



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ESTUDIO MORFOLÓGICO DEL AUTO ENSAMBLAJE
DE MEZCLAS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE
PS-PNIPAM CON HOMOPOLÍMEROS PS Y PNIPAM

TESIS QUE PRESENTA
MIGUEL ROSALES GUZMÁN
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS(FÍSICA)

DIRECTOR DE TESIS:
DR. ROBERTO ALEXANDER KATZ KAUFFMANN

R. Alexander

MÉXICO, D.F. MARZO 2011

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio morfológico del auto ensamblaje de copolímeros PS-*b*-PNIPAM así como de mezclas PS-*b*-PNIPAM/PS y PS-*b*-PNIPAM/PNIPAM por microscopía electrónica de transmisión(MET) en películas delgadas hechas mediante la técnica “esparcimiento por rotación”(spin-coating). Dos copolímeros, C1 y C2 fueron sintetizados mediante RAFT. C1 tiene un peso molecular de 54000 g/mol(la fracción en número de PS es 0.7) con un índice de polidispersidad global de 1.06 y C2 tiene un peso molecular de 52000 g/mol(la fracción en número de PS de 0.33) con un índice de polidispersidad global de 1.45.

C1 autoensambla formando dominios de PNIPAM rodeados por una matriz de poliestireno con un diámetro promedio de $48 \pm 4 \text{ nm}$. Se observa en este caso un comportamiento singular en el que el copolímero presenta dificultad para alcanzar una estructura de equilibrio, aún con tratamiento térmico. C2 autoensambla formando cilindros semiordeñados con un diámetro promedio de $31,8 \pm 6 \text{ nm}$.

Al mezclar C2 y poliestireno(5970 g/mol), con $f_{ps}(eff) = 0,36$, se presenta la coexistencia de dos fases; una corresponde a los cilindros originales pero con un diámetro mayor($36,6 \pm 4,4 \text{ nm}$), indicando en parte una solvatación del PS del copolímero en el interior de los cilindros, y la otra de dominios dispersos de homopoliestireno puro. La mezcla con $f_{ps}(eff) = 0,55$ en peso de PS exhibe un cambio morfológico importante, mostrando estructuras cuasilaminas. La mezcla C2/PNIPAM con $f_{ps}(eff) = 0,25$ presenta un engrosamiento de la fase continua formada por el PNIPAM del copolímero, mientras el diámetro de los dominios de la fase discreta no muestra un cambio significativo respecto al copolímero original. Los resultados obtenidos se comparan con las predicciones de Semenov para mezclas de copolímeros de dos bloques con homopolímero y con resultados experimentales en otros sistemas.

Agradecimientos

Estoy profundamente agradecido con todas las personas que contribuyeron directa o indirectamente a la realización de este trabajo de investigación. Primero que nada quiero agradecer a mi asesor el Dr. Roberto Alexander-Katz porque el fue pieza fundamental en la iniciación y desarrollo de este trabajo, y de quien he aprendido mucho gracias a las interminables tardes que dedicamos a la discusión de la física detras de todo esto. A la Ing. Patricia Castillo por todas las ideas que compartió conmigo, así como por el tiempo dedicado en el laboratorio de microscopía electrónica y por haberme enseñado a utilizar los equipos.

También quiero agradecer a A. Vega-Ríos y A. Licea-Claveríe del Instituto Tecnológico de Tijuana, y a Ignacio Camarillo de UAM-I por permitirme el uso de sus materiales , ya que sin ellos este trabajo no hubiera sido posible. Este trabajo también fue posible gracias al apoyo económico concedido por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología(CONACYT).

Quiero extender mis agradecimientos a todos los profesores de los que he aprendido mucho y que me guiaron durante el aprendizaje en el maravilloso mundo de la Física, el Dr. José Luis Jimenez, el Dr. Hugo Aurelio Morales, el Dr. José Luis del Rio y a la Dra. Térésa de la Selva.

Finalmente, quiero gradecer a mi familia y amigos por todo el apoyo moral y la confianza, en especial a Astrid por haber formado parte de mi vida durante esta etapa.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Generalidades	1
1.1.1. Mecanismo de la polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible	4
1.1.2. Autoensamblado en copolímeros en Bloque	5
1.1.3. Autoensamblado en Mezclas Copolímero/Homopolímero	8
1.1.4. Autoensamblado en copolímeros con base en PS/PNIPAM	11
1.2. Justificación y Objetivos	13
2. Experimental	16
2.1. Introducción	16
2.2. Materiales y Equipo	17
2.2.1. Materiales	17
2.2.2. Equipo	18
2.3. Preparación de las muestras	21
3. Resultados y Discusión	22
3.1. Muestras Puras	22
3.1.1. Estructura de C1 en película	25
3.1.2. Estructura de C2 en película	26
3.2. Mezclas C2/PS y C2/PNIPAM	30
3.2.1. Estructura de M1(C2/PS) en película	31
3.2.2. Estructura de M2(C2/PS) en película	34
3.2.3. Estructura de M3(C2/PNIPAM) en película	35
3.2.4. Estructura de M4(PS-b-PNIPAM/PNIPAM) en película	36

3.2.5. Procesos dinámicos que dan origen a estructuras fuera de equilibrio	37
4. Conclusiones	40
Bibliografía	43

Índice de figuras

1.1. Copolímeros en Bloque. Diferentes arquitecturas moleculares basadas en dos, tres o más tipos de monómeros.	3
1.2. La molécula de NIPAM. Este monómero está compuesto de una parte hidrofóbica(isopropil) y una parte hidrofílica(amida)	4
1.3. (a) mecanismo RAFT propuesto ^{1,2}	5
1.4. Diagrama de fases para un copolímero AB. Las teorías de campo auto-consistentes predicen 4 morfologías en el equilibrio termodinámico; esférica(S), cilíndrica(C), giroide (G) y lamelar(L), dependiendo de la composición f del dibloque y el parámetro combinado χN	7
1.5. Representación esquemática de los microdominios: (a) sin homopolímero, (b) Distribución uniforme del homopolímero de bajo peso molecular(“brocha húmeda”) y (c)Localización del homopolímero de alto peso molecular(“brocha seca”)	9
1.6. Diagrama teórico de fases para mezclas AB+homopolímero	10
1.7. Diagrama esquemático del auto ensamblado formando estructuras dentro de estructuras	12
1.8. Representación esquemática del hinchamiento de los dominios lamelares en mezclas ABA+B y AB+A; en (a) el volumen de homopolímero que puede ser solubilizado está restringido por la conectividad del bloque B a los bloques extremos A y, en (b) es posible, en principio, hinchar el dominio de forma ilimitada.	15

2.1. Procedimiento experimental: (a) Se forma la película a partir de la solución; (b.i) tratamiento térmico($\sim 180^{\circ}C$ de tres a cuatro días) en alto vacío($10^{-4}Pa$), (b.ii) alto vacío($10^{-4}Pa$); (c) recolección de las películas en rejillas de cobre mediante flotamiento en agua a $50^{\circ}C$ y (d) Las muestras son observadas mediante MET	17
2.2. Representación esquemática de la polimerización de C1 y C2.	18
2.3. GPC's de las muestras originales: (a) C1 con $f_{ps} = 0,7$ y (b) C2 con $f_{ps} = 0,33$; en esta se observa un hombro que sugiere la presencia de homopolímero de PNIPAM, y por otra parte también homopoliestireno de altos pesos moleculares	19
2.4. (a) representación esquemática de los componentes de un MET y (b) interacción del haz de electrones con la muestra	20
3.1. Representación esquemática de una fase lamelar en SST para el caso $f \sim 0,5$. Las cadenas están altamente estiradas y existe poca interpenetración entre ellas.	24
3.2. Imágenes MET representativas de la muestra C1($f_{ps} = 0,70$), en donde PS contrasta más respecto a PNIPAM. En todas las micrografías se observa una fase cilíndrica pero en (b) y (c) se aprecia una segunda fase que no está bien definida pero que apunta hacia una fase lamelar	26
3.3. Imágenes MET de la muestra C2: (a) corresponde a una película sin tratamiento térmico, que muestra microseparación pero con dominios poco definidos. (b) (c) y (d) son micrografías de una misma película con tratamiento térmico en alto vacío que presenta una mejor definición de los dominios; en esta película se observa microseparación (b) y (c), macroseparación del poliestireno residual(c) y zonas donde no es posible distinguir entre PS y PNIPAM (d)	28
3.4. Imágenes MET representativas de la muestra C2 (a) formadas a partir de solución de benceno y (b) formadas a partir de solución de xileno, en ambos casos sin tratamiento térmico	30
3.5. (a) representación esquemática de área transversal de los dominios de poliestireno, micro(A) y macroseparación (B). (b), (c) y (d) son imágenes MET de la muestra M1 con tratamiento térmico mostrando micro y macroseparación.	33

3.6.	(a), (b) y (c) son imagenes MET representativas de la muestra M2($f_{ps}(eff) = 0,55$) con tratamiento térmico. (d) es una representación esquemática mostrando fases lamelares perpendiculares y paralelas a la película. . . .	35
3.7.	Imagenes MET representativas de la muestra M3($f_{eff} = 0,25$): (a) y (b) sin tratamiento térmico; (c) y (d) con tratamiento térmico.	36
3.8.	Imagenes MET representativas de la muestra M4($f_{eff} = 0,22$) con tratamiento térmico.	37
3.9.	Imagenes MET representativas de la muestra M3($f_{eff} = 0,25$) sin tratamiento térmico	38
3.10.	Datos tomados directamente de las imagenes MET; (a) M1 y (b) M3 . .	39

Capítulo 1

Introducción

Índice

1.1. Generalidades	1
1.1.1. Mecanismo de la polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible	4
1.1.2. Autoensamblado en copolímeros en Bloque	5
1.1.3. Autoensamblado en Mezclas Copolímero/Homopolímero	8
1.1.4. Autoensamblado en copolímeros con base en PS/PNIPAM	11
1.2. Justificación y Objetivos	13

1.1. Generalidades

Los copolímeros en bloque(CB) son cadenas de polímeros químicamente distintas unidas covalentemente para formar una sola macromolécula. Los primeros copolímeros en bloque fueron sintetizados por polimerización aniónica (o catiónica) con monómeros no polares como butadieno, estireno e isopreno, y tuvieron gran impacto en el desarrollo de la industria del hule sintético. Este tipo de materiales y su propiedad de autoensamblado han ganado mucho interés en los últimos 30 años, sobre todo en los años 90's con la introducción de nuevas técnicas de polimerización como ATRP(atom transfer radical polymerization) y RAFT(por sus siglas en inglés,reversible-addition fragmentation chain transfer)³ que han permitido la síntesis de arquitecturas complejas con copolímeros en bloque hechos con base en monómeros que anteriormente no habían sido posible sintetizar

salvo en condiciones de laboratorio extremas. En principio, esto abrió la puerta a la síntesis de copolímeros con una gran variedad de monómeros y una estructura mucho más complicada. En la figura 1.1 se presentan algunas de estas arquitecturas, siendo éstas una pequeña muestra de la gran variedad de microestructuras que pueden ser sintetizadas.

El gran interés en los **CB** se debe en gran medida a su propiedad de autoensamblarse formando microfases ordenadas que viene como una consecuencia de la naturaleza misma de su estructura molecular. En Biología los procesos de autoensamblado son fundamentales, desde la formación de proteínas a partir de aminoácidos hasta la autoasociación de estas para formar los componentes más importantes de las células. Esta propiedad de la naturaleza abre nuevas fronteras en la ciencia de materiales poliméricos y en particular en nanotecnología donde se podrán diseñar nuevos materiales a partir de una correcta elección de componentes moleculares que se autoensamblarán para formar estructuras determinadas.

Los copolímeros en bloque pertenecen a una categoría de materia condensada denominada recientemente “materia suave” que a diferencia de los sólidos cristalinos se caracterizan por un desorden semejante al de un líquido en escalas moleculares, mientras que a una escala mayor (típicamente de 0 a 100 nm) estos materiales presentan un alto grado de ordenamiento. Varias décadas de estudio han traído consigo teorías estadísticas que permiten predecir la forma de los dominios, sus dimensiones, conectividad y tipo de simetría en determinados arreglos copoliméricos.

Los materiales inteligentes pueden ser definidos de manera general como cualquier tipo de material capaz de responder a pequeños cambios en el medio que los rodea, como por ejemplo temperatura y pH, intensidad de la luz, o la influencia de un campo magnético o eléctrico. Los geles inteligentes pertenecen a esta categoría y constan básicamente de dos elementos; un solvente líquido y un polímero entrecruzado unido covalentemente o mediante enlaces físicos. Los geles termo-sensibles son especialmente interesantes para aplicaciones médicas y liberación controlada de fármacos, bioseparación, así como en la fabricación de membranas porosas como filtros moleculares. Varios geles poliméricos compuestos de grupos ionizables presentan transiciones de fase volumétricas discontinuas al cambiar por ejemplo la temperatura o el pH. Poli(N-isopropilacrilamida)(PNIPAM)

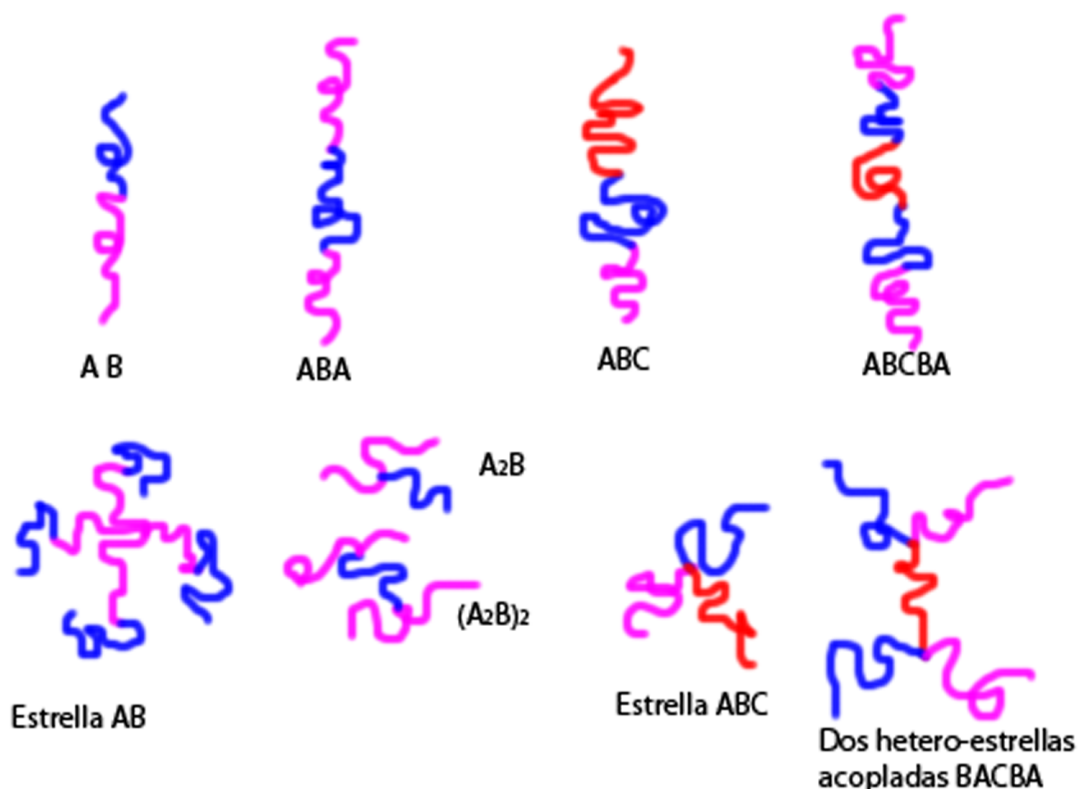


Figura 1.1: **Copolímeros en Bloque**. Diferentes arquitecturas moleculares basadas en dos, tres o más tipos de monómeros.

es uno de los geles inteligentes termo-sensibles sintéticos más estudiados y de hecho el primer gel no-iónico reportado que presenta una transición de fase volumétrica discontinua en solución acuosa.⁴ A bajas temperaturas el gel PNIPAM se hincha, disminuyendo su volumen a medida que aumenta la temperatura y alcanzando una transición discontinua cuando se vuelve insoluble en agua a los 32 °C aproximadamente. Esta característica es atribuida a que el monómero se compone tanto por un grupo hidrofóbico(isopropil) como un grupo hidrofílico(amida) ver figura 1.2. El estudio de los copolímeros en bloque con base en PNIPAM ha sido sólo posible con la introducción de las técnicas de polimerización por radicalica viviente mencionadas anteriormente, ya que han permitido polimerizar PNIPAM con polímeros no polares como lo es poliestireno.

