

Formación de nanoestructuras partiendo de copolímeros en bloques de *N*-Isopropilacrilamida

I.Q. Alejandro Vega Rios y Dr. Ángel Licea Claverie*

*Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación,
A.P.1166, 22000 Tijuana, B.C., México. *E-mail: aliceac@tectijuana.mx*

1. Resumen

Los copolímeros en bloques lineales tipo A-B, en estado sólido se separan en microfasas de una gran variedad de morfologías. El proceso de separación en microfasas se conoce también como auto-ensamblado de microfasas y ha sido estudiado ampliamente desde el punto de vista teórico y práctico. En este trabajo se utilizó el método de polimerización viviente secuencial para preparar una serie de copolímeros en dibloques conteniendo un bloque sensible a la temperatura. La técnica de polimerización utilizada fue la polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT) la cual permitió controlar el tamaño de los bloques y el peso molecular total del copolímero. Como bloque sensible se preparó una serie de polímeros de *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm), los cuales fueron combinados con bloques de metacrilato de metilo (MMA), acrilato de hexilo (HA) y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) para generar tres series de copolímeros en dibloques. El estudio de las nanoestructuras formadas en el estado sólido está en proceso.

2. Introducción

Los copolímeros en bloques se caracterizan por la unión covalente de dos o más cadenas poliméricas de unidades químicas diferentes que por lo general además son termodinámicamente incompatibles. Estos copolímeros originan una amplia gama de microestructuras en estado sólido y en solución. Las dimensiones de esas microestructuras son comparables al tamaño molecular de los copolímeros en bloques, típicamente entre 5 y 50 nm, estas dimensiones han dado lugar a que se les clasifique dentro de los materiales nano-estructurados [1]. El comportamiento de la fase de los copolímeros en bloque se ha descrito teóricamente en diversos trabajos [2, 3]. Según la teoría de campo-medio (MFT) [4], el comportamiento de fases de los copolímeros en bloques es dictado por el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ), el cual representa la interacción de los segmentos de bloques A con bloques B; el grado de polimerización (N) y la composición del copolímero (f). El producto

$N\chi$ determina el grado de segregación de microfases.

En el caso $N\chi \leq 10$, el sistema es gobernado por términos entrópicos, resultando una fase desordenada. Bajo condición $N\chi > 10$, los términos entálpicos son los dominantes, causando una transición de orden-desorden (ODT) donde los segmentos no semejantes segregan en una variedad de microestructuras periódicas establecidas [4]. El tipo de geometrías generadas para este tipo de copolímeros en dibloques fue calculado teóricamente por Watson y Bates utilizando la teoría de campo autoconsistente [5] (Figura 1).

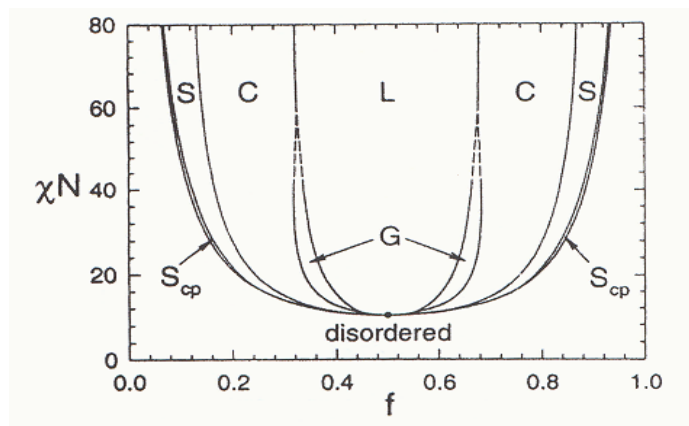


Figura 1 Diagrama de fases teórico para un copolímero lineal en bloques A-B (L= Lamelar, C= Cilíndrica, S= Esférica, G=Doble giroide, S_{cp}=Esferas empaçadas)

De manera general podemos decir que la técnica de preparación de polímeros y copolímeros más versátil es la polimerización por radicales libres; sin embargo esta técnica se caracterizaba por generar materiales con un nivel de control estructural muy bajo. El deseo de contar con una técnica de polimerización al mismo tiempo versátil como con un buen control de la estructura de los polímeros llevó al desarrollo de la polimerización radicalica viviente, rebautizada últimamente como polimerización radicalica controlada [5]. Hoy en día existen 3 métodos básicos para éste tipo de polimerización: a) Polimerización radicalica mediada por nitróxidos (Nox-CFRP), b) Polimerización radicalica de transferencia atómica (ATRP) y c) Polimerización radicalica por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT). Las tres técnicas tienen el mismo principio básico: la activación reversible de especies durmientes P-X para formar radicales poliméricos activos P[•] mediante estímulos térmicos, fotoquímicos y/o químicos [6]. En presencia de monómero (M), el radical P[•] crecerá hasta que sea desactivado formando P-X de Nuevo. Si el número de ciclos de activación-desactivación es suficientemente grande y si la concentración del radical P es mucho menor que la de la especie P-X correspondiente ($[P]/[P-X] < 10^{-5}$), entonces las cadenas poliméricas crecerán lentamente,

