

Análisis de las relaciones morfología-propiedades en nanocompuestos basados en matrices de copolímeros de bloque

Autores: Laura Peponi^{1*}, Agnieszka Tercjak², Elena Serrano Torregrosa³, José María Kenny¹

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP- CSIC

²Universidad del País Vasco, EHU/UPV

³Universidad de Alicante

En memoria del Prof. Iñaki Mondragon en el 1^{er} aniversario de su desaparición.

Resumen

El objetivo principal de la presente investigación ha sido desarrollar una nueva clase de materiales nanocompuestos orgánicos-inorgánicos basados en la capacidad de los copolímeros de bloque de auto-organizarse promoviendo la dispersión de nanopartículas, así como relacionar las diferentes morfologías obtenidas con las propiedades finales de los nanocompuestos.

Para generar la nanoestructuración de estos nanocompuestos basados en copolímeros de bloque, como el poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) (SIS) y el poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) en nanopartículas de plata, se han utilizado los conceptos de compatibilización y confinamiento. Es decir, las nanopartículas inorgánicas se confinaron en una sola fase del copolímero de bloque mediante tratamientos superficiales y su funcionalización física. En particular, se utilizaron surfactantes (el cloruro de tetrametilamonio, TMAC, y el dodecanotiol, DT) para favorecer la interacción entre las nanopartículas inorgánicas y la matriz polimérica. Teniendo en cuenta los cálculos teóricos de los parámetros de solubilidad obtenidos mediante la teoría de Hoftizer-Van Krevelen, y la electronegatividad propia de los diferentes elementos, los dos surfactantes elegidos tienen una muy buena compatibilidad con el bloque de estireno favoreciendo la localización de las nanopartículas de plata en este bloque.

Palabras claves: copolímeros de bloque, nanopartículas de plata, nanocompuestos orgánicos-inorgánicos

Abstract

The main goal of the research reported here was to develop a new class of organic-inorganic nanocomposite materials based on self-organized block copolymers with well dispersed nanoparticles, as well as to relate the different morphologies obtained with the final properties of the nanocomposites, providing a bottom-up route for designing new nanostructured materials with tailored structural and functional properties.

The nanostructuring has been analyzed on nanocomposites based on block copolymers, such as poly (styrene-b-isoprene-b-styrene) (SIS) and poly (styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS) with the addition of silver nanoparticles, applying compatibilization and confinement concepts. That is, metallic inorganic nanoparticles were confined in one phase of the block copolymer with the aid of surface treatments and physical functionalization. In particular, surfactants have been used (tetra methyl ammonium chloride, TMAC, and dodecanethiol, DT) to favor the interaction between the inorganic nanoparticles and the organic polymer matrix. As confirmed by the theoretical calculations of the solubility parameters obtained by the Hoftizer-Van Krevelen theory, and the electronegativity of the various elements itself, both surfactants chosen have a very good compatibility with the styrene block favoring the location of nanoparticles silver in this block.

Keywords: block copolymers, silver nanoparticles, organic-inorganic nanocomposites

Introducción

En las últimas décadas la demanda de materiales orgánicos avanzados con nuevas propiedades ha marcado el desarrollo de métodos innovadores de síntesis que permitan alcanzar la funcionalidad deseada en manera controlable. La mayoría de estos materiales funcionales son materiales nanocompuestos basados en matrices poliméricas¹⁻³. Se puede hablar también de materiales híbridos nanoestructurados por la combinación de polímeros con fases separadas en dominios nanométricos⁴⁻⁹ reforzados con partículas de tamaño nanométrico¹⁰⁻¹². Entre los materiales poliméricos nanoestructurados se destacan los copolímeros de bloque (BCP), una clase de “materiales blandos” que se caracterizan por presentar en la escala nanométrica un alto grado de ordenamiento, mientras a escala molecular presentan un desorden similar al de un líquido. Estos materiales pueden ser también considerados como elastómeros termoplásticos, combinando las características propias de los cauchos con las de los polímeros termoplásticos a elevada temperatura. La capacidad que exhiben los BCP a autoensamblarse en estructuras ordenadas a nivel nanométrico permite su consideración científica entre los materiales nanoestructurados¹³⁻¹⁵.

En general la separación de fases de un sistema está gobernada por la energía libre de Gibbs, la cual es función de las contribuciones entálpica y entrópica. En el caso más simple de BCP de tipo (A-B)_n, el comportamiento de fase de los mismos está definida por tres parámetros: el grado de polimerización *N*, la restricción debida a la arquitectura (determinada por *n* y por la fracción volumétrica), y el parámetro de interacción segmento-segmento (parámetro de interacción de Flory-Huggins) χ . Los dos primeros factores influyen en la entropía translacional y configuracional. El parámetro de interacción χ describe el coste de energía libre por monómero entre las unidades monoméricas A y B. Valores positivos de χ (lo que se cumple en la mayoría de los casos) indican repulsión entre los monómeros A y B, lo cual conduce a la segregación del copolímero mientras valores negativos del mismo conducirán a la mezcla de ambos.

Por lo tanto, dado que las contribuciones entrópica y entálpica a la energía libre de Gibbs son directamente proporcionales a $1/N$ y χ respectivamente, el producto χN se emplea para representar el estado de fase de los BCP. Consecuentemente, las estructuras nanométricas de los BCP se pueden proyectar específicamente durante la síntesis de estas macromoléculas y pueden también sufrir transformaciones térmicas que producen cambios micro/nanoestructurales¹⁶⁻²⁰. Para explicar estos cambios hay que tener en cuenta el diagrama de fase de un BCP y sus transiciones orden-orden y orden-desorden. Matsen y Bates¹³ construyeron un diagrama de equilibrio de fases para copolímeros dibloque simétricos (figura 1.1) en el cual, para una composición dada, se produce la transición laminar (L) - doble giroidal (G) - hexagonal (H) - esférica (S) - desorden (D) al variar la fracción volumétrica del bloque minoritario de 0,5 a 0 (ó 1), donde la región de esferas empaquetadas (*S_{cp}*) se sitúa en el límite de estabilidad entre la morfología esférica y desordenada.

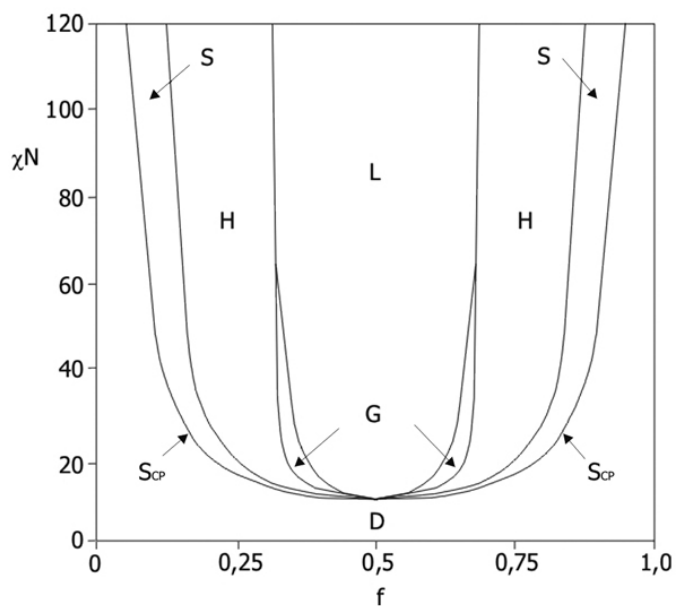


Figura 1. Adaptación del diagrama de fases para copolímeros dibloque simétricos de Matsen y Bates¹³

Una representación esquemática de las diferentes morfologías representadas en el diagrama de fases calculado por Matsen y Bates¹³ se presenta en la figura 2, donde la notación es la indicada anteriormente.