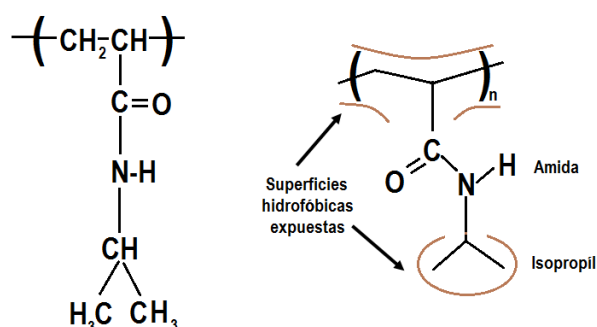


Figura 1.2: La molécula de NIPAM. Este monómero está compuesto de una parte hidrofóbica(isopropil) y una parte hidrofílica(amida)

1.1.1. Mecanismo de la polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible

La principal característica de la polimerización RAFT (por sus siglas en inglés) es una secuencia de equilibrios de adición-fragmentación en presencia de un compuesto tiocarbonyl, conocido como agente de transferencia (CTA) o simplemente agente RAFT, que da características vivientes a la polimerización. Una ventaja importante de este método comparado con otros de la misma especie es la compatibilidad con una infinidad de especies monoméricas. La figura 1.3 muestra los pasos básicos de la polimerización RAFT. En este proceso un radical iniciador reacciona con el monómero M (PNIPAM ó PS), formando una cadena radical que se propaga ($P_n\bullet$). Esta cadena creciente reacciona posteriormente con el agente RAFT (1) formando una especie radical intermedia (2). Una fragmentación de las especies radicales intermedias deja una especie macro-CTA (3) y también una nueva especie radical $R\bullet$. Este a su vez puede iniciar polimerización reaccionando con monómeros, formando un nuevo radical que se propaga $P_m\bullet$ (4). Esto se conoce como un preequilibrio que junto con los radicales activos que se propagan ($P_n\bullet$ y $P_m\bullet$) y la especie durmiente (5) provee la misma probabilidad de crecimiento de todas las cadenas. De esta forma se pueden producir en principio polímeros con distribuciones moleculares bastante bien controladas, de hecho el peso molecular se puede predecir con base en la estequiometría de la reacción al igual que en otras técnicas de polimerización. Finalmente, al terminar la polimerización la mayor parte de las cadenas finalizan en un grupo tiocarbonyl.^{1,2} Con un proceso similar se puede sintetizar un segundo bloque partiendo de un monómero distinto, iniciador y el macro-CTA que dejó

la primera polimerización.

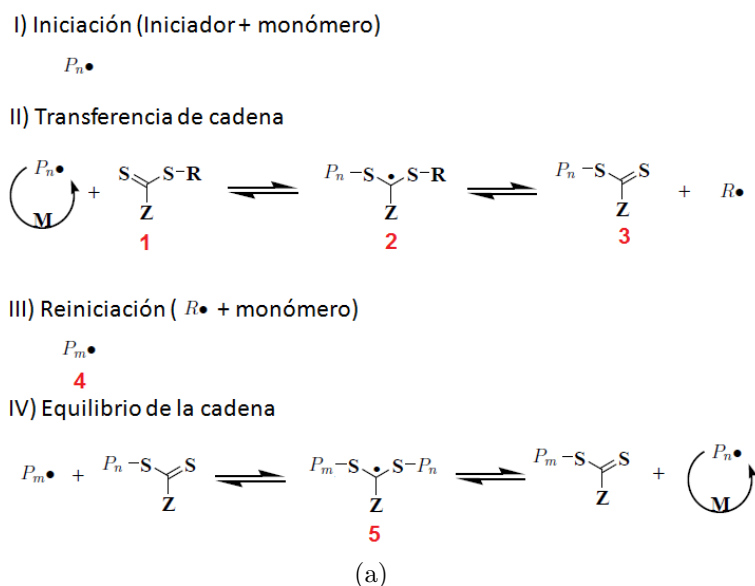


Figura 1.3: (a) mecanismo RAFT propuesto^{1,2}

1.1.2. Autoensamblado en copolímeros en Bloque

El comportamiento de fases de estos sistemas ha sido abordado tanto teórico como experimentalmente por un gran número de investigadores. Las bases de las teorías de campo promedio autoconsistentes datan de los trabajos de S.F. Edwards, P.G. de Gennes y E. Helfand.^{5,6} Posteriormente en los 90's Matsen y Schick e independientemente Fraaijie y colaboradores desarrollaron algoritmos que permitieron el cálculo del diagrama de fases para copolímeros en bloque. En esta última década tanto Fraaijie et. al., como G.H. Fredrickson y colegas han desarrollado programas para predecir los aspectos básicos de las morfologías partiendo de las microestructuras de los copolímeros.⁷ Paralelamente, R. Stadler y colaboradores fueron los primeros en encontrar experimentalmente una gran riqueza de morfologías en copolímeros en bloque.⁸ Simultáneamente, en los años 80's y 90's Binder, Kremer y Grest entre otros lograron avances importantes en simulaciones computacionales para tratar polímeros no homogéneos.⁹

En mezclas de homopolímeros lineales el comportamiento de fases está gobernado por la competencia entre la entalpía de mezclado y la entropía de mezclado. La entropía de mezclado es $\sim 1/N$ y la entalpía es $\sim \chi$, donde N es el grado de polimerización y

$\chi \equiv (z/\kappa_B T)[\varepsilon_{AB} - (1/2)(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]^*$ es el parámetro de interacción entre los diferentes monómeros, comúnmente denominado parámetro de interacción de Flory-Huggins, donde z es el número de vecinos más cercanos y ε_{AB} es la energía de interacción por monómero entre los monómeros A y B. Dada la dependencia tanto de la entalpía como de la entropía de mezclado, el término importante a considerar es el producto χN . El comportamiento es similar en copolímeros en bloque sólo que, la unión covalente entre los bloques está restringida a la interfase de los dominios segregados. Esto trae como consecuencia que para disminuir el número de contactos A/B entre los polímeros y mantener una densidad uniforme en la mezcla, las cadenas deben adoptar conformaciones alargadas originando una energía elástica adicional. Dicha energía de origen entrópico es de carácter configuracional y no de mezclado. El balance entre todos los términos que contribuyen a la energía libre es lo que da origen a una gran variedad de morfologías cuyo número y complejidad dependerá del número de bloques y la microestructura del copolímero en bloque. En el caso particular de dibloques **AB**, cuando $\chi N \leq 10$ (denominado segregación débil) el sistema tiene la tendencia formar una fase homogénea porque la entropía de mezclado compite con la entalpía de mezclado; esto puede estar acompañado por fluctuaciones locales en la composición. Cuando $10 < \chi N \leq 50$ (segregación intermedia) los factores energéticos tienen un mayor costo, dando lugar a mesofases bien ordenadas todavía con zonas difusas en la interfase A/B . Cuando $\chi N > 50$ (segregación fuerte) los factores energéticos son dominantes y las microestructuras están caracterizadas por interfaces bien definidas.

Dependiendo del régimen de segregación, en el estado sólido el componente minoritario tiende a formar nanodominios con un alto grado de ordenamiento y cuya forma depende en el límite de muy fuerte segregación, principalmente de la composición f^{**} , en tanto que en el caso general también depende de la temperatura a través de la dependencia de χ en esta. Para dibloques **AB** el comportamiento es relativamente bien entendido y las fases predichas en el límite de baja a media segregación por las teorías de campo autoconsistentes (SCFT por sus siglas en inglés)¹⁰ concuerdan bien de forma cualitativa con los experimentos. Cuando la composición es aproximadamente igual ($f_i \simeq 0,5$)

* $\chi_{AB} \equiv$ describe el costo en la energía libre por monómero entre los monómeros A y B; cuando $\chi > 0$ hay una repulsión entre los monómeros y cuando $\chi < 0$ la energía libre dirige al sistema hacia el mezclado

** f está definida como la razón entre los grados de polimerización de la de la especie j y el copolímero, es decir, $f_i = N_i/N$.

se forma una fase lamelar. Para $f_i \simeq 0,4$ se pueden formar giroides o fases metaestables como la estructura lamelar perforada, dependiendo de la incompatibilidad de los bloques. Para $f_i \simeq 0,3$ ocurre una estructura cilíndrica empaquetada hexagonalmente y cuando $f_i \simeq 0,2$ se forman esferas con estructura cúbica centrada en el cuerpo (figura 1.4). La fase giroide es todavía un tema de discusión en alta segregación porque no se sabe mucho acerca de su estabilidad en este régimen, aunque ha sido observada experimentalmente y cálculos numéricos recientes utilizando SCFT predicen también su existencia.^{11,12} Por otra parte, Likhtman y Semenov concluyen que las fases bicontinuas son estables sólo con la presencia de homopolímero.¹³

Las teorías de campo auto consistentes también predicen que en el límite de segregación fuerte el diagrama de fases para un tribloque **ABA** es bastante similar al diagrama de fases de un dibloque **AB**, donde ahora los extremos del tribloque en principio, estarían compartidos por dos dominios.¹⁴

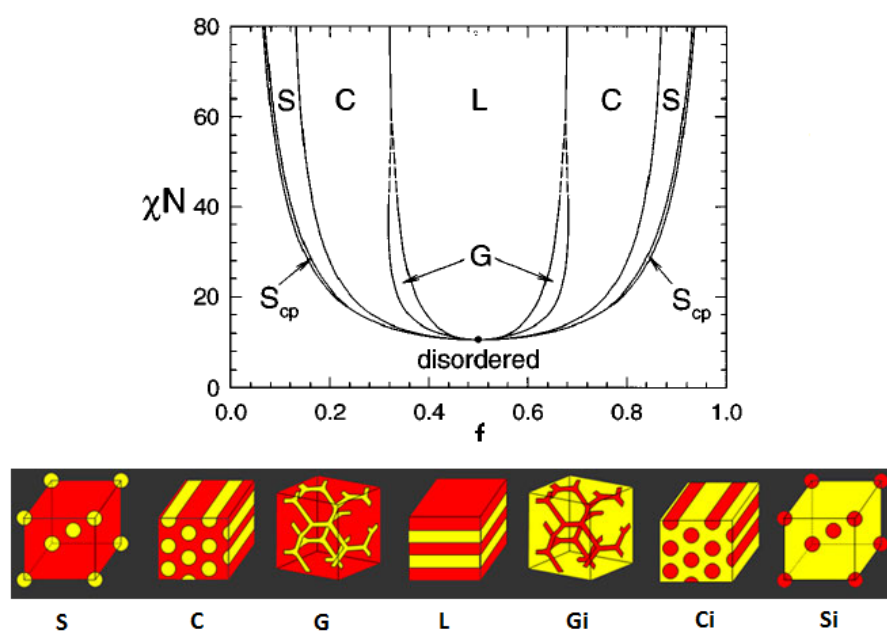


Figura 1.4: Diagrama de fases para un copolímero AB. Las teorías de campo autoconsistentes predicen 4 morfologías en el equilibrio termodinámico; esférica(S), cilíndrica(C), giroide (G) y lamelar(L), dependiendo de la composición f del dibloque y el parámetro combinado χN

1.1.3. Autoensamblado en Mezclas Copolímero/Homopolímero

La adición de homopolímero de tipo **A** a un copolímero **AB** trae consigo cambios sustantivos en el comportamiento del sistema. Para empezar, la presencia de un segundo componente en el sistema puede dar lugar a la formación de dos fases (macro y microseparación), lo cual no es posible en el sistema puro debido a la conectividad entre los bloques. Un efecto más sutil que trae la presencia de homopolímero es el de inducir un relajamiento del bloque correspondiente al ocupar regiones que de otra forma deben llenar las cadenas del copolímero al adoptar configuraciones estiradas. Esto puede traer, tanto cambios morfológicos, como cambios en el empacamiento de la estructura existente.¹⁵

Para cada clase de homopolímero agregado a la mezcla hay dos variables independientes adicionales, la fracción de volumen del homopolímero *A* con respecto al total de *A* en la mezcla $\frac{V_{AH}}{V_{AH}+V_{AC}}$, y la razón entre el grado de polimerización del homopolímero $A(N_{AH})$ y el bloque correspondiente del copolímero (N_{AC}), $\alpha \equiv N_{AH}/N_{AC}$. Dependiendo del valor de α , una vez que el sistema ha alcanzado la separación de fases, existen experimentalmente tres regímenes para la forma en que el homopolímero se distribuye en la fase correspondiente^{16,17} (ver figura 1.5): (i) “brocha húmeda” para $\alpha \ll 1$; (ii) “brocha seca” para $\alpha \sim 1$; y (iii) separación de fases entre el copolímero y el homopolímero cuando la fracción volumen de homopolímero alcanza cierto límite para $\alpha \gg 1$. En el primer caso (“brocha húmeda”) el homopolímero de bajo peso molecular tiende a solubilizarse de manera uniforme en el dominio correspondiente hinchando las cadenas del bloque en cuestión y trayendo posibles cambios en la morfología original del dibloque. En el segundo caso (“brocha seca”) las cadenas tienen también la tendencia a solubilizarse en el dominio correspondiente pero creándose un gradiente de concentración del homopolímero cuya concentración aumenta hacia el centro del dominio (dependiendo de la composición del dibloque, se pueden presentar cambios morfológicos). Esta tendencia entre homopolímero y copolímero de separarse hace que este régimen sea interesante como una forma efectiva de aumentar el tamaño de los dominios mediante mezclas. Una característica importante de este tipo de mezclas es que al obtener diferentes morfologías a partir de una sola muestra de copolímero se evita el laborioso proceso que puede acarrear la síntesis de copolímeros con diferente composición. Estos sistemas han sido estudiados en los diferentes regímenes de segregación.^{15,18-20}

En el régimen de alta segregación, Likhtman y Semenov analizan el diagrama de fases de mezclas dibloque+homopolímero (**AB**+ **hA**), donde el bloque **A** es el minoritario,

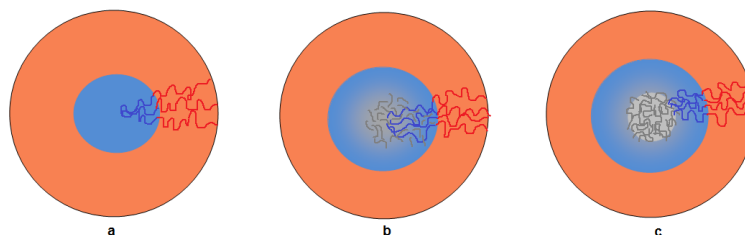


Figura 1.5: Representación esquemática de los microdominios: (a) sin homopolímero, (b) Distribución uniforme del homopolímero de bajo peso molecular (“brocha húmeda”) y (c) Localización del homopolímero de alto peso molecular (“brocha seca”)

y el grado de polimerización del homopolímero es mucho mayor que el del bloque correspondiente; en este trabajo derivaron una expresión general para la energía libre y la calcularon numéricamente para diferentes morfologías sin asumir a priori alguna forma en particular : lamelar clásica, hexagonal, centrada en el cuerpo y bicontinua (giroide y OBDD). Sus cálculos resultan en un diagrama en el plano (f, φ) , donde φ es la fracción de volumen de homopolímero en la mezcla y f es la composición del dibloque (ver figura 1.6). Un resultado importante obtenido es que para todas las composiciones (f) y para todas las morfologías la energía libre por cadena del copolímero tiene un valor crítico como función de la fracción de volumen de homopolímero en $\varphi = \varphi_{max}$ (esta fracción representa el límite entre micro y macroseparación). Por lo cual la adición de una cantidad pequeña de homopolímero para $\varphi < \varphi_{max}$ siempre resulta en una disminución de la energía libre (trayendo consigo transiciones morfológicas), mientras que para $\varphi > \varphi_{max}$ es energéticamente favorable una separación en fases macroscópicas: una fase rica en copolímero con $\varphi = \varphi_{max}$ y una fase pura en homopolímero. En su diagrama de fases todos los cambios morfológicos se dan para $\varphi < 0,4$, y la mayor riqueza morfológica se da en el intervalo de $f = 0,6 - 0,77$; entre estas, es notable un región de estabilidad de las fases bicontinuas en el intervalo de $f = 0,62 - 0,66$ para $\varphi \approx 0,3 - 0,4$. Resulta por otra parte que, la adición de homopolímero favorece en todos los casos la formación de estructuras con una mayor curvatura; en particular, cuando φ cambia de 0 a 0,4, la morfología cambia de $hex \rightarrow hex + BCC \rightarrow BCC \rightarrow BCC + homop$ para $f = 0,8 - 0,9$ y $hex + lam \rightarrow hex \rightarrow hex + homop$ para $f = 0,66 - 0,73$. Por otro lado, no se esperan cambios morfológicos al agregar homopolímero de la parte mayoritaria.

