando la Tg aparente, siempre y cuando la red no sea tan rígida como para anular la movilidad segmental. Finalmente, en cuanto a la humectabilidad superficial, el tamaño de los dominios de PEO y la longitud del bloque PS determinan el grado de recubrimiento de las nanocintas, modulando el ángulo de contacto y evidenciando la posibilidad de diseñar recubrimientos funcionales con propiedades superficiales específicas.

La metodología desarrollada (análisis de fases y cinética de fotopolimerización) demostró su efectividad para obtener estructuras 1D de PEO en matrices de PS, tanto termoplásticas como termorrígidas. El factor clave para la formación de estructuras 1D fue la relación de volúmenes y la masa molar de cada bloque, lo que definió la estabilidad de las micelas semicristalinas al crecer durante la polimerización. Además, el uso de DVB para introducir enlaces entrecruzados en la matriz permitió superar la inestabilidad térmica observada por encima de la Tg de la matriz de PS, garantizando la conservación de la morfología de alta relación de aspecto en un rango más amplio de temperaturas. A su vez, se establecieron protocolos generales que integran fotocurado, autoensamblado y postratamientos térmicos, susceptibles de ser adaptados a otros copolímeros de bloque semicristalinos.

# 7.3. Perspectivas de investigación

La presente investigación sienta las bases para profundizar en múltiples líneas de trabajo, tanto desde la comprensión fundamental de la cristalización y el autoensamblado de copolímeros semicristalinos como desde la ampliación de sus aplicaciones tecnológicas. A continuación, se describen algunas de estas perspectivas:

*Caracterización avanzada in situ.* El uso de técnicas de dispersión de rayos X con radiación sincrotrón (SAXS/WAXS) durante la fotopolimerización permitiría capturar la dinámica temprana de segregación y cristalización de la fase PEO, ofreciendo información crucial sobre la nucleación de micelas y los mecanismos de acoplamiento extremo a extremo que conducen a las estructuras 1D.

La criomicroscopía electrónica de transmisión (Cryo-TEM) resultaría igualmente valiosa para visualizar las nanoestructuras en condiciones cercanas al estado nativo, minimizando los artefactos causados por la desecación a temperatura ambiente y proporcionando datos más precisos sobre la distribución y la morfología de las micelas.

*Exploración de otras formulaciones.* La incorporación de nanopartículas o moléculas activas en la fase PEO (agentes antimicrobianos, iones conductores o moléculas fluorescentes) abriría la puerta a nuevas funcionalidades, como conducción iónica, respuesta a estímulos ambientales o liberación controlada de sustancias, lo que incrementaría el potencial de estos materiales en sectores como biomedicina o electrónica.

*Evaluación de propiedades mecánicas*. Más allá del análisis mediante DMA, la realización de ensayos de tracción permitiría caracterizar en mayor detalle la resistencia

y ductilidad global de los nanocompuestos, información de gran utilidad para aplicaciones que requieran cierto nivel de carga o deformación.

*Ensayos de envejecimiento acelerado.* La exposición controlada a luz UV, humedad y variaciones cíclicas de temperatura es esencial para determinar la estabilidad a largo plazo de las nanoestructuras, así como la resistencia de la matriz frente a la degradación oxidativa o fotoinducida. Llevar a cabo ensayos en cámaras climáticas con condiciones controladas de irradiación y humedad permitiría estimar la vida útil de los materiales y su desempeño en escenarios de uso real (envases, recubrimientos exteriores, componentes electrónicos, etc.).

Aplicación como recubrimientos avanzados. Hasta ahora, el estudio se ha enfocado principalmente en formulaciones en *bulk*. Sin embargo, la elaboración de películas delgadas (por ejemplo, mediante *spin-coating* o rociado) representa una oportunidad para investigar la orientación de las nanocintas sobre diferentes sustratos y analizar su posible utilización como barreras selectivas o recubrimientos funcionales. Comprender el proceso de fotocurado en película delgada resultaría determinante para optimizar la microestructura y garantizar las propiedades de barrera, estabilidad térmica y resistencia mecánica necesarias en aplicaciones industriales.

En conjunto, todas estas líneas de investigación constituyen oportunidades claras para trasladar el conocimiento generado a soluciones concretas en el ámbito de la ciencia de polímeros y materiales compuestos. Con ello, se incrementaría el potencial aplicado de los copolímeros semicristalinos PS-*b*-PEO, permitiendo el desarrollo de membranas, recubrimientos y dispositivos con propiedades avanzadas y mayor robustez frente a condiciones extremas o de larga duración.

