UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Efectos del Confinamiento en las Reacciones de Homopolimerización y Copolimerización en Nanoreactores de Alúmina Porosa (AAO). Cinética de la Reacción, Relaciones de Reactividad y Propiedades del Polímero

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Laia León Boigues

Directora

Carmen Mijangos Ugarte

Madrid

© Laia León Boigues, 2020

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

"Efectos del Confinamiento en las Reacciones de Homopolimerización y Copolimerización en Nanoreactores de Alúmina Porosa (AAO). Cinética de la Reacción, Relaciones de Reactividad y Propiedades del Polímero"

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Laia León Boigues

DIRECTOR

Prof. Carmen Mijangos Ugarte

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

ICTP
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

MADRID, 2020

TABLA DE CONTENIDOS

EFECTOS DEL CONFINAMIENTO EN LAS REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN EN NANOREACTORES DE ALÚMINA POROSA (AAO). CINÉTICA DE LA REACCIÓN, RELACIONES DE REACTIVIDAD Y PROPIEDADES DEL POLÍMERO.

Tabla de contenidos

Resumen**……vii**

Summary**……Xiii**

CAPÍTULO 1: Introducción general y objetivos……1

CAPÍTULO 2: Estado del Arte……11

2.1. Plantillas porosas de alúmina anodizada (AAO) y otros materiales porosos 15

2.1. 1. Plantillas porosas AAO 15

2.1.2. Plantillas de AAO avanzadas 18

2.1.3. Otros sistemas porosos 20

2.2. Polímeros Nanoestructurados 22

2.2.1. Nanomoldeo, plantillas AAO como nanomoldes 22

2.2.2. Polimerización en confinamiento, plantillas AAO como nanoreactores 24

2.3. Polimerización de acrilatos en confinamiento en AAO 36

2.3.1. Polimerización perfluorododecilo (FA) 36

2.3.2. Polimerización metacrilato de metilo (MMA) 37

2.4. Aplicaciones y propiedades de nanofibras polimerizadas 40

Consideración general 41

2.5. Bibliografía 42

CAPÍTULO 3: Nanoreactores y técnicas de caracterización……51

3.1. Plantillas de alúmina porosa anodizada (AAO) unidimensionales (Nanoreactores) 55

3.2. Técnicas de caracterización. 66

Resonancia magnética nuclear (RMN) de protón H+ 66

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 68

Cromatografía por permeación de gel (GPC) 70

Termogravimetría (TGA) 71

Angulo de contacto (CA) 72

Microscopía electrónica de barrido (SEM) 73

Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) 74

Resumen esquemático de preparación de las muestras para la caracterización 79

3.3. Bibliografía 80

CAPITULO 4: Homopolimerización en confinamiento……..83

CAPITULO 4A: Homopolimerización en confinamiento: BMA……..87

4A.1. Introducción 91

4A.2. Parte experimental 102

4A.2.1. Materiales 102

4A.2.2. Homopolimerización por radicales libres (FRP) 103

4A.2.3. Homopolimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) 108

4A.2.4. Homopolimerización Radical Controlada por Transferencia de Átomo (ATRP) 110

4A.2.5. Caracterización del homopolímero 112

4A.3. Resultados y discusión 114

4A.3.1. Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN 114

4A.3.2. Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante DSC 120

4A.3.3. Estudio cinético de la homopolimerización NMP mediante RMN 126

4A.3.4. Estudio cinético de la homopolimerización ATRP mediante RMN 129

4A.3.5. Propiedades del homopolímero 132

4A.4. Conclusiones 142

4A.5. Bibliografía 145

CAPITULO 4B: Homopolimerización en confinamiento: HEA y VP.....151

4B.1. Introducción y Parte experimental 155

4B.2. Resultados y discusión 157

4B.2.1 Homopolímerización de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) 157

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN 157

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante DSC 164

Estudio cinético de la homopolimerización ATRP mediante RMN 168

Propiedades del homopolímero 170

4B.2.2 Homopolimerización de 1-vinil-2-pirrolidona (VP) 175

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN 175

Propiedades del homopolímero 182

4B.3. Conclusiones 185

4B.4. Bibliografía 188

CAPÍTULO 5: Copolimerización en confinamiento: P(BMA-co-HEA) 191

5.1. Introducción 195

5.2. Parte experimental 200

5.2.1. Materiales 200

5.2.2. Copolimerización por radicales libres (FRP) 200

5.2.3. Copolimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP) 204

5.2.4. Caracterización del copolímero 209

5.3. Resultados y discusión 211

5.3.1. Estudio cinético de la copolimerización FRP mediante RMN 211

5.3.2. Estudio cinético de la copolimerización FRP mediante DSC 226

5.3.3. Propiedades del copolímero obtenido por FRP 232

5.3.4. Estudio cinético de la copolimeriación ATRP mediante RMN 241

5.3.5. Propiedades del copolímero obtenido por ATRP 252

5.4. Conclusiones 265

5.5. Bibliografía 271

CAPÍTULO 6. Conclusiones generales y perspectivas..... 275

ANEXOS.....283

Abreviaturas.....301

Listado de publicaciones.....305

RESUMEN

El trabajo de esta Tesis Doctoral con título "*Efectos del Confinamiento en las Reacciones de Homopolimerización y Copolimerización en Nanoreactores de Alúmina Porosa (AAO). Cinética de la Reacción, Relaciones de Reactividad y Propiedades del Polímero*", tiene como objetivo principal profundizar en el estudio de las reacciones de polimerización en confinamiento utilizando las nanocavidades de AAO como nanoreactores. Los monómeros seleccionados han sido: metacrilato de butilo (BMA), acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y 1-vinil-2-pirrolidona (VP). Para las reacciones de polimerización se han seleccionado dos mecanismos de polimerización principales como: la polimerización por radicales libres (FRP) y la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP). Adicionalmente, se ha realizado la homopolimerización de BMA mediante polimerización radical controlada mediante nitróxidos (NMP). El estudio de la copolimerización en confinamiento se ha llevado a cabo con BMA y HEA, dos monómeros con características complementarias y aplicaciones muy diferentes. Se ha realizado también el estudio de las polimerizaciones en masa como referencia comparativa. Además, el trabajo experimental se completa con el estudio de las propiedades químicas, térmicas y morfológicas del polímero obtenido en confinamiento y en masa.

El estudio ha implicado el desarrollo de la siguiente metodología:

En primer lugar, se ha establecido el marco científico en el que se ha realizado el presente trabajo, seguido de un breve estudio crítico sobre distintos procesos de polimerización en confinamiento en plantillas porosas. También se ha incluido un breve resumen de las características principales de las plantillas AAO y de los últimos trabajos de polimerización FRP, ATRP y polimerización por etapas. De este estudio se obtuvo que aunque existe un gran interés en el estudio de las reacciones de polimerización en confinamiento, todavía son escasos los trabajos en los que se ha estudiado la influencia de los efectos del confinamiento de las plantillas AAO en la propia cinética de polimerización y en las propiedades del polímero resultante. En el caso particular de las reacciones de copolimerización, no hay ningún estudio recogido en la bibliografía.

El trabajo también ha contemplado una descripción detallada de la fabricación y características de las plantillas de óxido de aluminio anodizado (AAO) monodimensionales utilizadas a lo largo de todo el trabajo. También se ha realizado una breve descripción sobre

las técnicas de caracterización empleadas para la determinación de propiedades de los homopolímeros y copolímeros obtenidos, y su morfología.

El seguimiento cinético de las reacciones de homopolimerización en confinamiento mediante diferentes mecanismos de reacción: FRP, ATRP y NMP se llevó a cabo mediante RMN, siendo utilizada esta metodología por primera vez en la bibliografía, ya que ha sido ampliamente utilizada en reacciones de homopolimerización y copolimerización en masa pero nunca aplicada a las reacciones en confinamiento. Mediante DSC también se siguieron las reacciones de polimerización ampliando la información de las mismas desde el punto de vista termodinámico. Los resultados han confirmado que la cinética en confinamiento se ve afectada por la restricción del espacio, obteniendo reacciones más rápidas cuanto mayor es el grado de confinamiento (aumentando cuanto mayor es la temperatura). Además, mediante una exhaustiva caracterización morfológica, química, estructural, térmica, nanomecánica, etc, de los polímeros nanoestructurados obtenidos, y en masa, se desprende que la nanoestructuración del material da lugar a pesos moleculares y polidispersidad menores, temperaturas de transición vítrea e hidrofilicidad mayores y una morfología ordenada con menor módulo de Young. La microscopía AFM ha sido utilizada por primera vez para el estudio de las propiedades mecánicas de las nanoestructuras poliméricas obtenidas en forma de nanopilares.

Los resultados del estudio de la homopolimerización en confinamiento de HEA y BMA presentan un comportamiento similar pero la VP presenta baja velocidad de reacción por ser un monómero “poco activado” por naturaleza.

Por último, el seguimiento cinético mediante RMN y DSC, de las reacciones de copolimerización FRP y ATRP de BMA y HEA en confinamiento ha mostrado, de nuevo, una aceleración de la reacción en confinamiento respecto a la convencional en masa. Además, del estudio cinético mediante RMN, se ha logrado determinar las relaciones de reactividad y se ha obtenido que durante la polimerización FRP, uno de los monómeros, el HEA, es más reactivo que el otro hacia las especies propagantes, y al igual en la copolimerización ATRP en confinamiento. En cambio, en la polimerización ATRP en masa se ve favorecida la incorporación de BMA a la cadena. Finalmente, la caracterización de los copolímeros nanoestructurados obtenidos ha mostrado tendencias similares a las de los homopolímeros nanoestructurados: menor peso molecular, mayor Tg, mayor hidrofilicidad, entre otras. En

particular, el estudio de la morfología obtenida ha confirmado la formación de nanopilares homogéneos con distintas relaciones de aspecto, dando lugar a fibras flexibles o a pilares más sólidos, dependiendo de la composición, pero siempre con módulo de Young menor que el copolímero no nanoestructurado. Sin embargo, cuanto mayor es el %BMA, los nanopilares de copolímero han presentado mayor rigidez y menor capacidad de hinchado, además de verse aumentado el peso molecular y la Tg del mismo. Es por ello que mediante el control de la composición, ha podido obtenerse una serie de copolímeros BMA/HEA de composición variable con propiedades "a la carta", para ampliar las posibilidades de aplicabilidad del mismo.

En resumen, se han desarrollado con éxito nanoestructuras de diferentes tamaños mediante la homopolimerización y copolimerización in situ de diferentes acrilatos utilizando las nanocavidades de las plantillas AAO como nanoreactores. El control sobre la copolimerización en confinamiento ha permitido la determinación de las relaciones de reactividad hasta ahora no disponibles en la bibliografía, utilizando RMN como técnica principal. Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral demuestran que la restricción del espacio con el confinamiento de las reacciones, afecta tanto a la cinética de la reacción como a las propiedades de las nanoestructuras obtenidas.

Este trabajo deja abiertos nuevos desafíos hacia la polimerización en nanoreactores debido al control de la copolimerización en el interior de nanocavidades, pudiendo desarrollar el mismo método para: obtener otros copolímeros nanoestructurados a la carta con características ajustables para aplicaciones específicas o bien en la utilización de nanoreactores más complejos para la obtención de polímeros ramificados.

SUMMARY

The principal aim of this Doctoral Thesis work titled "*Confinement Effects on Homopolymerization and Copolymerization Reactions in Porous Alumina Nanoreactors (AAO). Kinetics Reaction, Reactivity Relationships and Polymer Properties*", is to deepen into the study of polymerization reactions in confinement using AAO nanocavities as nanoreactors. The selected monomers have been: butyl methacrylate (BMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and 1-vinyl-2-pyrrolidone (VP). For polymerization reactions, two main polymerization mechanisms have been selected: free radical polymerization (FRP) and atom transfer radical polymerization (ATRP). Additionally, the homopolymerization of BMA has been carried out by nitroxide-mediated radical polymerization (NMP). The study of confined copolymerization has been accomplished with BMA and HEA, two monomers with complementary characteristics and very different applications. The study of polymerizations in bulk has also been developed as a comparative reference. In addition, the experimental work is completed with the study of the chemical, thermal and morphological properties of the polymer obtained both in confinement and in bulk.

To achieve the target, the study has involved the development of the following methodology:

At first, the scientific framework in which this PhD work has been carried out has been established, then a brief overview of different polymerization processes in confinement using porous templates has followed. Furthermore, it was also included a summary of the main features of AAO templates and the latest FRP, ATRP and step polymerization work. This study underlines that, although there is great interest in the study of polymerization reactions in confinement, there are still few studies about the influence of the confinement effects of AAO templates on the polymerization kinetics itself as well as polymer properties. In the particular case of copolymerization reactions, there are no studies reported in the literature.

The work has also considered a detailed breakdown of the manufacturing and characteristics of the one-dimensional anodized aluminum oxide (AAO) templates used throughout the work. Characterization techniques used to determine the properties of homopolymers and copolymers obtained, and their morphology, are also included and briefly described.

The kinetic monitoring of polymerization reactions in confinement through different reaction mechanisms: FRP, ATRP and NMP was carried out by NMR spectroscopy for the first time in the literature. This methodology has been widely used in bulk polymerization, but never applied to confined reactions before. Polymerization reactions were also followed from thermodynamic point of view through DSC. The results have confirmed that confinement kinetics is influenced by space restriction, obtaining the higher degree of confinement the faster reaction (this effect is increased with higher temperature).

Moreover, through an exhaustive morphological, chemical, structural, thermal, nanomechanical characterization, etc., of the nanostructured polymers obtained, and in bulk, it is shown that the confinement of the material resulted in lower molecular weights and polydispersity, higher glass transition temperatures and hydrophilicity and an ordered morphology with lower Young's modulus. A novel study about mechanical properties of polymeric nanostructures as nanopillars was carried out by AFM microscopy AFM.

The results of homopolymerization studies in confinement of HEA and BMA show a similar behavior, but the VP has a low reaction rate because it is a "little activated" monomer.

Finally, the kinetic monitoring by NMR and DSC, of the FRP and ATRP copolymerization reactions of BMA and HEA in confinement has shown, once again, an acceleration of the reaction in confinement comparing to the conventional one in bulk. Additionally, considering the kinetic study by NMR, it has been possible to determine the reactivity relationships. It has been obtained that during FRP polymerization, HEA monomer is more reactive than the other one to the propagating species, likewise that ATRP copolymerization in confinement. In contrast, bulk ATRP polymerization favors BMA incorporation into the chain. Finally, nanostructured copolymers characterization displayed similar trends to the previous nanostructured homopolymers: lower molecular weight, higher Tg and greater hydrophilicity, among others. In particular, morphology studies has confirmed homogeneous nanopillars formation with different aspect ratios resulted in flexible fibers or solid pillars, depending on the composition, but always with a lower Young's modulus than the non-nanostructured copolymer. However, the higher %BMA the greater rigidity and less swelling capacity the copolymer nanopillars have, joined with higher molecular weight and Tg. For this reason, as long as composition is controlled, it has been possible to obtain series of

BMA/HEA copolymers of variable composition with tunable properties. This expands the possibilities of copolymer applicability.

In summary, nanostructures of different sizes have been successfully developed by in situ homopolymerization and copolymerization of different acrylates, using the nanocavities of AAO templates as nanoreactors. The success of controlling confinement copolymerization has allowed the determination of reactivity relationships using NMR as the main technique, not available previously in the literature. The results obtained in this doctoral thesis showed that the restriction of space with the confinement of the reactions affects both the kinetics of the reaction and the properties of the nanostructures obtained.

This work leaves open new challenges towards polymerization in nanoreactors due to the control of copolymerization inside nanocavities, being able to develop the same method: obtaining other nanostructured copolymers on demand with adjustable characteristics for specific applications or in the use of nanoreactors more complex to obtain branched polymers.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

El presente trabajo de tesis doctoral "*Efectos del Confinamiento en las Reacciones de Homopolimerización y Copolimerización en Nanoreactores de Alúmina Porosa (AAO). Cinética de la Reacción, Relaciones de Reactividad y Propiedades del Polímero*", tiene como objetivo principal aportar nuevos conocimientos en el área de *"Polimerización en confinamiento"* que se enmarca dentro de la línea de investigación de Nanoestructuración de Polímeros del grupo *Polímeros nanoestructurados y geles.* Este trabajo pretende desarrollar nuevos sistemas de polimerización y copolimerización en los espacios restringidos de las plantillas de alúmina porosa (AAO), así como, nuevos métodos de seguimiento cinético de las reacciones de copolimerización en confinamiento y de caracterización de los polímeros obtenidos.

El estudio de las reacciones de polimerización en confinamiento en plantillas AAO, recientemente abordado en el grupo de investigación, ha permitido demostrar que es un método eficiente en la obtención de polímeros nanoestructurados con dimensiones y morfologías controladas y complementario al método de infiltración de polímeros, ampliamente desarrollado en nuestro laboratorio [1, 2]. La preparación de polímeros nanoestructurados mediante el ***método de infiltración de polímeros en nanomoldes AAO*** *se inició hace poco más de 10 años* para lo cual se abordaron dos estrategias diferentes. Primero, se puso a punto la tecnología para la fabricación de *sistemas porosos nanoscópicos AAO (nanomoldes)* y, en segundo lugar, se exploraron nuevos métodos de replicación de los mismos mediante procesos *de infiltración de los polímeros* en las nanocavidades de los nanomoldes. El desarrollo de procedimientos y condiciones de infiltración apropiados permitió la fabricación de polímeros con nanomorfologías y tamaños "a la carta", entre otros: nanofibras sólidas, esferas, nanotubos (huecos), nanotubos concéntricos o núcleo/corteza (core/shell) y otras nanoestructuras jerárquicas más sofisticadas, como nanofibras ramificadas o de tamaño dual, etc [1]. Las diferentes estrategias seguidas en el laboratorio permitieron disponer de una gran "portfolio" de polímeros nanoestructurados de una gran variedad de estructuras químicas, poliestireno (PS), polifluoruro de vinilideno (PVDF), polimetacrilato de metilo (PMMA), etc., o incluso de compuestos de polímeros nanoparticulados, como se ha recogido ampliamente en la literatura [1-4]. Además, en todos los casos de infiltración de polímeros en los nanomoldes AAO, se puso de manifiesto una

gran influencia de los efectos de confinamiento en las propiedades físicas del polímero, cristalización, dinámica molecular, dinámica segmental, etc [5-8].

Sin embargo, en el proceso de fabricación de las nanoestructuras por el método de infiltración de polímeros en las plantillas AAO (nanomoldeo), se encontraron algunos inconvenientes: i) tiempos de infiltración excesivamente largos; ii) degradación del polímero, y iii) imposibilidad de infiltrar polímeros termoestables. La exploración y el desarrollo de enfoques alternativos para superar las limitaciones anteriores en las plantillas AAO, dio como resultado un método fácil y directo de preparación de polímeros nanoestructurados en plantillas AAO, mediante la ***polimerización "in situ"*** de un monómero, y, por lo tanto, complementario al de los métodos de ***infiltración de polímeros***.

El inicio de nuestro trabajo de investigación sobre reacciones de polimerización de monómeros en nanoreactores AAO se enmarca cronológicamente dentro de una amplia línea de investigación sobre la polimerización en confinamiento, que surgió hace más de dos décadas y ampliamente recogida en la bibliografía (*ver Capítulo 2*). Desde entonces, los sistemas o geometrías espacialmente restringidas más comúnmente empleadas son las siguientes: vidrio poroso, zeolitas microporosas, silicatos mesoporosos, estructuras de estructura organometálica (MOF), y en los últimos años, las plantillas de alúmina (AAO), que se han posicionado como firmes candidatas a su empleo como **nanoreactores** por sus ventajas y especificidades en la porosidad del material, no solo en el tamaño de poro o la funcionalidad de la superficie del poro, sino también por la no interconexión de los poros, como se verá en el *Capítulo 3*.

El interés de estos estudios se ve reflejado en la figura 1.1, donde se recoge el crecimiento en número de trabajos publicados sobre "*polymerization in confinement*" en los últimos años, según el programa de búsqueda Scopus search.

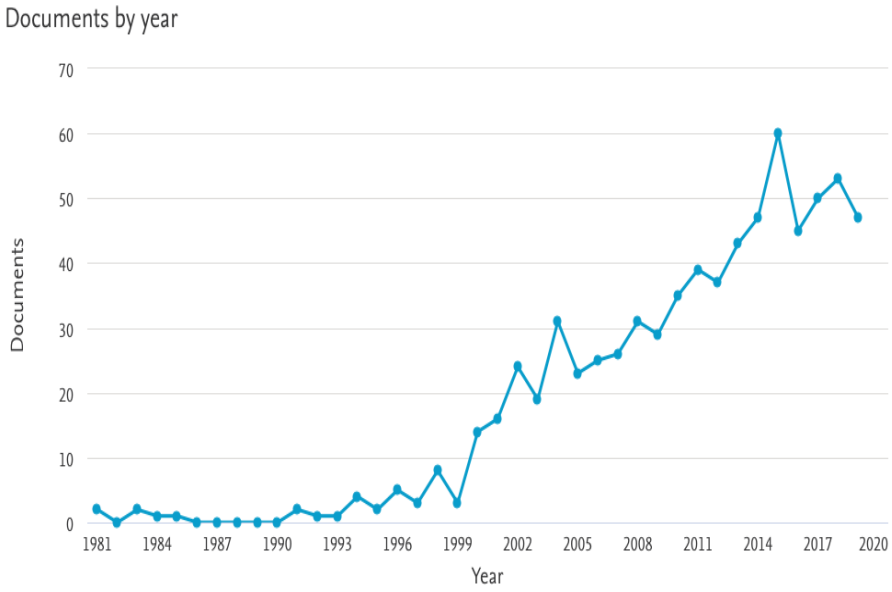


Figura 1. 1 . Resultados de la búsqueda en Scopus® para "*polymerization in confinement*".

Contrariamente a **los métodos de infiltración**, donde la estructura química final del polímero, estereorregularidad, peso molecular, polidispersidad, etc., es obviamente la misma que la del precursor polimérico, **en el método de polimerización "in situ",** la estructura química final del compuesto polimerizado no es predecible. Las restricciones geométricas del material poroso pueden afectar al patrón de inserción de monómeros y al proceso de crecimiento de la cadena, y por tanto pueden controlar la estructura de la cadena de polímero y su morfología macroscópica (como se describe en el *Capítulo 2*). En efecto, la mayoría de los trabajos puntuales de la literatura recoge que los efectos de confinamiento debido a restricciones geométricas de los nanoreactores pueden impactar en el propio mecanismo de la reacción y, por tanto, en cualquiera de los pasos involucrados en el proceso de polimerización, iniciación, propagación o crecimiento y terminación y, en consecuencia, en la estructura del polímero y en la conversión de reacción. Por ejemplo, la polimerización por radicales libres del MMA da lugar a pesos moleculares más bajos y a dispersiones más homogéneas, aunque en algunos casos se ha visto el efecto contrario. La nanopolimerización puede favorecer cambios en la estereorregularidad del polímero. Por ejemplo, el PS nanopolimerizado exhibe un mayor grado de sindiotacticidad que el PS polimerizado en masa, debido a las diferencias en la difusión de las cadenas en crecimiento. En el *Capítulo 2*, se describen brevemente algunos ejemplos.

Nuestro grupo de investigación ha iniciado muy recientemente la vía de la polimerización *in situ* en plantillas de AAO como una vía fácil y rápida de obtención de polímeros nanoestructurados, a partir de los monómeros de partida [9, 10]. Por ejemplo, en el caso del PMMA el tiempo de obtención de nanofibras por polimerización del monómero MMA fue de 1-2h, frente a 24h que dura la infiltración de PMMA en las nanocavidades [9]. Igualmente, en el caso de polímeros hidrofóbicos derivados de fluoracrilato, la síntesis tiene lugar en menos de 2h [9]. En todos los casos estudiados se pone de manifiesto los efectos de confinamiento en la cinética de la reacción así como en la estructura del polímero. El *Capítulo 2* recoge brevemente los principales trabajos sobre polimerización en nanoreactores AAO y muestra la ausencia de estudios sobre las reacciones de copolimerización en confinamiento en Plantillas AAO.

Como continuación del trabajo anterior, el **objetivo principal** del trabajo de esta Tesis Doctoral "*Efectos del Confinamiento en las Reacciones de Homopolimerización y Copolimerización en Nanoreactores de Alúmina Porosa (AAO). Cinética de la Reacción, Relaciones de Reactividad y Propiedades del Polímero*", llevado a cabo durante los últimos 4 años, es dar un paso adelante en el estudio de las reacciones de polimerización en confinamiento en las nanocavidades de AAO. Para ello, se ha planteado el estudio de las reacciones de copolimerización en confinamiento, nunca estudiadas en la bibliografía, de dos monómeros, metacrilato de butilo (BMA) y Acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), mediante dos mecanismos de polimerización, por radicales libres (FRP) y radical controlada por transferencia de átomo (ATRP) y la determinación de las relaciones de reactividad. Igualmente, se ha planteado la obtención de una serie de copolímeros BMA/HEA de composición variable en BMA (0-100%) con propiedades "a la carta", para ampliar las posibilidades de aplicabilidad del mismo. Como paso previo, el objetivo incluye, el estudio de las reacciones de homopolimerización de los monómeros BMA, HEA y 1-Vinil 2-pirrolidona (VP), mediante mecanismos de polimerización FRP, ATRP y polimerización radical controlada mediante nitróxidos (NMP). Además, el estudio pretende abordar el seguimiento cinético de la reacción mediante la espectroscopía RMN como técnica principal, ampliamente utilizada en reacciones de homopolimerización y copolimerización en masa, pero nunca aplicada a las reacciones en confinamiento.

Para lograr los objetivos de este trabajo de Tesis Doctoral, se han seleccionado como monómeros, BMA, HEA y VP, susceptibles de polimerizar por radicales libres y por otros mecanismos de polimerización, que presenten o no efecto gel, que posean distintas constantes de reactividad y que aporten distintas propiedades mecánicas (*soft and hard*). Además, se ha elegido 1-vinil-2-pirrolidona (VP) como monómero adecuado de polimerización controlada lenta. El trabajo implica, también, el estudio de la cinética de Polimerización controlada por Transferencia de Átomos (ATRP) y de la Polimerización Mediada por nitróxidos (MNP) de BMA en confinamiento, dos mecanismos no estudiados en la bibliografía. El estudio de las reacciones de Copolimerización de BMA y HEA por FRP y ATRP en confinamiento, pretende la determinación de las relaciones de reactividad de ambos monómeros, estudios nunca contemplados en la bibliografía. Por último, se propone un método de estudio de la cinética de la reacción en confinamiento, que sea fiable y eficaz, como es la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, H^1-RMN, y para el estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros nanoestructurados se aplica la Microscopia de Fuerza Atómica, AFM, métodos no empleados en estudios de reacciones en confinamiento.

Para conseguir el objetivo final, se han planteado una serie de objetivos parciales, que se describen en los diferentes capítulos de la Tesis Doctoral:

En el primer capítulo, *Introducción general y objetivos*, se ha establecido el marco científico en el que se realiza el presente trabajo.

El segundo capítulo, breve *estado del arte,* es un estudio bibliográfico realizado a lo largo de la Tesis Doctoral para determinar el interés y los logros conseguidos en otros laboratorios en relación con la Polimerización en confinamiento en los espacios restringidos de las plantillas de alúmina porosa (AAO) y de otros materiales. Además, incluye un breve resumen de las características principales de las plantillas AAO y un breve resumen de los últimos trabajos de polimerización por radicales libres, ATRP y polimerización por pasos.

El tercer capítulo, titulado *Nanoreactores y técnicas de caracterización*, ofrece una descripción detallada de la fabricación de plantillas de óxido de aluminio anodizado (AAO) monodimensionales, utilizadas como nanoreactores o nanomoldes en los siguientes capítulos. Incluye una breve descripción de las características principales de las plantillas de

alúmina y de las técnicas de caracterización empleadas en la determinación de la estructura y propiedades de los homopolímeros y copolímeros obtenidos.

El cuarto capítulo, está divido en dos subcapítulos. El capítulo 4A *Homopolimerización en confinamiento de BMA,* describe el estudio de la polimerización por radicales libres (FRP), la polimerización radical controlada por transferencia de átomos (ATRP) y la polimerización radical controlada mediante nitróxidos (NMP) del BMA. Este capítulo incluye la metodología empleada para el seguimiento de la cinética de reacción en el interior de las nanocavidades, por medio de la espectroscopía RMN y por calorimetría diferencial de barrido (DSC), y se discuten los resultados sobre los efectos del confinamiento. Además, recoge una breve caracterización de las propiedades del polímero nanoestructurado obtenido, esto es, determinación del peso molecular, estabilidad térmica, transición vítrea, morfología, así como de las propiedades nanomecánicas del PBMA. El capítulo 4B, *Homopolimerización en confinamiento de HEA y VP*, está dedicado a la homopolimerización de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y de 1-vinil 2-pirrolidona (VP) en nanoreactores AAO, siguiendo los mismos procedimientos del capítulo 4A. Igualmente describe una breve caracterización de las propiedades de los polímeros nanoestructurados, PHEA y PVP.

El quinto capítulo, titulado *Copolimerización en confinamiento: P(BMA-co-HEA)*, describe por un lado, el estudio de la copolimerización por radicales libres de BMA y HEA y, por otro, la copolimerización ATRP de los mismos monómeros. Sigue una metodología similar a la del capítulo anterior para la síntesis de polímeros y el seguimiento cinético de la reacción de copolimerización. Incluye, además, un apartado para la determinación de relaciones de reactividad tanto para la copolimerización en confinamiento como en masa. Incluye, también, el estudio de la determinación del peso molecular, estabilidad térmica, transición vítrea, morfología, así como de las propiedades nanomecánicas del copolímero, en función de la composición. El capítulo finaliza con el apartado de las conclusiones más relevantes del estudio.

El sexto capítulo, con el título *Conclusiones y perspectivas generales*, resume las conclusiones más generales del trabajo y propone nuevas líneas de investigación en el campo de la polimerización en confinamiento.

El manuscrito también recoge una **sección de anexos** en los que se describe, desde el proceso de fabricación de plantillas de óxido de aluminio anodizado (AAO) de doble tamaño (ramificadas), la caracterización ATR-FTIR de monómeros y polímeros, y una serie de cálculos de composición del copolímero, no incluidos en el texto principal para aligerar su lectura.

La tesis doctoral incluye un estudio bibliográfico con más de 250 referencias relacionadas con los trabajos más relevantes y actualizados sobre polimerización *in situ*, repartidos en los distintos capítulos del trabajo.

Finalmente, el manuscrito recoge una sección de abreviaturas y una lista de publicaciones derivadas de esta tesis doctoral.

Durante este trabajo de doctorado, se ha realizado una estancia de 3 meses de duración bajo la supervisión del Dr. Juan M. Giussi (grupo del Prof. Omar Azzaroni), en el laboratorio *"Soft Matter Laboratory"* del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas y Aplicadas (INIFTA), en el Departamento de Química de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina, con el objetivo de iniciar el estudio de la polimerización ATRP en confinamiento y la caracterización del polímero nanoestructurado mediante AFM.

Bibliografía

[1] Mijangos C, Hernandez R, Martin J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates. Progress in Polymer Science. 2016;54:148-82.
[2] Pérez JM. Nanoestructuras poliméricas unidimensionales" a la carta". Del confinamiento a las potenciales aplicaciones. *Tesis Doctoral*: Universidad Complutense de Madrid; 2010.
[3] Sancho JM. Fabrication of polymer nanostructures by template synthesis and polymer properties under confinement. *PhD Thesis*: Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea; 2013.
[4] Desmaret V. Electrically conducting polymer nanostructures confined in anodized aluminum oxide templates-From synthesis to characterization. *Proyecto Fin de Carrera*. : Universidad Católica de Lovaina, Bélgica; 2013.
[5] Müller AJ, Hu W. Introduction to the "The effects of confinement on polymeric thermal transitions and nanostructuring" Special Volume. Progress in Polymer Science. 2016;100:1-2.
[6] Serghei A, Chen D, Lee D, Russell TP. Segmental dynamics of polymers during capillary flow into nanopores. Soft Matter. 2010;6:1111-3.
[7] Suzuki Y, Duran H, Steinhart M, Butt H-J, Floudas G. Homogeneous crystallization and local dynamics of poly (ethylene oxide)(PEO) confined to nanoporous alumina. Soft Matter. 2013;9:2621-8.
[8] Krutyeva M, Wischnewski A, Monkenbusch M, Willner L, Maiz J, Mijangos C, et al. Effect of nanoconfinement on polymer dynamics: surface layers and interphases. Physical review letters. 2013;110:108303.
[9] Sanz B. Advances in patterned polymer nanoestructures in-situ polymerization and polymer infiltration in AAO templates. *PhD Thesis.*: Universidad Complutense de Madrid; 2017.
[10] Mijangos C, Martin J. Controlled polymerization reaction in confinement in AAO and other porous materials. An overview. Progress Polymer Science *Submitted*. 2020.

2. ESTADO DEL ARTE

CAPÍTULO 2: Estado del Arte……..……..……..11

2.1. Plantillas porosas de alúmina anodizada (AAO) y otros materiales porosos.....15

2.1.1. Plantillas porosas AAO..... 15

2.1.2. Plantillas de AAO avanzadas..... 18

2.1.3. Otros sistemas porosos 20

2.2. Polímeros Nanoestructurados 22

2.2.1. Nanomoldeo, plantillas AAO como nanomoldes 22

2.2.2. Polimerización en confinamiento, plantillas AAO como nanoreactores 24

2.3. Polimerización de acrilatos en confinamiento en AAO 36

2.3.1. Polimerización perfluorododecilo (FA)..... 36

2.3.2. Polimerización metacrilato de metilo (MMA) 37

2.4. Propiedades-Aplicaciones de polímeros nanoestructurados.....40

Consideración general.....41

2.5. Bibliografía.....42

El segundo capítulo describe brevemente las plantillas de alúmina nanoporosa AAO y otros sistemas porosos así como los procesos de nanoestructuración de polímeros más comunes, juntos con sus limitaciones. Además, recoge el estado del arte de la polimerización en confinamiento, referida a los últimos años.

2.1 Plantillas porosas de alúmina anodizada (AAO) y otros materiales porosos

Existen diversos materiales porosos de tamaño nano- y micrométrico utilizados como moldes y más recientemente como nanoreactores para la preparación de estructuras poliméricas y/o para aplicaciones diversas. Entre ellos están las plantillas de alúmina porosa monodimensionales, utilizadas anteriormente como nanomoldes y en la presente Tesis Doctoral como nanoreactores. Existen otros materiales porosos igualmente utilizados como nanoreactores, que se comentarán brevemente.

2.1.1. Plantillas porosas AAO

Desde los primeros trabajos de Masuda y col. [1], hasta la actualidad, las plantillas AAO son objeto de investigación en muchos laboratorios y empresas de todo el mundo, como un método relevante en el rápido desarrollo de la nanotecnología de polímeros. Dichas plantillas permiten la producción de nanomateriales basados en polímeros con diferentes formas y morfologías [2]. Las plantillas AAO se utilizan como un patrón para la creación de nanoestructuras poliméricas y de otros materiales que han impulsado un creciente interés por sus posibles aplicaciones.

Desde el avance de Masuda y col., se han desarrollado otros trabajos para la mejora del proceso de fabricación de las plantillas AAO. Destacan, la anodización suave (MA) que es la forma convencional de producir estructuras de poros auto-ordenados en un laboratorio, pero se trata de un proceso lento [3] y la anodización dura (HA) que es ampliamente utilizada en la industria del aluminio, más rápida, pero con estructuras porosas desordenadas [4]. Más tarde, Lee y col. desarrollaron un proceso a partir de la combinación de ambas anodizaciones llamado anodización por pulsos. Este método combina las ventajas de los procesos de anodización suave y dura para fabricar láminas de alúmina nanoporosa

bien definidas tridimensionalmente [5]. En 2014, Woo Lee y Sang-Joon Park [6] presentaron una revisión de los últimos desarrollos de los métodos de anodización (anodización leve, dura, de pulso, cíclica y guiada) donde se muestra que el diámetro, la densidad y la relación de aspecto de los poros pueden controlarse estrictamente mediante la selección adecuada de las condiciones de anodización.

Las plantillas AAO se caracterizan por una morfología homogénea formada por columnas/celdas hexagonales, las cuales presentan poros cilíndricos en su centro que crecen perpendiculares a la superficie de la plantilla con una distribución estrecha de diámetros, ver Figura 2.1.

Hace unos años, nuestro grupo de investigación estableció un procedimiento en el laboratorio para llevar a cabo los procesos de anodización partiendo de los trabajos de Masuda y col. que han permitido, por un lado, el desarrollo de los métodos de preparación de plantillas AAO de tamaño controlado y, por otro, la fabricación de una gran variedad de polímeros nanoestructurados [1]. Hoy en día, los grupos de Steinhart [7-10], Russell [11, 12], Gösele [13, 14] y Guan [15, 16], entre otros, tienen también el equipo de anodización en pleno funcionamiento. Además de éstos, hay otros grupos trabajando en la nanorestructuración y confinamiento de polímeros, pero generalmente usan membranas comerciales para sus estudios.

La fabricación de las plantillas de óxido de aluminio anódico (AAO), utilizadas actualmente en nuestro laboratorio, se basa en un sencillo y económico proceso de oxidación electroquímica (anodización) en dos pasos sobre una lámina de aluminio ultrapura [1, 2]. En el capítulo 3, se describirá el proceso de anodización que permite controlar el diámetro, la longitud y el espaciado de los poros mediante el electrolito, el voltaje de anodización y el tiempo de anodización [17-20].

En una extensa revisión, Jani y col. [21] describen detalladamente los campos de aplicación de las membranas AAO en la última década. Algunos de los ejemplos, se refieren al empleo de plantillas AAO para: la separación molecular, catálisis, aplicaciones biomédicas como la administración local de fármacos, implantes y el crecimiento celular, detección (química y biológica), electrónica molecular, en el campo de la energía como pilas de combustible y almacenamiento de energía, y otras muchas aplicaciones.

Además, algunas compañías proporcionan membranas comerciales (abiertas por ambos lados), aunque solo están disponibles comercialmente en un número limitado de diámetros de poro (las más comunes son de 0.02, 0.1 y 0.2 µm de diámetro de poro). Sin embargo, en estos casos, los poros no están bien dispuestos en una matriz hexagonal, sino que se distribuyen aleatoriamente sobre la superficie de la misma, presentando una amplia distribución del tamaño de poro.

Las membranas comerciales se dirigen principalmente a aplicaciones de filtración y, en ocasiones, se utilizan en procesos de polimerización y otros procesos donde la homogeneidad de las nanocavidades no sea tan crucial.

En la figura 2.1 se recogen algunos esquemas e imágenes SEM de distintas plantillas AAO. La parte superior corresponde a la vista superficial y la parte inferior a la sección transversal. La figura 2.1 representa de forma esquemática, una plantilla AAO (A); la imagen SEM de una membrana comercial (B); la imagen SEM de una plantilla AAO fabricada en nuestro laboratorio (C).

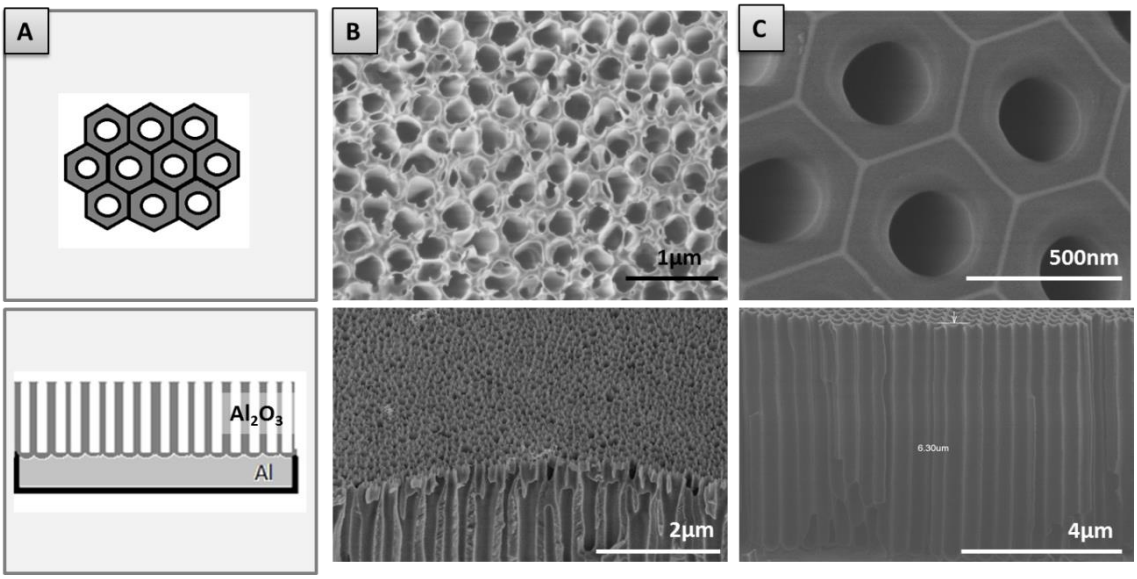


Figura 2.1.Esquema de plantillas de AAO (A), Imágenes de SEM de plantillas comerciales (B), Imágenes de SEM de plantillas fabricadas en nuestro laboratorio (C), vista superficial (arriba) y sección transversal (abajo).

En la figura 2.1 se pueden comprobar las diferencias, anteriormente comentadas, entre una plantilla AAO comercial y la fabricada en un laboratorio de investigación. En la superficie de la membrana comercial (2.1B), es posible observar que algunos poros están conectados. Además, la homogeneidad de los poros no se mantiene a lo largo de la membrana, por lo que se forma una red heterogénea de alúmina. La figura 2.1C corresponde a una membrana

fabricada en nuestro laboratorio, en ella es posible observar la red hexagonal con poros columnares homogéneos y con una distribución homogénea de las nanocavidades en la superficie y a lo largo del poro.

Muy recientemente, las plantillas comerciales de alúmina han mejorado mucho en lo que respecta a la regularidad y la homogeneidad de los poros y ofrecen una gama de diámetros de poro más amplia. Para ampliar esta información, véase las casas comerciales disponibles ya que no se recogen en la memoria y la revisión sobre el progreso del óxido de aluminio anódico de Jani y col. [21].

Hoy en día, las plantillas AAO nanoporosas se están utilizado típicamente en el campo de los polímeros, como material huésped, con dos objetivos generales: para la fabricación de nanoestructuras de polímeros por replicación de las nanocavidades de AAO y como medio de confinamiento para el estudio de las propiedades de los polímeros en la micro/nanoescala.

En 2016, Mijangos y col. [22] realizaron una revisión completa sobre los cientos de trabajos reportados en la literatura para fabricar materiales nanoestructurados a partir de polímeros (y composites), utilizando plantillas de óxido de aluminio anódico (AAO) como nanomolde y como nanoreactor.

2.1.2. Plantillas de AAO avanzadas

La mayoría de los estudios publicados en la bibliografía se basan en la fabricación de plantillas AAO con nanoporos lineales (unidimensionales). Sin embargo, la modificación de la dimensión/estructura de los poros variando el voltaje de anodización ha demostrado gran interés para sintetizar una estructura jerárquica [23, 24].

Recientemente, la reducción secuencial o gradual del voltaje ha permitido la ramificación de los poros en otros de diámetro más pequeño, mientras que el aumento del voltaje ha permitido la ramificación adicional al crecer uno de los poros ramificados y detener el crecimiento de otros poros (figura 2.2) [25-30]. Nótese que para las plantillas ramificadas se utilizan diversos pasos de anodización con diferentes ácidos como: el ácido sulfúrico a 25 V, ácido oxálico a 40 V, ácido malónico a 108 V y ácido tartárico a 195 V [24].

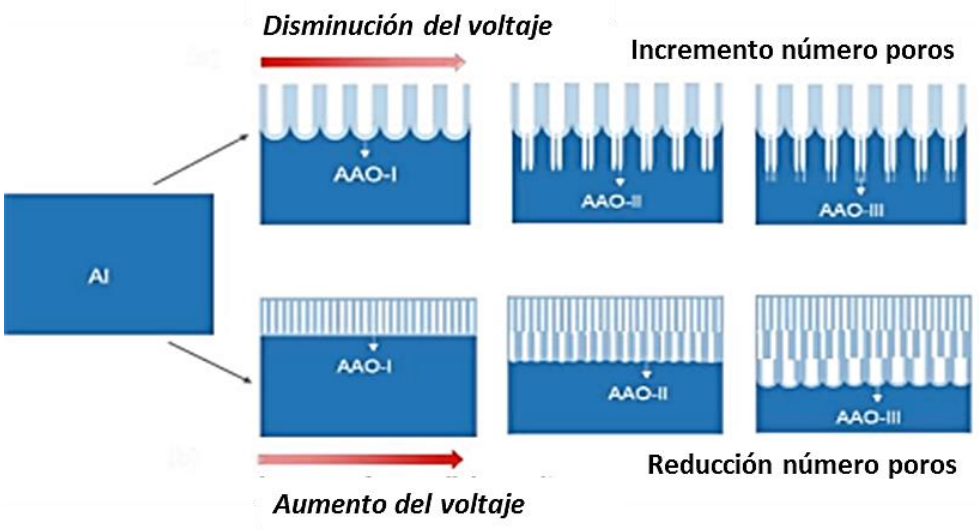


Figura 2.2. Esquema de fabricación de nanoporos multinivel ramificado en Y en AAO mediante una secuencial a) reducción de voltaje para formar poros reducidos y b) aumento de voltaje para formar poros aumentados. Figura reproducida con el permiso de [23] (©2019, Advanced Functional Materials).

Entre los trabajos más recientes cabe citar los siguientes: Meng y col. descubrieron que, durante el proceso de anodización, el número de ramificaciones (n) tiene relación con el voltaje de anodización por un factor de $1/\sqrt{n}$ (siendo n el número de poros multiramificados que conectan con el poro anterior) [27]. A continuación, Nagura e Im fabricaron una membrana de AAO con un diámetro de poro escalonado, ampliando químicamente el diámetro de poro tras los dos pasos de anodización en el mismo electrolito [31, 32]. Krishnan y Thompson [33] descubrieron un proceso de anodización por etapas utilizando dos electrolitos diferentes para producir poros con dos diámetros que se denominaron *nanofunnels*. Lee y col. [34] e Im y col. [32] publicaron la fabricación de AAO con diámetros de poro escalonados al ampliar los poros de la primera capa anodizada de un proceso de dos pasos, antes de una tercera anodización con el mismo potencial de anodización [4]. Este proceso produjo nanoporos con diámetros escalonados y la plantilla se utilizó para ayudar a la síntesis de nanotubos de carbono ramificados, [27] y *nanotrees* de oro [35]. Ho y col., demostraron mediante pruebas de hipótesis estadísticas que los subporos están restringidos por los límites de los poros anteriores [25].

Estos últimos investigadores también demostraron un aumento en la humectabilidad de la superficie de las estructuras de AAO ramificadas escalonadamente. Este hallazgo tiene implicaciones prácticas y permite emplear AAO ramificadas como plantillas precursoras de nanoestructuración polimérica.

Nuestro grupo de investigación está trabajando en esta nueva generación de plantillas ramificadas aunque no forma parte del trabajo presentado en esta tesis doctoral si bien se ha realizado puntualmente una aproximación al estudio.

2.1.3. Otros sistemas porosos

En las últimas cuatro décadas se han empleado varios tipos de geometrías porosas "huésped", es decir, nanocavidades para la obtención de polímeros funcionales con estructuras controladas. Estos incluyen, además de las plantillas de alúmina (AAO), zeolitas microporosas, silicatos mesoporosos, vidrios porosos, red o estructura organometálica (MOF), etc. [36-39]. Sin embargo, existen importantes diferencias geométricas en los materiales porosos, no solo en el tamaño de poro o la funcionalidad de la superficie, sino también en la interconexión de los mismos. La geometría de los poros incluye morfologías tubulares, esféricas o de tipo red, que pueden desordenarse o ensamblarse en matrices ordenadas.

Silicatos mesoporosos. En 1992, los investigadores de la compañía Mobil Oil patentaron y posteriormente publicaron [40] una nueva familia de materiales mesoporosos llamada M41S, cuya característica principal es tener un sistema de poros con una distribución regular. La síntesis de estos materiales fue el comienzo de la preparación de nuevos catalizadores de porosidad controlada dentro del rango de mesoporosos. Mobil Composition of Matter (MCM) es el nombre inicial dado para una serie de materiales mesoporosos. El número 41 (MCM-41) es uno de los miembros de esta familia de materiales y se caracteriza por una disposición hexagonal regular de poros cilíndricos, con un tamaño de diámetro entre 2.5-6 nm y una distribución de poros afilados [41].

Hoy en día, estos materiales se han empleado en estudios de la polimerización radical y en polimerizaciones Ziegler-Natta. Sin embargo, todavía hay algunas cuestiones que deben resolverse para estos materiales huésped, como el control del tamaño de poro, la estabilidad, la funcionalidad de la superficie, etc.

Los sistemas de red/estructura de metalo-orgánico (MOF), también llamados polímeros de coordinación porosa (PCP, *porous controlled polymers*), son un tipo de material que atrajo la atención debido a la ultra alta porosidad y área de superficie y un gran margen para la

funcionalización química. Estos materiales se hicieron candidatos para estudios de reacciones de polimerización en confinamiento debido a dichas propiedades. El progreso de la polimerización utilizando MOF como plantilla, ofrece varias ventajas como el control de la microestructura y macroestructura del polímero (peso molecular, estereoestructura, dimensiones, secuencia en copolímero de bloque, etc.).

Sin embargo, el uso de MOF tiene que mejorar ciertos aspectos como: el proceso de encapsulación de monómeros e iniciadores ya que requiere mucho trabajo y la recuperación de los polímeros que es muy costosa [42].

El vidrio poroso de tamaño controlado (CPG, *controlled porous glasses*) es un material de sílice producido a partir de un material a base de borosilicato que incluye poros de diámetro generalmente en el rango de nanómetros o micrómetros (entre 4.5 y 400 nm), con una porosidad entre 50-75 %. Entre las características más específicas, tienen una morfología típica de red de poros cilíndricos, una alta superficie y distribución uniforme del tamaño de poro, una alta resistencia química, térmica y mecánica, que resulta de una red de sílice rígida e incompresible, un comportamiento hidrofílico en la superficie que es fácilmente transformable en hidrofóbico mediante la fácil funcionalización de los grupos hidroxilo de la superficie interna, además de que debido a la posibilidad de modelar la microestructura, los vidrios porosos tienen un alto potencial como sistema modelo.

Los CPG han sido ampliamente utilizados en estudios de cinética y termodinámica de las reacciones de polimerización en confinamiento. Sin embargo, se basan en una red de canales interconectados, por lo que los resultados son diferentes a los del uso de nanocavidades como nanoreactores aislados. Además, la principal desventaja de este sistema es la difícil recuperación del polímero nanoestructurado para una aplicación final.

2.2 Polímeros Nanoestructurados

En la actualidad, las nanoestructuras como los nanotubos y nanofibras se han convertido en un tema de gran interés científico. La nanotecnología es actualmente una de las áreas científicas más estudiadas y se han desarrollado varios métodos para fabricar nanoestructuras 1D de polímeros.

Además, el potencial interés en campos biomédicos y varios campos de investigación científica (electrónica, óptica, sensores, catálisis y otros) ha llevado a desarrollar estructuras poliméricas jerárquicas 0D, 1D, 2D y 3D debido a su área específica grande, además de una interfaz heterogénea, sabiendo que ambos factores juegan un papel importante en la mejora del efecto a escala nanométrica. De hecho, tal y como se reporta en la bibliografía, los grandes desafíos en el campo de polímeros para aplicaciones de nanotecnología, como son el desarrollo de superficies hidrofílicas/hidrofóbicas, materiales con adhesión bioinspirada, nanoimpresión, dispositivos ópticos, dispositivos microelectrónicos, nanomotores, etc., exigen materiales poliméricos con morfologías sofisticadas a nivel nanométrico como: nanoestructuras unidimensionales, cóncavas, tubulares, esféricas, laminares o ramificadas, etc. [21, 27, 30, 43-48].

2.2.1. Nanomoldeo, plantillas AAO como nanomoldes

Generalmente, el principal interés para la elección de plantillas AAO precursoras de la nanoestructuración de polímeros radica en evitar algunos problemas que tienen otras técnicas para obtener dichas nanoestructuras poliméricas. El electrohilado, por ejemplo, no ofrece un control preciso sobre el diámetro de la fibra y no es fácil alcanzar diámetros por debajo de 100 nm. Además, es una técnica que presenta bajo grado de organización [49]. En el autoensambalado, la capacidad de algunos polímeros de bloque para autoensamblarse en diferentes morfologías bien organizadas, depende de la composición y las condiciones de preparación. Una desventaja significativa es que el espectro de materiales que pueden tener la capacidad intrínseca de auto organizarse es limitado [50-52]. El proceso litográfico, está limitado a unos pocos milímetros cuadrados y el costo de fabricación es alto [53, 54].

El *nanomolding* o infiltración de un polímero en plantillas AAO es uno de los principales métodos de nanoestructuración de polímeros. En la literatura, se han descrito muchos ejemplos específicos de infiltración de polímeros para fabricar nanoestructuras "a medida", tales como varillas, nanotubos y otras nanoestructuras jerárquicas más sofisticadas como ramificadas o piramidales. Mediante el empleo de plantillas AAO con diferentes métodos y condiciones de infiltración adecuados, ha sido posible preparar una gran variedad de nanoestructuras poliméricas de: poliestireno (PS), fluoruro de polivinilo (PVDF), polimetilmetacrilato (PMMA), etc., o incluso compuestos de polímeros nanoparticulados. Como resultado de decenas de trabajos previos, se ha perfeccionado el método de infiltración que permite preparar cada una de las nanoestructuras poliméricas específicas [2].

La infiltración de polímeros y su "confinamiento" en las plantillas de AAO ha permitido estudiar el "efecto del tamaño" en las propiedades del polímero. En efecto, el tamaño del material entra en conflicto con las características asociadas a los procesos físicos del polímero en la escala nanométrica [44, 55-65], en particular, en los procesos de cristalización: temperatura de cristalización, modificación de los mecanismos de nucleación y estructura del cristal, en la ralentización de la dinámica segmental y de la dinámica molecular, etc. Estos aspectos han sido ampliamente estudiados en la literatura [7, 56, 57, 66-72] y en el grupo de investigación [73-78]. Para ampliar la información se puede consultar la revisión bibliográfica "*A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates"* [22].

Sin embargo, la fabricación de nanoestructuras por infiltración de polímeros en plantillas AAO, presenta algunos inconvenientes. Por ejemplo, para la preparación de pilares sólidos de polimetacrilato metilo (PMMA) se necesita un largo tiempo de infiltración del polímero y alta temperatura. En el caso del polisopreno (PI), la infiltración del mismo provoca una alta degradación térmica del polímero. Para un polímero termoestable no es posible la infiltración.

La exploración y el desarrollo de enfoques alternativos para superar las limitaciones anteriores en los métodos asistidos por plantilla, dio como resultado, el método de polimerización *in situ* de un monómero en las plantillas AAO.

2.2.2. Polimerización en confinamiento, plantillas AAO como nanoreactores

Introducción

El empleo de los nanoporos de las plantillas AAO como nanoreactores para la polimerización de monómeros abre una gran cantidad de nuevas posibilidades para modular la morfología y las propiedades de los polímeros obtenidos e incluso modificar el propio proceso de polimerización.

En efecto, los sistemas AAO pueden proporcionar espacios internos lo suficientemente grandes como para contener diversos monómeros. Además, las restricciones geométricas de las nanocavidades pueden afectar al comportamiento en la inserción de monómero en la cadena polimérica y a su proceso de crecimiento. Este aspecto es clave para controlar las estructuras de cadena y sus morfologías macroscópicas. De la misma forma, el tamaño de poro es un parámetro importante, ya que los poros de menor tamaño producen materiales con un área superficial grande.

Los primeros estudios sobre las reacciones de polimerización en confinamiento fueron reportados por Martin y col. [79] y Pallikaris-Viras y col. [80] y se referían a la fabricación de nanotubos de polipirrol con plantillas AAO y la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en CPG, respectivamente. Algunos años después, se describió la polimerización de estireno en polímeros de coordinación porosa (PCP) por Kitagawa y col., en 2004 [81]; la polimerización de MMA por ATRP en confinamiento fue realizada por Gorman y col. en 2008 [82], etc. Estos trabajos son solo algunos ejemplos representativos de los reportados desde 1990 hasta alrededor de 2010. Los trabajos publicados desde entonces, se clasifican por mecanismo de reacción y se describen más adelante.