Los trabajos experimentales en sistemas **AB** y **AB/C** se concentran mayormente

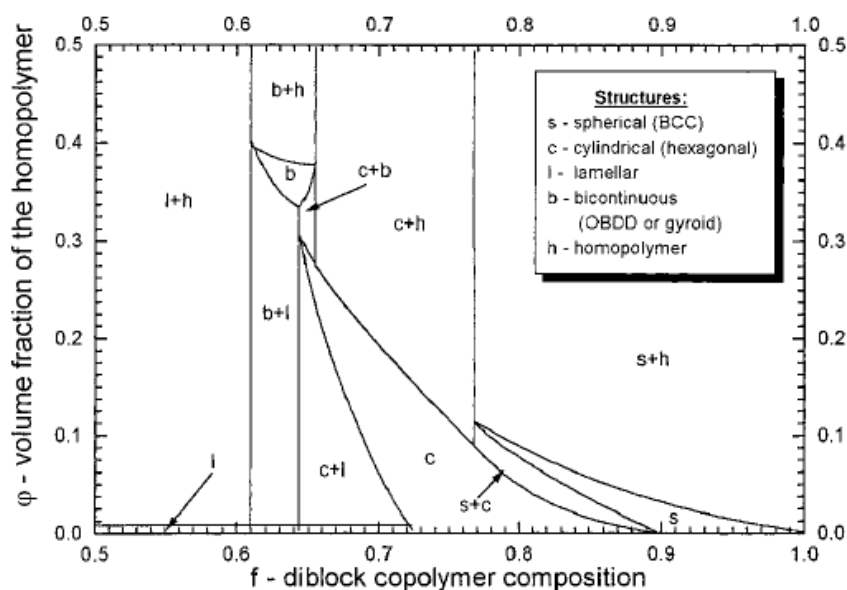


Figura 1.6: Diagrama teórico de fases para mezclas AB+homopolímero

en el comportamiento en bulto de dibloques simétricos, y solo algunos grupos²¹⁻²⁵ han estudiado el comportamiento en películas delgadas, método que ha ganado mucho interés en años recientes debido al gran potencial de aplicación en el diseño de nanoestructuras funcionales.²⁶ Con la finalidad de lograr esto se requiere un buen control del tipo de estructura así como su ordenamiento y tamaño de los dominios. Variando por ejemplo el grosor²⁷ de la película y las interacciones interfaciales película-Sustrato/aire es posible no solo controlar la orientación de los dominios sino cambiar el tipo de morfología haciendo caer al sistema en estados metaestables. Otro factor que juega un papel importante es el tipo de solvente utilizado y su interacción con los diferentes bloques. En particular, el sistema (poliestireno-bloque-poli(L-lactido)) que forma cilindros de PLLA, estudiado en películas delgadas generadas mediante esparcimiento por rotación presenta una fuerte dependencia en el tipo de solvente utilizado.²⁸ Cuando la presión de vapor del solvente es muy baja o muy alta y además el solvente tiene una mayor afinidad por uno de los bloques (clorobenceno, benceno y tetrahidrofurano son solventes selectivos de poliestireno) se obtiene una estructura desordenada con evidencia de microseparación aunque los dominios están pobremente definidos. Al utilizar un solvente con diferente

presión de vapor, o simplemente controlando la presión de vapor de alguno de ellos^{***} se logra una mejor definición de los dominios así como de su ordenamiento. Este es el caso de clorobenceno, en donde los dominios de PS se orientan perpendiculares a la película rodeados por una matriz de PLLA. Si por otra parte se utiliza un solvente que no tiene preferencia por ninguno de los bloques (denominado solvente neutro), se obtienen morfologías desordenadas y con dominios pobremente definidos aún cuando la presión de vapor del solvente es intermedia siendo en este caso 1,1,2-tricloroetano, cloroformo y 1,2-dicloroetano los solventes utilizados.

1.1.4. Autoensamblado en copolímeros con base en PS/PNIPAM

PNIPAM es uno de los polímeros termosensibles más estudiados porque sus propiedades son potencialmente utilizables en muchos campos. Este gel tiene una temperatura de transición que se encuentra alrededor de 32°C en soluciones acuosas, y posee además la propiedad de responder a otros estímulos externos tales como pH, composición en mezclas de solventes y concentración de sales entre otros.^{29,30} La capacidad de respuesta a los estímulos externos en este tipo de materiales puede ser considerablemente afectada al ser polimerizados con otros monómeros. En este sentido, se ha estudiado la combinación PS/PNIPAM para elucidar entre otras cosas, algunos aspectos relacionados con las propiedades de hinchamiento de PNIPAM.^{31,32} Por ejemplo, Thomas Hellweg y colaboradores utilizan PS y PNIPAM para preparar y caracterizar microgeles de baja polidispersidad del tipo “núcleo-coraza” PS-*co*-PNIPAM^{****}, donde PS forma el núcleo. Debido a la hidrofobicidad de PS, los microgeles muestran una disminución tanto de la capacidad de hinchamiento de PNIPAM como de la temperatura de transición. Este último efecto fue observado también en geles entrecruzados PNIPAM-*g*-PS^{*****} generados mediante injerto, que exhiben microseparación debido a la incompatibilidad entre PS y PNIPAM.³³ En este trabajo el estudio del hinchamiento, deshinchamiento y rehinchamiento de los geles muestra que existe una mayor sensibilidad a los cambios de temperatura comparados con los geles tradicionales PNIPAM, comportamiento que es atribuido en este caso a una microseparación entre PS y PNIPAM que promueve un mejor contacto entre agua y PNIPAM. En lo que se refiere a autoensamblado se han estudia-

*** esto se puede lograr cubriendo la muestra con un recipiente de vidrio durante la formación de la película

**** donde la notación *co* viene de *core*

***** donde la notación *g* viene de *graft*

do tanto dibloques como tribloques, esto con la finalidad de aprovechar las propiedades termosensibles de PNIPAM.^{34,35} En dibloques, Nuopponen³⁶ estudió, aunque no reporta resultados concretos, el autoensamblado de varios dibloques PS-*b*-PNIPAM (PNIPAM es el minoritario) preparados de tal forma que tienen un anfifilo (4-hexylresorcinol) al PNIPAM. De esta forma es posible obtener estructuras dentro de estructuras (ver figura 1.7). Posteriormente las moléculas anfifílicas pueden ser removidas dejando así poros funcionales de PNIPAM. En sus observaciones los poros de PNIPAM no muestran una respuesta significativa a los cambios de temperatura en agua, debido posiblemente al confinamiento causado por la matriz de poliestireno.

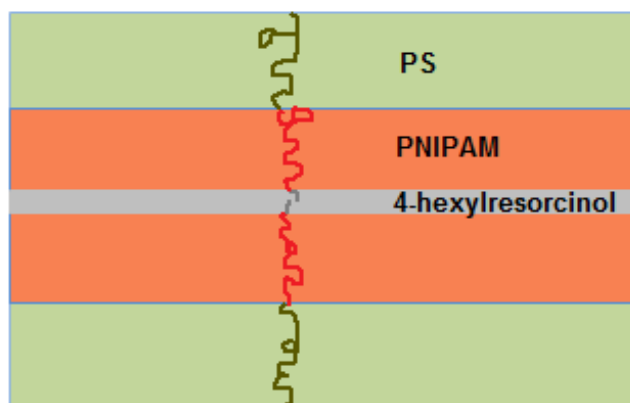


Figura 1.7: Diagrama esquemático del auto ensamblado formando estructuras dentro de estructuras

Los resultados que sí reporta este mismo grupo de investigadores se basan en el estudio del autoensamblado en bulto de hidrogeles PS-*b*-PNIPAM-*b*-PS (con bloques de PS iguales en peso molecular), y de sus mezclas con PNIPAM de bajo peso molecular (condición de “brocha húmeda”); sus estudios están enfocados en la fabricación de membranas termosensibles. En todos los casos PS representa la parte minoritaria o tiene un peso

molecular comparable al de PNIPAM y no reportan macroseparación entre copolímero y homopolímero. Las muestras puras exhiben las morfologías esperadas considerando la analogía en el comportamiento de fases entre dibloques AB y tribloques ABA con extremos del mismo tamaño. En el caso particular en el que $f_{ps} = 0,297$ se obtiene una morfología cilíndrica, y cuando $f_{ps} = 0,473$ se obtiene morfología lamelar. Las mezclas de esta última con PNIPAM resultan en un cambio de la morfología lamelar a cilíndrica y luego esférica cuando la fracción total de PNIPAM cambia de 55 %p(en peso) a 66 %p y 76 % p respectivamente.³⁴ En este caso se observa que la adición de homopolímero favorece la formación de estructuras con mayor curvatura, resultado predicho también por Likhtman et. al. para mezclas de la forma **AB/A**, salvo que el bloque **A** representa el componente minoritario. Posteriormente Nykänen y colaboradores utilizan la técnica de caracterización por crio-microscopía electrónica de transmisión(crio-MET), que les permite obtener información acerca de la estructura, conectividad y topología de estos hidrogeles al ser sometidos a hinchamiento en agua a un determinada temperatura.³⁵

1.2. Justificación y Objetivos

Hasta aquí hemos justificado sobradamente la relevancia que tiene el estudio del auto ensamblaje de copolímeros en bloque, en particular, hemos resaltado la importancia de tener PNIPAM como uno de los componentes del copolímero. De hecho nuestro interés en dibloques PS-*b*-PNIPAM surgió principalmente por investigar las propiedades termosensibles de PNIPAM al estar confinado por una matriz rígida como lo es poliestireno. Aunque esta pregunta no fue respondida existen otras razones que nos hicieron continuar en esta misma línea de investigación. Una razón importante es que, si bien las mezclas de la forma **AB/A** han sido ya ampliamente estudiadas, esto ha sido en su comportamiento en bulto y con dibloques simétricos. El primer reporte de mezclas **AB/A** con dibloques asimétricos estudiados en películas delgadas fue publicado por Unyong y colaboradores en el año 2003.²¹ Por otro lado, los trabajos basados en PS/PNIPAM son relativamente nuevos, de hecho, las publicaciones mencionadas anteriormente datan de los últimos diez años, en especial, los trabajos de tribloques de la forma PS-*b*-PNIPAM-*b*-PS fueron publicados en 2007 y 2008.^{34,35} Además, debido al carácter polar de PNIPAM y apolar de PS, esperamos que este sistema auto ensamble en el régimen de alta segregación que también es un régimen poco estudiado. Los objetivos particulares de esta

tesis son los siguientes:

- Estudiar el auto ensamblado de dibloques PS-*b*-PNIPAM en películas delgadas. La composición de los dibloques son tal que en un caso PNIPAM forma la parte minoritaria, quedando confinado por la matriz de PS, por lo cual esperamos que sus propiedades termosensibles sean modificadas. En el otro caso PNIPAM forma la parte mayoritaria quedando así una matriz termosensible. Este objetivo involucra un ajuste adecuado de las condiciones experimentales (en donde tendremos control de la temperatura y la presión), para lograr la microseparación de fases, así como la caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET) de las morfologías que presentan dichos copolímeros. En ambos casos esperamos morfologías cilíndricas o lamelares, ya que la composición de ambos copolímeros se encuentra alrededor de la transición entre cilindros y lamelas.^{37,38}
- Estudiar el auto ensamblado de mezclas PS-*b*-PNIPAM/(PS o PNIPAM) en películas delgadas. En este objetivo se pretende caracterizar mediante MET las posibles transiciones hacia otras morfologías que presentan las muestras originales al ser mezcladas con PS o PNIPAM en el régimen de brocha húmeda.
- Comparar nuestros resultados con los obtenidos en otros sistemas y con las teorías existentes en alta segregación

De esta forma reportamos por primera vez los resultados obtenidos y contribuimos al diagrama de fases de este sistema en particular, ya que hasta donde sabemos esto no ha sido reportado por ningún autor.

Finalmente resaltamos las diferencias entre nuestro sistema y el estudiado por Nykänen et. al. Una diferencia importante es como ya mencionamos antes, la estructura misma de los copolímeros utilizados, esto es, nosotros trabajamos con un dibloque en lugar de un tribloque y además consideramos el caso en el que PNIPAM forma la parte minoritaria y lo que es más aún, en mezclas, no esperamos transiciones hacia otras morfologías cuando la composición del dibloque es cercana a 0.5, ya que la adición de homopolímero puede reflejarse simplemente en un hinchamiento de los dominios correspondientes. A diferencia de esto, en el tribloque existe la restricción del bloque central PNIPAM de estar unido a los bloques PS; esto trae como consecuencia cambios importantes en la energía elástica

de las cadenas al agregar PNIPAM y como resultado se esperan transiciones morfológicas aún cuando la fracción de PS y PNIPAM en el tribloque son comparables (morfología lamelar). Esto queda representado esquemáticamente en la figura 1.8.

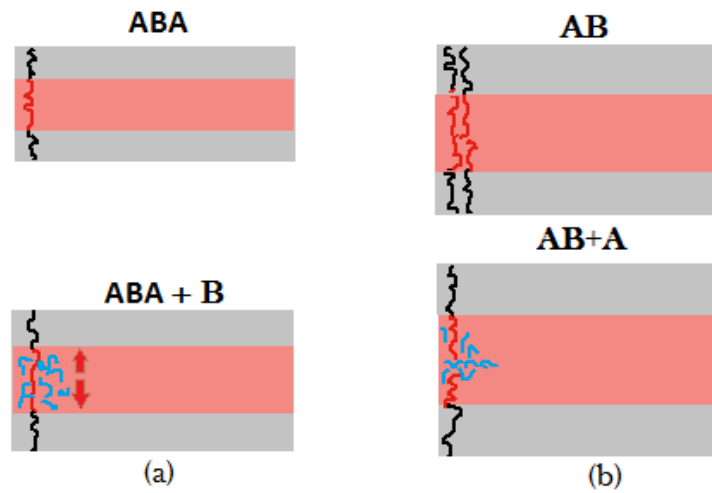


Figura 1.8: Representación esquemática del hinchamiento de los dominios lamelares en mezclas ABA+B y AB+A; en (a) el volumen de homopolímero que puede ser solubilizado está restringido por la conectividad del bloque B a los bloques extremos A y, en (b) es posible, en principio, hinchar el dominio de forma ilimitada.

Capítulo 2

Experimental

Índice

2.1. Introducción	16
2.2. Materiales y Equipo	17
2.2.1. Materiales	17
2.2.2. Equipo	18
2.3. Preparación de las muestras	21

2.1. Introducción

Tanto PS como PNIPAM son sólidos a temperatura ambiente, de hecho las temperaturas de transición vítreas(Tg) de ambos materiales son altas, aproximadamente $100^{\circ}C$ y $140^{\circ}C$ para PS y PNIPAM respectivamente. Esto hace que a temperatura ambiente los polímeros tengan poca movilidad y por esta razón se debe utilizar un método para lograr que el sistema alcance la separación de fases. La forma de lograr esto es dando movilidad a las cadenas del copolímero haciendo soluciones con algún solvente determinado y posteriormente dejando evaporar el solvente, ya sea lentamente en bulto o de una forma más rápida mediante la formación de películas por el método “esparcimiento por rotación”. Si esto no fuera suficiente para lograr microsegregación, existen también dos métodos bien conocidos con los que se pueden obtener mejores resultados: tratamiento térmico, ya sea en bulto o en películas delgadas, o con vapores de solventes en películas delgadas.

Nosotros usaremos principalmente el primer método en películas delgadas partiendo de soluciones de tres diferentes solventes THF, benceno y xileno. En el siguiente esquema se pone de forma resumida el proceso experimental:

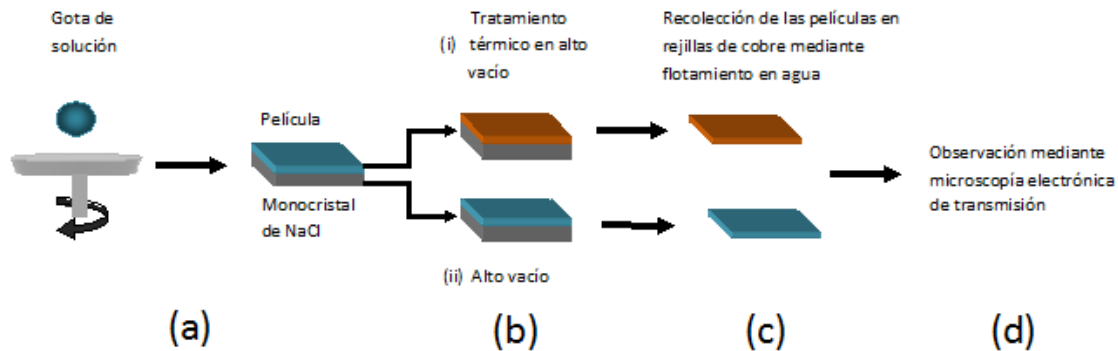


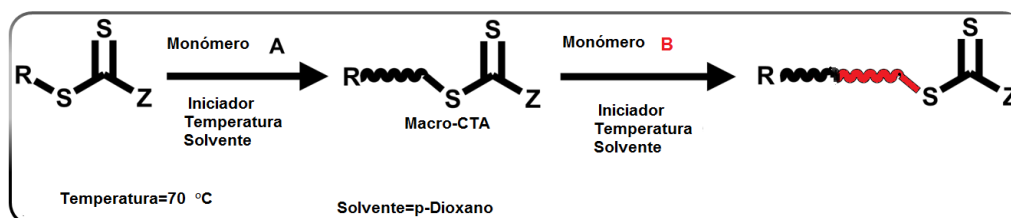
Figura 2.1: Procedimiento experimental: (a) Se forma la película a partir de la solución; (b.i) tratamiento térmico ($\sim 180^{\circ}\text{C}$ de tres a cuatro días) en alto vacío (10^{-4}Pa), (b.ii) alto vacío (10^{-4}Pa); (c) recolección de las películas en rejillas de cobre mediante flotamiento en agua a 50°C y (d) Las muestras son observadas mediante MET

2.2. Materiales y Equipo

2.2.1. Materiales

El homopoliestireno utilizado es una muestra patrón (TOSOH Corp.) que tiene un peso molecular de 5970 y un índice de polidispersidad (IPD) de 1.05. PS-b-PNIPAM y PNIPAM fueron polymerizados mediante la técnica RAFT (ver figura 2.2) por A. Vega-Ríos y A. Licea-Claverie en el Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana. Los monocristales de NaCl fueron crecidos por Ignacio Camarillo en UAM-I. La figura 2.2 muestra esquemáticamente la polimerización de C1 y C2, usando “ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico” como CTA y “4,4-azo-bis(isobutironitrilo)” como iniciador. Los resultados se resumen en la tabla 1 y la figura 2.3. Tetrahydrofurano (THF) y todos los materiales fueron utilizados tal y como se recibieron. El THF fue utilizado

para darle homogeneidad a las soluciones, ya que se ha reportado una buena solubilidad de ambos materiales en este.^{39,40}



(a)

Figura 2.2: Representación esquemática de la polimerización de C1 y C2.