# 7.4. Conclusión

Los resultados obtenidos validan la estrategia de combinar el modelo de Flory-Huggins con el control cinético de la fotopolimerización y tratamientos térmicos para diseñar la morfología de copolímeros semicristalinos PS-*b*-PEO a escala nanométrica. Dicha metodología permitió generar nanoestructuras de alta relación de aspecto en matrices termoplásticas y termorrígidas, superando las limitaciones térmicas propias de la matriz de PS. De este modo, se cumple el objetivo principal de dilucidar la influencia de las condiciones de síntesis y procesamiento sobre la morfología y las propiedades finales, aportando un panorama amplio sobre la manipulación de fases, la estabilidad térmica y las posibles aplicaciones de estos materiales avanzados. La versatilidad de los protocolos propuestos, así como la identificación de limitaciones y retos futuros, sientan una base sólida para continuar explorando la ingeniería de polímeros nanoestructurados orientada a campos tan diversos como el envasado inteligente, la electrónica flexible o la industria de recubrimientos. Capítulo 8

# Metodología experimental y

equipamiento

# Índice

8.1. Materiales	4
8.1.1. Solventes	4
8.1.2. Monómeros formadores de las matrices	4
8.1.3. Homopolímeros	6
8.1.4. Copolímeros	9
8.1.5. Iniciadores	3
8.1.6. Coiniciadores	4
8.2. Preparación de muestras25	5
8.2.1. Mecanismo de microseparación de fases inducido por reacción (RIMPS). 25	5
8.2.2. Mecanismo de autoensamblado inicial (AI)	7
8.3. Equipamiento y técnicas258	8
8.3.1. Fuente de luz 25	8
8.3.2. Técnicas ópticas	8
8.3.3. Técnicas de caracterización térmica	0
8.3.4. Técnicas de caracterización morfológica	1
8.3.5. Ensayos mecánicos	4
8.3.6. Otras técnicas	5
8.3.7. Herramientas de análisis y software Utilizado	7
8.4. Referencias	8

# 8.1. Materiales

#### 8.1.1. Solventes

Se emplearon diversos solventes en el desarrollo de este estudio para satisfacer diferentes necesidades experimentales, como se ilustra en la Figura 8.1. En primer lugar, se utilizó el acetonitrilo. Se empleó para disolver los fotoiniciadores en los estudios cinéticos de descomposición debido a su baja viscosidad y alta polaridad, lo que facilita una mejor solubilidad de los compuestos y permite obtener mediciones más precisas en los análisis espectroscópicos. Además, su transparencia en la región UV-Vis lo hace ideal para la determinación de la velocidad de descomposición de los fotoiniciadores. Finalmente, el tetrahidrofurano (THF) se utilizó como eluyente en la preparación de la fase móvil para los análisis de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). El THF fue seleccionado por su capacidad para disolver una amplia gama de polímeros y su compatibilidad con las columnas empleadas, lo que garantiza un análisis preciso de la distribución de pesos moleculares en las muestras de polímeros sintetizados durante este estudio.



Figura 8.1. Solventes usados. (a) Tetrahidrofurano. (b) Acetonitrilo.

#### 8.1.2. Monómeros formadores de las matrices

El monómero estireno (St) es un compuesto vinílico con una funcionalidad de dos, que actúa como solvente reactivo para la formación de la matriz polimérica. La polimerización del estireno ocurre cuando las moléculas de St se enlazan entre sí, formando largas cadenas de poliestireno, tal como se indica en la Figura 8.2. Esta reacción puede iniciarse de manera espontánea en presencia de factores como la luz o el calor. Para prevenir una polimerización no deseada durante el almacenamiento, se utiliza hidroquinona como agente inhibidor de radicales libres, evitando así la formación prematura de polímero.

En los estudios de cinética de polimerización por radicales libres llevados a cabo en esta investigación, se destiló previamente el estireno bajo vacío para eliminar la hidroquinona y permitir que la reacción ocurra de forma controlada. La matriz termoplástica de PS fue obtenida mediante un proceso de fotopolimerización en masa, seleccionado por su simplicidad y eficacia, ya que no requiere el uso de solventes y proporciona un mayor control sobre las condiciones de polimerización. El monómero St, una vez destilado, fue envasado en frascos ámbar, sellados y almacenados protegidos de la luz a 5°C para prevenir su polimerización.



Figura 8.2.Esquema de la fotopolimerización del St para formar la matriz de poliestireno.

Por otro lado, el monómero divinilbenceno (DVB) es un compuesto vinílico con una funcionalidad de cuatro, que se utiliza como agente entrecruzante en las mezclas con estireno. El DVB comercialmente disponible consiste en una mezcla con una proporción aproximada de 2:1 de los isómeros meta (m-DVB) y para (p-DVB), como se muestra en las Figuras 8.3 (a) y (b). Durante la síntesis, el o-DVB tiende a transformarse en naftaleno, lo que explica su escasa presencia en las mezclas comerciales. Además, esta mezcla contiene los isómeros correspondientes del dietilbenceno, representados en las Figuras 8.3 (c), (d) y (e). Los isómeros m-DVB y p-DVB son los predominantes en la composición comercial [1].



Figura 8.3. Isómeros presentes en el DVB comercial. (a) m-DVB. (b) p-DVB. (c) 1,2-dietilbenceno. (d) 1,3-dietilbenceno. (e) 1,4-dietilbenceno.

El DVB se utilizó como agente entrecruzante en las formulaciones con St para la preparación de redes poliméricas, así como en sistemas de DVB puro para obtener un mayor grado de entrecruzamiento.

# 8.1.3. Homopolímeros

Se emplearon homopolímeros de PS adquiridos de *Polymer Source*<sup>™</sup>, con índices de polidispersidad (IP) entre 1,05 y 1,07, y una secuencia ascendente de masa molar promedio en número (Mn) con valores de 1000, 20800, 83500 y 217000 g/mol. La estructura general del PS se muestra en la Figura 8.4.



