



# Universidad de Oviedo

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

*TRABAJO FIN DE MÁSTER*

## “PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE PS-b-P4VP CON ÁCIDO FÓRMICO”

Raquel Losada Ambrinos

Junio 2015, Oviedo

# **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible**

## **Trabajo Fin de Máster Curso 2014-2015**

D. **Raquel Losada Ambrinos**, Licenciada en Química, ha realizado la memoria titulada “**PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE PS-b-P4VP CON ÁCIDO FÓRMICO**” bajo la dirección del profesor D. Francisco Javier García Alonso, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

El director certifica que la citada memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al curso 2014-2015.

Oviedo, Junio 2015

Fdo. : Raquel Losada Ambrinos

Fdo. : Prof. Francisco Javier García Alonso

*Este trabajo ha sido realizado en colaboración  
con el grupo del Prof. Dr. José María Alameda  
Maestro, Catedrático de Física de la  
Universidad de Oviedo y financiado con cargo  
al proyecto:  
FIS 2013 45469*

Í  
N  
D  
I  
C  
E

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
1. Generalidades	8
2. Copolímeros de bloque	9
3. Copolímeros de bloque en películas	11
4. Películas porosas empleando CPAB	14
a. Eliminación de uno de los bloques del copolímero	14
b. Proceso de reconstrucción	15
c. Extracción de una molécula pequeña	16
5. Películas porosas usando ácido acético como molécula huésped	21
6. Objetivos	23
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>26</b>
1. Formación de películas a diferentes concentraciones de polímero	27
2. Estudio de las morfologías intermedias	30
3. Estudio de la unión P4VP-ácido fórmico	38
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>42</b>

**PARTE EXPERIMENTAL** **44**

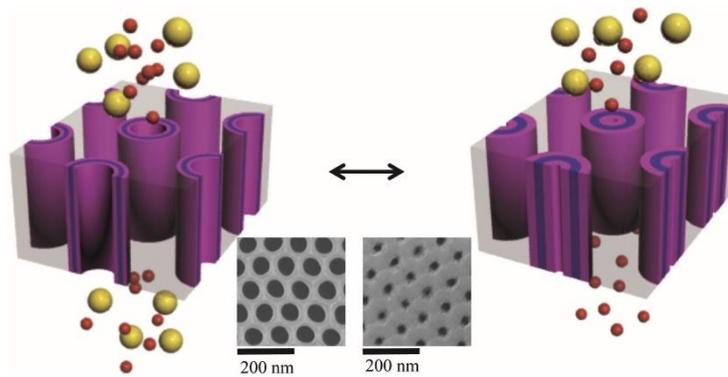
1. Materiales 45
2. Instrumentos 46
3. Preparación de muestras 47

**BIBLIOGRAFÍA** **48**

# I N T R O D U C C I Ó N

## 1. GENERALIDADES:

Las películas porosas están adquiriendo una gran importancia en los últimos años debido a la variedad de sus aplicaciones. Entre ellas destacan las siguientes: agentes de encapsulación para la liberación controlada de fármacos <sup>(1-5)</sup>, plantillas para máscaras inorgánicas en nanolitografía <sup>(6-7)</sup>, membranas de filtración/separación <sup>(8-10)</sup>, sensores <sup>(11)</sup>, revestimientos antirreflectantes <sup>(12, 13)</sup>, para materiales ópticos <sup>(14-16)</sup>, catalizadores <sup>(17)</sup> o soportes para catalizadores <sup>(18-21)</sup>.

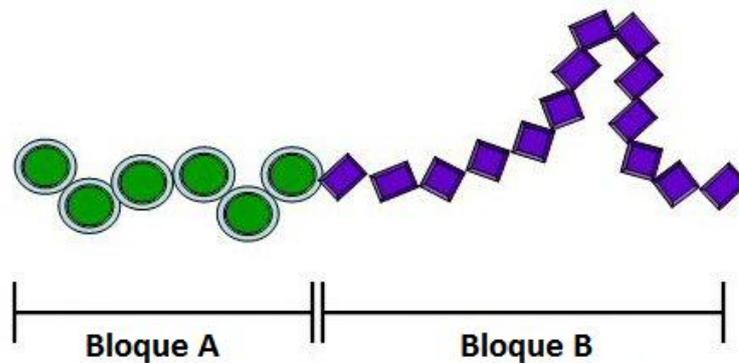


*Figura 1: Ejemplo de una posible aplicación de una membrana porosa a un proceso de filtración por exclusión de tamaños.*

Entre el creciente número de métodos sintéticos descritos para su obtención, los que toman como producto de partida los copolímeros de bloque han demostrado ser muy efectivos <sup>(22)</sup>, ya que con ellos se consigue controlar tanto el tamaño del poro como su polidispersidad.

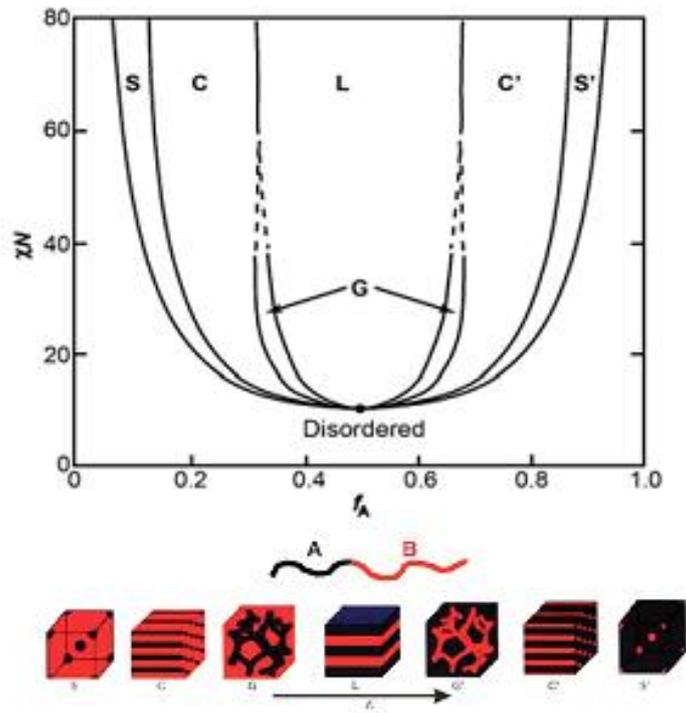
## 2. COLÍMEROS DE BLOQUE

Los copolímeros de bloque son una clase particular de copolímeros en los que las diferentes unidades repetitivas, unidas entre sí mediante enlaces covalentes, están agrupadas en secciones discretas homogéneas (o bloques) a lo largo de la cadena macromolecular <sup>(23-24)</sup>. El número de distintas secciones homogéneas de homopolímero determina la arquitectura molecular del copolímero de bloque; dibloque, tribloque, y multibloques superiores <sup>(24-25)</sup>. En la Figura 2 se recoge el caso de un copolímero de dibloque AB (CBAB):



*Figura 2. Estructura de un copolímero de bloque AB*

En el caso particular de copolímeros de dibloque AB, la morfología que adoptan en fase masiva depende de varios factores: la fracción en volumen de cada uno de los bloques ( $f_A$ ,  $f_B$ ) el número de moles del copolímero  $N$ , y por último del parámetro de interacción bloque-bloque ( $\chi$ ), denominado parámetro de de Flory-Huggins.



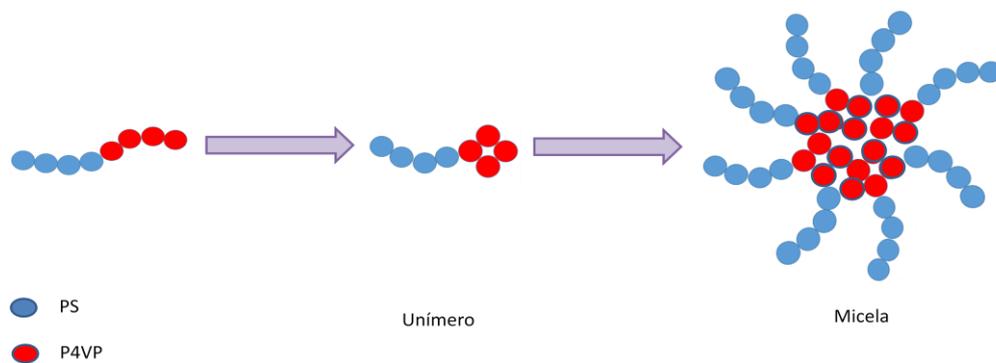
*Figura 3. Morfologías posibles y diagrama de fases para un copolímero dibloque AB según American Institute of Physics*

En la parte inferior de la Figura 3, se muestran las distintas morfologías que pueden adoptar los CBAB de acuerdo con el diagrama de fases que se muestra en la parte superior de la misma figura 3. Estas son esféricas (S, S'), cilíndricas (C, C'), giroides (G, G') y laminares (L). Para un valor alto de N (altura media en el diagrama de fases), se puede controlar la morfología eligiendo el peso molecular relativo de un fragmento polimérico, por ejemplo el A ( $f_A$ ), o bien mediante la adición de otros componentes como sales, homopolímeros o moléculas huésped que se unan selectivamente a uno de los fragmentos <sup>(26)</sup>, ya que de esa manera se cambia externamente la fracción en volumen  $f_A$  de ese bloque.

### 3. COPOLÍMEROS DE BLOQUE EN PELÍCULAS

Las películas de copolímeros se obtienen frecuentemente a partir de las correspondientes disoluciones o dispersiones coloidales (constituidas por micelas).

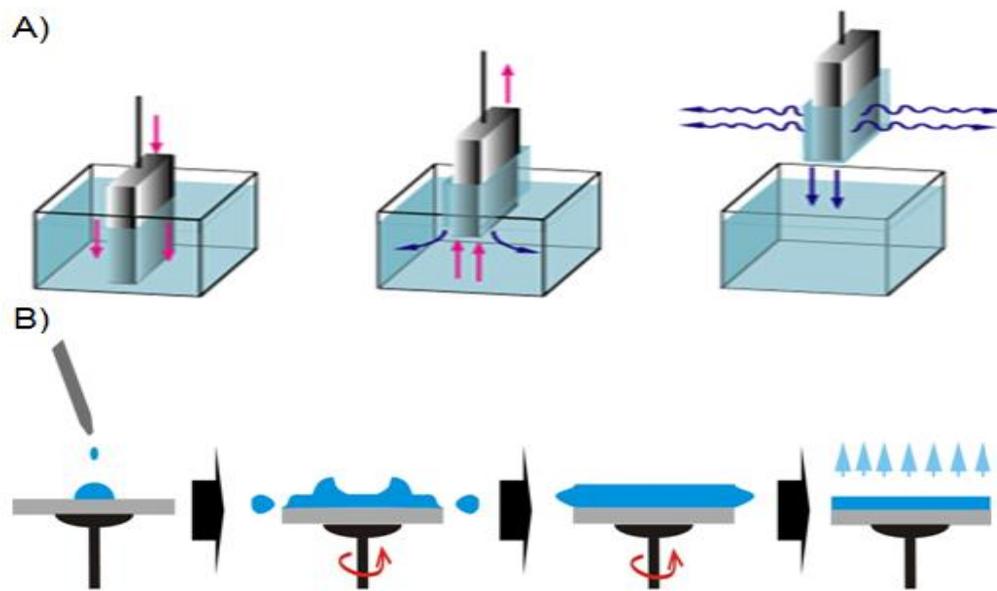
Cuando se intenta disolver un copolímero en un disolvente que disuelve bien uno de los dos bloques del copolímero, pero no al otro, el bloque insoluble se pliega sobre sí mismo formando un unímero (Figura 4). Al aumentar ligeramente la concentración, los unímeros se unen entre sí originando una micela cuyo núcleo está formado por los bloques insolubles y la corona por los bloques solubles, tal como se muestra en la Figura 4:



*Figura 4. Morfologías que adopta el copolímero PS-b-P4VP en disolución usando como disolvente selectivo el tolueno*