El estudio por cromatografía de permeación en gel (GPC, que nos da la distribución de pesos moleculares resultado de la polimerización) nos dice que C1 tuvo un buen control en el proceso de polimerización, que se ve reflejado en una distribución estrecha, por lo cual podemos suponer homogeneidad en la composición de esta muestra (ver figura 2.3a). En el GPC de C2 podemos ver que se tuvo un menor control durante la polimerización, lo cual se ve reflejado en un pequeño hombro que sugiere restos de homopolímero de PNIPAM, y en una distribución más amplia con restos de homopoliestireno de pesos moleculares variados, siendo en sí una mezcla de copolímero y homopolímeros de PS y PNIPAM. El resultado es una muestra con un IPD de 1.45 que creemos es consecuencia de las cadenas de homopoliestireno residual con pesos moleculares grandes.

Polímero	Macro-CTA	M_n (g/mol)	$IPD(M_w/M_n)$	t (h)	Segundo bloque	M_n (g/mol)	$IPD(M_w/M_n)$	f_{PS}
C1 (PS-PNIPAM)	PS	36990	1.10	48	PNIPAM	54000	1.06	0.70
C2 (PS-PNIPAM)	PNIPAM	35700	1.11	24	PS	52000	1.45	0.33
PNIPAM		11800	1.15					
PS		5970	1.04					

Tabla 1: Características principales de la polimerización de las muestras

2.2.2. Equipo

Aparato para generar películas

El aparato Chemat Technology KW-4A consta de una cámara que contiene un plato giratorio que genera la película mediante un proceso preprogramado en dos etapas. Primero se hace girar la muestra a una rapidez pequeña que va de 500 a 2500 rpm en

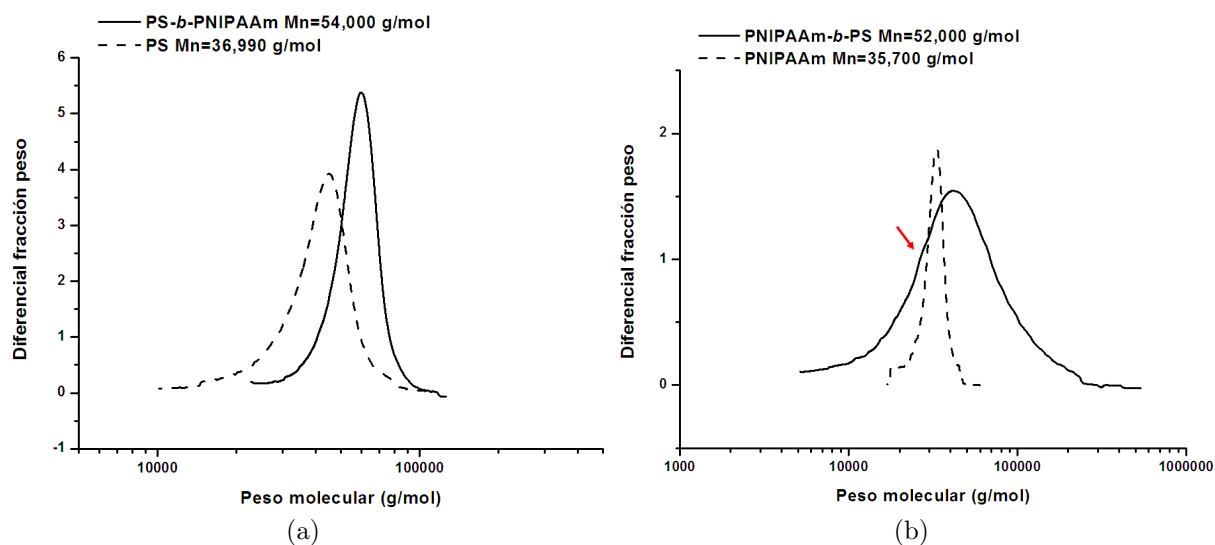


Figura 2.3: GPC's de las muestras originales: (a) C1 con $f_{ps} = 0,7$ y (b) C2 con $f_{ps} = 0,33$; en esta se observa un hombro que sugiere la presencia de homopolímero de PNIPAM, y por otra parte también homopoliestireno de altos pesos moleculares

un intervalo de tiempo de entre 1 y 18 s para lograr una buena distribución del material en el sustrato e inmediatamente después se aumenta la rapidez en un intervalo de entre 800 y 8000 rpm de manera continua en otro intervalo de tiempo que va de 3 a 60 s para homogeneizar la película. Este proceso genera películas con una homogeneidad de $\pm 3\%$. El sustrato en el que se va a crecer la película es sostenido mediante la succión creada por una bomba mecánica de vacío.

Microscopio Electrónico de Transmisión

Para los estudios de microscopía electrónica se utilizó el aparato Zeiss LEO EM910. Este microscopio puede emitir electrones de forma termoiónica con un voltaje de operación que va de 40 kV a 120 kV, con una resolución de hasta 0.34nm y está equipado con una cámara Megaview III (soft imaging system). Cuando el MET opera a 120 kV, las muestra a observar deben tener un grosor que va de 3 a 100 nm para poder ser observadas sin dificultad. Los componentes de un MET convencional se muestran en la figura(2.4 a). En la parte superior un cañón de electrones emite un haz primario por medio de un filamento de tungsteno. Las diferentes aperturas sirven para permitir el paso de los electrones que llevan un ángulo θ menor o igual al ángulo establecido por la apertura.

La lente condensadora tiene la función de formar un haz monocromático, mientras que la lente objetiva tiene la finalidad de formar la imagen que posteriormente podrá ser ampliada mediante las lentes intermedia y proyectora. La imagen se puede coleccionar en una pantalla fluorescente que nos permite observar de manera directa la interacción de los electrones con la muestra. El haz transmitido puede dar información de densidad atómica o densidad electrónica; en materiales con átomos ligeros sin arreglo cristalino, los átomos están distribuidos de manera homogénea dentro de la muestra, de tal forma que no es posible distinguir entre dos materiales diferentes a menos que se utilice un método de tinción. En el caso de copolímeros en bloque una diferencia de densidades electrónicas se verá reflejada en un contraste diferente en la micrografía. La interacción del haz de electrones con la muestra (ver figura 2.4 b) se refleja en diferentes tipos de señales que pueden, en principio, ser medidas de alguna forma y que dan origen a los distintos tipos de microscopía electrónica; en microscopía electrónica de transmisión la imagen es formada a partir de los electrones que atraviesan la muestra.

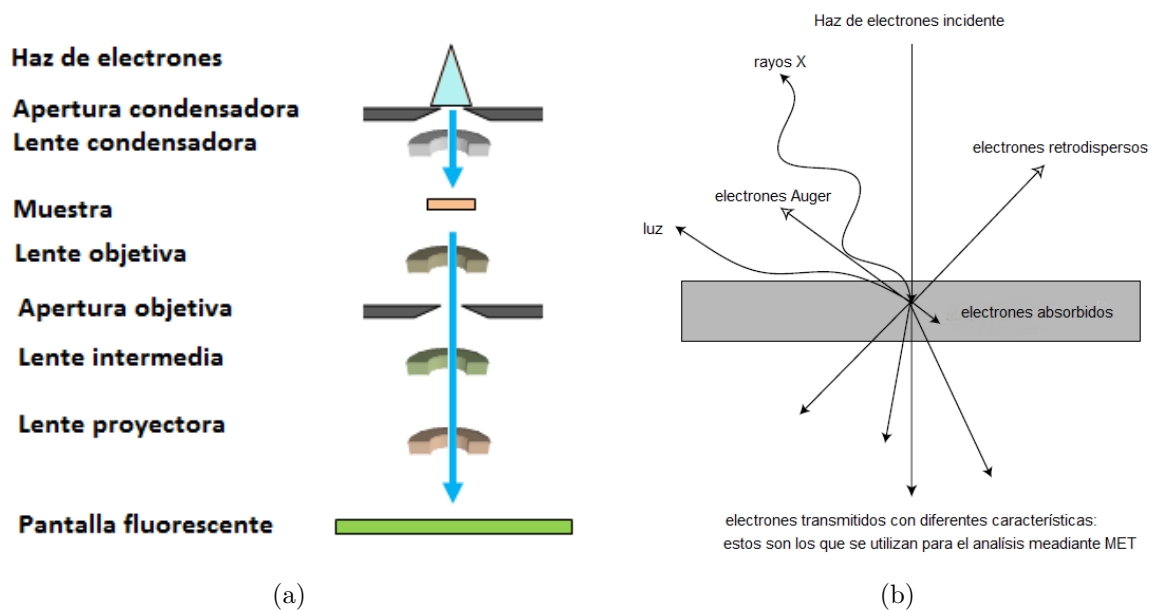


Figura 2.4: (a) representación esquemática de los componentes de un MET y (b) interacción del haz de electrones con la muestra

2.3. Preparación de las muestras

Películas delgadas

Todas las soluciones fueron preparadas al mezclar los materiales con las proporciones indicadas en la tabla 2, en cada caso usamos 3 gramos del solvente (THF, benceno o xileno) para obtener concentraciones típicas del orden de 0.6% en peso. Las soluciones fueron agitadas vigorosamente con un agitador magnético durante al menos 4 horas. Posteriormente se deja caer una gota de solución sobre un monocristal de NaCl de 1cm^2 colocado previamente en el plato giratorio, se cierra la cámara e inmediatamente se pone a girar. Para obtener los grosores señalados anteriormente se encontró empíricamente que la rapidez adecuada para una concentración del 0.3% en peso era de 3000rpm; el criterio para identificar una muestra con el grosor adecuado es que se puede observar a través de ella sin dificultad mediante MET. Una razón importante para utilizar monocristales de NaCl es que tienen superficies totalmente lisas, además de que pueden ser disueltos fácilmente en agua y permiten recoger la muestra flotante del copolímero de la superficie del agua de una forma relativamente sencilla.

Muestra	PS-PNIPAM(g)	PS(g)	PNIPAM(g)	THF(g)	f_{PS}	fracción en peso(%)
C1 (PS-PNIPAM)	0.0072			3	0.70	
C2 (PS-PNIPAM)	0.0101			3	0.33	
Mezclas con C2					f_{PS} (efectiva)	
M1(C2/PS)	0.0105	0.0013		3	0.36	11 [†]
M2(C2/PS)	0.010	0.0047		3	0.55	32 [†]
M3(C2/PNIPAM)	0.0130		0.0039	3	0.25	23 [†]
M4(C2/PNIPAM)	0.0107		0.0100	3	0.22	48 [†]

Tabla 2: Detalles de las soluciones preparadas. (†) la fracción en peso está definida como: $\text{masa}_{hom}/(\text{masa}_{hom} + \text{masa}_{C2})$.

Tratamiento Térmico

una vez que las películas han sido generadas, son puestas en alto vacío a 10^{-4} Pa, a una temperatura de $180 \pm 5^\circ\text{C}$ por un periodo de cuatro a cinco días. Posteriormente las muestras fueron colectadas en rejillas 300mesh de cobre mediante flotación en agua destilada a 50°C , temperatura a la cual las muestras no son solubles en agua, y colocadas inmediatamente en papel absorbente para evitar en la medida de lo posible restos de agua en la muestra. Posteriormente fueron observadas mediante MET en el modo de campo claro. El proceso completo a partir de las soluciones se resume en el esquema introductorio 2.1

Capítulo 3

Resultados y Discusión

Índice

3.1. Muestras Puras	22
3.1.1. Estructura de C1 en película	25
3.1.2. Estructura de C2 en película	26
3.2. Mezclas C2/PS y C2/PNIPAM	30
3.2.1. Estructura de M1(C2/PS) en película	31
3.2.2. Estructura de M2(C2/PS) en película	34
3.2.3. Estructura de M3(C2/PNIPAM) en película	35
3.2.4. Estructura de M4(PS-b-PNIPAM/PNIPAM) en película	36
3.2.5. Procesos dinámicos que dan origen a estructuras fuera de equilibrio	37

3.1. Muestras Puras

Para efectos de autoensamblado es importante tener una idea del grado de segregación entre PS y PNIPAM, el cual se mide por el producto χN . Hasta donde sabemos no existe reporte experimental del parámetro de interacción de Flory-Huggins entre PS y PNIPAM. Dada la definición de χ en la teoría de soluciones regulares, podemos hacer una estimación mediante los parámetros de solubilidad de Hildebrand, así como lo han hecho algunos investigadores en diferentes sistemas.⁴¹⁻⁴⁵ La relación comúnmente utilizada es

$\chi = BV_{ref}/T$, donde $V_{ref} = 10^{-4}m^3/mol$ y B esta definido en términos de los parámetros de solubilidad de Hildebrand, esto es, $B = (\delta_{PS} - \delta_{PN})^{2*}$. Tomando $\delta_{PS} = 18620Pa^{1/2}$ y $\delta_{PN} = 23500Pa^{1/2}$ a la temperatura de tratamiento térmico, $T=450$ K, resulta que $\chi \sim 0,51$ y por tanto $\chi N \sim 240$ para ambos copolímeros utilizados, sugiriendo un régimen de alta segregación en el sistema PS-*b*-PNIPAM. Existen dos enfoques teóricos que predicen el diagrama de fases para polímeros monodispersos en el régimen de alta segregación, a saber, la teoría de campo autoconsistente y la teoría de segregación fuerte antes mencionadas. La primera, debido a limitaciones en los cálculos numéricos, describe el diagrama de fases hasta valores de χN del orden de 120 mientras que la otra es válida en el límite asintótico cuando $\chi N \rightarrow \infty$. En el caso particular de transiciones S (esferas con arreglo BCC) $\leftrightarrow C$ (cilindros con arreglo hexagonal) y $C \leftrightarrow L$ (lamelar), SST predice estos límites entre $f = 0,117$ y $f = 0,299$ respectivamente. Por otro lado, resultados extrapolados a $\chi N = \infty$ utilizando SCFT proporcionan evidencia de que el verdadero límite de la transición $C \leftrightarrow L$ es 0.310. Basados en estos resultados y sin pretender tomar los límites en un sentido totalmente predictivo podemos esperar en el régimen de alta segregación un arreglo hexagonal de cilindros de poliestireno(o PNIPAM) en una matriz de PNIPAM(o PS) para una fracción de poliestireno(o PNIPAM) en el intervalo de 0.12 a (0.299-0.31) y una fase lamelar para mayores a 0.31, hasta alcanzar un valor en el que ocurren las fases inversas.³⁸

La teoría de segregación fuerte (SST)³⁷ modela la microseparación de fases en términos de “brochas”. De acuerdo al modelo las cadenas autoensamblan con sus puntos de unión localizados en una interfase bien definida, suponiendo cadenas altamente estiradas y suprimiendo por tal motivo inter-penetración entre estas(figura 3.1). Esta hipótesis funciona muy bien para explicar la separación de fases lejos de la transición orden-desorden, sin embargo, existe cierta evidencia que indica que la hipótesis podría no ser correcta.⁴⁶ En nuestro sistema la longitud máxima que pueden alcanzar las cadenas de PS y PNIPAM puede ser estimada de su peso molecular mediante la relación $r_{max} = nl \sin \theta/2$, donde n es el número de enlaces y l es la longitud típica del enlace. Esto corresponde a 711 enlaces $C - C$ en PS y 301 enlaces $C - C$ en PNIPAM para C1. Para C2 esto corresponde a 213 enlaces $C - C$ en PS y 631 enlaces $C - C$ en PNIPAM. Tomando la longitud típica del enlace $C - C$ igual a 0.15 nm y ángulo de enlace igual a 110° para ambos polímeros,

* B representa una densidad de energía de interacción binaria, V_{ref} es un volumen de referencia, tomado usualmente como el volumen molar de uno de los componentes del sistema y δ_i está relacionado con la densidad de energía de cohesión de la especie i

entonces para C2 la máxima longitud del bloque de PS es $\sim 26\text{nm}$, y para el bloque de PNIPAM es de $\sim 77\text{nm}$. Por otro lado, la distancia extremo-extremo no perturbada se puede calcular mediante $\sqrt{\langle R_0^2 \rangle} = \sqrt{C_\infty N l^2}$; para C2, la cadena de poliestireno resulta ser $\sim 8\text{ nm}$, mientras el valor correspondiente para PNIPAM es $\sim 12\text{nm}$. Estas cantidades nos dan valores límites para los tamaños experimentales en nuestra muestra. De la misma forma pueden ser calculados los valores para C1, los cuales se presentan en el cuadro 3.1.