Figura 8.4. Estructura química del poliestireno, PS.

Adicionalmente, se utilizó el homopolímero poli(óxido de etileno) (PEO), también adquirido de *Polymer Source*<sup>™</sup>, cuya estructura se presenta en la Figura 8.5. El PEO utilizado tiene una Mn de 13000 g/mol y un IP de 1,10. Este material se empleó para estimar el tiempo de separación de fases del PEO durante la fotopolimerización del estireno, así como para evaluar el comportamiento termodinámico de mezclas binarias no reactivas de St/PEO, con concentraciones en un rango del 2,5% al 12,5% p/p de PEO.



Figura 8.5. Estructura química del poli(óxido de etileno), PEO.

En la Figura 8.6 se presentan los resultados de tres barridos térmicos realizados a una muestra de PEO, con una velocidad de 10°C/min. Las transiciones térmicas detectadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron las siguientes: en el primer barrido de calentamiento, se observó una temperatura de fusión (Tf) de 63°C [2].



Figura 8.6. Termograma DSC con barridos a 10 °C/min del homopolímero PEO. Las flechas rojas indica la dirección del barrido térmico.

Posteriormente, durante el barrido de enfriamiento, se registró una transición exotérmica atribuida a la cristalización del material, con una temperatura de 40,8°C. En el segundo barrido de calentamiento, se detectó nuevamente una Tf de 64,5°C, correspondiente a los cristales formados durante el enfriamiento previo.

Como análisis complementario del PEO, se identificaron los picos característicos de su fase cristalina mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Se realizó un barrido en 20 en el rango de 5° a 45°. En la Figura 8.7, se observan dos picos dominantes en las posiciones de 20 cercanas a 19° y 23°, los cuales se atribuyen a las reflexiones de los planos cristalográficos (120) y (112/032), respectivamente[3].



Figura 8.7. Difractograma del homopolímero PEO.

# 8.1.4. Copolímeros

#### 8.1.4.1. Copolímeros en bloque anfifílicos

Se emplearon tres copolímeros en bloque del tipo poli(estireno-bloque-óxido de etileno) (PS-*b*-PEO) adquiridos de Polymer Source<sup>™</sup>. Estos copolímeros están compuestos por un bloque semicristalino de PEO enlazado covalentemente a un bloque amorfo de PS. La estructura general de estos copolímeros se muestra en la Figura 8.8.



Figura 8.8. Estructura química del poli(estireno-*bloque*-óxido de etileno), PS-*b*-PEO.

Las formulaciones seleccionadas presentan un aumento progresivo en la masa molar, comenzando con L-BCP (Mn = 43000 g/mol), seguido de M-BCP (Mn = 90000 g/mol) y, finalmente, H-BCP. Estas formulaciones también difieren en la relación de volúmenes entre los bloques constituyentes. Tanto L-BCP como H-BCP tienen una relación de volumen PS de 3:1, mientras que M-BCP presenta una relación de volumen PS de 2:1.

En la Tabla 8.1 se detalla la nomenclatura utilizada para los copolímeros en bloque (BCPs), junto con la información proporcionada por el fabricante: masa molar, porcentaje en peso del bloque de PEO en el BCP (PEO/BCP), IP, así como los eventos térmicos más relevantes, tales como la temperatura de transición vítrea (Tg), la temperatura de fusión (Tf) y la temperatura de cristalización (Tc).

Tabla 8.1 Longitud de bloques, polidispersidad y transiciones térmicas relevantes de los BCPs.

Denominación	$M_n * 10^3$	$M_w/M_n$	Muestra #	PEO/BCP	$T_g^{PS}$	$T_{g}^{PEO}$	$T_{f}^{PEO}$	$T_{c}^{PEO}$
	PS- <i>b</i> -PEO	(IP)		(%)	(°C) <sup>mid</sup>	(°C) <sup>mid</sup>	(°C)	(°C)
L-BCP	28- <i>b</i> -11	1,1	P13140-SEO	28,2	98	-45	52	29
M-BCP	58,5-b-37	1,15	P11319-SEO	38,7	107	-65	63	43
H-BCP	102- <i>b</i> -34	1,18	P8157-SEO	25	101	-	60	-30

Copolímeros en bloque

Datos provistos por el fabricante Polymer Source<sup>™</sup>; análisis térmico realizado a 20 °C/min; mid: punto medio del cambio de pendiente del flujo de calor.

El comportamiento térmico de los BCPs se caracterizó mediante ensayos de DSC a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras se sometieron a un pretratamiento que consistió en un calentamiento previo a 150°C, seguido de un enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente. En la Figura 8.9 se presentan los termogramas correspondientes a los barridos de calentamiento en el rango de 0°C a 100°C. En todos los casos, se observó un pico endotérmico asociado a la fusión de los cristales del bloque PEO, seguido de la temperatura de transición vítrea (Tg) del bloque PS, la cual es apenas visible cerca de 90°C en los registros iniciales.

Los resultados térmicos obtenidos coincidieron con los datos reportados por el fabricante (Tabla 8.1), aunque se observaron diferencias en los valores debido al uso de distintas velocidades de barrido y metodologías para la determinación de las temperaturas a las cuales tienen lugar las transiciones (*onset* vs. *midpoint*).