En la Figura 1.1 del capítulo anterior se ha recogido el gran avance experimentado en el estudio de las reacciones de polimerización en confinamiento.

Características de la reacción de polimerización en confinamiento

Como sucede en otros procesos convencionales de polimerización, cuando la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de confinamiento, las características principales de la cadena de polímero (estructura química, polidispersidad, peso molecular, secuencia, configuración de cadena, etc.) dependen de las condiciones de reacción y del mecanismo de

polimerización seleccionado. De hecho, el proceso de polimerización como cualquier reacción química, también depende en gran medida de la reactividad de las especies presentes, radicales, aniones, cationes, catalizadores, etc. y/o condiciones de reacción específicas como disolventes, difusión/interacción molecular, etc. [83-86]. Por lo tanto, si la reacción de polimerización se lleva a cabo en geometrías espacialmente restringidas, los efectos de confinamiento debido a restricciones geométricas, como la forma, dimensiones, etc., también podrían afectar a cualquiera de los pasos involucrados en el proceso de polimerización como la iniciación, propagación o crecimiento y terminación, y en consecuencia, a la estructura del polímero y la conversión de la reacción [42, 87-90].

Por ejemplo, en la polimerización por radicales libres, el proceso de propagación es el paso más relevante en el crecimiento de especies radicales y, en consecuencia, responsable del peso molecular final de los polímeros. Por lo tanto, cualquier parámetro que afecte a la difusión de las especies reactivas, el efecto jaula, el efecto vítreo y el efecto gel, también afectaría a la cinética de reacción, así como al peso molecular y al rendimiento [37, 91, 92]. En el método de polimerización por crecimiento en etapas, los monómeros bi o multifuncionales reaccionan para formar primero dímeros, luego trímeros, etc. a polímeros de cadena larga, dependiendo de la conversión alcanzada en la reacción. Por lo tanto, cualquier reducción fuerte de la parte inicial de la polimerización por etapas o la disminución de la Tg como consecuencia del grado de confinamiento, modificaría las curvas cinéticas [93].

A continuación se recoge brevemente los ejemplos más característicos sobre polimerización en plantillas de alúmina porosa, descritos en la bibliografía. Con el fin de estructurar la información sobre las mismas, estas se han clasificado por el mecanismo de polimerización.

Polimerización electroquímica

El primer trabajo sobre reacciones de polimerización electroquímica en nanocavidades AAO fue publicado por el grupo de Martin en 1990 [94]. A partir de entonces, debido al interés de sus propiedades electrónicas/físicas y su posible aplicación en dispositivos electrónicos, él mismo y otros autores publicaron estudios sobre la síntesis de diferentes polímeros como: polianilina (PANI), polipirrol (PPY), poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), o sus copolímeros, etc., aunque ninguno de estos trabajos se refiere al mecanismo de polimerización.

En la década de 1990, Martin y col. estudiaron la polimerización electroquímica de varios monómeros iónicos bajo diferentes condiciones de polimerización y plantillas. A lo largo de esos años, optimizaron el procedimiento y adoptaron un protocolo general basado en plantillas para la preparación de nanomateriales [95].

La síntesis electroquímica de nanotubos de poli (A-metilpirrol) se realizó primero dentro de membranas de policarbonato microporosas, disponibles con diámetros de 30 a 800 nm, bajo diversas condiciones de polimerización [96-99]. Los autores observaron que era ajustable el grosor de la pared del polímero resultante dentro de los nanoporos, eligiendo las condiciones de polimerización adecuadas. Así pues, mediante el control del tiempo de polimerización fue posible fabricar nanotubos de polipirrol huecos (tiempos de polimerización cortos) o fibrillas sólidas (tiempos de polimerización largos). Además, mediante espectroscopía de absorción infrarroja polarizada, Martin y su equipo observaron que las cadenas de polímeros de los materiales sintetizados en la plantilla de menores dimensiones, se orientaron. Esto les llevó a proponer que las mejoras de conductividad observadas en el polipirrol confinado eran parcialmente debidas a la orientación preferencial de la cadena de polímero.

A continuación, Pathasarathy y Martin estudiaron la polimerización de anilina en membranas de policarbonato microporoso [100]. A diferencia del polipirrol, los nanotubos de polianilina (PANI) no se cerraron, incluso a tiempos de polimerización largos [98]. Más tarde en 2001, Li y col. [101] publicaron sobre la síntesis de las nanofibrillas de copolímero de pirrol y anilina dentro de los poros de una membrana AAO microporosa. La microestructura fibrilar se confirmó mediante microscopía SEM y TEM y el resultado de la espectroscopía FTIR y el análisis termogravimétrico (TGA) reveló que ambos polímeros estaban involucrados en la formación de un copolímero en lugar de un compuesto. Posteriormente Xiong y col. [102] publicaron la síntesis de nanotubos de polianilina altamente ordenada mediante polimerización *in situ* utilizando AAO como nanoreactores. Descubrieron que el grado de dopaje del nanotubo PANI era mayor que el de la muestra en masa de PANI, y los autores lo atribuyeron a la forma cristalina de los nanotubos de polianilina, que hicieron que la cadena molecular del polímero se organizara de forma más ordenada (figura 2.3).

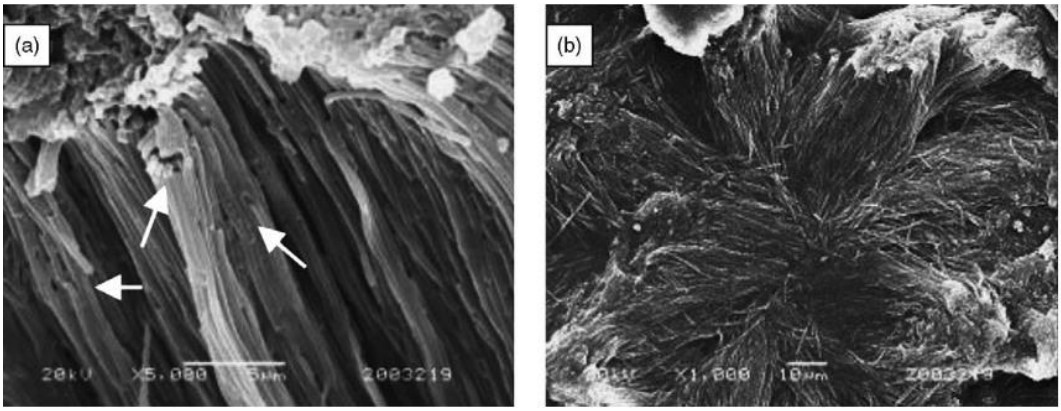


Figura 2.3. Imágenes de SEM de nanotubos de PANI a mayores aumentos (a) y a menor aumento (b). Figura reproducida con el permiso de [102] (©2004, Materials Research Bulletin).

Muy recientemente, en nuestro grupo de investigación, Blaszczyk-Lezak y col. [75] describieron la fabricación de nanoestructuras intrínsecamente conductoras (ICP) de PANI mediante la polimerización en el interior de plantillas AAO y los resultados se compararon con una matriz de polifluoruro de vinilo/nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), extrínsecamente conductora (ECP). A partir de los resultados de SEM (figura 2.4) los autores observaron la nanoestructura final de PANI y PVDF-MWCNT y confirmaron un buen alineamiento y gran uniformidad de las nanoestructuras en ambos casos. Además, mediante la espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS) demostraron la mejora de la conductividad eléctrica de las nanofibras de polianilina polimerizadas en las nanocavidades de AAO.

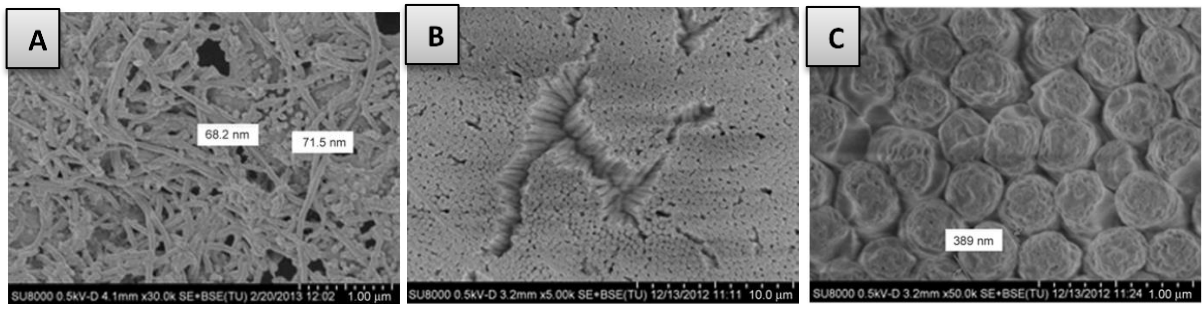


Figura 2.4. Diferentes fibras de PANI en plantillas AAO de: (a) 45 nm de diámetro de poro y (b) y (c) 300 nm. Figura reproducida con el permiso de [75] (©2016, eXPRESS Polymer Letters).

Otro ejemplo es la síntesis de poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) para aplicaciones de supercondensadores de alta potencia de Liu y col. [103]. En este caso, los nanotubos PEDOT se sintetizaron electroquímicamente en una membrana de alúmina porosa, y se confirmaron y caracterizaron mediante microscopía electrónica. Posteriormente, Ji-Woong

Back y col. [104] estudiaron la fabricación de nanotubos PEDOT conductores utilizando polimerización por deposición de vapor dentro de plantillas AAO con diámetros de 50 a 200 nm. Los autores pudieron determinar la estructura, así como las propiedades eléctricas y ópticas de los nanotubos PEDOT mediante el uso de espectroscopias de fotoelectrones de rayos X y Raman, microscopios electrónicos de transmisión y barrido, y microscopía de fuerza atómica.

Polimerización radical

Los primeros trabajos sobre la polimerización radical en nanoreactores AAO se focalizaron exclusivamente hacia la preparación de polímeros dentro de las nanocavidades, y no hacían referencia al mecanismo ni a la cinética del proceso de polimerización. En el año 2001, Kim y col. publicaron la polimerización de p-fenilen vinileno (PPV), por deposición química de vapor (CVD) del monómero de dicloro-p-xileno y la posterior deshidrocloración térmica del polímero, dentro de las plantillas de AAO de distinto tamaño de poro, entre 10 y 200 nm de diámetro, y en membrana de policarbonato [105, 106]. El estudio de las nanoestructuras obtenidas mediante microscopía SEM, espectroscopia IR y UV-vis, por espectroscopía Raman y de fotoluminiscencia, revelaron la formación de nanotubos y nanopilares sólidos cortos (*nanorods*) monodispersos.

En 2010, Duran y col. estudiaron la dependencia del diámetro de poro en el autoensamblaje y la dinámica segmental de nanopilares sólidos cortos de péptidos de poli (γ-bencil-L-glutamato), PBLG, confinados en AAO [7, 107]. Además, los autores propusieron una potencial aplicación como plataforma nanoporosa con una muy alta densidad de regiones funcionales distintas, si se injerta en la superficie una fina película de cadenas PBLG con múltiples cadenas laterales funcionales [108].

Más recientemente, Lee y col. [109] estudiaron la polimerización térmica del monómero de vinilo funcional VB-FNPD dentro de los poros de plantilla AAO. El objetivo perseguido fue poder fabricar nanocompuestos magnéticos de nanotubos de un polímero orgánico emisor de luz, utilizando nanotubos empleados como nanocontenedores de nanopartículas de Fe_3O_4. Mediante SEM, TEM y microscopía de barrido de láser confocal (CLSM) se caracterizaron los nanotubos de poli-VB-FNPD. Los resultados mostraron la naturaleza hueca del material, flexibilidad mecánica y semiconductividad junto con una fluorescencia azul

intensa (figura 2.5). El relleno de los nanotubos con nanopartículas de Fe_3O_4 dio lugar a nuevos nanocompuestos, esto es, a nanotubos magnéticos emisores de luz. Los autores sugirieron que el método propuesto permite fabricar nanotubos portadores de funciones deseadas mediante el diseño del monómero "ad hoc".

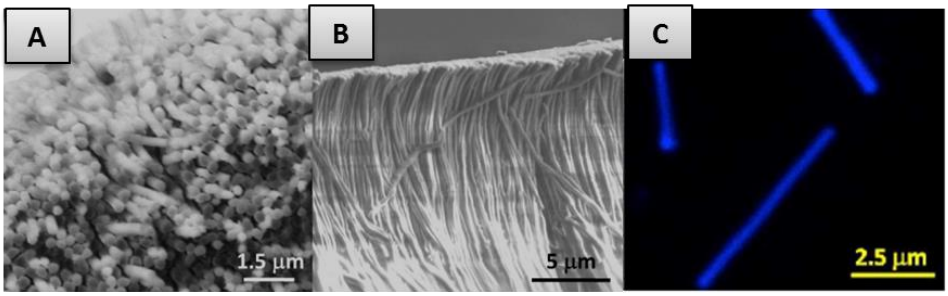


Figura 2.5. Imágenes de nanotubos de poli-VB-FNPD mediante SEM (a) y (b) y CLSM (c). Figura reproducida con el permiso de [109] (©2014, Chemical Communications).

En 2014 se publicó uno de los primeros estudios dedicados a la cinética de polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos dentro de plantillas AAO, llevado a cabo por Giussi y col. [110]. El estudio de la cinética de la polimerización de estireno (PS) con AIBN, en plantillas AAO de 35 nm de diámetro y en masa, a diferentes temperaturas, se siguió mediante la técnica de CRM y mediante la microscopía SEM los autores observaron las nanoestructuras obtenidas de poliestireno. El resultado cinético evidenció que la conversión de monómero con el tiempo de reacción exhibía un valor de velocidad de polimerización casi tres veces mayor que el de la polimerización convencional en masa. Por otro lado, para el poliestireno nanoestructurado, los resultados de SEC para todos los tiempos de reacción mostraron cromatogramas monomodales, al contrario que en masa que mostraron un comportamiento bimodal. La variación del valor del peso molecular promedio en peso y el índice de polidispersidad, fue también significativa, siendo los obtenidos en confinamiento más bajos que en masa (figura 2.6).

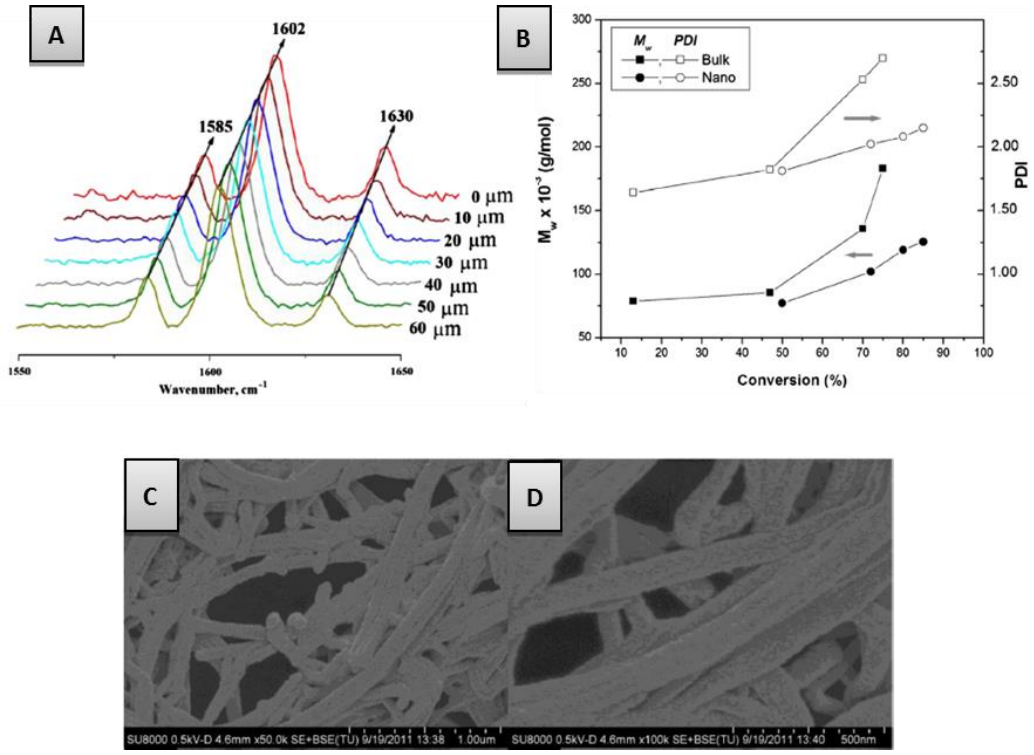


Figura 2.6. (A) Espectro Raman de PS_3 (de 1550 a 1650cm^{-1}) en función de la profundidad de las nanocavidades; (B) Mw y PDI determinado por SEC, en función de la conversión (%) de PS en masa y en confinamiento; (C) y (D) Imágenes de SEM de nanofibras de PS_6 de ≈35nm. Figura reproducida con el permiso de [110] (©2013, Polymer).

Más recientemente, Tarnacka y col. [111] llevaron a cabo la polimerización por radicales libres con AIBN como iniciador con monómeros iónicos en plantillas AAO. Como monómero iónico los autores seleccionaron el 1- butil-3-vinilimidazolio bis-(trifluorometanosulfonil) imida ([bvim] [NTf2]). Durante el estudio, para el seguimiento del progreso de las reacciones se utilizó DSC y los resultados se compararon con los obtenidos mediante la espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS). A partir de isotermas a 90 °C, los experimentos de DSC mostraron un desplazamiento pronunciado del pico exotérmico exhibiendo reacciones más rápidas en la polimerización en confinamiento, coincidiendo con la aceleración de la reacción a medida que aumentaba el grado de confinamiento. Este efecto es similar al observado en la polimerización en masa, que se acelera con el aumento de la temperatura de reacción [112-115]. Así pues, el trabajo confirma que la reactividad de los monómeros implicados en la reacción se ve fuertemente influenciada por las plantillas AAO. Además, el peso molecular aumentó en el caso de los polímeros obtenidos en el interior de los poros, comparados con los obtenidos en masa.

Continuando con el estudio de monómeros iónicos, los autores seleccionaron después el imidazolio 1-octil-3-vinilimidazolio bis (trifluorometanosulfonil) imida ([OVIM] [NTf2]) [116] como monómero iónico (con impedimento estérico) para el estudio de la polimerización por radicales libres y mediante transferencia de cadena de fragmentación por adición reversible (RAFT) en dos tipos de confinamiento: membranas nanoporosas AAO y sistemas comprimidos de alta presión. Cuando la reacción se llevó a cabo mediante polimerización por radicales libres, las diferencias fueron más pronunciadas entre las membranas AAO y los sistemas de alta presión, aunque en general se aumentó significativamente el control sobre la reacción y las propiedades del polielectrolito. En el caso de la polimerización por radicales libres en el interior de las membranas AAO (con 35 y 150 nm de diámetro), se obtuvo un peso molecular e índices de polidispersidad más elevados que en masa. Sin embargo, en la polimerización RAFT a alta presión, el peso molecular fue similar al obtenido en masa, pero la velocidad de reacción fue más rápida.

Polimerización por etapas

Mavaldi y col. llevaron a cabo el estudio teórico sobre el efecto de confinamiento en la polimerización por etapas controlada por difusión mediante simulación Monte Carlo [117]. Los autores llegaron a la conclusión de que el confinamiento modificaba las propiedades difusivas de los polímeros, lo que podía provocar que el sistema experimentara una cinética de reacción a mayor o menor velocidad en comparación con las polimerizaciones llevadas a cabo en masa, en función de la fuerza de las interacciones intermoleculares.

Choi y col. [118] en 2011, llevaron a cabo la reacción de polimerización en moldes AAO reutilizables, utilizando un prepolímero funcionalizado con un grupo acrilato que actúa como reticulante, para la obtención de nanopilares poliméricos de poliuretano de alta relación de aspecto uniformemente curvados (figura 2.7). Los autores estudiaron el colapso y la adherencia de dichos nanopilares en función de las dimensiones de la nanocavidad precursora, y propusieron aplicarlo como potencial adhesivo físico.

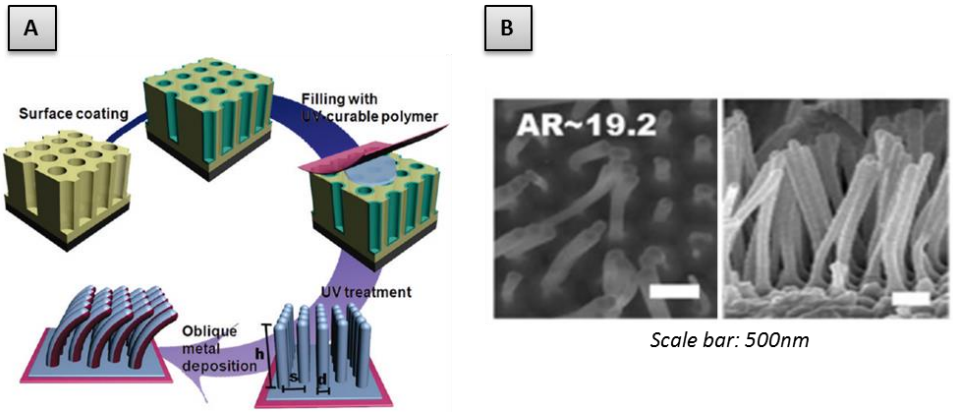


Figura 2.7. (A) Ilustración esquemática del procedimiento para la fabricación de nanopilares poliméricos *Janus* uniformemente doblados a partir de plantillas AAO. (B) Imágenes SEM de las vistas superior y lateral de nanopilares de 120nm de Acrilato de Poliuretano (PUA). Figura reproducida con el permiso de [118] (©2011, Langmuir).

En relación con el estudio cinético de las reacciones de polimerización por etapas en membranas AAO, las primeras publicaciones fueron de Tarnacka y col. y Maksym y col. en sistemas de epoxis [119, 120]. Los autores estudiaron la polimerización en membranas AAO y en masa de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) con anilina. Dichos estudios se centraron en la cinética de polimerización y la dinámica molecular mediante FT-IR y BDS, [93] y los autores encontraron que, al igual que en otros mecanismos de polimerización, la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento era más elevada que en masa, y aumentaba a mayor grado de confinamiento.

Muy recientemente en 2018, Sanz y col. [121], publicaron los efectos de confinamiento en la polimerización por etapas, en plantillas AAO con 35, 60, y 140 nm de diámetro, centrándose en el estudio cinético y la modelización de la propia reacción. La síntesis de poliuretanos nanoestructurados se llevó a cabo mediante trietilenglicol (TEG) y hexametilendiisocianato (HDI). Mediante espectroscopía FTIR se siguió la cinética de la polimerización en confinamiento y en masa y se observó que la primera tenía lugar más rápidamente. Mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) se obtuvo que tanto el peso molecular como la polidispersidad del polímero nanoestructurado tenían valores inferiores. La microscopía SEM confirmó la obtención de una superficie de PU nanoestructurada. Finalmente, desarrollaron un modelo matemático ajustado tanto a la polimerización en masa como a la polimerización en nanoreactores AAO que tenía en cuenta los efectos producidos por el confinamiento y las interacciones químicas con las paredes de los poros.

La hipótesis en la que se basaron los autores fue que el diisocianato reacciona con los OH de las paredes de los poros, es decir, da lugar a un efecto catalítico de la poliadición en nanoconfinamiento y, por tanto, a un aumento en la velocidad de polimerización durante las primeras etapas de la reacción.

Polimerización ATRP

Yue Cui y col. en 2005, estudiaron la polimerización ATRP dentro de membranas AAO modificadas superficialmente con aminosilano para la síntesis de nanotubos termosensibles de PNIPAM-co-MBAA [122]. La utilización de DSC permitió observar que los nanotubos de copolímero obtenido mostraban un alto comportamiento termosensible. Además, las medidas en tiempo real con AFM en ambiente acuoso, revelaron que los nanotubos sufrían cambios en la dimensión y forma con la variación de temperatura (figura 2.8).

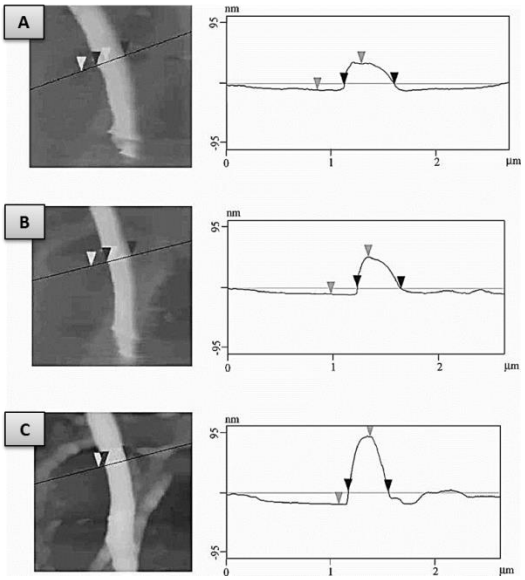


Figura 2.8. Imágenes de AFM del mismo nanotubo de PNIPAM-co-MBAA en agua a diferentes temperaturas (A) 22 °C; (B) 32 °C; (C) 40 °C. Figura reproducida con el permiso de [122] (©2005, Macromolecular Rapid Communications).

Más tarde, los mismos autores estudiaron la síntesis del copolímero PNIPAM-co-MBAA para diversas composiciones de copolímeros [123]. Mediante la utilización de SEM, TEM, AFM y GPC demostraron que cuando la concentración de monómero en el sistema de polimerización aumenta, el espesor de los nanotubos experimenta un incremento proporcional.

Posteriormente, en 2009, Li y col. [124], prepararon membranas de "activación" termosensibles con longitud y densidad controlables. El estudio se basó en el injerto de cadenas de poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) en los poros de plantillas AAO, mediante polimerización ATRP. En primer lugar, fijaron 3-aminopropil trietoxisilano (APTES) en las nanocavidades, seguidamente modificaron los poros con el iniciador bromuro de 2-bromoisobutirilo (BIBB) y posteriormente polimerizaron NIPAM desde la superficie. El trabajo experimental permitió estudiar el efecto de la temperatura, el tiempo del injerto, la concentración de alimentación de monómero NIPAM y la densidad de –Br, en las membranas AAO utilizadas.

En 2017, Sanz y col. [125] estudiaron la polimerización de microgeles PNIPAm-AAm con diferentes composiciones químicas en plantillas AAO (200 nm de diámetro) mediante ATRP iniciada en la superficie (SI-ATRP). A partir de la caracterización por espectroscopias IR y Raman se determinó la composición química de los polímeros, mediante SEM se confirmó la morfología de las nanoestructuras obtenidas y mediante AFM se evaluó la topografía y las propiedades mecánicas de los nanopilares de PNIPAm-AAm, por debajo y por encima de la LCST (*Lower critical solution temperature*). Los resultados respaldaron la hipótesis de que a medida que la temperatura aumentaba por encima de la LCST, se encontraba una mayor concentración de unidades hidrofílicas cerca de la superficie, lo que conducía a una mayor hidrofilia.

En un trabajo posterior, Giussi y col. [126] estudiaron el desarrollo de nanopilares de PNIPAm termosensibles que muestren una mayor respuesta a través de la inserción de nanopartículas magnéticas. Los autores llevaron a cabo la polimerización dentro de plantillas AAO (200 nm de diámetro) de NIPAm-AAm en presencia de nanopartículas de Fe_3O_4 (figura 2.9ABD). Los resultados mostraron que al aumentar la temperatura por encima de la temperatura de transición de fase de volumen (VPTT, *volume phase transition temperature*), la incorporación de nanopartículas magnéticas en los nanopilares PNIPAm-AAm aumenta drásticamente la rigidez e hidrofobicidad de las muestras (figura 2.9E). Además, los resultados mostraron que según la cantidad de nanopartículas incorporadas, la respuesta magnética es proporcional. En base a los resultados encontrados de aumento de la rigidez con la variación de temperatura cercana a la temperatura del cuerpo humano, los autores

propusieron que estos sustratos se puedan considerar como *scaffolds* "inteligentes" para su aplicación potencial en el cultivo celular y para hipertermia magnética.

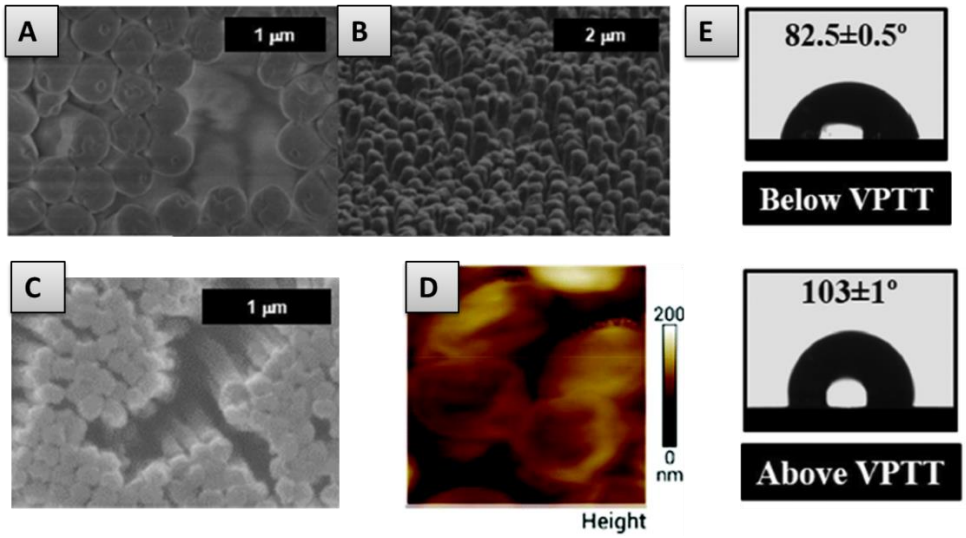


Figura 2.9. Imágenes de SEM de nanopilares de Fe3O4-PNIPAm (A) y (B) y de PNIPAm (no magnético) (C); Imágenes topográficas mediante AFM de nanopilares de Fe_3O_4-PNIPAm (1 µm × 1 µm) a 35 °C (D); Ángulo de contacto de nanopilares de Fe_3O_4-PNIPAm a 25 °C (arriba) y a 35 °C (abajo) (E). Figura reproducida con el permiso de [126] (©2018, Nanoscale).

Otras reacciones de polimerización

También se han publicado en la literatura algunos ejemplos de polimerización de coordinación y polimerización por apertura de anillo, dentro de plantillas AAO. Aunque no se describen en detalle, como ejemplos característicos caben citar: la polimerización de coordinación de etileno [127], la polimerización de coordinación de estireno [128] y la polimerización por apertura de anillo de caprolactona [129], entre otros.

2.3. Polimerización de acrilatos en confinamiento en AAO

Dado que en el presente trabajo se han utilizado acrilatos para los estudios de las reacciones de polimerización y copolimerización, a continuación se describen con más detalle dos de los acrilatos más estudiados en la bibliografía y en nuestro grupo de investigación:

2.3.1. Polimerización perfluorododecilo (FA)

Salsamendi y col. [130] estudiaron la cinética de polimerización de acrilato de perfluorododecilo (FA) por radicales libres a 70 °C en una plantilla AAO usando AIBN como iniciador, para obtener una superficie polimérica nanoestructurada superhidrofóbica. Los autores desarrollaron un modelo matemático para describir la cinética de una polimerización por radicales libres en el nanoreactor AAO con el correspondiente efecto de nanoconfinamiento. El seguimiento de la reacción de polimerización en confinamiento se llevó a cabo mediante espectroscopía Raman (figura 2.10A).

El modelo matemático desarrollado para la polimerización en confinamiento fue planteado con el objetivo de explicar la disminución en la velocidad de polimerización en dichas reacciones. Los autores observaron un buen ajuste entre el modelo compartimentado y los datos experimentales (figura 2.10B). Esto es, el modelo propuesto predijo con precisión la disminución del tiempo de polimerización a medida que disminuye el diámetro de poro ya que aumenta la probabilidad de terminación, como consecuencia de la mayor concentración de radicales locales.

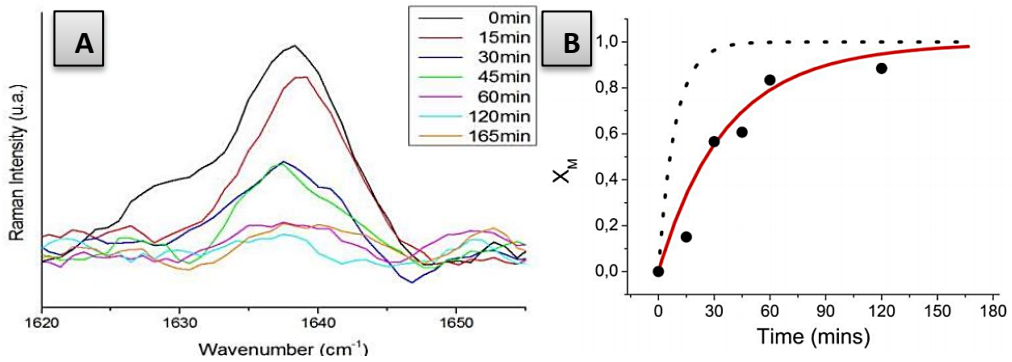


Figura 2.10. (A) Espectro Raman (de 1600 a 1620 cm^{-1}) del seguimiento del enlace C=C durante la polimerización in situ de PFA en AAO; (B) Gráfico de conversión vs tiempo para la polimerización de PFA en AAO. Los puntos son los ensayos experimentales y las líneas punteada y continua representan la predicción del modelo para polimerización en masa y nanoconfinada, respectivamente. Figura reproducida con el permiso de [130] (©2015, RSC Advances).

Una consecuencia importante de estos estudios es el hecho de que el carácter hidrofóbico de las superficies del PFA nanoestructurado aumentó considerablemente con la nanoestructuración del polímero. El ángulo de contacto pasó de 114° (en masa) a 159° (nanopilares con 250 nm de diámetro y 1,5 µm de longitud).

2.3.2. Polimerización metacrilato de metilo (MMA)

Uno de los metacrilatos más estudiados y referencia de esta tesis doctoral es el metacrilato de metilo (MMA). El MMA se ha homopolimerizado en condiciones de confinamiento mediante polimerización por radicales libres y controlada por transferencia de átomo (ATRP), entre otros. La experiencia en el grupo sobre dicha polimerización y los datos reportados en la bibliografía, servirán de punto de partida para el desarrollo de la copolimerización en confinamiento de los acrilatos seleccionados en la presente tesis doctoral.

Polimerización FRP de MMA

Sanz y col. [131] estudiaron la cinética de la polimerización en confinamiento de metacrilato de metilo por radicales libres a 60, 70, 80 y 90 °C con AIBN como iniciador, utilizando plantillas AAO. La técnica de DSC permitió el seguimiento de la cinética de reacción en confinamiento y en masa (figura 2.11A). El estudio de la evolución de la reacción en confinamiento mostró una polimerización iniciada más rápidamente y un fuerte efecto de gel para todos los casos, lo que condujo a una conversión limitante (figura 2.11B). También se observó que cuando aumenta la temperatura de reacción, la conversión máxima obtenida aumenta y el efecto gel parece ser mayor. Además, cuanto mayor es el grado de confinamiento se observó una polimerización mucho más rápida. Finalmente, en todos los casos estudiados, se obtuvo que el peso molecular era considerablemente menor en los polímeros obtenidos en confinamiento comparados con los obtenidos en masa.

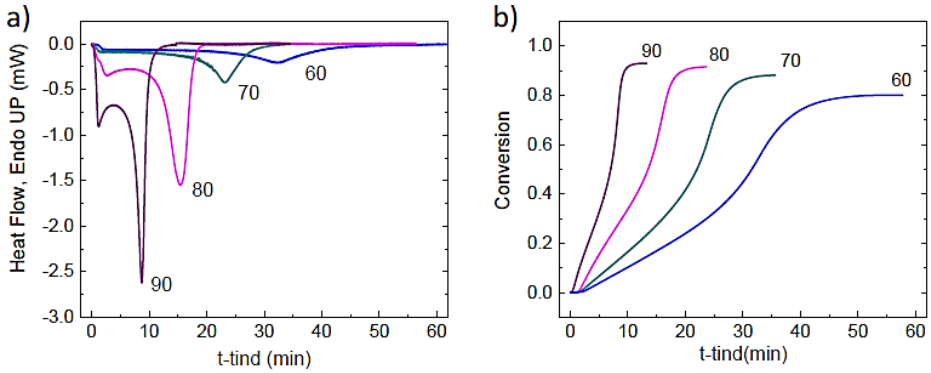


Figura 2.11. A) Flujo de calor medido en la polimerización de confinamiento de MMA en plantillas AAO de 60 nm a diferentes temperaturas, bajo condiciones isotermas. b) Evolución de la conversión con el tiempo. Figura reproducida con el permiso de [131] (©2017, Macromolecules).

Los autores sugirieron que el aumento de velocidad de polimerización en confinamiento, en la fase inicial, podía deberse a la rápida descomposición de la molécula iniciadora en las plantillas AAO. Esta hipótesis fue confirmada mediante DSC, donde se observó la descomposición de AIBN de forma significativamente más rápida que en masa. Por otro lado, el estudio mostró que los polímeros obtenidos en confinamiento tenían una mayor temperatura de transición vítrea, peso molecular menor y una dispersidad más uniforme. Los autores demostraron que la cinética de polimerización se ve fuertemente afectada por los efectos de la polimerización en confinamiento con AAO.

Polimerización ATRP de MMA

Gorman y col., estudiaron el efecto de la geometría sobre el peso molecular y la polidispersidad del polímero obtenido mediante polimerización ATRP de metacrilato de metilo iniciada en la superficie de plantillas AAO [82]. La escisión de las cadenas de los sustratos empleando fluoruro de hidrógeno se evidenció mediante la espectroscopía infrarroja FTIR a partir de la evolución de las bandas de Si-OH, C-H, C=O y Si-O (figura 2.12). El espectro de PMMA extraído de las AAO (azul) es idéntico al medido en la muestra estándar de PMMA (línea verde).

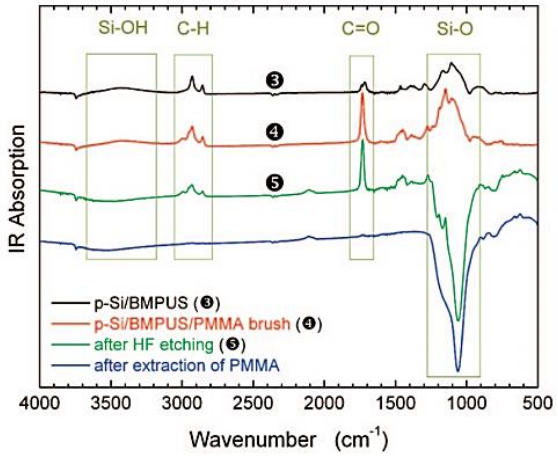


Figura 2.12. Espectros FTIR de AAO modificadas con el iniciador BMPUS (línea negra) y AAO con fibrillas (*brushes)* de PMMA (línea roja). Espectro FTIR de PMMA extraído de la AAO (azul) y espectro de PMMA estándar (línea verde). Figura reproducida con el permiso de [82] (©2008, Macromolecules).

Los autores obtuvieron además, que los polímeros de PMMA extraídos de las AAO mostraban pesos moleculares menores que los PMMA obtenidos en solución y que el PMMA obtenido en confinamiento tenía una mayor distribución de tamaños que el polímero obtenido en solución. Los autores propusieron que las menores tasas de crecimiento y mayor polidispersidad de las cadenas es uno de los efectos de la polimerización en confinamiento.

2.4. Propiedades-Aplicaciones de polímeros nanoestructurados

Las propiedades de los polímeros en confinamiento dependen no solo de la estructura química del polímero sino también de su topografía nanométrica. En efecto, cuando un polímero es sometido a un proceso de nanofabricación/nanoconfinamiento en las nanocavidades de una plantilla AAO, las propiedades físicas del polímero como la cristalización, dinámica molecular y segmental, etc., varían notablemente respecto al polímero en masa. Ello se debe a los llamados "efectos de confinamiento", como consecuencia de la baja dimensionalidad del material confinado en los poros de AAO.

El presente trabajo de tesis doctoral está dedicado al estudio de la influencia del grado de confinamiento en los aspectos químicos de la reacción de polimerización y a la determinación de ciertas propiedades de los polímeros nanaoestructurados obtenidos. A lo largo del trabajo se evaluarán algunas de las propiedades químicas, térmicas, superficiales y nanomecánicas de los polímeros nanoestructurados que pueden verse afectadas por el confinamiento, sin ser un estudio exhaustivo. En los últimos años, han surgido numerosos laboratorios dedicados al estudio de la influencia del confinamiento en las propiedades del polímero. Para profundizar más en el estudio de la dependencia de la nanoestructuración en las propiedades se puede consultar en la bibliografía numerosas referencias que explican la influencia del confinamiento en los fenómenos de nucleación, cinética de cristalización, grado de cristalinidad y orientación del cristal, dinámica segmental, propiedades reológicas, etc. [7, 57, 66, 70]. También se pueden consultar las contribuciones de nuestro grupo de investigación sobre *los efectos del confinamiento del polímero en nanocavidades de AAO en la microestructura y en las propiedades de los materiales poliméricos* [22, 132, 133].

La preparación de polímeros nanoestructurados por medio de plantillas de AAO a partir de diversos métodos de fabricación, desarrollados en diferentes laboratorios (incluido el nuestro), ha dado lugar a la obtención de distintas estructuras nanométricas jerarquizadas, lo que ha abierto un abanico de nuevas posibles aplicaciones para estos materiales: fibras sólidas como polímeros conductores [75], nanocilindros núcleo-corteza como hilos conductores flexibles [134], compuestos de polímero y nanopartículas magnéticas como nanohilos magnéticos [135], superficies poliméricas nanoestructuradas como andamios

(*scaffolds*) para la adhesión/regeneración tisular [136, 137], polímeros fluorados nanoestructurados como superficies superhidrofóbicas [130], etc.

Consideración general

Como se ha recogido a lo largo del presente capitulo, existe gran interés en el estudio de las reacciones de polimerización en confinamiento en plantillas AAO. Sin embargo, todavía son escasos los trabajos que han informado sobre la influencia de los efectos de confinamiento de las plantillas AAO en la propia cinética de polimerización y en el peso molecular del polímero resultante. En la mayoría de los casos, se ha limitado a las reacciones de polimerización por radicales libres (FRP) y no se ha planteado el estudio cinético y comparativo de la reacción mediante otros mecanismos de polimerización como polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP) o por polimerización mediada por nitróxidos (NMP). El seguimiento cinético de la polimerización en confinamiento, en todos los casos, se ha seguido exclusivamente por CDB, BDS, espectroscopia Raman o espectroscopía FTIR, y en ningún caso por espectroscopía RMN.

En el caso particular de las reacciones de copolimerización en confinamiento, no hay ningún estudio bibliográfico que describa el proceso ni que analice como se ven afectadas las relaciones de reactividad en un espacio restringido.

En base a estas consideraciones generales se han propuesto los objetivos de la presente tesis doctoral que se recogen en el capítulo 1 "Introducción general y objetivos".

2.5. Bibliografía

[1] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. science. 1995;268:1466-8.
[2] Martin J, Mijangos C. Tailored polymer-based nanofibers and nanotubes by means of different infiltration methods into alumina nanopores. Langmuir. 2008;25:1181-7.
[3] Masuda H, Yada K, Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. Japanese Journal of Applied Physics. 1998;37:L1340.
[4] Lee W, Ji R, Gösele U, Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. Nature materials. 2006;5:741-7.
[5] Lee W, Schwirn K, Steinhart M, Pippel E, Scholz R, Gösele U. Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium. Nature nanotechnology. 2008;3:234-9.
[6] Lee W, Park S-J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. Chemical reviews. 2014;114:7487-556.
[7] Duran H, Gitsas A, Floudas G, Mondeshki M, Steinhart M, Knoll W. Poly (γ-benzyl-L-glutamate) peptides confined to nanoporous alumina: Pore diameter dependence of self-assembly and segmental dynamics. Macromolecules. 2009;42:2881-5.
[8] Grimm S, Giesa R, Sklarek K, Langner A, Gösele U, Schmidt H-W, et al. Nondestructive replication of self-ordered nanoporous alumina membranes via cross-linked polyacrylate nanofiber arrays. Nano Letters. 2008;8:1954-9.
[9] Ok S, Steinhart M, Serbescu A, Franz C, Vaca Chávez Fn, Saalwächter K. Confinement effects on chain dynamics and local chain order in entangled polymer melts. Macromolecules. 2010;43:4429-34.
[10] Wang Y, Gösele U, Steinhart M. Mesoporous polymer nanofibers by infiltration of block copolymers with sacrificial domains into porous alumina. Chemistry of Materials. 2008;20:379-81.
[11] Zhang M, Dobriyal P, Chen J-T, Russell TP, Olmo J, Merry A. Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts. Nano letters. 2006;6:1075-9.
[12] Dobriyal P, Xiang H, Kazuyuki M, Chen J-T, Jinnai H, Russell TP. Cylindrically confined diblock copolymers. Macromolecules. 2009;42:9082-8.
[13] Steinhart M, Wendorff J, Greiner A, Wehrspohn R, Nielsch K, Schilling J, et al. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. Science. 2002;296:1997-.
[14] Steinhart M, Senz S, Wehrspohn RB, Gösele U, Wendorff JH. Curvature-directed crystallization of poly (vinylidene difluoride) in nanotube walls. Macromolecules. 2003;36:3646-51.
[15] Guan Y, Liu G, Ding G, Yang T, Müller AJ, Wang D. Enhanced crystallization from the glassy state of poly (L-lactic acid) confined in anodic alumina oxide nanopores. Macromolecules. 2015;48:2526-33.
[16] Guan Y, Liu G, Gao P, Li L, Ding G, Wang D. Manipulating crystal orientation of poly (ethylene oxide) by nanopores. ACS Macro Letters. 2013;2:181-4.
[17] Thompson G, Wood G. Porous anodic film formation on aluminium. Nature. 1981;290:230-2.

[18] O'sullivan J, Wood G. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences. 1970;317:511-43.
[19] Jessensky O, Müller F, Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. Applied physics letters. 1998;72:1173-5.
[20] Patermarakis G, Tzouvelekis D. Development of a strict kinetic model for the growth of porous anodic Al2O3 films on aluminium. Electrochimica acta. 1994;39:2419-29.
[21] Jani AMM, Losic D, Voelcker NH. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. Progress in Materials Science. 2013;58:636-704.
[22] Mijangos C, Hernandez R, Martin J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates. Progress in Polymer Science. 2016;54:148-82.
[23] Rath A, Theato P. Advanced AAO Templating of Nanostructured Stimuli-Responsive Polymers: Hype or Hope? Advanced Functional Materials. 2019;30(2):1902959.
[24] Liu S, Tang S, Zhou H, Fu C, Huang Z, Liu H, et al. Fabrication of AAO films with controllable nanopore size by changing electrolytes and electrolytic parameters. Journal of Solid State Electrochemistry. 2013;17:1931-8.
[25] Ho AYY, Gao H, Lam YC, Rodriguez I. Controlled Fabrication of Multitiered Three-Dimensional Nanostructures in Porous Alumina. Advanced Functional Materials. 2008;18:2057-63.
[26] Tian Y, Meng G, Biswas SK, Ajayan PM, Sun S, Zhang L. Y-branched Bi nanowires with metal–semiconductor junction behavior. Applied physics letters. 2004;85:967-9.
[27] Meng G, Jung YJ, Cao A, Vajtai R, Ajayan PM. Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2005;102:7074-8.
[28] Yuan Z-h, Huang H, Liu L, Fan S-s. Controlled growth of carbon nanotubes in diameter and shape using template-synthesis method. Chemical Physics Letters. 2001;345:39-43.
[29] Zhang L, Cheng B, Shi W, Samulski ET. In-situ electrochemical synthesis of 1-dimensional alumina nanostructures. Journal of Materials Chemistry. 2005;15:4889-93.
[30] Jo H, Haberkorn N, Pan J-A, Vakili M, Nielsch K, Theato P. Fabrication of chemically tunable, hierarchically branched polymeric nanostructures by multi-branched anodic aluminum oxide templates. Langmuir. 2016;32:6437-44.
[31] Nagaura T, Takeuchi F, Inoue S. Fabrication and structural control of anodic alumina films with inverted cone porous structure using multi-step anodizing. Electrochimica Acta. 2008;53:2109-14.
[32] Im W, Cho Y, Choi G, Yu F, Kim D. Stepped carbon nanotubes synthesized in anodic aluminum oxide templates. Diamond and related materials. 2004;13:1214-7.
[33] Krishnan R, Thompson CV. Monodomain High-Aspect-Ratio 2D and 3D Ordered Porous Alumina Structures with Independently Controlled Pore Spacing and Diameter. Advanced materials. 2007;19:988-92.
[34] Lee JS, Gu GH, Kim H, Jeong KS, Bae J, Suh JS. Growth of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube. Chemistry of Materials. 2001;13:2387-91.
[35] Cheng W, Steinhart M, Gösele U, Wehrspohn RB. Tree-like alumina nanopores generated in a non-steady-state anodization. Journal of Materials Chemistry. 2007;17:3493-5.

[36] El Hankari S, Bousmina M, El Kadib A. Biopolymer@ Metal-Organic Framework Hybrid Materials: A Critical Survey. Progress in Materials Science. 2019:100579.
[37] Zhao HY, Yu ZN, Begum F, Hedden RC, Simon SL. The effect of nanoconfinement on methyl methacrylate polymerization: Tg, molecular weight, and tacticity. Polymer (United Kingdom). 2014;55:4959-65.
[38] Distefano G, Suzuki H, Tsujimoto M, Isoda S, Bracco S, Comotti A, et al. Highly ordered alignment of a vinyl polymer by host–guest cross-polymerization. Nature chemistry. 2013;5:335.
[39] Xue L, Sanz B, Luo A, Turner KT, Wang X, Tan D, et al. Hybrid surface patterns mimicking the design of the adhesive toe pad of tree frog. ACS nano. 2017;11:9711-9.
[40] Kresge C, Leonowicz M, Roth WJ, Vartuli J, Beck J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. nature. 1992;359:710-2.
[41] Soler-Illia GJdA, Sanchez C, Lebeau B, Patarin J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. Chemical reviews. 2002;102:4093-138.
[42] Hu Z, Zhao DAN. Polymerization within confined nanochannels of porous metal-organic frameworks. Journal of Molecular and Engineering Materials. 2013;01:1330001.
[43] Xu Q, Meng G, Han F. Porous AAO template-assisted rational synthesis of large-scale 1D hybrid and hierarchically branched nanoarchitectures. Progress in Materials Science. 2018;95:243-85.
[44] Zhang C, Li L, Wang X, Xue G. Stabilization of Poly (methyl methacrylate) Nanofibers with Core–Shell Structures Confined in AAO Templates by the Balance between Geometric Curvature, Interfacial Interactions, and Cooling Rate. Macromolecules. 2017;50:1599-609.
[45] Sanz Bn, Blaszczyk-Lezak I, Mijangos C, Palacios JK, Müller AJ. New Double-Infiltration Methodology to Prepare PCL–PS Core–Shell Nanocylinders Inside Anodic Aluminum Oxide Templates. Langmuir. 2016;32:7860-5.
[46] Chen J-T, Wei T-H, Chang C-W, Ko H-W, Chu C-W, Chi M-H, et al. Fabrication of polymer nanopeapods in the nanopores of anodic aluminum oxide templates using a double-solution wetting method. Macromolecules. 2014;47:5227-35.
[47] Ko H-W, Chi M-H, Chang C-W, Chu C-W, Luo K-H, Chen J-T. Fabrication of Core–Shell Polymer Nanospheres in the Nanopores of Anodic Aluminum Oxide Templates Using Polymer Blend Solutions. ACS Macro Letters. 2015;4:717-20.
[48] Blaszczyk-Lezak I, Juanes D, Martín J, Mijangos C. Gecko-like Branched Polymeric Nanostructures from Nanoporous Templates. Langmuir. 2018;34:11449-53.
[49] Lu X, Wang C, Wei Y. One-dimensional composite nanomaterials: Synthesis by electrospinning and their applications. Small. 2009;5:2349-70.
[50] Kimizuka N, Shimizu T. Self-assembly of supramolecular nanofibers. Self-Assembled Nanomaterials I. 2008:1-26.
[51] Shimizu T. Self-assembled nanomaterials II: Nanotubes: Springer; 2008.
[52] Hamley I. Nanotechnology with soft materials. Angewandte Chemie International Edition. 2003;42:1692-712.
[53] Ito T, Okazaki S. Pushing the limits of lithography. Nature. 2000;406:1027-31.
[54] Ji Q, Chen Y, Ji L, Jiang X, Leung K-N. Ion beam imprinting system for nanofabrication. Microelectronic engineering. 2006;83:796-9.
[55] Wu H, Higaki Y, Takahara A. Molecular self-assembly of one-dimensional polymer nanostructures in nanopores of anodic alumina oxide templates. Progress in Polymer Science. 2018;77:95-117.

[56] Duran H, Steinhart M, Butt H-Jr, Floudas G. From heterogeneous to homogeneous nucleation of isotactic poly (propylene) confined to nanoporous alumina. Nano letters. 2011;11:1671-5.
[57] Politidis C, Alexandris S, Sakellariou G, Steinhart M, Floudas G. Dynamics of Entangled cis-1, 4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. Macromolecules. 2019;52(11):4185-95.
[58] Schlegel I, Muñoz-Espí R, Renz P, Lieberwirth I, Floudas G, Suzuki Y, et al. Crystallinity tunes permeability of polymer nanocapsules. Macromolecules. 2017;50:4725-32.
[59] Li L, Zhou D, Huang D, Xue G. Double glass transition temperatures of poly (methyl methacrylate) confined in alumina nanotube templates. Macromolecules. 2013;47:297-303.
[60] Jiang Q, Ward MD. Crystallization under nanoscale confinement. Chemical Society Reviews. 2014;43:2066-79.
[61] Napolitano S, Glynos E, Tito NB. Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces. Reports on Progress in Physics. 2017;80:036602.
[62] Krutyeva M, Wischnewski A, Monkenbusch M, Willner L, Maiz J, Mijangos C, et al. Effect of nanoconfinement on polymer dynamics: surface layers and interphases. Physical review letters. 2013;110:108303.
[63] Tsui O, Russell T, Hawker C. Effect of interfacial interactions on the glass transition of polymer thin films. Macromolecules. 2001;34:5535-9.
[64] Su C, Shi G, Li X, Zhang X, Müller AJ, Wang D, et al. Uniaxial and Mixed Orientations of Poly (ethylene oxide) in Nanoporous Alumina Studied by X-ray Pole Figure Analysis. Macromolecules. 2018;51:9484-93.
[65] Shi G, Liu G, Su C, Chen H, Chen Y, Su Y, et al. Reexamining the crystallization of poly (ε-caprolactone) and isotactic polypropylene under hard confinement: nucleation and orientation. Macromolecules. 2017;50:9015-23.
[66] Shi G, Guan Y, Liu G, Müller AJ, Wang D. Segmental Dynamics Govern the Cold Crystallization of Poly(lactic acid) in Nanoporous Alumina. Macromolecules. 2019;52:6904-12.
[67] Su C, Chen Y, Shi G, Li T, Liu G, Müller AJ, et al. Crystallization Kinetics of Poly(ethylene oxide) under Confinement in Nanoporous Alumina Studied by in Situ X-ray Scattering and Simulation. Langmuir. 2019;35:11799-808.
[68] Shi G, Liu G, Su C, Chen H, Chen Y, Su Y, et al. Reexamining the Crystallization of Poly(ε-caprolactone) and Isotactic Polypropylene under Hard Confinement: Nucleation and Orientation. Macromolecules. 2017;50:9015-23.
[69] Michell RM, Müller AJ. Confined crystallization of polymeric materials. Progress in Polymer Science. 2016;54-55:183-213.
[70] Müller AJ, Hu W. Introduction to the “The effects of confinement on polymeric thermal transitions and nanostructuring” Special Volume. Progress in Polymer Science. 2016;100:1-2.
[71] Alexandris S, Papadopoulos P, Sakellariou G, Steinhart M, Butt H-Jr, Floudas G. Interfacial energy and glass temperature of polymers confined to nanoporous alumina. Macromolecules. 2016;49:7400-14.
[72] Nikovia C, Theodoridis L, Alexandris S, Bilalis P, Hadjichristidis N, Floudas G, et al. Macromolecular Brushes by Combination of Ring-Opening and Ring-Opening Metathesis Polymerization. Synthesis, Self-Assembly, Thermodynamics, and Dynamics. Macromolecules. 2018;51:8940-55.