Material	Longitud mínima(nm)		Longitud máxima(nm)		Tamaño de dominios(nm)	
	bloque PS	bloque PNIPAM	bloque PS	bloque PNIPAM	dominio PS	dominio PNIPAM
C1	12	8.5	87	37	48 ± 4	
C2	8	12	26	77	32 ± 6	12 ± 4
M1					36 ± 4	
M2					70 ± 14	27 ± 5
M3					32 ± 5	
M4					30 ± 2	

Cuadro 3.1: Valores límite del tamaño de los dominios esperados teóricamente y los observados directamente de micrografías MET. Para el modelo teórico hemos utilizado que $C_\infty(\text{PNIPAM})=10,5$ y $C_\infty(\text{PS})=9,5$.^{39,40}

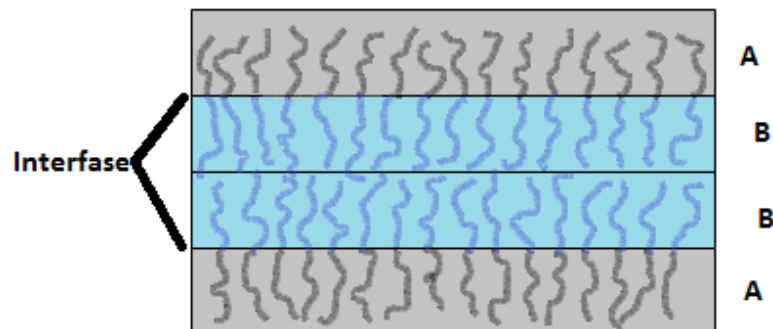


Figura 3.1: Representación esquemática de una fase lamelar en SST para el caso $f \sim 0,5$. Las cadenas están altamente estiradas y existe poca interpenetración entre ellas.

3.1.1. Estructura de C1 en película

La figura 3.2 muestra la separación de fases de C1 ($f_{ps} = 0,70$) que se obtuvo después de tratamiento térmico en alto vacío (ver sección experimental), en donde el poliestireno contrasta más respecto a PNIPAM debido a que tiene una mayor densidad electrónica. Las películas que no fueron tratadas con temperatura no muestran una buena separación de fases (imágenes no mostradas).

La composición del dibloque y el patrón observado experimentalmente son compatibles con una estructura cilíndrica con dominios de PNIPAM perpendiculares a la película incrustados en una matriz de PS. Una medición directa de las micrografías** da como resultado que el radio promedio de los dominios de PNIPAM es de 24 ± 2 nm, esperando por supuesto que el dominio tenga en promedio el doble del tamaño (ver tabla 4). Este tamaño cae dentro de los límites esperados teóricamente (ver tabla 4).

Por otro lado, debido a que la separación de fases no muestra ordenamiento, es difícil estimar el tamaño que adoptan las cadenas de poliestireno. Las micrografías muestran también diferentes zonas donde se aprecia una coexistencia de dos fases, siendo una de estas la que nosotros identificamos como cilíndrica, y una fase que apunta hacia una fase lamelar aunque no está bien definida (ver figura 3.2 b y c). Esto no es tan inesperado porque la composición del dibloque es cercana a la transición $C \leftrightarrow L$ y estas dos fases compiten debido a que sus energías libres son comparables.

Las mezclas con homopolímero, ya sea PS o PNIPAM, muestran dificultad para alcanzar la separación de fases, no siendo posible observar morfología alguna (imágenes no mostradas). Esto no tiene hasta el momento alguna explicación, sin embargo, hay que hacer notar que no existen reportes experimentales previos en dibloques en donde PNIPAM forme la parte minoritaria, ni en mezclas de este dibloque con homopolímero, y por tanto no tenemos un punto de comparación.

**Para hacer estas mediciones usamos el software iTEM, Olympus TEM IMAGING PLATFORM

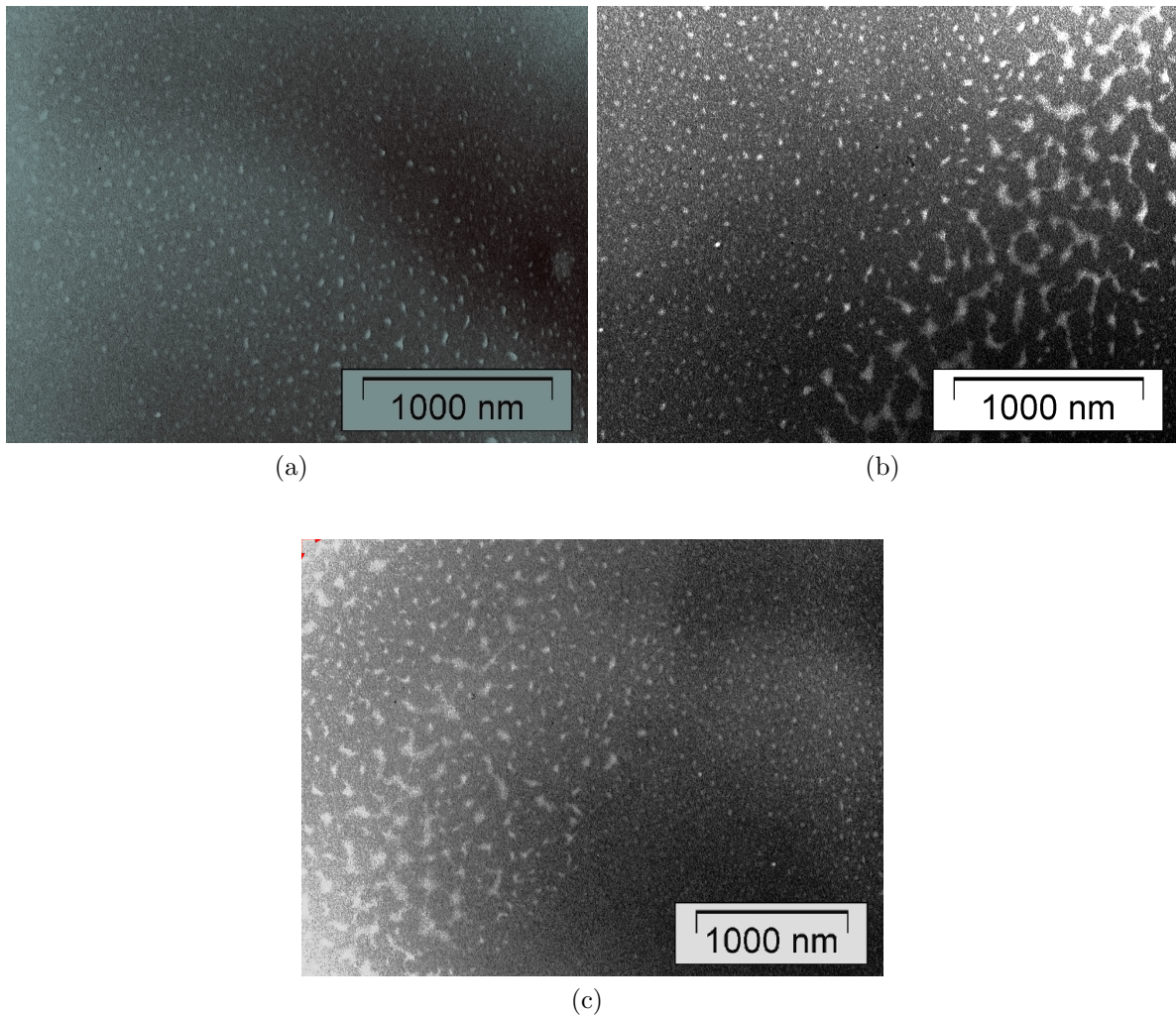


Figura 3.2: Imágenes MET representativas de la muestra C1($f_{ps} = 0,70$), en donde PS contrasta más respecto a PNIPAM. En todas las micrografías se observa una fase cilíndrica pero en (b) y (c) se aprecia una segunda fase que no está bien definida pero que apunta hacia una fase lamelar

3.1.2. Estructura de C2 en película

La figura 3.3 muestra imágenes MET en película delgada de PS-b-PNIPAM($f_{ps} = 0,33$). La figura 3.3a corresponde a una muestra sin tratamiento térmico en la que se observa cierta evidencia de microseparación pero las interfases que dividen ambos polímeros son difusas, es decir, los dominios están pobremente definidos. En muestras con tratamiento térmico(ver sección experimental) se promueve un reacomodo de las cadenas tanto de PS como de PNIPAM, dando como resultado una mejor definición de

lo que es microseparación con dominios acomodados de forma cuasihexagonal, dominios con un radio que sobrepasa la máxima longitud que pueden alcanzar las cadenas de PS (macroseparación del poliestireno residual de la muestra) y amplias zonas en las que no es posible distinguir entre PS y PNIPAM (ver figuras 3.3b, 3.3c y 3.3d).

La microseparación consiste de dominios con un radio promedio de $16 \pm 3\text{nm}$, tamaño ligeramente mayor a la distancia extremo-extremo calculada para PS sugiriendo entonces que las cadenas no adoptan configuraciones que tienen un alto costo energético, es decir, una energía elástica muy grande (como lo supone SST). Por otra parte, la no homogeneidad de la microseparación nos impide hacer una buena estimación de la distancia que separa los dominios de poliestireno, no obstante, es posible obtener una longitud característica para las zonas que podrían representar la estructura de equilibrio termodinámico, es decir, aquellas que tienen acomodamiento hexagonal. El valor promedio para una de estas zonas ($12 \pm 4\text{nm}$) es bastante cercano a la distancia extremo-extremo calculada para PNIPAM sugiriendo interpenetración entre las cadenas de PNIPAM.

El poliestireno residual de altos pesos moleculares presente en la muestra C2 tiende a segregarse formando otra fase, ya que dentro de los dominios formados por el copolímero no existe el suficiente espacio para adquirir una configuración donde la entropía asociada a esta no se vea considerablemente reducida. Por otro lado, el PNIPAM residual tiene como efecto hinchar la fase continua, sin embargo, su presencia es difícilmente medible.

En lo concerniente a la composición del dibloque ($f_{PS} = 0,33$) que es cercana a la transición $C \leftrightarrow L$ notamos que si la muestra fuera pura esperaríamos al menos teóricamente una morfología cilíndrica, sin embargo, la polidispersidad de esta y la presencia de homopolímero residual puede traer como consecuencia una coexistencia de ambas morfologías^{47,48} y poco ordenamiento, siendo posible que las zonas en las que no se distingue una microseparación tengan morfología lamelar paralela al sustrato (por algún tipo de afinidad a este) que no sería posible observar mediante MET. Con la finalidad de elucidar esta hipótesis se puede utilizar una técnica de caracterización diferente tal como dispersión de rayos X a bajo ángulo. Una explicación alternativa es que las zonas mencionadas antes podrían ser lugares donde no se alcanzó la separación de fases debido simplemente a que la escala de tiempo que duraron los experimentos no fue la adecuada para este fin. Futuros experimentos ayudarán a entender mejor el fenómeno.

Finalmente, observamos, tanto en C1 como en C2 dificultad para alcanzar una buena microseparación en ausencia de tratamiento térmico, esto puede ser atribuido a la

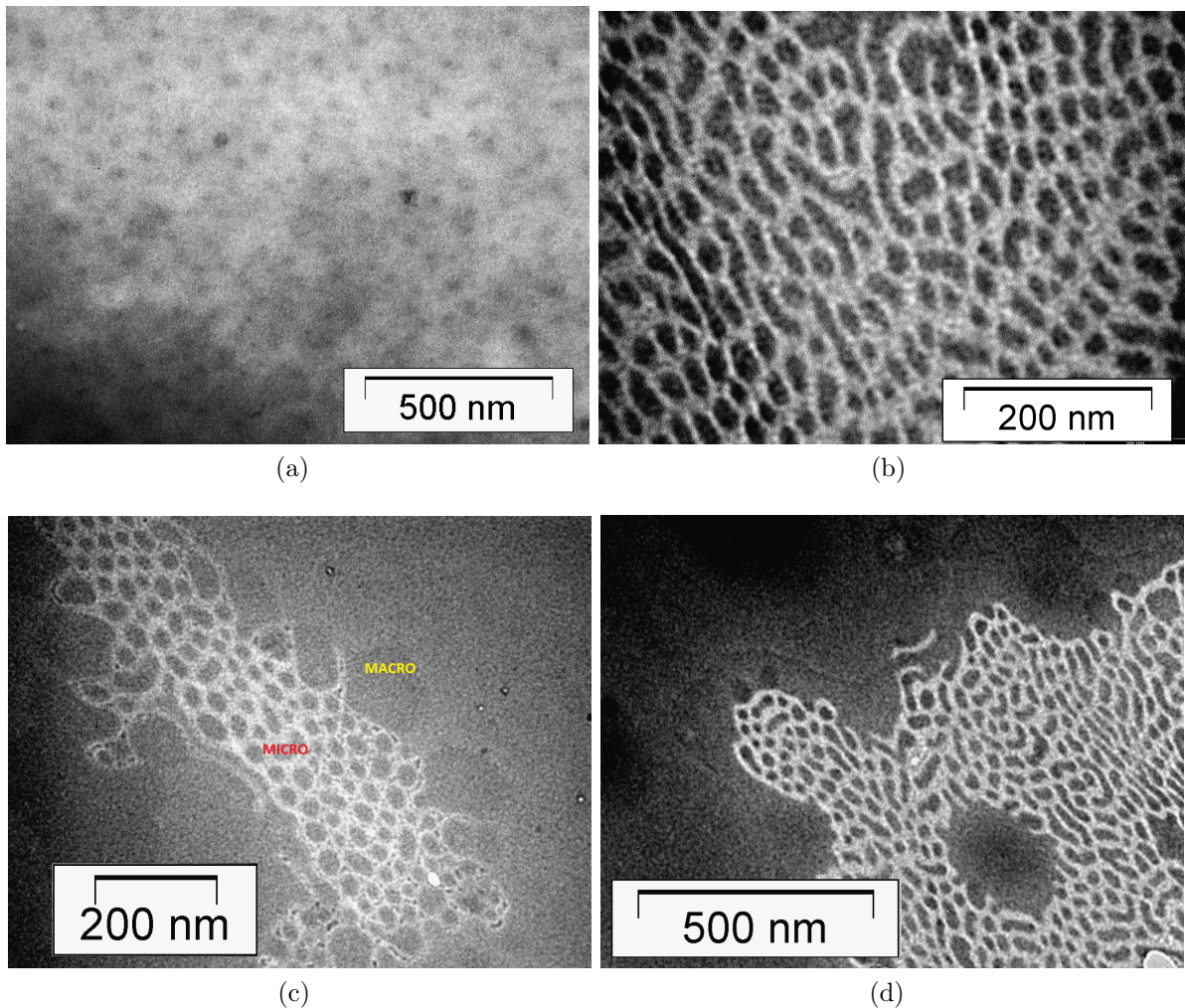


Figura 3.3: Imágenes MET de la muestra C2: (a) corresponde a una película sin tratamiento térmico, que muestra microseparación pero con dominios poco definidos. (b) (c) y (d) son micrografías de una misma película con tratamiento térmico en alto vacío que presenta una mejor definición de los dominios; en esta película se observa microseparación (b) y (c), macroseparación del poliestireno residual(c) y zonas donde no es posible distinguir entre PS y PNIPAM (d)

rapida evaporación del solvente, así como a la solubilidad de los componentes del dibloque en este. Por un lado sabemos que el grado de segregación entre PS y PNIPAM es considerable, por lo cual esperaríamos un separación de fases bien definida tal como lo supone la teoría de segregación fuerte. Sin embargo, la presencia de solvente durante la separación de fases (formación de la película) afecta de manera inevitable el grado de segregación, de esta forma, un solvente que no tiene preferencia por ninguna de las

especies del copolímero (al cual llamamos solvente neutro) disminuye el grado de segregación mediando la interacción entre los diferentes monómeros, mientras que un solvente selectivo ayudaría a promover microseparación. Como resultado esperamos morfologías pobremente definidas con el uso de solventes neutros, o con solventes que se evaporan rápidamente porque no dan el tiempo necesario al sistema para alcanzar la separación de fases; este parece ser el caso para THF en nuestro sistema. La selectividad puede ser descrita mediante la ecuación $\chi = \chi(\text{entálpico}) + \chi(\text{entrópico}) = V_i(\delta_i - \delta_j)^2 / RT + 0,34$, donde V es el volumen molar y δ es el parámetro de solubilidad del solvente i y el polímero j . Para que un polímero sea soluble en un solvente se requiere que $\chi < 0,5$. Los parámetros de solubilidad de PS, PNIPAM y THF son $18620 Pa^{1/2}$, $23500 Pa^{1/2}$ y $18600 Pa^{1/2}$ respectivamente.⁴⁰ Dada la cercanía entre los parámetros de solubilidad entre poliestireno y THF esperamos que THF sea un buen solvente de poliestireno, de hecho lo es y el parámetro de interacción calculado $\chi(\text{PS-THF})$ resulta ser del orden de 0.34, donde hemos tomado $T = 300$ K que es la temperatura a la cual se llevó a cabo la formación de las películas. La misma ecuación da un valor $\chi(\text{PNIPAM-THF})$ mayor a 0.5 aunque esta vez el valor es menos confiable debido el carácter polar de PNIPAM, ya que la ecuación es válida para sistemas no polares. De hecho, el valor de $\chi(\text{PNIPAM-THF})$ debe ser menor a 0.5 ya que trabajos experimentales han reportado una muy buena solubilidad de PNIPAM en THF.^{39,49} Con esto podemos decir que THF es un buen solvente tanto para PS como PNIPAM siendo difícil en este caso definir de manera clara la preferencia de THF por PS o PNIPAM, en otras palabras, THF parece ser un solvente neutro. Podemos concluir entonces que THF sí afecta el grado de segregación, y que sumado a la rapidez de evaporación de este, el sistema no dispone del tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio en ausencia de tratamiento térmico. Esto es compatible con diferentes resultados publicados en otros sistemas.^{28,50,51}

Las películas generadas a partir de soluciones de dos solventes selectivos de poliestireno como lo son Xileno y Benceno muestran también sólo rastros de microseparación, lo cual en este caso podría deberse a que la movilidad del copolímero se reduce únicamente a las cadenas de poliestireno haciendo difícil la microseparación. Esto es en parte lo que sugieren las micrografías de la figura 3.4. Se observan los mismos resultados al someter las muestras a vapores tanto de THF como de Benceno y Xileno (imágenes no mostradas). Esto y lo discutido en el párrafo anterior nos hace especular que los procedimientos convencionales mediante vapores de solvente utilizados como un “campo direccional”⁵² no

serían aplicables a este sistema en particular cuando el vapor de solvente es THF.