Figura 8.9. Barrido en calentamiento a 10 °C/min de L-BCP, M-BCP y H-BCP.

Siguiendo el mismo protocolo de acondicionamiento, se observó claramente que la temperatura de fusión del bloque PEO aumenta con la masa molar. En el caso del L-BCP, con una masa molar del bloque PEO de 11\*10<sup>3</sup> g/mol la temperatura de fusión (determinada en el mínimo del pico endotérmico) fue de 51,5°C. Por otro lado, en los copolímeros M-BCP y H-BCP, con masas molares de 37\*10<sup>3</sup> g/mol y 34\*10<sup>3</sup> g/mol, respectivamente, la temperatura de fusión fue similar, alcanzando 64,8°C en ambos casos. Estos resultados permitieron seleccionar una temperatura de reacción óptima que favoreciera tanto la cristalización como el crecimiento de las nanoestructuras con núcleo de PEO, optimizando así las propiedades morfológicas deseadas.

Como análisis complementario del bloque PEO en los BCPs, se realizó la identificación de los picos cristalinos característicos utilizando la técnica de DRX. El análisis se llevó a cabo mediante un barrido en un rango de 20 que abarcó desde 5° hasta 45°. En la Figura 8.10, se observan dos picos dominantes en las posiciones de 20 cercanas a 19° y 23°, los cuales se atribuyen a las reflexiones de los planos cristalográficos (120) y (112/032) del PEO, respectivamente.



Figura 8.10. Difractogramas de los BCPs basados en PEO.

#### 8.1.4.2. Copolímeros al azar

Se prepararon tres formulaciones distintas de copolímeros al azar de PS entrecruzado con DVB, utilizando concentraciones de 2 %, 5 % y 10 % de DVB en estireno St. En la Figura 8.11 se presenta un esquema de la red entrecruzada que se forma como resultado de la reacción entre St y DVB.



Figura 8.11. Obtención de una matriz de PS entrecruzada con DVB.

#### 8.1.5. Iniciadores

Se evaluaron diversos iniciadores para la fotopolimerización del St, cuyas estructuras se muestran en la Figura 8.12. Entre los iniciadores estudiados se incluyó la canforquinona (CQ), adquirida de Sigma-Aldrich con una pureza del 97 %. La CQ es un sólido de color amarillo con un punto de fusión de 197°C y una masa molar de 166,22 g/mol. Se utilizó debido a su capacidad para generar radicales bajo irradiación con luz visible, lo que facilita la iniciación de la polimerización.



Figura 8.12. Fotoiniciadores. (a) Canforquinona, CQ, (b) Peróxido de benzoílo, BPO y (c) β -Dimetoxi-2-fenilacetofenona, DMPA.

Adicionalmente, se evaluó el peróxido de benzoílo (BPO), también adquirido de Sigma-Aldrich. El BPO es un sólido cristalino blanco, inodoro e insípido, con una masa molar de 242,23 g/mol. Este compuesto es un iniciador radicalario que produce radicales libres al calentarse, por lo que es ampliamente utilizado en polimerizaciones térmicas. Por último, se consideró el uso de β-Dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), suministrada por Sigma-Aldrich con una pureza del 99%. Este fotoiniciador, que se presenta como un sólido blanco a temperatura ambiente, posee una masa molar de 256,3 g/mol y una absorción molar (ε) de 265  $M^{-1}$ cm<sup>-1</sup> en la región UV. El DMAP fue seleccionado por su alta eficiencia en la generación de radicales bajo irradiación, lo que lo convierte en una opción ideal para la iniciación de la fotopolimerización.

#### 8.1.6. Coiniciadores

Se evaluaron dos coiniciadores para la fotopolimerización, cuyas estructuras se muestran en la Figura 8.13. El primer coiniciador evaluado fue el etil-4dimetilaminobenzoato (EDMAB), adquirido de Sigma-Aldrich con una pureza del 98%. Este compuesto se utiliza como coiniciador debido a su función como agente reductor, lo que facilita la generación de radicales en combinación con los fotoiniciadores. Se presenta en forma de polvo blanco, con una masa molar de 193,26 g/mol y un punto de fusión de 88°C.



Figura 8.13. Coiniciadores (a) Etil-4-dimetil amino benzoato, EDMAB, (b) N,N-dimetiletilamina.

El segundo coiniciador utilizado fue la N,N-dimetiletilamina (DMA), un líquido incoloro a amarillento, con un fuerte olor amoniacal. La DMA tiene una masa molar de 73,14 g/mol y se utiliza como catalizador para acelerar la descomposición térmica del

peróxido de benzoílo (BPO), promoviendo así la generación de radicales libres necesarios para la polimerización.

# 8.2. Preparación de muestras

8.2.1. Mecanismo de microseparación de fases inducido por reacción (RIMPS)

A continuación, se detalla el procedimiento para la preparación de las mezclas reactivas, Figura 8.15. En un vial que contenía una cantidad conocida de copolímero en bloque (X-BCP), se añadió la cantidad correspondiente de monómero o mezcla de monómeros, que podía ser St, DVB o una combinación de ambos. La mezcla se calentó a 40°C durante un período de entre 10 y 40 minutos, dependiendo de la masa molar del X-BCP, hasta lograr una solución homogénea.