[73] Michell RM, Blaszczyk-Lezak I, Mijangos C, Müller AJ. Confined crystallization of polymers within anodic aluminum oxide templates. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2014;52:1179-94.
[74] Lastra ML, Molinuevo MS, Blaszczyk-Lezak I, Mijangos C, Cortizo MS. Nanostructured fumarate copolymer-chitosan crosslinked scaffold: An in vitro osteochondrogenesis regeneration study. Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2018;106:570-9.
[75] Blaszczyk-Lezak I, Desmaret V, Mijangos C. Electrically conducting polymer nanostructures confined in anodized aluminum oxide templates (AAO). eXPRESS Polymer Letters. 2016;10(3):259-72.
[76] Blaszczyk-Lezak I, Hernández M, Mijangos C. One Dimensional PMMA Nanofibers from AAO Templates. Evidence of Confinement Effects by Dielectric and Raman Analysis. Macromolecules. 2013;46:4995-5002.
[77] Pérez JM. Nanoestructuras poliméricas unidimensionales" a la carta". Del confinamiento a las potenciales aplicaciones. *Tesis Doctoral*: Universidad Complutense de Madrid; 2010.
[78] Sancho JM. Fabrication of polymer nanostructures by template synthesis and polymer properties under confinement. *PhD Thesis*: Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea; 2013.
[79] Penner RM, Martin CR. Controlling the morphology of electronically conductive polymers. Journal of the Electrochemical Society. 1986;133:2206-7.
[80] Pallikari-Viras F, Li X, King TA. Thermal analysis of PMMA/gel silica glass composites. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1996;7:203-9.
[81] Kitagawa S, Kitaura R, Noro Si. Funktionale poröse Koordinationspolymere. Angewandte Chemie. 2004;116:2388-430.
[82] Gorman CB, Petrie RJ, Genzer J. Effect of substrate geometry on polymer molecular weight and polydispersity during surface-initiated polymerization. Macromolecules. 2008;41:4856-65.
[83] Odian G. Principles of polymerization: John Wiley & Sons; 2004.
[84] Fontanille M, Guyot A. Recent advances in mechanistic and synthetic aspects of polymerization: Springer Science & Business Media; 2012.
[85] Vivaldo-Lima E, Saldívar-Guerra E. Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing: Wiley Online Library; 2013.
[86] Buback M, van Herk AM. Radical polymerization: kinetics and mechanism: John Wiley & Sons; 2007.
[87] Tajima K, Aida T. Controlled polymerizations with constrained geometries. Chemical Communications. 2000:2399-412.
[88] Uemura T, Ono Y, Kitagawa K, Kitagawa S. Radical polymerization of vinyl monomers in porous coordination polymers: Nanochannel size effects on reactivity, molecular weight, and stereostructure. Macromolecules. 2008;41:87-94.
[89] Moller K, Bein T, Fischer RX. Entrapment of PMMA polymer strands in micro-and mesoporous materials. Chemistry of Materials. 1998;10:1841-52.
[90] Moller K, Bein T. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. Chemistry of Materials. 1998;10:2950-63.
[91] Uemura T, Horike S, Kitagawa K, Mizuno M, Endo K, Bracco S, et al. Conformation and molecular dynamics of single polystyrene chain confined in coordination nanospace. Journal of the American Chemical Society. 2008;130:6781-8.

[92] Stickler M, Panke D, Hamielec A. Polymerization of methyl methacrylate up to high degrees of conversion: Experimental investigation of the diffusion-controlled polymerization. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1984;22:2243-53.
[93] Tarnacka M, Dulski M, Starzonek S, Adrjanowicz K, Mapesa EU, Kaminski K, et al. Following kinetics and dynamics of DGEBA-aniline polymerization in nanoporous native alumina oxide membranes – FTIR and dielectric studies. Polymer. 2015;68:253-61.
[94] Liu C, Espenscheid MW, Chen WJ, Martin CR. Electrochemical synthesis of ultrathin-film composite membranes. Journal of the American Chemical Society. 1990;112:2458-9.
[95] Hulteen JC, Martin CR. A general template-based method for the preparation of nanomaterials. Journal of Materials Chemistry. 1997;7:1075-87.
[96] Martin CR, Van Dyke LS, Cai Z, Liang W. Template synthesis of organic microtubules. Journal of the American Chemical Society. 1990;112:8976-7.
[97] Cai Z, Lei J, Liang W, Menon V, Martin CR. Molecular and supermolecular origins of enhanced electric conductivity in template-synthesized polyheterocyclic fibrils. 1. Supermolecular effects. Chemistry of Materials. 1991;3:960-7.
[98] Martin CR, Parthasarathy R, Menon V. Template synthesis of electronically conductive polymers-A new route for achieving higher electronic conductivities. Synthetic Metals. 1993;55:1165-70.
[99] Martin CR. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. science. 1994;266:1961-6.
[100] Parthasarathy RV, Martin CR. Template-synthesized polyaniline microtubules. Chemistry of Materials. 1994;6:1627-32.
[101] Li X, Zhang X, Li H. Preparation and characterization of pyrrole/aniline copolymer nanofibrils using the template-synthesis method. Journal of applied polymer science. 2001;81:3002-7.
[102] Xiong S, Wang Q, Xia H. Preparation of polyaniline nanotubes array based on anodic aluminum oxide template. Materials Research Bulletin. 2004;39:1569-80.
[103] Liu R, Cho SI, Lee SB. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanotubes as electrode materials for a high-powered supercapacitor. Nanotechnology. 2008;19:215710.
[104] Back J-W, Lee S, Hwang C-R, Chi C-S, Kim J-Y. Fabrication of conducting PEDOT nanotubes using vapor deposition polymerization. Macromolecular Research. 2011;19:33-7.
[105] Kim K, Jin J-I. Preparation of PPV nanotubes and nanorods and carbonized products derived therefrom. Nano letters. 2001;1:631-6.
[106] Schäfer O, Greiner A, Pommerehne J, Guss W, Vestweber H, Tak H, et al. Poly (p-phenylenevinylene) by chemical vapor deposition: synthesis, structural evaluation, glass transition, electroluminescence, and photoluminescence. Synthetic Metals. 1996;82:1-9.
[107] Gitsas A, Floudas G, Mondeshki M, Lieberwirth I, Spiess HW, Iatrou H, et al. Hierarchical self-assembly and dynamics of a miktoarm star chimera composed of poly (γ-benzyl-L-glutamate), polystyrene, and polyisoprene. Macromolecules. 2010;43:1874-81.
[108] Lau KA, Duran H, Knoll W. In situ characterization of N-carboxy anhydride polymerization in nanoporous anodic alumina. The Journal of Physical Chemistry B. 2009;113:3179-89.
[109] Lee L-C, Han H, Tsai Y-T, Fan G-L, Liu H-F, Wu C-C, et al. Template-assisted in situ polymerization for forming blue organic light-emitting nanotubes. Chemical Communications. 2014;50:8208-10.
[110] Giussi JM, Blaszczyk-Lezak I, Cortizo MS, Mijangos C. In-situ polymerization of styrene in AAO nanocavities. Polymer. 2013;54:6886-93.

[111] Tarnacka M, Chrobok A, Matuszek K, Golba S, Maksym P, Kaminski K, et al. Polymerization of monomeric ionic liquid confined within uniaxial alumina pores as a new way of obtaining materials with enhanced conductivity. ACS applied materials & interfaces. 2016;8:29779-90.
[112] Zhao H, Simon SL. Methyl methacrylate polymerization in nanoporous confinement. Polymer. 2011;52:4093-8.
[113] Begum F, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization in nanoporous confinement. Polymer. 2011;52:1539-45.
[114] Begum F, Zhao H, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization: Reaction in hydrophobic nanopores. Polymer. 2012;53:3261-8.
[115] Begum F, Zhao H, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization: Reaction in hydrophilic nanopores. Polymer. 2012;53:3238-44.
[116] Maksym P, Tarnacka M, Dzienia A, Wolnica K, Dulski M, Erfurt K, et al. Efficient metal-free strategies for polymerization of a sterically hindered ionic monomer through the application of hard confinement and high pressure. RSC Advances. 2019;9:6396-408.
[117] Malvaldi M, Bruzzone S, Picchioni F. Confinement effect in diffusion-controlled stepwise polymerization by Monte Carlo simulation. The Journal of Physical Chemistry B. 2006;110:12281-8.
[118] Choi MK, Yoon H, Lee K, Shin K. Simple fabrication of asymmetric high-aspect-ratio polymer nanopillars by reusable AAO templates. Langmuir. 2011;27:2132-7.
[119] Tarnacka M, Madejczyk O, Dulski M, Wikarek M, Pawlus S, Adrjanowicz K, et al. Kinetics and dynamics of the curing system. High pressure studies. Macromolecules. 2014;47:4288-97.
[120] Maksym P, Tarnacka M, Dzienia A, Matuszek K, Chrobok A, Kaminski K, et al. Enhanced polymerization rate and conductivity of ionic liquid-based epoxy resin. Macromolecules. 2017;50:3262-72.
[121] Sanz B, Ballard N, Marcos-Fernandez A, Asua JM, Mijangos C. Confinement effects in the step-growth polymerization within AAO templates and modeling. Polymer. 2018;140:131-9.
[122] Cui Y, Tao C, Zheng S, He Q, Ai S, Li J. Synthesis of Thermosensitive PNIPAM-co-MBAA Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization within a Porous Membrane. Macromolecular Rapid Communications. 2005;26:1552-6.
[123] Cui Y, Tao C, Tian Y, He Q, Li J. Synthesis of PNIPAM-co-MBAA copolymer nanotubes with composite control. Langmuir. 2006;22:8205-8.
[124] Li P-F, Xie R, Jiang J-C, Meng T, Yang M, Ju X-J, et al. Thermo-responsive gating membranes with controllable length and density of poly (N-isopropylacrylamide) chains grafted by ATRP method. Journal of Membrane Science. 2009;337:310-7.
[125] Sanz B, Von Bilderling C, Tuninetti JS, Pietrasanta L, Mijangos C, Longo GS, et al. Thermally-induced softening of PNIPAm-based nanopillar arrays. Soft matter. 2017;13:2453-64.
[126] Giussi JM, Von Bilderling C, Alarcón E, Pietrasanta LI, Hernandez R, Rafael P, et al. Thermo-responsive PNIPAm nanopillars displaying amplified responsiveness through the incorporation of nanoparticles. Nanoscale. 2018;10:1189-95.
[127] Nair S, Naredi P, Kim SH. Formation of High-Stress Phase and Extrusion of Polyethylene due to Nanoconfinements during Ziegler−Natta Polymerization Inside Nanochannels. The Journal of Physical Chemistry B. 2005;109:12491-7.

[128] Choi KY, Han JJ, He B, Lee SB. Syndiotactic polystyrene nanofibrils in silica nanotube reactors: Understanding of synthesis with ultrahigh molecular weight. Journal of the American Chemical Society. 2008;130:3920-6.
[129] Tarnacka M, Dzienia A, Maksym P, Talik A, Zięba A, Bielas R, et al. Highly Efficient ROP Polymerization of ε-Caprolactone Catalyzed by Nanoporous Alumina Membranes. How the Confinement Affects the Progress and Product of ROP Reaction. Macromolecules. 2018;51:4588-97.
[130] Salsamendi M, Ballard N, Sanz B, Asua JM, Mijangos C. Polymerization kinetics of a fluorinated monomer under confinement in AAO nanocavities. RSC Advances. 2015;5:19220-8.
[131] Sanz Bn, Ballard N, Asua JM, Mijangos C. Effect of confinement on the synthesis of PMMA in AAO templates and modeling of free radical polymerization. Macromolecules. 2017;50:811-21.
[132] Mijangos C, Martin J. Controlled polymerization reaction in confinement in AAO and other porous materials. An overview. Progress Polymer Science *Submitted*. 2020.
[133] Martin J, Hernandez R, Mijangos C. Effects of Polymer Confinement in AAO Nanocavities on the Microstructure and Properties of Polymer Materials. Soft Matter and Biomaterials on the Nanoscale: World Scientific; 2020. p. 305-40.
[134] Sanz Bn, Palmero EM, P. del Real R, Vázquez M, Mijangos C. Arrays of magnetic Ni nanowires grown inside polystyrene nanotubes. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015;54:13005-8.
[135] Sanz R, Luna C, Hernández-Vélez M, Vázquez M, López D, Mijangos C. A magnetopolymeric nanocomposite: Co80Ni20 nanoparticles in a PVC matrix. Nanotechnology. 2005;16:S278.
[136] Lastra ML, Molinuevo MS, Giussi JM, Allegretti PE, Blaszczyk-Lezak I, Mijangos C, et al. Tautomerizable β-ketonitrile copolymers for bone tissue engineering: Studies of biocompatibility and cytotoxicity. Materials Science and Engineering: C. 2015;51:256-62.
[137] Grimm S, Martín J, Rodriguez G, Fernández-Gutierrez M, Mathwig K, Wehrspohn RB, et al. Cellular interactions of biodegradable nanorod arrays prepared by nondestructive extraction from nanoporous alumina. Journal of Materials Chemistry. 2010;20:3171-7.

3. NANOREACTORES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

CAPÍTULO 3: Nanoreactores y técnicas de caracterización……..51

3.1 Plantillas de alúmina porosa anodizada (AAO) unidimensionales (Nanoreactores) .55

3.2 Técnicas de caracterización.....66

Resonancia magnética nuclear (RMN) de protón H^+ 66

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... 68

Cromatografía por permeación de gel (GPC) 70

Termogravimetría (TGA) 71

Angulo de contacto (CA)..... 72

Microscopía electrónica de barrido (SEM) 73

Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) 74

Resumen esquemático de preparación de las muestras para la caracterización. 79

3.3 Bibliografía.....80

3.1 Plantillas de alúmina porosa anodizada (AAO) unidimensionales (Nanoreactores)

Introducción

Se denominan plantillas de óxido de aluminio anodizado (*Anodic Aluminum Oxide*, AAO) a los sustratos nanoporosos unidimensionales de alúmina Al_2O_3 amorfa utilizados como nanomoldes o nanoreactores. Las plantillas AAO se obtienen a partir de un proceso de doble anodización electroquímica, fácil y relativamente económico, a partir de láminas de aluminio, que no requiere ningún proceso de litografía. De forma general, el proceso de anodización consiste en una celda electroquímica donde el ánodo es el aluminio y, como cátodo de la celda, generalmente se usa un material inerte. Entre el ánodo y el cátodo se aplica un voltaje diferencial constante. Las capas de alúmina porosas se forman utilizando electrolitos que disuelven la alúmina producida con moderación (ácidos sulfúrico, fosfórico, oxálico). El diámetro y el espaciado de los poros pueden controlarse fácilmente eligiendo adecuadamente los parámetros de anodización, como son: el electrolito, el voltaje de anodización y el tiempo de anodización, para obtener poros de tamaño uniforme [1-4].

Globalmente, la reacción electroquímica de oxidación del metal (aluminio) que tiene lugar en los procesos de anodización es la siguiente:

$$2Al(s) + 3H_2O\ (l) \rightarrow Al_2O_3\ (s) + 3H_2\ (g) \qquad \textit{Ecuación 3.1}$$

Las plantillas AAO y las membranas AAO (abiertas en ambas caras) se pueden sintetizar en el laboratorio ("*lab-made*") o suministrarse en el mercado (comerciales). Existen diferentes compañías que proporcionan membranas con poros ordenados de manera más o menos irregular y una amplia distribución del tamaño de poro. Estas membranas se dirigen principalmente a aplicaciones de filtrado y, en ocasiones, también se utilizan en procesos de polimerización u otros procesos donde la homogeneidad de las nanocavidades no es tan crucial.

Desde los primeros trabajos de Masuda y col. [5] y el desarrollo llevado a cabo en muchos laboratorios, incluido el nuestro, las plantillas AAO siguen siendo actualmente objeto de investigación en muchos grupos de investigación y empresas de todo el mundo como un

método relevante en el rápido desarrollo de la nanotecnología a partir de nanomateriales poliméricos con diferentes formas y morfologías [6]. Recientemente, las plantillas comerciales de alúmina han mejorado mucho su calidad respecto a la regularidad y la homogeneidad de los poros, ofreciendo además una amplia gama de diámetros de poro. Una revisión reciente sobre el progreso del óxido de aluminio anódico nanoporoso recoge los avances realizados en ingeniería de superficies y aplicaciones emergentes (Jani y col. [7]).

Además, los desarrollos posteriores han permitido aumentar el nivel de complejidad de las plantillas AAO obteniendo plantillas AAO "ramificadas". Recientemente Q Xu y col. han publicado una revisión sobre el interés científico y tecnológico que proporciona la síntesis de plantillas AAO ramificadas debido a las múltiples formas y tamaños que ofrecen, ver referencias [8-10]. De forma resumida se puede decir que se han realizado avances científicos y tecnológicos importantes con el objetivo de preparar nuevas geometrías y redimensionar las plantillas a partir de una tercera anodización mediante la cual los poros de diámetro mayor (de alrededor de 400 nm) se ven ramificados en 7 poros de menor diámetro (50 nm), *véase el ANEXO I*. Este logro ha abierto un gran abanico de nuevas posibilidades para el enfoque de nanofabricación [9-12] en muchos laboratorios, incluido el nuestro, si bien es objeto de otro proyecto de investigación.

Las plantillas porosas de óxido de aluminio anódico (AAO) han demostrado ampliamente su versatilidad para lograr nanoestructuras poliméricas jerarquizadas y muy sofisticadas a partir de polímeros confinados o disoluciones poliméricas [5, 7, 13-26]. Más recientemente, las plantillas AAO también han surgido como nanoreactores "precisos" donde se pueden realizar reacciones de polimerización, ampliando así las posibilidades del nanoprocesado a toda la biblioteca de polímeros, incluidos los polímeros termoestables que no se pueden disolver o fundir [27].

El proceso de fabricación de plantillas AAO como un conjunto de nanomoldes y, más recientemente, de nanoreactores para la formación de nanoestructuras poliméricas unidimensionales a través del procesado y de la polimerización, respectivamente, ha sido objeto de una amplia investigación en nuestro laboratorio en los últimos años. En el presente trabajo de investigación, no se pretende profundizar en los mecanismos de su formación y crecimiento, sino en su empleo como plantillas precursoras del material a

estudiar. El fundamento teórico y la descripción de su formación y crecimiento ha sido ampliamente descrito con anterioridad en otros trabajos de investigación del grupo: Jaime Martin [28], Jon Maiz [29], Belén Sanz [30], Vincent Desmaret [31], Iwona Blaszczyk-Lezak y Diana Juanes [10], entre otros.

Descripción del equipo de anodización y montaje

La descripción del equipo utilizado en el proceso de anodización para la preparación de plantillas AAO, denominado celda de anodización, se encuentra recogida en el esquema de la figura 3.1. En el proceso de anodización, una lámina inicial de aluminio de 0.5 mm de espesor (ánodo) se coloca en la celda de anodización que se pondrá posteriormente en contacto con el electrolito. La parte inferior de la lámina de aluminio está en contacto con una placa de cobre (figura 3.1A-Inferior) que a su vez se encuentra conectada al ánodo de la fuente de alimentación. La parte superior de la lámina se encuentra en contacto con el electrolito en una superficie restringida por la forma del cuerpo del montaje, un área circular de 32 mm de diámetro. En la parte superior de la celda se ubica una malla de platino sobre un molde de PVC (figura 3.1A-Superior), conectada al polo negativo de la fuente de alimentación, actuando como cátodo. La parte central de la celda, donde se encuentra el electrolito, es de PVC para minimizar la transferencia de calor con el exterior (figura 3.1A-Centro). Entre este material y la lámina de aluminio hay una junta tórica de Viton que sella el montaje, además de estar atornillado en seis puntos a la base de cobre. Una vez montada la celda (figura 3.1A-derecha), con la lámina de aluminio y el electrolito en su interior, ésta queda conectada a un sistema de dos electrodos conectados a su vez a una fuente de alimentación (figura 3.1B).

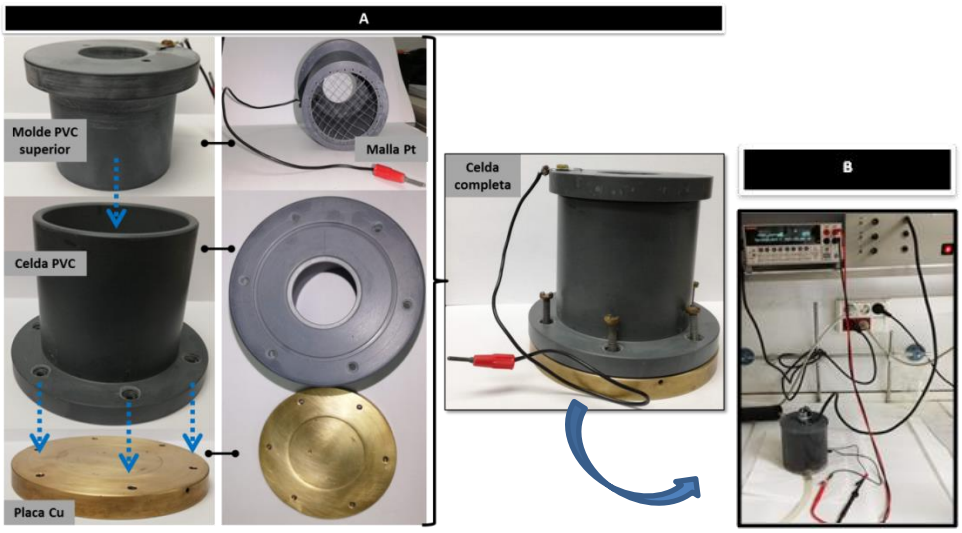


Figura 3.1. Despiece de la celda de anodización para la fabricación de las plantillas AAO y montaje final de la misma (A); Celda montada conectada a la fuente de alimentación (B).

Durante todo el proceso de anodización, la disolución electrolítica está en agitación continua mediante un agitador de teflón conectado a un motor mecánico en la parte superior de la celda. Con el objetivo de mantener el sistema a una temperatura controlada y evitar el calentamiento producido por la reacción de anodización, la celda se conecta a un baño de refrigeración continua a través de una placa inferior de cobre (placa de refrigeración). La corriente del proceso de anodización se controla con un amperímetro y la temperatura con un baño de refrigeración (etanol), además se mide la temperatura de la propia celda con un termopar.

Procedimiento

Para la obtención de plantillas AAO unidimensionales de tamaño controlado se ha seguido el procedimiento experimental basado en el proceso de Masuda y col. [5] y desarrollado en nuestro laboratorio. Éste consiste en una doble anodización electroquímica de láminas de aluminio, siguiendo los pasos descritos en el esquema de la figura 3.2.

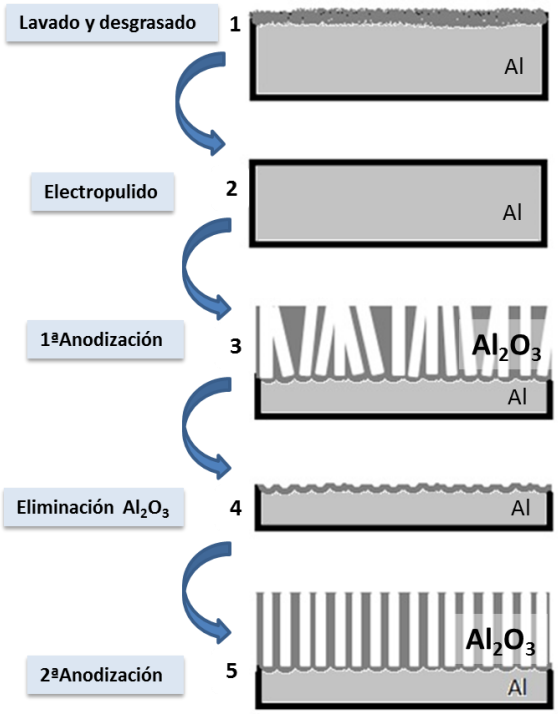


Figura 3.2. Esquema del proceso de doble anodización común para todas las plantillas AAO fabricadas mediante el método de anodización en dos pasos [5, 6, 28].

Paso 1: Lavado y desgrasado. En primer lugar, las láminas de aluminio ultrapuro (99.999%, Advent Research Materials Ltd.) de 0.5 mm de espesor se desgrasaron y limpiaron meticulosamente en 3 disolventes, empezando con acetona, a continuación 2-propanol y por último agua, todos ellos en un baño de ultrasonidos.

Paso 2: Electropulido. En segundo lugar, el montaje se conecta a la fuente de alimentación de forma que el electrodo o malla de platino quede conectada al polo negativo (cátodo) y la base de cobre quede conectada al polo positivo (ánodo). Las láminas de aluminio se pulen durante 4 minutos bajo agitación magnética (≈390 rpm) a 20 V con la disolución electrolítica de $HClO_4$:C_2H_6O (25:75) (Véase tabla 3.1) a baja temperatura (6-8 °C) en el interior de la celda controlando que la corriente medida se encuentra entre 0.9-1 A. La disolución es reutilizable mientras se tengan corrientes similares en cada proceso de pulido.

Tabla 3.1. Condiciones del proceso de electropulido.

Disolución electrolítica	Voltaje	Temperatura	Tiempo
$HClO_4$: C_2H_6O (25:75)	20 V	6-8 °C	4 min

Paso 3: 1ª Anodización. Las muestras electropulidas se someten al primer proceso de anodización en una disolución electrolítica específica, dependiendo del tamaño de poro que se desee obtener (tabla 3.2). Para las plantillas de diámetro nanométrico (35 nm de valor nominal) se utilizó una disolución electrolítica de $H_2C_2O_4$ (0.3 M) aplicando un voltaje de 40 V durante 24 horas. En cambio, para la obtención de plantillas de tamaño nano/mesométrico (140 nm de valor nominal) se utilizó una disolución electrolítica de 2 wt% H_3PO_4 + 0.02 M $AL_2C_6O_{12}$ aplicando un voltaje de 195 V durante 6 horas.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales para la obtención de plantillas AAO de diámetro 35 y 140 nm de valor nominal.

ϕ_{AAO}* (nominal)	Disolución	Voltaje	Temperatura electrolito	Tiempo 1ª Anodización
35 nm	0.3 M $H_2C_2O_4$	40 V	1-3 °C	24 h
140 nm	2 wt% H_3PO_4 + 0.02 M $AL_2C_6O_{12}$	195 V	0-1 °C	6 h

**El diámetro de poro real obtenido en cada una de las plantillas AAO se obtiene a partir de la caracterización morfológica mediante SEM.*

Paso 4: Eliminación de alúmina (Al_2O_3) desordenada. Este proceso se realiza con el fin de eliminar la alúmina primaria desordenada y heterogénea formada en el paso anterior pero manteniendo la capa barrera y las hendiduras de inicio de los poros que servirán posteriormente de guías para la nucleación del posterior poro definitivo (segunda anodización). Para ello, tras la primera anodización las plantillas se sumergieron en una disolución de Ácido crómico (CrO_3) + Ácido fosfórico (H_3PO_4) + Agua destilada, de 8 a 12 horas, a temperatura ambiente. A continuación, se extrajeron de la disolución anterior y se lavaron con abundante agua.

Paso 5: 2ª Anodización. La duración de este proceso de anodización determina la longitud de los poros de las plantillas. En la 2ª anodización, se emplearon los mismos electrolitos que los utilizados en la primera anodización para las plantillas de valor nominal de diámetro 35 y de 140 nm y se estabilizó la corriente en 40 y 195 V, respectivamente. La longitud de los poros de las plantillas se elige en función del tipo de estudio a realizar. Para ello, se ajusta un tiempo de anodización aproximado. Por ejemplo, en las plantillas de 35 nm, si el tiempo de

la 2ª anodización ha sido de 10 minutos o 76 horas, se obtienen poros de 430 nm o 130 µm de longitud, respectivamente. En el caso de las plantillas de 140 nm de diámetro, para 3 minutos o 24 horas se obtienen poros de 550 nm o 145 µm, respectivamente. La tabla 3.3 recoge el tamaño de las plantillas obtenidas en función del electrolito escogido y la duración de la segunda anodización. La determinación de las dimensiones exactas se describe en el apartado siguiente.

Tabla 3.3. Obtención de plantillas AAO de 35 y 140 nm de diámetro. Condiciones de la segunda anodización.

Electrolito	Diámetro nominal AAO	Tiempo 2ª Anodización	Longitud Poro*
0.3 M $H_2C_2O_4$	35 nm	10 min	430 nm
		30 min	1.15 µm
		1 h	2.5 µm
		21 h	40 µm
		24 h	50 µm
		71-76 h	100-130 µm
2 wt% H_3PO_4 + 0.02 M $AL_2C_6O_{12}$	140 nm	3 min	550 nm
		5 min	800 nm
		8-9 min	1 µm
		15-18 min	2.5 µm
		30 min	5 µm
		3 h	10-15 µm
		5 h	25-35 µm
		24 h	145 µm

**La longitud de poro obtenida en cada una de las plantillas AAO se obtuvo realizando una caracterización morfológica mediante SEM.*

Ensanchamiento de poro. Con el objetivo de obtener mayor versatilidad en el tamaño de poro de las plantillas AAO, se ha procedido al ensanchamiento del mismo. El proceso de ensanchamiento consistió en la inmersión de la plantilla en una disolución de fosfórico (H_3PO_4) al 5 % en peso, a 35 °C, durante un tiempo determinado que depende del tamaño final deseado. La figura 3.3 muestra el diámetro de poro obtenido en función del tiempo para cada una de las plantillas elegidas.

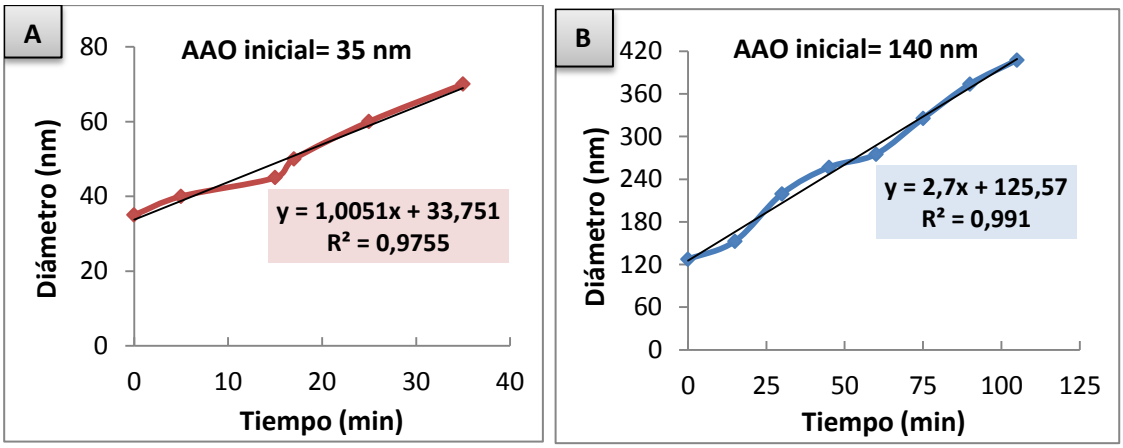


Figura 3.3. Diámetro de poro obtenido frente al tiempo de inmersión de las plantillas de diámetro inicial: A) 35 nm y B) 140 nm.

Como se desprende de la figura 3.3, el proceso de ensanchamiento permite modificar *a posteriori* el diámetro de los poros iniciales de la plantilla de AAO dentro de un intervalo específico y hasta un valor máximo (determinado por la distancia interporos), para cualquiera de las dos plantillas de tamaño inicial de 35 o 140 nm. Como se observa, en el caso de un diámetro inicial de 35 nm, es posible ensanchar el poro hasta un diámetro de 70 nm y en el caso de una plantilla de 140 nm hasta un diámetro de poro de 400 nm. Además, como se muestra en la figura 3.3, la dependencia entre tiempo y diámetro de poro es prácticamente lineal.

Por tanto, el ajuste lineal de los resultados obtenidos permite predecir el tamaño de diámetro en función del tiempo, en cada uno de los casos:

a) 35 nm de diámetro inicial:

$$d_{final} = 1.0051 \times t_{ensanchamiento} + 33.75 \quad \textit{Ecuación 3.2}$$

b) 140 nm de diámetro inicial:

$$d_{final} = 2.7 \times t_{ensanchamiento} + 125.57 \quad \textit{Ecuación 3.3}$$

Siendo $t_{ensanchamiento}$ el tiempo de ensanchamiento necesario en minutos.

Por tanto, el proceso de doble anodización de una fina lámina de aluminio ultrapuro más un proceso de ensanchamiento posterior, permite obtener plantillas de AAO nanoporosas con tamaños de poro "a la carta": diámetros de 35, 60, 140, 300 y 400 nm y longitudes desde 500 nm a 100 µm, entre otros tamaños. Estas plantillas serán utilizadas como nanoreactores para la polimerización a lo largo de este trabajo de investigación.

Determinación de la morfología y tamaño de las plantillas

Con el fin de determinar y/o corroborar el tamaño de las plantillas AAO anteriormente fabricadas, esto es, diámetro y longitud de poro, éstas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.4 se muestran algunos de los diferentes tipos de plantillas AAO, posteriormente utilizadas a lo largo del presente trabajo.

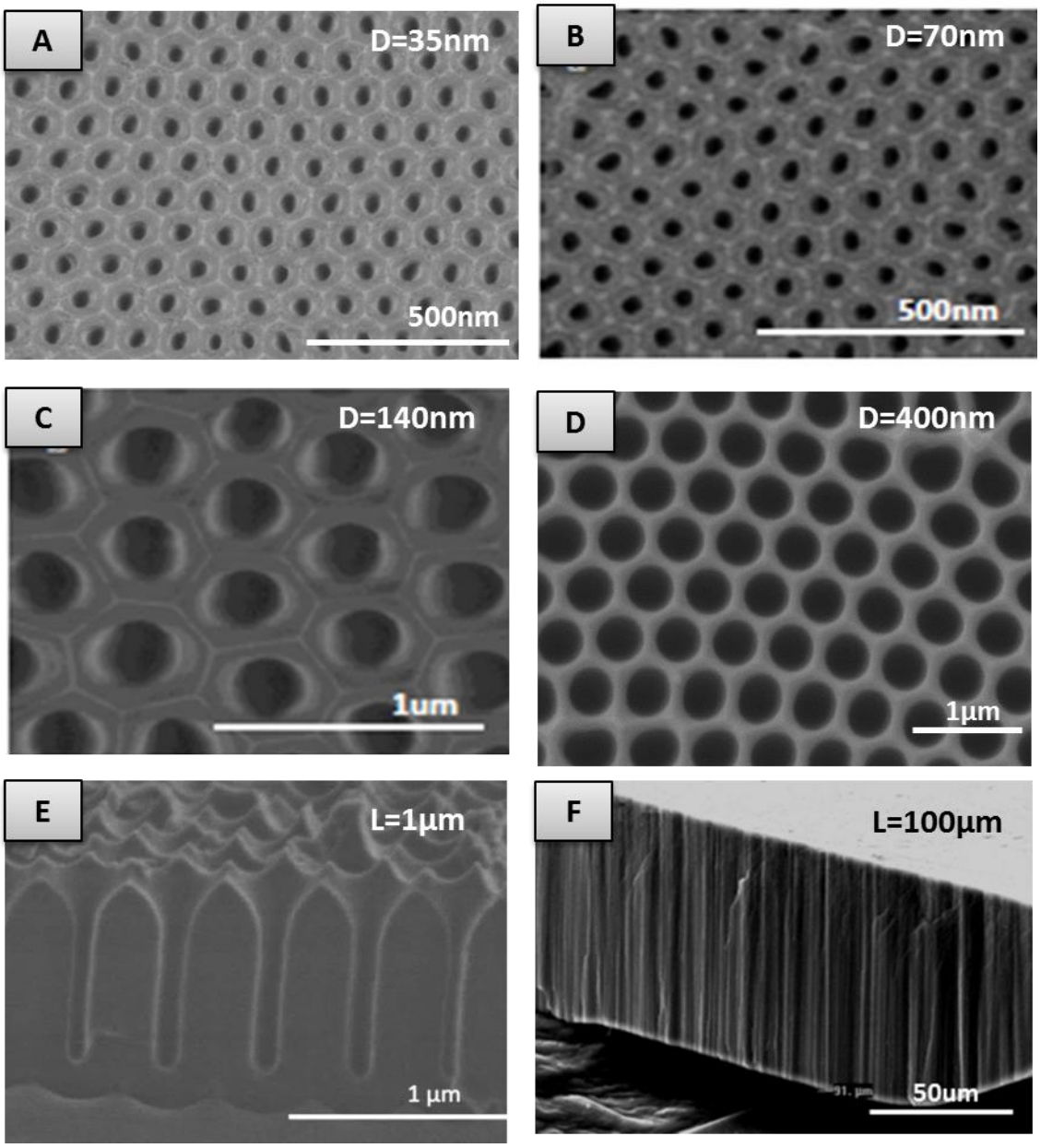


Figura 3.4. Imágenes de SEM de plantillas AAO unidimensionales con poros de: a) Diámetro de 35 nm; b) Diámetro de 70 nm; c) Diámetro de 140 nm; d) Diámetro de 400 nm; e) Longitud de 1 µm; d) Longitud de 100 µm.

La figura 3.4 muestra las imágenes SEM de plantillas AAO obtenidas en distintas condiciones de anodización y a distintos tiempos. Vista superficial de plantillas obtenidas: a) Acido oxálico; b) Acido oxálico y ensanchamiento posterior; c) Ácido fosfórico; y d) Ácido fosfórico y ensanchamiento posterior. Vista transversal de plantillas obtenidas con distintos tiempos de 2ª Anodización: e) 8 min; y f) 24 horas.

Como se observa en la figura 3.4A-D, en cada uno de los casos, se ha obtenido una plantilla donde se encuentra una capa de óxido de aluminio anódico en la parte superior, con poros dispuestos en una red hexagonal (imágenes superficiales) y un sustrato de capa de aluminio no oxidado en su parte inferior. Cada una de las imágenes permite determinar el tamaño de los poros: diámetros de 38±3nm (A), 67±4 nm (B), 142±11 nm (C) y 404±9 nm (D) y longitud de poro de 1 µm (E) y 100 µm (F). El error en la medición de diámetros se calcula con el programa *ImageJ* después del análisis de ≥10 poros. De aquí en adelante se nombraran como 35, 70, 140 y 400 nm, respectivamente, para simplificar la lectura.

Las plantillas muestran una elevada homogeneidad de poros cilíndricos, tanto longitudinalmente como en su diámetro, confirmándose de esta forma la posibilidad de asignar a cada uno de ellos la función de nanoreactor. Así pues, los nanoporos de cada plantilla seleccionada actuarán como un conjunto de nanoreactores disponibles para polimerizar en su interior.

Además, el proceso de disolución (ensanchamiento) permite el diseño y control del tamaño de los poros de las plantillas manteniendo siempre la distancia interporos, como se recoge en la figura 3.5. La figura muestra, a modo de ejemplo, el conjunto de imágenes SEM de una plantilla de tamaño de poro inicial de 140 nm que aumenta gradualmente el tamaño de poro hasta los 400 nm, en función del tiempo (de 0 a 101 min).

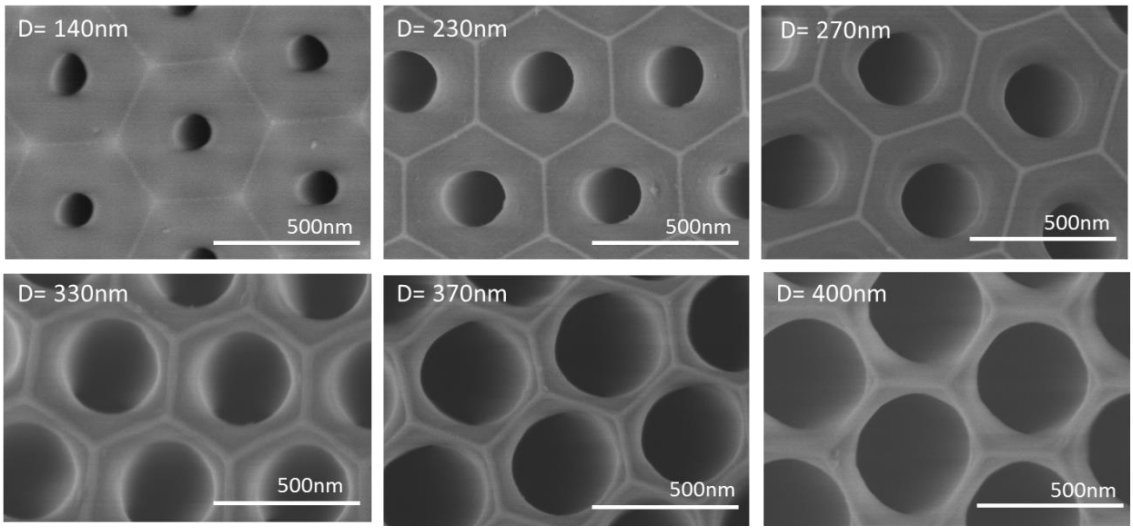


Figura 3.5. Imágenes de SEM del proceso de ensanchamiento de poro hasta los 400 nm de una plantilla AAO de diámetro de poro inicial de 140 nm.

A modo de resumen, la tabla 3.4 recoge los distintos tipos de plantillas AAO utilizadas a lo largo de esta tesis como nanoreactores.

Tabla 3.4. Plantillas AAO y tamaños utilizados a lo largo de todo el trabajo experimental.

Diámetro de poro	Longitud de Poro
35 nm	500 nm; 1 µm; 2.5 µm
	40 µm
	130 µm
60-70 nm	1 µm; 2 µm
	50-65 µm
	100 µm
140 nm	550 nm; 1 µm; 2.5 µm
	50 µm
	100 µm; 145 µm
200-300 nm	1 µm; 2 µm
	50 µm
	100 µm; 145 µm

3.2 Técnicas de caracterización

El estudio de las reacciones de homopolimerización y copolimerización en confinamiento se ha llevado a cabo en los nanoreactores descritos anteriormente. El estudio de la estructura química, de las propiedades térmicas y mecánicas y de la morfología de los polímeros nanoestructurados obtenidos, se ha llevado a cabo mediante distintas técnicas de caracterización, siguiendo diferentes procedimientos para la preparación de las muestras dependiendo de la técnica empleada. El estudio cinético de la homopolimerización y copolimerización mediante espectroscopia RMN y el estudio topográfico y propiedades mecánicas de los polímeros nanoestructurados mediante microscopía AFM, son métodos que se emplean por primera vez en polimerización en confinamiento.

Resonancia magnética nuclear (RMN) de protón H^+

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica basada en las propiedades magnéticas de los núcleos con espín nuclear distinto de cero, como el hidrógeno. El núcleo absorbe energía a una determinada frecuencia dependiente del campo magnético aplicado y del entorno químico del núcleo. La posición de la señal o desplazamiento químico (expresado como partes por millón -ppm-) proporciona información acerca de su entorno químico y su integral es proporcional al número de núcleos químicamente equivalentes. Así pues, la técnica permite identificar grupos funcionales y cuantificar el número y tipo de entidades químicas en una molécula.

En nuestro caso, la resonancia magnética nuclear (RMN) se ha empleado para el estudio cinético de la polimerización y determinación de relaciones de reactividad, la identificación de la estructura química del polímero, así como para la determinación del peso molecular Mn (en polimerización ATRP).

El estudio cinético, en condiciones de confinamiento, se llevó a cabo extrayendo el polímero obtenido (y el monómero remanente) para diferentes tiempos de reacción. La disolución obtenida, junto con la adición de una referencia interna (1, 3, 5 tribromobenzeno, TBB) se introdujo en el tubo de RMN y se analizó.

En el estudio cinético de la reacción de polimerización en masa, se llevó a cabo "*in situ*" en los propios tubos de RMN. Se realizó un estudio con el disolvente aislado en un capilar y con la presencia del mismo en la mezcla introducida en el tubo. En el caso del estudio de la copolimerización, se realizaron diferentes ensayos con distintas relaciones de alimentación de los monómeros.

En el caso de la homopolimerización y copolimerización ATRP, la espectroscopía RMN se ha utilizado además de para la identificación de la estructura química, para la determinación del peso molecular Mn. Dicho valor se calcula a partir de la señal de EBiB (etil 2-bromoisobutirato). El Mn del copolímero se determina mediante la siguiente ecuación:

$$Mn_{copol} = n\,(Mn(BMA) \times F_{BMA} \times I_{H-BMA} + Mn(HEA) \times F_{HEA} \times I_{H-HEA}) + Mn(EBIB)$$

Ecuación 3.4

Esta fórmula permite estimar las unidades de BMA y HEA presentes en la cadena de copolímero polimerizadas a partir de una molécula individual de EBiB. En el caso de homopolimerización de BMA o de HEA, se utilizaría la misma fórmula asignando F_{BMA}=1 y F_{HEA}=0 o viceversa, en cada caso.

Para el estudio se utilizaron los siguientes equipos de resonancia magnética nuclear con análisis de protón:

- VARIAN INOVA-300: Equipo superconductor de 7.046 T, capaz de obtener espectros tanto protónicos como heteronucleares, mono o bidimensionales. Dispone de una sonda de detección inversa y una sonda multinuclear de detección directa, así como de una unidad de temperatura variable. Características: Sonda 300 ID PFG 5mm, Unidad de control de temperatura VT C4, Unidad de gradientes, Software VnmrJ 4.2.
- BRUKER AVANCE III HD-400: Equipo superconductor de 9.395 T, capaz de obtener espectros tanto protónicos como heteronucleares, mono o bidimensionales. Dispone de una sonda de detección inversa con gradientes, así como de una unidad de temperatura variable. Características: Sonda 400 ID PFG 5mm, Unidad de control de temperatura VT C4, Dispositivo de enfriamiento con N2 líquido para experimentos a baja temperatura, Rango de temperaturas de trabajo entre -100°C y +100°C, Software Topspin 3.5.

La **espectroscopía infrarroja** se basa en la absorción de determinadas frecuencias definidas dentro del rango infrarrojo (IR). La espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflectance, ATR) es una técnica basada en el uso de un cristal de alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de la radiación IR. Al hacer pasar radiación IR por este cristal con un ángulo de incidencia igual o superior al crítico, la radiación experimenta reflexión total en la interfaz muestra-cristal que crea una onda evanescente que penetra en la muestra. Experimentalmente, lo que se detecta es la fracción de luz incidente que atraviesa la muestra para cada frecuencia, esto es, la transmitancia (T). Su transformación a absorbancia (A) para llevar a cabo medidas cuantitativas se realiza aplicando la ley de Lambert-Beer con la ecuación: $A = -\log_{10} T$. La energía a la que aparece cada pico en un espectro está relacionada con la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en la molécula. Así pues, cada espectro IR es específico del compuesto.

En nuestro caso, la espectroscopía ATR-FTIR se ha utilizado complementariamente al RMN para la identificación de la estructura molecular del homopolímero o copolímero obtenido, además de para comprobar la purificación de los mismos en masa. La preparación de la muestra para el uso del equipo de ATR-FTIR con polímeros en masa, consiste en seleccionar una parte del polímero homogénea superficialmente para asegurar el buen contacto de la muestra con la lente. En el caso de polímeros confinados se ha realizado a partir de la extracción del polímero de la plantilla y posteriormente precipitado, ya que la alúmina aporta excesivo ruido al espectro.

Todas las medidas de IR fueron tomadas utilizando un espectrómetro FTIR spectrometer Spectrum One de Perkin Elmer equipado con el dispositivo ATR (Attenuated total reflection) que utiliza como elemento de reflexión interno un compuesto de diamante/ZnSe. La resolución seleccionada fue 2 cm^{-1} empleando 4 acumulaciones para cada espectro.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se basa en un análisis térmico que muestra la variación de la capacidad calorífica (Cp) de un material sometido a un barrido de temperatura, o bien a una temperatura estática (isoterma) en función del tiempo. Cuando una muestra de masa conocida se calienta o enfría, los cambios en su capacidad calorífica se

observan como cambios en el flujo de calor. Esto permite la detección de transiciones del material como: fusión, transición vítrea, cambios de fase y reacción química (polimerización, degradación, etc.). Para el uso del equipo, el material de la muestra se coloca dentro de una cápsula de aluminio sobre un disco termoeléctrico rodeado por un horno. A medida que cambia la temperatura del horno, el calor se transfiere a la muestra y se mide el cambio que se produce respecto a una cápsula generalmente vacía (muestra de referencia), también colocada en el interior de otro horno.

En nuestro caso, la calorimetría diferencial de barrido se ha empleado para el estudio cinético de la homopolimerización y copolimerizacion por radicales libres, tanto en confinamiento como en masa.



Figura 3.6. Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizado para la caracterización de las propiedades térmicas del polímero. TA Instrument Q2000 DSC

Para el estudio cinético de la polimerización por radicales libres en confinamiento, la plantilla AAO con disolución monomérica se introdujo en la cápsula de aluminio para llevar a cabo la reacción *in situ* en el equipo de DSC. En el caso de la polimerización en masa se introdujo una muestra de unos 10 mg de disolución monomérica en la cápsula de aluminio. Para llevar a cabo la reacción de polimerización se fijó una isoterma a la temperatura escogida y se observó la evolución de la reacción a lo largo del tiempo.

Un análisis detallado de las isotermas obtenidas permite evaluar los siguientes parámetros de reacción: calor de reacción (Q), entalpía de la reacción (ΔH), tiempo de iniciación (t_{ini}), tiempo final (t_{fin}) y tiempo total de la reacción (t_{tot}).

Por otro lado, la calorimetría diferencial de barrido también se utilizó para el estudio del valor de temperatura de transición vítrea (Tg) de polímeros obtenidos mediante polimerizaciones en un horno o baño. En el caso de los polímeros obtenidos en confinamiento, se introdujo en la cápsula de DSC la mayor cantidad posible de la muestra

previamente molida manualmente (polímero+plantilla/alúmina) en un mortero. Este procedimiento permite introducir una mayor cantidad de muestra y eliminar el aire entre trozos superpuestos que impiden una buena señal térmica. En el caso de polímeros en masa se introdujeron en la cápsula unos 10 mg de muestra.

Las medidas se llevaron a cabo en un equipo de DSC Perkin Elmer DSC 8500 equipado con una unidad de enfriamiento Intracooler. Se utilizaron cápsulas de aluminio de 50 µl. En todos los casos se utilizó atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 20 $mL \times min^{-1}$. En el caso de los polímeros obtenidos mediante polimerización controlada ATRP, ya sea en confinamiento como en masa, homopolimeros o copolímeros, se ha utilizado el equipo TA Instrument Q2000 DSC (figura 3.6) en el Laboratorio de Materia Blanda de INIFTA-La Plata, Argentina.

Cromatografía por permeación de gel (GPC)

La Cromatografía por permeación de gel (GPC) es una técnica comúnmente utilizada para determinar la distribución promedio de peso molecular y la polidispersidad de una muestra de polímero. Esta técnica está basada en la separación del polímero por tamaños o el radio hidrodinámico. Para eso, las muestras se disuelven en un disolvente apropiado y después de filtrar la solución se inyecta en una columna llena de un gel poroso. Las moléculas más pequeñas pueden penetrar en los poros quedando retenidas en mayor medida que las moléculas más grandes, que continúan atravesando las columnas y eluyen primero. La cuantificación se realiza a partir de curvas de patrón de calibración.

En nuestro caso, la cromatografía de permeación de gel se ha empleado para el estudio del peso molecular del polímero sintetizado en masa y en confinamiento, en este último caso, mediante la extracción del polímero con THF durante dos días, con agitación y ayuda intermitente de ultrasonidos (figura 3.7). En la mayoría de los casos, se analizaron muestras con altas conversiones, excepto en el caso de la polimerización controlada mediante NMP de BMA que se estudió la evolución del peso molecular y la polidispersidad en función de la conversión de polímero a distintos tiempos de reacción.

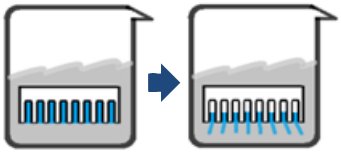


Figura 3.7. Esquema visual de la extracción del polímero del interior de los poros de la plantilla invertida.

La determinación del peso molecular mediante cromatografía por permeación de gel (GPC) se llevó a cabo mediante un equipo que consiste en una bomba (LC-20A, Shimadzu), un inyector automático (Waters 717), un refractómetro diferencial (Waters 2410) y tres columnas en serie de agua Styragel (300 x 7.8 mm, tamaño nominal de partículas de 5 mm) utilizando THF como disolvente. Los cromatogramas se obtuvieron en THF (grado HPLC) a 35°C a una velocidad de flujo de 1ml/min utilizando un detector IR. Los pesos moleculares de los polímeros fueron referenciados a los estándares de PS estrechos que van desde 595 a 3.95 × 106 Da (calibración universal de quinto orden). Las muestras fueron disueltas en THF con una concentración de 4mg/ml y filtradas.

Para la determinación del peso molecular y polidispersidad de las muestras de VP, se utilizó un cromatógrafo de exclusión por tamaño (SEC, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE. UU.) equipado con una bomba isocrática Agilent 1260 Infinity 1100, inyector automático, desgasificador, caja termostática para columnas y refractómetro diferencial Detector MDS RI. Para la recopilación y el procesamiento de datos se utilizó el software de análisis de datos Addon Rev. B.01.02 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE. UU.). Los pesos moleculares calculados fueron referenciados a estándares de poliestireno lineales (Pf = 580-1.390.000 g/mol) y se utilizaron para la separación una precolumna de protección de 5 µm (50 × 7,5mm) y dos columnas: PLGel 5 µm MIXED-C (300 × 7,5 mm) y Malvern Visocotek T6000M (300 x 8 mm). Las mediciones se llevaron a cabo en DMF (grado HPLC) como eluyente que contenía LiBr 10 mM, a T = 40 °C con un caudal de 0,8 ml/min.

Termogravimetría (TGA)

El análisis por termogravimetría mide los cambios de masa (pérdida o ganancia de peso) en el material en función de una temperatura (o tiempo) determinada bajo atmósfera controlada. Su uso principal incluye la medida de la estabilidad térmica de cualquier material que exhibe un cambio de masa con la temperatura, además de detectar cambios de fase debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. El registro de cambio de masa de la

muestra se produce por una microbalanza de alta precisión [32] que se encuentra dentro del horno, donde se introduce la muestra sobre el crisol de platino.

En el caso de polímeros obtenidos en condiciones de confinamiento la muestra se muele manualmente en un mortero (tras eliminar el aluminio de la plantilla) al igual que para DSC, para introducir la mayor cantidad dentro del pocillo del equipo. En el caso de caracterizar polímeros en masa es recomendable depositar 10-20 mg en el pocillo.

El estudio de la estabilidad térmica se llevó a cabo con el equipo TA Instruments Q500 (figura 3.8). Para realizar el ensayo fue necesario preparar una muestra con 20 mg aproximadamente, la cual se sometió a una rampa de 40 a 600 °C a 10 °C/min. Los ensayos se realizaron en atmosfera inerte de nitrógeno (N_2) y aire.



Figura 3.8. Equipo de termogravimetría (TGA) utilizado para el estudio de la estabilidad térmica tanto en polímero en masa como en confinamiento.

Angulo de contacto (CA)

La determinación del ángulo de contacto es una medida de humectabilidad del material. El método se basa en que cuando se coloca una gota de agua sobre un sólido, ésta se extenderá en la superficie en función de las interacciones intermoleculares entre el sólido y el líquido. El ángulo de contacto entre el material y la gota de agua formada dará inmediatamente una indicación del carácter hidrofílico/hidrofóbico del sólido.

El carácter hidrofílico/hidrofóbico es también altamente dependiente de la morfología de la superficie, por lo tanto, la humectabilidad de los nanopilares poliméricos obtenidos mediante polimerización confinada en las plantillas AAO podría ser modificada en función de las dimensiones del nanoreactor de polimerización. Esta influencia controlable sumada al carácter hidrofílico/hidrofóbico del propio material, hace que sea una propiedad interesante

a analizar. Cabe destacar que el carácter hidrofílico/hidrofóbico del material también puede ser controlado en el caso de la copolimerización, variando la composición del material.

En nuestro caso, el equipo se ha utilizado para el estudio de las muestras obtenidas mediante polimerización por radicales libres y para los polímeros obtenidos mediante polimerización controlada ATRP.

Los equipos utilizados son un goniómetro KSV Theta y un equipo Rame-Hart contact angle system (Model 290) en el Laboratorio de Materia Blanda de INIFTA-La Plata, Argentina, (figura 3.9). En ambos equipos las medidas se realizaron con agua miliQ depositando una gota de 0.75 µL sobre la superficie de la muestra. Las medidas del ángulo de contacto se han obtenido a partir de la media de al menos 4 gotas.