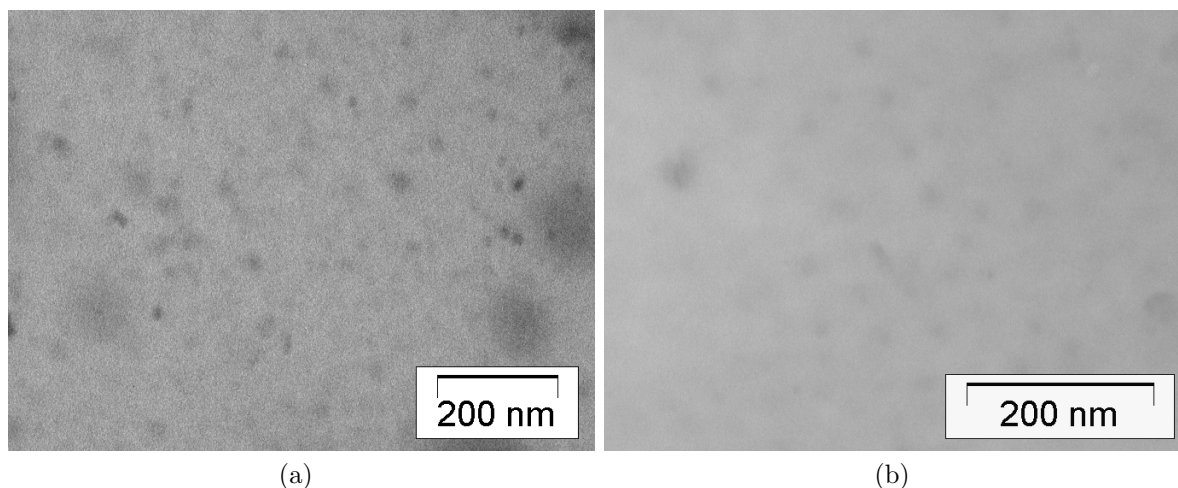


Figura 3.4: Imágenes MET representativas de la muestra C2 (a) formadas a partir de solución de benceno y (b) formadas a partir de solución de xileno, en ambos casos sin tratamiento térmico

3.2. Mezclas C2/PS y C2/PNIPAM

Como hemos explicado anteriormente, diferentes factores intervienen en el comportamiento en mezclas **AB/A**, esto hace que se presenten nuevas características en el autoensamblado como macroseparación de fases. Sin embargo, es posible imitar el comportamiento morfológico de un sistema **AB** mediante mezclas de copolímero+homopolímero. Esto se puede hacer definiendo una fracción en número de uno de los componentes en la mezcla (f_{eq}) que sea equivalente a la fracción en número del dibloque puro f , es decir, $f_{eq} = f$ (esto no siempre es posible y por tanto se debe poner particular atención en las especies involucradas).⁵³ Por otra parte, existen dos parámetros que juegan un papel fundamental en el comportamiento de fases en mezclas, estos son $\alpha \equiv N_{AH}/N_{AC}$ y $\phi \equiv \frac{V_{AH}}{V_{AH}+V_{AC}}$; si $\alpha \gg 1$ esperamos primeramente una localización de homopolímero en el dominio correspondiente y, a medida que su concentración aumenta esperamos macroseparación; si $\alpha \ll 1$ esperamos una buena solubilización de homopolímero en el dominio correspondiente y a medida que aumenta su concentración podríamos observar una distribución micelar desordenada. En las mezclas **C2/PS** y **C2/PNIPAM**, tenemos

el caso en el que $\alpha \lesssim 1$, en tal situación, el homopolímero también tiende a solubilizarse en el dominio correspondiente pero “mojando” las cadenas del copolímero, dando lugar a gradientes de concentración de homopolímero. Esto trae como consecuencia un equilibrio más complicado que en los casos antes mencionados. Los valores correspondientes son $\alpha_1 \sim 0,4$ cuando agregamos homopoliestireno, y $\alpha_2 = 0,3$ cuando agregamos PNIPAM(ver tabla 5). Estos valores se obtuvieron sin tomar en cuenta el PNIPAM y PS residuales en la muestra C2.

Ya que con el copolímero C2 obtuvimos mejores resultados en cuanto a microseparación, preparamos mezclas de este con homopolímero tanto de la parte minoritaria como de la parte mayoritaria. En el primer caso utilizamos homopoliestireno de bajo peso molecular de la parte minoritaria, pensando que el poliestireno residual presente en C2 no jugará un papel importante en la morfología debido a que formará dominios independientes. En particular elegimos $f_{PS}(eff) = 0,36$ porque alrededor de esta fracción se encuentran las morfologías cilíndrica, lamelar y giroide; la fracción $f_{PS}(eff) = 0,55$ fue elegida porque esperamos que la mezcla presente aquí una morfología lamelar que es la que presenta un dibloque puro. Mientras que al agregar de la parte mayoritaria no esperamos cambios morfológicos importantes, sí podría existir un reacomodo de los dominios de la morfología original. Al igual que las muestras puras, se observaron películas que estuvieron en alto vacío con o sin tratamiento térmico, resultando en general una buena separación de fases cuando las muestras tuvieron tratamiento térmico. En la siguiente tabla se resumen las características de las mezclas preparadas.

Material	Copolímero (M_n y f_{PS})	homopolímero (Tipo y M_n)	$\phi = \frac{V_{AH}}{V_{AH}+V_{AC}}$	$\alpha = \frac{N_{AH}}{N_{AC}}$	$f_{PS}(eff)$
M1	52000 y 0.33	PS y 5970	12 %	0.4	0.36
M2	52000 y 0.33	PS y 5970	50 %	0.4	0.55
M3	52000 y 0.33	PNIPAM y 11800	26 %	0.3	0.25
M4	52000 y 0.33	PNIPAM y 11800	52 %	0.3	0.22

Tabla 5: Características de las mezclas

3.2.1. Estructura de M1(C2/PS) en película

La separación de fases de M1 corresponde a dominios de poliestireno incrustados en una matriz de PNIPAM(fig.3.5,(b),(c) y (d)). En estas micrografías es posible hacer

una distinción entre dos tipos de dominios que se caracterizan por su ordenamiento y porque se presentan en dos escalas de tamaño diferentes, es decir, con radios promedio $r = 18 \pm 2\text{nm}$ y $r = 38 \pm 8\text{nm}$, los cuales identificamos como micro y macroseparación de fases respectivamente. La macroseparación corresponde a dominios de homopoliestireno que no tienen ningún tipo de ordenamiento, y más bien se encuentran distribuidos de manera aleatoria. La microseparación corresponde a dominios con un patrón compatible con una estructura cilíndrica que por zonas tiene un arreglo hexagonal. Comparado con la muestra original se observa un radio promedio mayor, así como un mayor ordenamiento, aunque se ve deformado por la presencia de los dominios que identificamos como macroseparación. Por otra parte, ciertas zonas muestran superposición entre los dominios de las dos escalas(fig.3.5c), basados en esto y sin intentar describir con exactitud la forma(cilindros, esferas, grumos,etc.) de los dominios de macro ni su distribución a través de la película, podemos suponer una distribución parecida al del esquema 3.5a observada por otros autores en el sistema PS-PMMA/PMMA.²¹

En otro aspecto, observamos un ligero aumento en el tamaño de los dominios respecto a la muestra original, lo cual sugiere que una parte del homopoliestireno agregado migró a estos dominios y la otra parte se segregó en lo que llamamos macroseparación junto al homopoliestireno residual de la muestra C2. En los resultados de Nykänen et. al.³⁴ no se reporta macroseparación aún cuando la fracción de homopolímero en la mezcla es considerable; en particular cuando la fracción total de PNIPAM en la mezcla cambia de 55 %p a 66 %p y 76 %p, la fracción de HomoPNIPAM(φ) cambia de 0 %p a 36 %p y luego a 61 %p respectivamente. Esto posiblemente se deba al bajo peso molecular del homopolímero ya que $\alpha = 0,12$.

Por otra parte, un estudio representativo de mezclas dibloque/homopolímero en películas delgadas en el régimen de baja segregación es el de Jeong et. al.²¹ En este trabajo el sistema $PMMA - PS + PMMA$ (donde PMMA tiene alto peso molecular y el dibloque tiene morfología cilíndrica) no presenta macroseparación aún para concentraciones de homopolímero de 34 % p (relativa al total de PMMA en la mezcla). De hecho, la macroseparación se presenta cuando la concentración va más allá del 50 %, donde $\alpha \sim 2.2$., esto es, el efecto del homopolímero a bajas concentraciones se ve reflejado en el tamaño y orientación de los dominios cilíndricos. En nuestro sistema el homopolímero parece estabilizar la fase cilíndrica, ya que ahora no se observan las zonas^{***} que origi-

^{***}Por lo explicado anteriormente, estas zonas podrían ser una fase lamelar con dominios orientados

nalmente aparecían en la muestra C2. Además de esto, se favorece una orientación en la cual los dominios cilíndricos de poliestireno son perpendiculares a la película.

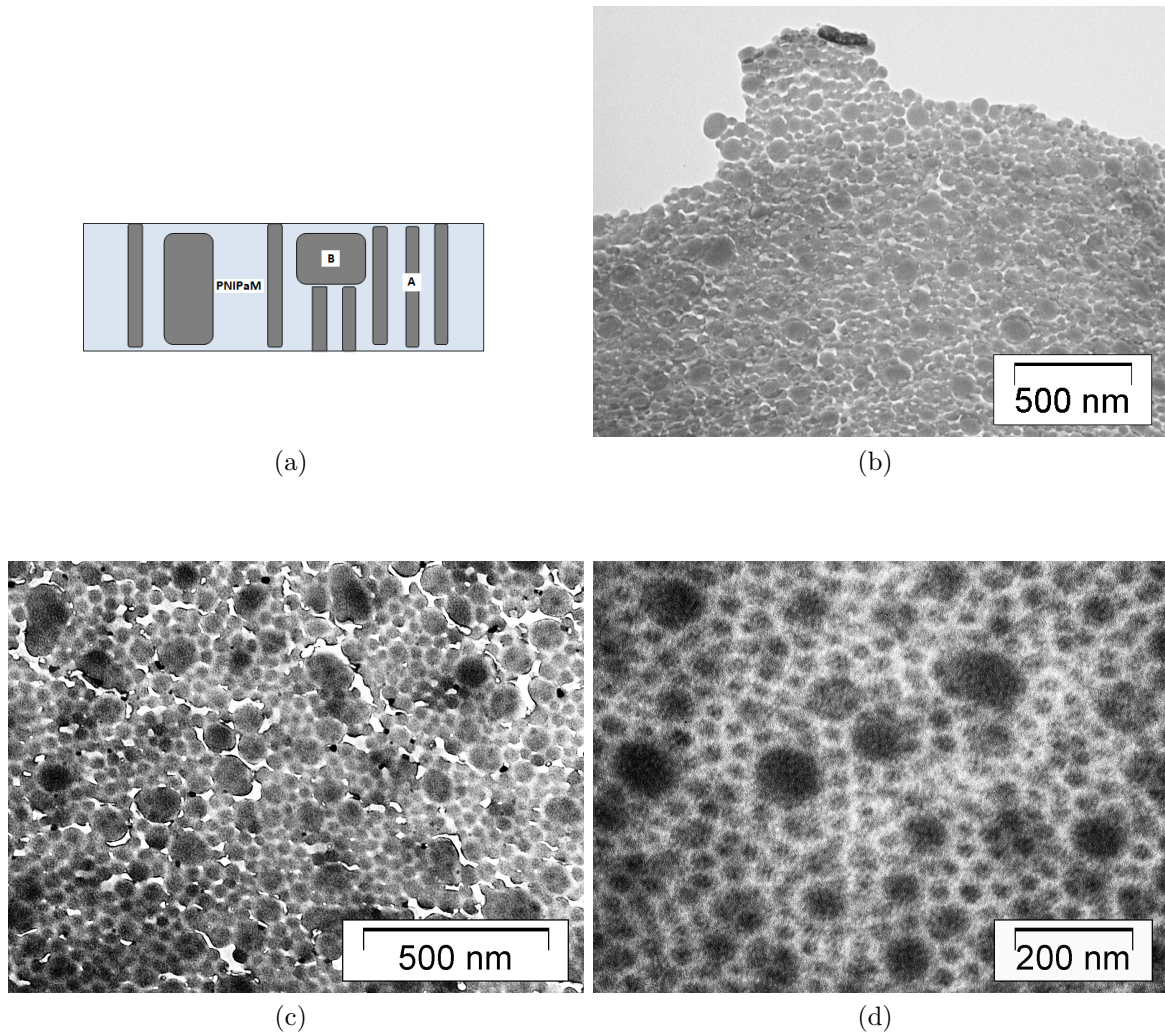


Figura 3.5: (a) representación esquemática de área transversal de los dominios de poliestireno, micro(A) y macroseparación (B). (b), (c) y (d) son imágenes MET de la muestra M1 con tratamiento térmico mostrando micro y macroseparación.

paralelamente a la película.

3.2.2. Estructura de M2(C2/PS) en película

Al agregar más homopolímero, hasta alcanzar una fracción en la que el poliestireno representa la parte mayoritaria en la mezcla, se observa que hay un cambio morfológico sustantivo en donde por zonas se pueden apreciar estructuras lamelares que tienen una orientación perpendicular a la película. El patrón mostrado y la composición en la mezcla son compatibles precisamente con estructura lamelar(ver figura 3.6). En principio, estos dominios lamelares podrían estar orientados tanto de forma paralela como perpendicular a la película, y posiblemente también en otras direcciones, ya que no hubo un campo direccional durante la formación de la estructura y además no sabemos si existe algún tipo de afinidad del sustrato con PS o PNIPAM(ver figura 3.6d). En particular, cuando la orientación de los dominios es paralela a la película es difícil observarla mediante MET, aunque existen otras técnicas como SAXS que tienen un mejor resultado en este caso.

El tamaño de los dominios de PNIPAM es $26,5 \pm 5 \text{nm}$, mientras que ahora, el aumento en la fracción de homopoliestireno también se ve reflejado en un hinchamiento considerable de los dominios de poliestireno, que tienen un tamaño promedio de $70 \pm 14 \text{nm}$.

En las dos mezclas presentadas aquí vemos que los resultados obtenidos no son compatibles con las predicciones teóricas de Likhtman-Semenov en cuanto a transiciones morfológicas de refiere, esto es simplemente porque C2 es ya una muestra rica en homopolímeros de PNIPAM y poliestireno de altos pesos moleculares(ambos residuales de la polimerización), además del homopoliestireno de bajo peso molecular que agregamos a la mezcla; en el trabajo de Likhtman-Semenov se considera únicamente homopolímero de muy alto peso molecular. Lo que sí presenta cierta concordancia es la presencia de dominios puros de poliestireno, es decir, macroseparación(considerando el homopoliestireno residual en C2), ya que ésta se predice para valores de ϕ relativamente pequeños considerando cadenas de homopolímero grandes en comparación con las del copolímero. Estudios posteriores ayudarán a un mejor entendimiento del comportamiento en este sistema; ajustando por ejemplo la cantidad exacta de homopoliestireno de alto peso molecular presente en la muestra. En la mezcla M2 que corresponde a una $f_{ps}(eff) = 0,55$ vemos un comportamiento morfológico que se asemeja al de un dibloque puro con una morfología lamelar($f_{ps} \sim 0,5$).