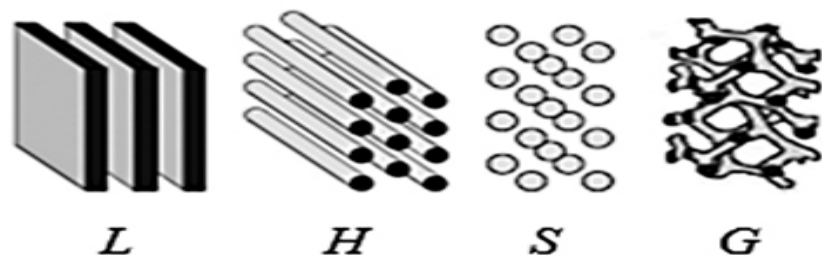

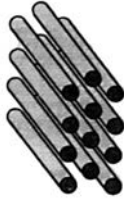
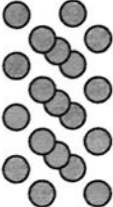





Figura 2. Diferentes microestructuras para copolímeros dibloque lineales

La importancia de los BCP no solo está en el hecho que son materiales capaces de auto-ensamblarse en estructuras nanométricas sino que además, pueden actuar como plantillas para incorporar nano-objetos generando una nueva clase de materiales híbridos nanoestructurados. A tal propósito, es importante relacionar la morfología de la matriz con la geometría de los nano-objetos que se quieren añadir para evitar problemas de impedimento estérico, (tabla 1).

Tabla 1. Relación entre la morfología del BCP y la geometría de las nanopartículas

Morfologías de los BC →			
Dimensiones de las nano-cargas ↓			
	OK	OK	OK
	OK	OK	OK
	OK	OK	OK

Una geometría con 0 dimensiones (0-D) se podrá incorporar en todos los dominios del BCP, mientras que nanopartículas 1-D teóricamente se introducirán en dominios cilíndricos y laminares, y las nanopartículas 2-D en dominios laminares. En consecuencia, realizando el confinamiento de las partículas entre los bloques de los BCP no sólo se puede obtener una matriz polimérica con una nanoestructura deseada, sino que se pueden obtener materiales nanocompuestos funcionales con diferentes propiedades dependiendo de las propiedades propias de las nanopartículas confinadas (ej. propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.).

Por último, es importante destacar que para controlar el confinamiento de las nanopartículas en un solo bloque del BCP, es necesario realizar una adecuada funcionalización. De hecho, la funcionalización es un factor muy importante para controlar la nanoestructuración de los nanocompuestos y conocer de forma teórica el confinamiento de las nanopartículas en las diferentes fases de los BCP. Se pueden funcionalizar tanto la matriz polimérica como la nanocarga y la funcionalización puede ser tanto química como física, de modo que la parte orgánica, matriz, sea compatible con la parte inorgánica, nanopartícula.

Por todo esto, resulta sumamente interesante estudiar los cambios morfológicos producidos en el BCP por el confinamiento de las nanopartículas y relacionarlo con la variación en las propiedades finales del nanocompuesto obtenido, objetivo principal de esta investigación. En particular se han desarrollado las siguientes actividades:

- la caracterización básica de los cuatros copolímeros de bloque elegidos, dos SBS y dos SIS con diferentes porcentajes de bloque de estireno;
- la caracterización de las nanopartículas y su dispersión en la matriz polimérica;
- la producción y caracterización de los nanocompuestos finales. En concreto, los nanocompuestos se caracterizaron morfológicamente, estableciéndose una relación entre la estructura, el procesado y las propiedades del material (mecánicas, térmicas, reológicas, etc.).

Métodos de análisis utilizados

Para desarrollar esta investigación, se han utilizado diferentes métodos de caracterización que se indican a continuación:

- análisis térmico: DSC y TGA,
- análisis mecano-dinámico: reómetro y DMA
- análisis químico-físico: GPC, UV-Vis
- análisis microscópico: FE-SEM y AFM
- análisis funcional: conductividad eléctrica, EFM
- análisis mecánico: MINIMAT, INSTRON

Principales resultados obtenidos y su relevancia científica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos y su relevancia científica en cada temática desarrollada durante la presente investigación.

1. Análisis morfológico de los nanocompuestos obtenidos confinando las nanopartículas de plata en la matriz auto-ensamblada de copolímero de bloque SIS.

Resultados obtenidos:

Antes de realizar el nanocompuesto, los diferentes componentes, como el copolímero de bloque poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) SIS D 1165 de Kraton Polymers, las nanopartículas de plata de Cima Nano Tech y los surfactantes se han estudiado por separado²¹. En particular, la caracterización básica del copolímero de bloque SIS D 1165 ha puesto en evidencia su estructura nanométrica auto-ensamblada a través de microscopia de fuerza atómica, AFM, resultando ser una estructura cilíndrica con dominios de diámetro entre 15 y 20 nm. Las nanopartículas de plata se presentan muy agregadas entre ellas y con impurezas por lo cual han necesitado un tratamiento térmico de purificación. Luego se sometieron a ultrasonidos con una punta sónica (Vibracell 75043 de Bioblock Scientific) para dispersarlas. Como disolvente se ha utilizado tanto el THF como el tolueno. Los surfactantes utilizados fueron TMAC y DT. Estos surfactantes, basándose en la teoría de Hoftizier y Van Krevelen²¹, presentan una mayor compatibilidad con el bloque de estireno del copolímero de bloque SIS. Así las nanopartículas tratadas con estos surfactantes (la relación de surfactante y nanopartículas es de 1 a 1) llegarán a dispersarse en el bloque de PS.

Se dispersaron en la matriz diferentes cantidades de nanopartículas de plata: 1, 2, 3, 4 y 10 % en peso. En la figura 3 se muestran las diferentes morfologías obtenidas analizadas con AFM en modo de contacto intermitente (tapping-mode).