aproximadamente a la misma velocidad y la posibilidad de reacciones de terminación y laterales será pequeña, generándose cadenas poliméricas con control estructural y control de peso molecular. Por cualquiera de las tres técnicas, en los últimos años se ha demostrado que es posible preparar una amplia gama de materiales poliméricos, los cuales son imposibles o muy difíciles de obtener por otras técnicas.

3. Experimental

La preparación del primer bloque (macro-CTA de homopolímeros) se llevó a cabo en una polimerización a 70 °C, en dioxano utilizando al ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico como agente de transferencia (CTA) y al 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico) como iniciador (I). Las variables para la polimerización por la técnica RAFT que se ajustaron para esta reacción fueron: solvente, tiempo de reacción y relación CTA:I. Se encontraron las condiciones para preparar con altos rendimientos macro-CTA's de NIPAAm, MMA, HA y HEMA. La preparación de copolímeros en dibloques Poli(NIPAAm-b-MMA), Poli(NIPAAm-b-HEMA) y Poli(NIPAAm-b-HA) se llevaron a cabo mediante el mecanismo RAFT solo que partiendo de los macro-CTA's generados en la etapa anterior. Se adaptó en cada caso, la relación macro-CTA:I y el tiempo de copolimerización.

Para la preparación de capas delgadas se están utilizando sustratos de vidrio sin tratar en un equipo de Spin Coating, utilizando como solventes en las soluciones tetrahidrofurano y metanol, a diferentes velocidades de rotación. Para mejorar el auto-ordenamiento de los copolímeros se están probando diversos regímenes de envejecimiento por calentamiento a presión reducida por 24 horas. El análisis de las capas delgadas se está llevando a cabo utilizando microscopía de fuerza atómica.

4. Resultados y discusión

Se han obtenido 10 composiciones molares diferentes del copolímero Poli(NIPAAm-b-MMA) con un peso molecular en número total de 80,000 g/mol, 5 composiciones molares del copolímero Poli(NIPAAm-b-HA) con un peso molecular en número de total de 40,000 g/mol y 10 composiciones molares del copolímero Poli(NIPAAm-b-HEMA) con un peso molecular en número total de 100,000 g/mol. Los copolímeros en dibloques preparados fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas como FT-IR, ¹H-RMN, GPC, DSC y TGA. Los datos más

relevantes de un ejemplo de cada tipo de macro-CTA y de ejemplos de copolímeros en bloques se encuentran descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de homopolímeros y copolímeros en bloques.

Homopolímeros				
Macro-CTA	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	T_g (°C)
PNIPAAm	38,880	42,962	1.105	137
PMMA	83,400	83,900	1.006	125
PHEMA	-----	64,300	-----	90
PHA	21,640	25,360	1.172	-55
Copolímeros en bloques				
Copolímero	M_n ó M_w (g/mol)		PDI	T_g (°C)
Poli(NIPAAm-b-MMA)	M _n = 62,000		1.213	T _{g1} =124.5 T _{g2} =137
Poli(NIPAAm-b-HEMA)	M _w = 82,300		-----	T _{g1} =90 T _{g2} =137
Poli(NIPAAm-b-HA)	M _n = 52,380		1.289	T _{g1} = -48 T _{g2} = 136

5. Conclusiones

Se obtuvieron los macroCTA's de NIPAAm, MMA, HEMA y HA, con excelente control de la polidispersidad y peso molecular. Así mismo se obtuvieron copolímeros en bloques de poli(NIPAAm-b-MMA), poli(NIPAAm-b-HEMA) y poli(NIPAAm-b-HA) controlando el tamaño de cada bloque y el peso molecular total. Los copolímeros en dibloques muestran dos transiciones vitrias como antecedente importante para la separación en microbases.

6. Referencias

- 1.- N. Hadjichristidis, S. Pispas, G.A. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, E.U.A. 2003; p 210.
- 2.- I. Hamley. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press, Oxford. (1998)
- 3.- F.S. Bates, G.H. Fredrickson; *Phys Today* **1999**, 52,32.
- 4.- L. Leibler; *Macromolecules* **1980**, 13,1602.

- 5.- M.W. Matsen, F.S. Bates; *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1095.
- 6.- T. Fukuda, A. Goto; *Polym. Prep.* **1999**, 40, 311-318.