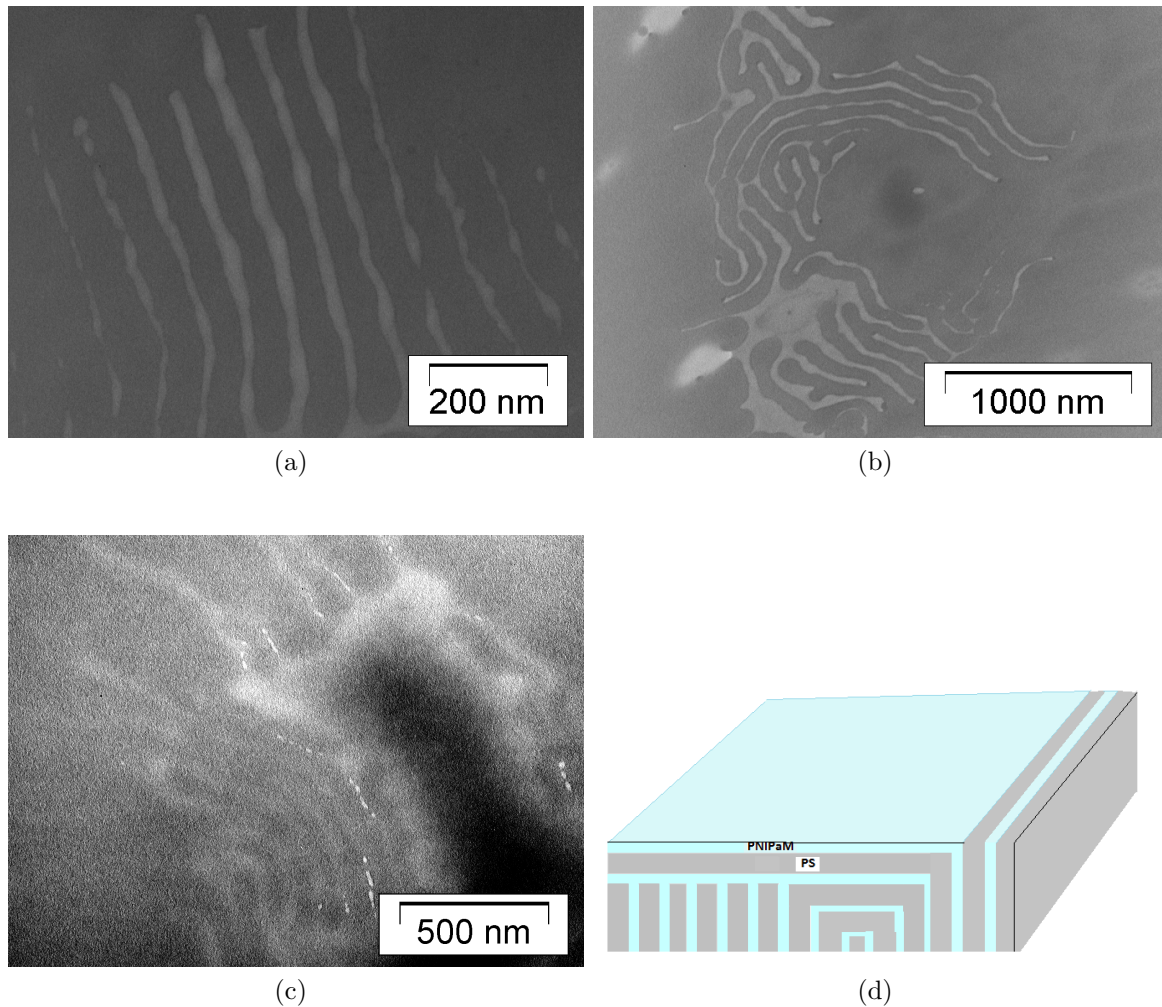


Figura 3.6: (a), (b) y (c) son imágenes MET representativas de la muestra $M2(f_{ps}(eff) = 0,55)$ con tratamiento térmico. (d) es una representación esquemática mostrando fases lamelares perpendiculares y paralelas a la película.

3.2.3. Estructura de $M3(C2/PNIPAM)$ en película

Al agregar homopolímero de PNIPAM, que representa la parte mayoritaria en el copolímero, se promueve un relajamiento de las cadenas de PNIPAM dando origen a un reacomodo de los dominios. Esto es observado en las micrografías 3.7a,b de películas de M3 con tratamiento térmico; el acomodamiento hexagonal no es evidente y por otra parte las imágenes muestran rastros de lo que podría ser macroseparación de poliestireno residual de C2. El tamaño de los dominios de poliestireno es de 15 ± 1 nm en promedio, el cual no cambia significativamente respecto a los dominios de la muestra original C2,

debido simplemente a que ahora estamos afectando la fase continua y no la discreta.

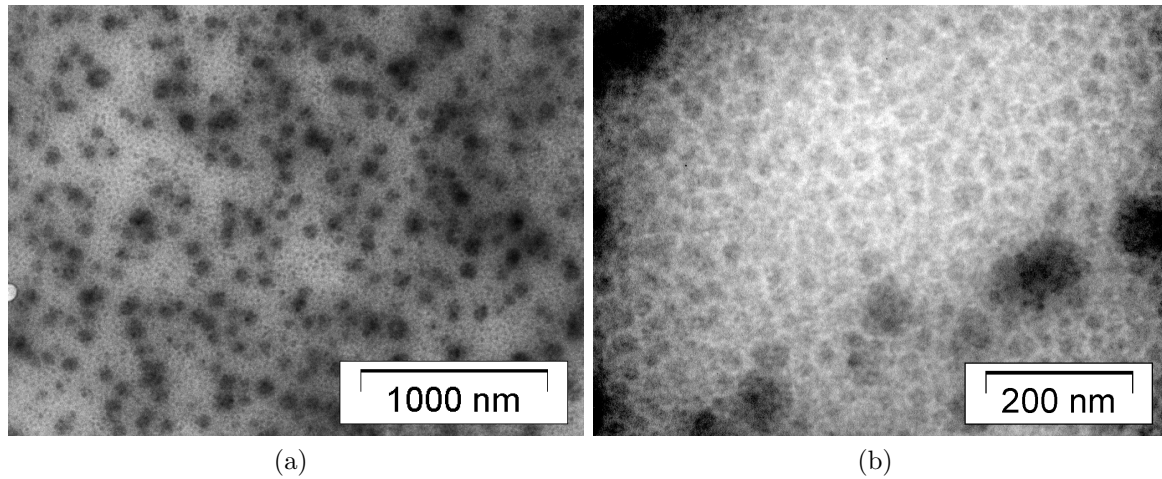


Figura 3.7: Imágenes MET representativas de la muestra M3($f_{eff} = 0,25$): (a) y (b) sin tratamiento térmico; (c) y (d) con tratamiento térmico.

3.2.4. Estructura de M4(PS-b-PNIPAM/PNIPAM) en película

Cuando la fracción total de PNIPAM es alrededor del 52% P se observan dominios de poliestireno rodeados de PNIPAM (figura 3.9). Aunque no es distinguible a simple vista una macroseparación del poliestireno, una distribución amplia de tamaños indican que aún existe. El radio promedio mínimo es de 15 nm (microseparación) y el radio promedio máximo es de 60 nm (macroseparación). El desordenamiento de estos dominios es aún mayor que en M3, con un engrosamiento de las paredes que los rodean. Una macroseparación de PNIPAM no es observada posiblemente debida al bajo peso molecular de este, y en lugar de esto una distribución micelar desordenada es observada. Estas características son bastante esperadas al menos en el régimen de baja a media segregación cuando $\varphi \rightarrow 1$.^{15,20} En las predicciones de Semenov¹⁹ se observan dos fases a esta concentración (macro y microseparación) debido a que utiliza como condición que el peso molecular de homopolímero sea grande en comparación con el del copolímero.

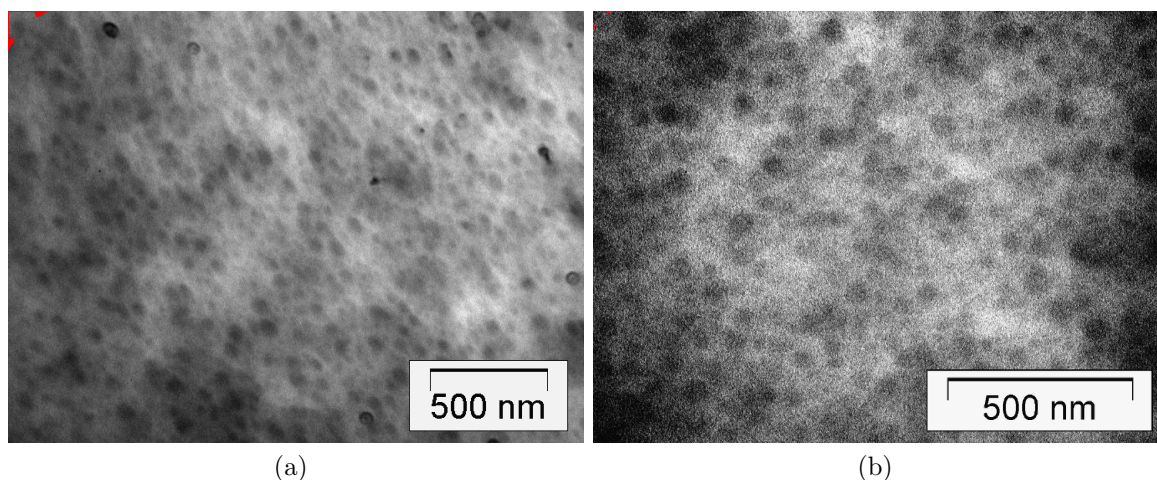


Figura 3.8: Imágenes MET representativas de la muestra M4($f_{eff} = 0,22$) con tratamiento térmico.

3.2.5. Procesos dinámicos que dan origen a estructuras fuera de equilibrio

Un comportamiento interesante fue observado en la mezcla M3 que presenta separación de fases aún sin tratamiento térmico. Las micrografías muestran claramente dominios de PS rodeados por una matriz de PNIPAM, ver figura 3.9 (a) y (b)). El poliestireno forma dominios posiblemente cilíndricos perpendiculares a la película con un diámetro promedio de 32 ± 5 nm, rodeados por PNIPAM. Este tamaño es ligeramente mayor al de la muestra original(C2) y a diferencia de esta, se observa un desordenamiento de los dominios(prevalciendo evidencia de empaquetamiento hexagonal). Aunque estas observaciones se oponen en cierta forma con aquellas que caracterizan a C1 y C2(no existe buena microseparación cuando no hay tratamiento térmico), el experimento no es siempre reproducible, lo cual creemos es un efecto de la rapidez con la que se evapora el THF combinado con la corriente de succión que sostiene al sustrato. Es claro por otra parte que la morfología observada es metaestable ya que el proceso de formación de la película es muy rápido y el sistema no dispone del tiempo necesario para alcanzar la morfología de equilibrio. De estas micrografías podemos obtener mucha información; una diferencia importante entre estas y C2 es que los dominios puros de poliestireno(macroseparación) que habíamos encontrado en C2 ya no son distinguibles en estas imágenes. Esto posible-

mente se pueda explicar pensando que ahora las cadenas de copolímero se encuentran sumergidas en un “mar” de homoPNIPAM y que tienen que recorrer una mayor distancia para encontrarse con otras cadenas y así formar dominios. A medida que aumenta la cantidad de homoPNIPAM esto se acentúa más dando lugar a una disminución en el tamaño, tanto de los dominios formados por el copolímero, como de los dominios formados por el PS residual de C2.⁵⁴ Ya que no es posible distinguir entre cualquiera de estos dos, no podemos medir esta disminución en sus tamaños. Para ejemplificar esto, consideremos las mediciones hechas para una de las imágenes de M1, en donde sí es posible hacer esta distinción; un análisis para una de estas imágenes arroja una distribución de tamaños en la que se puede distinguir un salto que nos permite tener un criterio para separar entre dos escalas diferentes de tamaños. El mismo procedimiento hecho para una imagen típica de M3 muestra una distribución con tamaños desde 9 nm hasta 45 nm pero no se observa la misma característica que para M1(ver figura 3.10a,b). Aunado a esto se puede presentar un efecto surfactante en donde los dominios de PS puro residual están dispersos y disminuyen de tamaño porque están rodeados por una interfase formada por copolímero, esto evita contactos no favorables entre PS residual y PNIPAM.

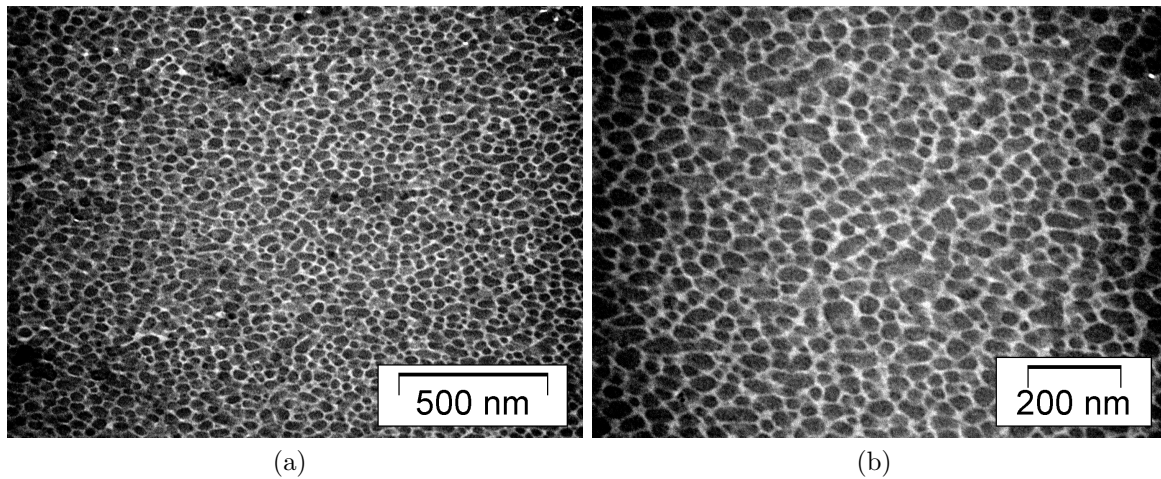
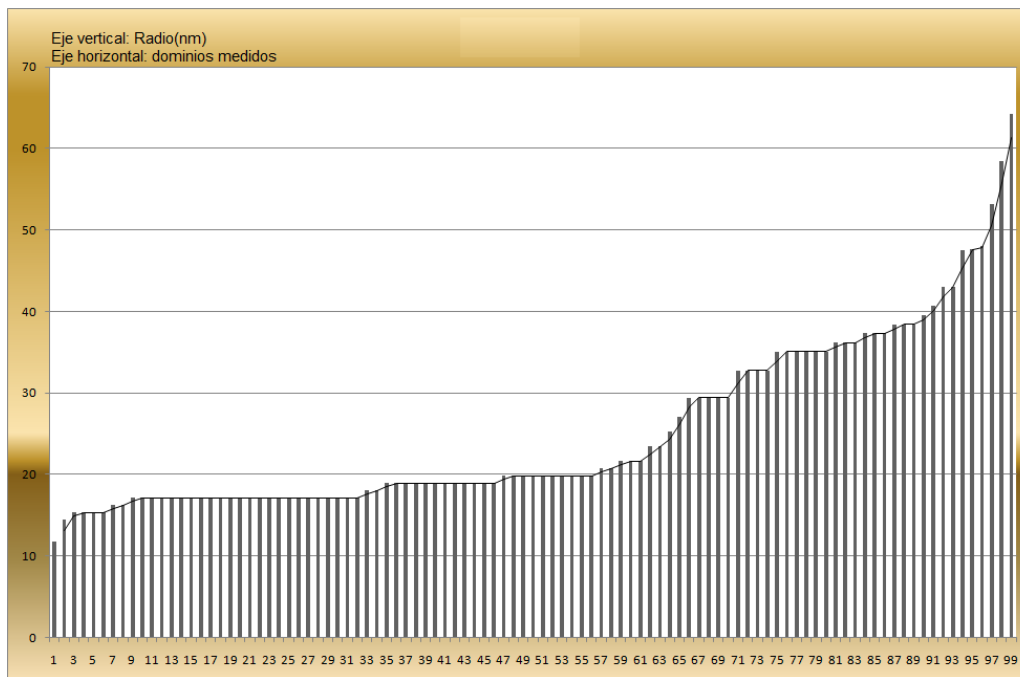
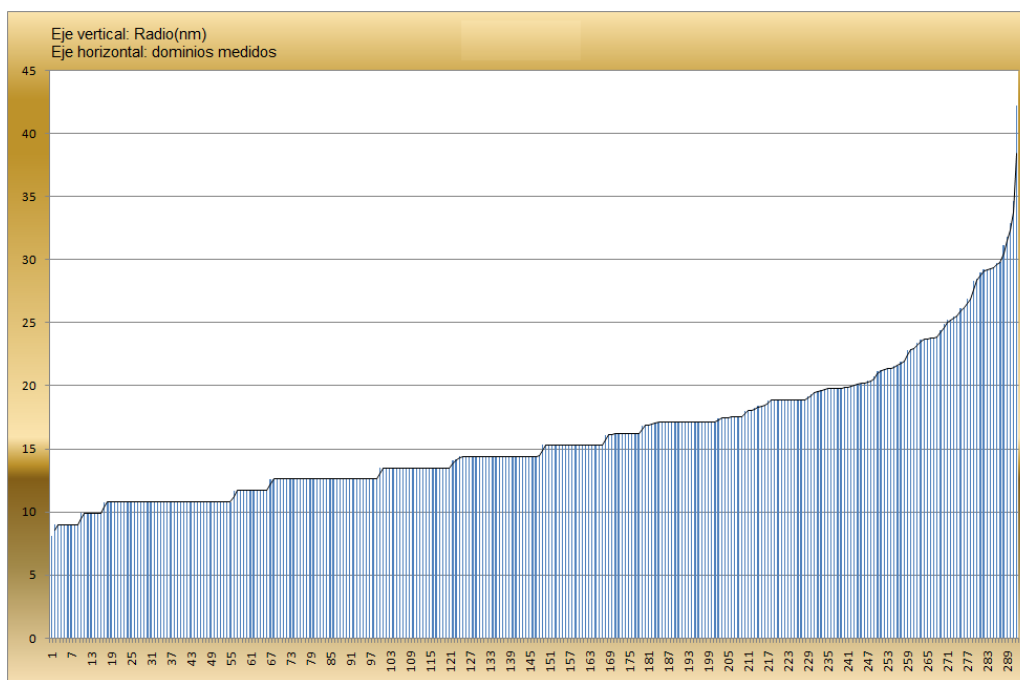


Figura 3.9: Imágenes MET representativas de la muestra M3($f_{eff} = 0,25$) sin tratamiento térmico



(a)



(b)

Figura 3.10: Datos tomados directamente de las imágenes MET; (a) M1 y (b) M3

Capítulo 4

Conclusiones

Se estudió el comportamiento morfológico del auto ensamblaje de copolímeros asimétricos PS-*b*-PNIPAM, así como de mezclas binarias PS-*b*-PNIPAM/PS y PS-*b*-PNIPAM/PNIPAM en películas delgadas generadas en monocristales de NaCl mediante la técnica de esparcimiento por rotación. Estas películas fueron estudiadas mediante MET en el modo de campo claro.