A partir de las disoluciones o las dispersiones coloidales, se pueden obtener películas de los copolímeros mediante diversas técnicas de deposición, dos son las más utilizadas:

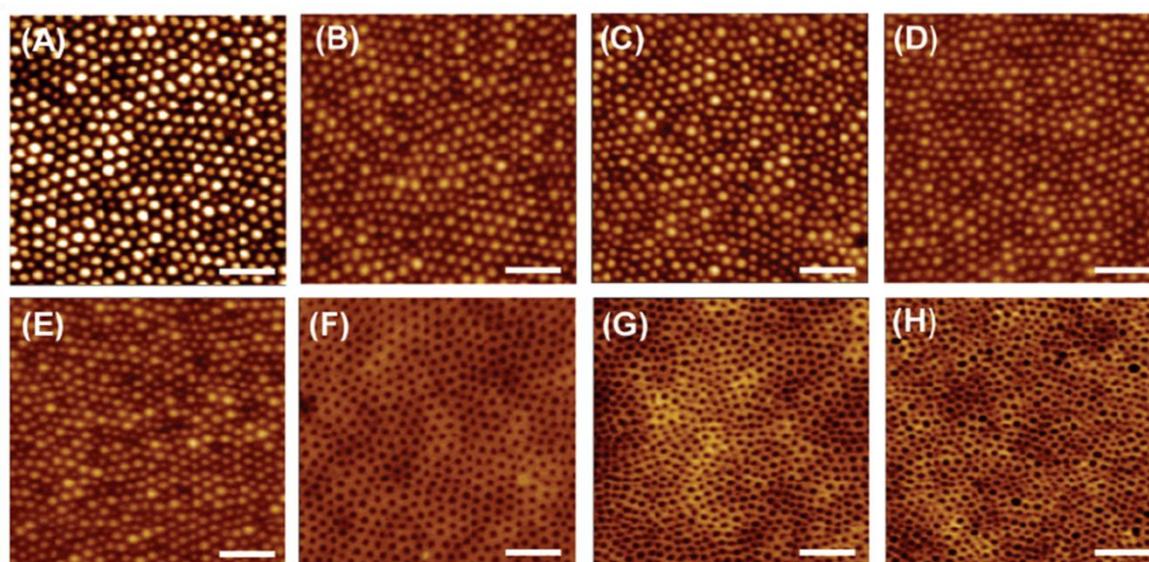
- “Dip-coating”, que consiste en sumergir el sustrato en la disolución deseada y posteriormente retirarlo con una determinada velocidad ajustada a el proceso de evaporación del disolvente.
- “Spin-coating”, donde la evaporación del disolvente se consigue mediante rotación rápida sobre un soporte.



*Figura 5: Esquema de las dos principales técnicas para la obtención de películas delgadas. A) "dip-coating" y B) "spin-coating"*

La morfología que adoptan estos copolímeros en las películas es mucho más compleja que en estado masivo, ya que aparecen nuevos factores que podrían ser críticos en la estructura final, como el espesor de la lámina, las interfases copolímero-aire y copolímero-sustrato, el tipo de disolvente usado y su velocidad de evaporación.

Por ejemplo, la morfología de la película puede variar en función del disolvente empleado tal como se muestra en la Figura 6 <sup>(27)</sup>. Las películas fueron obtenidas mediante “spin-coating” de dispersiones de PS-b-P4VP en tolueno y en mezclas de tolueno/THF. Se puede observar que dependiendo de la proporción de tolueno/THF, se pueden obtener películas con una morfología micelar (A, B, C, D y E) o cilíndrica (F, G, H), con los cilindros colocados perpendicularmente al soporte, como muestran las correspondientes micrografías de AFM (Atomic Force Microscopy).



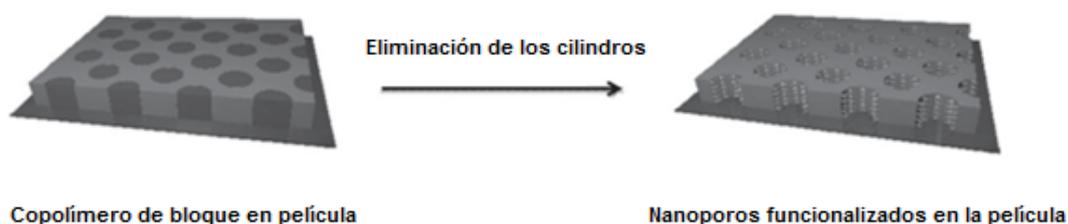
*Figura 6. Micrografías AFM de diversas muestras con diferentes proporciones de Tolueno/THF: (A) tolueno puro, (B) tolueno/THF = 99/1, (C) tolueno/THF = 95/5, (D) tolueno/THF = 90/10, (E) tolueno/THF = 85/15, (F) tolueno/THF = 80/20, (G) tolueno/THF = 70/30, (H) tolueno/THF = 60/40*

#### 4. PELÍCULAS POROSAS EMPLEANDO CBAB

Se han empleado distintas estrategias para construir películas porosas partiendo de películas con morfologías micelares o cilíndricas <sup>(28,29)</sup>. A continuación se indican algunos de los más destacados:

##### A) Eliminación de uno de los bloques del copolímero

Tal como se indica en la Figura 7, se consigue la película porosa destruyendo los cilindros de una película con morfología cilíndrica. Más tarde, los productos en los que se ha convertido el bloque destruido son eliminados mediante un disolvente adecuado <sup>(30)</sup>.



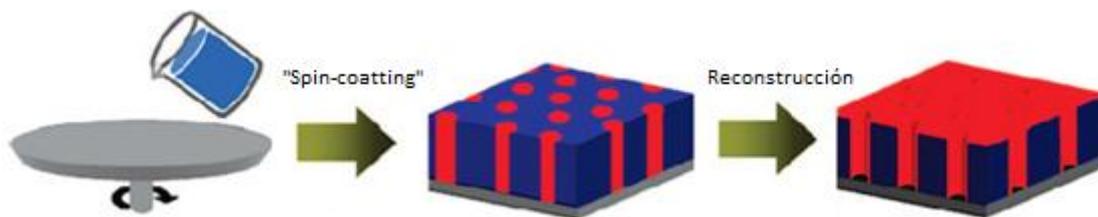
*Figura 7. Representación de la eliminación del bloque minoritario de un copolímero de bloque a través de procesos químicos agresivos con la obtención de poros funcionalizados*

Por ejemplo, los cilindros de *poli(dimetilsiloxano)* (PDMS) de una película obtenida a partir del copolímero *polibutadieno-bloque poli(dimetilsiloxano)* (PB-b-PDMS) son eliminados mediante HF, mientras que los cilindros de *polimetilmetacrilato* (PMMA) de la película preparada con *poliestireno-bloque-polimetilmetacrilato* (PS-b-PMMA) fueron destruidos con radiación UV <sup>(30)</sup>.

## B) Proceso de reconstrucción

Los poros también pueden ser obtenidos a través de métodos más suaves, mediante un procedimiento físico denominado *reconstrucción*, que consiste en introducir las películas de micelas o de cilindros en un disolvente selectivo del bloque minoritario <sup>(31)</sup>. A través del proceso se generan poros en la película, los cuales se mantienen al evaporarse el citado disolvente obteniéndose así materiales porosos ordenados. A continuación, veremos dos ejemplos:

En el primero se parte de una película con morfología cilíndrica <sup>(32)</sup>. Tal como se muestra en la Figura 8, el disolvente hincha el bloque que forma los cilindros en la película (de color rojo) que entonces se desparrama sobre la superficie de la película, dejando un hueco en el lugar donde estaba el cilindro. Al evaporarse el disolvente, el bloque rojo queda recubriendo la superficie de la película.



*Figura 8. Reconstrucción de cilindros*

En el segundo caso, se parte de una película micelar. Tal como se indica en la Figura 9 <sup>(33)</sup>, el disolvente atraviesa la película externa de la micela, constituido por el bloque azul, llegando al núcleo rojo. Entonces el núcleo se hincha, rompe la micela y recubre la superficie de la película dejando un poro donde antes estaba el núcleo. La morfología queda congelada al evaporarse el disolvente.

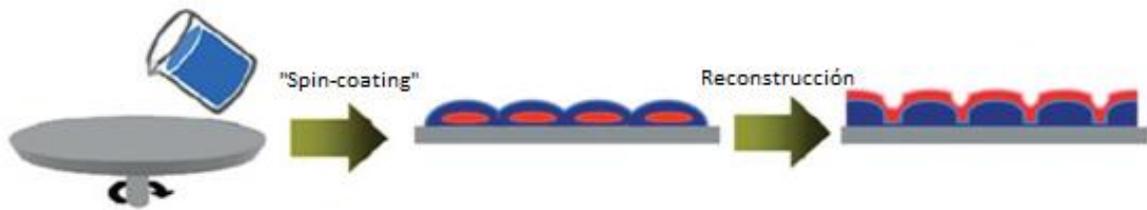


Figura 9. Reconstrucción de micelas

### C) Extracción de una molécula pequeña

Un tercer método consiste en la extracción de una molécula huésped o de una sal de la película, gracias al uso de un disolvente selectivo. En estos casos las moléculas huésped estaban unidas selectivamente a uno de los bloques mediante algún enlace débil. Cuando se forma la película, las moléculas pequeñas o las sales continúan unidas al bloque en cuestión. Al sumergir la película en un disolvente adecuado, éste extrae la molécula pequeña (o la sal) generando un poro. El método vale tanto para películas cilíndricas como micelares:

- *Extracción de moléculas de cilindros* <sup>(34)</sup>

En la Figura 10 se muestra como el metanol es capaz de extraer la molécula de *ácido 2-(4'-hidroxibencenoazo) benzoico* (HABA) de los cilindros de P4VP, de color negro (donde estaba alojado gracias al enlace de hidrógeno que forma el resto carboxílico del HABA con el anillo piridinico del P4VP).

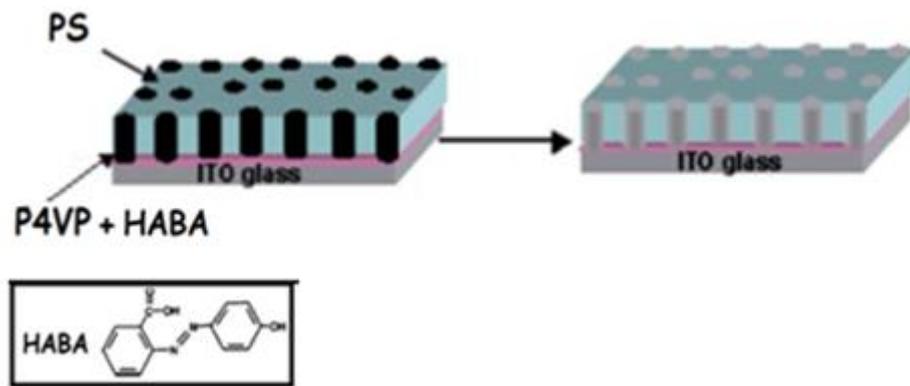


Figura 10. Extracción de la molécula huésped HABA con metanol para obtener una película porosa

- Extracción de sales de cilindros<sup>(35)</sup>

En la Figura 11 se muestra como el agua extrae el  $\text{FeCl}_3$  de los cilindros de P4VP (en los que el hierro estaba unido coordinativamente a la P4VP), generando así el correspondiente poro:

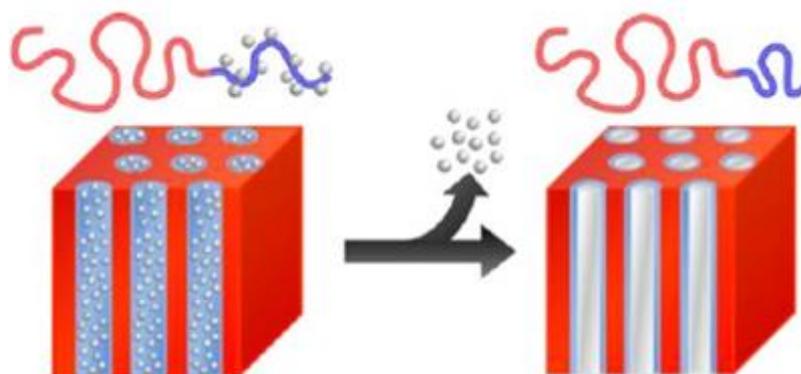
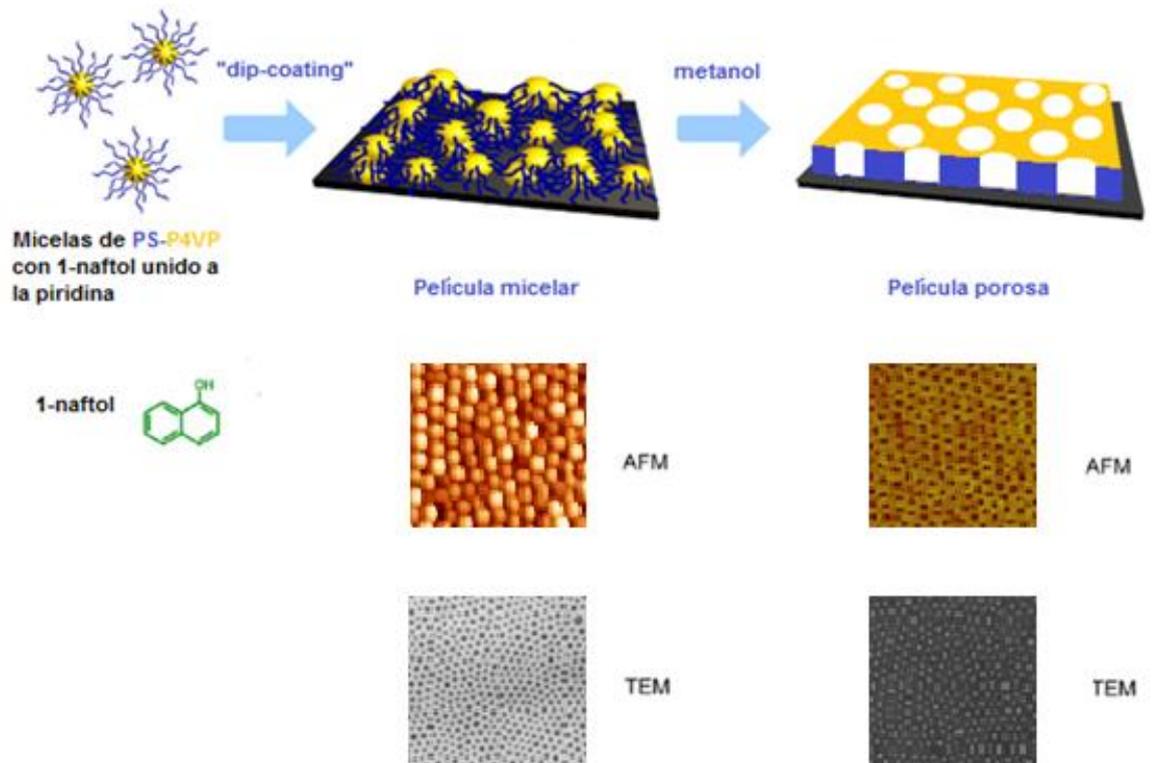


Figura 11. Extracción de la sal con agua para obtener una película porosa

- *Extracción de moléculas huésped de una micela* <sup>(36)</sup>

En la parte superior de la Figura 12, se muestra como las micelas de PS-*b*-P4VP que contienen *1*-naftol unido al anillo piridínico mediante enlaces de hidrógeno, generan una película micelar por “dip-coating”. Posteriormente el tratamiento con metanol conduce a la formación de una película porosa. En este caso se produce simultáneamente un proceso de reconstrucción, la vinilpiridina se hincha y recubre la superficie de la molécula, y una extracción de las moléculas de *1*-naftol generándose así un poro más grande.



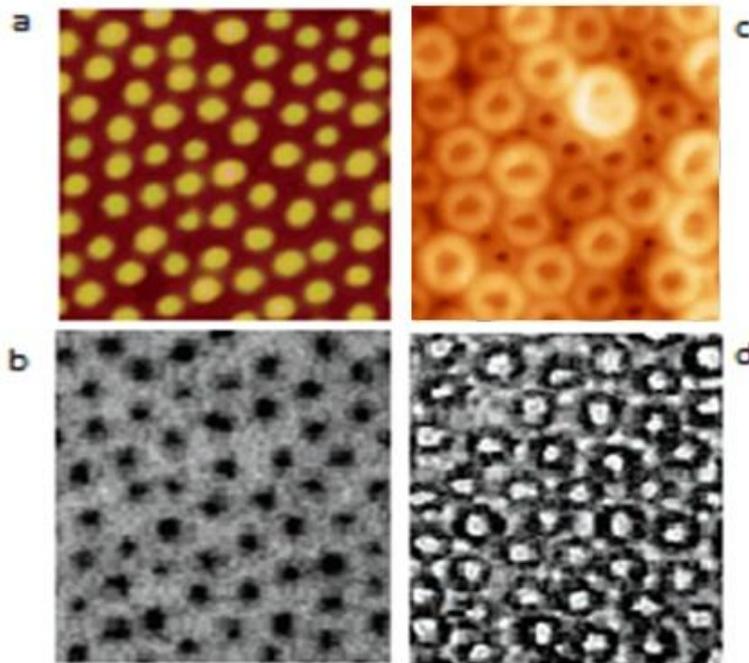
*Figura 12. Extracción de molécula huésped de naftol con un disolvente selectivo para la obtención de una película porosa*

En este trabajo se estudiaron las películas formadas por “dip-coating” y las que se obtienen tras el tratamiento con metanol mediante dos técnicas complementarias, las microscopías de AFM (Atomic Force Microscopy, Microscopía de Fuerza Atómica) y TEM (Transmission Electron Microscopy, Microscopía electrónica de Transición). Para obtener las micrografías TEM se tinte primero la muestra con Iodo, que se une selectivamente a los fragmentos piridina (generando ioduro de piridonio que resalta claramente en la micrografía TEM).

En la Figura 12, debajo de la imagen de la película micelar, la micrografía AFM muestra el formato típico de una película constituida por micelas (véase Figura 6: A-E), y la micrografía TEM muestra las zonas ocupadas por la P4VP: el centro de las micelas. Por otro lado, debajo de la imagen de la película porosa, la micrografía AFM muestra una imagen típica de películas con morfología cilíndrica (véase figura 6: F-H). Sin embargo, la micrografía TEM muestra que la vinilpiridina está extendida sobre la superficie de la película pero no en los cilindros, indicando que estos están, en realidad, huecos.

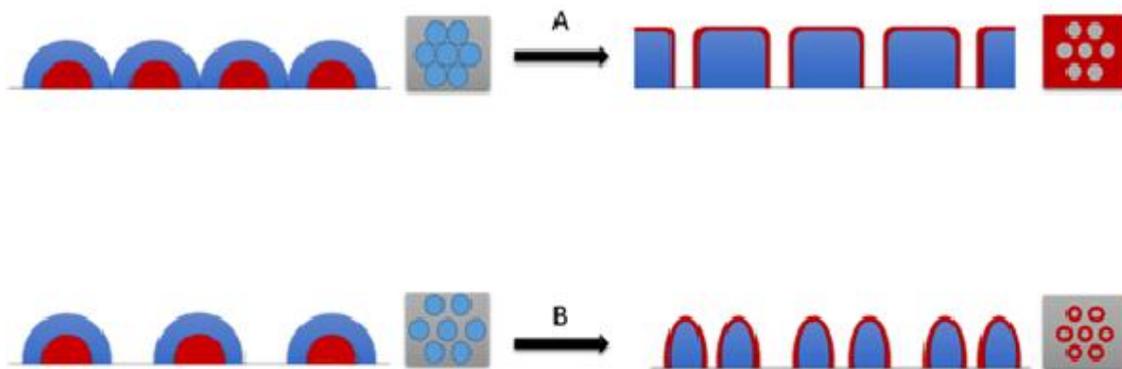
Ocasionalmente, al extraer una molécula pequeña se pueden obtener películas porosas con una morfología distinta, en la que la figura que se repite son nanoanillos (películas porosas de este tipo han podido ser preparadas siguiendo métodos muy diversos <sup>(37-45)</sup>).

En el caso que nos ocupa <sup>(46)</sup> se forma una película micelar a partir de una disolución de PS-*b*-P4VP con *ácido acético* en tolueno por la técnica de “spin-coating”. En la Figura 13a se puede ver la correspondiente micrografía AFM, típica de una película micelar, si bien las micelas están bastantes separadas. En la Figura 13b se muestra la micrografía TEM de la misma película después de ser tintada con Iodo. En ella puede verse como la vinilpiridina ocupa el centro de la micela. A continuación se sumerge la muestra en etanol y lo que resulta es una película de nanoanillos, que se aprecia en la figura 13c y se corrobora con la micrografía TEM (Figura 13d). En ella, la piridina cubre los anillos en que se han convertido las micelas.



*Figura 13. (a, b) Imágenes de AFM y TEM de una película de PS4VP + DHN en un sustrato de silicio. (c y d) Imágenes AFM y TEM después de la extracción con etanol*

La razón por la que en este caso se obtienen películas porosas de nanoanillos en lugar de películas de poros cilíndricos, puede encontrarse en el hecho de que en esta ocasión las micelas están separadas. Tal como se muestra en la Figura 14, cuando las micelas están juntas, Figura 14A, el proceso de reconstrucción lleva a que la vinilpiridina recubre toda la película. Pero si las micelas están separadas, figura 14B, entonces al expandirse la vinilpiridina por la acción del disolvente cada micela se convierte en un nanoanillo ya que una micela no está en contacto con la siguiente.

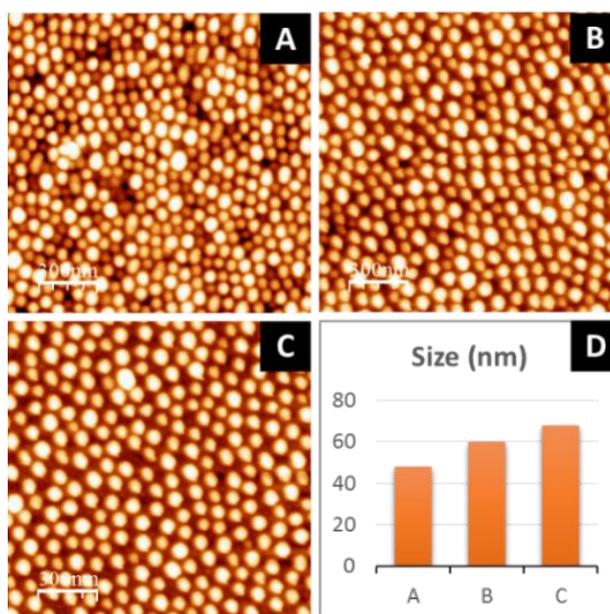


*Figura 14. Proceso de reconstrucción dependiente de la distancia intermicelar, con la formación de películas cilíndricas (A) o películas de nanoanillos (B)*

## 5. PELÍCULAS NANOPOROSAS USANDO ÁCIDO ACÉTICO COMO MOLÉCULA HUÉSPED

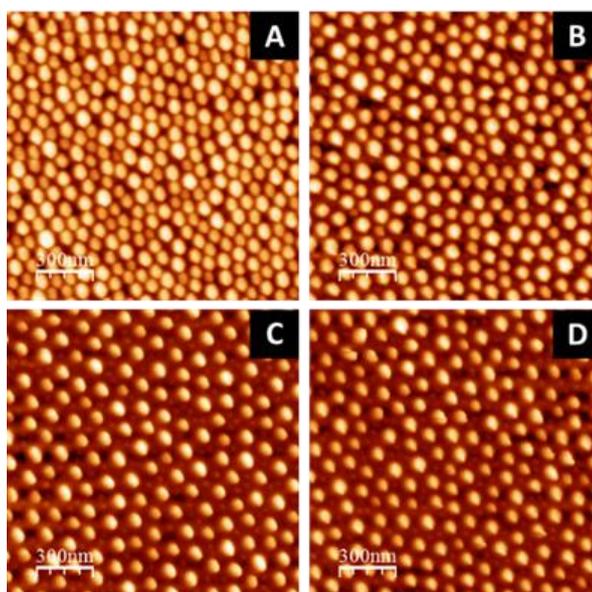
Recientemente, en nuestro grupo de trabajo se ha estudiado la obtención de películas porosas usando ácido acético como molécula huésped en PS-bP4VP. Lo que se ha logrado es la preparación de películas de micelas con diferente tamaño micelar y con distintas separaciones intermicelares. Además, gracias al proceso de reconstrucción con etanol, se logran películas porosas de nanoanillos cuya estructura ha sido caracterizada AFM, TEM y GISAXS.