Una vez alcanzada la homogeneidad, el vial se cubrió completamente con papel de aluminio para evitar la exposición a la luz, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se protegió el vial de la luz y se añadió el sistema iniciador de dos componentes, compuesto por CQ, 2% p/p y EDMAB, 2% p/p. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 minuto para asegurar la disolución completa de los fotoiniciadores. A continuación, la solución fue purgada con nitrógeno seco durante 10 minutos a temperatura ambiente para eliminar el oxígeno disuelto, que actúa como inhibidor de la polimerización por radicales libres.



Figura 8.15. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para obtener materiales nanoestructurados por RIMPS.

Finalmente, la mezcla se transfirió a un tubo de vidrio de 2 mm de diámetro. En algunos materiales, después de la separación de fases obtenida tras dos horas de irradiación, se aplicó un tratamiento térmico adicional (TT). Posteriormente, se sometió a irradiación continua (I = 46,34 mW/cm<sup>2</sup>) durante 96 horas para completar el proceso.

En la Figura 8.16 se presenta una representación esquemática del procedimiento para obtener materiales poliméricos con nanoestructuras cristalinas mediante el método de RIMPS.



Figura 8.16. Representación esquemática del procedimiento para preparar materiales nanocompuestos por RIMPS.

## 8.2.2. Mecanismo de autoensamblado inicial (AI)

Se utilizó un protocolo similar al descrito anteriormente, tal como se ilustra en la Figura 8.17. Los pasos detallados en el esquema de la Figura 8.15 se replicaron hasta el punto de purga con nitrógeno. En ese momento, la muestra se enfrió a 5°C y se almacenó en un refrigerador durante 2 horas, lo que permitió la consolidación inicial de la nanoestructura (mezcla con microseparación en fases).



Figura 8.17. Representación esquemática del procedimiento para obtener nanoestructurar por el mecanismo AI.

Posteriormente, la muestra fue irradiada durante un período de 168 horas. Se observó una disminución en la velocidad de polimerización debido a la menor temperatura, lo que requirió un tiempo prolongado de irradiación para completar el curado de la matriz y garantizar la formación adecuada de las nanoestructuras.

# 8.3. Equipamiento y técnicas

# 8.3.1. Fuente de luz

Se utilizó una fuente de irradiación, fabricada en nuestro laboratorio, compuesta por diodos emisores de luz (LEDs) dispuestos en un arreglo circular, como se muestra en la Figura 8.18. Esta fuente de luz emite en un rango de longitudes de onda comprendido entre 410 y 550 nm. Además, se realizó la calibración de su intensidad.



Figura 8.18. Arreglo circular de LEDs.

# 8.3.2. Técnicas ópticas

## 8.3.2.1. Espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis)

Los espectros UV-Vis se obtuvieron utilizando un espectrómetro Agilent 8453 equipado con un arreglo de diodos. Este equipo se empleó para seguir la fotodescomposición de los iniciadores, registrando la variación en la absorbancia a la longitud de onda correspondiente al pico máximo de absorción de cada compuesto. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y en presencia de aire. Los análisis se llevaron a cabo en cubetas de cuarzo con dimensiones de 1 cm × 1 cm × 3 cm. 8.3.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó la espectroscopía FTIR para evaluar los cambios espectroscópicos en el monómero St durante su almacenamiento, así como para estudiar las cinéticas de fotopolimerización de los monómeros St y DVB. Para estas mediciones, se utilizó un espectrómetro Nicolet 6700 de Thermo Scientific, realizando la adquisición de espectros en dos regiones del espectro infrarrojo: medio (MIR) y cercano (NIR).

Para asegurar el estado monomérico del St almacenado, se adquirieron espectros en la región MIR (400-4000 cm<sup>-1</sup>) utilizando 32 barridos y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Se comparó la estructura química del St monomérico con la del St parcialmente polimerizado. En este último caso, se observó la desaparición de la señal a 1683 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la vibración de estiramiento del doble enlace C=C del grupo vinilo del St [4].

Adicionalmente, las señales en el rango de 3000-2780 cm<sup>-1</sup>, asociadas a los estiramientos de los enlaces C-H, se intensificaron debido a la formación de la cadena carbonada del PS. También se detectó un ligero corrimiento hacia números de onda más altos en los modos de estiramiento C-C aromáticos, atribuible a la menor movilidad de los carbonos aromáticos al formarse el PS [4].

Para el estudio de la cinética de fotopolimerización del St en la región MIR, se registraron espectros en el rango de 400-1200 cm<sup>-1</sup> utilizando 32 barridos y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. La conversión del monómero se monitoreó midiendo la altura de la banda de flexión del CH<sub>2</sub> en el grupo vinilo a 910 cm<sup>-1</sup> [5].Para ello, se colocó una gota de la mezcla reactiva entre dos ventanas circulares de KBr (Ø=32 mm) y se adquirieron

#### Capítulo 8 Metodología experimental y equipamiento

espectros a distintos tiempos de irradiación. Sin embargo, esta metodología presentó limitaciones debido a que pequeñas pérdidas de masa por evaporación de St afectaron significativamente los resultados, comprometiendo la precisión del ensayo.