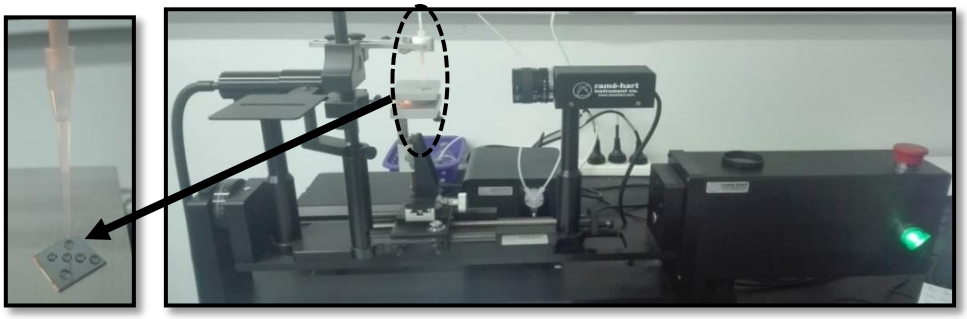


Figura 3.9. Equipo utilizado para las medidas del ángulo de contacto a temperatura ambiente tanto en muestras nanoestructuradas como en masa.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica empleada para la adquisición de imágenes de la superficie de una muestra. Dicha técnica se basa en hacer incidir un haz de electrones de 1 nm de diámetro, que se aceleran aplicando una diferencia de potencial (kV) y después se focalizan mediante lentes sobre la superficie de la muestra. La intensidad de las señales creadas por las interacciones entre los electrones del haz y la muestra se miden mediante un detector. La señal de electrones secundarios varía con la topografía de la superficie de la muestra como una fotografía aérea: los bordes son brillantes, los huecos son oscuros. La relación entre el tamaño de la imagen visualizada y el tamaño del área escaneada en la muestra proporciona la escala.

En nuestro caso, la espectroscopia SEM se empleó para la determinación de la morfología tanto de las nanoestructuras poliméricas obtenidas como de los moldes de alúmina AAO vacíos y los mismos tras la polimerización. La preparación de las muestras correspondientes a los polímeros nanoestructurados se realiza mediante dos estrategias:

La primera consistió en fracturar la muestra con nitrógeno líquido (figura 3.10A) tras la polimerización y encontrar una grieta por la que observar en qué medida se han llenado de polímero los poros de la plantilla, además de determinar la homogeneidad de la muestra.

La segunda tiene como objetivo observar los propios nanopilares aislados de la plantilla (figura 3.10B). Para ello, se llevó a cabo el recubrimiento de la superficie con el fin de sustentar las nanoestructuras y posteriormente eliminar el aluminio de los moldes con una mezcla de HCl, $CuCl_2$ y H_2O. Finalmente la alúmina se disolvió con una disolución de 10%wt H_3PO_4. Con el fin de observar los nanopilares en planta, se dirige el equipo SEM perpendicular a la zona opuesta del recubrimiento.

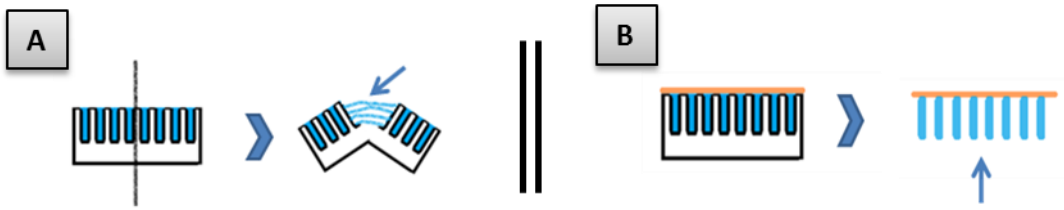


Figura 3.10. Esquema de preparación de la muestra para observar mediante SEM: A) El polímero dentro de los poros del nanoreactor fracturado; B) Los nanopilares aislados de la plantilla AAO.

El estudio morfológico se llevó a cabo utilizando dos equipos de SEM: un equipo de microscopía ESEM Philips XL-30 a 25 kV y un FESEM Hitachi modelo SU8000 con detector TE operado a 0,5-3 kV.

Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica se basa en la detección de la fuerza de superficie atractiva o repulsiva que tiene lugar entre una punta afilada y una muestra durante el barrido superficial del material. Dicha punta se encuentra unida a un voladizo flexible (fleje o en inglés *cantilever*) que se puede considerar como un resorte flexible, con una constante de resorte, kN, y una frecuencia de resonancia, f_o. Dicha punta posee un radio que está en el orden de nanómetros.

El equipo está provisto de un fleje en el que un extremo está unido a la punta y el otro extremo fijado a un soporte sólido. En contacto con la superficie de la muestra, el extremo del fleje donde se encuentra la punta se deflecta en función de la topografía de la muestra. Dicha deflexión se detecta mediante un fotodiodo sobre el que incide el reflejo de un haz láser dirigido sobre el extremo del fleje. La muestra depositada sobre un cristal piezoeléctrico puede moverse en las direcciones x, y, z, de tal forma que la deflexión del resorte sea constante. (Véase esquema del equipo en la figura 3.11A [33]).

La imagen en este modo de operación sencillo, denominado modo contacto, se obtiene al registrar los desplazamientos que el piezoeléctrico realiza para mantener constante la deflexión, que por la ley de Hook es proporcional a la fuerza que el resorte ejerce sobre la muestra en cada punto de la superficie barrida.

Para la medición de las propiedades micromecánicas de una superficie se realiza lo que se conocen como ciclos o curvas de fuerza-distancia (FDC) (Figura 3.11B). Se obtiene una curva de aproximación (primera parte de un ciclo de fuerza-línea azul figura 3.11B) cuando la distancia punta-muestra disminuye sobre un área de interés hasta indentar la muestra, donde se recoge la deflexión del voladizo. Las propiedades elásticas de la muestra, como el módulo de Young, se pueden medir mediante la aplicación de un modelo apropiado a la curva de aproximación. Las propiedades adhesivas se obtienen a partir del ciclo de retracción (segunda parte de un ciclo de fuerza-línea roja figura 3.11B) donde la distancia punta-muestra aumenta.

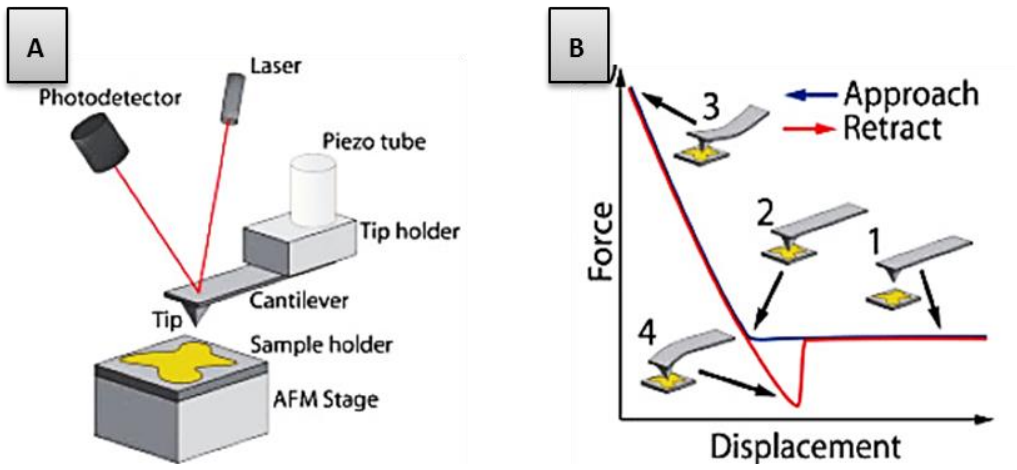


Figura 3.11. A) Esquema de la configuración común de un equipo de AFM. B) Curvas de fuerza-distancia (FDC) reconstruido de la aproximación y retracción. Figura reproducida con el permiso de [33] (©2015, Japanese Journal of Applied Physics).

Las técnicas basadas en AFM se han utilizado ampliamente en ciencia para estudiar la topografía de una superficie [33, 34], sin embargo, debido a la complejidad de sondeo es menos usual utilizarla para obtener las propiedades mecánicas de superficie. La denominada usualmente espectroscopía de fuerza de superficie (SFS) basada en AFM, es una técnica bien conocida para la caracterización de propiedades micromecánicas de materiales poliméricos multifásicos con resolución en la nanoescala [35, 36]. Según la bibliografía esta técnica se utilizó con éxito para la caracterización micromecánica de materiales compuestos poliméricos complejos, polímeros injertados, polímeros naturales, películas de polímeros a nanoescala, biomateriales blandos y moléculas individuales [37-42].

Somorjai y col. han publicado algunos ejemplos para la determinación de las propiedades micromecánicas de las capas superficiales de lentes de contacto de hidrogel [43, 44]. En dichos estudios, se encontró que el módulo elástico de la superficie de la lente depende en gran medida de la velocidad de carga y del contenido de agua dentro de la lente.

En nuestro caso, la espectrocopía AFM se ha llevado a cabo para la caracterización topográfica del polímero nanoestructurado como complemento a la caracterización morfológica llevada a cabo mediante espectroscopia SEM. En particular, se ha estudiado el homopolímero de BMA y los copolímeros BMA_{50}/HEA_{50} obtenidos mediante FRP y los copolímeros sintetizados mediante ATRP con distinta composición, con el fin de aumentar la visión general de la topografía, además de obtener propiedades como la capacidad de hinchado del material o el módulo de Young.

La preparación de la muestra es igual a la descrita para las muestras caracterizadas mediante SEM. Primeramente se realiza un recubrimiento de la muestra, a continuación se eliminan el aluminio y la alúmina y finalmente se dirige el equipo de forma perpendicular a los nanopilares obtenidos (figura 3.10B).

El equipo utilizado es el Multimode 8 AFM (Nanoscope V Controller, Bruker, Santa Barbara, CA), recogido en la figura 3.12. Para la obtención de imágenes se utilizó: Peak force tapping (PeakForce-Quantitative NanoMechanics, PF-QNM). Las sondas “V-shaped” utilizadas fueron: Scanasyst-air (constante elástica nominal de 0.4 N/m) para las medidas en atmósfera seca y SNML (constante elástica nominal de 0.07 N/m) para medidas con líquidos (en este

caso agua miliQ). Las medidas realizadas mediante AFM se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno o en ambiente acuoso (agua miliQ).

Para la caracterización topográfica, se adquirieron imágenes en el Modo QNM-Peak Force. En este modo, el fleje es forzado a oscilar verticalmente, a una frecuencia de vibración del orden de kHz, de manera que durante el barrido lateral va realizando ciclos rápidos de aproximación-retracción. De esta forma, además de la superficie topográfica, estas mediciones proporcionan variación simultánea de contraste para regiones con diferencias en rigidez y propiedades adhesivas [45], si bien para una cuantificación absoluta de la elasticidad se suele utilizar la espectroscopía de fuerza convencional (con ciclos a frecuencias del orden del Hz).

Para las medidas de elasticidad, la constante elástica de los sensores de fuerza fue determinada por el método de ajuste térmico [46] y la sensibilidad de deflexión se determinó en el fluido utilizando mica como material de referencia rígido.

Las curvas de fuerza se adquirieron utilizando el modo de volumen de fuerza, para lo cual se realiza una curva de fuerza en cada píxel en un mapa. Para los mapas de volumen de fuerza de 32x32pixels en un área de $2\mu m^2$, todas las curvas de fuerza fueron analizadas para cuantificar la distribución del módulo de Young. La forma de la punta se estimó utilizando el método de estimación a ciegas utilizando una muestra de rugosidad de titanio (Bruker). El radio de curvatura de las puntas observado fue de ~ 20-30 nm.

La rigidez se obtuvo utilizando el método de Oliver y Pharr [47, 48] a través de la pendiente de cada curva calculada realizando un ajuste lineal a la parte superior de la curva de fuerza de retracción. Se asumió que el radio de Poisson es 0.5. Para el procesado de imágenes se utilizó el software comercial Nanoscope Analysis (Bruker). El módulo de Young se obtuvo a partir de curvas de fuerza a través de rutinas personalizadas de Matlab (Mathworks) utilizando el paquete Bruker Matlab Utilities.



Figura 3.12. Equipo Bruker AFM Multimode 8. El sistema óptico permite alinear el láser sobre el extremo del fleje y ubicar la sonda sobre la muestra.

Resumen esquemático de preparación de las muestras para la caracterización.

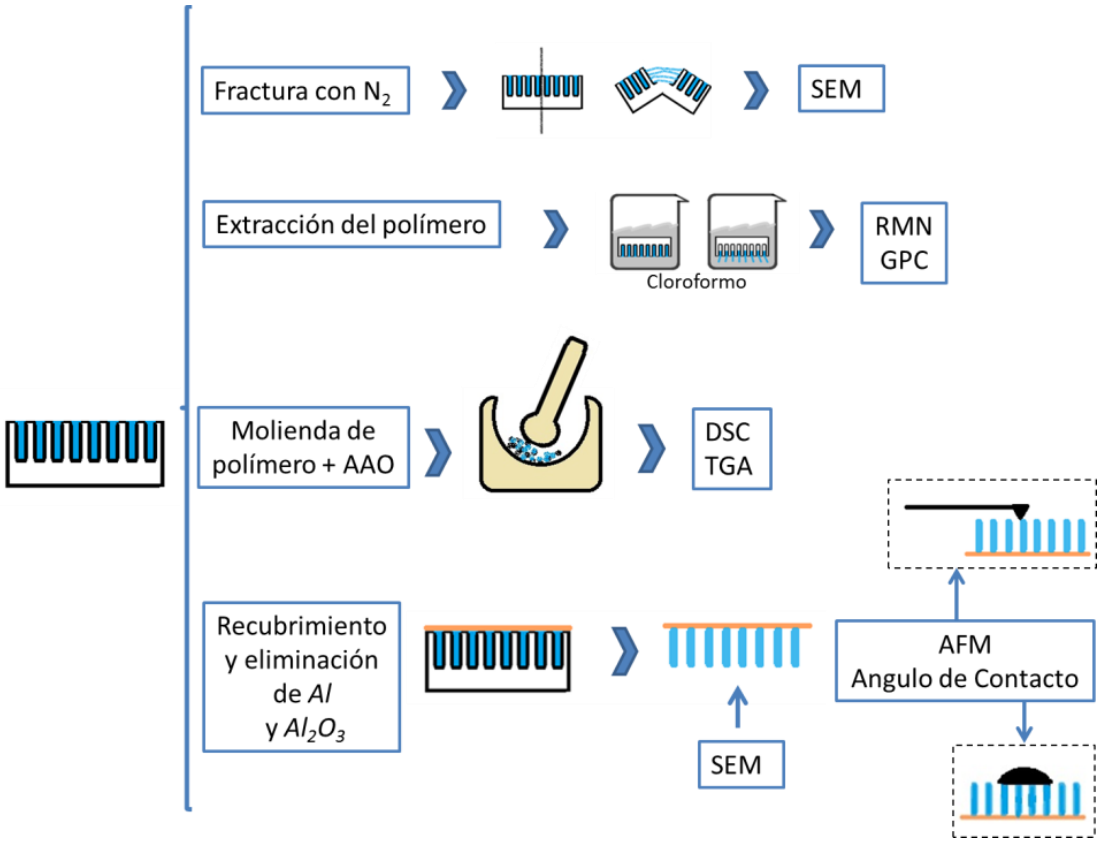


Figura 3.13. Esquema de la preparación de muestras nanoestructuradas para su caracterización mediante las distintas técnicas utilizadas.

3.3 Bibliografía

[1] Thompson G, Wood G. Porous anodic film formation on aluminium. Nature. 1981;290:230-2.
[2] O'sullivan J, Wood G. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences. 1970;317:511-43.
[3] Jessensky O, Müller F, Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. Applied physics letters. 1998;72:1173-5.
[4] Patermarakis G, Tzouvelekis D. Development of a strict kinetic model for the growth of porous anodic Al2O3 films on aluminium. Electrochimica acta. 1994;39:2419-29.
[5] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. science. 1995;268:1466-8.
[6] Martín J, Mijangos C. Tailored Polymer-Based Nanofibers and Nanotubes by Means of Different Infiltration Methods into Alumina Nanopores. Langmuir. 2009;25:1181-7.
[7] Jani AMM, Losic D, Voelcker NH. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. Progress in Materials Science. 2013;58:636-704.
[8] Xu Q, Meng G, Han F. Porous AAO template-assisted rational synthesis of large-scale 1D hybrid and hierarchically branched nanoarchitectures. Progress in Materials Science. 2018;95:243-85.
[9] Jo H, Haberkorn N, Pan J-A, Vakili M, Nielsch K, Theato P. Fabrication of chemically tunable, hierarchically branched polymeric nanostructures by multi-branched anodic aluminum oxide templates. Langmuir. 2016;32:6437-44.
[10] Blaszczyk-Lezak I, Juanes D, Martín J, Mijangos C. Gecko-like Branched Polymeric Nanostructures from Nanoporous Templates. Langmuir. 2018;34:11449-53.
[11] Meng G, Jung YJ, Cao A, Vajtai R, Ajayan PM. Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2005;102:7074-8.
[12] Xu Y, Li X, Liu H, Xu J. A novel method for fabricating double layers porous anodic alumina in phosphoric/oxalic acid solution and oxalic acid solution. Journal of Nanomaterials. 2016;2016.
[13] Mijangos C, Hernandez R, Martin J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates. Progress in Polymer Science. 2016;54:148-82.
[14] Rath A, Theato P. Advanced AAO Templating of Nanostructured Stimuli-Responsive Polymers: Hype or Hope? Advanced Functional Materials. 2019;30(2):1902959.
[15] Chen J-T, Wei T-H, Chang C-W, Ko H-W, Chu C-W, Chi M-H, et al. Fabrication of polymer nanopeapods in the nanopores of anodic aluminum oxide templates using a double-solution wetting method. Macromolecules. 2014;47:5227-35.
[16] Li A, Müller F, Birner A, Nielsch K, Gösele U. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. Journal of applied physics. 1998;84:6023-6.
[17] Shingubara S, Morimoto K, Sakaue H, Takahagi T. Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte. Electrochemical and solid-state letters. 2004;7:E15-E7.

[18] Lee W, Park S-J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. Chemical reviews. 2014;114:7487-556.
[19] Sulka GD. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. Nanostructured materials in electrochemistry. 2008;1:1-116.
[20] Lee W, Kim JC, Gösele U. Spontaneous current oscillations during hard anodization of aluminum under potentiostatic conditions. Advanced Functional Materials. 2010;20:21-7.
[21] Li J, Papadopoulos C, Xu J. Nanoelectronics: Growing Y-junction carbon nanotubes. Nature. 1999;402:253.
[22] Macias G, Hernández-Eguía LP, Ferré-Borrull J, Pallares J, Marsal LF. Gold-coated ordered nanoporous anodic alumina bilayers for future label-free interferometric biosensors. ACS applied materials & interfaces. 2013;5:8093-8.
[23] Martín J, Martín-González M, Fernández JF, Caballero-Calero O. Ordered three-dimensional interconnected nanoarchitectures in anodic porous alumina. Nature communications. 2014;5:5130.
[24] Chen W, Wu J-S, Xia X-H. Porous anodic alumina with continuously manipulated pore/cell size. ACS nano. 2008;2:959-65.
[25] Chen J-T, Chen D, Russell TP. Fabrication of hierarchical structures by wetting porous templates with polymer microspheres. Langmuir. 2009;25:4331-5.
[26] Tsai C-C, Chen J-T. Rayleigh instability in polymer thin films coated in the nanopores of anodic aluminum oxide templates. Langmuir. 2013;30:387-93.
[27] Mijangos CM, Jaime Controlled polymerization reaction in confinement in aao templates and other porous materials. An overview. 2020. Progress in Polymer Science. Submited.
[28] Pérez JM. Nanoestructuras poliméricas unidimensionales" a la carta". Del confinamiento a las potenciales aplicaciones. *Tesis Doctoral*: Universidad Complutense de Madrid; 2010.
[29] Sancho JM. Fabrication of polymer nanostructures by template synthesis and polymer properties under confinement. *PhD Thesis*: Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea; 2013.
[30] Sanz B. Advances in patterned polymer nanoestructures in-situ polymerization and polymer infiltration in AAO templates. *PhD Thesis.*: Universidad Complutense de Madrid; 2017.
[31] Blaszczyk-Lezak I, Desmaret V, Mijangos C. Electrically conducting polymer nanostructures confined in anodized aluminum oxide templates (AAO). eXPRESS Polymer Letters. 2016;10.
[32] Benavente RC, M. L. Análisis Térmico. In: Madrid IdCyTdP, editor. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos 2004. p. 487–99.
[33] Chyasnavichyus M, Young SL, Tsukruk VV. Recent advances in micromechanical characterization of polymer, biomaterial, and cell surfaces with atomic force microscopy. Japanese Journal of Applied Physics. 2015;54:08LA2.
[34] Chyasnavichyus M, Young SL, Tsukruk VV. Mapping micromechanical properties of soft polymer contact lenses. Polymer. 2014;55:6091-101.
[35] Tsukruk VV, Singamaneni S. Scanning probe microscopy of soft matter: fundamentals and practices: John Wiley & Sons; 2012.
[36] McConney M, Singamaneni S, Tsukruk V. Probing Soft Matter with the Atomic Force Microscope: Force-Spectroscopy and Beyond Polym. Polymer Reviews. 2010;50(3):235-86.

[37] Lisunova MO, Drachuk I, Shchepelina OA, Anderson KD, Tsukruk VV. Direct probing of micromechanical properties of hydrogen-bonded layer-by-layer microcapsule shells with different chemical compositions. Langmuir. 2011;27:11157-65.
[38] Young SL, Chyasnavichyus M, Erko M, Barth FG, Fratzl P, Zlotnikov I, et al. A spider's biological vibration filter: micromechanical characteristics of a biomaterial surface. Acta biomaterialia. 2014;10:4832-42.
[39] Last JA, Russell P, Nealey PF, Murphy CJ. The applications of atomic force microscopy to vision science. Investigative ophthalmology & visual science. 2010;51:6083-94.
[40] Lemieux M, Minko S, Usov D, Stamm M, Tsukruk V. Direct measurement of thermoelastic properties of glassy and rubbery polymer brush nanolayers grown by "grafting-from" approach. Langmuir. 2003;19:6126-34.
[41] Samorì P. STM and AFM Studies on (bio) molecular Systems: Unravelling the Nanoworld: Springer Science & Business Media; 2009.
[42] Tsukruk V, Sidorenko A, Yang H. Polymer nanocomposite coatings with non-linear elastic response. Polymer. 2002;43:1695-9.
[43] Opdahl A, Kim SH, Koffas TS, Marmo C, Somorjai GA. Surface mechanical properties of pHEMA contact lenses: viscoelastic and adhesive property changes on exposure to controlled humidity. Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials. 2003;67:350-6.
[44] Kim SH, Opdahl A, Marmo C, Somorjai GA. AFM and SFG studies of pHEMA-based hydrogel contact lens surfaces in saline solution: adhesion, friction, and the presence of non-crosslinked polymer chains at the surface. Biomaterials. 2002;23:1657-66.
[45] Adamcik J, Berquand A, Mezzenga R. Single-step direct measurement of amyloid fibrils stiffness by peak force quantitative nanomechanical atomic force microscopy. Applied Physics Letters. 2011;98:193701.
[46] Hutter JL, Bechhoefer J. Calibration of atomic-force microscope tips. Review of Scientific Instruments. 1993;64:1868-73.
[47] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of materials research. 1992;7:1564-83.
[48] Plodinec M, Loparic M, Monnier CA, Obermann EC, Zanetti-Dallenbach R, Oertle P, et al. The nanomechanical signature of breast cancer. Nature nanotechnology. 2012;7:757.

4. HOMOPOLIMERIZACIÓN EN CONFINAMIENTO

Este capítulo recoge el estudio de la homopolimerización en confinamiento en el interior de las nanocavidades de una plantilla de AAO de los monómeros: metacrilato de butilo (BMA), acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y 1-vinil-2-pirrolidona (VP) mediante los mecanismos de polimerización por radicales libres (FRP), polimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) y la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP). En todos los casos, se incluye un estudio cinético de cada una de las reacciones de homopolimerización en confinamiento y su comparación con la polimerización en masa. El capítulo también recoge el estudio de las propiedades químicas, térmicas, estudio de la morfología y propiedades mecánicas de las nanoestructuras poliméricas obtenidas, así como las del polímero sintetizado en masa.

Este capítulo se encuentra subdividido en dos partes:

Capitulo 4A: Homopolimerización en confinamiento: BMA

Esta primera parte del capítulo, contempla una breve introducción general en la que se describen los polímeros objeto de estudio, PBMA, PHEA y PVP y los mecanismos de polimerización elegidos. El capítulo está dedicado al estudio de las reacciones de polimerización por radicales libres del BMA e incluye el estudio cinético de la polimerización por radicales libres mediante espectroscopía RMN y calorimetría Diferencial de barrido (DSC) en condiciones de confinamiento y su comparación con la polimerización en masa. Además, describe el estudio de la polimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) y la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP) del BMA. El capítulo también recoge la evaluación de propiedades químicas, térmicas, estudio morfológico y propiedades mecánicas de los homopolímeros nanoestructurados.

Capitulo 4B: Homopolimerización en confinamiento: HEA y VP

Esta segunda parte del capítulo muestra los resultados de la homopolimerización por radicales libres FRP y ATRP de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y de la homopolimerización por radicales libres de 1-vinil-2-pirrolidona (VP) y describe exclusivamente las diferencias en el desarrollo experimental para los monómeros HEA y VP, no contempladas en la primera parte de este capítulo. Incluye el estudio cinético de la polimerización por radicales libres mediante espectroscopía RMN y calorimetría Diferencial de barrido (DSC) en condiciones de

confinamiento y su comparación con la polimerización en masa. El capítulo también recoge la evaluación de propiedades de los homopolímeros nanoestructurados obtenidos.

4A. HOMOPOLIMERIZACIÓN EN CONFINAMIENTO: BMA

CAPITULO 4A: Homopolimerización en confinamiento: BMA.....87

4A.1. Introducción 91

4A.2. Parte experimental 102

4A.2.1. Materiales..... 102

4A.2.2. Homopolimerización por radicales libres (FRP) 103

4A.2.3. Homopolimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP)..... 108

4A.2.4. Homopolimerización Radical Controlada por Transferencia de Átomo (ATRP) 110

4A.2.5. Caracterización del homopolímero..... 112

4A.3. Resultados y discusión 114

4A.3.1. Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN..... 114

4A.3.2. Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante DSC 120

4A.3.3. Estudio cinético de la homopolimerización NMP mediante RMN..... 126

4A.3.4. Estudio cinético de la homopolimerización ATRP mediante RMN 129

4A.3.5. Propiedades del homopolímero..... 132

4A.4. Conclusiones.....142

4A.5. Bibliografía 145

4A.1. Introducción

Acrilatos y metacrilatos. La familia de polímeros acrilatos y metacrilatos pertenece a un tipo de polímeros vinílicos. Dichos polímeros están formados por monómeros de acrilato que provienen de las sales y ésteres del ácido acrílico y metacrílico, y que tienen dos átomos de carbono unidos por un doble enlace que se encuentra unido directamente al carbono carbonílico del grupo éster. Estos monómeros polimerizan y/o copolimerizan exotérmicamente consigo mismos y/o con una gran variedad de otros monómeros, debido a que su doble enlace es muy reactivo. Las velocidades y rendimientos donde participan acrilatos son generalmente elevados.

La reacción de polimerización puede realizarse por cualquiera de los métodos convencionales: masa, solución, suspensión y emulsión. La polimerización en masa de los polímeros acrílicos se caracteriza por una rápida aceleración de la velocidad con la posible formación de redes entrecruzadas insolubles a conversiones relativamente bajas (30-35 %). Por otro lado, en la polimerización de los metacrilatos, la autoaceleración comienza a conversiones entre 20-50 % y se corresponde con un aumento en el peso molecular del polímero formado. La autoaceleración continúa hasta altas conversiones (efecto Trommsdorff) y se atribuye a un aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción hasta el punto de que tanto la velocidad de difusión como la reacción de terminación de los radicales de crecimiento disminuye [1-4]. Una de las características de estos sistemas es que la polimerización de estos monómeros está inhibida por el oxígeno y por tanto debe llevarse a cabo en ausencia de aire o en atmósfera inerte.

Una característica de los polímeros tipo acrilato y metacrilato es que su solubilidad así como sus propiedades dependen de la naturaleza del grupo lateral y del peso molecular.

En el primer tercio del siglo XX, el metacrilato de metilo se convirtió en el polímero más importante de la familia de los monómeros acrílicos. En 1927, Röhm y Haas en Darmstadt, comenzaron la producción del mismo como ingrediente sugerido para acabados superficiales y lacas, además de usarse como una capa intermedia de vidrio de seguridad. Hill of Imperial Chemical Industries descubrió que los polímeros de éster de metacrilato, especialmente los polímeros de MMA, eran plásticos rígidos, ópticamente transparentes, adecuados para reemplazar al vidrio en aplicaciones tales como ventanas de aviones [5, 6].

Hoy en día, los polímeros acrílicos son cada vez más importantes en una amplia variedad de aplicaciones en la industria textil y cosmética, además de ser utilizados en adhesivos, lacas especiales y como aditivos para mejorar la estabilidad y función lubricante de aceite de motores [7-9]. La estabilidad inherente, la durabilidad y las características de unión del pigmento de los polímeros acrílicos han sido factores importantes en la selección de dichos sistemas en diversas aplicaciones industriales de recubrimiento y revestimiento, como el acabado en diversas texturas de cuero y textil [10, 11]. Los poliacrilatos obtenidos mediante emulsión se usan en la industria del papel como aglutinantes de pigmentos o fibras y en la industria de la pintura al agua, tanto para interior como exterior, mate o brillo, agente primario o acabados [1, 12].

Los poliacrilatos presentan diversas propiedades y potenciales aplicaciones totalmente distintas según cual sea la estructura química elegida. Por ejemplo, el poli (metacrilato de 2 hidroxietilo) y los copolímeros del mismo presentan la capacidad para formar hidrogeles poliméricos. Son sistemas entrecruzados de carácter hidrofílico que al hincharse en agua sin llegar a disolverse, dan lugar a la formación de hidrogeles elásticos blandos. Estos hidrogeles encuentran múltiples aplicaciones en medicina donde se emplean como sistemas de dosificación controlada de fármacos, corneas artificiales, lentes de contacto blandas o prótesis de mama, entre otras [13-16].

Sin embargo, para aplicaciones que exigen más rigidez se emplea más el poli (metacrilato de metilo) por la capacidad de soportar cargas, resistir a temperaturas más extremas y resistencia a la luz UV. En el sector arquitectónico se ha utilizado para cubiertas en estadios, piscinas, pistas de tenis o simplemente ventanas con riesgo de impacto [1]. En el campo de los biomateriales se encuentra en dentaduras, cementos, y materiales de relleno dental, empastes, lentes de contacto rígidas, etc. [14, 17-19].

Muy recientemente, la polimerización del MMA, del fluor acrilato (FA) y otros polímeros vinílicos, en espacios confinados ha sido objeto de estudio en nuestro grupo de investigación [20-24].

Metacrilato de butilo (BMA), acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y 1-vinil-2-pirrolidona (VP)

Con el fin de profundizar en el estudio de la polimerización radical en confinamiento, objetivo del trabajo de la presente tesis doctoral, se han elegido tres monómeros diferentes, dos monómeros de la familia de acrílicos, el metacrilato de butilo (BMA) y el acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), que no habían sido anteriormente estudiados en el grupo y que poseen reactividades diferentes y propiedades complementarias, como posteriormente veremos. Además, se ha elegido un tercer monómero vinílico, la 1-vinil-2-pirrolidona, con el fin de aumentar el conocimiento en la homopolimerización en confinamiento al ser considerado un monómero "poco activado".

El éster butílico del ácido 2-metil-2-propanoico, comúnmente conocido como metacrilato de butilo (BMA), presenta la siguiente estructura química:

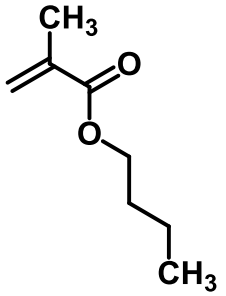


Figura 4A.1. Estructura química del monómero de metacrilato de butilo (BMA).

Este monómero tiene una densidad de 0,894 g/mL (a 25 °C), una masa molecular de 142,20 g/mol, una temperatura de ebullición de 162-165 °C y además es insoluble en agua. El metacrilato de butilo puede ser perjudicial si se inhala, el contacto puede irritar la piel y los ojos y puede causar alergia en la piel. Dicho monómero está en la Lista de Substancias Peligrosas (Hazardous Substance List) y ha sido citado por el DOT (Departamento de Transporte USA) y la NFPA (National Fire Protection Association). Cuando se adquiere se encuentra estabilizado por 10 ppm monometil éter hidroquinona como inhibidor (MEHQ) y debe almacenarse y manipularse en condiciones de frío, por ello es esencial que el monómero se purifique antes de la polimerización.

Al igual que otros metacrilatos, el BMA se utiliza ampliamente de forma tradicional en resinas, pinturas, revestimientos, adhesivos, materiales dentales, emulsiones textiles y acabados de cuero y papel [25]. Se emplea comúnmente para recubrimientos debido a su menor costo y al hecho de que sus características de naturaleza hidrofóbica lo convierten en

un monómero deseable para copolimerizar con acrilatos hidrofílicos y combinar propiedades [26]. En 2005 Zhang y col patentaron el empleo de BMA en un stent liberador de fármacos para mejorar la adhesión de la capa de fármaco al stent metálico, mediante la imprimación o el revestimiento del Stent por un compuesto de varios tipos de polímeros, incluido el alcohol polivinílico o el polimetacrilato de butilo (PBMA) [27]. Recientemente, el BMA se puede encontrar en la literatura copolimerizado con otros monómeros, en aplicaciones como: recubrimiento antimicrobiano/antibacteriano [28-30], excelente capa de pasivación para difusión de iones y corrosión junto con óxido de grafeno [31], como material ecológico reutilizable para recuperar el petróleo liberado en exteriores, absorción de aceites o disolventes orgánicos [32, 33] o también en baterías [34], entre otros.

El PBMA es un polímero de carácter hidrófobo, insoluble en agua, rígido, con Tg alrededor de 20-30°C y alta resistencia a la luz UV y al impacto.

Por otro lado, se ha elegido un monómero de tipo acrilato, un etileno sustituido asimétricamente, el acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) con estructura química:

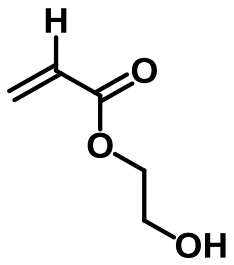


Figura 4A.2. Estructura química del monómero de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA).

El monómero tiene una densidad de 1,011 g/mL (a 25 °C), una masa molecular de 116.12 g/mol y una temperatura de ebullición de 90-92 °C. Debe almacenarse y manipularse en condiciones de frío. El HEA como monómero, es un contaminante ambiental claro, incoloro y peligroso y un líquido tóxico de olor penetrante e irritante. El monómero comercial HEA siempre contiene impurezas como etilenglicol, ácido acrílico y diacrilato de etilenglicol (EGDA) y se encuentra estabilizado con 200-650 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor (MEHQ). Especialmente la presencia de EGDA conduce a la reticulación (entrecruzamiento). Por lo tanto, es esencial que el monómero se purifique antes de la polimerización ya que la polimerización del monómero no purificado o mal purificado puede ser lenta e incompleta o conducir a sólidos insolubles [35].

Los monómeros hidroxifuncionales como el acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) junto con el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) son componentes importantes en los recubrimientos de copolímeros acrílicos, que sirven como un grupo base reticulante [36, 37]. El PHEA es un polímero hidrófilo y blando ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas, ya que tiene excelentes propiedades biológicas y baja citotoxicidad [38, 39], por ello, con el fin de mejorar el rendimiento biológico y la biocompatibilidad de otros polímeros, se recurre a la modificacion con HEA [40, 41]. Este material se usa ampliamente en hidrogeles de polímeros con aplicaciones en materiales biomédicos como lentes de contacto, dispositivos implantados y tejidos artificiales [13, 38, 42-44]. Además, se ha utilizado en la polimerización radical controlada para sintetizar homopolímeros y copolímeros basados en HEA con estructuras bien definidas para la liberación de fármacos [45-48] y la hemoterapia [49], entre otros.

El monómero 1-vinil-2-pirrolidona (VP) pertenece al grupo de monómeros vinílicos "poco activados" debido a su baja velocidad de reacción en polimerización radical. La estructura química del monómero se puede observar en la siguiente figura:

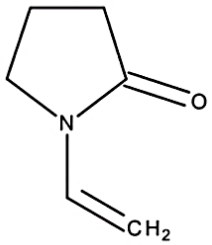


Figura 4A.3. Estructura química del monómero de 1-vinil-2-pirrolidona (VP).

El monómero tiene una densidad de 1,04 g/mL (a 20 °C) y una masa molecular 111,14 g/mol. Su baja velocidad de reacción en polimerización radical y su clasificación en "monómeros poco activados" viene dada por la naturaleza del grupo vinílico, donde el heteroátomo (ya sea nitrógeno u oxígeno) es fundamental para la estabilidad del radical. Además, la densidad electrónica del enlace C=C es mayor que en monómeros como los derivados del estireno, acrilatos y metacrilatos, haciéndolo menos susceptible a la reacción radicalaria [50].

Poli-1 -vinil-2-pirrolidona, PVP, es un polímero no-iónico, no tóxico, biocompatible y anfifílico (soluble en medio polar y no polar) [51, 52].

La Poli-1 -vinil-2-pirrolidona, se utiliza en cosmética, artículos de higiene personal, pinturas, adhesivos, lentes de contacto así como en el área médica y ha sido usado incluso como

sustituto de plasma sanguíneo debido a su biocompatibilidad conocida. También se usa como aditivo nutricional, estabilizante (E1201), excipiente de compuestos farmacológicos o, en combinación con yodo, para la preparación de betadine® [53].

En la copolimerización de vinil pirrolidona (VP) con otros monómeros como los acrílicos, es mucho más reactiva la unidad acrílica que la de VP. El resultado es que el copolímero será muy heterogéneo [50].

Mecanismos de polimerización

Para este trabajo de tesis doctoral se han elegido tres mecanismos de polimerización, la polimerización por radicales libres convencional (FRP) para tres monomeros, BMA, HEA y VP, y la polimerización controlada mediada por nitróxidos (NMP) y la polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP) para el BMA. Las características químicas de cada uno de los procesos individuales se resumen en la tabla 4A.1 y se describen brevemente a continuación [2, 4, 54-64].

Tabla 4A.1. Tabla comparativa de las características principales de los diferentes mecanismos de polimerización utilizados a lo largo de todo el trabajo.

	Polimerización por radicales libres (FRP)	**Polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP)**	**Polimerización controlada mediada por nitróxidos (NMP)**
Esquema cinético	Descomposición iniciador $I_2 \xrightarrow{Kd} 2I^{\cdot}$ Iniciación cadena $I^{\cdot} + M \xrightarrow{Ki} P_1^{\cdot}$ Propagación de la cadena $P_n^{\cdot} + M \xrightarrow{Kp} P_{n+1}^{\cdot}$ Transferencia de cadena $P_n^{\cdot} + T \xrightarrow{Ktrt} P_n x + T^{\cdot}$ $T^{\cdot} + M \xrightarrow{Kri} R_1^{\cdot}$ $P_n^{\cdot} + M \xrightarrow{Ktrm} P_n + P_1^{\cdot}$ Terminación de cadena $P_n^{\cdot} + R_m^{\cdot} \xrightarrow{Kt} Polímero$	$Pn^* + X\,Mt^n/L$ $\xrightarrow{K_{desact}}$ $\xleftarrow{K_{act}}$ $P_n - X\,Mt^{n+1}/L$	${R_n}^* + X$ $\xrightarrow{K_{desact}}$ $\xleftarrow{K_{act}}$ Pn

Tipos de Terminación	•Combinación •Desproporción radical •Por impurezas o inhibidores	•Recombinación de radicales •Desproporción •Por impurezas	•Recombinación de radicales libres
Monómeros	Monómeros vinílicos, estirenos, aldehídos y cetonas	Monómeros con dobles enlaces vinílicos.	Estirenos, acrilatos, acrilamidas, metacrilatos
Ventajas	• Amplio desarrollo industrial • Simplicidad de la generación de radicales • Amplio rango de monómeros polimerizables • Bajos costes	• Alta versatilidad • Excelente control sobre el peso molecular y la Polidispersidad • Crecimiento uniforme de los polímeros • Capacidad de adaptar las propiedades superficiales	• Mecanismo relativamente limpio (libre de metales) • Polímeros que no necesitan una compleja purificación
Desventajas	Control **NO preciso** sobre la estructura molecular del polímero debido a la alta reactividad de los radicales	• Toxicidad de los halogenuros de alquilo empleados como iniciadores • Necesidad de procesos de purificación • Sensibilidad de los complejos metálicos al aire y a la humedad	• Restricción hacia cierto tipo de monómeros • Altas temperaturas requeridas para iniciar la polimerización • Menos versátil

**T es un agente de transferencia*

Polimerización por radicales libres (FRP): El mecanismo se inicia cuando se descompone térmicamente (o fotoquímicamente) un iniciador ($\mathbf{I_2}$) y se generan dos radicales reactivos (**I***) por cada molécula de $\mathbf{I_2}$. Una vez producido el radical reactivo, éste reacciona con una molécula de monómero (**M**) formando un nuevo enlace covalente a expensas de la formación de un nuevo radical, ahora sobre el monómero adicionado, estabilizado por resonancia (especie $\mathbf{P_1}$). La especie reactiva $\mathbf{P_1}$, se adiciona sobre un segundo monómero neutro, generando otro radical de tres especies, también estabilizado por resonancia. En

este punto inicia la propagación de la cadena, por adición sucesiva del radical polimérico en crecimiento, sobre nuevos monómeros neutros. Cuando esta cadena radicalaria se encuentre con otro radical (polimérico (**Pn**) o no) se puede producir una reacción de terminación, dando como resultado una cadena de polímero terminado. En consecuencia, el peso molecular de una cadena polimérica depende del número de unidades de monómero adicionados, antes de llegar a la etapa de terminación. Eventualmente el crecimiento de la cadena se podría detener, bien por el acoplamiento de dos radicales o por la reacción con una impureza (como el oxígeno), o simplemente por agotamiento del monómero.

El proceso de propagación en la polimerización FRP es muy rápido y difícil de controlar, lo que dificulta la predicción de la estructura final de la cadena obtenida [58, 65].

Polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP): La generación de radicales en ATRP involucra la ruptura homolítica de un halogenuro de alquilo (R-Br/Cl) por acción de un complejo de un metal de transición Mt^n/L en un proceso redox reversible. Los catalizadores efectivos de ATRP son especies órgano-metálicas formadas por un metal de transición **Mt^n** (como el Cu), capaz de cambiar su estado de oxidación, un ligando complejante (**L)** que se coordina con la sal del metal y ayuda en la solubilidad en el medio de reacción y finalmente un contraión (**X)** capaz de formar una unión covalente o iónica con el centro metálico.

Dado que la activación en ATRP es un proceso bimolecular, la especie inactiva **Pn** formada por el radical y el contraión es inherentemente estable y solo puede activarse esporádicamente de acuerdo a la actividad del metal de transición. La reducción del complejo metálico permite la liberación del átomo **X** que capta al radical en propagación formando la especie durmiente **Pn**.

El radical alquilo puede experimentar diferentes procesos a) propagar en presencia de un monómero, b) terminar por combinación, desproporción radical o por impurezas o inhibidores o c) puede ser desactivado reversiblemente por el complejo metal-halógeno. El complejo metálico hace que la reacción se lleve a cabo de una manera controlada, es decir, la estructura molecular del polímero está más definida.

Debido a la complejidad de la reacción, las condiciones de polimerización tienen que ser cuidadosamente diseñadas: selección de catalizador, ligando, activador y los sistemas de iniciación (Matyjaszewski y Li. 2009) [60, 66]. El éxito del control sobre la reacción está en la velocidad de la activación periódica con constante k_{act} de la especie durmiente [67].

En polimerización ATRP, los monómeros que pueden ser polimerizados por esta técnica incluyen derivados estirénicos, metacrilatos, acrilatos, acrilonitrilo, etc. Las polimerizaciones se realizan típicamente a temperaturas entre 20 y 90 °C. En ATRP, como catalizadores para la reacción comúnmente se emplean varios complejos de metales de transición, como son los de Ti, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, pero el uso de Cu domina en la bibliografía, y ligandos basados en piridina o nitrógeno, además de sales como cloruro de cobre (I y II), bromuro de cobre (II), cloruro de titanio (II, III y IV), cloruro de hierro (II y III), entre otras [68-70].

Polimerización controlada mediada por nitróxidos (NMP): Los sistemas de polimerización radicalaria mediada por nitróxidos se basan en la terminación por ruptura homolítica reversible del enlace térmicamente lábil carbono-oxígeno [54]. En estos sistemas, el iniciador se disocia térmicamente para generar radicales que dan lugar a las cadenas en crecimiento. El enlace carbono-oxígeno formado es lo suficientemente débil a la temperatura dada para disociarse reversiblemente, estableciendo así el equilibrio activación/desactivación (también denominado terminación reversible) entre las especies durmientes y las cadenas activas.

Uno de los primeros esfuerzos para sintetizar polímeros mediante polimerización semi-discontinua mediada por nitróxidos (NMP) en condiciones industrialmente aceptables fue llevado a cabo por Wang y col., quienes realizaron la polimerización de estireno en solución semi-discontinua utilizando un sistema iniciador bimolecular [71, 72].

La polimerización de monómeros metacrílicos por NMP es un desafío particular debido a la alta tendencia a sufrir desproporción, lo que lleva a obtener cadenas “muertas” [73]. Recientemente se ha presentado una nueva serie de alcoxiaminas económicas capaces de controlar la polimerización de monómeros metacrílicos con desproporción mínima [74, 75].

Los radicales en propagación (**Rn***) son rápidamente atrapados por el nitróxido mediador (**X**), formando una especie durmiente o inactiva (**Pn**) siendo n el número de unidades de

monómero incorporadas a la cadena en crecimiento. Cuando se libera el grupo nitróxido, se regenera el radical (Rn*), el cual solo puede propagarse o experimentar procesos de terminación. Debido a la naturaleza reversible del proceso, transcurrido un tiempo, el radical se desactiva cuando el nitróxido se recombina nuevamente.

La reacción está fuertemente desplazada hacia la especie inactiva (**Pn**), debido a que su K_{act} es muy alta, por lo que la mayoría de las cadenas poliméricas en el medio de reacción son temporalmente durmientes, y la concentración de radicales capaces de propagar y terminar es varios órdenes de magnitud menor que en una polimerización radicalaria convencional [76].

Los iniciadores más comúnmente usados son los basados en nitróxidos y alcoxiaminas como son el TEMPO y TIPNO. Cabe destacar que en la polimerización NMP siempre se requieren altas temperaturas de trabajo para la reacción.

La incapacidad de los nitróxidos para iniciar nuevas cadenas propagantes produce cortos períodos de actividad alternados con largos períodos de inactividad de las cadenas, disminuyendo la posibilidad de que éstas reaccionen entre sí. Por tanto, la conducción de este tipo de reacción en condiciones apropiadas da como resultado polímeros con un peso molecular predeterminado por la fracción molar de nitróxido con respecto al monómero.

Por otro lado, la reversibilidad es útil para controlar la composición química y el peso molecular del polímero. Además, es una característica destacable que en la polimerización mediada por nitróxidos no hay restos de catalizadores metálicos, es una reacción libre de metales. Este punto es de vital importancia por ejemplo, para síntesis de polímeros con aplicaciones biológicas.

A pesar de los diferentes mecanismos a elegir, la polimerización por radicales libres FRP todavía es una alta competidora debido a la simplicidad y la alta tolerancia a las impurezas de naturaleza orgánica o acuosa [77]. FRP sigue siendo una herramienta importante en la industria por su alta productividad a un costo relativamente bajo [78]. Además, su éxito esta incentivado por su alta versatilidad para polimerizar con diferentes tipos de monómeros. Es por todo ello, que será el mecanismo principal utilizado a lo largo de este trabajo de investigación para la polimerización en confinamiento.

Objetivos. El objetivo principal de este capítulo es el estudio cinético y la puesta a punto de las condiciones de reacción de homopolimerización por radicales libres del BMA en confinamiento dentro de las nanocavidades de plantillas AAO de diferentes dimensiones, utilizando la resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el seguimiento cinético de la reacción. El estudio se amplía a la polimerización radical controlada mediante nitróxidos (NMP) y la polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP). El objetivo incluye el estudio de las propiedades químicas, térmicas, superficiales y nanomecánicas de los polímeros nanoestructurados. En todos los casos, los resultados se comparan con la polimerización en masa.

4A.2. Parte experimental

4A.2.1. Materiales

Monómeros: metacrilato de butilo (BMA) (pureza 99 %; contiene 10 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor); acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) (pureza 99 %; contiene 200-650 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor) y 1-vinil-2-pirrolidona (VP) (pureza >98 %, estabilizada con N,N'-di-sec-butil-1,4-fenilenediamina), suministrados por Sigma-Aldrich. Los inhibidores fueron eliminados de los monómeros por filtración en columna con alúmina en polvo.

Iniciadores: 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) utilizado para la polimerización por radicales libres (FRP), suministrado por Sigma-Aldrich; 3-(((2-cianopropan-2-il)oxi)(ciclohexil)amino)-2,2-dimetil-3-fenilpropanonitrilo, utilizado en la polimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP), suministrado y sintetizado por José M. Asua y Nickolas Ballard, del grupo POLYMAT de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU) en San Sebastián, España [74]; 2-bromoisobutirato de etilo (EBiB) y Bromuro de α-bromo isobutirilo (98 %), empleados en la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP), suministrado por Sigma-Aldrich.

Para la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP), además del monómero e iniciador, se emplearon los siguientes compuestos: 3-aminopropil-trietoxisilano (APTES) (99 %), Trietilamina (99 %), 2,2'-Bipiridina (BiPy) y Cloruro de cobre (I) (CuCl) (99.999 %) que fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Disolventes: Durante el proceso de polimerización, se utilizó la N-N dimetil formamida (DMF) adquirida en Scharlau, dimetil sulfóxido (DMSO-d) y cloroformo ($CDCl_3$-d) como disolventes deuterados para RMN adquiridos en Cortecnet y Sigma-Aldrich respectivamente, tetrahidrofurano (THF) y hexano de Scharlab y metanol de VWR.

Plantillas de AAO empleadas como nanoreactores: Las plantillas de AAO elegidas como nanoreactores para el estudio de la polimerización en confinamiento poseen las siguientes dimensiones: 35, 60, 70, 140, 200, 300, 350 y 400 nm de diámetro de poro y de 1 a 100 µm de longitud del mismo. Véase la Tabla 3.4 y el proceso de fabricación de los mismos en el capítulo 3 *("Nanoreactores y técnicas de caracterización").*

Las reacciones de homopolimerización de BMA por radicales libres (FRP), polimerización controlada mediada por nitróxidos (NMP) y polimerización controlada ATRP, se llevaron a cabo tanto en confinamiento en los nanoporos de plantillas AAO, actuando estos como nanoreactores para la polimerización, como en masa.

4A.2.2. Homopolimerización por radicales libres (FRP)

Homopolimerización FRP en confinamiento. La reacción de homopolimerización por radicales libres (FRP) del BMA, utilizando AIBN como iniciador, se ha llevado a cabo dentro de las plantillas de AAO con poros de distinto tamaño: diámetro, 35, 60, 140, 300 y 400 nm y longitud, 1 μm y mayor de 50 μm. El estudio de la cinética de reacción se ha seguido mediante RMN y DSC en función del tiempo a la temperatura de reacción elegida, 50, 60 y 70 °C.

La reacción química y el proceso de homopolimerización siguen los esquemas recogidos en las figuras 4A.4 y 4A.5, respectivamente:

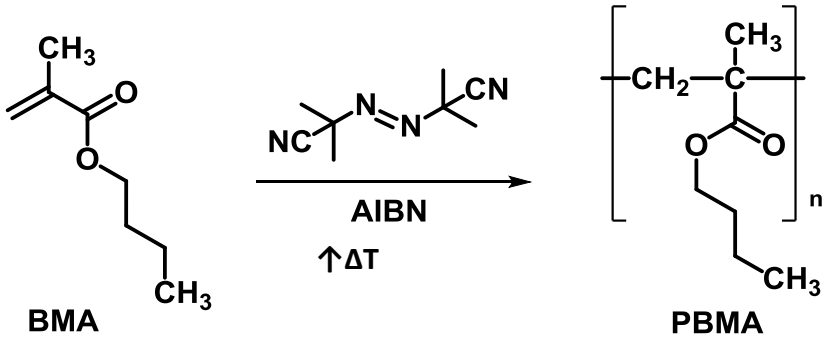


Figura 4A.4. Esquema de la reacción de polimerización radical libre (FRP) para metacrilato de butilo.

Previamente a la polimerización, las plantillas AAO porosas se lavaron con acetona, 2-propanol y agua destilada en un equipo de ultrasonidos (FisherBrand FB11203) de forma exhaustiva. Tras este lavado las plantillas se mantuvieron a 200°C en el horno durante una hora para secar y eliminar cualquier elemento orgánico no deseado de la superficie (figura 4A.5A).

Paralelamente, en un matraz se preparó la disolución monomérica en proporción (1 ml monómero + 0.5 %vol de iniciador AIBN). La disolución se agitó y se purgó durante 20 minutos en un baño con hielo (figura 4A.5B).

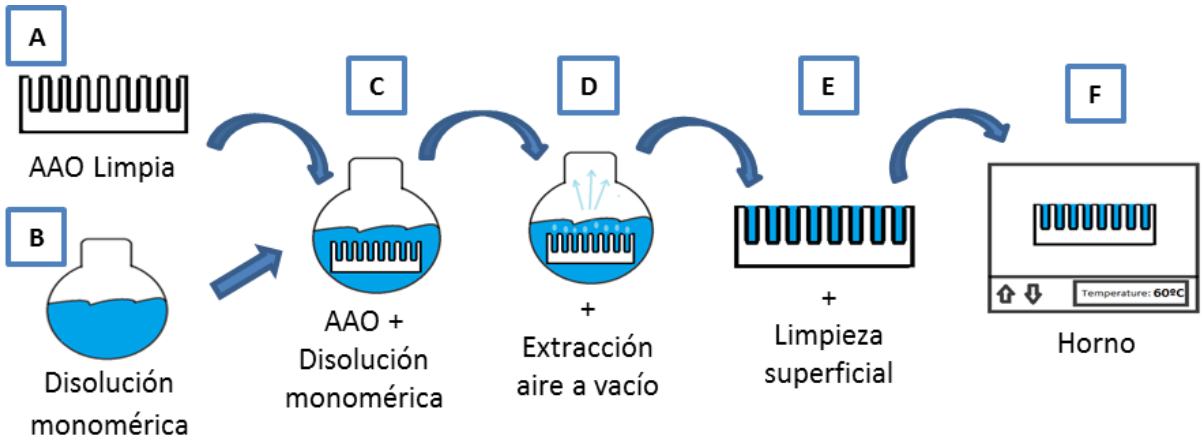


Figura 4A.5. Esquema del proceso de polimerización en condiciones de confinamiento.

A continuación, con el fin de introducir la disolución monomérica en los poros, la plantilla AAO seleccionada se colocó en el matraz sometiendo a vacío la muestra con una bomba de aceite durante 30 minutos. Ver esquema de la figura 4A.5(C-D). A lo largo del tiempo, debido al aire extraído de los poros, se observa la aparición de pequeñas burbujas en la superficie de la plantilla (figura 4A.6).

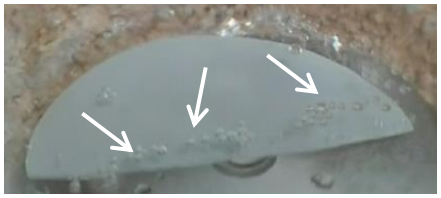


Figura 4A.6. Imagen de una plantilla de alúmina inmersa en la solución monomérica con extracción a vacío.

Una vez cesa el burbujeo, se extrajo la plantilla de la disolución monomérica y se limpió superficialmente con papel de filtro de laboratorio con el fin de eliminar restos de la misma. Finalmente, la plantilla infiltrada con la mezcla monomérica se introdujo en el horno a 60°C sobre una superficie de aluminio antiadherente para proceder a la polimerización durante toda la noche (10-12h). Ver esquema de la figura 4A.5(E-F). Una vez transcurrido el tiempo de polimerización deseado, se extrajo el nanoreactor del horno y en caso de observarse restos superficiales de polímero, éste se eliminó cuidadosamente con bisturí.