El control del tamaño de micela se ha logrado variando la proporción de ácido acético en la disolución inicial, tal como se muestra en la Figura 15. Cuanto mayor es la proporción  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{py}$  en la dispersión coloidal de partida, mayor es el tamaño de la micela obtenida. Esto es fácil de entender pues a mayor ácido acético disponible, más cantidad de acético se incorpora al núcleo micelar, constituido por P4VP.



*Figura 15. Imágenes de AFM de las películas de micelas obtenidas al realizar “spin-coating” a una disolución de PS-b-P4VP en tolueno (0.3 wt. %) a diferente proporción de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : py: A) 0:1, B) 1:1, C) 10:1, D) Comparación del tamaño medio de las micelas en las muestras A, B, C*

El control de las distancias intermicelares se ha logrado regulando los parámetros de “spin-coating”. En efecto, tal como se muestra en la Figura 16, se ha comprobado que a una concentración de copolímero de partida (0,3% en peso) y para una proporción dada de  $\text{CH}_3\text{COOH/py}$  10:1, la separación entre las micelas en la película micelar obtenida por “spin-coating” es mayor a medida que aumenta la aceleración de rotación del spinner.



*Figura 16. Efecto de la aceleración de rotación en el proceso de “spin-coating” de una disolución de PS-*b*-P4VP (0.3 wt. %), con una proporción de  $\text{CH}_3\text{COOH: py}$  10:1. Imágenes de AFM de las películas micelares realizadas a una velocidad de 4000 rpm y diferentes aceleraciones de rotación: A) 500 rpm<sup>2</sup>, B) 1000 rpm<sup>2</sup> C) 2000 rpm<sup>2</sup> and D) 3000 rpm<sup>2</sup>*

Por otro lado, se ha comprobado que la concentración inicial del copolímero de partida juega un papel importante en la separación de las micelas. Tal como se puede ver en la Figura 17, la separación entre micelas (parámetro de ordenadas) es menor para las disoluciones más concentradas (línea A) a todas las aceleraciones angulares (parámetro abscisas).

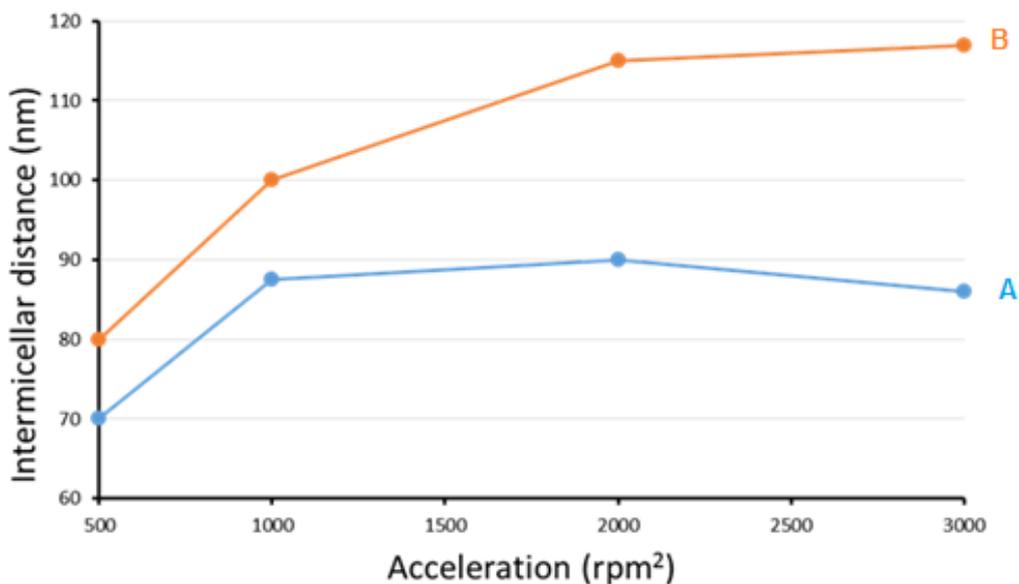


Figura 17. Efecto de la aceleración de rotación en el proceso de “spin-coating” en las distancias intermicelares de disoluciones a diferentes concentraciones de PS-b-P4VP [A: 0.5%, B: 0.3%] y una proporción de CH<sub>3</sub>COOH/py 10:1

Finalmente se encontró que la reconstrucción de las películas micelares con etanol dio origen a películas de nanoanillos, como se muestra en la Figura 18. En la imagen B se puede ver el formato de nanoanillos por AFM y en la imagen C (micrografía TEM), se corrobora esta nanoestructura observando que la P4VP también se encuentra formando los nanoanillos pero no está en su interior, consiguiendo así la película porosa.

Por otro lado, los resultados de GISAXS (Grazing Small Angle-Scattering) (no mostrados), son compatibles con la existencia de los huecos cilíndricos extendidos de forma regular en toda la película.

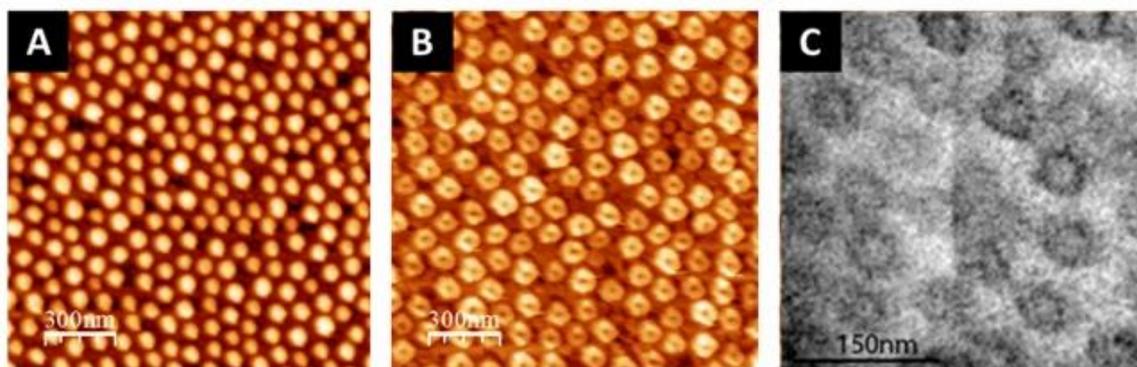


Figura 18. (A) Imagen de AFM de una película micelar obtenida de una disolución de PS-*b*-P4VP (0.3 wt. %), con una proporción de CH<sub>3</sub>COOH /py 10:1. (B) Imagen de AFM de (A) después del proceso de reconstrucción. (C) Imagen TEM de la película de anillos obtenida (B)

## 6. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos empleando el ácido acético como molécula huésped, pareció apropiado utilizar el ácido fórmico como molécula huésped. De este modo, se estudiará la generalidad del proceso. Por otro lado, teniendo en cuenta que el ácido fórmico es más pequeño y más ácido que el ácido acético, se esperan obtener resultados parcialmente diferentes.

R  
E  
S  
U  
L  
T  
A  
D  
O  
S

Y

D  
I  
S  
C  
U  
S  
I  
Ó  
N

## 1. FORMACIÓN DE PELÍCULAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO

Se han preparado diferentes películas de poliestireno-b-poli(4vinilpiridina) (PS-b-P4VP) con ácido fórmico, HCOOH, como molécula huésped sobre sustratos de silicio mediante la técnica de “spin-coating”. Teniendo en cuenta que en los resultados obtenidos anteriormente con ácido acético, descritos en la introducción, la concentración de copolímero, la relación ácido carboxílico/piridina y la aceleración angular del spinner habían tenido un papel importante, se decidió jugar con los mismos parámetros en esta ocasión. Así, se han preparado disoluciones de PS-b-P4VP en tolueno a tres concentraciones en peso diferentes, 0,5%, 0,7% y 0,9%, a las que se les ha añadido ácido fórmico a distintas proporciones HCOOH/py 1:1, 3:1 y 5:1. Finalmente, las películas se han preparado usando tres aceleraciones angulares diferentes, 1000, 2000 y 3000 rpm<sup>2</sup>. Como en el caso del ácido acético se ha comprobado que para una aceleración dada, la influencia de la velocidad es mínima.

Las micrografías de AFM de las películas obtenidas de una disolución de concentración 0,5% en peso muestra (véase Figura 19) que para una relación HCOOH/py 1:1 se forman micelas y que estas aparecen más separadas al aumentar la aceleración de 1000 a 3000 rpm<sup>2</sup>, que es paralelo a lo observado en el sistema PS-b-P4VP/ácido acético, véase Figura 16.

Al incrementar la proporción de HCOOH (HCOOH/py 3:1) aparecen películas con morfología cilíndrica, de nanoanillos y fenómeno de “*dewetting*” respectivamente al subir la aceleración angular. “*Dewetting*” es un término inglés que indica que la disolución no ha logrado cubrir por completo la superficie. Por último, para una relación HCOOH/py 5:1 solamente se obtienen películas a baja aceleración y estas son de morfología cilíndrica.

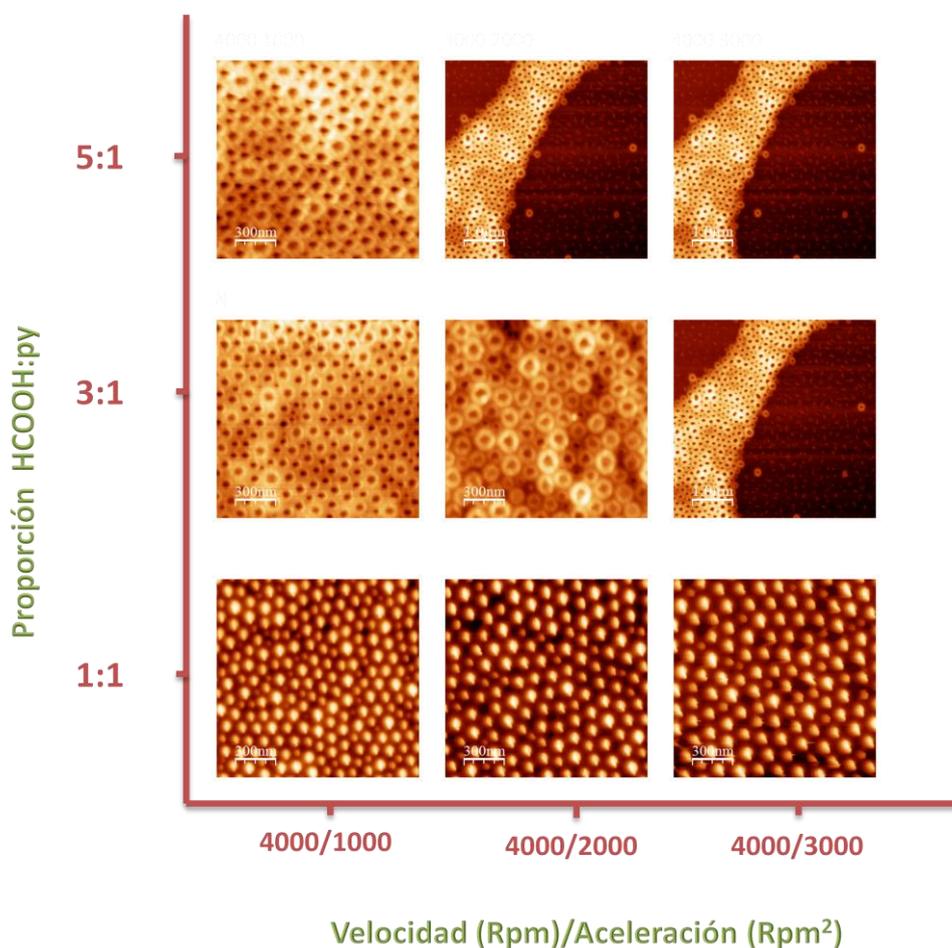


Figura 19. Micrografía AFM de películas obtenidas a partir de una disolución en tolueno de PS-*b*-P4VP al 0.5% en peso, depositadas sobre sustratos de Si y obtenidas por la técnica de “*spin-coating*”, variando los parámetros de velocidad/aceleración y las proporciones de HCOOH/py.