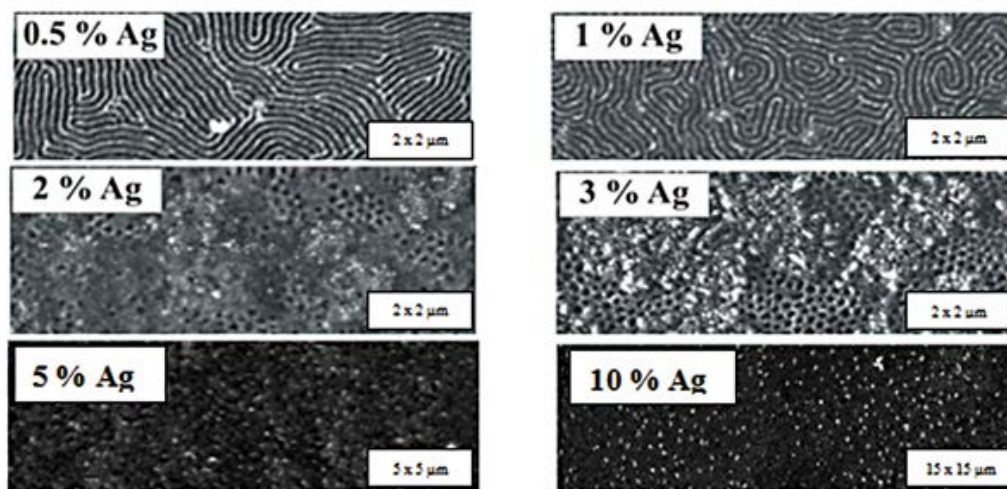


Figura 3: Imágenes de fase de AFM de los distintos nanocompuestos estudiados

Relevancia científica:

En esta primera parte se han analizado dos aspectos muy importantes de los copolímeros de bloque: el efecto de los surfactantes y el autoensamblado de la matriz y sus cambios morfológicos. El uso de surfactantes para dispersar y confinar nanopartículas en un copolímero de bloque, se emplea para localizar la carga en una sola fase de la matriz. En nuestro caso los dos surfactantes elegidos, el TMAC y el DT, tienen ambos una gran solubilidad con el bloque de poliestireno pero, debido a la mayor interacción del DT con la plata, capaz de formar un mercapturo (sustituyendo el hidrógeno del grupo tiol con la plata), respecto al TMAC, se seleccionó el DT para desarrollar esta investigación. En lo que respecta al cambio morfológico, se evidencia que, añadiendo diferentes porcentajes de nanopartículas de plata, se puede diseñar todo el diagrama de fases típico de los copolímeros de bloque. De hecho, teniendo en cuenta el diagrama genérico de Matsen y Bates para los copolímeros dibloque simétricos se nota que, ampliando la fase correspondiente de uno de los dos bloques, se pueden obtener diferentes morfologías. En nuestro caso, habiendo demostrado que las nanopartículas de plata tratadas con surfactante se confinan en la fase de poliestireno, se observa como se amplía esta fase del copolímero de bloque (el eje x del diagrama de fase) determinando las distintas morfologías. Así, moviéndose en el diagrama:

- la adición de 0.5 y 1 % en peso de nanopartículas de plata determina una morfología laminar (con una periodicidad interlaminar de entre 24 y 28 nm),
- la adición de 2 y 3 % en peso de nanopartículas determina una morfología de cilindros invertidos, es decir que en este caso los cilindros que se hayan formado son del bloque mayoritario, el poliisopreno. Se confirma este resultado mediante la dimensión media de los cilindros que pasan de 30-34 nm con un 2 % en peso de nanopartículas a 24-30 nm con un 3 % en peso de nanopartículas.

- la adición de 5 y el 10 % en peso de nanopartículas determina una morfología desordenada con una buena dispersión de las nanopartículas en toda la superficie del film.

La figura 4 muestra las diferentes morfologías de los nanocompuestos según el diagrama de fases teniendo en cuenta que ha habido un aumento de la fase de estireno debido a la contribución de las nanopartículas tratadas con surfactante. Esta nueva fase denominada PS1 (PS1 = PS+ DT/Ag) es la que determina el desplazamiento hacia la derecha del diagrama con el añadido de mayores porcentajes de nanopartículas.

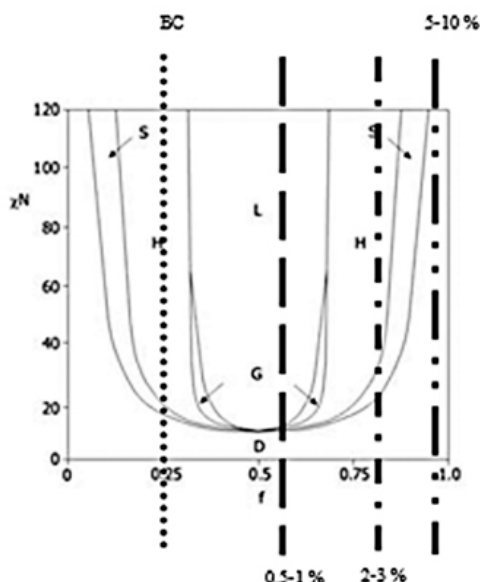


Figura 4: Ejemplos de diferentes morfologías obtenidas moviéndose en el diagrama de fase aumentando el gradiente de fase del bloque de estireno

2. Efectos del surfactante sobre la relación entre la morfología y las propiedades de los nanocompuestos de nanopartículas de plata y copolímeros de bloque de SIS

Resultados obtenidos y relevancia científica:

En este segundo punto se ha desarrollado el estudio del efecto del surfactante en la morfología y propiedades del copolímero de bloque SIS así como del nanocompuesto obtenido mediante la adición de 1 % en peso de nanopartículas de plata²²⁻²³. El efecto del surfactante en los nanocompuestos de nanopartículas de plata y copolímeros de bloque es doble: reduce la elevada energía superficial de las nanopartículas favoreciendo su dispersión y la separación de los aglomerados y, por otro lado, favorece el confinamiento de las cargas en un solo bloque de la matriz. Sin embargo, la cantidad de surfactante es crítica para evitar efectos negativos tanto en la morfología como en las propiedades finales del nanocompuesto.

En primer lugar se ha investigado la influencia del surfactante en la morfología cilíndrica nanoestructurada del copolímero de bloque SIS puro añadiéndole diferentes porcentajes 1, 5, 10 y 20 % en peso, como se muestra en la figura 5.

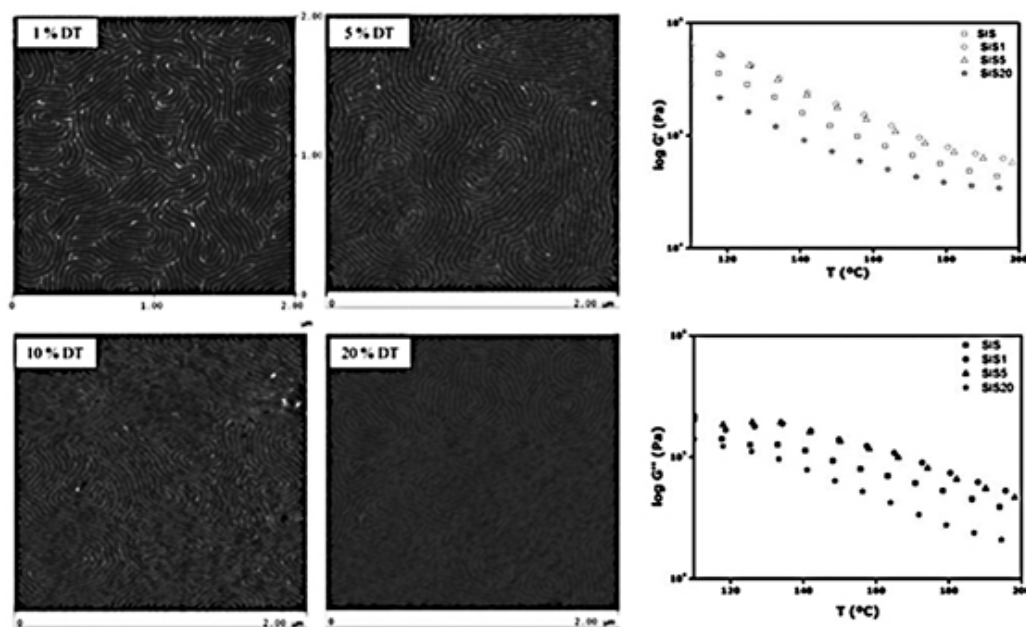


Figura 5: Efecto del porcentaje de surfactante en la morfología y en las propiedades reológicas de SIS

Se puede notar que la presencia del surfactante no afecta la morfología cilíndrica del copolímero salvo a altos porcentajes, como en el caso del 20 % mostrado en la figura 6. A bajas frecuencias las características de SIS puro y de SIS con 1 y 5 % en peso de DT son muy similares y además, teniendo en cuenta la ley de potencia de Ostwald (power law behaviour) la respuesta viscoelástica es típica de una nanoestructura cilíndrica, confirmada por AFM.