En la figura 4A.7 se recogen las imágenes de cada una de las etapas del proceso de polimerización en confinamiento. Ver correspondencia del esquema 4A.5 con el 4A.7.

Finalmente, dependiendo del tipo de caracterización deseada el polímero permanece en el interior del poro o se extrae, siguiendo alguno de los procedimientos descritos en el capítulo anterior.

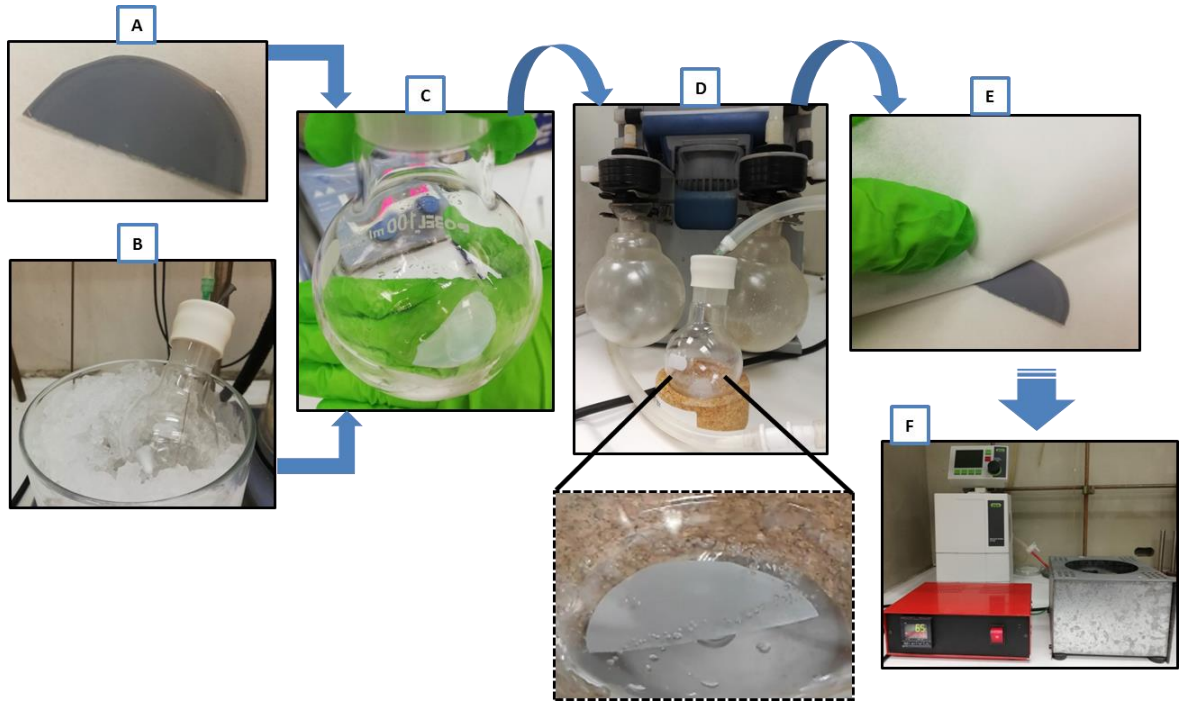


Figura 4A.7. Resumen con imágenes reales del proceso de polimerización en condiciones de confinamiento.

Este procedimiento será el utilizado para la polimerización FRP de los otros dos monómeros (HEA y VP) y para la polimerización controlada NMP en condiciones de confinamiento con AAO. En cada caso, se modificará la disolución a preparar según el polímero a estudiar.

Homopolimerización FRP en masa: Paralelamente, se ha estudiado la cinética de polimerización por radicales libres (FRP) del BMA en masa a 60 °C de temperatura, utilizando AIBN como iniciador. Al igual que para la reacción en confinamiento, se preparó una mezcla con 1 ml monómero + 0.5 %vol de iniciador (AIBN) en un matraz. Dicha disolución monomérica, inmersa en un baño de hielo, se agitó y purgó con nitrógeno durante 20 minutos. Una vez purgada la disolución, se introdujo en el baño de silicona a 60 °C con agitación magnética, comenzando así la reacción. Para el estudio de la cinética de reacción, el tiempo de reacción se varió de 5 minutos a 2.5 horas. El polímero obtenido se purificó disolviendo en cloroformo y precipitando en una mezcla de éter/hexano 50/50, al menos dos veces. La muestra se secó en un desecador a 50 °C hasta peso constante.

La conversión de polímero obtenido, en función del tiempo de reacción, se determinó mediante análisis gravimétrico.

Estudio cinético de la reacción <u>en confinamiento</u> y en masa <u>mediante RMN</u>

El estudio cinético de la polimerización FRP del BMA en confinamiento en plantillas de AAO a 60 °C se llevó a cabo mediante espectroscopia RMN a partir de las muestras extraídas de las nanocavidades AAO, una vez transcurrido un tiempo de reacción determinado.

Con el fin de disolver el polímero que ha reaccionado dentro de la plantilla y extraerlo de la misma (junto con el monómero que no lo ha hecho), las plantillas de AAO se introdujeron en cloroformo deuterado durante dos días (con ayuda intermitente de ultrasonidos). A continuación, el cloroformo conteniendo polímero y monómero fue analizado mediante ^{1}H-RMN para la determinación de la conversión de polímero obtenido frente al tiempo de reacción.

Paralelamente, se ha llevado a cabo el estudio cinético de la reacción de polimerización FRP del BMA en masa, "*in situ"* en un tubo de RMN, a 60 °C, partiendo de la misma disolución monomérica: 1 ml de monómero (BMA) y 0.5 %vol AIBN. Para ello, se introdujeron 0.5 ml de mezcla monómero/iniciador en el tubo de resonancia. Con el fin de eliminar la influencia del disolvente en la reacción, dentro del tubo de RMN se alojó un capilar aislado en el que se introdujo el disolvente de referencia (DMSO-d o $CDCl_3$). El progreso de la reacción se estudió adquiriendo espectros en intervalos cortos de tiempo, en este caso cada 3 minutos durante 2 horas, permitiendo así obtener todos los detalles de la evolución de la reacción. Este estudio permitirá el seguimiento del consumo de monómero y la conversión de polímero obtenido en función del tiempo. En todos los ensayos de RMN realizados, previamente a la reacción de polimerización, se ha procedido a la identificación de la estructura química del monómero y del polímero.

Como complemento al estudio por RMN, se ha utilizado la espectroscopia infrarroja para el estudio e identificación de la estructura química obtenida.

Estudio cinético de la reacción <u>en confinamiento</u> y masa <u>mediante DSC</u>

El estudio cinético de la polimerización "in situ" en los poros de AAO (de 35, 60 y 300 nm de diámetro) se llevó a cabo *In situ* mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el interior de las cápsulas de aluminio, siguiendo un procedimiento puesto a punto

anteriormente en nuestro laboratorio para la polimerización de PMMA [20, 21]. Previamente a la reacción, se eliminó el aluminio de la plantilla con una mezcla de $CuCl_2$ y HCl. A continuación se sumergió la plantilla en la mezcla monomérica (1ml monómero + 0.5%vol iniciador), previamente agitada y purgada (N_2), y se procedió a la extracción continua de vacío para facilitar la introducción de la disolución en los poros, durante 30 minutos. Posteriormente, se extrajo la plantilla de la mezcla monomérica, se secó por ambas caras, se troceó y se introdujo en la cápsula de aluminio. La cápsula fue sellada y colocada en el interior del equipo. El peso de la muestra fue de alrededor de 30 mg de los cuales 8-10 mg son de disolución monomérica.

Para el estudio cinético, en primer lugar, se llevó a cabo el proceso isotérmico a la temperatura de polimerización seleccionada: 50, 60 o 70 °C. Después de un proceso de enfriamiento, se realizó un primer barrido dinámico, de -30 a 150 °C a 10 °C/min, para verificar si la reacción de polimerización ha finalizado o continúa y para observar la temperatura de transición vítrea, Tg, del polímero obtenido después de la reacción. Mediante este procedimiento, el termograma obtenido permite determinar los siguientes parámetros de la reacción: el período de inducción correspondiente al tiempo necesario para comenzar la reacción, un pico exotérmico e intenso correspondiente a la etapa de polimerización, el tiempo de reacción, el calor de reacción (Q), la entalpía de reacción (ΔHT) y la Tg del PBMA [20, 21].

El calor de reacción (Q) se calcula a partir de la entalpía (ΔH) del pico exotérmico. Si se observa un segundo pico exotérmico, que correspondería al posible calor residual de reacción, entonces, el calor total de reacción (ΔHT) se calcula de la suma de los dos calores de reacción obtenidos (Q_1 y Q_2).

Para el estudio de la homopolimerización del BMA en masa, se introdujeron unos 10 mg de disolución monomérica directamente en la cápsula de aluminio. La cápsula fue sellada y colocada en el interior del equipo y se siguió el procedimiento descrito anteriormente.

Preparación de polímero nanoestructurado mediante *nanomolding*

Con fines comparativos, se nanoestructuró el polímero PBMA mediante la infiltración en las nanocavidades de AAO, siguiendo el método ampliamente desarrollado en nuestro grupo de investigación [22, 79]. Para ello se colocó un film de PBMA sobre la superficie de la plantilla y se sometió a temperatura durante un tiempo determinado (entre 120 y 200 °C y de 5 a 23 horas), en función del tamaño de plantilla a infiltrar. Finalmente se eliminó el polímero sobrante de la parte superior con la ayuda de un bisturí (ver figura 4A.8).

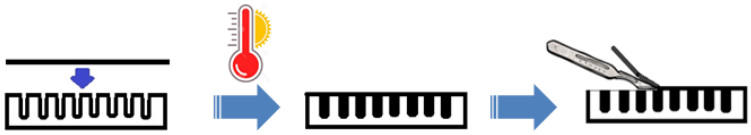


Figura 4A.8. Esquema del proceso de infiltración de un polímero en una plantilla porosa.

4A.2.3. Homopolimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP)

La reacción de homopolimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) del BMA se ha llevado a cabo en confinamiento en plantillas de AAO y en masa, utilizando 3-(((2-cianopropan-2-il)oxi)(ciclohexil)amino)-2,2-dimetil-3-fenilpropanonitrilo como iniciador [74], a 90 °C. El estudio de la cinética de reacción se ha seguido mediante RMN utilizando plantillas AAO con distintas dimensiones: diámetros de poro de 60, 70, 200 y 300 nm con longitudes de poro de 1 µm y superiores a 50 µm.

La reacción de homopolimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) sigue el siguiente esquema (figura 4A.9):

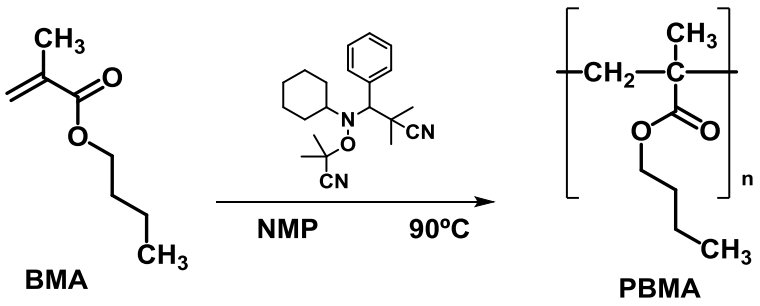


Figura 4A.9. Esquema de la reacción de polimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) para metacrilato de butilo.

El estudio cinético de la homopolimerización en confinamiento se llevó a cabo a partir de una mezcla monomérica infiltrada en el interior de las nanocavidades, a 90 °C en un horno. La mezcla monomérica se preparó a partir de monómero, dimetil formamida e iniciador en una proporción de BMA/DMF, 2/1 y 0.5 % vol/vol de iniciador. Dicha disolución monomérica inmersa en un baño de hielo, se agitó y purgó con nitrógeno durante 20 minutos.

El procedimiento experimental para la polimerización MNP es el mismo que el mostrado anteriormente en la figura 4A.5 de este capítulo para la polimerización FRP del BMA con AIBN.

El estudio de la reacción de homopolimerización en masa se llevó a cabo a partir de la misma mezcla empleada en la homopolimerización en confinamiento, en un matraz que se introdujo en un baño de silicona a 90 °C con agitación magnética, tomando muestras a distintos tiempos de reacción, entre 30 minutos y 22 h. Adicionalmente, se realizaron varias homopolimerizaciones en masa con diferentes tiempos de reacción a 100 °C para ver la influencia de la temperatura en la reacción. El polímero obtenido se purificó disolviendo en cloroformo y precipitando en metanol al menos dos veces. La muestra se secó en desecador a 50 °C hasta peso constante.

Mediante el análisis gravimétrico se pudo realizar el estudio de la conversión de polímero obtenido en función del tiempo de reacción.

Estudio cinético de la reacción <u>en confinamiento</u> y masa <u>mediante RMN</u>

El estudio cinético de la homopolimerización NMP del BMA en confinamiento se llevó a cabo a 90 °C, a distintos tiempos, hasta alcanzar el tiempo estimado para llegar a la conversión final (unas 3 horas). El estudio de la conversión de polímero obtenido frente al tiempo de reacción se realizó a partir de las muestras extraídas de las plantillas, mediante microscopía ^{1}H-RMN.

El estudio cinético de la homopolimerización en masa se llevó a cabo a 60 °C y a distintos tiempos de reacción, entre 30 minutos y 22 horas.

En el caso de la polimerización controlada NMP de BMA no fue posible seguir la homopolimerización in situ mediante RMN por limitaciones del equipo (límite de la temperatura de trabajo inferior a 70 °C, debido a la presencia del disolvente).

Al igual que en el caso de la homopolimerización FRP, el estudio cinético por espectroscopia de RMN, se ha completado mediante la utilización de la espectroscopia infrarroja para el estudio e identificación de la estructura química obtenida.

4A.2.4. Homopolimerización Radical Controlada por Transferencia de Átomo (ATRP)

La homopolimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP) de BMA se ha llevado a cabo exclusivamente en masa con el objetivo de estudiar la viabilidad del proceso y las condiciones de reacción que se aplicarán en el estudio de la copolimerización del BMA/HEA en confinamiento. Para ello se utilizó EBiB (2-bromoisobutirato de etilo) como iniciador y el complejo CuBr/BPy (bromuro de cobre/bipiridina) como catalizador y se seleccionaron dos temperaturas y distintos tiempos de reacción, con el objetivo de estudiar el progreso puntual del proceso de la reacción a cada temperatura.

Las reacciones de homopolimerización ATRP de BMA en masa se llevaron a cabo preparando las disoluciones monoméricas, BMA:CuBr:BPy:EBiB, en las proporciones (en milimoles), 50:1:2:1, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

En primer lugar, en un tubo Schlenk, se preparó una disolución de BPy y monómero, la cual se sonicó durante 5 minutos para favorecer la homogenización de la mezcla. A continuación, la mezcla se mantuvo en agitación durante 30 minutos, sumergida en un baño de hielo con burbujeo de nitrógeno. A continuación, se introdujo rápidamente el CuBr bajo atmosfera de nitrógeno y se sonicó nuevamente durante 10 minutos para favorecer la formación del complejo catalizador. Una vez que la mezcla tomó su coloración marrón característica, se introdujo rápidamente el EBiB, siempre manteniendo el sistema en ausencia de oxígeno. La adición de EBiB inicia la reacción ATRP. La polimerización de BMA se llevó a cabo a las temperaturas de 70 y 90 °C, en el primer caso a dos tiempos de reacción: 1 y 1.5 horas; y en el segundo: 30 minutos. Las reacciones se detuvieron por agregado de THF.

La purificación del homopolímero se realizó mediante 2-3 ciclos de disolución/precipitación (THF/MetOH). A continuación, se procedió a la filtración final del polímero disuelto en THF sobre alúmina en polvo, con extracción de vacío (figura 4A.10), para favorecer la eliminación de Cu. Posteriormente, para concentrar la solución, el disolvente se extrajo parcialmente en un rotavapor y se reprecipitó en metanol. A continuación se dejaron secar en desecador hasta peso constante. Finalmente mediante el análisis gravimétrico se pudo estudiar la conversión de los homopolímeros obtenidos para cada condición particular.

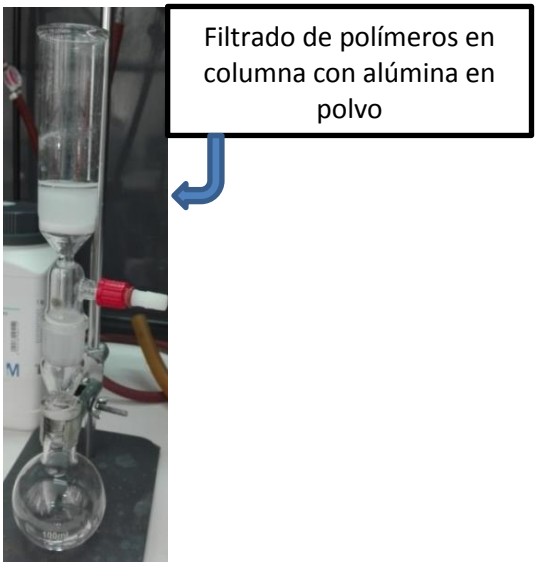


Figura 4A.10. Imagen del montaje para la purificación de polímeros de BMA disueltos en THF correspondiente al filtrado de polímeros en masa con columna de alúmina en polvo.

La estructura química del polímero y el peso molecular del mismo se estudiaron mediante RMN, para lo cual las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado ($CDCl_3$-d). El peso molecular también se determinó mediante GPC utilizando THF como disolvente.

4A.2.5. Caracterización del homopolímero

La determinación de las propiedades y morfología de los homopolímeros de PBMA obtenidos mediante polimerización FRP, NMP y ATRP, se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas, descritas en el capítulo 3: microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM); cromatografía por permeación de gel (GPC); calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), y ángulo de contacto (CA).

Determinación de pesos moleculares / Cromatografía por permeación de gel (GPC)

Para el estudio de los pesos moleculares y la polidispersidad se ha utilizado la cromatografía por permeación de gel. Se han estudiado los homopolímeros de BMA obtenidos bajo condiciones de confinamiento y en masa mediante polimerización FRP, polimerización controlada NMP y ATRP.

Las muestras se caracterizaron utilizando THF como disolvente y fueron referenciadas respecto a los estándares de PS.

Propiedades térmicas

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para la determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros obtenidos, tanto en confinamiento como en masa, se ha utilizado la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Cada muestra polimerizada mediante FRP y ATRP fue sometida a un análisis dinámico en el que en primer lugar se eliminó la influencia de la historia térmica, a continuación se sometió a una rampa de enfriamiento (hasta -30°C) y finalmente otra de calentamiento (hasta 150°C), obteniendo de esta última el parámetro de Tg. Dicho valor de Tg se obtuvo mediante el método de "punto medio".

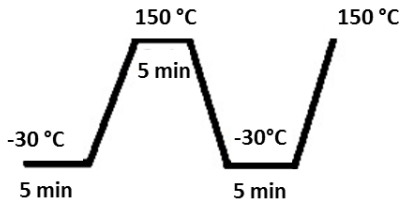


Figura 4A.11. Condiciones ensayo DSC. Borrado de la historia térmica, enfriamiento y calentamiento.

Termogravimetría (TGA). Con el fin de complementar el estudio de las propiedades térmicas y determinar la estabilidad térmica de los polímeros obtenidos, se utilizó la termogravimetría. Las muestras obtenidas por FRP, NMP y ATRP se sometieron a una rampa de 40 a 600 °C a 10 °C/min en atmosfera inerte de nitrógeno (N_2) y aire.

Estudio hidrofobicidad / Ángulo de contacto (CA)

El estudio del comportamiento hidrofílico/hidrofóbico de los polímeros nanoestructurados obtenidos mediante polimerización controlada FRP, MNP y ATRP, en las nanocavidades AAO, se ha llevado a cabo mediante la determinación del ángulo de contacto.

Todas las medidas se realizaron con agua miliQ depositando una gota de 0.75 µL sobre la superficie de la muestra. Las medidas del ángulo de contacto se han obtenido a partir de la media de al menos 4 gotas.

Morfología / Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica de las nanoestructuras de PBMA, tanto desde el interior de las plantillas AAO como extraídas de la misma, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En el primer caso, se procedió a la fractura de la plantilla con nitrógeno líquido y se observó la muestra a través de alguna de sus grietas provocadas. En el segundo caso, se procedió a la eliminación de la alúmina y el aluminio, mediante disolución de la plantilla, y se observaron los nanopilares aislados obtenidos.

Topografía y propiedades mecánicas / Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

Con el fin de enriquecer la información sobre la topografía, además de obtener propiedades como la capacidad de hinchado del material y el módulo de Young de las nanoestructuras obtenidas, se llevó a cabo la caracterización morfológica utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). El estudio se llevó a cabo para las nanoestructuras de BMA obtenidas mediante polimerización FRP y polimerización controlada ATRP en confinamiento.

Las imágenes de topografía se obtuvieron en atmósfera de nitrógeno y en ambiente acuoso (agua miliQ), a partir de las cuales se obtienen los datos para calcular la capacidad de hinchado del material. El módulo de Young se obtuvo a partir de curvas de fuerza a través de rutinas personalizadas de Matlab (Mathworks) utilizando el paquete Bruker Matlab Utilities.

4A.3. Resultados y discusión

Las reacciones de homopolimerización de BMA se han llevado a cabo por FRP, NMP y ATRP, tanto en confinamiento como en masa, según se describe en la parte experimental de este capítulo. El estudio cinético de las mismas se ha seguido por resonancia magnética nuclear (RMN) y por calorimetría deferencial de barrido (DSC). Finalmente se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de propiedades químicas y térmicas, además de la morfología y propiedades mecánicas de los homopolímeros nanoestructurados.

4A.3.1. Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN

Para el estudio de la cinética de la reacción en confinamiento por medio de la Resonancia magnética nuclear, primeramente, se ha procedido a la identificación de la estructura del homopolímero PBMA. Para ello, se han analizado los espectros RMN de la reacción de homopolimerización en masa, a 60 °C y a los 5 minutos de comenzar, momento en el que existe tanto monómero BMA como homopolímero PBMA. En la figura 4A.12 se identifica cada una de las señales obtenidas en el espectro con una letra y se asigna cada una de ellas a uno de los protones de la estructura química representada. En el ANEXO II se muestra la identificación de la estructura y la diferencia entre monómero BMA y homopolímero PBMA mediante IR-ATR.

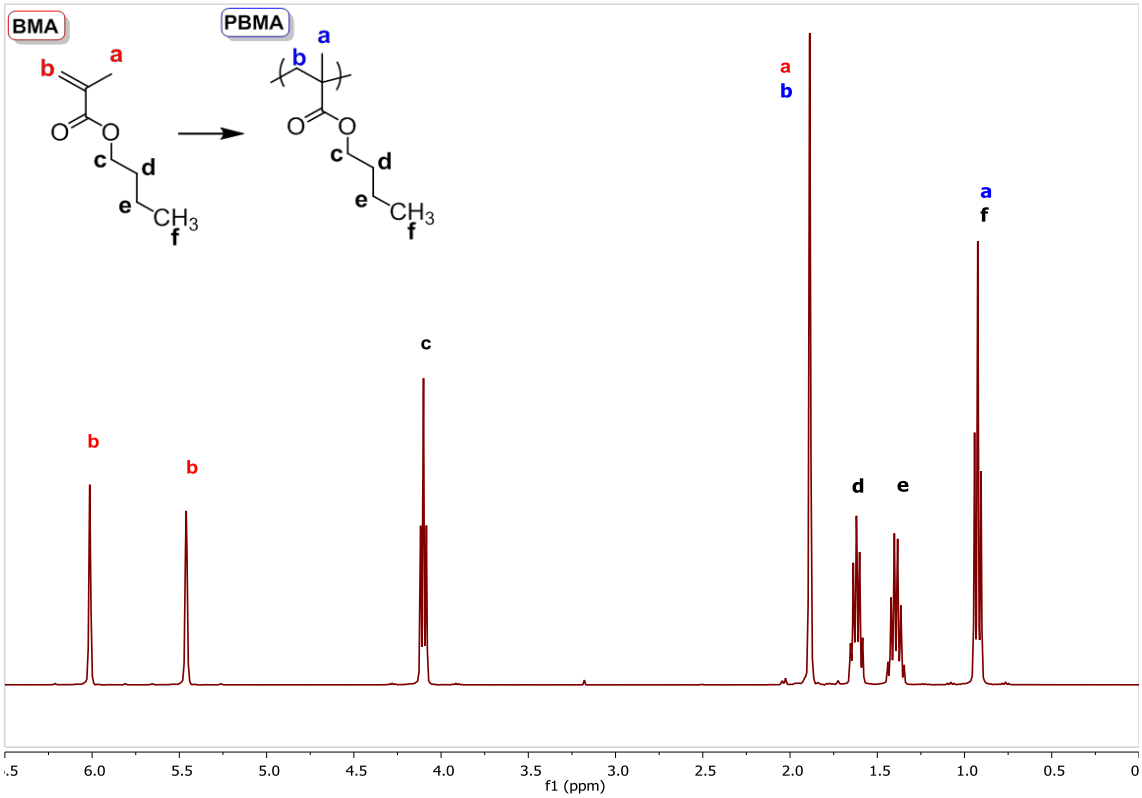


Figura 4A.12. Espectro de RMN de la disolución de polimerización de BMA utilizando $CDCL_3$-d como referencia tras 5 minutos de reacción a 60 °C. Identificación con una letra de cada señal observada en el espectro correspondiente a cada tipo de protón de monómero (BMA) y de polímero (PBMA).

En la figura 4A.12 se observan las señales de protón correspondientes a la mezcla reaccionante al cabo de 5 minutos de reacción, donde se observan señales de monómero BMA y polímero PBMA. En primer lugar, en la región de más bajo campo del espectro se identifican los protones vinílicos (**b**) del monómero a 5.55 y 6.07 ppm, los cuales irán desapareciendo a medida que avance la polimerización. A continuación, en torno a 4.14 ppm aparece la señal del protón de metileno (**c**) unido al grupo funcional éster tanto del monómero como del polímero. En la región en torno a 2 ppm, se superponen la banda del metilo unido al doble enlace (**a**) y también la señal del grupo metileno (**b**) de la cadena principal del polímero. La intensidad de la señal **a** irá descendiendo progresivamente con el consumo de monómero, mientras que la intensidad de **b** irá aumentando con la formación de polímero. En la región de 1.5 ppm aparecen dos multipletes asociados a los grupos metileno de la cadena de butilo (**d** y **e**), estas señales se mantienen inalteradas durante la reacción porque no participan en la polimerización. Finalmente, a mayor campo se encuentra la señal correspondiente a la banda del grupo metilo (**f**) del extremo de grupo

butilo en 0.95 ppm, a la que se irá superponiendo la banda (**a**) del polímero con el avance de la reacción.

En la tabla 4A.2 se recogen los desplazamientos químicos de los diferentes protones presentes en la reacción y su asignación química correspondiente a monómero o a polímero. De acuerdo a la estructura química esperada se han podido identificar todas las señales correspondientes previstas (aunque no se refleja en la figura, el disolvente $CDCl_3$ también se observó a 7.2 ppm). Además, dada la separación clara entre señales, es posible cuantificar las cantidades de monómero y de polímero en todo momento.

Tabla 4A.2. Desplazamientos químicos y asignación de protones correspondientes al monómero BMA y al polímero PBMA.

Asignación	Desplazamiento (ppm)		Tipo de protón
	Monómero	Polímero	
a	1.94	0.95	CH_2=C-(*CH_3*) → -CH_2-C-(*CH_3*) Grupo Metilo
b	5.55 6.07	1.94	C*H_2*=C-(CH_3) → -C*H_2*-C-(CH_3) Grupo vinilo
c	4.14		COO-CH_2- Grupo metileno / éster
d	1.20-1.85		-CH_2- Grupo metileno
e	1.20-1.85		-CH_2- Grupo metileno
f	0.95		CH_3 Grupo metilo

El estudio cinético de la reacción se llevó a cabo a partir de la cuantificación de monómero mediante el cálculo de las integrales de cada señal de los protones vinílicos en las posiciones 5.65 y 6.07 ppm, en función del tiempo. Paralelamente, la conversión de polímero se puede obtener a partir de la integración del conjunto de señales situadas entre 0.5 y 2.0 ppm, lo que permitirá corroborar la formación de la estructura de PBMA y con ella la conversión de polímero.

Conversión del homopolímero en confinamiento y masa. Para determinar la conversión de la homopolimerización de BMA en confinamiento, es conveniente comenzar con el estudio de la conversión de la homopolimerización en masa por resonancia magnética nuclear (RMN). Como se ha descrito en la parte experimental, se ha llevado a cabo la homopolimerización del BMA a la temperatura de reacción de 60 °C durante 2.5 horas. Para el estudio, se han adquirido espectros de la reacción a distintos tiempos (cada 3 minutos). A modo de ejemplo, en la figura 4A.13, se muestran los espectros de la polimerización de BMA a: 0, 12, 36, 108, 132 y 147 minutos (de abajo a arriba).

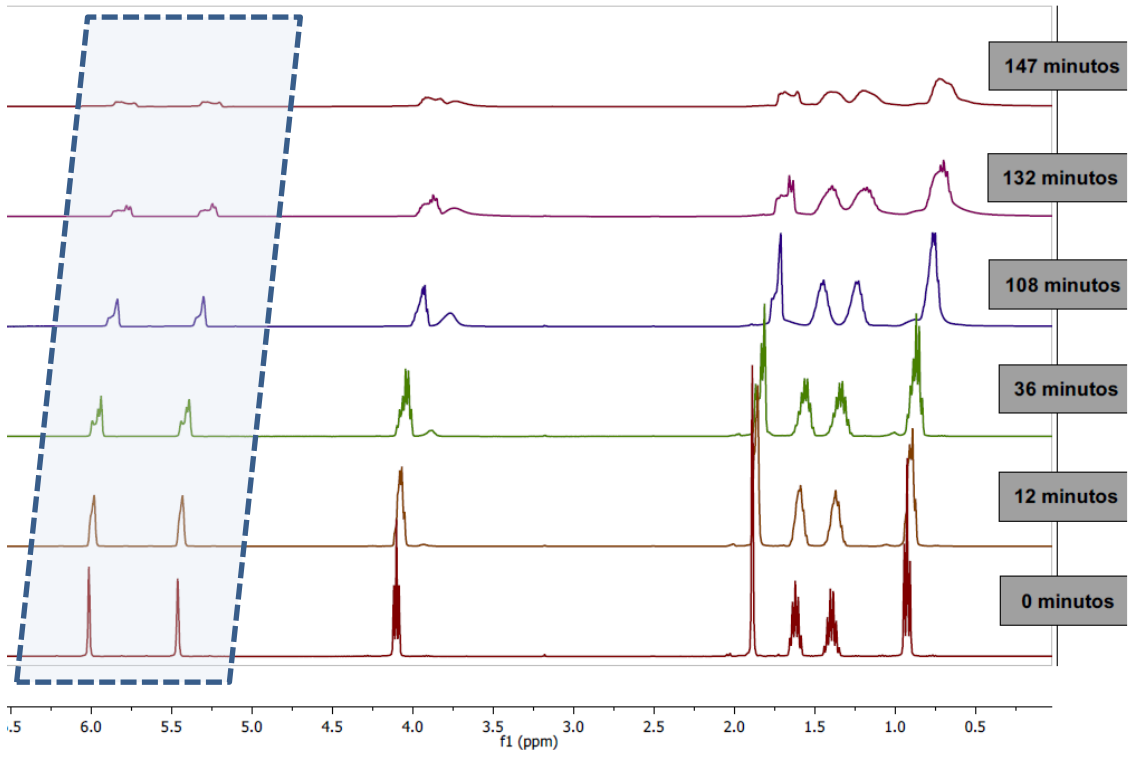


Figura 4A.13. Espectro RMN de la homopolimerización FRP de BMA en masa a 60 °C. Desde el espectro a tiempo cero o inicial (abajo) al tiempo final después de 2.5 horas de reacción (arriba).

Como se puede observar en la figura, a los 12 minutos de reacción y en adelante, la intensidad de las señales correspondientes a los protones del grupo vinílico BMA ($I_{H\ BMA}$), en torno a 6.07 y 5.65 ppm, disminuye progresivamente a lo largo del tiempo de reacción. Por tanto, el consumo de monómero que se produce durante el proceso de polimerización debido a la desaparición de los dobles enlaces y el ensanchamiento de las bandas (aumento del área) por la formación del homopolimero, permite seguir el curso de la reacción. La conversión de polímero puede observarse paralelamente a partir de la integración del

conjunto de señales entre 0.5 y 2.0 ppm, lo que permitiría corroborar la formación de la estructura de PBMA.

Tomando los valores del primer espectro a tiempo cero como un 100 % de monómero y registrando los valores de las integrales del grupo vinílico con el paso del tiempo de la reacción, se puede construir la curva de consumo de monómero. De la misma forma, se registran los valores de la zona del espectro entre 0.5 y 2 ppm y se puede construir la curva de formación de polímero. En la figura 4A.14 se representa la evolución del consumo de monómero (A) y formación de polímero (B) en función del tiempo.

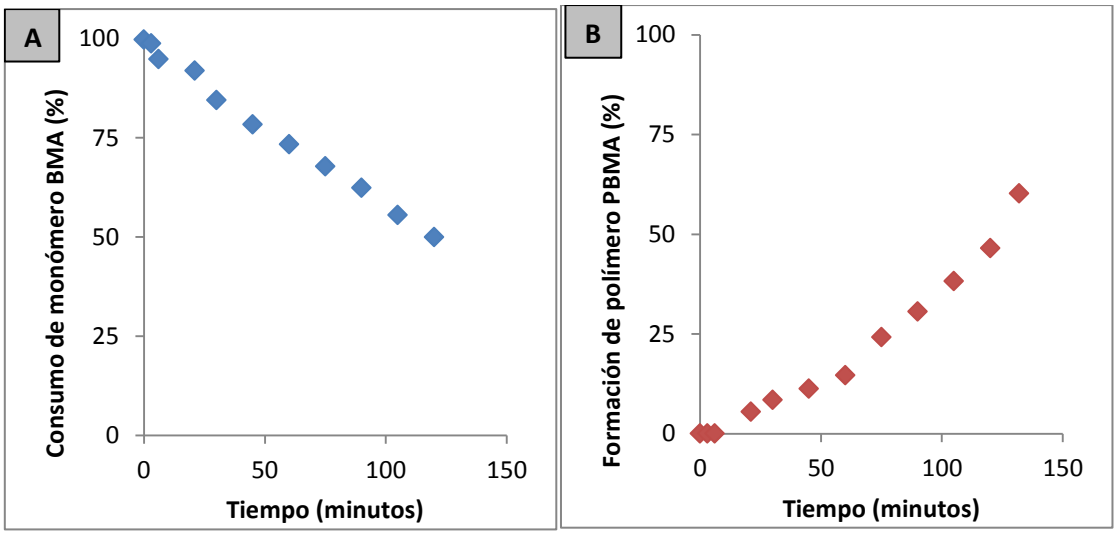


Figura 4A.14. Resultados de RMN de la reacción de homopolimerización de BMA en masa a 60 °C: A) Consumo de monómero BMA; B) Formación de polímero PBMA.

Como se observa en la figura 4A.14, en la homopolimerización en masa, el monómero se consume con una velocidad moderada hasta llegar a los 147 minutos donde debido a la viscosidad del medio (formación de polímero en ausencia de disolvente), no se obtiene resolución suficiente en los espectros para seguir el progreso de la reacción. En dicho punto, se ha consumido el 50 % del monómero mientras que la formación de polímero indica un 60 % de PBMA. La diferencia de valores se puede explicar por el error derivado de la resolución del espectro. En la figura 4A.15 se puede observar la imagen del propio tubo de RMN tras la polimerización de BMA a 60 °C, donde se encuentra un polímero totalmente sólido y homogéneo.

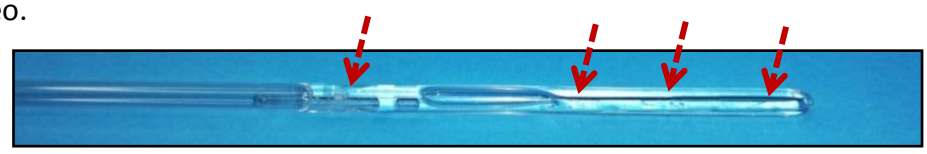


Figura 4A.15. Fotografía tomada tras la homopolimerización dentro del tubo de RMN de BMA a 60 °C.

Para el caso de las reacciones de homopolimerización de BMA en confinamiento, el estudio por RMN se ha llevado a cabo para plantillas AAO de 60 nm de diámetro de poro, en un horno a 60 °C, deteniendo la reacción a distintos tiempos, como se ha descrito en la parte experimental.

A modo de ejemplo, en la figura 4A.16 se muestran los espectros de la polimerización de BMA en confinamiento (60 nm) a distintos tiempos (de abajo a arriba): 30, 60 y 90 minutos.

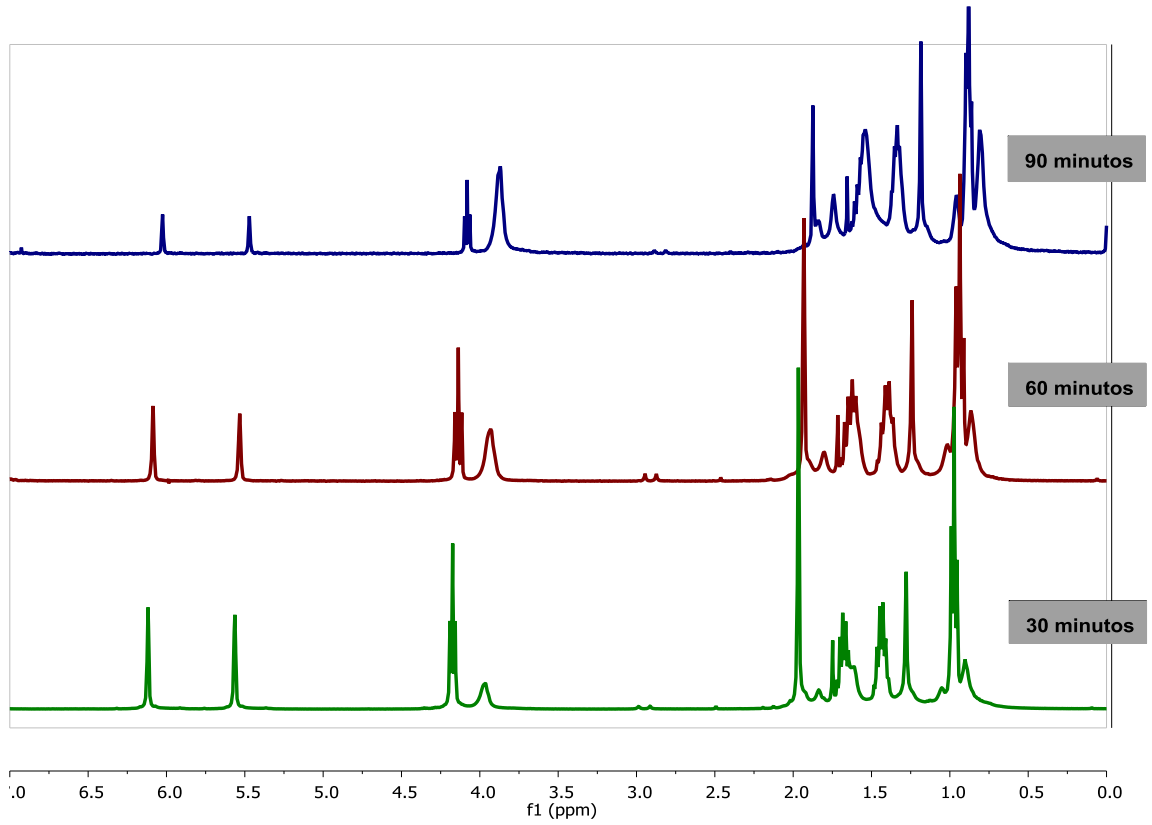


Figura 4A.16. Espectro de RMN de la homopolimerización de BMA a 60 °C en confinamiento (60nm de diámetro) a distintos tiempos de polimerización (de abajo a arriba): 30, 60 y 90 minutos.

Como se observa en la figura 4A.16, al igual que en la polimerización en masa, la intensidad de las señales de monómero (5.65 y 6.00 ppm) va disminuyendo con el tiempo. Además, la señal a 4.14 ppm debida al grupo metileno (c) unido al grupo funcional éster (véase la figura 4A.12), presenta un pequeño desplazamiento entre señales debido al monómero, pico más estrecho, o al polímero de BMA, de mayor anchura. Por tanto, a partir de la relación de ambas señales, es posible cuantificar la formación de polímero y el consumo del monómero.

Para el cálculo de la conversión en confinamiento, se procede de la misma forma que para en masa, esto es, se registran los valores de las mismas integrales para cada extracción

realizada con los diferentes tiempos de reacción y se tiene la evolución de la reacción de homopolimerización.

En la figura 4A.17 se representa la evolución de la homopolimerización de BMA en condiciones de confinamiento junto con la obtenida en masa.

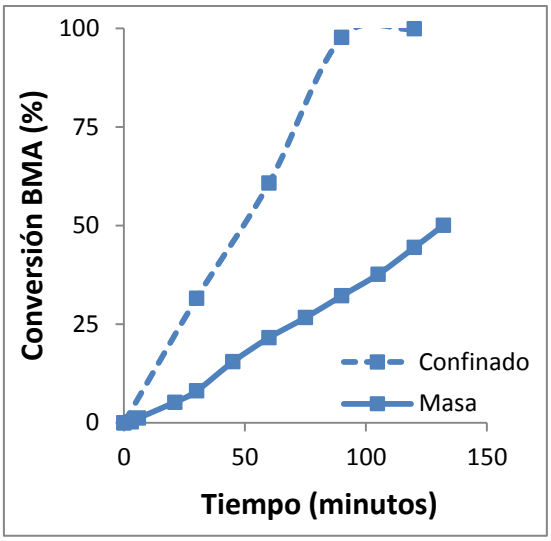


Figura 4A.17. Resultados de RMN de conversión (%) de polímero BMA frente al tiempo de reacción en condiciones de confinamiento y en masa.

Como se observa en la figura 4A.17, la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es más elevada que cuando la polimerización se lleva a cabo en masa. Para 1 hora de reacción, la polimerización en confinamiento alcanza un 60% de conversión mientras que en masa ha alcanzado un 22 %. La tendencia de la conversión es linealmente creciente o ligeramente autoacelerada hasta los 90 minutos, donde ya ha alcanzado un 97 % de conversión.

4A.3.2. Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante DSC

Las reacciones de polimerización son procesos exotérmicos por lo que en muchos casos es posible estudiar la cinética de reacción mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) [80, 81]. Tal y como se ha descrito en la parte experimental, se ha llevado a cabo el estudio de la homopolimerización de BMA a distintas temperaturas, tanto a distintos grados de confinamiento como en masa.

La figura 4A.18 recoge los termogramas correspondientes a las reacciones de homopolimerización de BMA a 60 °C en plantillas de 35, 60 y 300 nm de diámetro y en masa en función del tiempo de reacción (descontando el tiempo de inducción, t_{ind}). La figura 4A.19 recoge los termogramas obtenidos en las reacciones de homopolimerización a 50, 60 y 70 °C, llevadas a cabo en plantillas de 60 nm de diámetro en función del tiempo de reacción (descontando el tiempo de inducción, t_{ind}).

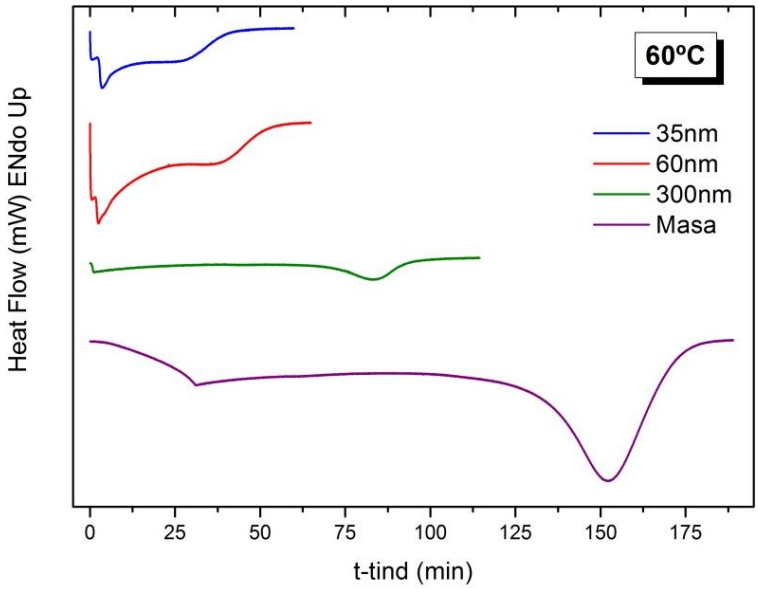


Figura 4A.18. Termogramas correspondientes a la reacción de homopolimerización de BMA a 60 °C, en condiciones de confinamiento de 35, 60, y 300 nm y en masa.

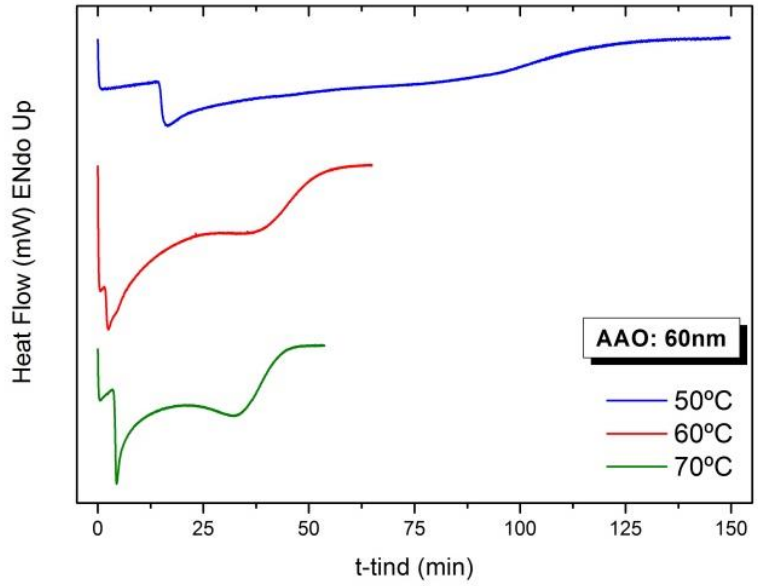


Figura 4A.19. Termogramas correspondientes a la reacción de homopolimerización de BMA a 50, 60 y 70 °C, en confinamiento en plantillas de 60 nm.

Los termogramas de las figuras 4A.18 y 4A.19 muestran que las reacciones son todas exotérmicas. En todos los casos se observa tanto para el confinamiento como para la reacción en masa, a las tres temperaturas estudiadas, un gran pico exotérmico correspondiente a la homopolimerización de BMA. En el proceso isotérmico se observa un período de inducción correspondiente al tiempo necesario para comenzar la reacción que se recoge en la posterior tabla 4A.3. Más tarde aparece el pico exotérmico correspondiente a la etapa de polimerización del cual se determina la entalpía (ΔH) y el calor de reacción (Q).

Un análisis detallado de las isotermas anteriores permite evaluar los siguientes parámetros de reacción: calor de reacción (Q), entalpía de la reacción (ΔH), tiempo de iniciación o inducción (t_{ind}), tiempo final (t_{fin}) y tiempo total de la reacción (t_{tot}).

A partir de un segundo barrido dinámico se comprobó si las reacciones habían terminado por completo en el proceso isotérmico, siempre que no se observara ningún nuevo pico exotérmico correspondiente a un posible calor residual de reacción. El único ensayo que mostró un calor residual fue la homopolimerización en 60 nm a 50 °C, donde la reacción ocurre a muy baja velocidad, y la temperatura seleccionada no es capaz de proporcionar la energía suficiente al proceso de polimerización. En la figura 4A.20 se muestra dicho calor residual durante el barrido dinámico de temperatura.

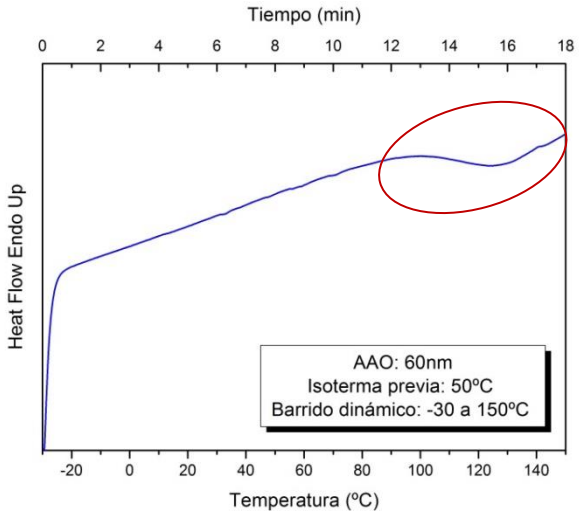


Figura 4A.20. Calor residual obtenido durante el barrido dinámico de la polimerización en 60 nm, previamente sometida a una isoterma de 50 °C.

Por tanto, el calor total de la reacción (Q_T) viene dado por la suma del calor generado durante la isoterma (Q_1) a 50 °C (figura 4A.19-azul) y el área obtenida en el barrido dinámico

(figura 4A.20) correspondiente al calor residual (Q_2). Cabe destacar que el calor residual mostrado en la figura 4A.20 respecto al calor total de la reacción, supone un 14 %.

De igual forma, a partir del segundo barrido dinámico se comprobó que el resto de las reacciones habían terminado por completo en el proceso isotérmico, ya que no mostraron ningún nuevo pico exotérmico que correspondiera al posible calor residual de reacción.

En apoyo de estos resultados está el hecho de que la Tg de PBMA (20-30 °C) es menor que la temperatura de reacción en todos los casos estudiados, y por tanto no debería experimentar un efecto vítreo ("glass effect") que limite la conversión. Por tanto, a partir de las isotermas se calcula el calor de reacción total (Q_T) y, conociendo la masa de monómero introducida inicialmente para la reacción, se obtiene la entalpía de la reacción ΔH normalizada por unidad de masa (J/g). Dichos valores quedan recogidos en la tabla 4A.3.

Tabla 4A.3. Valores de los parametros cinéticos para la reacción de homopolimerización FRP en confinamiento a 35, 60 y 300 nm y en masa, a distintas temperatura, determinados mediante DSC.

Diámetro poro AAO (nm)	Temp. (°C)	t_{ind} (min)	t_{tot} (min)	Q_T (mJ)	ΔH (J/g)
35	50	*	97	1307	161
	60	*	46	986	137
60	50	*	145	1333**	163
	60	*	57	1933	174
	70	*	48	1330	177
300	60	12	107	538	179
Masa	50	158	343	4698	341
	60	22	189	6616	414
	70	8	94	4940	392

**Valores del orden de segundos.*
***Resultado de la suma del calor de reacción de la isoterma a 50 °C (Q_1) y del calor residual obtenido durante el barrido dinámico (Q_2).*

A partir de las figuras 4A.18 y 4A.19 y la tabla 4A.3 es posible extraer las siguientes conclusiones:

Primero, en condiciones de confinamiento la reacción de homopolimerización de BMA se inicia de forma más rápida que en masa. En efecto, el tiempo de iniciación de la reacción

(t_{ind}) a 60 °C para grado de confinamiento mayor, 35 y 60 nm, es de unos cuantos segundos, mientras que para la polimerización en plantillas de 300 nm y en masa es de unos 12 y 22 minutos, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con la bibliografía [21].

Segundo, el tiempo de reacción total (t_{tot}) disminuye conforme aumenta el grado de confinamiento. El valor de t_{tot} para la polimerización en masa y en confinamiento a 60 °C en plantillas de 300, 60 y 35 nm es de 189, 107, 57 y 46 min, respectivamente.

Tercero, el valor de entalpía es del mismo orden cuando la reacción transcurre en confinamiento (varía entre 137 y 179 J/g) mientras que en masa varía de 341 a 414 J/g. Las diferencias en el caso del confinamiento son atribuibles a la metodología del experimento donde un error de pesada de ±0.5 mg supone ±100 J/g. Finalmente se considera la entalpía de reacción promedio (ΔH) de 165±16 J/g para el BMA en confinamiento y de 381±37 J/g para la de masa, similar al calor reportado en la literatura para otro tipo de metacrilatos [21, 52].

Cuarto, para un mismo grado de confinamiento, 60nm, cuanto mayor es la temperatura el tiempo total de la reacción (t_{tot}) es menor. Así, para las homopolimerizaciones a 50, 60 y 70 °C el tiempo de reacción es de 145, 57 y 48 minutos respectivamente. Estos resultados se confirman en el caso de 35nm, donde los t_{tot} a 50 y 60 °C son de 97 y 46 minutos.

Finalmente, a partir de los datos de los termogramas anteriores es posible estudiar la cinética de reacción, esto es, la evolución de las conversiones frente al tiempo. La conversión (X) en diferentes tiempos se obtuvo mediante la ecuación:

$$X = \frac{1}{AH_T}\int_{t_0}^{t} QdT \quad \textit{Ecuación 4A.1}$$

donde ΔH_T es el calor total de reacción y Q es el flujo de calor de reacción correspondiente.

En la figura 4A.21 se representa el tiempo total de la reacción (eliminando el tiempo de iniciación de la misma, t_{ind}) frente a la conversión de polímero, a 60 °C en condiciones de confinamiento de 35, 60 y 300 nm de diámetro y en masa (A) y en 60nm a 50, 60 y70 °C de temperatura de reacción (B).

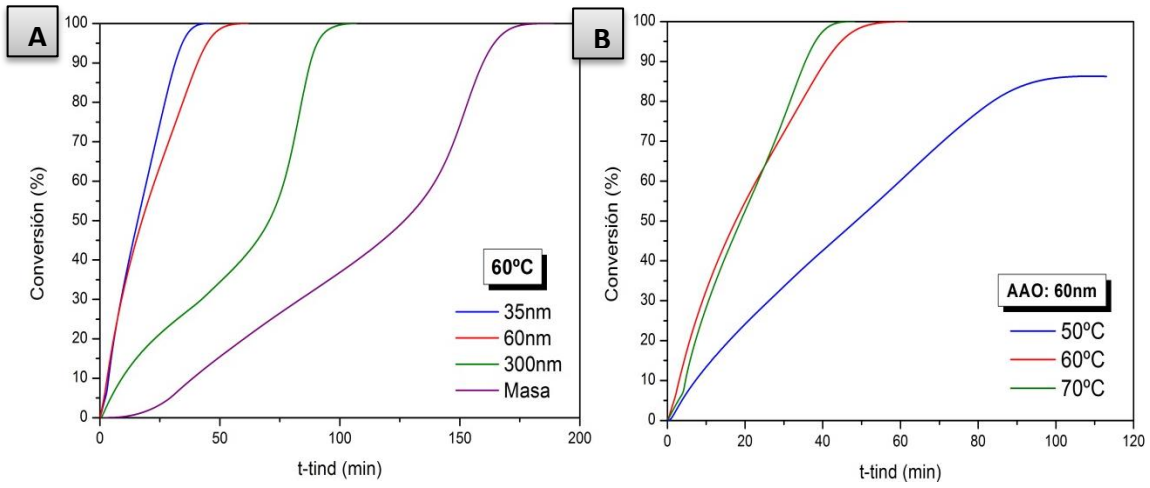


Figura 4A.21. Resultados de cinética obtenidos por DSC de la reacción de homopolimerización de BMA: A) A 60 °C en condiciones de confinamiento de 35, 60 y 300 nm de diámetro y en masa y B) En 60nm a 50, 60 y70 °C de temperatura de reacción; ambos representando la conversión frente al tiempo de reacción.

Como se observa en la figura 4A.21A, con el aumento del grado de confinamiento se obtiene para todos los casos una aceleración de la reacción. En un estudio previo se había comprobado que la restricción del espacio provoca una descomposición del iniciador más rápida y por tanto, un aumento de la velocidad de polimerización [20], lo que explica nuestros resultados. Además, la concentración de calor dentro de un espacio confinado en comparación con la polimerización en masa, podría conferir a la reacción un efecto catalítico.

Por tanto, la reacción bajo condiciones de confinamiento supone para el sistema una disminución del tiempo total de la polimerización, que aumenta su efecto cuanto mayor es el grado de confinamiento.