Las micrografías de AFM de las películas obtenidas de una disolución de 0,7% muestran de nuevo que el aumento en la proporción de HCOOH/py provoca un cambio en la morfología de la película, de micelas a cilindros y de estos a anillos, para cada una de las aceleraciones probadas. Nótese que el aumento en la concentración de polímero produce la desaparición del “*dewetting*”.

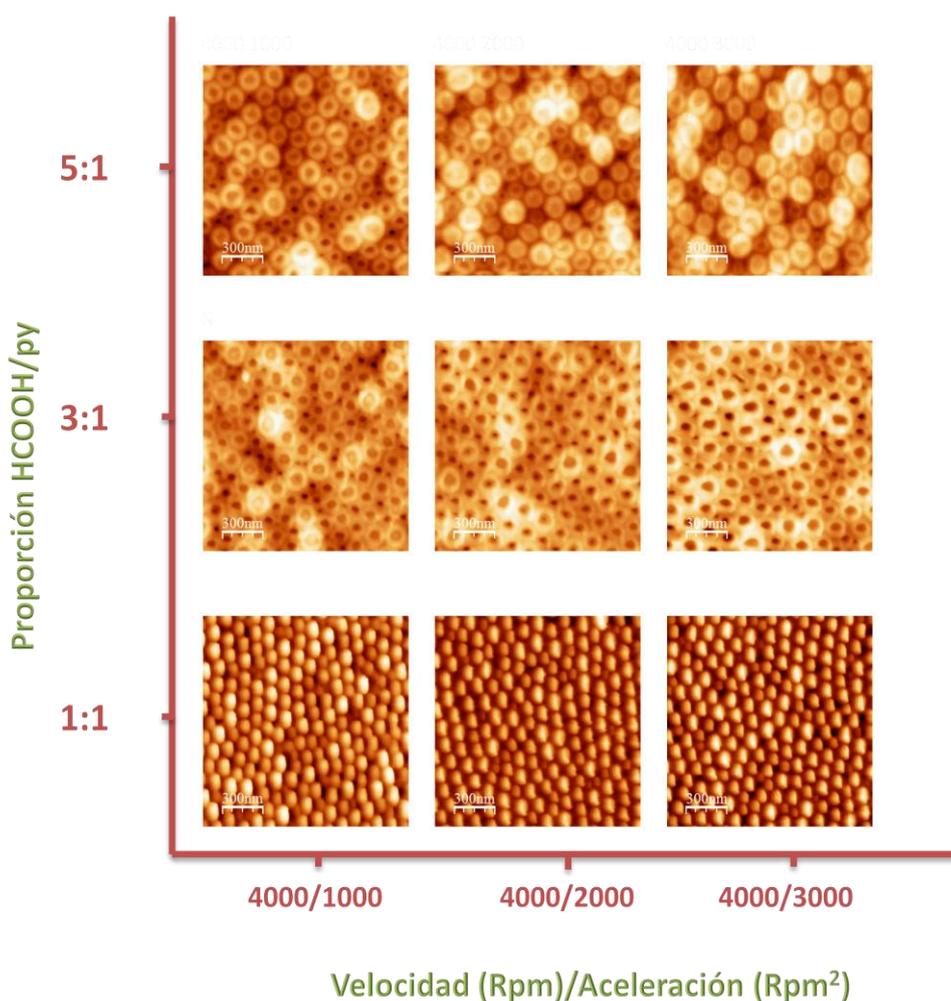
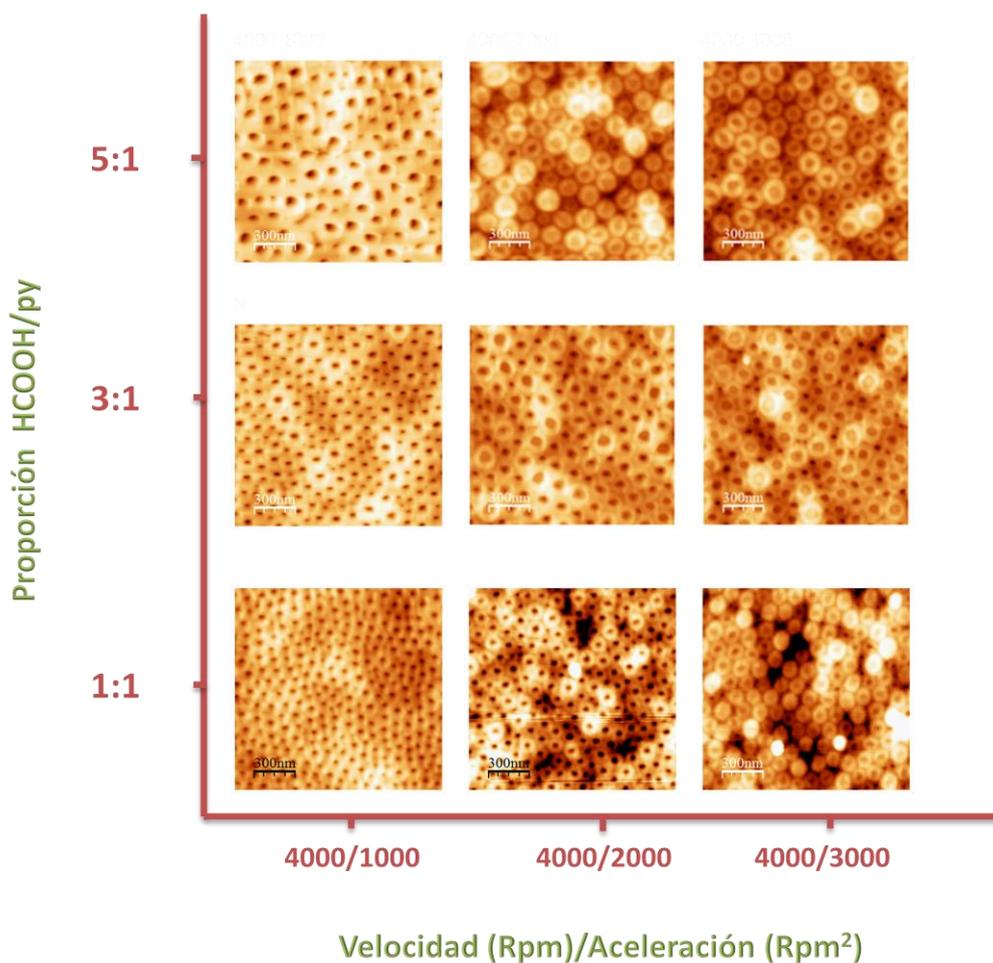


Figura 20. Micrografía AFM de películas obtenidas a partir de una disolución en tolueno de PS-*b*-P4VP al 0.7% en peso, depositadas sobre sustratos de Si y obtenidas por la técnica de “*spin-coating*”, variando los parámetros de velocidad/aceleración y las proporciones de HCOOH/py.

Al aumentar la concentración del copolímero a 0,9% en peso, se comprueba que los cambios de morfología son más acusados al subir la aceleración angular que al incrementar la proporción de HCOOH. A 1000 rpm<sup>2</sup> las morfologías son cilíndricas pero a 2000 y 3000 rpm<sup>2</sup> se forman nanoanillos.

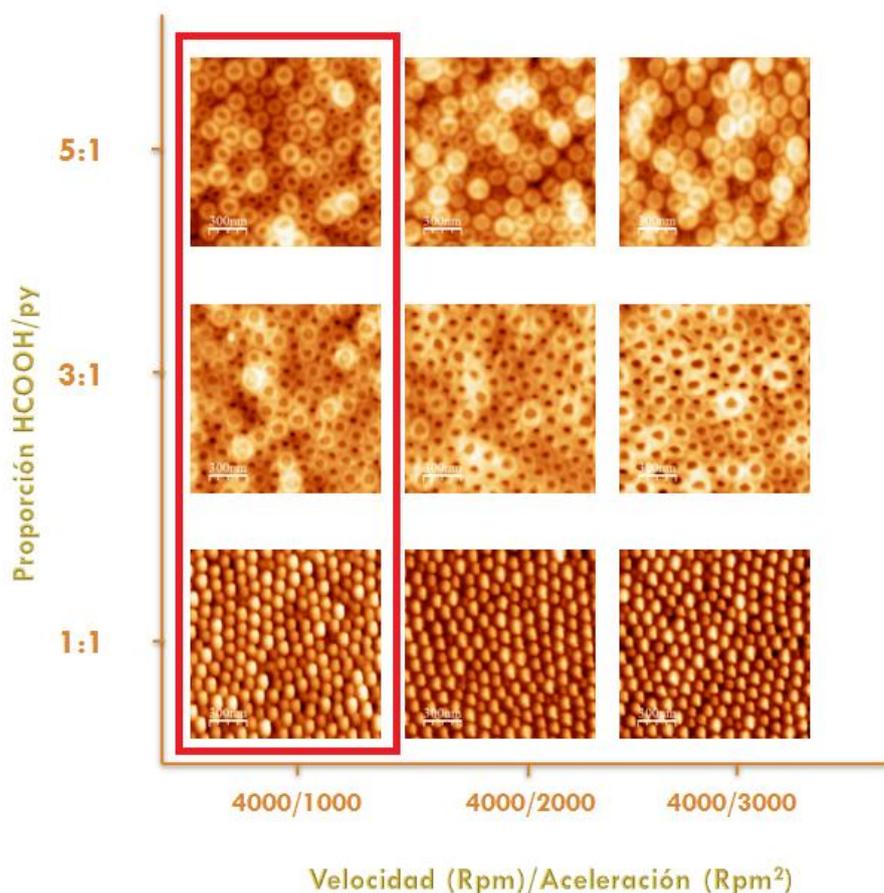


*Figura 21. Micrografía AFM de películas obtenidas a partir de una disolución en tolueno de PS-b-P4VP al 0.9% en peso, depositadas sobre sustratos de Si.*

Dado que las morfologías de las películas que aparecen en las Figuras 19-21 se reducen aparentemente a 3 tipos, micelas, cilindros y anillos, se tomó la decisión de caracterizarlas mediante la microscopía de transición electrónica (TEM).