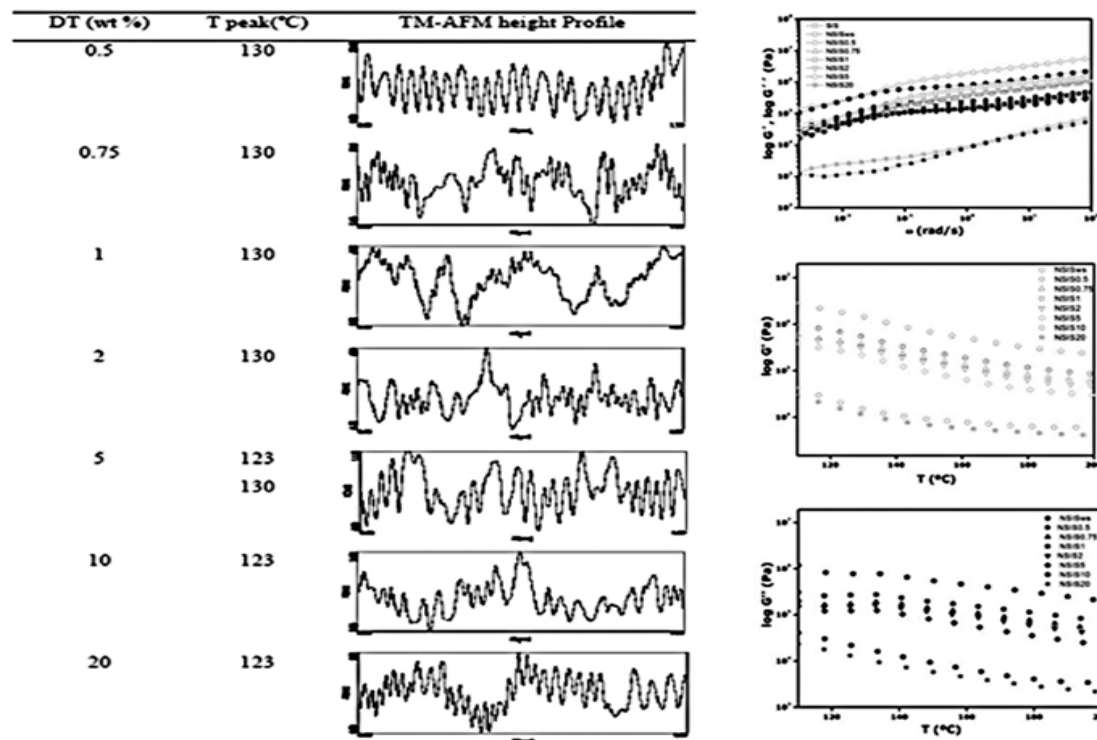


Figura 6: Principales características de los nanocompuestos obtenidos con diferentes cantidades de surfactante

En el caso de los nanocompuestos obtenidos con nanopartículas de plata, se ha analizado la influencia del surfactante no solo en las morfologías sino también en las propiedades térmicas, viscoelásticas y mecánicas. La interacción entre las nanopartículas de plata y del surfactante es patente en la temperatura de descomposición del mercapturo de plata que aumenta hasta 130 °C respecto a la del DT que se encuentra alrededor de 0 °C. Un exceso de DT en el nanocompuesto, provoca una disminución de dicha temperatura a 123 °C. Las propiedades viscoelásticas se ven influenciadas por la presencia del DT.

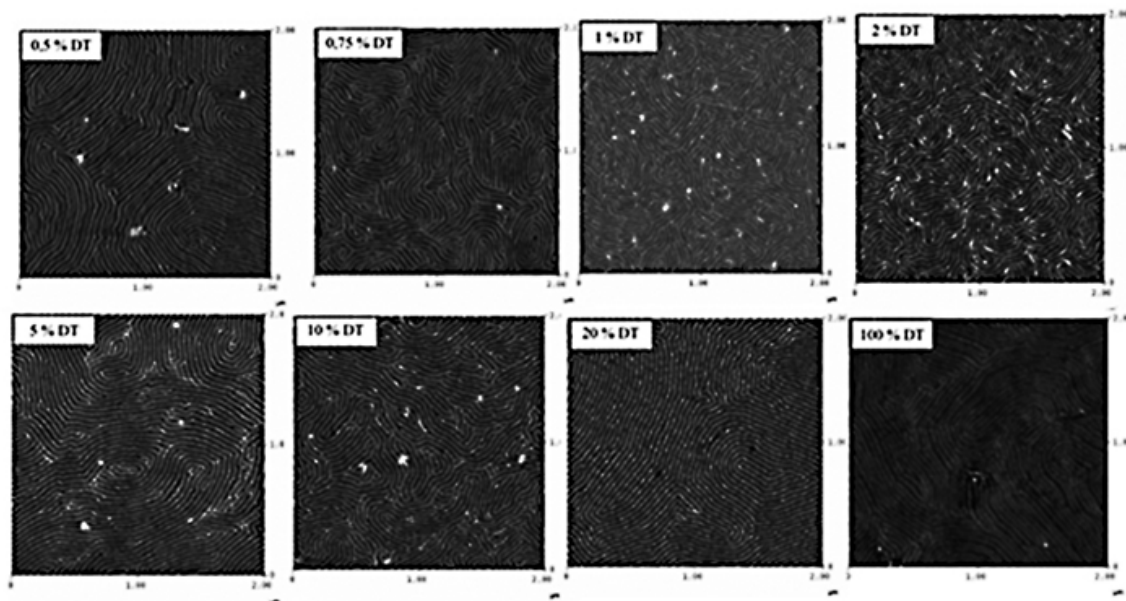


Figura 7: Imágenes de fase de AFM de los nanocompuestos obtenidos añadiendo distintas cantidades de surfactante

Pequeñas cantidades de surfactante modifican el rango de temperaturas en el cual los copolímeros están en su estado ordenado. Así, cuanto mayor es el porcentaje de DT en el nanocompuesto, menor es la temperatura de transición orden-desorden (el máximo de G'' se desplaza). Además, siguiendo con el análisis de las propiedades viscoelásticas y teniendo en cuenta la ley de potencia, se establece que la morfología obtenida es una nanoestructura laminar, coincidiendo con lo obtenido mediante AFM (figura 7).