En la figura 4A.21A es posible observar que el transcurso de la reacción se puede dividir en dos regímenes cinéticos distintos (más acentuados en 300nm y en masa). En la primera parte, la velocidad de polimerización es moderada y controlada. En esta etapa se puede considerar que la difusión de las cadenas radicales libres es elevada debido a que la viscosidad de la mezcla es todavía baja. A continuación, con el aumento de la conversión (alrededor del 50 %) se produce un aumento considerable en la viscosidad que puede provocar una disminución de la difusión de las cadenas radicales libres. Esto da como resultado un aumento en la velocidad de propagación en relación con la de terminación [82] (conocido como "terminación residual”). Este proceso de autoaceleración es conocido como

efecto gel y normalmente conduce a una conversión limitante y una aceleración de la reacción (efecto Trommsdorff).

Este efecto gel se puede observar para todas las polimerizaciones estudiadas y parece aumentar con el grado de confinamiento de la reacción, aunque el efecto queda enmascarado en los confinamientos de mayor grado (35 y 60 nm). Cabe destacar que para las temperaturas y confinamientos seleccionados no se observa una conversión limitante en la homopolimerización de BMA (excepto a 50 °C), como se había observado en el caso del PMMA [21]. Este efecto puede ser debido a que la Tg del PBMA es 20-30 °C, mientras que la del PMMA es de 100 °C.

En la figura 4A.21B se muestra el efecto de la temperatura para un mismo grado de confinamiento (60 nm). Aunque no es posible observar en la figura el efecto de autoaceleracion de forma clara, cuanto mayor es la temperatura de reacción, menor es el tiempo de polimerización. Cabe destacar que la evolución de la conversión mostrada para la polimerización a 50 °C, como ya se ha comentado, representa una parte de la reacción, ya que continuó durante el barrido dinámico posterior. En este caso y como se observa en la figura 4A.21B, la etapa isoterma supuso un 86 % de conversión de homopolímero.

Finalmente, si se comparan los resultados del estudio cinético llevado a cabo por RMN y DSC (Figuras 4A.17 y 4A.21) se observa que la polimerización en confinamiento (a 35, 60 y 300 nm) seguida por DSC a los 90 minutos el monómero ha reaccionado completamente o en su mayoría. Mediante RMN se observa que a los 90 minutos se obtiene un 97 % de conversión en 60nm por lo que a priori ambas técnicas muestran resultados similares.

4A.3.3. Estudio cinético de la homopolimerización NMP mediante RMN

La reacción de polimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) de BMA se ha llevado a cabo en condiciones de confinamiento a distintas temperaturas, en plantillas de AAO con diámetros de poro de 60, 70 y 300 nm, y en masa (ver parte experimental). La cinética de la reacción se ha estudiado mediante la técnica de RMN, a partir de las muestras extraídas de los nanoporos. Adicionalmente, se ha utilizado el análisis gravimétrico para estudiar el polímero obtenido en masa.

Los espectros de los homopolímeros de BMA obtenidos por polimerización NMP en confinamiento (70 y 300 nm) se muestran en la figura 4A.22 y se comparan con un espectro de referencia de PBMA obtenido en masa mediante FRP.

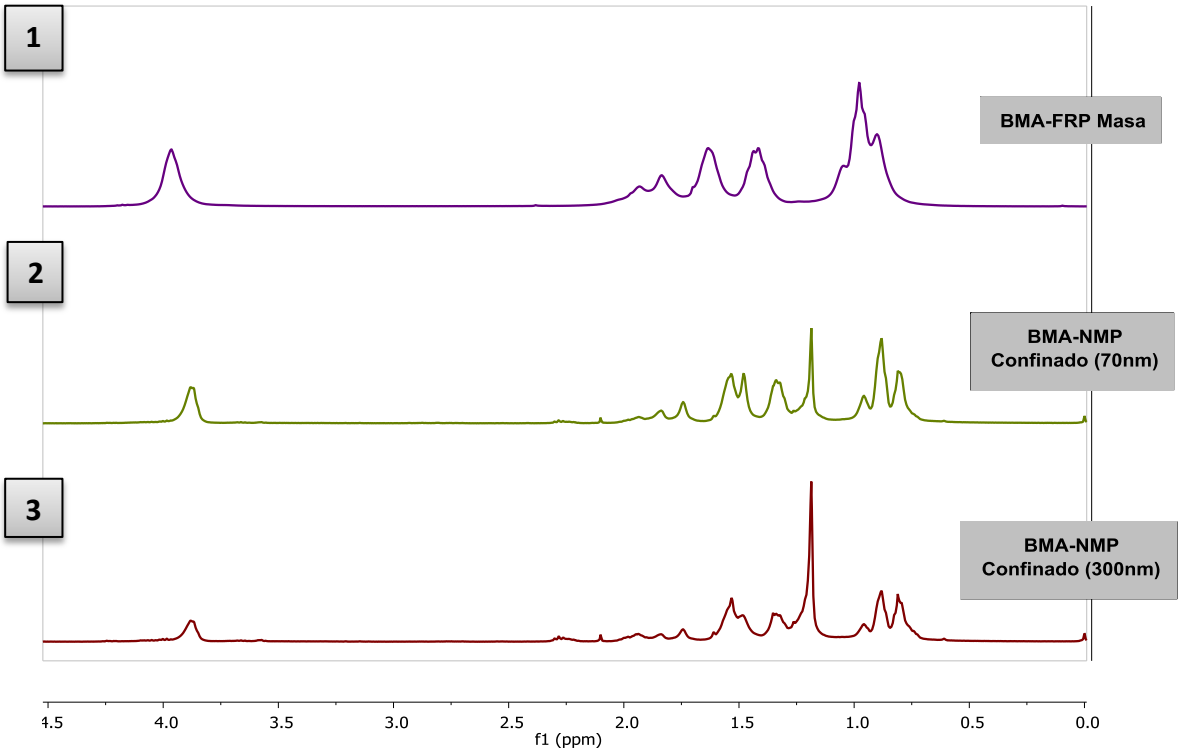


Figura 4A.22. Resultados de RMN en $CDCl_3$-d de BMA obtenido mediante: 1) FRP en masa; 2) Confinamiento NMP en 70 nm, 3) Confinamiento NMP en 300 nm.

Tal y como se esperaba, se puede observar que se obtiene la misma estructura del homopolímero que la que se obtuvo mediante polimerización FRP, aunque en esta ocasión se obtiene un pico en 1.20 ppm aproximadamente (asociado a restos de iniciador, entre otros).

El resultado cinético de las reacciones llevadas a cabo a 90 °C en masa y en confinamiento en un nanoreactor AAO de diámetro 60 nm y longitud de 75 µm, se muestra en la figura 4A.23.

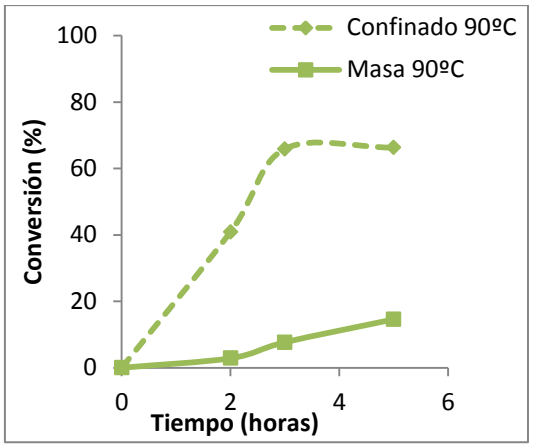


Figura 4A.23. Conversión de la homopolimerización NMP del BMA a 90°C en función del tiempo, en condiciones de confinamiento (60nm) y en masa.

Como se observa en la figura 4A.23, en ambos casos, la conversión aumenta con el tiempo de reacción, si bien, la velocidad de reacción se ve influenciada considerablemente por el confinamiento. A las 3 horas de reacción, se observa un *plateau*, alcanzándose un 66 % de conversión de polímero, mientras que en masa la velocidad crece muy lentamente y solo se alcanza un 8 % de conversión. Los resultados indican que la reacción es autoacelerada, estando en consonancia con los resultados encontrados en la polimerización FRP para este monómero y para el MMA [21, 74, 83].

Los resultados obtenidos al variar la temperatura de polimerización de 90 a 100 °C, en confinamiento y en masa, se muestran en la figura 4A.24 A y B, respectivamente.

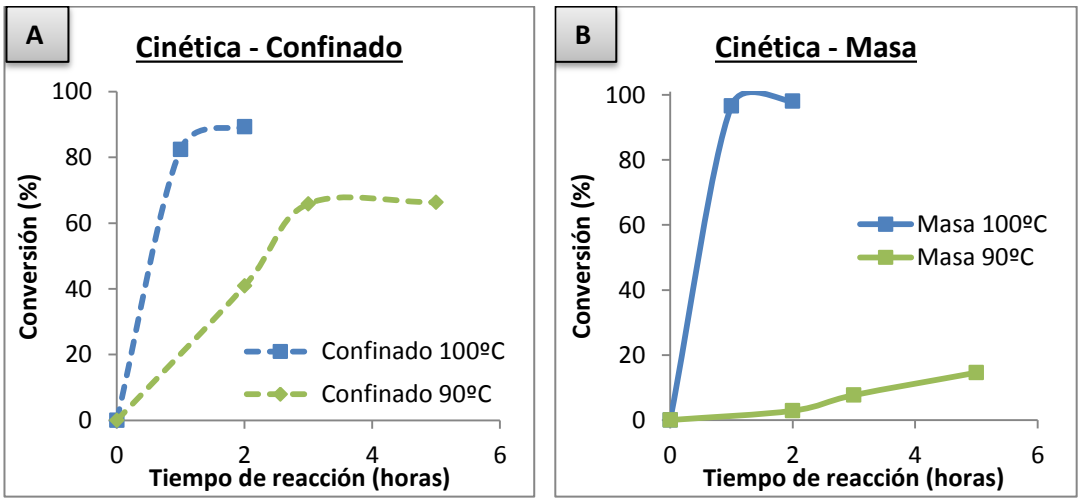


Figura 4A.24. Conversión en función del tiempo de la homopolimerización de BMA controlada NMP a 90 y 100°C, obtenidos por RMN: A) En confinamiento (60nm); B) En masa.

Como se puede observar en la figura 4A.24A, en la homopolimerización en confinamiento un aumento 10 °C en la temperatura de reacción provoca un gran aumento la velocidad de la misma, tal y como se esperaba. A 100 °C, la conversión a las 2 horas alcanza un 89 %, mientras que a 90 °C alcanza un 41 %. En la figura 4A.24B, se observa que el efecto del cambio de temperatura de reacción es más drástico para la homopolimerización en masa. A 100 °C se consigue un 100 % de conversión a 1 hora de reacción, mientras que a 90 °C la conversión es del 1 %.

4A.3.4. Estudio cinético de la homopolimerización ATRP mediante RMN

En lo que respecta a polimerización radical controlada ATRP del BMA, se ha llevado a cabo un estudio preliminar de la reacción en masa, a dos tiempos y a dos temperaturas distintas de reacción, con el objetivo de comparar las cinéticas obtenidas anteriormente en la polimerización FRP y NMP. En concreto, se han estudiado dos reacciones, a 70°C y 1hora y a 90 °C y 30 minutos, únicamente mediante análisis gravimétrico debido a la complejidad del proceso de polimerización y la imposibilidad de seguir la reacción mediante DSC o RMN, como en los casos anteriores. En el capítulo siguiente se estudia la copolimerización ATRP en confinamiento, en mayor profundidad.

Al igual que para los dos mecanismos de polimerización anteriores, se identificó mediante RMN la estructura química del BMA obtenido en masa. La incorporación de EBiB en el mecanismo de reacción ATRP obliga a reidentificar la estructura de BMA+EBiB en el espectro obtenido mediante RMN. En la figura 4A.25 se identifica cada una de las señales obtenidas en el espectro con una letra y se asigna cada una de ellas a uno de los protones de la estructura química representada. El espectro se determinó en cloroformo deuterado como disolvente.

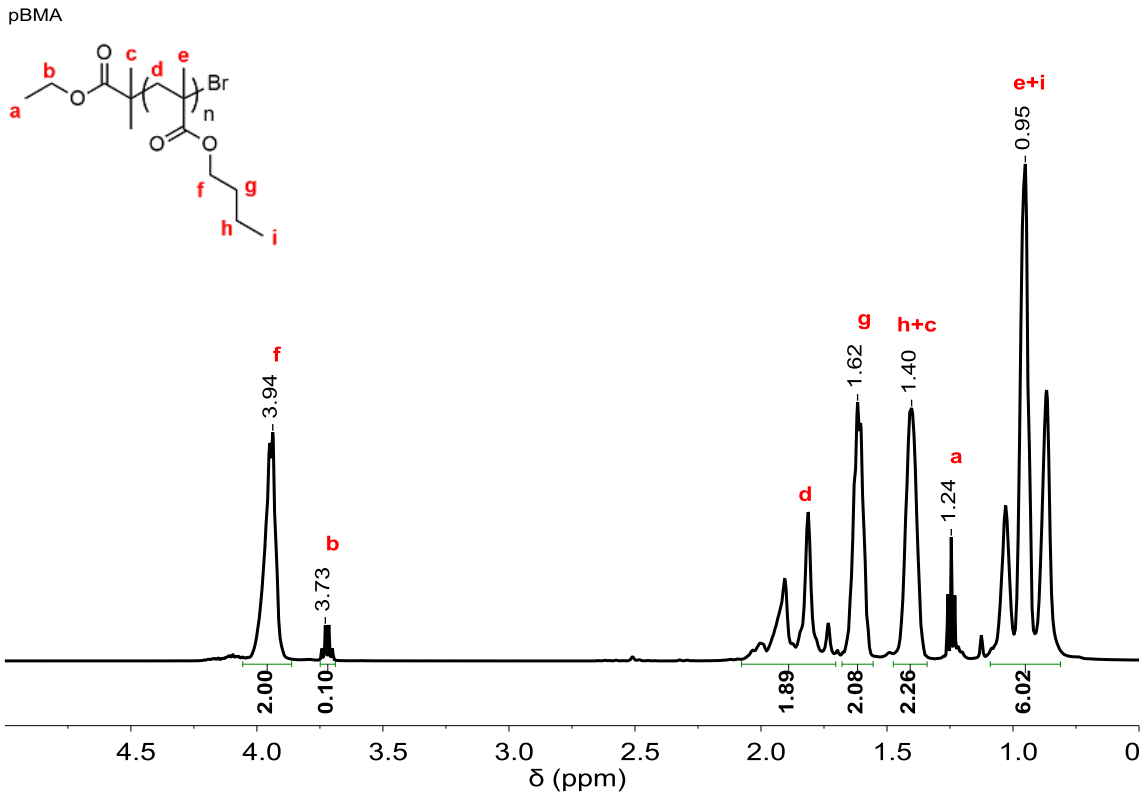


Figura 4A.25. Espectro de RMN de homopolimero de BMA obtenido mediante ATRP. Cada señal observada en el espectro se identifica con una letra que corresponde a cada tipo de protón de polímero (PBMA).

En la figura 4A.25 se observan las señales de protón correspondientes al homopolímero obtenido mediante ATRP, incluyendo las señales de polímero PBMA unido al EBiB. La asignación de la estructura de base del PBMA es la misma que la que se realizó para homopolímeros FRP. En esta ocasión aparecen además las señales **a**, **b** y **c** en 1.24, 3.73 y 1.40 ppm respectivamente, correspondientes al anclaje del monómero al EBiB.

En consecuencia, esta identificación permite calcular el Mn del homopolímero en masa obtenido a partir de la señal **b** asignada al EBiB (etil 2-bromoisobutirato, de peso molecular 195.05g/mol) y asumiendo que hay una unidad de este compuesto por cada una de las cadenas formadas del homopolímero. Por tanto, el Mn se determinó mediante la ecuación:

$$Mn_{homopol} = n\,(Mn(BMA) \times I_{H-BMA}) + Mn(EBIB) \qquad \textit{Ecuación 4A.2}$$

$$Mn_{homopol} = \frac{\left(Mn(BMA) \times \left({I_f}/{2}\right)\right)}{{I_b}/{2}} + Mn(EBIB)$$

Siendo $I_b/_2$ el área ponderada de la señal **b** del EBIB.

Utilizando la ecuación con el valor de las integrales de las señales mostradas en la figura 4A.24, el Mn de BMA obtenido mediante RMN es de 3039 g/mol.

Los resultados del estudio de la homoplimerización ATRP del BMA en masa, a 70 °C durante 1 hora y a 90 °C durante 30 minutos de reacción, mediante gravimetría, se representan en la figura 4A.26. La figura recoge los valores de la conversión del BMA junto con los obtenidos para los mismos tiempos y misma temperatura que los obtenidos mediante polimerización FRP y NMP.

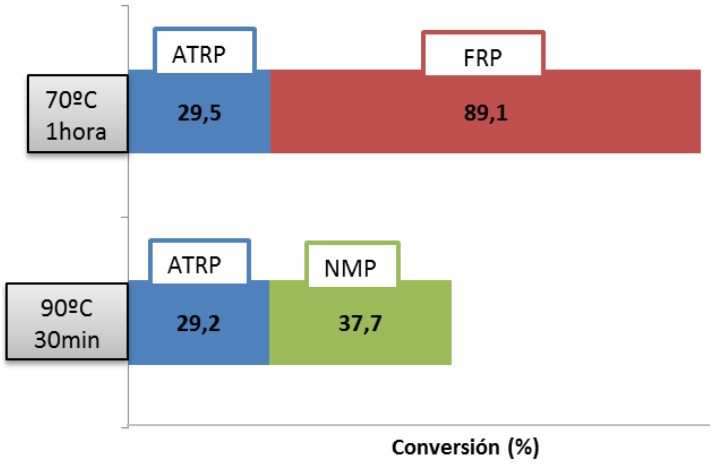


Figura 4A.26. Conversión de la homopolimerización del BMA en masa obtenida por gravimetría. Parte superior, mediante ATRP y FRP a 70 °C y 1 hora de reacción. Parte inferior mediante ATRP y NMP a 90 °C y 30 minutos.

Como se puede observar en la figura 4A.26, mediante ATRP a 70 y a 90 °C se obtiene la misma conversión de polímero (29 %). A 90 °C se ha obtenido en la mitad de tiempo (30 minutos) lo que indica que la velocidad de reacción en la polimerización ATRP se duplica al aumentar 20 °C la temperatura de reacción del sistema. Por otra parte, si se comparan las reacciones FRP y ATRP a 70 °C a 1 hora de reacción, la conversión obtenida en el primer caso es considerablemente mayor que en el segundo, 89 % y 29 %, respectivamente, lo que indica una velocidad de reacción mucho mayor. Sin embargo, al comparar a 90 °C el método de polimerización ATRP con el de NMP a los 30 minutos de reacción, se obtiene una conversión similar (29 % y 38 %), lo que indica una la velocidad de reacción similar (o del mismo orden).

4A.3.5. Propiedades del homopolímero

La caracterización y evaluación de las propiedades más significativas del polímero de BMA nanoestructurado obtenido mediante polimerización FRP, controlada NMP y controlada ATRP, en condiciones de confinamiento y su comparación en masa, se ha llevado a cabo utilizando las siguientes técnicas: cromatografía por permeación de gel (GPC), termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y ángulo de contacto (CA). Adicionalmente para el polímero nanoestructurado se han utilizado las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Determinación del peso molecular y polidispersidad

El peso molecular y el índice de polidispersidad de los polímeros de BMA obtenidos en confinamiento (60 y 300 nm) y en masa mediante los tres mecanismos se recogen en la tabla 4A.4.

Tabla 4A.4. Peso molecular y polidispersidad del homopolímero BMA sintetizado mediante FRP, NMP y ATRP, en masa y condiciones de confinamiento, determinados mediante GPC.

Muestra	Mn (g/mol)	PDI (Mw/Mn)
Polimerización FRP		
Masa	$438 \cdot 10^3$	1.8
Confinado*	$32 \cdot 10^3$	2.3
Polimerización NMP		
Masa	$80 \cdot 10^3$	1.9
Confinado**	$16 \cdot 10^3$	1.8
Polimerización ATRP		
Masa	7264	1.2

**Confinamiento en AAO: 300 nm de diámetro de poro.*
**Confinamiento en AAO: 60 nm de diámetro de poro.*

Según se observa en la tabla 4A.4, el peso molecular del homopolímero obtenido bajo condiciones de confinamiento tanto por FRP como NMP, se reduce significativamente respecto al obtenido en masa. En el caso de FRP pasa de $438 \cdot 10^3$ a $32 \cdot 10^3$ g/mol y en el caso de NMP $80 \cdot 10^3$ a $16 \cdot 10^3$ g/mol. Esta tendencia es la misma que la observada en estudios

previos sobre la polimerización FRP del PMMA y del PS, realizados por B. Sanz y col. [21, 84] y J. Giussi y col. [84], y la polimerización NMP de PMMA realizada por N. Ballard y col. [74]. El peso molecular obtenido para el PBMA (FRP) en masa se encuentra dentro de la media de otros acrilatos sintetizados en condiciones similares [21].

En cambio, el peso molecular obtenido para el PBMA sintetizado por ATRP en masa, es de 7264 g/mol, drásticamente menor que los obtenidos por FRP y NMP. En este caso, el valor concuerda con el intervalo de valores obtenidos en bibliografía para unas condiciones de polimerización ATRP similares [85, 86]. Sin embargo, el Mn determinado mediante RMN dio un valor de 3039 g/mol. Para explicar dichas diferencias hay que tener en cuenta el valor de DPn (proporción BMA/EBiB). En este caso, el grado de polimerización promedio en número, DPn, calculado como [*n*BMA]/[iniciador]= BMA/EBiB= 50/1, es DPn=50. Según A. Dwyer y col., a medida que aumenta el valor de DPn, la desviación (h) de los valores obtenidos de Mn mediante RMN y GPC se reduce considerablemente (h=Mn_{GPC}/Mn_{RMN}). Si DPn=500, *h* es 1.18 y para DPn=1000, h= 1.06 [85]. En nuestro caso el valor DPn es 50, considerablemente más bajo que los valores de Dwyer y col., lo que explica la alta desviación obtenida (h = 7264/3039 ≈2.4).

Además, el índice de polidispersidad, PDI, en el caso de polimerización FRP en confinamiento se mantiene cercano a dos, siendo que en estudios previos sobre la polimerización FRP del PMMA y del PS, realizados por B. Sanz y col. [21] y J. Giussi y col. [84], respectivamente, el polímero confinado tiende a ser más monodisperso. Esto se debe probablemente a que el grado de confinamiento es demasiado bajo (300nm).

Según las predicciones teóricas [58], si el valor de PDI es cercano a dos, como en nuestro caso, el modo de terminación sería transferencia de cadena o terminación por desproporción (BMA obtenido mediante FRP masa y confinado, NMP masa y confinado). En los casos en los que es inferior a dos con mayor diferencia, los resultados sugieren que la combinación sería el modo de terminación predominante (ATRP confinado).

Por otro lado, el peso molecular obtenido por ATRP en masa es drásticamente menor que el valor que presentan los polimerizados con AIBN o NMP en las mismas condiciones y la polidispersidad concuerda con el intervalo de valores obtenidos en bibliografía para unas condiciones de polimerización ATRP similares [85, 86].

Además, la polidispersidad en la polimerización NMP, muestra un aumento con el tiempo aunque permanece bastante estable entre los 30 minutos y las 6 horas que se mantiene en 1.4-1.7 [87], valor esperado según bibliografía [83]. El hecho de que la PDI se muestre estable con el transcurso del tiempo y aumento de la conversión,mindica que no se producen cadenas nuevas hasta las 6 horas, si no que se dedican a crecer las ya existentes, lo que explica el aumento del peso molecular.

Propiedades térmicas

El estudio de la **temperatura de transición vítrea,** se ha llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) sobre el polímero nanoestructurado y el obtenido en polimerización en masa.

La variación de temperatura de transición vítrea (Tg) debido al confinamiento del material y en función del mecanismo de polimerización (FRP, NMP o ATRP) y en masa, se muestra en la tabla 4A.5. El confinamiento se ha realizado con plantillas de 400 nm de diámetro de poro y 100 µm de longitud y el barrido dinámico a 20 °C/min.

Tabla 4A.5. Temperaturas de transición vítrea, Tg, de los homopolímeros BMA obtenidos mediante FRP en condiciones de confinamiento y mediante FRP, NMP y ATRP en masa, obtenidas mediante DSC.

Muestra	Temp. Síntesis (°C)	Tg (°C)
Polimerización FRP		
Masa	60	31
Confinado*	60	38
Polimerización NMP		
Masa (1h)	90	33
Polimerización ATRP		
Masa	90	19

**AAO de 400nm de diámetro de poro y 100µm de longitud.*

En la tabla 4A.5 se observa que el valor de Tg del polímero obtenido por FRP en masa, alrededor de 31 °C, se encuentra en el orden de los encontrados en bibliografía [88]. El valor del BMA en masa obtenido por NMP, 33°C, es similar al anterior, admitiendo una variación debida al error de medida y sensibilidad del equipo ±2°C. Con el confinamiento del material,

el valor de la Tg aumenta de 31 °C a 38 °C. Este resultado es similar al que se ha encontrado en otros trabajos de la bibliografía y anteriormente en nuestro laboratorio, y se explica por el hecho de que una restricción del espacio reduce la movilidad de las cadenas de los polímeros a lo largo de la pared del nanoporo de alúmina, causada por enlaces de hidrógeno entre PMMA y grupos hidroxilo superficiales [89]. Así pues, el confinamiento produce un aumento de la temperatura de transición vítrea, en consonancia con la bibliografía [21, 84, 90-96].

Comparando los valores de Tg del PBMA obtenido mediante FRP y NMP con los del polímero obtenido mediante ATRP, se observa que este último experimenta un acentuado descenso en el valor de la Tg. Este hecho puede explicarse por las diferencias en los valores del Mn. En el caso del PBMA obtenido mediante NMP en masa, el valor del peso molecular es del orden de $80 \cdot 10^3$ g/mol y en el del PBMA obtenido por FRP es $438 \cdot 10^3$ g/mol, mientras que el de PBMA obtenido por polimerización ATRP es de alrededor de 7000 g/mol. Este descenso del peso molecular puede originar que la movilidad de las cadenas sea mayor al ser más cortas, produciéndose un acentuado descenso en la Tg pasando de ≈30 °C a ≈20 °C, como se ha estudiado y puesto en evidencia muchas veces en la bibliografía.

El estudio de la **estabilidad térmica del polímero** PBMA obtenido en masa se ha realizado por Termogravimetría (TGA). En la figura 4A.27AB se representan la pérdida de masa (%) y la derivada de la misma pérdida (%/°C) frente a la temperatura (°C) del PBMA sintetizado en masa, mediante FRP (A) y NMP (B).

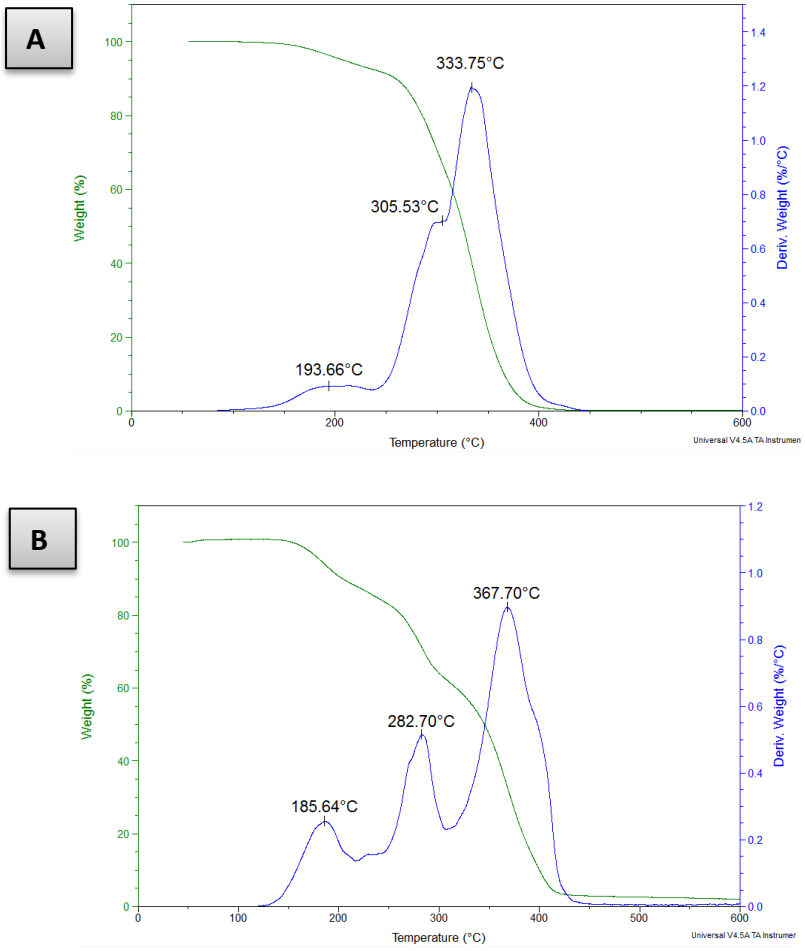


Figura 4A.27. Termograma de los homopolímeros de PBMA en masa obtenidos por A) FRP a 50 °C y B) NMP a 90 °C.

De forma general, se observa que el termograma, tanto para el PBMA obtenido por FRP como el obtenido por NMP, muestra el comportamiento de degradación térmica típico para acrilatos, asociado a la despolimerización del polímero [97]. En ambos casos, la primera pérdida de masa comienza alrededor de 150 °C y corresponde a la pérdida de oligómeros o de monómero residual que pueda contener el polímero [46]. Ésta es la temperatura que fija la estabilidad térmica del material y, por tanto, es la considerada de importancia para futuras aplicaciones. Alrededor de 150-200 °C se observa el inicio de una deflexión que acaba en 400 °C con la pérdida total de la masa.

En el caso del PBMA por FRP, un análisis más detallado del termograma permite observar que la derivada muestra dos picos significativos en 193 y 333 °C. El primer pico podría estar asociado a la descomposición de cadenas más cortas (oligómeros) mientras que el segundo alcanza un máximo de descomposición en 333 °C donde se descomponen las cadenas más largas y abundantes que forman el polímero (recuérdese que el peso promedio en número

de PBMA-FRP es Mn=438·10^3 g/mol). Este máximo podría deberse a la alta probabilidad de despolimerización térmica de PBMA. Los valores para la descomposición del material concuerdan con los valores reportados en bibliografía por Wen-Hua Li y col. [98].

Según se observa en la figura 4A.27, los polímeros PBMA en masa, obtenidos tanto mediante polimerización FRP como NMP, presentan similares características frente a un análisis termogravimétrico.

Estudio de hidrofilicidad/hidrofobicidad

El estudio de ángulo de contacto sobre las muestras obtenidas bajo condiciones de confinamiento, en comparación con las obtenidas en masa, proporciona información sobre cómo la hidrofobicidad del propio material se ve modificada por efecto de la nanoestructuración del mismo. La hidrofobicidad de un material proporciona una orientación básica para la elección de posibles aplicaciones en relación con esta propiedad, como por ejemplo, estudios de biocompatibilidad del material.

El estudio se ha realizado para un film obtenido mediante polimerización FRP a 60 °C y posteriormente prensado y para un polímero (disuelto en THF) depositado mediante spin-coater (con 2 capas a 1000 rpm sobre un portamuestras de vidrio) obtenido en masa mediante ATRP (a 90 °C hasta conversión final, disuelto en THF).

Los resultados de la medida de ángulo de contacto para el polímero BMA en masa muestran un ángulo de 93±3° para un film de BMA (FRP), y un ángulo de 74±2° para BMA depositado sobre vidrio (ATRP).

Aun siendo de carácter hidrofóbico en ambos casos, cabe destacar que el polímero BMA en masa obtenido mediante FRP mostró más hidrofobicidad que el obtenido mediante ATRP. Cabe destacar que las técnicas de obtención son diferentes: spin-coater/deposición y un film mediante prensa. A priori la rugosidad del film hecho por prensado será mayor que el depositado mediante spin-coater, por lo que la rugosidad muestra un BMA más hidrofóbico.

Morfología

Las propiedades de los polimeros nanoestructurados dependen mucho de su morfología, por ejemplo, la fabricación de matrices/pilares poliméricos con una alta relación de aspecto

constituye un enfoque biomimético para la preparación de superficies altamente adhesivas [99-104] ya que las fibras finas con una alta relación de aspecto, permiten un amplio contacto con casi cualquier superficie por fuerzas de van der Waals. Por el contrario, la rugosidad micro/nano superficial [105-107] da lugar a la hidrofobicidad de una superficie donde el aire puede quedar atrapado entre la superficie y las gotas de agua y puede lograr morfologías altamente hidrófobas, que se reflejan directamente de las medidas del ángulo de contacto.

Por tanto, el control del tipo de morfología obtenida es importante para modular las propiedades superficiales de adhesión, hidrofobicidad, etc. y de ahí el interés en conocer la morfología de los polímeros nanoestructurados obtenidos.

La caracterización morfológica del polímero de BMA nanoestructurado se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Además, el estudio por SEM permite determinar si el proceso de polimerización en el interior de los poros ha sido satisfactorio. La preparación de las muestras viene descrita en la parte experimental. Se han preparado dos tipos de PBMA nanoestructurados con mayor y menor relación de aspecto: $1.7 \cdot 10^3$ (100.000/60) y 3.3 (1.000/300).

La figura 4A.28 recoge las imágenes de una superficie de PBMA nanoestructurada con pilares de baja relación de aspecto (A, B y C). Se trata de nanopilares obtenidos (por polimerización o infiltración) en plantillas de 140, 200 y 350 nm de diámetro, respectivamente, y de 1 micra de longitud, en todos casos. Los tres provienen de plantillas cortas (1 micra de longitud) con la misma distancia interporos de alrededor de 400 nm, para que las nanoestructuras puedan mantenerse en pie. La figura también recoge las imágenes del PBMA obtenido por FRP en plantillas con longitud de poro mayor, de alta relación de aspecto, 400nmx50µm (D).

La figura 4A.28E, F y G recoge las imágenes del PBMA obtenido mediante polimerización NMP bajo condiciones de confinamiento a 90 °C de reacción, en una plantilla de 200 nm de diámetro de poro y 30 µm de longitud (EF) y 300 nm de diámetro de poro y 2 µm de longitud (G), sin eliminar la propia plantilla.

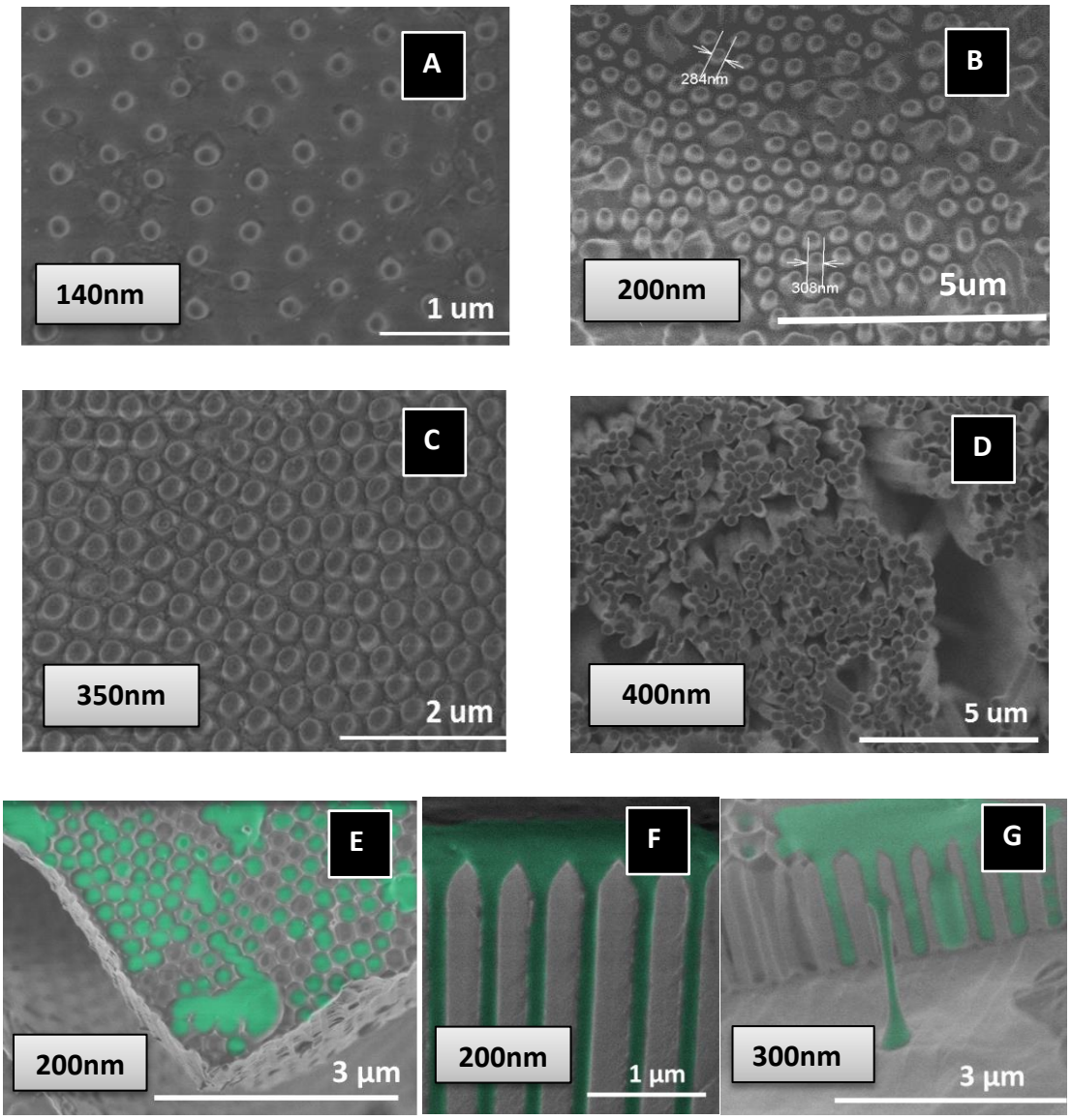


Figura 4A.28. Imágenes SEM de nanopilares de PBMA obtenidos (por polimerización FRP, NMP o infiltración) en plantillas de AAO de: A) 140 nm de diámetro y 1 µm de longitud; B) 200 nm de diámetro y 2 µm de longitud; C) 350 nm de diámetro y 1 µm de longitud; D) 400nm de diámetro y 50µm de longitud; E) 200 nm de diámetro y 30 µm de longitud (vista superficial); F) 200 nm de diámetro y 30 µm de longitud (vista ampliada de la sección); G) 300 nm de diámetro de poro y 2 µm de longitud. ***Se ha coloreado el polímero en E, F y G para facilitar la visualización.***

Como se observa en las figuras 4A.28A, B y C, los polímeros/superficies nanoestructurados presentan protuberancias con forma de nanopilares, rectos y con cierta rigidez. Las dimensiones obtenidas son 140, 270 y 300 nm, valores de diámetro similares a los de las plantillas de las que provienen. Las diferencias son debidas al efecto de contracción/dilatación tras el proceso de polimerización/infiltración. La figura 4A.28D muestra nanopilares/fibras con alta relación de aspecto.

Las figuras 4A.28E, F y G corresponden a una plantilla AAO donde no se ha eliminado ni aluminio ni alúmina. Se observa primero que la superficie está libre de polímero (E) y segundo, a través de grietas, que los poros están llenos (F y G).

Por todo ello, se confirma que la polimerización, tanto mediante FRP como NMP, como la infiltración de BMA han sido satisfactorias y se han obtenido polímeros de BMA nanoestructurados con dimensiones controladas.

Topografía y propiedades mecánicas

Al igual que las muestras nanoestructuradas anteriores, los homopolímeros de BMA obtenidos bajo condiciones de confinamiento se estudiaron mediante AFM para observar, además de la topografía de los nanopilares obtenidos, las propiedades mecánicas de los mismos. Las muestras se observaron tanto en un ambiente inerte (atmósfera N_2) como en medio acuoso (en condiciones de hinchado). El estudio se llevó a cabo para una muestra obtenida a partir de una plantilla de 350 nm de diámetro de poro y 1 µm de longitud del mismo. Las muestras hinchadas ofrecen mejor resolución de la morfología y un mejor contacto punta-muestra. Las imágenes de topografía del polímero nanoestructurado en medio acuoso se muestran en la figura 4A.29.

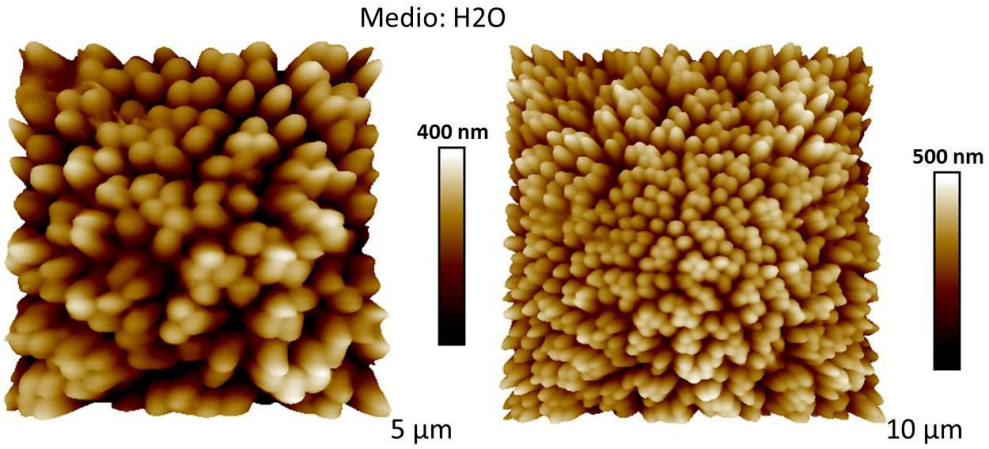


Figura 4A.29. Imágenes de AFM de nanopilares de BMA de 350 nm de diámetro y 1 µm de longitud de poro en medio acuoso, a dos escalas diferentes.

Como se observa en la figura 4A.29, los nanopilares de dicha muestra miden alrededor de 350nm y se mantienen en pie por sí mismos. Se observa una gran homogeneidad de tamaños de la muestra en toda la imagen.

Las propiedades mecánicas se muestran en la figura 4A.30 junto con otras características de la muestra, altura y adhesión de las fibras.

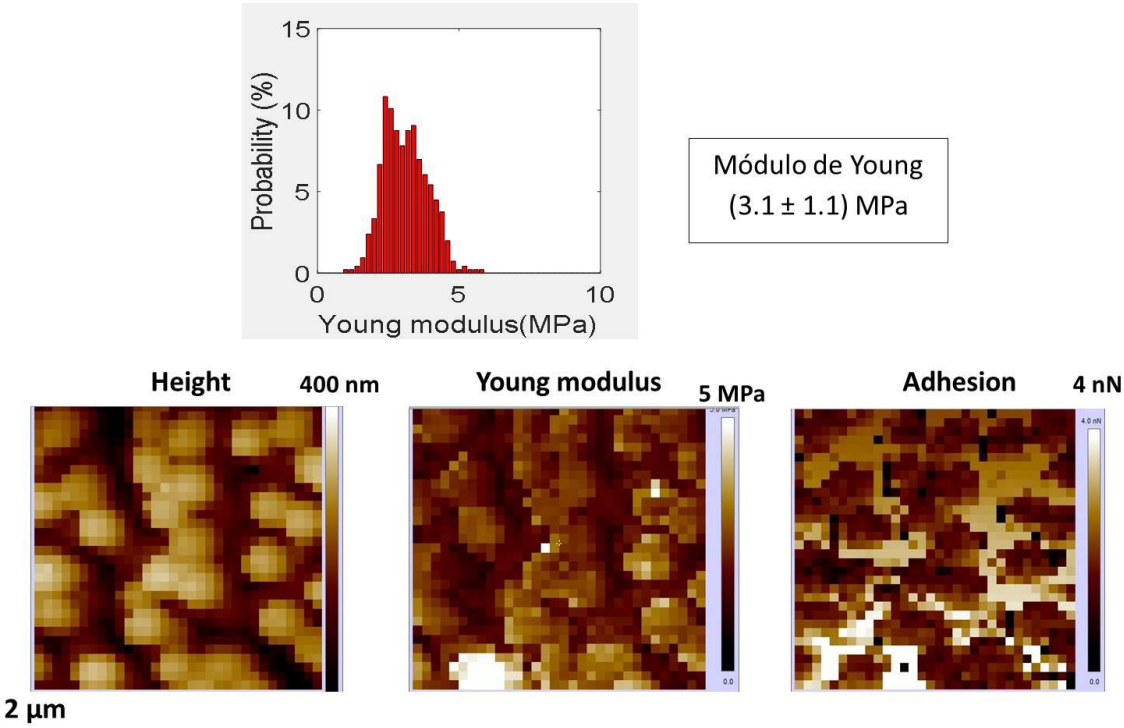


Figura 4A.30. Propiedades mecánicas de nanopilares de BMA de 350 nm de diámetro y 1 µm de longitud de poro en medio acuoso.

Tal y como puede observarse en la figura 4A.30, las medidas del módulo de Young muestran una distribución tipo Gauss donde el valor obtenido para BMA es de 3.1 ± 1.1 MPa. Según la bibliografía dicho polímero es especialmente sensible a la temperatura, ya que el hecho de superar o no la temperatura de transición vítrea es un punto clave en el cual las propiedades elástico-plásticas del polímero cambian abruptamente [88, 108, 109]. Como se observó anteriormente, su Tg es de ≈20-30 °C, por lo que a temperatura ambiente se encuentra justo en el intervalo de transición, y por tanto, podría encontrarse en comportamiento elástico.

Adicionalmente, la técnica ofrece otras dos observaciones cualitativas de la muestra: la altura, donde se confirma que los cilindros observados tienen una altura homogénea respecto a la base, ya que los nanopilares se mantienen erguidos; y adhesión, donde se observan valores bajos de adhesión de BMA a la punta del AFM, tal y como se esperaba.

4A.4. Conclusiones

Del estudio de la homopolimerización del BMA obtenido mediante polimerización por radicales libres (FRP), polimerización radical controlada mediada por nitróxidos (NMP) y homopolimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP), en condiciones de confinamiento en plantillas de AAO y en masa, y de la caracterización posterior del polímero, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

El estudio cinético mediante RMN de **la homopolimerización FRP**, muestra que la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es más elevada que cuando la polimerización se produce en masa. Para 1 hora de reacción, en confinamiento, la reacción alcanza un 60 % de conversión mientras que en masa alcanza un 22 %.

El estudio cinético isotermo mediante DSC muestra que en condiciones de confinamiento la reacción de homopolimerización de BMA transcurre a mayor velocidad que en masa y es mayor cuanto mayor es el grado de confinamiento. Además, el tiempo de iniciación de la reacción (t_{ind}) y el tiempo de reacción total (t_{tot}) dependen del grado de confinamiento, siendo menores para grados de confinamiento mayores. Para un mismo grado de confinamiento (tanto en 35 como en 60 nm), cuanto mayor es la temperatura el tiempo total de la reacción (t_{tot}) es menor.

El valor de la entalpía de reacción (ΔH) promedio para el BMA en confinamiento es de 165±16 J/g mientras que en masa es de 381±37 J/g.

Además, con el aumento del grado de confinamiento se obtiene una autoaceleración de la reacción y aunque se observa más acentuado en 300 nm y en masa, se observa un efecto gel en todos los casos. Cabe destacar que para las temperaturas y confinamientos seleccionados no se observa una conversión limitante en la homopolimerización de BMA.

Finalmente, comparando los resultados del estudio cinético llevado a cabo por DSC y RMN se observa que *a priori* ambas técnicas muestran resultados similares y son válidas para el estudio cinético de las reacciones. La primera tiene la ventaja de la rapidez del procedimiento, siempre y cuando se tenga el apoyo de la segunda con la que podemos comprobar la formación de la estructura polimérica.

El estudio cinético de **la homopolimerización NMP** mediante RMN, muestra que la reacción es también autoacelerada. La velocidad de reacción aumenta considerablemente en confinamiento, ya que a las 3 horas la reacción alcanza un 66 % de conversión, mientras que en masa solo se alcanza un 8%. Además, se observa que un aumento 10 °C en la temperatura de reacción provoca un gran aumento la velocidad en la homopolimerizacion en confinamiento ya que a 100 °C, la conversión a las 2 horas alcanza un 89 %, mientras que a 90°C alcanza un 41 %. El efecto del cambio de temperatura de reacción es aún más drástico para la homopolimerización en masa.

Finalmente, cabe destacar que para conseguir la misma estructura polimerica del BMA, la obtención mediante FRP se produce en menor tiempo y a menor temperatura de reacción frente a la polimerización NMP. Sin embargo NMP aporta unos valores de PDI y pesos moleculares menores.

El estudio de **la homopolimerización ATRP** mediante RMN permitió la asignación de la estructura de base del PBMA. Además, en esta ocasión aparecen además las señales correspondientes al anclaje del monómero al EBiB, lo que permite calcular el Mn del homopolímero en masa obtenido a partir de una de las señales asignadas al EBiB, obteniendo un Mn de 3039 g/mol.

Finalmente, la homopolimerización del BMA en confinamiento en plantillas de AAO da lugar a un polímero PBMA nanoestructurado que presenta las siguientes características:

El PBMA obtenido por polimerización FRP bajo condiciones de confinamiento posee un peso molecular de $32 \cdot 10^3$ g/mol, de considerablemente menor valor que el obtenido en masa ($438 \cdot 10^3$ g/mol). Además, el polímero nanoestructurado presenta polidispersidad similar al obtenido en masa. Estos valores inducen a pensar que el polímero puede mantener sus propiedades térmicas y mecánicas. En cambio el PBMA obtenido por polimerización NMP en las plantillas AAO posee un peso molecular relativamente bajo, $16 \cdot 10^3$ g/mol (en el mismo orden que el de masa de $80 \cdot 10^3$ g/mol).

El PBMA obtenido por polimerización FRP bajo condiciones de confinamiento presenta una temperatura de transición vítrea de 38 °C, 4 °C superior a la del PBMA masa, debido a las restricciones en la movilidad que produce el confinamiento.

El PBMA posee una estabilidad térmica típica de los acrilatos, asociada a la despolimerización del polímero. Alrededor de 150-200 °C inicia la pérdida de masa y el inicio de una deflexión que acaba en 400 °C con la pérdida total de la masa. Aunque no se ha determinado la estabilidad térmica del polímero confinado, en base a los resultados anteriores, se asume que es similar.

La morfología del PBMA nanoestructurado se puede controlar mediante procesos de homopolimerizacion FRP y NMP del BMA en plantillas de AAO eligiendo dimensiones adecuadas. El estudio por SEM confirma que se pueden obtener nanopilares con dimensiones controladas "a la carta", uniformes, con cierta rigidez y rectos, con alta o baja relación de aspecto, sobre una superficie que puede llegar a alcanzar varios cm^2.

Además, el estudio por AFM ha permitido determinar que los pilares de PBMA hinchados obtenidos presentan módulos de Young de 3.1 ± 1.1 MPa (módulo de Young con distribución tipo Gauss) y baja adhesión del BMA a la punta del AFM.

En resumen, la homopolimerización del BMA en confinamiento en plantillas de AAO es un proceso directo, rápido y menos energético que el de infiltración del polímero, que da lugar a un PBMA nanoestructurado y presenta una serie de características que lo hacen viable para aplicaciones en nanotecnología ya sea el sólo o en combinación con otros polímeros (mediante copolimerización). Además, la técnica de RMN se ha consolidado como herramienta para el estudio de la cinética de la reacción en confinamiento.

4A.5. Bibliografía

[1] Blanca Vazquez AG, Carlos Elvira, Julio San Roman. Acrílicos, estirenos. Ciencia y tecnología de materiales poliméricos 2004. p. 55-84.
[2] Lenz RW. Applied Reaction Kinetics-Polymerization Reaction Kinetics. Industrial & Engineering Chemistry. 1969;61:67-75.
[3] Lenz RW. Applied polymerization reaction kinetics. Industrial & Engineering Chemistry. 1970;62:54-61.
[4] Elias H-G. Polymerization of organized systems. Midland Macromolecular Meeting 1974): Gordon and Breach; 1977.
[5] Campos EUM. Estudio de propiedades termomecánicas y de compatibilidad del PMMA con un copolímero de olefina cíclica en presencia de un copolímero EMA como agente interfacial. *Tesis doctoral.* 2017.
[6] Britannica IE. Encyclopaedia britannica: Encyclopaedia Britannica, Incorporated; 1957.
[7] Schildknecht CE. Vinyl and related polymers. 1952.
[8] Riddle EH. Monomeric acrylic esters. 1954.
[9] Vandenbergh J, Junkers T. Polyacrylates. Handbook of Thermoplastics: Second Edition2016. p. 169-92.
[10] Czech Z, Pełech R. Thermal degradation of poly (alkyl methacrylates). Journal of thermal analysis and calorimetry. 2010;101:309-13.
[11] Mahalik J, Madras G. Effect of the Alkyl Group Substituents on the Thermal and Enzymatic Degradation of Poly (n-alkyl acrylates). Industrial & engineering chemistry research. 2005;44:4171-7.
[12] Vargün E. Polymerization and characterization of 2-hydroxyethyl acrylate. *Master's Thesis* 2003.
[13] Montheard J-P, Chatzopoulos M, Chappard D. 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA): chemical properties and applications in biomedical fields. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. 1992;32:1-34.
[14] Vargün E, Sankir M, Aran B, Sankir ND, Usanmaz A. Synthesis and characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and methyl methacrylate (MMA) copolymer used as biomaterial. Journal of Macromolecular Science®, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2010;47:235-40.
[15] Schiraldi C, D'Agostino A, Oliva A, Flamma F, De Rosa A, Apicella A, et al. Development of hybrid materials based on hydroxyethylmethacrylate as supports for improving cell adhesion and proliferation. Biomaterials. 2004;25:3645-53.
[16] Karlgard CC, Sarkar DK, Jones LW, Moresoli C, Leung K. Drying methods for XPS analysis of PureVision™, Focus® Night&Day™ and conventional hydrogel contact lenses. Applied surface science. 2004;230:106-14.
[17] Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. Biomaterials. 2005;26:5015-20.
[18] Arimoto M, Ichikawa H, Fukumori Y. Microencapsulation of water-soluble macromolecules with acrylic terpolymers by the Wurster coating process for colon-specific drug delivery. Powder technology. 2004;141:177-86.
[19] Sivakumar M, Rao KP. Synthesis, characterization, and in vitro release of ibuprofen from poly (MMA-HEMA) copolymeric core–shell hydrogel microspheres for biomedical applications. Journal of applied polymer science. 2002;83:3045-54.

[20] Sanz B. Advances in patterned polymer nanoestructures in-situ polymerization and polymer infiltration in AAO templates. *PhD Thesis.*: Universidad Complutense de Madrid; 2017.
[21] Sanz Bn, Ballard N, Asua JM, Mijangos C. Effect of confinement on the synthesis of PMMA in AAO templates and modeling of free radical polymerization. Macromolecules. 2017;50:811-21.
[22] Martín J, Mijangos C. Tailored Polymer-Based Nanofibers and Nanotubes by Means of Different Infiltration Methods into Alumina Nanopores. Langmuir. 2009;25:1181-7.
[23] Salsamendi M, Ballard N, Sanz B, Asua JM, Mijangos C. Polymerization kinetics of a fluorinated monomer under confinement in AAO nanocavities. RSC Advances. 2015;5:19220-8.
[24] Tarnacka M, Maksym P, Zięba A, Mielańczyk A, Geppert-Rybczyńska M, Leon-Boigues L, et al. The application of spatially restricted geometries as a unique route to produce well-defined poly (vinyl pyrrolidones) via free radical polymerisation. Chemical Communications. 2019;55:6441-4.
[25] Services NJDoHaS. Metacrilato de Butilo. 2002.
[26] Idowu LA, Hutchinson RA. Solvent Effects on Radical Copolymerization Kinetics of 2-Hydroxyethyl Methacrylate and Butyl Methacrylate. Polymers. 2019;11:487.
[27] Yi Zhang QL, Zhirong Tang, Junfei Li. Drug-eluting stent with multi-layer coatings. U.S. Patent Application: 10/943,633; 2005.
[28] Valquier-Flynn H, Wilson CL, Holmes AE, Wentworth CD. Growth Rate of Pseudomonas aeruginosa Biofilms on Slippery Butyl Methacrylate-Co-Ethylene Dimethacrylate (BMA-EDMA), Glass and Polycarbonate Surfaces. Journal of biotechnology & biomaterials. 2017;7.
[29] Li J, Kleintschek T, Rieder A, Cheng Y, Baumbach T, Obst U, et al. Hydrophobic liquid-infused porous polymer surfaces for antibacterial applications. ACS applied materials & interfaces. 2013;5:6704-11.
[30] Lin G, Chen H, Zhou H, Zhou X, Xu H. Preparation of tea tree oil/Poly (styrene-butyl methacrylate) microspheres with sustained release and anti-bacterial properties. Materials. 2018;11:710.
[31] Nazeer AA, Al-Hetlani E, Amin MO, Quiñones-Ruiz T, Lednev IK. A poly (butyl methacrylate)/graphene oxide/TiO2 nanocomposite coating with superior corrosion protection for AZ31 alloy in chloride solution. Chemical Engineering Journal. 2019;361:485-98.
[32] Wang J, Zheng Y, Wang A. Preparation and oil absorbency of kapok-g-butyl methacrylate. Environmental technology. 2018;39:1089-95.
[33] Zhang C, Yang D, Zhang T, Qiu F, Dai Y, Xu J, et al. Synthesis of MnO2/poly (n-butylacrylate-co-butyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hybrid resins for efficient oils and organic solvents absorption. Journal of Cleaner Production. 2017;148:398-406.
[34] Huang W, Liao Y, Li G, He Z, Luo X, Li W. Investigation on polyethylene supported poly (butyl methacrylate-acrylonitrile-styrene) terpolymer based gel electrolyte reinforced by doping nano-SiO2 for high voltage lithium ion battery. Electrochimica Acta. 2017;251:145-54.
[35] Coca S, Jasieczek CB, Beers KL, Matyjaszewski K. Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1998;36:1417-24.
[36] Tracton A. Coatings technology handbook. Boca Ranton, FL: USA: CRC Press; 2006.