Para superar estas dificultades, se optó por adquirir espectros en la región NIR, donde el espesor de muestra (camino óptico) puede ser hasta 40 veces mayor que en MIR. Los espectros NIR se registraron en el rango de 4000-8000 cm<sup>-1</sup>, utilizando 32 barridos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Se siguió la cinética de conversión midiendo la altura del primer sobretono del CH<sub>2</sub> en el grupo vinilo a 6134 cm<sup>-1</sup>[6]. La mezcla reactiva se colocó entre dos ventanas de vidrio ( $\emptyset$ =32 mm) separadas por un espaciador de 2 mm, adquiriendo espectros en diferentes tiempos de irradiación, manteniendo siempre la temperatura ambiente.

Se aplicó una metodología similar para la fotopolimerización del DVB, dado que este monómero también posee grupos vinílicos. Los resultados obtenidos demostraron la viabilidad de utilizar la espectroscopía infrarroja tanto para monitorear la fotopolimerización como para detectar la autopolimerización. Se destaca la importancia de seleccionar adecuadamente la región espectral y la metodología experimental para obtener resultados precisos y confiables en el estudio de la cinética de polimerización.

# 8.3.3. Técnicas de caracterización térmica

#### 8.3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizaron ensayos dinámicos utilizando un calorímetro Perkin-Elmer Pyris 1 acoplado a un sistema de enfriamiento, intracooler 2. Los termogramas fueron obtenidos en un rango de temperaturas desde -60°C hasta 150°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en una atmósfera de nitrógeno seco. Durante el análisis,

se identificaron varias transiciones térmicas: la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) se determinó al inicio del cambio en el flujo de calor, la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) se definió como el punto máximo del pico exotérmico, y la temperatura de fusión (T<sub>f</sub>) se estableció en el mínimo del pico de fusión. La entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) se tomó como el área bajo la curva de la transición de fusión.

#### 8.3.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los experimentos de análisis termogravimétrico se realizaron utilizando una termobalanza TA Instruments, modelo Q500. Se monitorearon las variaciones en el peso de los materiales para evaluar su estabilidad térmica bajo diferentes condiciones de atmósfera. El protocolo consistió en un calentamiento desde 40°C hasta 900°C, a una velocidad de 10°C/min, en atmósfera de aire, de esta manera se evaluó la degradación térmica en condiciones oxidativas. Adicionalmente, se determinaron los parámetros característicos de degradación: Tini (temperatura de inicio de degradación), Tmáx (temperatura de máxima velocidad de degradación), Tfinal (temperatura final de degradación) y el porcentaje de residuo (%R) a 700°C.

# 8.3.4. Técnicas de caracterización morfológica

#### 8.3.4.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El uso de TEM permite una observación detallada y precisa de la estructura de los materiales a escala nanométrica. Para este estudio, se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100CX, operado a una tensión de aceleración de 80 kV.

Las muestras fotocuradas fueron seccionadas a temperatura ambiente utilizando un ultramicrótomo LKB. Las secciones delgadas, con un grosor aproximado de 60 nm, se obtuvieron utilizando una cuchilla de diamante DIATOME<sup>®</sup>. Para mejorar el contraste entre la fase cristalina de PEO y la fase amorfa de PS, las muestras fueron tratadas con vapores de tetróxido de rutenio (RuO<sub>4</sub>), durante 15 minutos, antes de su observación [7].

#### 8.3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó de manera exploratoria un SEM FEI Quanta en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de la Universidad de Chile. El SEM fue operado con un voltaje de aceleración de 5,00 kV. Se utilizó un aumento de 77x y una distancia de trabajo de 10,8 mm. El detector seleccionado fue el LFD (Detector de Electrones Secundarios de Bajo vacío) con un tamaño de punto configurado en 5,0. La anchura del campo de visión horizontal fue de 3,88 mm, y la presión dentro de la cámara fue mantenida en 88 Pa.

#### 8.3.4.3. Microscopía óptica de transmisión (MOT)

MOT se utilizó como técnica preliminar para evaluar la posible macroseparación de fases en los materiales. Se determinaron las temperaturas de separación de fases para mezclas que contenían entre un 2,5% y un 12,5% p/p de los componentes: homopolímero PEO (Mn = 13\*10<sup>3</sup> g/mol) y homopolímeros de poliestireno (PS, Mn = 20,8\*10<sup>3</sup> g/mol y 217\*10<sup>3</sup> g/mol) en St. Estas evaluaciones se realizaron utilizando un microscopio Leica DMLB equipado con una platina de control de temperatura (Linkam THMS 600), que permite un rango de ajuste desde -40°C hasta 200°C.

8.3.4.4. Dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS), dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) y difracción de rayos X (DRX)

El análisis mediante SAXS fue esencial para estudiar la morfología general de las nanoestructuras, proporcionando información sobre el tamaño, la forma y la distribución de los dominios presentes en los materiales. Por otro lado, WAXS permitió revelar detalles sobre la presencia de fases cristalinas. Aunque tanto el WAXS como el DRX implican la difracción de rayos X, difieren en la escala de observación, el ángulo de dispersión y sus aplicaciones [8], lo que los convierte en técnicas complementarias en esta investigación.