En este trabajo publicamos por primera vez la separación de fases de un dibloque PS-*b*-PNIPAM, en donde PNIPAM forma la parte minoritaria (C1 con $f_{ps} = 0,70$), aunque hacemos notar que aún con tratamiento térmico el sistema presenta dificultad para alcanzar la separación de fases, ya que las interfases entre PS y PNIPAM son difusas. De esta forma el copolímero autoensambla formando cilindros de PNIPAM rodeados de PS, en coexistencia con una fase que apunta hacia lamelas. Esta coexistencia es esperada porque la composición del dibloque es muy cercana a la transición $C \leftrightarrow L$ predicha teóricamente. Por otra parte, C2($f_{ps} = 0,33$) autoensambla formando cilindros acomodados cuasihexagonalmente, en coexistencia con dominios puros de PS (poliestireno residual de altos pesos moleculares presentes en C2). A diferencia de estas, las muestras sin tratamiento térmico presentan una separación de fases pobremente definida, lo cual es atribuido a la rapidez con que se evapora el solvente y a la solubilidad de los componentes del dibloque en este. Este mismo efecto ha sido observado en los sistemas PS-*b*-PLLA y PS-*b*-PVP.^{28,50}

Las mezclas C2/PS con tratamiento térmico forman primero una fase cilíndrica con dominios de poliestireno perpendiculares a la película, en coexistencia con dominios puros de PS cuando $f_{ps}(eff) = 0,36$ (M1). El efecto del poliestireno agregado se manifiesta

en un hinchamiento de los dominios originales y una posible estabilización de la fase cilíndrica, así como en la orientación de los dominios que se presentan perpendiculares a la película.

Cuando $f_{ps}(eff) = 0,55(M2)$, se observa un efecto importante en donde ahora el sistema adquiere una morfología cuasilaminar; estas laminas podrían estar orientadas en al menos dos direcciones, perpendicular y paralela a la película. En este caso el sistema se comporta como un copolímero PS-*b*-PNIPAM con una fracción en número de aproximadamente 0.5, al cual le corresponde una morfología lamelar. Este resultado es sumamente importante porque sugiere la posibilidad de obtener otras morfologías a partir de un sólo dibloque, evitando así el laborioso procedimiento que puede involucrar la síntesis de un nuevo copolímero.

Las mezclas de C2 con PNIPAM en tratamiento térmico no muestran transiciones hacia otras morfologías, en lugar de eso se observa un desordenamiento de los dominios de poliestireno persistiendo rastros del poliestireno residual de C2. No se observa macroseparación del PNIPAM agregado, aún cuando la fracción de este alcanza 50 % en peso. Un comportamiento interesante es observado en muestras sin tratamiento térmico cuando la fracción de PNIPAM es de 26 %p; comparado con C2 se observa una disminución tanto de los dominios formados por el copolímero como de los dominios formados por el PS residual. Esta morfología no es observada en muestras con tratamiento térmico debido a que es metaestable. El origen de esta morfología es atribuida a la rapidez con que se evapora el solvente y a la corriente de succión que sostiene al sustrato durante la formación de la película; futuros experimentos ayudarán a un mejor entendimiento de este comportamiento y de ser el caso obtener las condiciones experimentales adecuadas para que sea reproducible, ya que tendríamos un método sencillo y rápido para disminuir el tamaño de los dominios del dibloque al agregar homopolímero.

Con base a estos resultados podemos decir que el tratamiento térmico juega un papel importante en la separación de fases, ya que da movilidad a las cadenas del copolímero, y por tanto favorece el autoensamblado, con la desventaja de que se requieren tiempos de relajamiento relativamente grandes(5 días en promedio) que deben ser mejorados, ya que para aplicaciones industriales se requieren tiempos más cortos y procesos menos laboriosos. Al utilizar solventes neutros como THF damos la suficiente movilidad a los dos componentes del copolímero pero con la desventaja de que el solvente se evapora muy rápido durante la formación de la película y no da el tiempo necesario para alcanzar una

buena microseparación de fases, esto se puede evitar en el futuro controlando de alguna forma la rapidez de evaporación. Si por otra parte utilizamos solventes selectivos, sólo damos movilidad a uno de los componentes del dibloque y resulta complicado alcanzar la separación de fases.

El comportamiento en mezclas es sustancialmente diferente a lo esperado por Likhtman-Semenov simplemente porque nosotros trabajamos en el régimen de brocha húmeda y ellos en el régimen de brocha seca.

Finalmente, hacemos notar que, en películas delgadas existe un mayor número de factores que pueden desempeñar un papel importante en la morfología de los dibloques y la orientación de los dominios, tales como grosor de la película e interacción del copolímero con el sustrato, entre otros. Estos factores pueden ser utilizados en trabajos posteriores para un estudio más amplio del comportamiento morfológico de este sistema en particular. Hacemos notar también que sería importante utilizar técnicas de caracterización complementarias, tales como dispersión de rayos X a bajo ángulo y/o microscopía electrónica de barrido de alta resolución.

Bibliografía

- [1] John Chiefari; Y. K. (Bill) Chong; Frances Ercole; Julia Krstina; Justine Jeffery; Tam P. T. Le; Roshan T. A. Mayadunne; Gordon F. Meijs; Catherine L. Moad; Graeme Moad; Ezio Rizzardo and San H. Thang. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The raft process. *Macromolecules*, 31:5559–5562, 1998.
- [2] David G. Hawthorne; Graeme Moad; Ezio Rizzardo and San H. Thang. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (raft): Direct esr observation of intermediate radicals. *Macromolecules*, 32:5457–5459, 1999.
- [3] Krzysztof Matyjaszewski and Thomas P. Davis, editors. *Handbook of Radical Polymerization(chapter 10)*. wiley, 2002.
- [4] Hirokawa Y; Tanaka T; Matsuo ES. Volume phase transition in a nonionic gel. *J. Chem. Phys.*, 81:6379, 1984.
- [5] Doi M.; Edwards S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press; New York, 1986.
- [6] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- [7] Glenn H. Fredrickson. *The Equilibrium Theory of Inhomogenous Polymers*. Clarendon, Oxford, 2006.
- [8] Nikos Hadjichristidis; Stergios Pispas and George Floudas, editors. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. wiley, 2003.
- [9] Kurt Kremer and Kurt Binder. Motecarlo simulations of lattice models for macrolecules. *Computer Physics reports*, 7:259–310, 1988.
- [10] M. W. Matsen and F. S. Bates. Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *J. Chem. Phys.*, 106(6):1436–2448, 1997.
- [11] Drew A. Davidock; Marc A. Hillmyer and Timothy P. Lodge. Persistence of the gyroid morphology at strong segregation in diblock copolymers. *Macromolecules*, 36:4682–4685, 2003.
- [12] Eric. W. Cochran; Carlos J. Garcia-Cervera and Glenn H. F. Stability of the gyroid phase in dyblock copolymers at strong segregation. *Macromolecules*, 39:2449–2451, 2006.

-
- [13] Alexey E. Likhtman and Alexander N. Semenov. Stability of the obdd structure for dyblock copolymer melts in the strong segregation limit. *Macromolecules*, 27:3103–3106, 1994.
- [14] M. W. Matsen and R. B. Thompson. Equilibrium behavior of symmetric aba triblock copolymer melts. *Journal of Chemical Physics*, 111(5):7139–7146, 1999.
- [15] M.W. Matsen. Phase behavior of block copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules*, 28:5765–5753, 1995.
- [16] Takeji Hashimoto; Hideaki Tanaka and Hirokazu Hasegawa. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. effects of molecular weights of homopolymers. *Macromolecules*, 23:4378–4386, 1990.
- [17] Hideaki Tanaka; Hirokazu Hasegawa and Takeji Hashimoto. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 1. solubilization of low molecular weight homopolymers. *Macromolecules*, 24:240–251, 1991.
- [18] A. N. Semenov. Phase equilibria in block copolymer-homopolymer mixtures. *Macromolecules*, 26:2273–2281, 1993.
- [19] A. E. Likhtman and A. N. Semenov. Theory of microphase separation in block copolymer/homopolymer mixtures. *Macromolecules*, 30:7273–7278, 1997.
- [20] Philipp K. Janert and M. Schick. Phase behavior of binary homopolymer/diblock blends: Temperature and chain length dependence. *Macromolecules*, 31:1109–1113, 1998.
- [21] Unyong Jeong; Du Yeol Ryu; Dong Han Kho; Dong Hyun Lee and Jin Kon Kim. Phase behavior of mixtures of block copolymer and homopolymers in thin films and bulk. *Macromolecules*, 36:3626–3634, 2003.
- [22] A. M. Mayes; T. P. Russell; S. K. Satija and C. F. Majkrzak. Homopolymer distributions in ordered block copolymers. *Macromolecules*, 25:6523–6531, 1992.
- [23] Keith A. Orso and Peter F. Green. Phase behavior of thin film blends of block copolymers and homopolymers: Changes in domain dimensions. *Macromolecules*, 32(4):1087–1092, 1999.
- [24] Peng J.; Gao X. ; Wei YH.; Wang HF; Li By.; Han YC. Controlling the size of nanostructures in thin films via blending of block copolymers and homopolymers. *Journal of Chemical Physics*, 122(11):114706(1–7), 2005.
- [25] Jeong U.; Ryu D. Y.; Kho D.; Kim J.; Godbach J.; Kim D.; Russell T. Enhancement in the orientation of the microdomain in block copolymer thin films upon the addition of homopolymer. *Adv. Mater.*, 16(6):533–536, 2004.
- [26] Bharat Bushan, editor. *Springer Handbook of Nano-technology*. Springer-Verlag, 2004.
- [27] E. Huang; P. Mansky; T. P. Russell; C. Harrison; P. M. Chaikin; R. A. Register; C. J. Hawker and J. Mays. Mixed lamellar films: Evolution, commensurability effects, and preferential defect formation. *Macromolecules*, 33:80–88, 2000.

- [28] Rong-Ming Ho; Wen-Hsien Tseng; Hui-Wen Fan; Yeo-Wan Chiang; Chu-Chieh Lin; Bao-Tsan Ko and Bor-Han Huang. Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-*b*-poly(1-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning. *Polymer*, 46:9362–9377, 2005.
- [29] Marilia Panayiotou; Frédéric Garret-Flaudy; Ruth Freitag. Co-nonsolvency effects in the thermoprecipitation of oligomeric polyacrylamides from hydro-organic solutions. *polymer*, 45:3055–3061, 2004.
- [30] Yanjie Zhang; Steven Furyk; David E. Bergbreiter; Paul S. Cremer. Specific ion effects on the water solubility of macromolecules; pnipam and hofmeister series. *J. AM. CHEM. SOC.*, 127:14505–14510, 2005.
- [31] Thomas Hellweg; Charles D. Dewhurs; Wolfgang Eimer and Karl Kratz. Pnipam-copolymer core-shell microgels: Structure, swelling behavior, and crystallization. *Langmuir*, 20:4330–4335, 2004.
- [32] J. J. Crassous; M. Siebenbürger; M. Ballauff ; M. Drechsler; O. Henrich and M. Fuchs. Thermosensitive core-shell particles as model systems for studying the flow behavior of concentrated colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 125:204906, 2006.
- [33] Fangping Yi and Sixun Zheng. Effect of hydrophobic polystyrene microphases on temperature-responsive behaviour of poly(*n*-isopropylacrylamide) hydrogels. *polymer*, 50:670–678, 2009.
- [34] A. Nykänen.; M. Nuopponen; A. Laukkanen; S-P. Hirvonen; M. Rytelä; O. Turunen; H. Tenhu; R. Mezzenga; O. Ikkala; J. Ruokolainen. Phase behavior and temperature-responsive molecular filters based on self-assembly of polystyrene-poly(*n*-isopropylacrylamide)-polystyrene. *Macromolecules*, 40(16):5827–5834, 2007.
- [35] A. Nykänen.; M. Nuopponen; P. Hiekkataipale; S-P. Hirvonen; A. Soininen; H. Tenhu; O. Ikkala; R. Mezzenga and J. Ruokolainen. Direct imaging of nanoscopic plastic deformation below plastic deformation below bulk *T_g* and chain stretching in temperature-responsive block copolymer hydrogels by cryo-tem. *Macromolecules*, 41:3243–3249, 2008.
- [36] Markus Nuopponen. *Organized Nanostructures of Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Block Copolymers Obtained Through Controlled RAFT Polymerization*. PhD thesis, Laboratory of Polymer Chemistry, Department of Chemistry University of Helsinki Finland, 2008.
- [37] A.N. Semenov. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Sov. Phys. JETP*, 61(4):733–741, 1985.
- [38] M. W. Matsen and F.S. Bates. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules*, 29(4):1091–1097, 1996.
- [39] Fang Zeng; Zhen Tong and Takahiro Sato. Molecular chain properties of poly (*n*-isopropyl acrylamide). *Science in China Series B: Chemistry*, 42(3):290–297, 1999.

- [40] J. Brandrup; E. H. Immergut and E.A. Grulke. *Polymer Handbook*, pages 694,707,709. Fourth edition, 1999.
- [41] J. Kressler; H. W. Kammer and K. Klostermann. Phase behavior of poly(methylmethacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile) blends. *Polymer Bulletin*, 15:113–119, 1986.
- [42] Yuji Aoki. Miscibility and phase behavior in polymer blends of poly(styrene-co-acrylonitrile) with poly(r-methylstyrene-co-acrylonitrile). *Macromolecules*, 33:6006–6010, 2000.
- [43] William W. Graessley; Ramanan Krishnamoorti; Glenn C. Reichart; Nitash P. Balsara; Lewis J. Fetters and David J. Lohse. Regular and irregular mixing in blends of saturated hydrocarbon polymers. *Macromolecules*, 28:1260–1270, 1995.
- [44] Frank S. Bates; Jeffrey H. Rosedale and Harvey E. Bair. Synthesis and characterization of a model saturated hydrocarbon diblock copolymer. *Macromolecules*, 22:2557–2564, 1989.
- [45] Heather D Maynard; Su Ping-Lyu; Glenn H. Fredrickson; Fred Wudl; Bradley F. Chmelka. Syntheses of nanophase-segregated poly(vinyl acetate)-poly(dimethylsiloxane) and poly(vinyl acetate)-poly(styrene) graft copolymers. *Polymer*, 42:7567–7574, 2001.
- [46] Kenneth R. Shull; Anne M. Mayes and Thomas P. Russell. Segment distributions in lamellar diblock copolymers. *Macromolecules*, 26:3929, 1993.
- [47] M. W. Matsen. Polydispersity-induced macrophase separation in diblock copolymer melts. *Phy. Rev. Letters*, 99:148304–1, 2007.
- [48] D. Bendejacq; V. Ponsinet; M. Joanicot; Y. L. Loo and R.A. Register. Well-ordered microdomain structures in polydisperse poly(styrene)-poly(acrylic acid) diblock copolymers from controlled radical polymerization. *Macromolecules*, 35:6645–6649, 2002.
- [49] Danielle N. Rockwood; D. Bruce Chase; Robert E. Akins Jr. and John F Rabolt. Characterization of electrospun poly(n-isopropylacrylamide) fibers. *Polymer*, 49(18):4025–4032, 2008.
- [50] Xue Li; Juan Peng; Yan Wen; Dong Ha Kim and Wolfgang Knoll. Morphology change of asymmetric diblock copolymer micellar films during solvent annealing. *polymer*, 48:2434–2443, 2007.
- [51] Soojing Park; Jia-Yu Wang; Bokiung Kim; Wei Chen and Thomas P. Russell. Solvent-induced transition from micelles in solution to cylindrical microdomains in diblock copolymer thin films. *Macromolecules*, 40:9059–9063, 2007.
- [52] Soojing Park; Bokiung Kim; Ji Xu; Tommy Hofman; Benjamin M. Ocko and Thomas P. Russell. Lateral ordering of cylindrical microdomains under solvent vapor. *Macromolecules*, 42:1278–1284, 2009.

-
- [53] Paul M. Lipic; Frank S. Bates; Mark W. Matsen. Non-equilibrium phase behavior of diblock copolymer melts and binary blends in the intermediate segregation regime. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37:2229–2238, 1999.
- [54] Peter A. George; Justin J. Cooper-White. Kinetically constrained block copolymer self-assembly a simple method to control domain size. *Eur.Pol.*, 45:1065–1071, 2009.