[37] Mavroudakis E, Liang K, Moscatelli D, Hutchinson RA. A Combined Computational and Experimental Study on the Free-Radical Copolymerization of Styrene and Hydroxyethyl Acrylate. Macromolecular Chemistry and Physics. 2012;213:1706-16.
[38] Bian K, Cunningham MF. Nitroxide-mediated living radical polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate and the synthesis of amphiphilic block copolymers. Macromolecules. 2005;38:695-701.
[39] McAllister K, Sazani P, Adam M, Cho MJ, Rubinstein M, Samulski RJ, et al. Polymeric nanogels produced via inverse microemulsion polymerization as potential gene and antisense delivery agents. Journal of the American Chemical Society. 2002;124:15198-207.
[40] Zhao J, Shi Q, Yin L, Luan S, Shi H, Song L, et al. Polypropylene modified with 2-hydroxyethyl acrylate-g-2-methacryloyloxyethyl phosphorycholine and its hemocompatibility. Applied surface science. 2010;256:7071-6.
[41] Guan J, Gao C, Feng L, Sheng J. Surface photo-grafting of polyurethane with 2-hydroxyethyl acrylate for promotion of human endothelial cell adhesion and growth. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2000;11:523-36.
[42] Lu Z, Liu G, Duncan S. Poly (2-hydroxyethyl acrylate-co-methyl acrylate)/SiO2/TiO2 hybrid membranes. Journal of Membrane Science. 2003;221:113-22.
[43] Cortázar IC, Vidaurre A, Ferrer GG, Pradas MM, Ribelles JG, Dueñas JM. Hydrophilic sponges based on poly (hydroxyethyl acrylate). Journal of Non-Crystalline Solids. 2001;287:130-4.
[44] Sabater i Serra R, León-Boigues L, Sánchez-Laosa A, Gómez-Estrada L, Gómez Ribelles JL, Salmeron-Sanchez M, et al. Role of chemical crosslinking in material-driven assembly of fibronectin (nano)networks: 2D surfaces and 3D scaffolds. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016;148:324-32.
[45] Chowdhury MA, Hill DJ, Whittaker AK, Braden M, Patel MP. NMR Imaging of the Diffusion of Water at 310 K into Semi-IPNs of PEM and Poly (HEMA-co-THFMA) with and without Chlorhexidine Diacetate. Biomacromolecules. 2004;5:1405-11.
[46] Vargün E, Usanmaz A. Polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate in bulk and solution by chemical initiator and by ATRP method. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2005;43:3957-65.
[47] Zhang L, Katapodi K, Davis TP, Barner-Kowollik C, Stenzel MH. Using the reversible addition–fragmentation chain transfer process to synthesize core-crosslinked micelles. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2006;44:2177-94.
[48] Chan Y, Wong T, Byrne F, Kavallaris M, Bulmus V. Acid-labile core cross-linked micelles for pH-triggered release of antitumor drugs. Biomacromolecules. 2008;9:1826-36.
[49] Mayuri P, Bhatt A, Joseph R, Ramesh P. Effect of photografting 2-hydroxyethyl acrylate on the hemocompatibility of electrospun poly (ethylene-co-vinyl alcohol) fibroporous mats. Materials Science and Engineering: C. 2016;60:19-29.
[50] Prado Abellán Ad. Polivinilpirrolidonas aminadas: síntesis, caracterización y aplicaciones en los campos biomédico y tecnológico. *Tesis Doctoral.*: Universidad Autonoma de Madrid; 2016.
[51] Alfrey Jr T, Price CC. Relative reactivities in vinyl copolymerization. Journal of Polymer Science. 1947;2:101-6.
[52] Brandrup J, Immergut E, Grulke E. Polymer Handbook, 4th edn, 2 Vol set. John Wiley & Sons, New York; 2003.

[53] Reinecke H, Navarro Crespo R, Gallardo Ruiz A, Pérez Perrino M, Gómez Tardajos M. Functionalization of 1-vinyl-2-pyrrolidone at position 3, comprising the opening of cyclic precursors. *Patent.* In: (CSIC) CSdIC, editor.2010. p. 35.
[54] KA Davis KM. Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/living Radical Polymerizations. Polymer international. 2003:1553-4.
[55] Matyjaszewski K, Davis TP. Handbook of radical polymerization: John Wiley & Sons; 2003.
[56] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization. Chemical reviews. 2001;101:2921-90.
[57] Patten TE, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. Advanced Materials. 1998;10:901-15.
[58] Odian G. Principles of polymerization: John Wiley & Sons; 2004.
[59] Hagiopol C. Copolymerization: toward a systematic approach: Springer Science & Business Media; 1999.
[60] Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. Macromolecules. 2012;45:4015-39.
[61] Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization: State of the art in 2002. ACS Publications; 2003.
[62] Goto A, Fukuda T. Kinetics of living radical polymerization. Progress in Polymer Science. 2004;29:329-85.
[63] Fukuda T, Goto A, Ohno K, Tsujii Y. Mechanism and kinetics of nitroxide-controlled free-radical polymerization. Macromolecules. 1996;29(20):6393-8.
[64] Fischer H. Criteria for livingness and control in nitroxide-mediated and related radical polymerizations. ACS Publications; 2003. p. 10-23.
[65] Braunecker WA, Matyjaszewski K. Erratum to:“Controlled/living radical polymerization: Features, developments and perspectives”[Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 93–146]. Progress in Polymer Science. 2008;1:165.
[66] Li W, Matyjaszewski K. Star Polymers via Cross-Linking Amphiphilic Macroinitiators by AGET ATRP in Aqueous Media. Journal of the American Chemical Society. 2009;131:10378-9.
[67] Matyjaszewski K, Spanswick J. Controlled/living radical polymerization. Materials Today. 2005;8:26-33.
[68] Pintauer T, McKenzie B, Matyjaszewski K. Toward structural and mechanistic understanding of transition metal-catalyzed atom transfer radical processes. ACS Publications; 2003. p. 130-47.
[69] Tang W, Matyjaszewski K. Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP. Macromolecules. 2007;40:1858-63.
[70] Matyjaszewski K, Bombalski L, Jakubowski W, Min K, Tsarevsky NV, Spanswick J. Atom transfer radical polymerization process. U.S. Patent: 7,893,174; 2011.
[71] Wang Y, Hutchinson RA, Cunningham MF. A Semi-Batch Process for Nitroxide Mediated Radical Polymerization. Macromolecular Materials and Engineering. 2005;290:230-41.
[72] Fu Y, Cunningham MF, Hutchinson RA. Modeling of nitroxide-mediated semibatch radical polymerization. Macromolecular Reaction Engineering. 2007;1:243-52.
[73] Guégain E, Guillaneuf Y, Nicolas J. Nitroxide-mediated polymerization of methacrylic esters: insights and solutions to a long-standing problem. Macromolecular rapid communications. 2015;36:1227-47.

[74] Ballard N, Aguirre M, Simula A, Agirre A, Leiza JR, Asua JM, et al. New Class of Alkoxyamines for Efficient Controlled Homopolymerization of Methacrylates. ACS Macro Letters. 2016;5:1019-22.
[75] Ballard N, Simula A, Aguirre M, Leiza JR, van Es S, Asua JM. Synthesis of poly (methyl methacrylate) and block copolymers by semi-batch nitroxide mediated polymerization. Polymer Chemistry. 2016;7:6964-72.
[76] Nicolas J, Guillaneuf Y, Lefay C, Bertin D, Gigmes D, Charleux B. Nitroxide-mediated polymerization. Progress in Polymer Science. 2013;38:63-235.
[77] Noble BB, Coote ML. First principles modelling of free-radical polymerisation kinetics. International Reviews in Physical Chemistry. 2013;32:467-513.
[78] Rudin A, Choi P. The elements of polymer science and engineering: Academic press; 2012.
[79] Pérez JM. Nanoestructuras poliméricas unidimensionales" a la carta". Del confinamiento a las potenciales aplicaciones. *Tesis Doctoral*: Universidad Complutense de Madrid; 2010.
[80] Lorenzo AT, Arnal ML, Albuerne J, Müller AJ. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. Polymer testing. 2007;26:222-31.
[81] Thakur A, Banthia A, Maiti B. Studies on the kinetics of free-radical bulk polymerization of multifunctional acrylates by dynamic differential scanning calorimetry. Journal of applied polymer science. 1995;58:959-66.
[82] Begum F, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization in nanoporous confinement. Polymer. 2011;52:1539-45.
[83] Ballard N, Aguirre M, Simula A, Leiza JR, van Es S, Asua JM. High solids content nitroxide mediated miniemulsion polymerization of n-butyl methacrylate. Polymer Chemistry. 2017;8:1628-35.
[84] Giussi JM, Blaszczyk-Lezak I, Cortizo MS, Mijangos C. In-situ polymerization of styrene in AAO nanocavities. Polymer. 2013;54:6886-93.
[85] Dwyer A, Chambon P, Town A, He T, Owen A, Rannard S. Is methanol really a bad solvent for poly (n-butyl methacrylate)? Low dispersity and high molecular weight polymers of n-butyl methacrylate synthesised via ATRP in anhydrous methanol. Polymer Chemistry. 2014;5:3608-16.
[86] Demirelli K, Kurt A, Coşkun M. Atom transfer radical polymerization of 1-phenoxycarbonyl ethyl methacrylate monomer. European Polymer Journal. 2004;40:451-7.
[87] Simula A, Aguirre M, Ballard N, Veloso A, Leiza JR, van Es S, et al. Novel alkoxyamines for the successful controlled polymerization of styrene and methacrylates. Polymer Chemistry. 2017;8:1728-36.
[88] Cappella B, Kaliappan SK. Determination of thermomechanical properties of a model polymer blend. Macromolecules. 2006;39:9243-52.
[89] Richard A. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. Faraday Discussions. 1994;98:219-30.
[90] Zhao HY, Yu ZN, Begum F, Hedden RC, Simon SL. The effect of nanoconfinement on methyl methacrylate polymerization: Tg, molecular weight, and tacticity. Polymer. 2014;55:4959-65.
[91] Li X, King TA, Pallikari-Viras F. Characteristics of composites based on PMMA modified gel silica glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 1994;170:243-9.

[92] Kalogeras I, Neagu E. Interplay of surface and confinement effects on the molecular relaxation dynamics of nanoconfined poly (methyl methacrylate) chains. The European Physical Journal E. 2004;14:193-204.
[93] Zhao H, Simon SL. Equilibrium free-radical polymerization of methyl methacrylate under nanoconfinement. Polymer. 2015;66:173-8.
[94] Begum F, Zhao H, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization: Reaction in hydrophilic nanopores. Polymer. 2012;53:3238-44.
[95] Blaszczyk-Lezak I, Hernández M, Mijangos C. One dimensional PMMA nanofibers from AAO templates. Evidence of confinement effects by dielectric and Raman analysis. Macromolecules. 2013;46:4995-5002.
[96] Maiz J, Martin J, Mijangos C. Confinement Effects on the Crystallization of Poly (ethylene oxide) Nanotubes. Langmuir. 2012;28:12296-303.
[97] Usanmaz A, Ateş J, Doğan A. Thermal and mechanical properties of microwave- and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as dental base material. Journal of applied polymer science. 2003;90:251-6.
[98] Li WH, Chen XH, Chen CS, Xu LS, Yang Z, Wang YG. Preparation and shear properties of carbon nanotubes/poly (butyl methacrylate) hybrid material. Polymer composites. 2008;29:972-7.
[99] Boesel LF, Greiner C, Arzt E, Del Campo A. Gecko-inspired surfaces: a path to strong and reversible dry adhesives. Advanced Materials. 2010;22:2125-37.
[100] del Campo A, Greiner C, Álvarez I, Arzt E. Patterned surfaces with pillars with controlled 3D tip geometry mimicking bioattachment devices. Advanced Materials. 2007;19:1973-7.
[101] Del Campo A, Greiner C, Arzt E. Contact shape controls adhesion of bioinspired fibrillar surfaces. Langmuir. 2007;23:10235-43.
[102] Drotlef DM, Appel E, Peisker H, Dening K, del Campo A, Gorb SN, et al. Morphological studies of the toe pads of the rock frog, Staurois parvus (family: Ranidae) and their relevance to the development of new biomimetically inspired reversible adhesives. Interface focus. 2015;5:20140036.
[103] Drotlef DM, Stepien L, Kappl M, Barnes WJP, Butt HJ, del Campo A. Insights into the adhesive mechanisms of tree frogs using artificial mimics. Advanced Functional Materials. 2013;23:1137-46.
[104] Iturri J, Xue L, Kappl M, García-Fernández L, Barnes WJP, Butt HJ, et al. Torrent frog-inspired adhesives: attachment to flooded surfaces. Advanced Functional Materials. 2015;25:1499-505.
[105] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. Transactions of the Faraday society. 1944;40:546-51.
[106] Li Z, Wang J, Zhang Y, Wang J, Jiang L, Song Y. Closed-air induced composite wetting on hydrophilic ordered nanoporous anodic alumina. Applied Physics Letters. 2010;97:233107.
[107] Buijnsters JG, Zhong R, Tsyntsaru N, Celis J-P. Surface wettability of macroporous anodized aluminum oxide. ACS applied materials & interfaces. 2013;5:3224-33.
[108] Cappella B, Kaliappan SK, Sturm H. Using AFM force− distance curves to study the glass-to-rubber transition of amorphous polymers and their elastic− plastic properties as a function of temperature. Macromolecules. 2005;38:1874-81.
[109] Cappella B, Silbernagl D. Nanomechanical properties of polymer thin films measured by force–distance curves. Thin Solid Films. 2008;516:1952-60.

4B. HOMOPOLIMERIZACIÓN EN CONFINAMIENTO: HEA y VP

CAPITULO 4B: Homopolimerización en confinamiento: HEA y VP……151

4B.1. Introducción y Parte experimental 155

4B.2. Resultados y discusión 157

4B.2.1. Homopolímerización de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) 157

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN 157

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante DSC 164

Estudio cinético de la homopolimerización ATRP mediante RMN 168

Propiedades del homopolímero 170

4B.2.2. Homopolimerización de 1-vinil-2-pirrolidona (VP) 175

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN 175

Propiedades del homopolímero 182

4B.3. Conclusiones 185

4B.4. Bibliografía 188

4B.1. Introducción y Parte experimental

La reacción de homopolimerización por radicales libres de acrilato de 2-hidroxietilo utilizando AIBN como iniciador se ha llevado a cabo siguiendo el mismo proceso de homopolimerización FRP que para el BMA, recogidos en los esquemas de las figuras 4A.5 y 4A.7 del capítulo anterior, a la temperatura de 60 °C, dentro de los poros de las plantillas de AAO de diámetros 60, 140 y 300 nm. La reacción de homopolimerización por radicales libres (FRP) para HEA sigue el siguiente esquema (figura 4B.1):

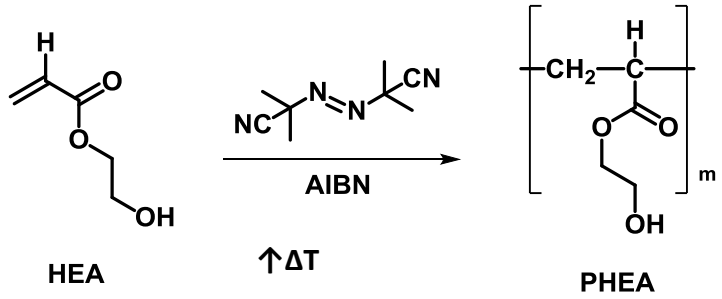


Figura 4B.1. Esquema de la reacción de polimerización radical libre (FRP) para acrilato de 2-hidroxietilo.

Debido a las características particulares del homopolímero de HEA, algunos procedimientos experimentales se modificaron. En la caracterización del PHEA mediante el equipo de RMN, el polímero se disolvió en DMSO deuterado (DMSO-d) en lugar de cloroformo.

En la reacción de homopolimerización por transferencia de átomo de acrilato de 2-hidroxietilo, la precipitación del polímero se llevó a cabo en hexano, y la disolución en agua. Además, para la purificación del polímero se realizó un proceso de diálisis (figura 4B.2) donde la membrana permitió el paso al exterior del monómero no reaccionado, del cobre y del resto de componentes excepto del polímero formado. Una vez finalizado el proceso de diálisis, el polímero se congeló y liofilizó.

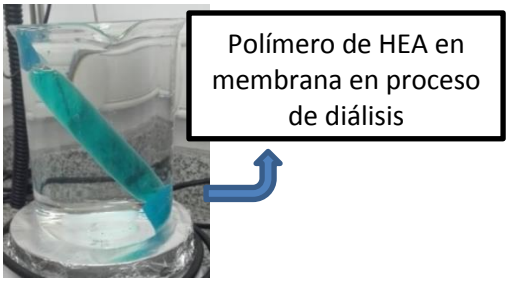


Figura 4B.2. Imagen del montaje para la purificación de polímeros de PHEA: diálisis en agua.

La reacción de homopolimerización por radicales libres de 1-vinil-2-pirrolidona, utilizando AIBN como iniciador, se ha llevado a cabo a la temperatura de 60 °C dentro de los poros de las plantillas de AAO de diámetros 40, 60 y 140 nm. El estudio de la cinética de reacción se ha seguido mediante RMN en función del tiempo y temperatura de reacción y comparado con la reacción en masa.

La reacción química de homopolimerización por radicales libres (FRP) para VP sigue el siguiente esquema (figura 4B.3):

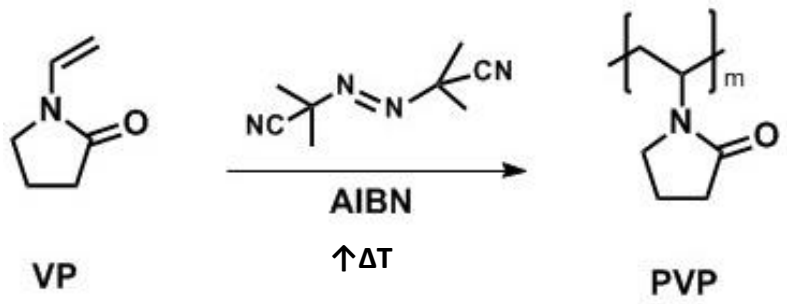


Figura 4B.3. Esquema de la reacción de polimerización radical libre (FRP) para 1-vinil-2-pirrolidona.

Los procedimientos experimentales a los que se ha visto sometido el homopolímero PVP se llevaron a cabo de la misma forma que para el homopolímeo PBMA. Los polímeros sintetizados en confinamiento se extrajeron de las plantillas mediante inmersión en cloroformo. Los sintetizados en masa se disolvieron en cloroformo y luego el polímero se aisló por precipitación en metanol, el cual se filtró y finalmente se secó a vacío hasta masa constante.

4B.2. Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados obtenidos del estudio cinético de las reacciones de homopolimerización de HEA y de VP llevadas a cabo, además de la evaluación de propiedades químicas y térmicas, caracterización morfológica y estudio de las propiedades mecánicas de los homopolímeros nanoestructurados.

4B.2.1 Homopolímerización de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA)

Las reacciones de homolimerización de HEA se han llevado a cabo por FRP y ATRP, tanto en confinamiento como en masa, según se describe en la parte experimental de éste y del anterior capítulo. El estudio cinético de la reacción de homopolimerización de HEA se ha seguido por espectroscopía RMN y por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente, se han estudiado las propiedades químicas y térmicas de los polímeros obtenidos en confinamiento y en masa, además de la morfología y propiedades mecánicas de los homopolímeros nanoestructurados.

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN

Para el estudio de la cinética de la reacción en confinamiento por medio de la Resonancia magnética nuclear, en primer lugar se ha estudiado y analizado los espectros RMN de la reacción de homopolimerización del HEA en masa a 60 °C, a los 5 minutos de comenzar la reacción, donde se tiene tanto monómero de HEA como homopolímero PHEA. En la figura 4B.4 se identifica cada una de las señales obtenidas en el espectro con una letra y se asigna cada una de ellas a uno de los protones de la estructura química representada. En el ANEXO III se muestra la identificación de la estructura y la diferencia entre monómero HEA y homopolímero PHEA mediante ATR-FTIR.

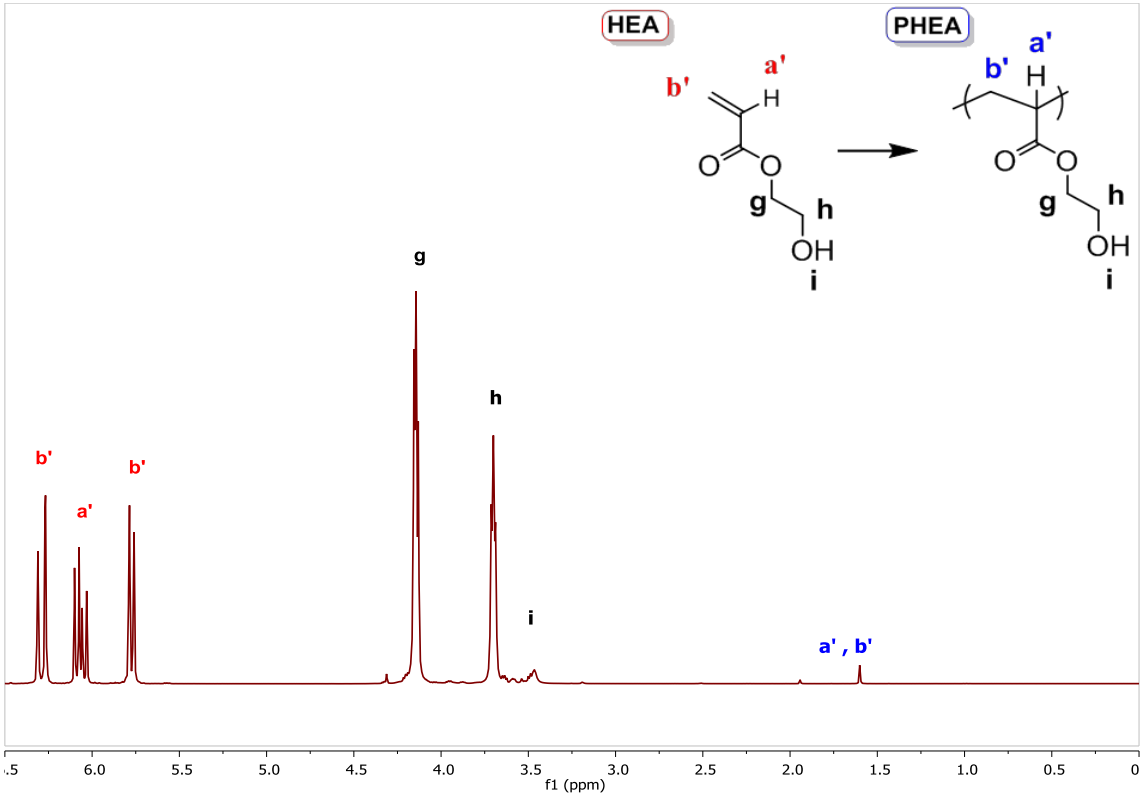


Figura 4B.4. Espectro de RMN del polímero obtenido por homopolimerización en masa de HEA a 60°C, disuelto en $CDCl_3$-d.

En la figura 4B.4 se observan las señales de protón correspondientes al monómero HEA y al polímero PHEA. En la región de más bajo campo del espectro, se encuentran las señales de los protones vinílicos del monómero (**a'** y **b'**) a 6.17, 6.42 y 5.77 ppm, respectivamente, las cuales irán desapareciendo a medida que avance la polimerización. En torno a 4.19 ppm aparece la señal característica del grupo metileno (**g**) unido al grupo funcional éster, perteneciente tanto al monómero como al polímero. Junto a ella, aparece la señal del otro grupo metileno característico (**h**) en 3.73 ppm, que se encuentra enlazado al grupo funcional hidroxilo (**i**) a 3.85 ppm, pertenecientes también tanto al monómero como al polímero. Las señales **g**, **h** e **i** se mantienen inalteradas a lo largo de la reacción porque no participan en la polimerización.

En la región entre 1.5-2.0 ppm, se superponen las bandas de los protones (**a'**) y (**b'**) de los grupos vinilo de la cadena principal de PHEA, cuya intensidad irá aumentando con la formación de polímero.

En la tabla 4B.1 se recogen los desplazamientos químicos de los diferentes protones presentes en la reacción y su asignación química correspondiente a monómero o a polímero.

Por tanto, de acuerdo a la estructura química esperada se han podido identificar todas las señales correspondientes previstas (aunque no se refleja en la figura, el disolvente $CDCl_3$-d también se observó a 7.2 ppm). Además, dada la separación clara entre señales, es posible cuantificar las cantidades de monómero y de polímero en todo momento.

Tabla 4B.1. Desplazamientos químicos y asignación de protones correspondientes al monómero HEA y al polímero PHEA.

Asignación	Desplazamiento (ppm)		Tipo de protón
	Monómero	Polímero	
a'	6.17	1.5-2.0	CH_2=C*H*- → -CH_2-C*H*- Grupo vinilo→grupo metileno
b'	6.42 5.77	1.5-2.0	C*H*$_2$=CH- → -C*H*$_2$-CH- Grupo vinilo→ grupo metileno
g	4.19		COO-CH_2- Grupo Metileno / éster
h	3.73		-CH_2-OH Grupo metileno
i	3.85		-OH Hidroxilo / grupo alcohol

El estudio cinético de la reacción se llevó a cabo a partir de la cuantificación de monómero mediante el cálculo de las integrales de cada señal de los protones vinílicos en las posiciones 6.17, 6.42 y 5.77 ppm, en función del tiempo. Paralelamente, la conversión de polímero se obtuvo a partir de la integración del conjunto de señales situadas entre 1.5 y 2.0 ppm, lo que permitirá corroborar la formación de la estructura de PHEA y con ella la conversión de polímero.

Estudio de la conversión del homopolímero de HEA <u>en confinamiento</u> y en masa. Para determinar la conversión de la homopolimerización de HEA en confinamiento, se llevó a cabo en primer lugar, el estudio de la conversión de la homopolimerización en masa por resonancia magnética nuclear (RMN), "in-situ", en el interior del tubo de RMN, a 60 °C durante 30 minutos. Para el estudio, se adquirieron espectros de la reacción a distintos tiempos (cada 3 minutos). A modo de ejemplo, en la figura 4B.5, se muestran los espectros de la polimerización de HEA a distintos tiempos (de abajo a arriba): 0, 3, 6, 12 y 15 minutos.

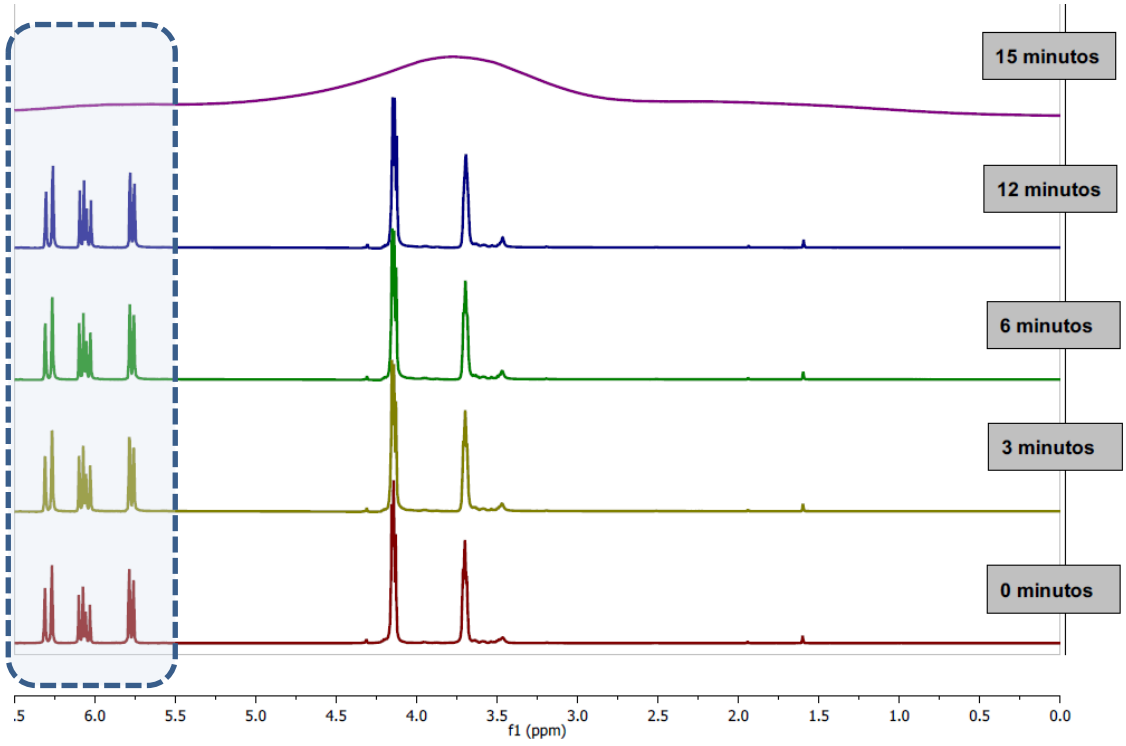


Figura 4B.5. Espectro RMN de la homopolimerización FRP de HEA en masa a 60°C. Desde el espectro a tiempo cero o inicial (abajo) al tiempo final después de 15minutos de reacción (arriba).

De acuerdo a la asignación anterior, en la figura 4B.5 se puede observar las señales en torno a 6.17, 6.42 y 5.77 ppm ($I_{H\ HEA}$), señales características del doble enlace del monómero (ver figura 4B.4). A partir de estos espectros se observa como desde el espectro a 0 hasta el correspondiente a los 12 minutos no se producen cambios cuantificables en la intensidad de la señal correspondiente a la presencia de monómero. Sin embargo, en el espectro obtenido a los 15 minutos de reacción, la señal se vuelve ancha y sin resolución, debido a la alta densidad de la muestra por la formación del polímero. En efecto, como se observa en la figura 4B.6, el tubo RMN contiene un polímero totalmente sólido tras 30 minutos de polimerización, formado por una reacción exotérmica que se reconoce debido a la presencia

de burbujas de aire debido a la drástica expansión del polímero. La reacción ha ocurrido de forma muy exotérmica y a una muy alta velocidad durante unos 3 minutos (de los 12 a los 15). Por ello, para poder seguir la cinética, se llevó a cabo la homopolimerización de HEA en disolución en presencia de DMF+DMSO-d, donde debido a la presencia de disolventes, baja la velocidad de reacción.

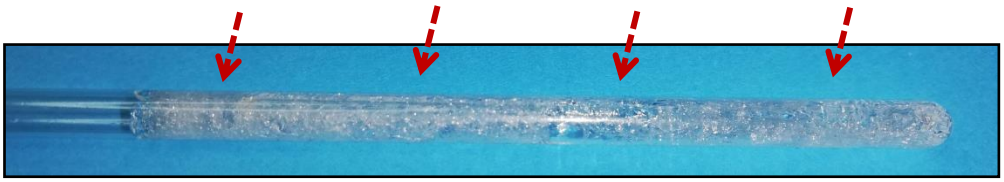


Figura 4B.6. Imagen del tubo RMN tras la polimerización de HEA con AIBN sin disolventes.

La adquisición de los espectros se realizó manualmente de nuevo, cada 3 o 5 minutos, hasta los 60 minutos de reacción (figura 4B.7).

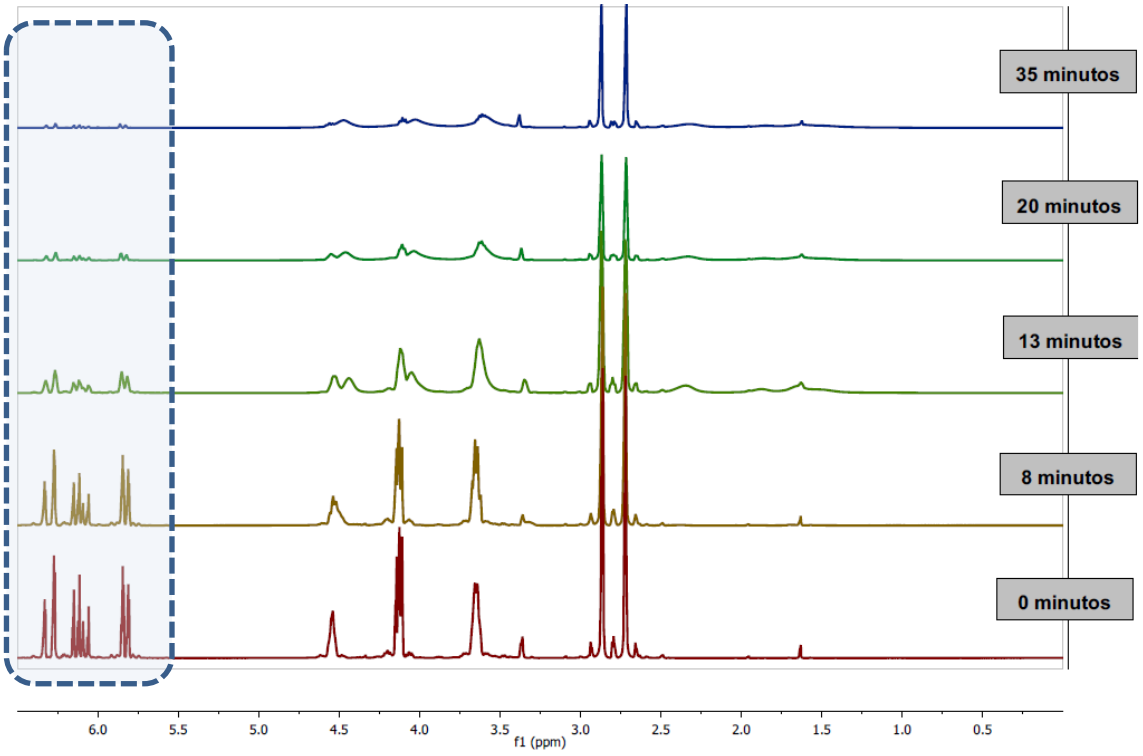


Figura 4B.7. Espectros de RMN de la homopolimerización de HEA a 60 °C, con DMF+DMSO-d presente en la polimerización.

Como se puede observar en la figura 4B.7, a partir de los 8 minutos de reacción, la intensidad de las señales correspondientes a los protones del grupo vinílico HEA ($I_{H\ HEA}$), en torno a 6.17, 6.42 y 5.77 ppm, disminuyen progresivamente con el paso del tiempo de la

reacción, lo que permite seguir el progreso de la misma. Además, la formación de polímero puede observarse a partir de la integración del conjunto de señales entre 1.5 y 2.0 ppm. Tomando los valores del primer espectro a tiempo cero como un 100 % de monómero y registrando los valores de las integrales del grupo vinílico en función del tiempo de la reacción, se puede construir la curva de consumo de monómero. De la misma forma, se registran los valores de la zona del espectro entre 1.5 y 2 ppm y se puede construir la curva de formación de polímero. En la figura 4B.8 se representa la evolución del consumo de monómero (A) y formación de polímero (B) en función del tiempo.

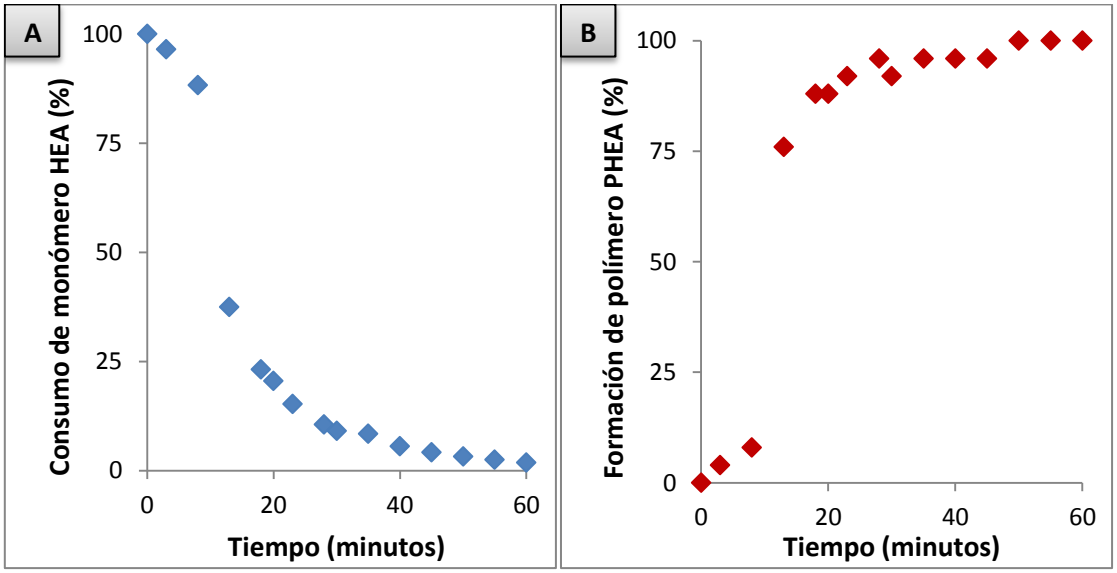


Figura 4B.8. Resultados de RMN de la reacción de homopolimerización de HEA en masa (con presencia de DMF+DMSO-d) a 60 °C: A) Consumo de monómero HEA; B) Formación de polímero PHEA.

Como se observa en la figura 4B.8, en la homopolimerización en masa, el monómero se consume a alta velocidad, hasta alrededor de los 23 minutos, donde debido al aumento de la viscosidad del medio, la velocidad pasa a ser moderada. En dicho punto, se ha consumido el 85% del monómero mientras que la formación de polímero indica un 92 % de PHEA. La diferencia de valores se puede explicar por el error derivado de la resolución del espectro.

La homopolimerización de HEA en confinamiento en plantillas AAO de 60 nm de diámetro de poro se ha llevado a cabo en un horno a 60 °C, como se ha descrito en la parte experimental del capítulo anterior. El estudio de la conversión se ha realizado a partir de la muestra polimérica extraída de la plantilla a distintos tiempos la reacción, mediante espectroscopia

de RMN. En la figura 4B.9 se muestran los espectros de la polimerización de HEA en confinamiento (60nm) a 10 y 20 minutos.

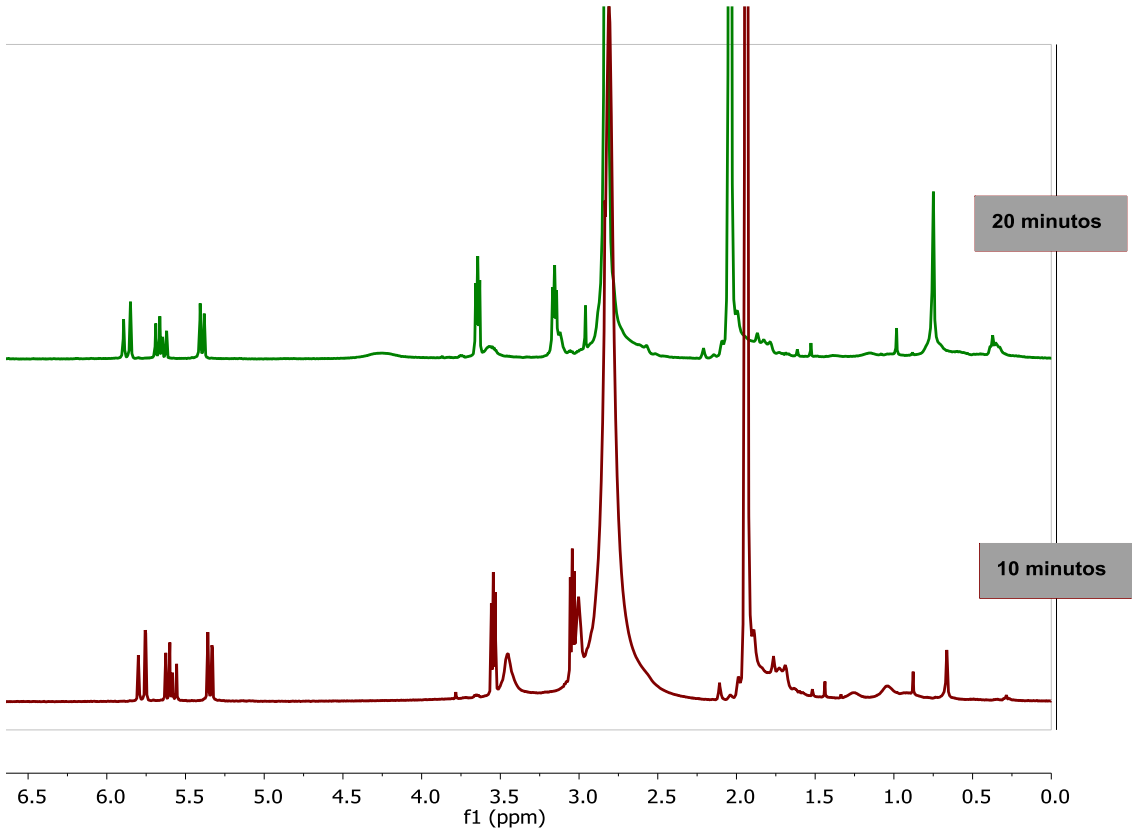


Figura 4B.9. Espectro de RMN de la homopolimerización de HEA a 60 °C en confinamiento de 60 nm de diámetro.

Como se observa en la figura 4B.9, al igual que en la polimerización en masa, la intensidad de las señales de monómero (6.17, 6.42 y 5.77 ppm) va disminuyendo con el tiempo. Además, junto a la señal a 3.5 ppm debida al grupo metileno (h) unido al grupo funcional éster, se aprecia un pequeño desplazamiento entre señales debido al monómero, pico más estrecho, o al polímero de HEA, de mayor anchura. Por tanto, a partir de la relación de ambas señales, es posible cuantificar la formación de polímero y el consumo del monómero. Para el cálculo de la conversión en confinamiento, se procede de la misma forma que se hizo en masa, esto es, se registran los valores de las mismas integrales para los diferentes tiempos de reacción y se tiene la evolución de la reacción de homopolimerización.

En la figura 4B.10 se representa la conversión de la homopolimerización de HEA en condiciones de confinamiento junto con la obtenida en masa (en presencia de disolventes DMF+DMSO-d).

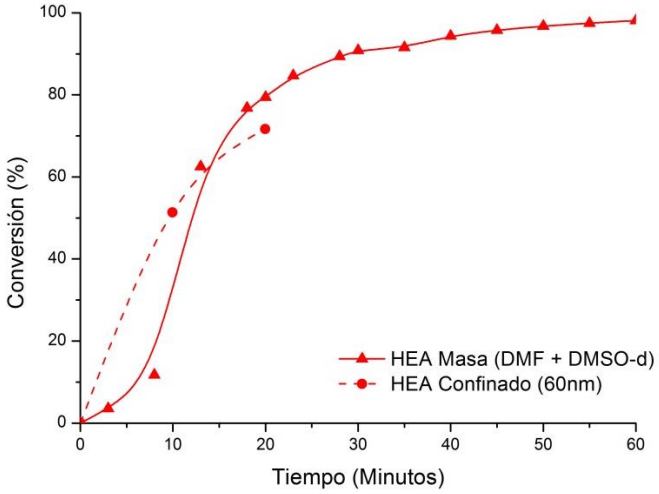


Figura 4B.10. Conversión (%) de polímero HEA frente al tiempo de reacción, en condiciones de confinamiento y en masa (en presencia de DMF y DMSO-d).

Como se observa en la figura 4B.10, la polimerización del HEA tanto en nanoreactores AAO como en masa es muy rápida, si bien, la reacción en condiciones de confinamiento (hasta 12 minutos) es mayor que cuando la polimerización se produce en masa. A partir de los 15 minutos de reacción parece que ambas polimerizaciones se igualan y estabilizan. A los 20 minutos, ambas polimerizaciones han superado el 70 % de conversión. En el caso de la reacción en confinamiento, en la zona correspondiente a la autoaceleración, no existen datos debido a que a bajas conversiones no se puede disponer de suficiente cantidad de muestra para ser analizada cuantitativamente.

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante DSC

El estudio cinético de la homopolimerización de HEA a 60 °C en confinamiento (60 nm de diámetro y 100 µm de longitud) y en masa se ha llevado a cabo también por DSC, tal y como se ha descrito en la parte experimental del capítulo anterior.

La figura 4B.11 recoge los termogramas correspondientes a la reacción de homopolimerización de HEA, en función del tiempo de reacción, suprimido el período de inducción (t_{ind}).

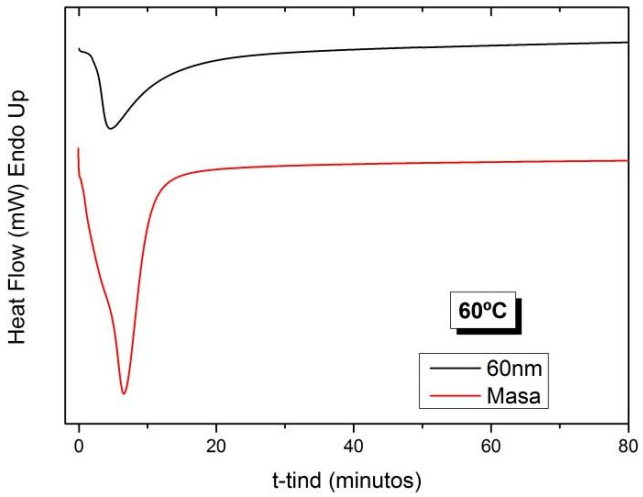


Figura 4B.11. Termogramas correspondientes a la reacción de homopolimerización de HEA a 60°C, en condiciones de confinamiento y en masa.

Los termogramas de la figura 4B.11 muestran un proceso exotérmico. En ambos casos se observa tanto para confinamiento como para la reacción en masa, un gran pico exotérmico correspondiente a la homopolimerización de HEA a partir del cual se determina la entalpía (ΔH) y el calor de reacción (Q). Aunque no mostrado en la figura, en el proceso isotérmico se observa un período de inducción (tiempo necesario para comenzar la reacción) que se recoge en la posterior tabla 4B.2.

A partir de un segundo barrido dinámico se comprobó que la reacción había terminado por completo ya que no se observó ningún nuevo pico exotérmico correspondiente a un posible calor residual de reacción. En apoyo de estos resultados está el hecho de que la Tg de PHEA (-15°C) es menor que la temperatura de reacción en los casos estudiados, y por tanto no debería experimentar un efecto vítreo (“glass effect”) que limite la conversión.

Como en el caso del BMA, el análisis de las isotermas anteriores permite evaluar los siguientes parámetros de reacción: calor de reacción (Q), entalpía de la reacción (ΔH), tiempo de iniciación o inducción (t_{ind}), tiempo final (t_{fin}) y tiempo total de la reacción (t_{tot}). Dichos valores quedan recogidos en la tabla 4B.2.

Tabla 4B.2. Valores obtenidos de la reacción de homopolimerización FRP de HEA en DSC en confinamiento (diámetro de 60 nm) y en masa.

Diámetro poro AAO (nm)	Temp. (°C)	t_{ind} (min)	t_{tot} (min)	Q (mJ)	ΔH (J/g)
60	60	1	28	4331	541
Masa	60	*	18	8850	641

**Valor del orden de segundos.*

Un estudio detallado a partir de la figura 4B.11 y de la tabla 4B.2 permite extraer las siguientes conclusiones:

Tanto en condiciones de confinamiento como en masa, la reacción de homopolimerización de HEA se inicia de forma rápida, con una pequeña diferencia de segundos. El tiempo de inducción o iniciación de la reacción (t_{ind}) es similar en ambos casos, de alrededor de 1 minuto o menos y el tiempo de reacción total (t_{tot}) es también similar en ambos casos, aunque ligeramente mayor en confinamiento.

Los valores de entalpía son del mismo orden en confinamiento y en masa, 541 a 641 J/g, respectivamente. Las diferencias son atribuibles a la metodología del experimento donde un error de pesada de ±0.5 mg supone ±100 J/g. Considerando para el HEA una entalpía de reacción (ΔH) de 541 J/g en confinamiento, se observa que la reacción de homopolimerización de HEA es mucho más exotérmica que la del BMA en estas condiciones, donde se obtuvo una entalpía de 165±16 J/g.

La reacción de homopolimerización FRP de HEA, tanto en confinamiento como en masa, es lo suficientemente rápida y exotérmica como para que no se aprecie un cambio significativo en los valores del tiempo de iniciación de la reacción, ni en los del tiempo final de reacción, en ambos sistemas.

Por último, al igual que en el caso del BMA, a partir de los datos de los termogramas es posible estudiar la cinética de la reacción. La conversión (X) en diferentes tiempos se obtuvo mediante la ecuación:

$$X = \frac{1}{AH_T}\int_{t_0}^{t} Q dT \quad \textit{Ecuación 4B.1}$$

donde ΔHT es el calor total de reacción y Q es el flujo de calor de reacción correspondiente.

En la figura 4B.12 se ha representado la conversión de polímero frente al tiempo total de la reacción (eliminando el tiempo de iniciación o inducción, t_{ind}, de la misma) para las reacciones de homopolimerización de HEA en confinamiento de 60 nm y en masa.

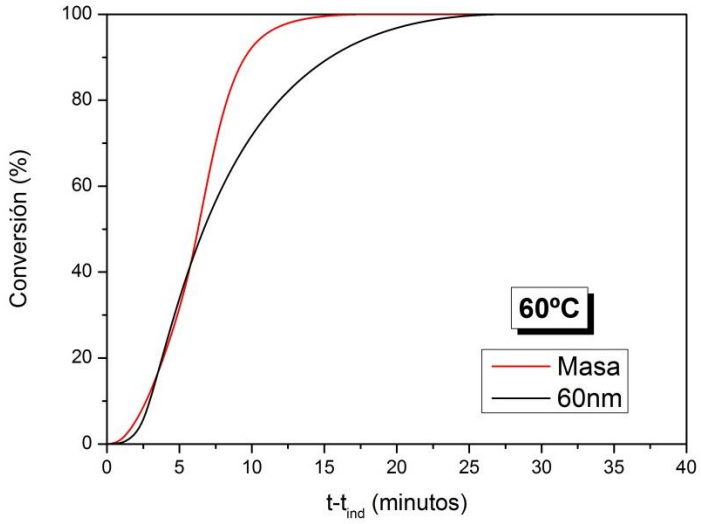


Figura 4B.12. Conversión (%) frente al tiempo de reacción (minutos) de la reacción de homopolimerización de HEA a 60 °C en condiciones de confinamiento (60 nm) y en masa.

Como se observa en la figura, tanto la homopolimerización en confinamiento como en masa son procesos muy rápidos; en 27 minutos se alcanza el 100 % de conversión. Hasta el 50 % de conversión (t ≈ 8 min), la velocidad de reacción es similar para ambos sistemas, sin embargo para conversiones > 50 % la velocidad en confinamiento es más lenta que en masa. Estos resultados son diferentes a lo que cabría esperar y a los encontrados en estudios similares en nuestro laboratorio (PMMA, PBMA y PS) y en la bibliografía [1-3]. Como se había observado anteriormente, el AIBN se descompone a mayor velocidad en las plantillas AAO que en masa y, además, la restricción del espacio provoca una descomposición del iniciador más rápida, lo que daría lugar a una mayor velocidad de reacción en confinamiento. Sin embargo, ambos efectos se pueden contrarrestar con el aumento de calor y la autoaceleración del propio monómero de HEA que beneficiaría a la polimerización en masa. El balance de ambos efectos daría lugar a que no haya una gran diferencia entre la polimerización dentro de un espacio confinado y la polimerización en masa. En efecto, de acuerdo con los resultados de Vargun. E y col. [4], la homopolimerización del HEA es una reacción altamente exotérmica en la que el calor de la polimerización no se puede disipar fácilmente del medio viscoso por lo que la velocidad de polimerización transcurre sin control

de difusión. Este hecho provoca el sobrecalentamiento de la mezcla reaccionante y una autoaceleración. Así pues, la homopolimerización de HEA exhibe un fuerte efecto gel en la etapa temprana de polimerización. En este caso, al igual que en el BMA, no se observa una conversión limitante de la reacción a 60 °C ya que la Tg de PHEA (≈-15 °C) es menor que la temperatura de reacción.

Finalmente, si se comparan los resultados del estudio cinético de la polimerización en confinamiento obtenidos por DSC y RMN se observa que ambas técnicas muestran resultados similares. En el primer caso, a los 20 minutos de reacción se ha obtenido un 80 % de conversión mientras que en el segundo se obtiene un 70 % de conversión.

Estudio cinético de la homopolimerización ATRP mediante RMN

La reacción de polimerización radical controlada ATRP de HEA se ha llevado a cabo en masa a 90 °C y 30 minutos de reacción, con objeto de determinar las principales características del sistema. El estudio de la cinética de reacción se ha realizado únicamente mediante gravimetría debido a la complejidad del proceso de polimerización y a la imposibilidad de seguir la reacción *in situ* como en otras ocasiones con DSC o RMN.

Previamente, de la misma forma que para el mecanismo de polimerización anterior, se identificó mediante RMN la estructura química del HEA obtenido en masa. Como se expuso en el capítulo anterior para el BMA, la incorporación de EBiB en el mecanismo de reacción ATRP obliga a reidentificar la estructura de HEA+EBiB en el espectro obtenido mediante RMN.

En la figura 4B.13 se identifican cada una de las señales obtenidas en el espectro con una letra que se asigna a cada uno de los protones de la estructura química representada. El espectro se determinó en dimetilsulfoxido (DMSO) deuterado como disolvente.

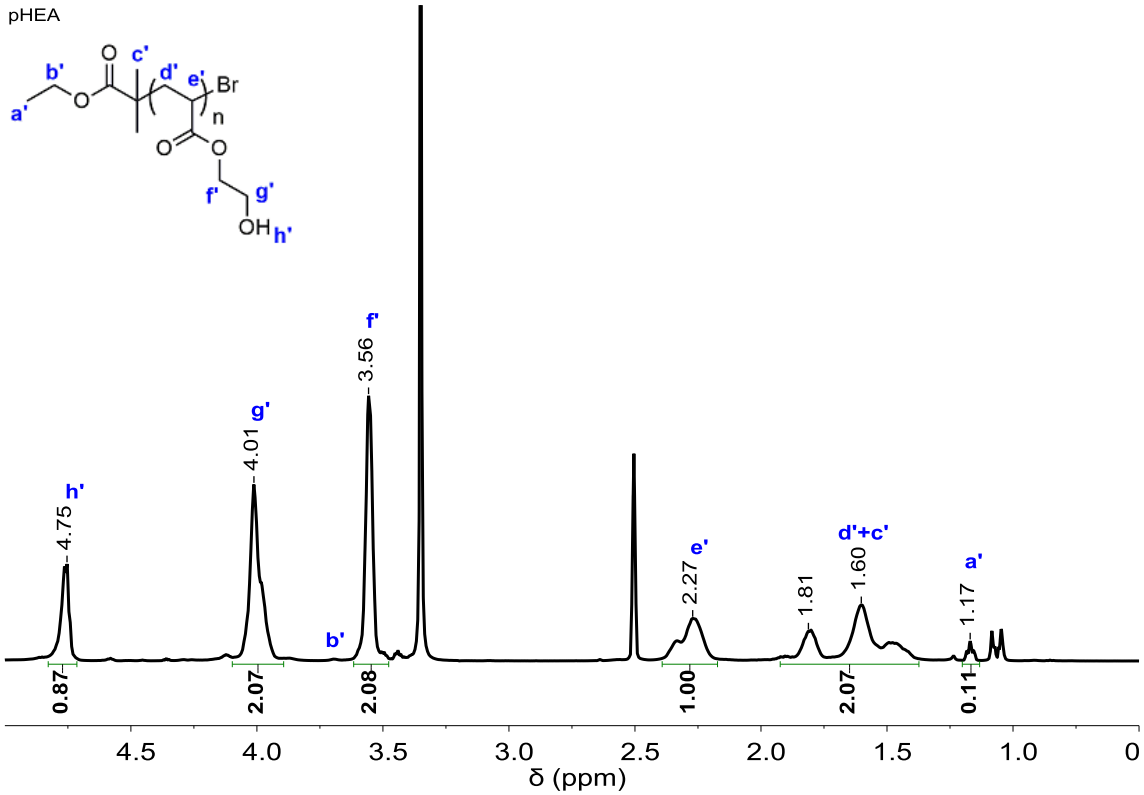


Figura 4B.13. Espectro de RMN del PHEA obtenido mediante polimerización ATRP de HEA.