Los ensayos de SAXS se realizaron en muestras sólidas en el Laboratorio de Materia Blanda de la Universidad Nacional de La Plata, utilizando un equipo XEUSS 1.0 HR (XENOCS, Grenoble), equipado con un detector Pilatus 100K (Dectris, Suiza) y una fuente de rayos X de microfoco con una longitud de onda de 1,5419 Å. La distancia entre la muestra y el detector fue de 1354 mm, con un tiempo de adquisición de 3 minutos por muestra. Las muestras de reacción se colocaron en capilares de vidrio de borosilicato (espesor de 0,01 mm, diámetro externo de 1,5 mm, Hampton Research) y se analizaron a temperatura ambiente. Los perfiles de dispersión obtenidos fueron procesados utilizando el software SASfit [9].

Simultáneamente, se realizaron mediciones de WAXS en el Laboratorio de Técnicas de Rayos-X (LaTeR-X) de la Universidad Nacional del Sur. Se utilizó un instrumento Empyrean III (Malvern-Panalytical) con un tubo de rayos X de cobre sellado como fuente, configurado con ScatterX (cámara de vacío ~0,1 mbar) y un detector

PIXcel3D en modo 1D, junto con un espejo de enfoque de rayos X para colimación lineal (hendidura de 1/32" Mo). Las distancias de la fuente a la muestra y de la muestra al detector fueron de 240 mm. El ángulo 2 $\theta$  se midió entre -0,1° y 70°, con un paso de 0,0016° y un tiempo de adquisición de 5 segundos por paso, abarcando un rango del vector de dispersión de 0,06 < q < 50 nm<sup>-1</sup>. Todas las mediciones se realizaron a 20°C en capilares de cuarzo (espesor de pared de 0,01 mm, diámetro externo de 1 mm, Hampton Research).

Para la caracterización mediante DRX, se utilizó un difractómetro PANalytical X'Pert Pro para identificar los planos cristalinos característicos del PEO. El equipo operó a 40 kV y 30 mA, con un barrido de velocidad de 0,6 °/min, utilizando radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 1,5418 Å).

# 8.3.5. Ensayos mecánicos

#### 8.3.5.1. Análisis mecánico dinámico (DMA)

Se utilizó un analizador mecánico dinámico Perkin Elmer, modelo DMA 7e, para realizar los ensayos mecánicos con barrido de temperatura. Los ensayos se llevaron a cabo en un modo de flexión en tres puntos, utilizando un sistema de sujeción de barras, a una frecuencia de 1 Hz, con una tasa de calentamiento de 3°C/min y un rango de temperatura que abarca desde temperaturas subambiente (–20°C) hasta 100°C. Se aplicó una tensión estática de 150 kPa y una tensión dinámica de 75 kPa. Las dimensiones de las muestras ensayadas fueron de 1 mm de espesor, 5 mm de ancho y 10 mm de longitud.

#### Capítulo 8 Metodología experimental y equipamiento

Durante el ensayo, se registraron los siguientes parámetros: el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E''), la tangente delta (tan  $\delta$ ) y la posición de la sonda (*probe position*). A partir de estos parámetros, se puede analizar el comportamiento viscoelástico del material, incluyendo su rigidez (E'), disipación de energía (E''), amortiguamiento (tan  $\delta$ ) y posibles deformaciones a lo largo del ensayo (*probe position*), en función de la temperatura y la carga aplicada.

#### 8.3.5.2. Reómetro

El estudio consistió en medir el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G") utilizando un reómetro Anton Paar, modelo Physica MCR-301, equipado con una cámara térmica CTD 600. Para las mediciones, se empleó un montaje experimental con una probeta cilíndrica sólida de 2,2 mm de diámetro y 14,6 mm de altura. Las pruebas se realizaron en modo oscilatorio, utilizando una amplitud de deformación de 0,01% y una frecuencia de 1 Hz. Se llevó a cabo un perfilado sistemático de temperatura, aplicando una tasa de calentamiento continuo de 5 °C/min en un rango de temperaturas de –10 a 100°C.

#### 8.3.6. Otras técnicas

#### 8.3.6.1. Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)

Para este estudio se empleó un sistema SEC Shimadzu Prominence, equipado con dos detectores: un detector de índice de refracción Knauer K2301 y un detector UV-Vis. Las separaciones se realizaron utilizando dos columnas Shim-pack GPC 403 y 404. Como fase móvil se utilizó THF con una velocidad de flujo constante de 1 mL/min.

#### Capítulo 8 Metodología experimental y equipamiento

Los análisis permitieron estudiar la cinética de polimerización y determinar la distribución de pesos moleculares del PS obtenido mediante fotocurado, así como las distribuciones moleculares de los homopolímeros de PS empleados como referencia.

#### 8.3.6.2. Medición del ángulo de contacto mediante goniometría

Los ángulos de contacto estáticos se midieron utilizando un goniómetro Ramé Hart modelo 500, equipado con el software DROPimage Advanced. Las mediciones se realizaron bajo condiciones ambientales controladas (30°C y 55% de humedad relativa). Antes de la medición, los sustratos se limpiaron con etanol de grado analítico y secaron con nitrógeno gaseoso. Posteriormente, se dejaron estabilizar en un ambiente controlado durante 30 minutos.