## 2. ESTUDIO DE LAS MORFOLOGÍAS INTERMEDIAS POR TEM

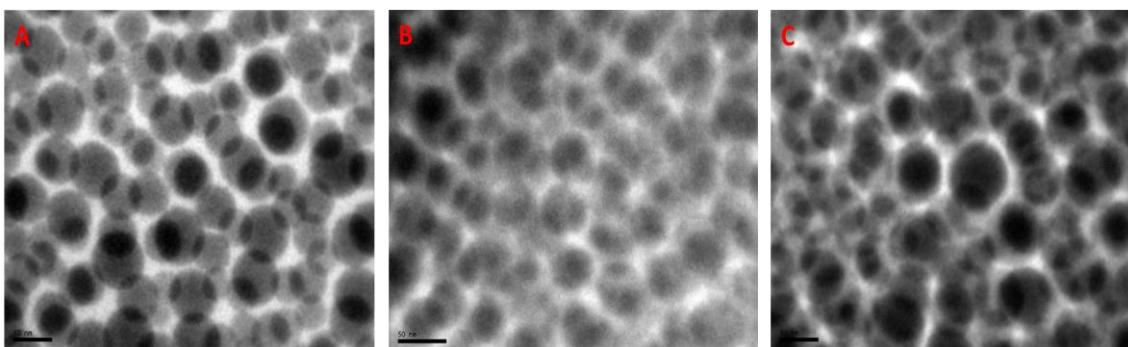
Inicialmente se decidió estudiar por TEM las morfologías de las tres películas que se obtienen a partir de la disolución cuya concentración es de 0,7% en peso y que se preparan a 4000 rpm/1000 rpm<sup>2</sup>, para proporciones de HCOOH/py 1:1, 3:1 y 5:1 (aquellas cuyas micrografías AFM aparecen en la columna izquierda de la Figura 22).



*Figura 22. Micrografías de AFM de las películas formadas a través de “spin-coating” de una disolución de concentración de polímero 0,7% en peso. Recuadro rojo: micrografías escogidas para realizar estudios de TEM, parámetros velocidad/aceleración 4000rpm/1000rpm<sup>2</sup>*

Como en ocasiones anteriores para obtener las imágenes TEM se tinte la muestra con Iodo. Con ello se consigue dar mayor densidad electrónica a las zonas donde este situada la P4VP que aparecerán de un color más oscuro en las micrografías TEM.

Ahora bien, como se observa en la Figura 23, las micrografías TEM obtenidas muestran que en realidad no se trata de películas monocapa, por lo que los resultados no son fáciles de interpretar.



*Figura 23. Micrografías TEM de películas conseguidas por “spin-coating” con los parámetros velocidad/aceleración de 4000rpm/1000rpm<sup>2</sup> de una disolución de 0,7% de concentración de copolímero con las siguientes proporciones de HCOOH/py: A) 1:1, B) 3:1, C) 5:1*

Por ello se optó por estudiar las películas obtenidas de la misma disolución pero preparadas a una velocidad/aceleración 4000 rpm/2000 rpm<sup>2</sup>. Además, para mayor seguridad, se preparó una película adicional preparada a partir de una disolución de PS-b-P4VP de la misma concentración 0,7% en peso pero con una mayor proporción de HCOOH/py 10:1 (véase Figura 24).

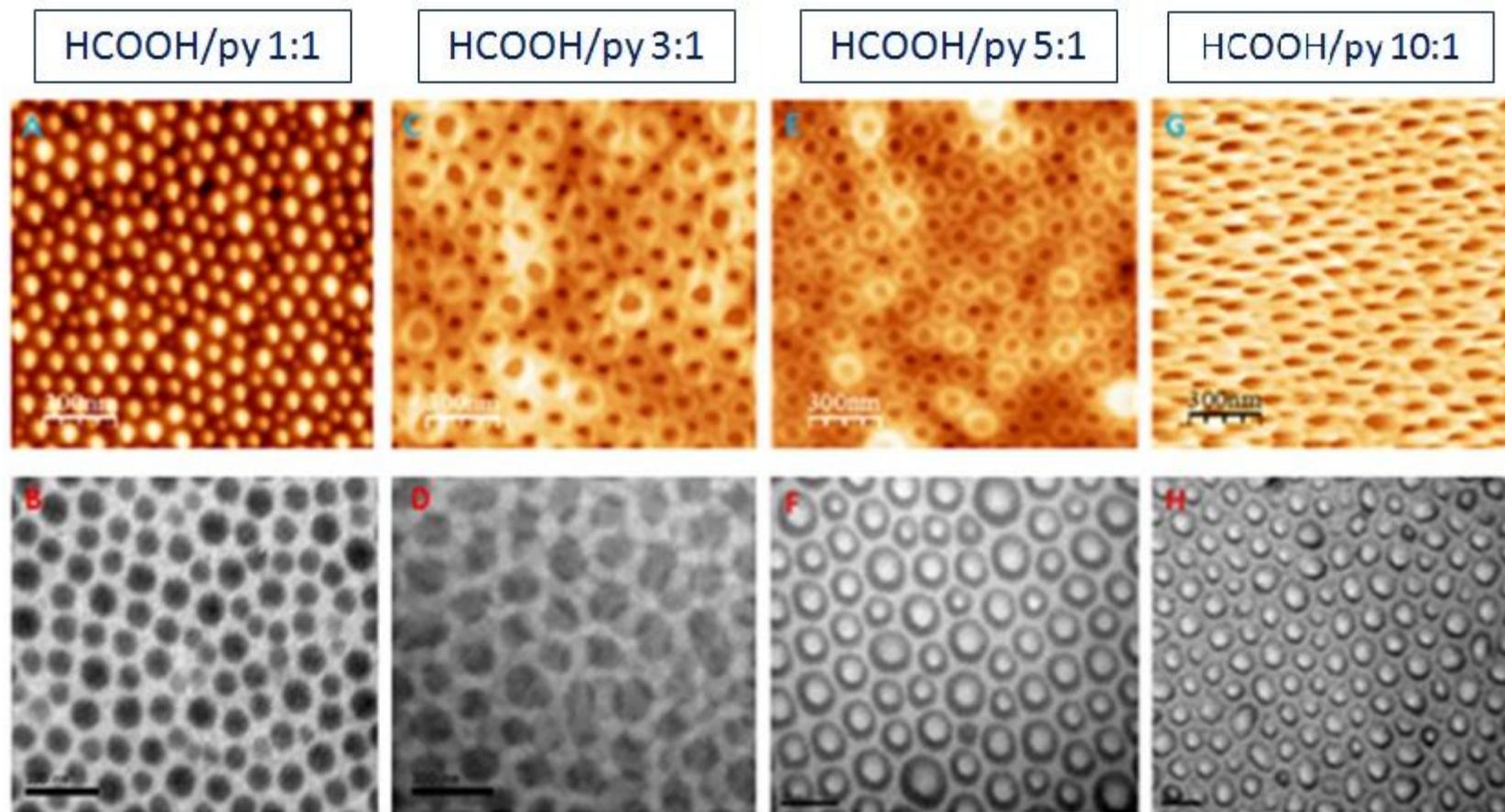


Figura 24. Micrografías de AFM con sus correspondientes imágenes de TEM para películas de una disolución de concentración de polímero 0,7 %, obtenida por “spin-coating” con unos parámetros de velocidad/aceleración de 4000rpm/2000rpm<sup>2</sup>, para diferentes proporciones de HCOOH/py: 1:1 (A y B); 3:1 (C y D); 5:1 (E y F); 10:1 (G y H)

En la primera columna de la Figura 24 se muestran los resultados obtenidos para una proporción de HCOOH/py 1:1, observándose tanto por AFM como por TEM una distribución de micelas con un diámetro aproximado de 110 nm. En la imagen correspondiente de TEM, se observa únicamente el núcleo de la micela formado por la P4VP unida al HCOOH (véase también Figura 25a).

Las micrografías AFM y TEM de la segunda columna, son las correspondientes a una proporción de HCOOH/py 3:1, que muestran, en cambio, una morfología cilíndrica, esto es una matriz de PS con cilindros HCOOH/py colocados perpendicularmente al sustrato, con una distribución hexagonal (véase también Figura 25d).

Para una proporción HCOOH/py 5:1, la morfología obtenida es de tipo anular como se ve en la micrografía AFM. Esto viene confirmado por la micrografía TEM donde se observa que la P4VP está concentrada en el anillo (véase también Figura 25g).

Al aumentar la proporción HCOOH/py a 10:1, la micrografía AFM apunta una morfología cilíndrica. Por su parte, la micrografía TEM indica que la P4VP está distribuida homogéneamente por toda la superficie de la película excepto en las zonas circulares. Todo ello sólo es compatible con una película de poros cilíndricos (véase también Figura 25j).

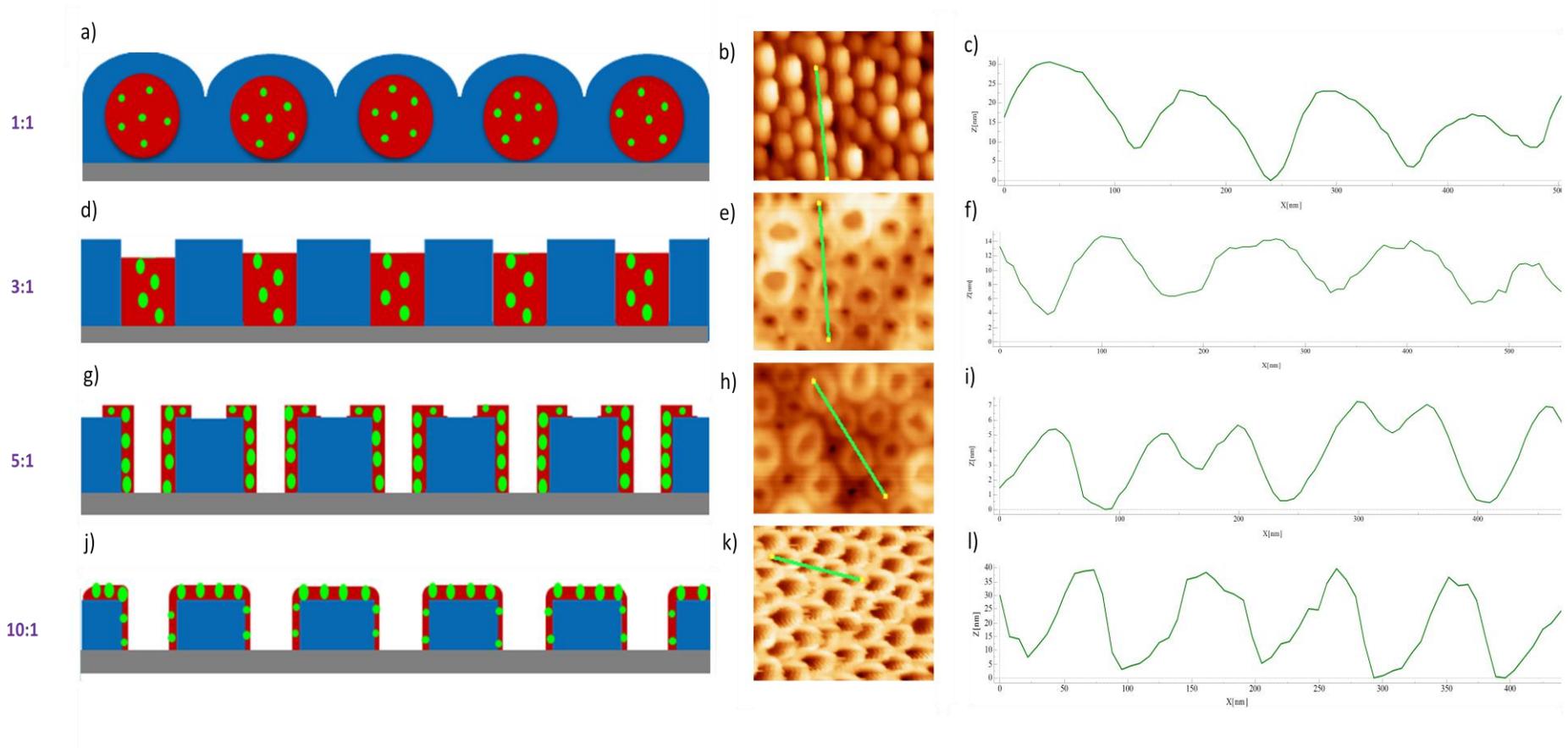


Figura 25. Representaciones gráficas y sus correspondientes perfiles topográficos de películas de una disolución de PS-*b*-P4VP con una concentración de 0,7%, a diferentes proporciones de HCOOH/py: 1:1 (a, b, c); 3:1 (d, e, f); 5:1 (g, h, i); 10:1 (j, k, l)

Para una mejor comprensión de las morfologías propuestas para las películas obtenidas, las que se muestran en la columna izquierda de la Figura 25, es preciso examinar los perfiles topográficos de las imágenes AFM mostradas en la columna derecha de la Figura 25 y que se obtienen pasando la punta del brazo AFM por las correspondientes imágenes AFM tal como se muestra en la columna central de la Figura 25.