La adición del surfactante es necesaria para la obtención de los nanocompuestos, ya que añadiendo solo la plata a la matriz se obtienen nanopartículas aglomeradas y se pierde la habilidad del copolímero de auto-ensamblarse en una nanoestructura ordenada (figura 8).

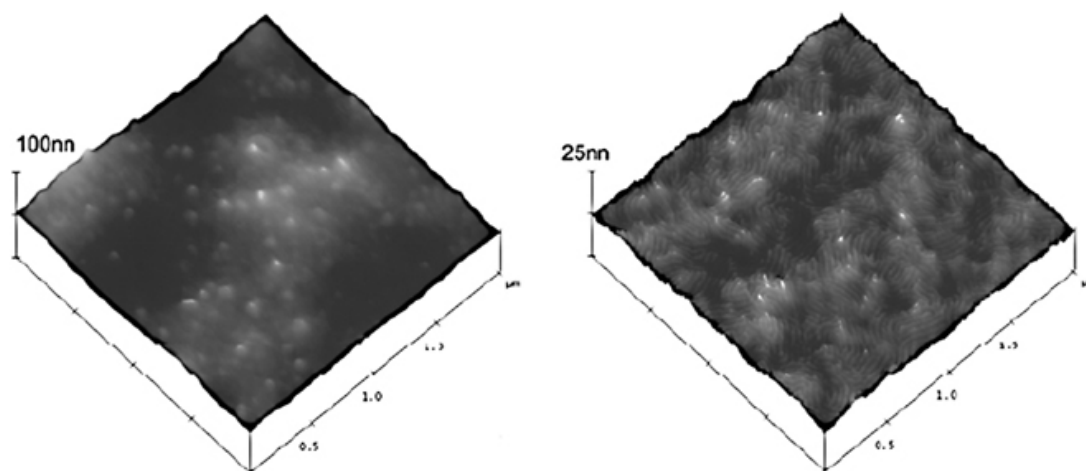


Figura 8: Imágenes 3D de altura de AFM de nanocompuestos obtenidos sin (izquierda) y con surfactante (derecha)

Las propiedades mecánicas, en concreto el modulo elástico, la resistencia a la tracción y la deformación a rotura se muestran en la figura 9.

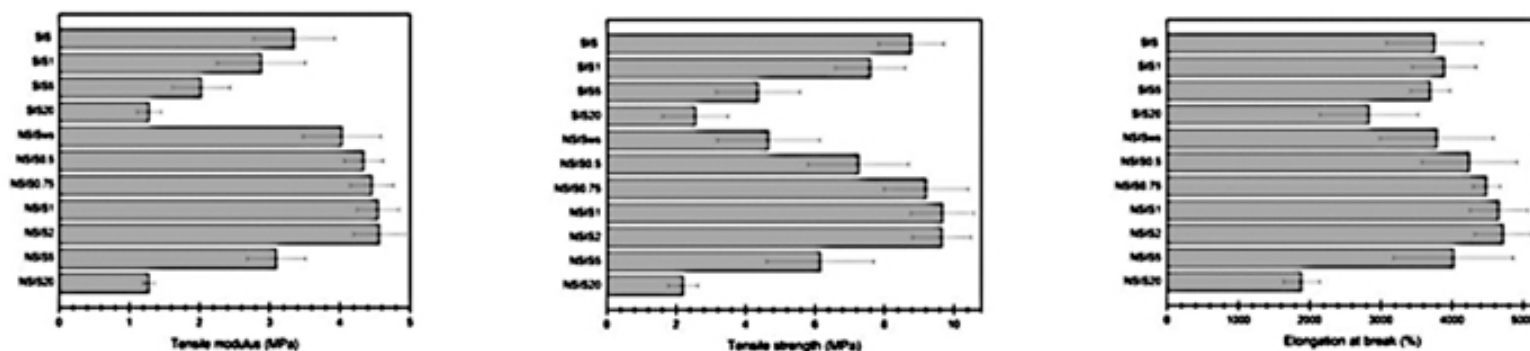


Figura 9: Modulo elástico (izquierda), resistencia a la tracción(centro) y deformación a rotura (derecha) de los copolímeros y de los nanocompuestos con distintas cantidades de DT

Altos porcentajes de carga reducen las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, donde la concentración óptima de nanopartículas está entre 0.75 y 2 % en peso. Esto coincide con la absorbancia de las nanopartículas de plata que alcanza una meseta para un contenido de surfactante mayor o igual a 1. Por lo tanto, esta investigación se concentra en la síntesis de nanocompuestos en los cuales la relación entre nanopartículas de plata y surfactante es igual a 1 (figura 10).

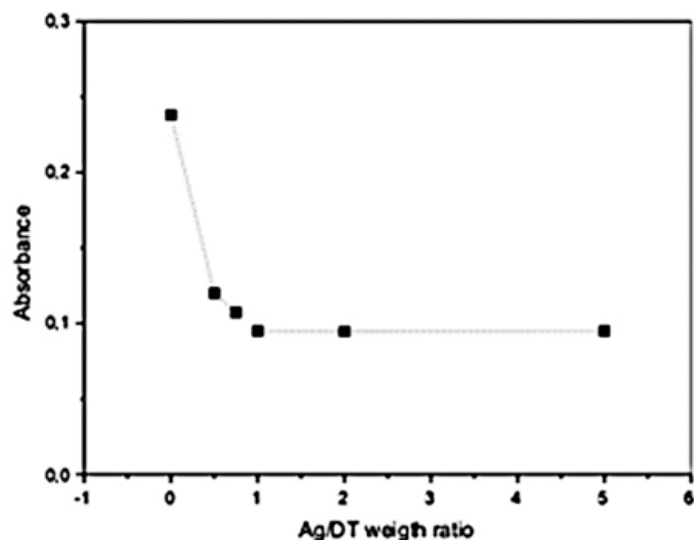


Figura 10: Absorbancia de las nanopartículas de plata según la relación entre Ag y DT

3. Comparación de las propiedades térmicas, viscoelásticas, mecánicas, de hidrofobicidad y de las morfologías de los 4 copolímeros de bloque estudiados y de los 4 nanocompuestos obtenidos añadiendo 1 % en peso de plata.

Resultados obtenidos:

Las características más importantes calculadas de manera teórica o experimental para las cuatro matrices utilizadas en esta investigación están resumidas en la tabla 2. La temperatura de transición vítrea (T_g) de los nanocompuestos correspondientes a cada copolímero aumenta en todos los casos cuando se añaden las nanopartículas de plata tratadas con el surfactante DT.

Tabla 2. Propiedades de los copolímeros SBS y SIS usados en esta investigación.