Para la medición, se emplearon 5 μL de agua ultrapura como líquido de prueba, obtenida de un dispensador MilliQ y depositada mediante una micropipeta automática Eppendorf Research<sup>®</sup> plus. Se esperaron 30 segundos tras la deposición de la gota para asegurar el equilibrio antes de capturar la imagen con una cámara de alta resolución acoplada al sistema óptico del goniómetro bajo iluminación uniforme.

El ángulo de contacto se determinó mediante análisis digital de contorno de gota con el software DROPImage Advanced, promediando los valores obtenidos en ambos lados de la gota. Se realizaron al menos diez repeticiones por muestra.

# 8.3.7. Herramientas de análisis y software Utilizado

En esta sección se describen las herramientas informáticas y los softwares utilizados para llevar a cabo la visualización de resultados, el análisis de datos, la edición de imágenes y la elaboración de documentos. Se emplearon programas con distintos tipos de licencia y disponibilidad para cubrir diversas necesidades de la investigación.

Para el análisis de vibraciones obtenidas mediante FTIR, se utilizó el software Omnic, el cual permitió la visualización y estudio detallado de los espectros. El programa Origin 2021 fue fundamental para realizar cálculos, generar gráficas y llevar a cabo análisis de resultados de técnicas como TGA, DMA, UV-Vis, DRX y SAXS, proporcionando una comprensión más profunda de los datos experimentales. Mathcad 2001 Professional se utilizó para realizar los cálculos necesarios para construir los diagramas de fases binarios y ternarios, ofreciendo una visualización clara de la relación entre las diferentes fases presentes en los sistemas estudiados.

El software TA Universal Analysis permitió visualizar e identificar las transiciones térmicas más relevantes obtenidas mediante DSC, lo que facilitó una mejor comprensión del comportamiento térmico de los materiales investigados. DROPImageAdvanced se empleó para la determinación del ángulo de contacto a partir del análisis digital de las imágenes capturadas con el goniómetro Ramé Hart modelo 500, permitiendo un procesamiento preciso de los datos obtenidos en las mediciones de mojabilidad.

ImageJ fue empleado para el conteo y la medición precisa de las nanoestructuras en las imágenes obtenidas, contribuyendo al análisis morfológico de los materiales. Además, se recurrió a Photoshop y Paint 3D para la edición de imágenes y la creación de esquemas explicativos, respectivamente, facilitando la elaboración de materiales

visuales claros y comprensibles. Se incorporó el uso de ChemSketch para la edición de estructuras químicas y representaciones de reacciones, así como Chemix, un editor en línea diseñado específicamente para la creación de diagramas de laboratorio y experimentos de ciencias.

Para la gestión bibliográfica, se empleó Mendeley, una herramienta reconocida en el ámbito académico. Finalmente, para facilitar la organización y análisis de los datos, se recurrió al paquete de Microsoft 365. Esta elección no solo optimizó el proceso de investigación, sino que también facilitó la comunicación y comprensión de los hallazgos obtenidos.

# 8.4. Referencias

- Bensaada, N.; Meghabar, R.; Belbachir, M. The Synthesis and Characterization of Linear Poly (Divinylbenzene-Co-Ethylvinylbenzene) Via A Cationic Solid Catalyst. Orient. J. Chem 2013, 29, 1631–1635.
- González-Fernández, D.; Torneiro, M.; Lazzari, M. Some Guidelines for the Synthesis and Melting Characterization of Azide Poly (Ethylene Glycol) Derivatives. *Polymers (Basel)* 2020, *12*, 1269.
- Mihut, A.M.; Chiche, A.; Drechsler, M.; Schmalz, H.; Di Cola, E.; Krausch, G.; Ballauff, M. Crystallization-Induced Switching of the Morphology of Poly (Ethylene Oxide)-Block-Polybutadiene Micelles. *Soft Matter* 2009, *5*, 208–213.
- Hermán, V.; Takacs, H.; Duclairoir, F.; Renault, O.; Tortai, J.H.; Viala, B. Core Double–Shell Cobalt/Graphene/Polystyrene Magnetic Nanocomposites Synthesized by in Situ Sonochemical Polymerization. *RSC Adv* 2015, *5*, 51371– 51381.
- Brill, R.P.; Palmese, G.R. An Investigation of Vinyl–Ester<sup>®</sup> Styrene Bulk Copolymerization Cure Kinetics Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. J Appl Polym Sci 2000, 76, 1572–1582.
- Szczepanski, C.R.; Stansbury, J.W. Accessing Photo-Based Morphological Control in Phase-Separated, Cross-Linked Networks through Delayed Gelation. *Eur Polym* J 2015, 67, 314–325.
- Trent, J.S.; Scheinbeim, J.I.; Couchman, P.R. Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy. *Macromolecules* 1983, *16*, 589–598.
- Jiang, S.; He, C.; Men, Y.; Chen, X.; An, L.; Funari, S.S.; Chan, C.-M. Study of Temperature Dependence of Crystallisation Transitions of a Symmetric PEO-PCL Diblock Copolymer Using Simultaneous SAXS and WAXS Measurements with Synchrotron Radiation. *The European Physical Journal E* 2008, *27*, 357–364.
- Breßler, I.; Kohlbrecher, J.; Thünemann, A.F. SASfit: A Tool for Small-Angle Scattering Data Analysis Using a Library of Analytical Expressions. J Appl Crystallogr 2015, 48, 1587–1598.