Así para una proporción de HCOOH/py 1:1 el perfil topográfico (Figura 25c) es el que corresponde a una morfología micelar, en la que las micelas están constituidas por un núcleo de P4VP conteniendo HCOOH y recubiertas por PS (véase Figura 25a).

Para la proporción HCOOH/py 3:1 el perfil topográfico (Figura 25f) coincide con el que presentaría la morfología cilíndrica propuesta (Figura 25d). Aunque la morfología cilíndrica observada se ha obtenido directamente de la correspondiente dispersión mediante “spin-coating”, cabe imaginar mentalmente su formación a partir de la morfología micelar (Figura 25a) por adición de HCOOH. El ácido fórmico penetraría en el núcleo de la micela haciéndolo crecer hasta romper la cubierta de PS que, a continuación, se redistribuiría formando una matriz de PS en la que quedaría la P4VP con el HCOOH formando cilindros (Figura 25d).

Para una proporción HCOOH/py 5:1 el perfil topográfico encontrado (Figura 25i), también es compatible con la morfología propuesta (Figura 25g). De acuerdo con este diagrama los anillos de piridina con HCOOH observados por AFM y TEM estarían rodeando un poro cilíndrico que aún podría contener P4VP con HCOOH en sus paredes. De nuevo es posible imaginar mentalmente como se podría llegar a esta morfología (Figura 25g) a partir de la morfología cilíndrica (figura 25d) por adicción de HCOOH (aunque en realidad haya sido obtenida directamente de la correspondiente dispersión por “spin-coating”). Al aumentar la proporción de HCOOH la P4VP se hincharía saliendo del cilindro y ocupando sus inmediaciones, generando así un anillo. Hay que hacer notar que un anillo así formado no necesitaría que las micelas de partida estuvieran suficientemente separadas como era el caso discutido en la Figura 14.

Finalmente para una proporción de HCOOH/py 10:1 el perfil observado (Figura 25l) correspondería a una morfología cilíndrica porosa como la que se muestra en la Figura 25j, donde la P4VP recubre toda la superficie excepto los poros. Aunque la película fue obtenida directamente a partir de la dispersión correspondiente, también en este caso es posible imaginar mentalmente un proceso por el que la película cilíndrica porosa puede obtenerse a partir de la película anular (Figura 25g) sin más que añadir más HCOOH. En efecto, al incrementar la proporción de ácido fórmico todos los bloques de P4VP se hincharían al máximo y saldrían casi completamente de los poros, desparramándose por toda la superficie.

Tal como se ha indicado, aunque cada película de la Figura 25 ha sido obtenida directamente de las correspondientes dispersiones, lo cierto es que las morfologías descritas por las Figuras 25 a, d y g pueden ser consideradas como morfologías intermedias en la conversión de una película micelar de PS-b-P4VP en una película cilíndrica porosa de PS-b-P4VP mediante la adición de un exceso de ácido carboxílico.

Ahora bien, dado que un proceso de reconstrucción de una película micelar de PS-b-P4VP para convertirse en una película de poros cilíndricos ha sido descrita en la bibliografía usando exceso de ácido acético (véase Figura 26)<sup>(47)</sup>,



*Figura 26. Obtención de películas porosas por reconstrucción con ácido acético.*

parece razonable suponer que tal proceso ocurre a través de una serie de pasos intermedios como los que aquí se ha logrado detectar, esto es micelas hinchadas (Figura 25a), cilindros rellenos de HCOOH/py (Figura 25b) y anillos porosos (Figura 25g).

### 3. ESTUDIO DE LA UNIÓN P4VP-ÁCIDO FÓRMICO

Dado que no es posible tener medidas de IR directas de las películas mostradas en las Figuras 24 y 25 debido a su pequeño espesor, se han estudiado los sólidos que resultan al evaporar las disoluciones que originan tales películas sobre pastillas de KBr, véase Figura 27.

En dicha figura, queda puesto de manifiesto que existen dos tipos de unión: enlaces de hidrógeno ( $\text{COOH} \cdots \text{py}$ ) y par iónico ( $\text{COO}^- \text{H-py}^+$ ).

En el espectro A, que corresponde al copolímero puro, se muestran las bandas típicas de la piridina libre, como son las de  $1597$  y  $1414 \text{ cm}^{-1}$ . Por su parte el espectro B, correspondiente a una disolución con una proporción  $\text{HCOOH/py}$  1:1, indica que la unión de dicha molécula huésped a la piridina se produce a través de enlaces de hidrógeno. En efecto, el desplazamiento hacia valores mayores ( $1599$ ,  $1416 \text{ cm}^{-1}$ ) de las bandas atribuibles a la piridina y la aparición de una banda a  $2580 \text{ cm}^{-1}$  son típicos de la unión entre la piridina con ácidos carboxílicos a través de enlaces de hidrógeno. Así mismo, la banda a  $1713 \text{ cm}^{-1}$  es debida al ácido carboxílico unido a la piridina por enlaces de hidrógeno <sup>(48)</sup>.

Por otra parte, los espectros C y D correspondientes a unas proporciones de  $\text{HCOOH/py}$  3:1 y 5:1, muestran la aparición de iones piridonio. Aunque la mayor parte del  $\text{HCOOH}$  está unido a la piridina mediante enlaces de hidrógeno, como muestran los desplazamientos de las bandas atribuidas a la piridina que ahora aparecen a  $1601$  y  $1603 \text{ cm}^{-1}$ , y  $1418$  y  $1419 \text{ cm}^{-1}$  y la persistencia de las bandas a  $2580$  y  $1713 \text{ cm}^{-1}$  (ahora más intensas), aparece una banda nueva a  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , típica de el ion piridonio. Por lo tanto, a proporciones altas de  $\text{HCOOH}$  se produce además una protonación de la piridina.

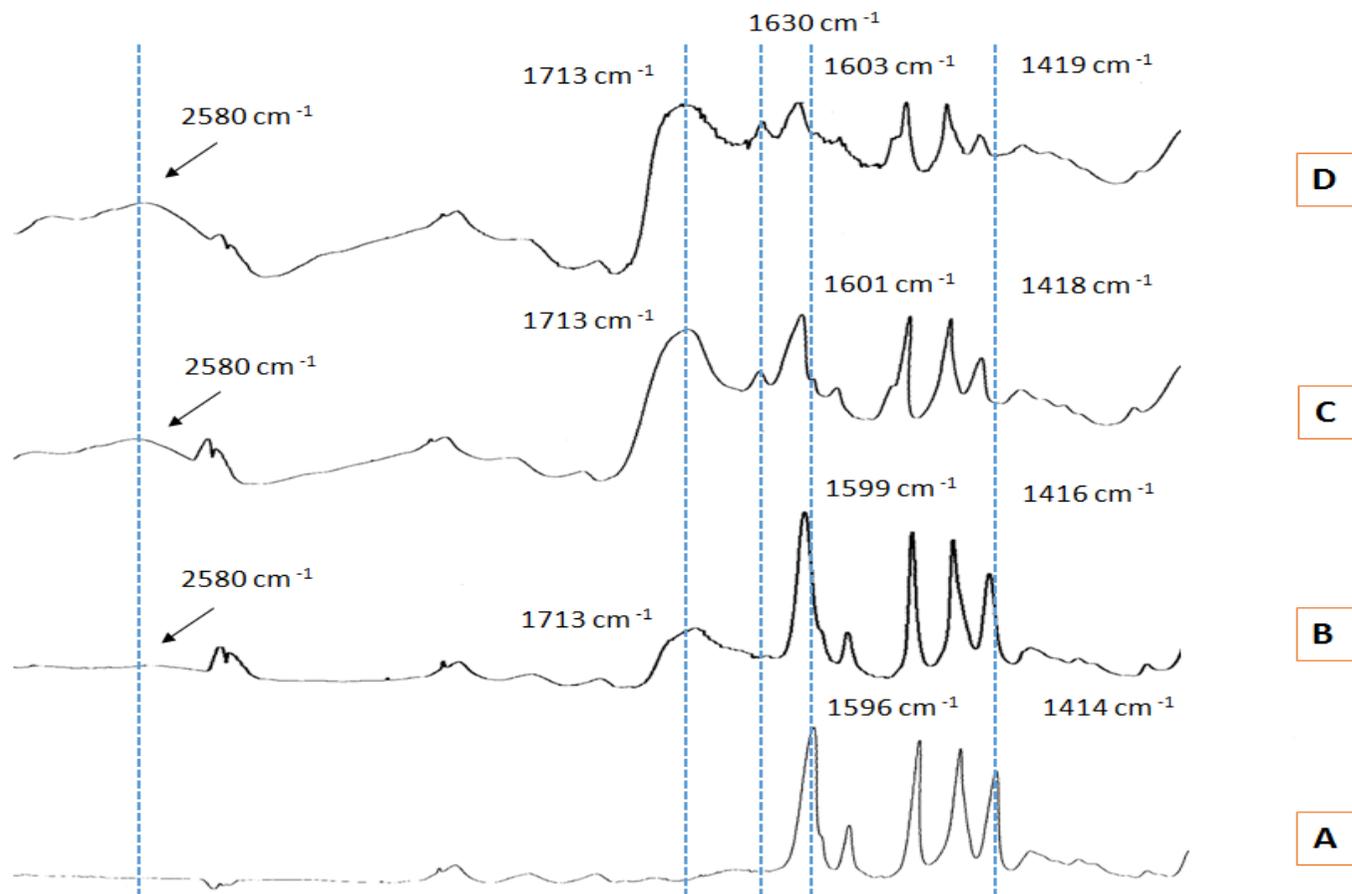


Figura 27. IR de los sólidos obtenidos a partir de una disolución de PS-*b*-P4VP con una concentración de copolímero de 0,7%, a diferentes proporciones de HCOOH/py: A) 0:1; B) 1:1; C) 3:1; D) 5:1

Estos datos difieren de los que se habían observado con anterioridad por nuestro grupo de investigación al usar como molécula huésped el ácido acético, pues nunca se detectó protonación alguna. La mayor acidez del HCOOH (el pka del HCOOH es 3,74 frente a 4,76 del CH<sub>3</sub>COOH) explicaría la formación de iones piridonio. En el esquema adjunto se muestran los diferentes tipos de unión entre el HCOOH con la piridina y su evolución al aumentar la proporción de HCOOH (véase Figura 28).