Materials	Designation	Mn	PD	PS (wt %)	T_g (°C)	δt (PS)	δt (PB/PI)	T_{ODT} (°C)
SBS D 1493	L1	60000	1.8	75	110	18.99	17.49	200
SBS D 1101	L2	56500	1.6	31	95	19.08	17.42	149
SIS D 1161	L3	81200	1.7	15	90	18.99	19.92	152
SIS D 1165	L4	58200	1.5	30	95	18.9	17.5	132

Se observaron importantes cambios morfológicos entre el copolímero puro y el nanocompuesto correspondiente (figura 11) que se pueden resumir en los siguientes puntos:

- El copolímero L1 presenta una morfología poco definida aunque los dos sistemas (copolímero y nanocompuestos) presentan la misma morfología.
- L2 presenta una morfología cilíndrica con cilindros de tamaño medio de 20-25 nm, la cual se conserva en el nanocompuesto pero el tamaño de los cilindros de poliestireno aumenta hasta 30 nm.
- L3 tiene muy poco contenido de poliestireno y, de acuerdo con el diagrama de fases, forma una nanoestructura esférica. La inclusión de las nanopartículas de plata tratada con el surfactante da lugar al desorden morfológico.
- L4 pasa de una morfología cilíndrica a laminar después de añadir 1 % en peso de nanopartículas DT/Ag que se incorporan a la fase de poliestireno.

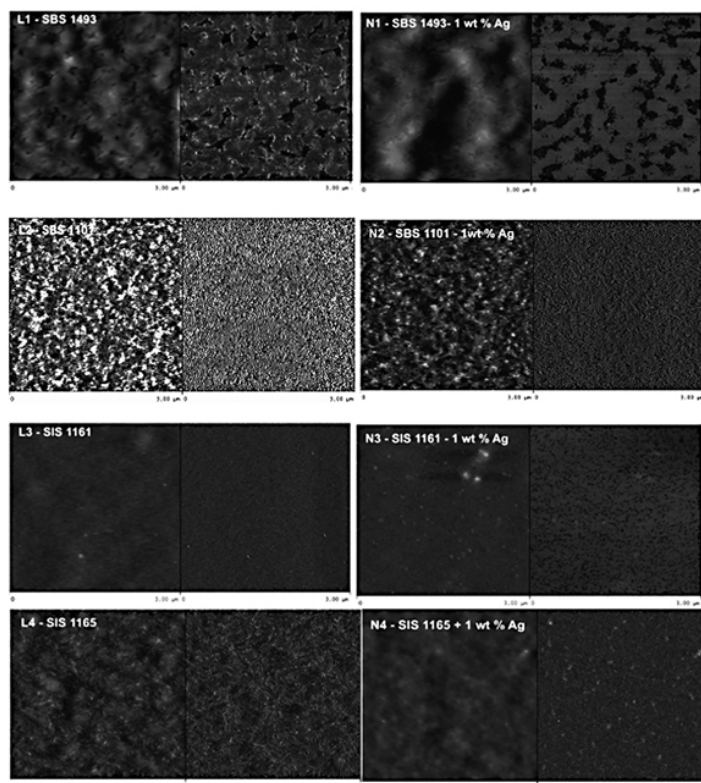


Figura 11: Imágenes de AFM en tapping-mode del copolímero puro y del nanocompuesto correspondiente

Las propiedades viscoelásticas y mecánicas se han estudiado correlacionándolas con las morfológicas aplicando la ecuación de Guth y Gold y el modelo de Halpin-Tsai²⁴. En la tabla 3 se resumen los principales resultados.

Materials	PS (wt %)	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	Guth and Gold	Halpin - Tsai
L1	75	394	20,6	772		
N1		440	24,6	1021	514	498
L2	31	13,6	13,5	3500		
N2		15,5	23,4	3818	18,59	16,2
L3	15	1	9,4	6562		
N3		2	11,7	7567	-	-
L4	30	3,4	8,7	3756		
N4		4,5	9,7	4718	4,66	4,47

Tabla 3: Propiedades mecánicas de los BC y NC investigados

Comparando los resultados experimentales y los teóricos obtenidos utilizando los dos modelos, se concluye que se pueden utilizar estos modelos empíricos para calcular los módulos elásticos de los nanocompuestos. Como es normal, los valores teóricos son más altos que los obtenidos experimentalmente debido a las aproximaciones de idealidad del sistema y de perfecta adhesión entre la nanopartícula y la matriz.

4. Influencia de la cantidad de nanopartículas de plata en las propiedades de los nanocompuestos basados en los copolímeros de bloque SIS y SBS

Resultados obtenidos

En este apartado se analiza la influencia del porcentaje de nanopartículas en las propiedades y en la morfología de los nanocompuestos.

Relevancia científica

El resultado más relevante de esta parte de la investigación es que la morfología y las propiedades dependen no solo de la cantidad de nanopartículas de plata añadida sino también de la dispersión conseguida. Con L2, por ejemplo, se han conseguido nanocompuestos con una buena dispersión incluso a altos porcentajes de carga, hasta el 10 % en peso de nanopartículas²³. Además, con este porcentaje de carga (10 % en peso) se consigue una morfología desordenada (Fig. 12).

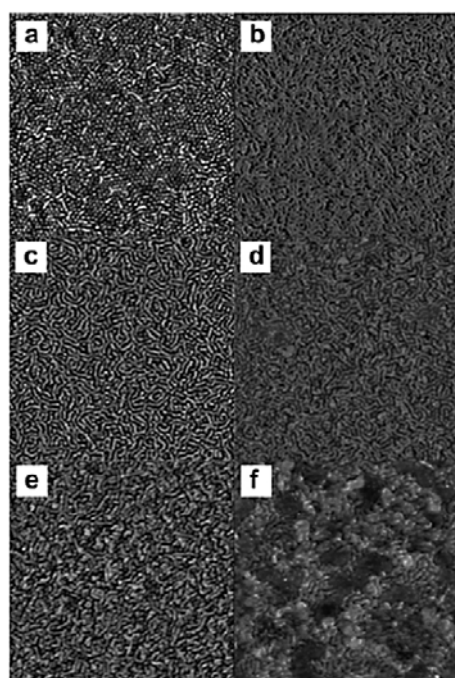


Figura 12: Imágenes de AFM en tapping-mode del nanocompuesto correspondientes al copolímero SBS L2 con distintas concentraciones de nanopartículas de plata: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%, e) 7% and f) 10 % en peso

La morfología de los nanocompuestos basados en la matriz L2 es siempre cilíndrica y el tamaño de los cilindros de poliestireno aumenta con el porcentaje de las nanopartículas en la fase de PS. Así, el diámetro medio aumenta de 30 nm a 45 nm cuando se aumenta el porcentaje en peso de nanopartículas de 0.5% a 7 %.

Además los nanocompuestos con 10 % en peso de nanopartículas de plata muestran dos propiedades muy importantes a nivel tecnológico: son transparentes y reflectantes. La figura 13 es una imagen digital donde se observa una calle tomada a través de la muestra (debida a la transparencia del film), y al mismo tiempo un árbol reflejado en la muestra (debido a sus propiedades reflectantes).

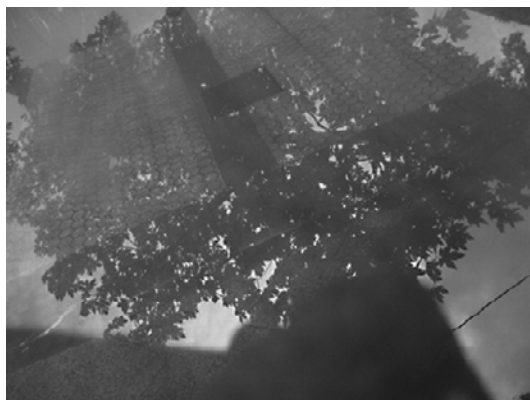


Figura 13: Imagen digital de los nanocompuestos con 10 % en peso de nanopartículas de plata que son transparentes y reflectantes

Dado que las nanopartículas de plata, tratadas con el surfactante, se confinan en el bloque de estireno, se producen films en función del porcentaje de poliestireno presente en las muestras. Así en la muestra L3, con un 15 % en peso de poliestireno, se han añadido las nanopartículas de plata con respecto al peso de bloque de poliestireno y no al peso del copolímero total. De esta forma, se ha conseguido obtener nanocompuestos ordenados morfológicamente. Por ejemplo, añadiendo un 1 % en peso respecto al PS se ha obtenido la morfología cilíndrica mostrada en figura 14.

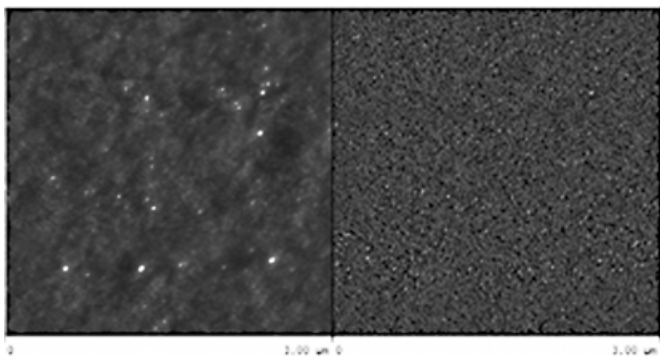


Figura 14: Imágenes de AFM en tapping-mode de topografía y fase del nanocompuesto obtenido añadiendo un 1 % en peso respecto al PS presente y no al peso del copolímero total

Cabe destacar que este copolímero y su respectivo nanocompuesto, muestran una deformación a rotura muy alta (> 6000%), demostrando también la buena dispersión de la carga en la matriz (figura 15).

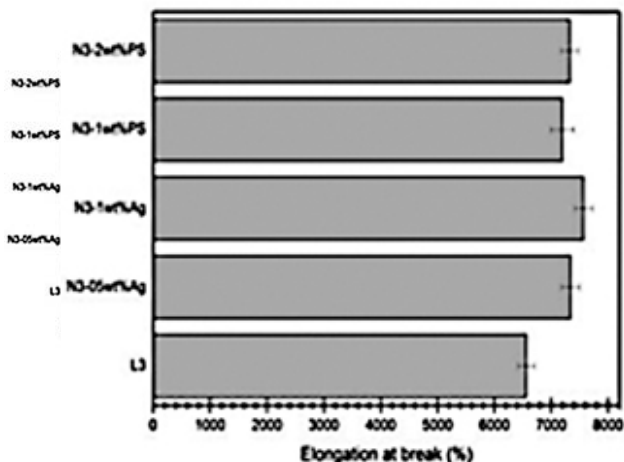


Figura 15: Deformación a rotura del copolímero L3 y de sus nanocompuestos

5. Auto-ensamblaje del copolímero SBS utilizado como plantilla para el desarrollo de nanocompuestos conductores de plata

Resultados obtenidos y relevancia científica

En este capítulo se demuestran las propiedades conductoras de los nanocompuestos de plata que pueden actuar como plantillas²³. Para ello se midió el potencial superficial de las muestras con un microscopio de fuerza electrostática (EFM) y se observó la localización de las nanopartículas en los cilindros de poliestireno al aplicar un voltaje de 5 V (figura 16).

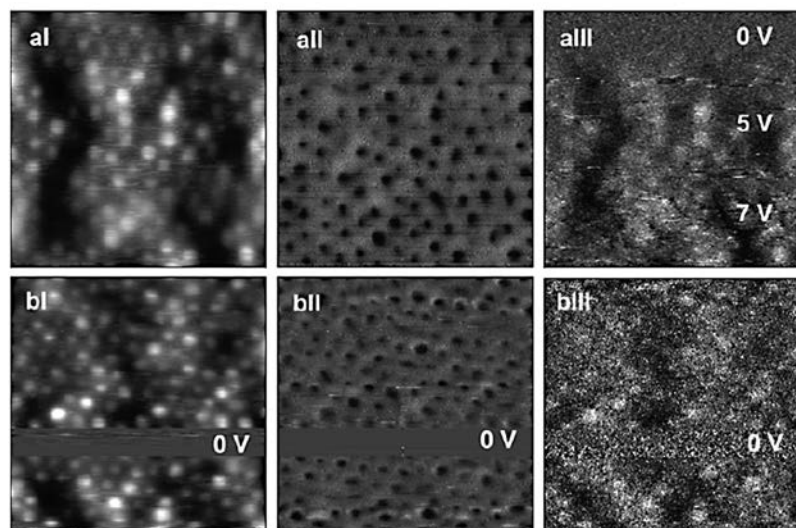


Figura 16: Imágenes de AFM en tapping-mode de topografía y fase obtenida (I y II respectivamente) e imagen de contraste de fase de las nanopartículas obtenida aplicando un voltaje de 5 V utilizando el microscopio de fuerza eléctrica. (EFM)

6. El copolímero SBS: desde la separación de fases hasta el gel físico

Resultados obtenidos y relevancia científica

Es bien sabido que la disolución de los copolímeros en un disolvente adecuado forma geles físicos²⁵. Para estudiar la formación de geles físicos se seleccionó el SBS D 1101, bajo óptimas condiciones experimentales y THF como disolvente. Se desarrollaron geles con distintas concentraciones de THF y se confirmó su comportamiento de gel mediante un estudio de las propiedades viscoelásticas del material (figura 17).

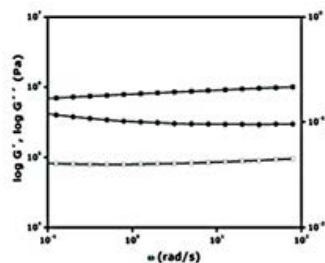
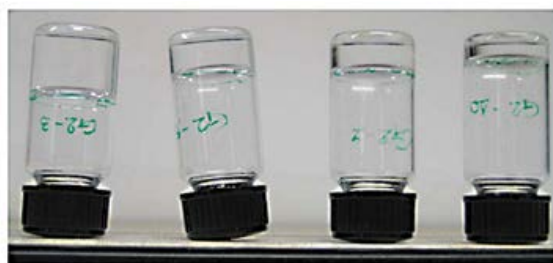


Figura 17: Imagen digital y curvas reológicas de los geles obtenidos

En las figuras 18 a y b se muestran las morfologías de las micelas del gel de copolímero (a) y su nanocompuesto con un 0,5 % en peso de nanopartículas de plata (b). Se debe destacar que se forma un gel físico tanto en ausencia como en presencia de nanopartículas de plata, bajo las mismas condiciones.