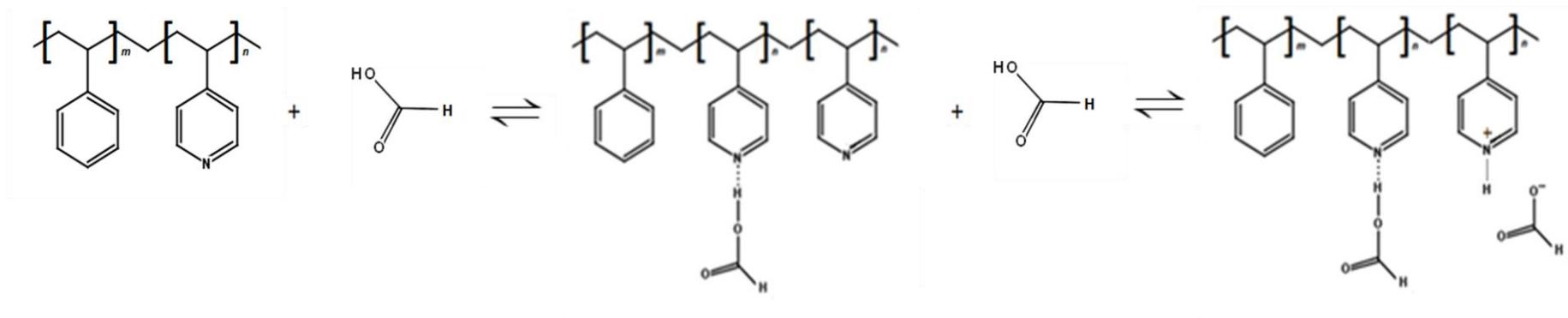


Figura 28. Representación gráfica de los diferentes tipos de enlace que se forman en una disolución de concentración 0,7% de PS-b-P4VP al ir incrementando la proporción HCOOH/py

# CONCLUSIONS

1. Al sustituir el ácido acético por ácido fórmico como molécula huésped con el polímero PS-b-P4VP se observaron ciertos paralelismos en la formación de películas micelares, tanto en el aumento en las distancias intermicelares al aumentar la aceleración angular del spinner (Figura 19), como en la formación de enlaces de hidrógeno entre el ácido carboxílico y la piridina.
2. Sin embargo, el empleo de HCOOH supone la aparición de nuevos fenómenos no observados con el CH<sub>3</sub>COOH. En particular, ha sido posible obtener cuatro morfologías diferentes: micelar, cilíndrica (con los cilindros rellenos), anular y cilíndrica porosa, y todo ello sin la necesidad de hacer ningún proceso de reconstrucción.
3. Las morfologías encontradas pueden considerarse pasos intermedios en el proceso de reconstrucción de la película micelar de PS-b-P4VP para formar una película con poros cilíndricos, como el llevado a cabo por el ácido acético descrito ya en la bibliografía <sup>(47)</sup>.
4. La mayor acidez del ácido fórmico permite explicar la aparición de iones piridonio, no observados en las estructuras preparadas entre el ácido acético y el copolímero PS-b-P4VP.

E  
X  
P  
E  
R  
I  
M  
E  
N  
T  
A  
L  
  
P  
A  
R  
T  
E

## 1. MATERIALES

- ✚ Placas de Si, aproximadamente de 1x1 cm, preparadas a partir de obleas de Si cristalino tallado de tal forma que la superficie externa se corresponda con los planos <100>
  
- ✚ Placas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 50 nm de espesor, *Agar Scientific*, USA
  
- ✚ Placas de KBr para IR, *Sigma-Aldrich*, USA
  
- ✚ Poli-estireno-bloque-poli-4-vinilpiridina (PS<sub>PM:41.5K</sub>-b-P4VP<sub>PM:17.5K</sub>), *Polymer Source .Inc*, USA, IPD: 1.07
  
- ✚ Tolueno seco 99,8%, *Sigma-Aldrich* Alemania
  
- ✚ Acetona, *VWR*, *España*
  
- ✚ Agua desionizada (18.2 MΩ cm)
  
- ✚ Etanol, *Merck*, Alemania
  
- ✚ Ácido Fórmico, >98%, *Sigma-Aldrich* Alemania
  
- ✚ Filtros 0.45 μm, *VWR International*, USA

## 2. INSTRUMENTACIÓN

### ***Microscopio de fuerza atómica (AFM)***

Las imágenes de las superficies han sido obtenidas en un microscopio de fuerza atómica Cervantes AFM system (Nanotec S.L.), perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

### ***Spinner***

La preparación de películas de polímero de espesor nanométrico se llevó a cabo mediante la técnica de “spin-coating” en un Spinner SPIN 150 (SPS, Holanda), perteneciente al grupo de investigación del Prof. Dr. José María Alameda Maestro.

### ***Microscopio electrónico de transmisión (TEM)***

Las imágenes TEM fueron obtenidas con un MET JEOL-2000 EX-II. Las películas fueron depositadas en sustratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y a continuación tintadas con  $\text{I}_2$  a través de la exposición de vapores de  $\text{I}_2$  en un recipiente cerrado durante 24 horas debido a su afinidad por los dominios piridínicos.

### ***Infrarrojo***

El espectro de infrarrojo fue realizado con un espectrómetro Perkin Elmer Paragon 1000 FT-IR.

### 3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

#### *- Preparación de la disolución*

Se prepara una disolución de 0.01 g/ml de ácido fórmico en tolueno, y se añaden los volúmenes necesarios a una disolución de PS-b-P4VP 0.7% en tolueno, para que la proporción HCOOH/py sea 1:1, 3:1, 5:1 y 10:1 respectivamente. Las disoluciones se dejan agitando y calentando a 70°C durante 24 horas, transcurrido ese tiempo se filtran con un filtro microporoso (0.45µm) y se dejan agitando hasta su utilización.

#### *- Tratamientos del sustrato:*

Las placas de Si se preparan lavándolas sucesivamente con acetona (15 minutos) y agua miliQ (15 minutos) en un baño de ultrasonidos y posteriormente se secan bajo corriente de N<sub>2</sub>.

#### *- Deposición del copolímero:*

El depósito de la película de copolímero se realiza mediante la técnica “spin-coating” durante 60s y variando los parámetros velocidad (rpm)/aceleración (rpm<sup>2</sup>).

B  
I  
B  
L  
I  
O  
G  
R  
A  
F  
Í  
A

- (1) Shi, Z.; Zhou, Y.; Yan, D. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27,1265.
- (2) Li, G.; Yang, X.; Wang, B.; Wang, J.; Yang, X. *Polymer* 2008, 49, 3436.
- (3) Yang, X.; Chen, L.; Huang, B.; Bai, F.; Yang, X. *Polymer* 2009, 50, 3556.
- (4) Abidian, M. R.; Kim, D. H.; Martin, D. C. *Adv. Mater* 2006, 18, 405.
- (5) Duan, H.; Kuang, M.; Zhang, G.; Wang, D.; Kurth, D. G.; Möhwald, H. *Langmuir* 2005, 21, 11495.
- (6) Lee J I, Cho S H, Park S M, Kim J K, Kim J K, Yu J W, Kim Y C and Russell T P, *Nano Lett*, 2008, 8, 2315–20.
- (7) Park O H, Cheng J Y, Hart M W, Topuria T, Rice P M, Krupp L E, Miller R D, Ito H and Kim H C, *Adv. Mater*, 2008, 20, 738–40.
- (8) Jackson, E. A.; Hillmyer, M. A. *ACS Nano* 2010, 4, 3548.
- (9) Wang, X.; Husson, S. M.; Qian, X.; Wickramasinghe, S. R. *J. Membr. Sci* 2010, 365, 302.
- (10) Phillip, W.; Rzayev, J.; Hillmyer, M.; Cussler, E. J. *J. Membr. Sci.* 2006, 286, 144.
- (11) Wong K H, Stenzel M H, Duvall S and Ladouceur F, *Chem. Mater* 2010, 22, 1878–91
- (12) Joo, W.; Park, M. S.; Kim, J. K. *Langmuir* 2006, 22, 7960.
- (13) Joo, W.; Kim, H. J.; Kim, J. K. *Langmuir* 2010, 26, 5110.
- (14) Cortie M and Ford M, *Nanotechnology* 2007, 18, 235704.
- (15) Lo J C, Hong S, Anderson R J, Lee L P, Horsley D A and Skinner J L, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, 081109.
- (16) Pichon A, *Nat. Chem.* 2010, 2, 250.
- (17) Pulko, I.; Wall, J.; Krajnc, P.; Cameron, N. R. *Chem.- Eur. J.* 2010, 16, 2350.
- (18) Pierre, S. J.; Thies, J. C.; Dureault, A.; Cameron, N. R.; van Hest, J. C. M.; Carette, N.; Michon, T.; Weberskirch, R. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1822.

- (19) Féral-Martin, C.; Birot, M.; Deleuze, H.; Desforges, A.; Backov, R. *React. Funct. Polym.* 2007, 67 1072.
- (20) Zhang, Y.; Zhao, L.; Patra, P. K.; Ying, J. Y. *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 662.
- (21) Chan-Thaw, C. E.; Villa, A.; Katekomol, P.; Su, D.; Thomas, A.; Prati, L. *Nano Lett.* 2010, 10, 537.
- (22) Minsoo P Kim, Hyeong Jun Kim, Bumjoon J Kim y Gi-Ra Yi, *Nanotechnology*, 2015, 26, 095302.
- (23) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (24) Ho-Cheol Kim,\* Sang-Min Park, and William D. Hinsberg, *Chem. Rev.* 2010, 110, 146–177.
- (25) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* 1999, 52, 32.
- (26) Takashi Ito, *Chem. Asian J.* 2014, 9, 2708 – 2718.
- (27) Dong Hyun Lee, Sung Hyun Han, and Jin Kon Kim. *2007 Macromolecules* 2007, 40, 9059-9063.
- (28) Olson, D. A.; Chen, L.; Hillmyer, M. A. *Chem. Mater.* 2008, 20, 869.
- (29) Kim, H.-Ch.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.* 2010, 110, 146.
- (30) Cé Guinto Gamys , Jean-Marc Schumers , Clément Mugemana , Charles-André Fustin , Jean-François Gohy, *Macromol. Rapid Commun.* 2013, 34, 962–982.
- (31) Wang, Y.; Li, F. *Adv. Mater.* 2011, 23, 2134.
- (32) Soojin Park, Jia-Yu Wang, Bokyoung Kim, Ji Xu, and Thomas P. Russell; *ACS Nano* 2008, 2, 766-772.
- (33) Bokyoung Kim, Soojin Park, Thomas J. McCarthy, and Thomas P. Russell, *Small* 2007, 3, 1869-1872.
- (34) *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 14127–14134.

- (35) *Yoshio Sageshima, Shigeo Arai, Atsushi Noro, y Yushu Matsushita, Langmuir, 2012, 28, 17524–17529.*
- (36) *Sébastien Roland, David Gaspard, Robert E. Prud'homme and C. Geraldine Bazuin, Macromolecules 2012, 45, 5463–5476.*
- (37) *Zu, X.; Gong, J.; Tu, W.; Deng, Y. Macromol.Rapid Commun. 2011, 32, 152.*
- (38) *Hwang, W.; Ham, M.-H.; Sohn, B.-H.; Huh, J.; Kang, Y. S.; Jeong, W.; Myoung, J.-M.; Park, C. Nanotechnology 2005, 16, 2897.*
- (39) *Matsuyama, T.; Kawata, Y. Jpn. J. Appl. Phys. 2007, 46, 3882.*
- (40) *O'Driscoll, S. M.; O'Mahony C. T.; Farrell, R. A.; Fitzgerald, T. G. Holmes, J.D.; Morris, M.A. Chem. Phys. Lett. 2009, 476, 65.*
- (41) *Aizawa, M.; Buriak, J. M. Block Chem. Mater. 2007, 19, 5090.*
- (42) *Miller, A. C.; Bennett, R. D.; Hammond, P. T.; Irvine, D. J.; Cohen, R. E. Macromolecules, 2008, 41, 1739.*
- (43) *Guo, S. ; Rzayev, J. ; Bailey, T. S. ; Zalusky, A. S. ; Olayo-Valles, R. ; Hillmyer, M. A. Chem. Mater. 2006, 18, 1719.*
- (44) *Chuang, V. P. ; Ross, C. A.; Bilalis, P.; Hadjichristidis, N. ACS Nano 2008, 02, 2007.*
- (45) *Chuang, V. P.; Ross, C. A.; Gwyther, J.; Manners, I. Adv. Mater. 2009, 21, 3789.*
- (46) *Alberto-Fernández, Fernando Valdés-Bango, José Ignacio Martín, María Vélez Carlos Quirós, Daniel Hermida-Merino, Giuseppe Portale, José María Alameda y Francisco Javier García Alonso. Enviada a publicar.*
- (47) *Xue Li, Shengjun Tian, Yang Ping, Dong Ha Kim, y Wolfgang Knoll; Langmuir 2005, 21, 9393-9397.*

(48) *Drichko, N. V.; Kerenskaia, G. Y.; Schreiber, V. M.; J. Mol. Struct.*1999, 477,  
127–141.