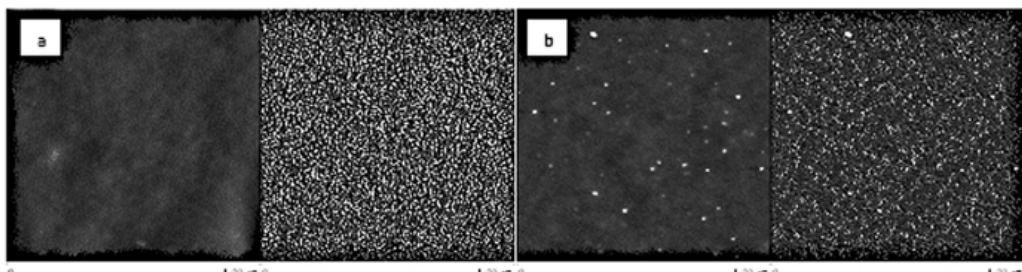


Figura 18: Imágenes de AFM en tapping-mode de topografía y fase del gel (a) y de su nanocompuesto (b)

Conclusiones

La habilidad de los copolímeros de bloque de formar una gran variedad de plantillas estructuradas a nivel nanométrico ofrece la posibilidad de fabricar sistemas para la distribución de alta densidad de nanopartículas confirmando que la auto-organización de los BCP ofrece una ruta estratégica para la fabricación "bottom-up" de materiales híbridos nanoestructurados. De hecho, este estudio ha confirmado que los materiales híbridos con matriz de copolímeros de bloque, combinan las características estructurales y funcionales de las nanopartículas con la elasticidad, la flexibilidad, la solubilidad y la procesabilidad propias de los elastómeros termoplásticos.

Los resultados más significativos de esta investigación se pueden clasificar con referencia a los tres materiales investigados, copolímeros de bloque, nanopartículas de plata y nanocompuestos basados en los dos materiales anteriores:

- **Copolímeros de bloque:** los estudios morfológicos realizados sobre las cuatro matrices estudiadas han revelado que, aun cuando cada BCP presenta una estructura diferente, se puede conseguir la formación de nanoestructuras ordenadas auto-organizadas. Dichas estructuras se han obtenido con distintos solventes, tanto en THF como en tolueno. Además, estas morfologías están unívocamente determinadas y han sido obtenidas con y sin *annealing* de las muestras, de acuerdo con el hecho de estar situadas en la región de alta segregación del diagrama de fase, caracterizada por una única morfología posible.
- **Nanopartículas de plata:** Las nanopartículas de plata muestran una elevada energía superficial y ha sido necesario tratarlas térmicamente para su purificación antes de su uso. Para dispersarlas en la matriz polimérica se han utilizado dos surfactantes distintos: el TMAC y el DT. El cálculo de los parámetros de solubilidad basados en la teoría de Hoftizer y Van Krevelen confirma que los dos surfactantes son selectivos para el bloque de estireno. Además, los surfactantes no modifican la nanoestructuración de la matriz. El DT muestra mejor afinidad con las nanopartículas de plata respecto al TMAC debido a la fuerte interacción entre el grupo tiol y la plata formando el dodecilmercapturo de plata. A partir de resultados de espectroscopia UV-Vis, se ha calculado la concentración óptima

de surfactante necesaria para recubrir todas las nanopartículas de plata obteniéndose una relación en peso de 1:1 entre el surfactante y las nanopartículas. Los resultados de este estudio indican que un exceso de surfactante empeora las propiedades mecánicas y reológicas de los nanocompuestos.

- **Nanocompuestos orgánicos-inorgánicos:** la incorporación de las nanopartículas de plata funcionalizadas en los copolímeros de bloque cambia la nanoestructura auto-organizada de la matriz y las cantidades de nanopartículas introducidas influyen en la arquitectura del nanocompuesto obtenido. Dichos cambios son debidos a una buena dispersión de las nanopartículas y a su interacción con el surfactante que actúa como puente entre las nanopartículas y el bloque de estireno. Consecuencia de este hecho es el confinamiento de las nanopartículas dentro del bloque de estireno de los copolímeros de bloque.

La cantidad de poliestireno influye en las capacidades de dispersión de las nanopartículas y en las propiedades de los nanocompuestos. A mayor cantidad de estireno presente en un copolímero más alto será el módulo elástico del material, pero también será más frágil.

El contenido y la dispersión de las nanopartículas de plata claramente afectan las propiedades mecánicas. Los nanocompuestos obtenidos con buena dispersión de las nanopartículas de plata tratada con el surfactante muestran módulo elástico, resistencia a rotura y deformación a rotura más elevada respecto a la relativa matriz. Los modelos semiempíricos de Guth y Gold y Halpin-Tsai han sido usados con buenos resultados para predecir las propiedades mecánicas de dichos nanocompuestos. Por último, se ha demostrado que estos nanocompuestos se pueden utilizar como nanocompuestos conductores y como geles. Este trabajo de investigación ha demostrado la enorme versatilidad de los copolímeros de bloque no solo para generar nanocompuestos con propiedades estructurales y funcionales predeterminadas sino también para ofrecer plantillas para la dispersión óptima de las nanopartículas. Un capítulo aparte debe ser dedicado a la posibilidad de combinar los copolímeros de bloque con otras matrices poliméricas que permitan ampliar las posibles aplicaciones. En particular, la combinación de BC con resinas epoxídicas ha permitido generar sistemas poliméricos termoestables nanoestructurados con amplias aplicaciones en sectores tecnológicos avanzados.

"nanos gigantum humeris insidentis



01/10/1955-13/02/2013

Este trabajo está dedicado al amigo y maestro Iñaki Mondragon por todo lo que ha significado como persona y científico para los autores de esta investigación y para toda la comunidad polimérica española e internacional. De hecho, este trabajo condensa una parte del trabajo sobre los copolímeros de bloques que Iñaki ha sabido inspirar como pionero en este campo. ...ciao Iñaki... ESKERRIK ASKO!!!

Bibliografía

1. S.B. Darling et al. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 4189.
2. C. Park et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 2602.
3. M.R. Bokstaller et al. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1331.
4. T.P. Lodge, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 265.
5. F.S. Bates et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525.
6. M. Lazzari et al. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1583.
7. E. Serrano et al. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 987.
8. E. Serrano et al. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 2281.
9. A. Tercjak et al. *Langmuir*, 2008, 24, 11216.
10. J. Gutierrez et al. *Nanotechnology*, 2008, 19, 155607.
11. J. Gutierrez et al. *J. Physic. Chem.C*, 2009, 113, 8601.
12. A.M. Jackson, et al. *Nature Mater.* 2004, 3, 330.
13. M.W. Matsen, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 1091.
14. E. Serrano et al. *Polym. Deg. Stab.* 2004, 83, 495.
15. A. Tercjak et al. *J. Therm. Anal. Cal.* 2006, 86, 663.
16. E. Serrano et al. *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 1046.
17. T.P. Lodge et al. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 13275.
18. E. Raspaud et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 1277.
19. A. Tercjak et al. *Acta Mater.* 2007, 55, 6436.
20. A. Tercjak et al. *Nanotechnology*, 2008, 19, 155607.
21. L. Peponi et al. *Compos. Sci. Tech.* 2008, 29, 3, 321.
22. L. Peponi et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009, 9, 2128.
23. L. Peponi, et al. *Macromol. Mater. Eng.* 2008, 293, 568.
24. L. Peponi et al. *J. Nanostruc. Polym. Nanocomp.* 2008, 12, 57.
25. L. Peponi et al. *J. Mat. Sci.* 2009, 44, 1287.