La asignación de la estructura de base del PHEA es la misma que la que se realizó para el homopolímero obtenido por FRP. Sin embargo, en esta ocasión aparecen además las señales **a'**, **b'** y **c'** a 1.17, 3.73 y 1.60 ppm respectivamente, correspondientes al anclaje del monómero al EBiB.

Al igual que para la polimerización ATRP del BMA, esta identificación permitió calcular el Mn del homopolímero en masa obtenido a partir de la señal **b** asignada al EBiB (etil 2-bromoisobutirato). El Mn se determinó mediante la ecuación:

$$Mn_{homopol} = n\ (Mn(HEA) \times I_{H-HEA}) + Mn(EBIB) \quad \textit{Ecuación 4B.2}$$

$$Mn_{homopol} = \frac{\left(Mn(HEA)\ \times \left({I_f}/{2}\right)\right)}{{I_b}/{2}} + Mn(EBIB)$$

Siendo ${I_b}/{2}$ el área ponderada de la señal **b** del EBIB.

Utilizando la ecuación con el valor de las integrales de las señales mostradas en la figura 4B.13, el Mn de PHEA obtenido mediante RMN es de 3472g/mol, un valor bajo, similar al obtenido para el PBMA.

La velocidad de polimerización ATRP para el HEA, al igual que para el BMA, es mucho más lenta que la polimerización FRP. A 90 °C y 30 minutos de reacción se obtuvo un 3 % de conversión, mientras que mediante FRP, a 50 °C y 30 min, se obtuvo el 40 %.

Propiedades del homopolímero

La caracterización y evaluación de las propiedades más significativas del polímero de HEA nanoestructurado obtenido mediante polimerización FRP y controlada ATRP, en confinamiento y en masa, se ha llevado a cabo de forma similar al BMA.

El **peso molecular y el índice de polidispersidad** de las muestras de PHEA sintetizadas mediante FRP en poros de 300 nm y mediante ATRP en masa, se recogen en la tabla 4B.3.

Tabla 4B.3. Resultados de pesos moleculares y polidispersidad obtenidos mediante GPC del homopolímero HEA en condiciones de confinamiento y en masa.

Muestra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI (Mw/Mn)
Polimerización FRP			
Confinado*	$21 \cdot 10^3$	$38 \cdot 10^3$	1.8
Polimerización ATRP			
Masa	3472**		

**Confinamiento en AAO: 300 nm de diámetro de poro.*
***Resultados obtenidos mediante RMN*

Ambos resultados obtenidos (Mn y Mw) se encuentran dentro de un rango de valores encontrados en la bibliografía para la homopolimerización en confinamiento en condiciones similares [5]. Además, en el caso de la polimerización FRP el valor de PDI encontrado (1.8) sugiere que la terminación sería por transferencia de cadena o terminación por desproporción.

Por otro lado, el bajo peso molecular obtenido por ATRP concuerda con el orden del valor obtenido en bibliografía para unas condiciones similares de polimerización de HEA por ATRP [6].

El **estudio de la temperatura de transición vítrea** (Tg) del PHEA obtenido por FRP en confinamiento (en poros de 60 nm de diámetro y 100 µm de longitud) y en masa y del PHEA obtenido por ATRP en masa se ha llevado a cabo mediante DSC a 20 °C/min. Los resultados se recogen en la tabla 4B.4.

Tabla 4B.4. Valores de Tg del homopolímero PHEA obtenido mediante FRP en confinamiento y en masa y mediante ATRP en masa.

Muestra	Temp. Síntesis (°C)	Tg (°C)
Polimerización FRP		
Confinado*	**60**	-8
Masa	**60**	-20
Polimerización ATRP		
Masa	90	-2

**AAO de 60nm de diámetro de poro y 100µm de longitud.*

En la tabla 4B.4 se observa que con el confinamiento del material la Tg aumenta respecto al material obtenido en masa, de -20 a -8 °C (con un error de ±2 °C debido al equipo). Este resultado está en concordancia con los resultados encontrados anteriormente para el PBMA, PMMA, PFA, PS y otros polímeros y se explica por el hecho de que la restricción del espacio reduce la movilidad de las cadenas en el interior de las nanocavidades y/o por la interacción del polímeros con grupos hidroxilo superficiales a lo largo de la pared del nanoporos de la alúmina [7-12].

Además se observa que la temperatura de transición vítrea del PHEA obtenido en masa mediante ambos mecanismos de polimerización, se encuentra dentro del intervalo de valores mostrado en bibliografía, según el sistema de polimerización y la temperatura de reacción escogida, entre -25 y -9°C [4, 13].

El **estudio de la estabilidad térmica** del PHEA sintetizado en masa mediante FRP y ATRP se llevó a cabo por termogravimetría, en atmósfera de N_2. En la figura 4B.14 se representa la pérdida de masa (%) y la derivada de la misma pérdida (%/°C), ambas frente a la temperatura (°C).

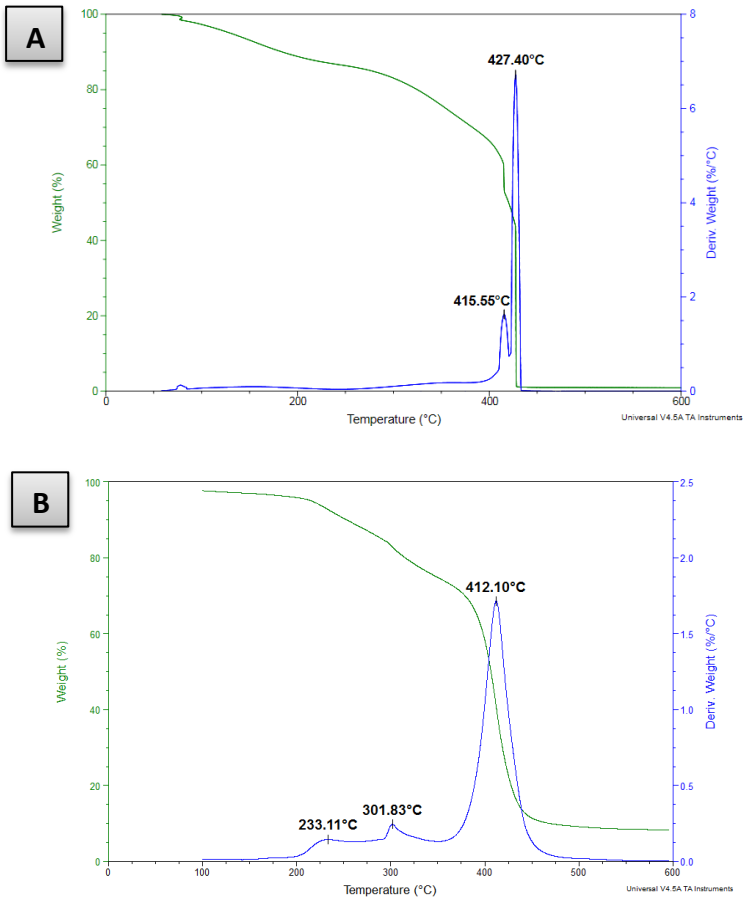


Figura 4B.14. Termograma de los homopolímeros de PHEA en masa obtenidos mediante A) FRP a 50 °C y B) ATRP a 90 °C.

Como se observa en la figura, los dos termogramas muestran el comportamiento de degradación térmica típico para acrilatos, asociado a la despolimerización del polímero [14, 15]. La estabilidad térmica del polímero obtenido es similar en ambos casos, aunque la pérdida de masa para el PHEA obtenido mediante FRP comienza con una deflexión en 100 °C atribuida a la pérdida de monómero residual, mientras que para el PHEA obtenido mediante ATRP se observa que a 600 °C queda <10 % de masa sin descomponerse, atribuible a la presencia de restos inorgánicos.

Analizando el termograma con más detalle, en la figura 4B.14A y B se observa que la derivada muestra dos regiones significativas para el homopolímero de PHEA obtenido

mediante FRP y ATRP. Una en torno a 200-300 °C y otra entre 400 y 500 °C. La primera región podría estar asociada a la descomposición de cadenas más cortas (oligómeros) [4], mientras que la segunda está asociada a la descomposición de las cadenas más largas y abundantes que forman el polímero. Ambos termogramas muestran un comportamiento acorde a los resultados reportados en la bibliografía para el homopolímero de PHEA [15].

Mediante medidas de ángulo de contacto, **se ha estudiado la hidrofobicidad** de un polímero de PHEA obtenido mediante FRP a 60 °C, en forma de film y la de un polímero de PHEA obtenido mediante ATRP a 90 °C disuelto en THF y depositado mediante spin-coater con 2 capas a 1000rpm sobre un porta-muestras de vidrio. En la tabla 4B.5 se muestran los resultados.

Tabla 4B.5. Resultados de ángulo de contacto de homopolímero de HEA en masa.

Muestra	Media
Film (FRP)	99 ± 6°
Depositado sobre vidrio (ATRP)	58 ± 6°

Como se observa en la tabla 4B.5, los valores obtenidos para el homopolímero en masa de PHEA son de carácter hidrofóbico (Θ>90), en el primer caso, e hidrofílico (Θ<90) en el segundo. El carácter hifrofóbico del film del PHEA obtenido mediante FRP es posiblemente debido a un autoentrecruzamiento, ya que tiene el mismo valor aproximado que el encontrado en bibliografía [16] para polimerización de PHEA similar con EGDMA como entrecruzante (96±4°). Esta idea se reforzaría con el hecho de que anteriormente, fuera imposible disolver el polímero en masa obtenido mediante FRP para determinar el peso molecular mediante GPC. En el caso del PHEA obtenido mediante ATRP, el valor del ángulo de contacto muestra un comportamiento hidrofílico, tal y como se esperaba para este polímero por la bibliografía y es a lo que se atribuye, en parte, sus conocidas aplicaciones biomédicas [4, 17-20].

La **caracterización morfológica** del polímero de HEA nanoestructurado se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La preparación de las muestras viene descrita en la parte experimental del capítulo anterior.

La figura 4B.15 recoge las imágenes del polímero obtenido mediante la infiltración de un film de PHEA (polimerizado mediante FRP) en los poros de una plantilla AAO de baja relación de aspecto con 140 nm de diámetro y 1 µm de longitud de poro. El proceso se llevó a cabo a 160°C durante 24 horas. La figura corresponde a una plantilla AAO donde no se ha eliminado ni el aluminio ni la alúmina.

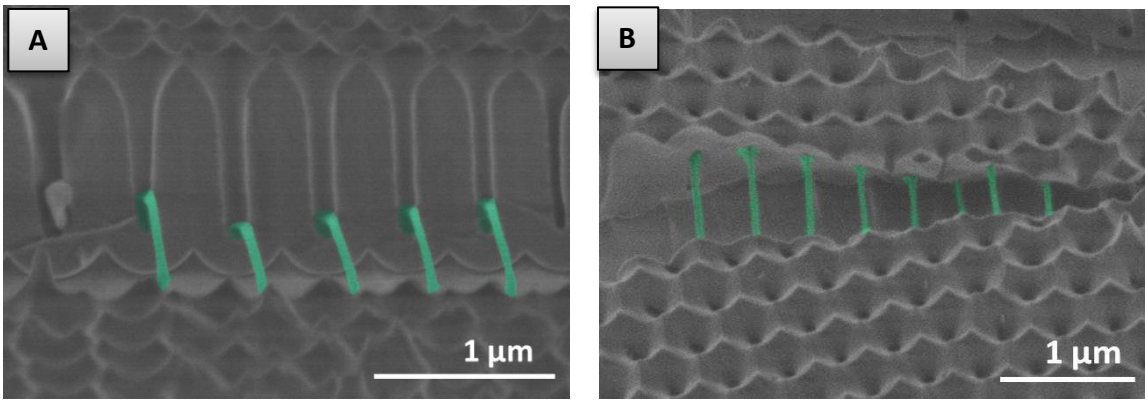


Figura 4B.15. Imágenes de SEM de un plantilla AAO con los poros rellenos de HEA infiltrado en una plantilla de 140 nm de diámetro de poro y 1 µm de longitud. (A) Vista sección AAO, a través de una grieta, (B) Vista superficial AAO, con una grieta. *Se han coloreado las fibras poliméricas para facilitar la visualización.*

Como se observa en la figura 4B.15, la superficie está libre de polímero. Además, a través de una grieta, se observa que el polímero ha sido introducido en los poros satisfactoriamente. El polímero nanoestructurado presenta forma de fibras con cierta elasticidad y 50±10nm de diámetro.

Por tanto, se confirma que la nanoestructuación de HEA ha sido satisfactoria. Se ha obtenido polímero de HEA nanoestructurado, elástico y con dimensiones controladas, por medio de la nanoestructuracion en plantillas AAO de tamaño nanométrico.

En lo que respecta a las **propiedades mecánicas** del PHEA, debido a que presenta baja resistencia mecánica, no ha sido posible determinar los valores del módulo E. A temperatura ambiente, el PHEA se comporta como una "goma" (*rubbery behaviour*), dado que se encuentra por encima de su Tg y presenta una gran capacidad de absorción de agua [13, 21, 22]. El valor del módulo reportado [22] en bibliografía de 0.54MPa (aunque hay fuerte discrepancia de valores), permite suponer la potencial aplicación del mismo en combinación con otro polímero de mayor módulo (ver copolimerización de HEA con BMA).

4B.2.2. Homopolimerización de 1-vinil-2-pirrolidona (VP)

Las reacciones de homopolimerización de la 1-vinil-2-pirrolidona (VP) se han llevado a cabo mediante polimerización por radicales libres (FRP), tanto en confinamiento como en masa, según se describe en la parte experimental de éste y del anterior capítulo. El estudio cinético de las mismas se ha seguido por espectroscopía RMN. Adicionalmente, se ha determinado el peso molecular y polidispersidad de los polímeros obtenidos en confinamiento y en masa y se ha evaluado la estabilidad térmica del polímero en masa.

Estudio cinético de la homopolimerización FRP mediante RMN

Para el estudio de la cinética de reacción en confinamiento por medio de Resonancia magnética nuclear, como en los casos anteriores, en primer lugar se ha estudiado y analizado los espectros RMN del monómero VP y del polímero PVP obtenido en la reacción de homopolimerización en masa a 60°C durante 2 horas.

La figura 4B.16 recoge los espectros de RMN del monómero VP de partida (arriba) y del polímero obtenido por homopolimerización en masa de VP tras 2h de reacción (abajo), disueltos en $CDCl_3$-d. En la figura se identifican cada una de las señales obtenidas en el espectro con una letra y se asigna cada una de ellas a uno de los protones de la estructura química representada.

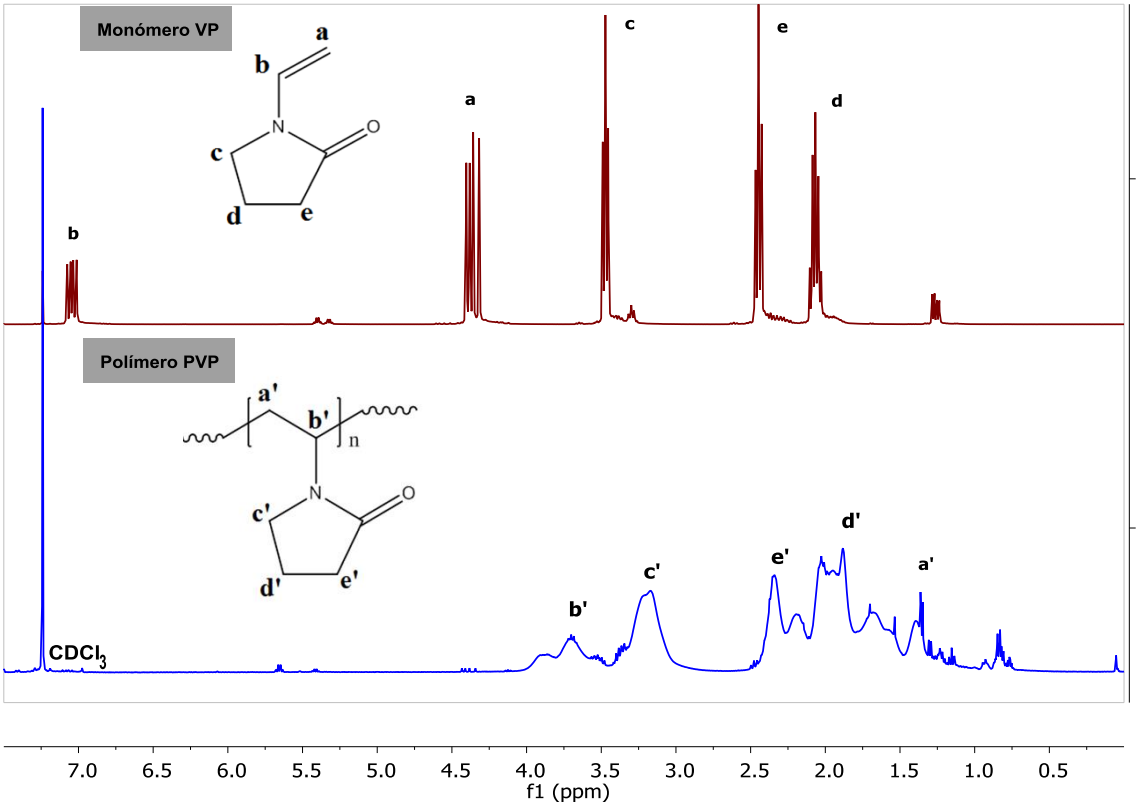


Figura 4B.16. Espectros de H^1-RMN del monómero VP de partida (superior) y polímero obtenido por homopolimerización en masa (inferior).

En la región de más bajo campo del espectro, aparece la señal correspondiente al protón vinílico **(b)** del monómero en 7.08 ppm, que irá desapareciendo a medida que avance la polimerización.

La siguiente señal, a 4.36 ppm, corresponde a los dos hidrógenos del grupo metileno de extremo de cadena **(a).** En 3.47 y 2.45 ppm, aparecen las señales del grupo metileno que se encuentra enlazado al nitrógeno N del anillo **(c)** y del grupo metileno que se encuentra enlazado al grupo funcional carboxilo C=O del anillo **(e),** respectivamente. Ambas señales son características de grupos metilenos pertenecientes tanto al monómero como al polímero. En torno a 2.07 ppm, aparece la señal característica del grupo metileno **(d)** del anillo, perteneciente también tanto al monómero como al polímero. Las señales **(c), (d)** y **(e)** se mantienen inalteradas a lo largo de la reacción, ya que no participan en la misma, pero con el progreso de la reacción se observará como el área irá aumentando por la formación de polímero.

En la tabla 4B.6 se recogen los desplazamientos químicos de los diferentes protones presentes en la reacción y su correspondiente asignación química al monómero o al polímero. Por tanto, dado que se han podido identificar todas las señales correspondientes previstas (incluida la del disolvente $CDCl_3$ a 7.2 ppm) y que, además, hay una separación clara entre señales, es posible cuantificar la proporción de monómero y de polímero en todo momento y seguir el curso de la polimerización, como en el caso del BMA y del HEA.

Tabla 4B.6. Desplazamientos químicos y asignación de protones correspondientes al monómero VP y al polímero PVP.

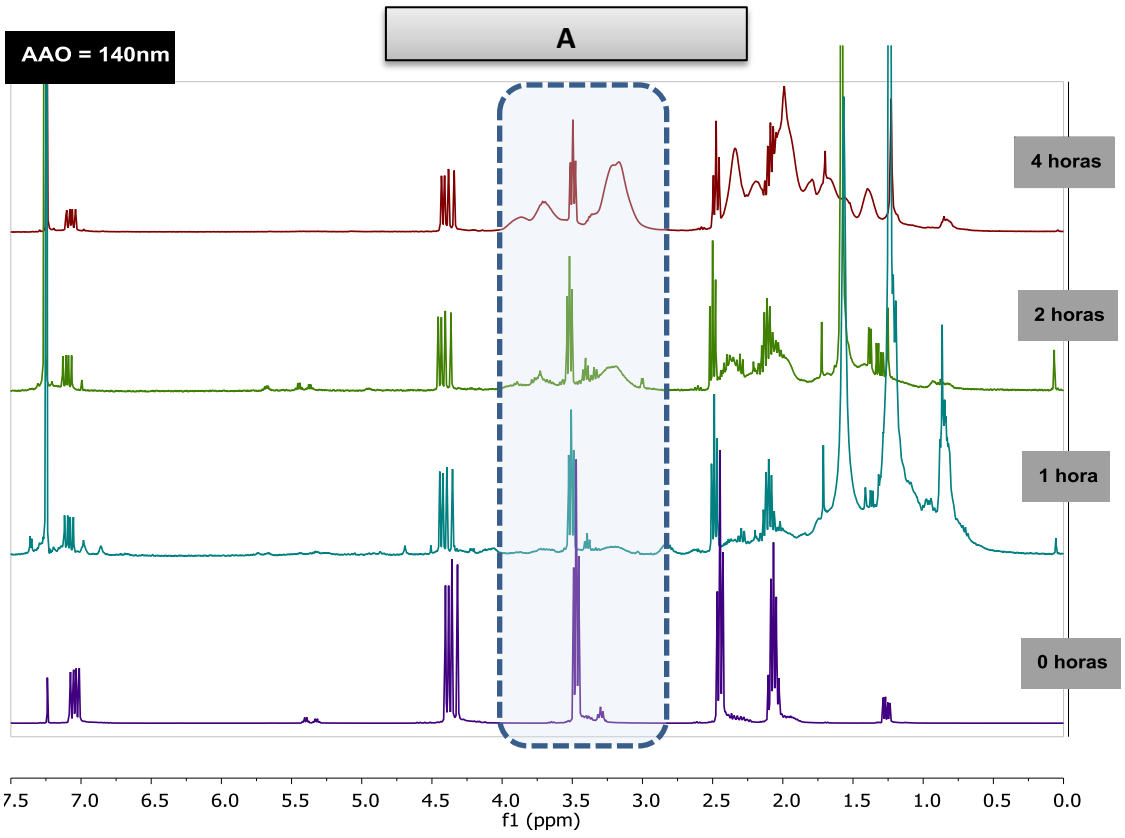
Asignación	Desplazamiento (ppm)		Tipo de protón
	Monómero	Polímero	
a	4.36	1.36	-C*H*$_2$-CH-N- (anillo) Grupo metileno extremo cadena
b	7.08	3.70	-CH$_2$-C*H*-N- (anillo) Grupo vinílico
c	3.47	3.18	-*CH*$_2$-CH$_2$-CH$_2$-C=O Grupo metileno
d	2.07	1.88	-C*H*$_2$-CH-C=O Grupo metileno
e	2.45	2.19-2.43	-CH$_2$-*CH*$_2$-C=O Grupo metileno

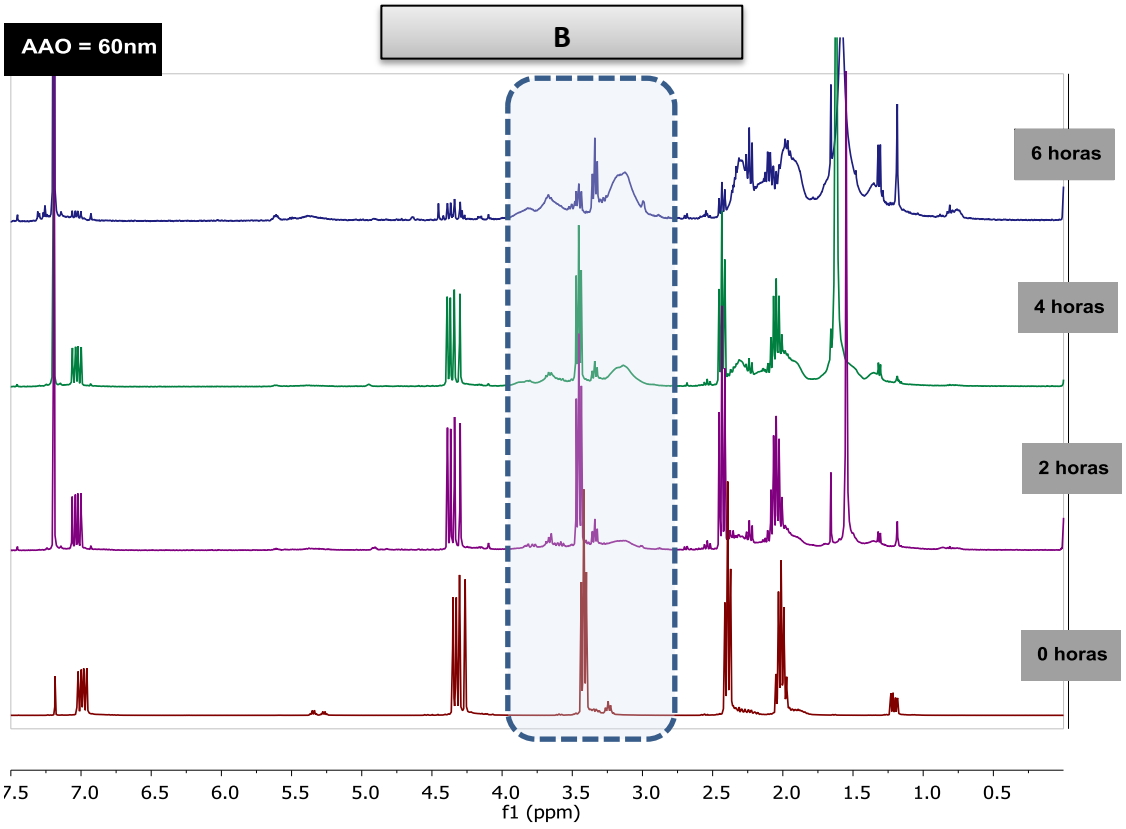
El estudio cinético de la reacción se ha llevado a cabo a partir de la cuantificación del monómero mediante el cálculo de la integral de la señal de protón vinílico **(b)** en la posición 7.08 ppm, en comparación con la señal de los protones conectados al anillo de lactama de PVP, **(b')** (1H) o **(c')** (2H) situadas entre 3.70 y 3.18 ppm, respectivamente. El resultado permitirá corroborar la formación de la estructura de PVP y con ella la conversión de polímero con el tiempo.

Estudio de la conversión del homopolímero de VP en confinamiento y en masa. Para determinar la conversión de PVP tanto en confinamiento como en masa, es conveniente llevar a cabo un estudio de la evolución de la reacción a partir de las señales obtenidas en los espectros a distintos tiempos, de la misma forma que se ha realizado para los otros monómeros.

El estudio de la conversión de las reacciones de homopolimerización de VP en confinamiento en plantillas AAO de 140, 60 y 40 nm de diámetro de poro utilizando RMN, se ha llevado a cabo en un horno a 60 °C, deteniendo la misma a distintos tiempos la reacción, como se ha descrito en la parte experimental del capítulo anterior.

En la figura 4B.17 se muestran los espectros correspondientes a la polimerización de VP en confinamiento a distintos tiempos: A) AAO= 140 nm (de abajo a arriba): 0, 1, 2 y 4 horas; B) AAO= 60 nm (de abajo a arriba): 0, 2, 4 y 6 horas; C) AAO= 40 nm (de abajo a arriba): 0, 2, 4 y 6 horas, con $CDCl_3$ como disolvente.





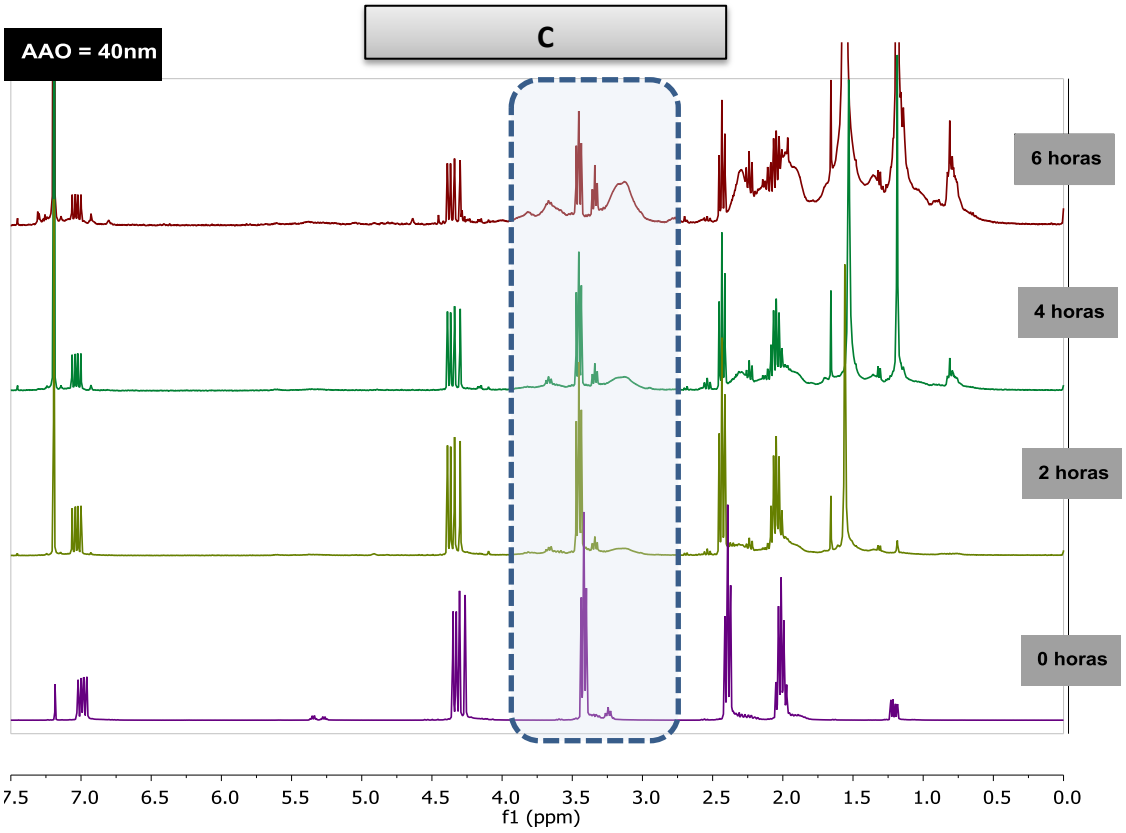


Figura 4B.17. Espectros de RMN de la homopolimerización de VP en confinamiento a 60 °C a distintos tiempos: A) AAO= 140 nm (de abajo a arriba): 0, 1, 2 y 4 horas; B) AAO= 60 nm (de abajo a arriba): 0, 2, 4 y 6 horas; C) AAO= 40 nm (de abajo a arriba): 0, 2, 4 y 6 horas.

Como se observa en las figuras 4B.17A-C, al igual que en la polimerización en masa, para todos los casos de confinamiento, la intensidad de las señales características de monómero (7.08 y 4.36 ppm) van disminuyendo con el tiempo. Además, las señales en 3.70 y 3.18 ppm debidas a grupos metileno **b'** y **c'** (véase la figura 4B.16), se ensanchan a medida que se forma el polímero.

Por tanto, tomando los valores del primer espectro a tiempo cero como un 100 % de monómero (y 0 % conversión de polímero) y registrando los valores de las integrales de la formación de polímero para los diferentes tiempos de la reacción, se puede construir la curva de formación de polímero, tanto en confinamiento como en masa. Para el caso del estudio cinético en masa se han adquirido espectros de la reacción a: 0, 0.4, 0.6 y 0.7 horas.

En la figura 4B.18 se representa la evolución de la homopolimerización de VP en condiciones de confinamiento en AAO de 140, 60 y 40 nm, junto con la obtenida en masa, en función del tiempo.

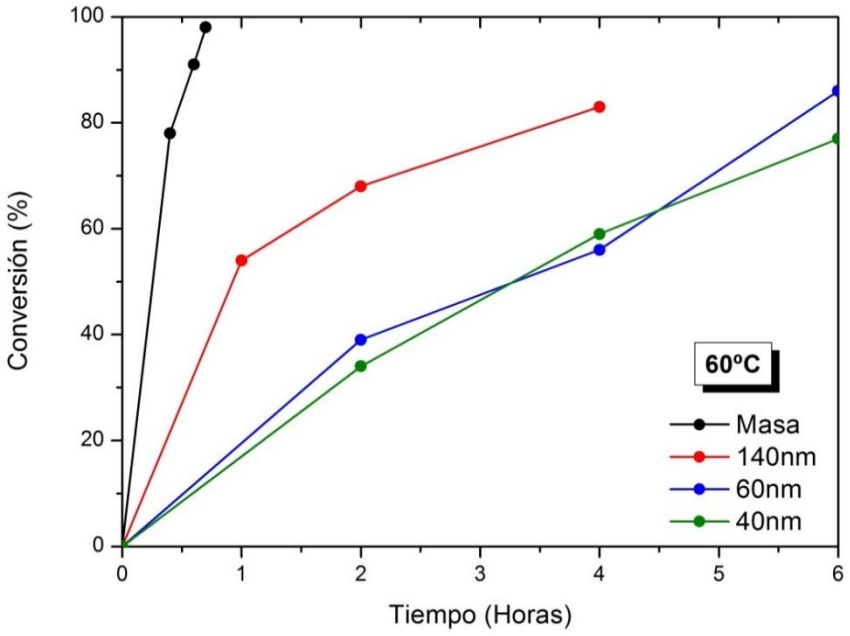


Figura 4B.18. Resultados de RMN de conversión (%) de polímero HEA frente al tiempo de reacción en condiciones de confinamiento y en disolución.

Como se observa en la figura 4B.18, la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es menor que cuando la polimerización se produce en masa. A medida que el grado de confinamiento es mayor, la velocidad disminuye. A su vez, para confinamiento en 40 y 60 nm, se obtienen cinéticas de polimerización casi idénticas. Así, para un tiempo de

reacción de 2 horas, en nanocavidades de 140 nm se obtiene un 68 % de conversión, para las plantillas de 60 nm un 39 %, para las de 40 nm un 34 % y en masa ≈100 %. La reacción en confinamiento, aunque más lenta que en masa, no presenta techo de reacción y se pueden conseguir altas conversiones, 77-83 %, a las 4-6 horas de reacción, dependiendo del diámetro de poro seleccionado.

Como se puede observar en la figura, la formación de polímero en masa se produce a una alta velocidad, donde a los 45 minutos, se tiene un 98 % de conversión de PVP. La linealidad de la curva cinética en masa se logra solo al comienzo de la reacción (primeras 0.5 horas), luego se produce un cambio en la pendiente hasta el final de la polimerización. Este comportamiento es típico de la etapa de terminación en la polimerización FRP, donde se produce un alto contenido de reacciones secundarias como la transferencia de cadena. Cabe destacar que la VP se conoce como un monómero de alta afinidad a reacciones de transferencia de cadena debido a sus propiedades estructurales no conjugadas. La confirmación de una probable transferencia de cadena se manifiesta mediante una distribución bimodal y no simétrica [23]. Respecto a cinética de las reacciones en confinamiento, se observa un pseudo-primer orden para las reacciones en nanoreactores de menor tamaño de poro o grado de confinamiento mayor (diámetros AAO de 40 y 60 nm). En el caso de la reacción realizada dentro de las plantillas AAO de 140 nm, se observa una reacción no lineal en la representación. Así pues, los datos presentados indican un mayor control sobre la reacción y la eliminación de reacciones secundarias con el aumento del grado de confinamiento. Esta es una clara indicación de que la restricción espacial puede suprimir las reacciones de transferencia de cadena que se dan durante la polimerización de VP a escala macro (en masa). Estos resultados se apoyan por los valores de Mn y DPI de los polímeros, como se describe más adelante.

Propiedades del homopolímero

La caracterización y evaluación de algunas propiedades significativas del polímero PVP obtenido en condiciones de confinamiento y en masa, se ha llevado a cabo mediante cromatografía por permeación de gel (GPC) y termogravimetría (TGA).

El **peso molecular y el índice de polidispersidad** de las muestras de PVP sintetizadas en nanocavidades de 40, 60 y 140 nm y en masa, a distintas conversiones, se recogen en la tabla 4B.7.

Tabla 4B.7. Peso molecular y polidispersidad del PVP en condiciones de confinamiento (AAO= 140, 60 y 40 nm) y en masa.

Muestra	Conversión (%)	Mn (g/mol)	PDI
Masa	78	$174 \cdot 10^3$	1.9
	98	$93 \cdot 10^3$	3.8
140 nm	54	$95 \cdot 10^3$	1.1
	68	$106 \cdot 10^3$	1.3
	83	$111 \cdot 10^3$	1.7
60 nm	39	$67 \cdot 10^3$	1.6
	86	$55 \cdot 10^3$	1.6
40 nm	34	$68 \cdot 10^3$	1.3
	59	$63 \cdot 10^3$	1.6
	77	$72 \cdot 10^3$	1.5

El PVP obtenido por FRP en masa se caracteriza por un alto Mn ($93 \cdot 10^3$-$174 \cdot 10^3$ g/mol) pero una amplia dispersión (PDI=1.9–3.8). Estos resultados eran esperables, teniendo en cuenta que el mecanismo de polimerización por radicales libres se caracteriza por una distribución de tamaños de cadena no homogénea. Los resultados de GPC revelan que los PVP sintetizados dentro de los nanoporos de alúmina, en la conversión más alta obtenida, se caracterizan por un alto Mn ($55 \cdot 10^3$-$111 \cdot 10^3$ g/mol) y dispersiones relativamente estrechas (PDI=1.5–1.7). El Mn más alto ($111 \cdot 10^3$ g/mol) se obtuvo para el PVP sintetizado dentro de

las plantillas AAO del tamaño de poro más alto (140 nm), mientras que en el caso de 40nm, el Mn obtenido fue de $72 \cdot 10^3$ g/mol.

Los resultados indican que la restricción del espacio de reacción (nanoporos ≡ nanoreactores) permite sintetizar polímeros de pesos moleculares ligeramente más bajos, en comparación con el obtenido en masa, con tamaños de cadena más homogéneos, distribución simétrica y monomodal, mientras que en masa la distribución de tamaños es bimodal y no simétrica , tal y como se observa en la figura 4B.19. Además, para todos los polímeros sintetizados en confinamiento, la distribución de peso molecular es monomodal. Este resultado es una clara indicación de que las reacciones de transferencia de cadena promovidas durante la polimerización de VP en masa podrían quedar suprimidas por la aplicación de condiciones de restricción espacial.

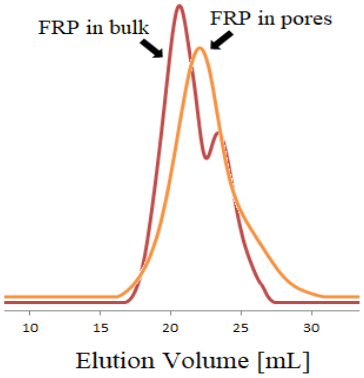


Figura 4B.19. Distribución simétrica y monomodal para polimerización dentro de los poros (línea naranja) y distribución de tamaños bimodal y no simétrica en masa (línea roja) [23].

A partir de los resultados anteriores, se puede concluir que cuando la polimerización por radicales libres de VP se lleva a cabo en un espacio confinado, se obtiene una estructura más homogénea en comparación con condiciones no restringidas (en masa), lo que sugiere que en condiciones de confinamiento la polimerización se llevó a cabo de manera más controlada.

El estudio de **la estabilidad térmica** para el polímero PVP obtenido en masa en atmósfera de N_2 se muestra en la figura 4B.20 donde se representan la pérdida de masa (%) y la derivada de la misma pérdida (%/°C), ambas frente a la temperatura (°C).

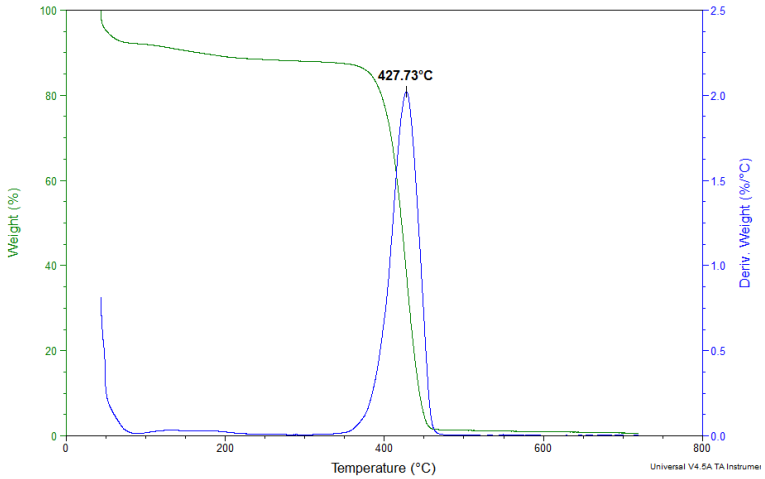


Figura 4B.20. Termograma del homopolímero de PVP en masa obtenido mediante FRP a 60°C.

La descomposición térmica de PVP comienza levemente cerca de 200 °C donde se descompone cerca de un 5 %. A continuación, entre 370 y 430 °C, se observa una fuerte pérdida de masa de cerca del 85 %, con un pico bien definido y centrado a 428 °C. Los resultados concuerdan con los reportados en bibliografía para la PVP [24].

4B.3. Conclusiones

Del estudio de la homopolimerización FRP y ATRP del HEA en confinamiento, seguida por H^1-RMN y DSC, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Es posible estudiar la cinética de la homopolimerización FRP de HEA, tanto en confinamiento (60nm) como en masa, mediante RMN. Esto ha sido posible tras identificar la estructura química del monómero y polímero y cuantificar la variación de intensidad de las señales del doble enlace vinílico, su progresiva desaparición y la correspondiente formación de polímero, en función del tiempo.

Inicialmente, la **velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es mayor** que cuando la polimerización se produce en masa, siendo ambas polimerizaciones muy rápidas y presentando ambas autoaceleración. A los 20 minutos de reacción, ambas reacciones superan un 70 % de conversión.

Igualmente, es posible estudiar la reacción de polimerización en condiciones isotérmicas, tanto en confinamiento (60nm) como en masa, mediante calorimetría diferencial de barrido. La **entalpía de reacción (ΔH)** obtenida para el HEA **en confinamiento**, **541 J/g,** muestra que es una reacción mucho más exotérmica que las estudiadas anteriormente, en el caso del BMA, 165±16 J/g, y del MMA. La cinética de la reacción presenta una **autoaceleración,** mostrando un **fuerte efecto gel** en la etapa temprana de polimerización.

Finalmente, si se comparan los resultados del estudio cinético llevado a cabo por DSC y RMN se observa que ambas técnicas muestran resultados similares por lo que ambas se validan como técnicas de seguimiento de reacciones de polimerización en confinamiento.

Cuando la reacción de homopolimerización de HEA se lleva a cabo por ATRP es posible estimar mediante H-RMN las unidades de HEA presentes en la cadena de homopolímero sintetizadas a partir de una molécula individual de EBiB y determinar el peso molecular en confinamiento y en masa.

Además, el polímero PHEA obtenido en la homopolimerización del HEA en confinamiento y en masa presenta las siguientes características:

El peso molecular del PHEA obtenido por polimerización FRP en confinamiento en nanoreactores de AAO presenta un valor de **Mn de $21 \cdot 10^3$ g/mol** . Para la misma reacción en masa no ha sido posible disolver el polímero y determinar su peso molecular y PDI, debido probablemente al autoentrecruzamiento del polímero. El obtenido por ATRP en masa presenta un bajo valor de Mn, 3472 g/mol, del mismo orden que el obtenido en el caso del BMA. La temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero de PHEA obtenido por polimerización FRP en confinamiento aumenta respecto al material obtenido en masa, de -**20** a **-8 °C**. La Tg del polímero de PHEA obtenido mediante ATRP en masa fue de **-2 °C**. Los bajos valores se explican en función de la estructura química del polímero y por efecto del confinamiento. La hidrofilicidad/hidrofobicidad del PHEA obtenido en masa presenta distinto comportamiento según el mecanismo de polimerización. El obtenido por ATRP presenta carácter hidrofílico (**Θ=58±6°**) mientras que por FRP presenta cierta hidrofobicidad (**Θ=99±6°)**. El carácter hifrofílico sería el esperable de acuerdo su estructura química y el carácter hifrofóbico posiblemente se deba al autoentrecruzamiento. La estabilidad térmica del PHEA presenta dos comportamientos, uno de mayor estabilidad, en torno a 427 °C, en el que se descomponen las cadenas más largas y abundantes que forman el polímero y otro de menor estabilidad y menos intenso, en torno a 200-300 °C, en el que se descomponen las cadenas más cortas (oligómeros) o el monómero residual. El estudio morfológico de los polimeros nanoestructurados dentro de los nanoporos llevado a cabo por SEM, muestra que la superficie está libre de polímero y que las **fibras** presentan **cierta flexibilidad de forma** con un tamaño de 50±10 nm de diámetro. El estudio se puede fácilmente escalar para la obtención de HEA nanoestructurado sobre superficies de varios cm^2 o más.

Del estudio sobre la homopolimerización FRP de la 1-vinil-2-pirrolidona (VP) en confinamiento y en masa se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Es posible estudiar la cinética de la homopolimerización FRP de VP, tanto en confinamiento (40, 60 y 140 nm) como en masa, mediante RMN**.** Al igual que en el caso del BMA y del HEA, esto ha sido posible tras identificar la estructura química del monómero y del polímero y cuantificar, en función del tiempo, la variación de intensidad de las señales del doble enlace vinílico perteneciente al monómero, su progresiva desaparición y la variación de los

protones conectados al anillo de lactama de PVP y su creciente intensidad en función de la formación de polímero.

La **velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es menor** que cuando la polimerización se produce en masa. A medida que el grado de confinamiento es mayor, la velocidad disminuye y para diámetros de 40 y 60 nm, se obtienen cinéticas de polimerización similares. A las 2 horas de reacción, a medida que el grado de confinamiento es mayor (menor diámetro) la conversión alcanzada es menor, esto es, para diámetros de 140 nm se obtiene 68 %; en 60 nm un 39 % y en 40 nm se obtiene un 34 %, mientras que en masa se obtiene una conversión ≈100 %. La cinética de reacción de VP en masa muestra un comportamiento típico de reacciones FRP, sólo se tiene linealidad al inicio de la reacción lo que sugiere un alto contenido de posibles reacciones secundarias como la transferencia de cadena/monómero durante la reacción. Los resultados se apoyan por el carácter bimodal del peso molecular. Respecto a la reacciones en confinamiento, se observa un pseudo primer orden en las cinéticas con grado de confinamiento mayor (diámetros AAO de 40 y 60 nm). En el caso de la reacción en 140 nm, se observa una reacción no lineal. Los resultados sugieren que con la **restricción espacial de la reacción, se consigue un mayor control** sobre la misma e indican que las reacciones de transferencia de cadena podrían estar menos favorecidas (a diferencia de la polimerización de VP a escala macro).

El PVP obtenido en masa se caracteriza por un alto Mn ($93\cdot10^3$-$174\cdot10^3$ g/mol) pero una amplia dispersión (PDI = 1.9–3.8) y distribución bimodal. Sin embargo, los polímeros PVP sintetizados en **confinamiento** con altas conversiones, se caracterizan por un **alto valor de Mn** ($55\cdot10^3$-$111\cdot10^3$ g/mol), una distribución de pesos moleculares simétrica y monomodal y **dispersiones relativamente estrechas** (PDI = 1.5–1.7). El Mn más alto ($111\cdot10^3$ g/mol) se obtuvo para el PVP sintetizado dentro de las plantillas AAO del tamaño de poro más alto (140 nm), mientras que en el caso de 40 nm, el Mn obtenido fue de $72\cdot10^3$ g/mol.

Por tanto, cuando la polimerización por radicales libres de VP se lleva a cabo en un espacio confinado, se obtiene una estructura más homogénea y de manera más controlada que en masa. Así pues, el confinamiento permite sintetizar polímeros de pesos moleculares altos (ligeramente más bajos que en masa) y distribución de cadenas homogéneas y con previsiblemente alta/moderada estabilidad térmica (el TGA del polímero en masa presenta un pico bien definido y centrado a **428 °C** donde se produce la pérdida de masa del 85 %).

4B.4. Bibliografía

[1] Sanz Bn, Ballard N, Asua JM, Mijangos C. Effect of confinement on the synthesis of PMMA in AAO templates and modeling of free radical polymerization. Macromolecules. 2017;50:811-21.
[2] Giussi JM, Blaszczyk-Lezak I, Cortizo MS, Mijangos C. In-situ polymerization of styrene in AAO nanocavities. Polymer. 2013;54:6886-93.
[3] Sanz B. Advances in patterned polymer nanoestructures in-situ polymerization and polymer infiltration in AAO templates. *PhD Thesis.*: Universidad Complutense de Madrid; 2017.
[4] Vargün E, Usanmaz A. Polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate in bulk and solution by chemical initiator and by ATRP method. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2005;43:3957-65.
[5] Coca S, Jasieczek CB, Beers KL, Matyjaszewski K. Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1998;36:1417-24.
[6] Odian G. Principles of polymerization: John Wiley & Sons; 2004.
[7] Zhao HY, Yu ZN, Begum F, Hedden RC, Simon SL. The effect of nanoconfinement on methyl methacrylate polymerization: Tg, molecular weight, and tacticity. Polymer. 2014;55:4959-65.
[8] Li X, King TA, Pallikari-Viras F. Characteristics of composites based on PMMA modified gel silica glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 1994;170:243-9.
[9] Kalogeras I, Neagu E. Interplay of surface and confinement effects on the molecular relaxation dynamics of nanoconfined poly (methyl methacrylate) chains. The European Physical Journal E. 2004;14:193-204.
[10] Zhao H, Simon SL. Equilibrium free-radical polymerization of methyl methacrylate under nanoconfinement. Polymer. 2015;66:173-8.
[11] Begum F, Zhao H, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization: Reaction in hydrophilic nanopores. Polymer. 2012;53:3238-44.
[12] Richard A. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. Faraday Discussions. 1994;98:219-30.
[13] Vargün E. Polymerization and characterization of 2-hydroxyethyl acrylate. *Master's Thesis* 2003.
[14] Muhtaroğullari IY, Doğan A, Muhtaroğullari M, Usanmaz A. Thermal and dynamic mechanical properties of microwave and heat-cured poly (methyl methacrylate) used as dental base material. Journal of applied polymer science. 1999;74:2971-8.
[15] Usanmaz A, Ateş J, Doğan A. Thermal and mechanical properties of microwave- and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as dental base material. Journal of applied polymer science. 2003;90:251-6.
[16] Vallés-Lluch A, Ferrer GG, Pradas MM. Effect of the silica content on the physico-chemical and relaxation properties of hybrid polymer/silica nanocomposites of P (EMA-co-HEA). European polymer journal. 2010;46:910-7.
[17] Mavroudakis E, Liang K, Moscatelli D, Hutchinson RA. A Combined Computational and Experimental Study on the Free-Radical Copolymerization of Styrene and Hydroxyethyl Acrylate. Macromolecular Chemistry and Physics. 2012;213:1706-16.

[18] Bian K, Cunningham MF. Nitroxide-mediated living radical polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate and the synthesis of amphiphilic block copolymers. Macromolecules. 2005;38:695-701.
[19] Lu Z, Liu G, Duncan S. Poly (2-hydroxyethyl acrylate-co-methyl acrylate)/SiO2/TiO2 hybrid membranes. Journal of Membrane Science. 2003;221:113-22.
[20] Cortázar IC, Vidaurre A, Ferrer GG, Pradas MM, Ribelles JG, Dueñas JM. Hydrophilic sponges based on poly (hydroxyethyl acrylate). Journal of Non-Crystalline Solids. 2001;287:130-4.
[21] Pradas MM, Ribelles JG, Aroca AS, Ferrer GG, Antón JS, Pissis P. Interaction between water and polymer chains in poly (hydroxyethyl acrylate) hydrogels. Colloid and Polymer Science. 2001;279:323-30.
[22] Hernández JR, Pradas MM, Ribelles JG. Properties of poly (2-hydroxyethyl acrylate)-silica nanocomposites obtained by the sol–gel process. Journal of non-crystalline solids. 2008;354:1900-8.
[23] Tarnacka M, Maksym P, Zięba A, Mielańczyk A, Geppert-Rybczyńska M, Leon-Boigues L, et al. The application of spatially restricted geometries as a unique route to produce well-defined poly (vinyl pyrrolidones) via free radical polymerisation. Chemical Communications. 2019;55:6441-4.
[24] Silva M, Da Silva C, Fogo F, Pineda E, Hechenleitner AA. Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. Journal of thermal analysis and calorimetry. 2005;79:367-70.

5. COPOLIMERIZACIÓN EN CONFINAMIENTO: p(BMA-co-HEA)

CAPÍTULO 5: Copolimerización en confinamiento: P(BMA-co-HEA)……191

5.1. Introducción 195

5.2. Parte experimental 200

5.2.1. Materiales 200

5.2.2. Copolimerización por radicales libres (FRP) 200

5.2.3. Copolimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP) 204

5.2.4. Caracterización del copolímero 209

5.3 Resultados y discusión 211

5.3.1 Estudio cinético de la copolimerización FRP mediante RMN 211

5.3.2 Estudio cinético de la copolimerización FRP mediante DSC 226

5.3.3. Propiedades del copolímero obtenido por FRP 232

5.3.4. Estudio cinético de la copolimeriación ATRP mediante RMN 241

5.3.5. Propiedades del copolímero obtenido por ATRP 252

5.4. Conclusiones 265

5.5. Bibliografía 271

Este capítulo describe la copolimerización de metacrilato de butilo (BMA) y de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) en confinamiento mediante dos mecanismos de polimerización, por radicales libres (FRP) y mediante polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP). Incluye el estudio cinético de la reacción por resonancia magnética nuclear (RMN) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además, describe la determinación de las relaciones de reactividad del sistema y, por último, la evaluación de las propiedades químicas, térmicas y morfológicas del polímero en confinamiento y en masa.

5.1. Introducción

La síntesis de copolímeros, hoy en día, sigue siendo de gran importancia científica y económica debido a la capacidad de producir materiales con una gran diversidad de propiedades en comparación con las de sus homopolímeros. En particular, la polimerización radical es una metodología de síntesis ampliamente utilizada para fabricar una gran variedad de materiales poliméricos [1].

Además, las resinas acrílicas sintetizadas a partir de una mezcla de monómeros seleccionados de las familias de metacrilato, acrilato y estireno, son los componentes poliméricos de base para muchos recubrimientos en la industria de los automóviles debido a sus excelentes propiedades químicas y mecánicas [2].

Otra de las características de estos sistemas es la capacidad de formación de geles con un comonómero adecuado. El HEA, descrito en el capítulo anterior, tiene una amplia gama de aplicaciones como componente en hidrogeles [3], ya que forma un polímero estable bajo condiciones variables de pH y temperatura [4]. Sin embargo, la principal desventaja de los hidrogeles son sus pobres propiedades mecánicas, principalmente en el estado hinchado. En consecuencia, se necesita refuerzo en el caso de las aplicaciones médicas. El aumento de la densidad de reticulación, la cristalización (cuando sea posible) y la copolimerización con un sistema hidrofóbico más resistente, es una de las formas de reforzar estos hidrogeles [5]. El aumento de resistencia puede provenir de la presencia de un comonómero como el BMA, descrito en el capítulo anterior.

Por tanto, la combinación de los monómeros seleccionados, BMA y HEA, permitirá obtener nanoestructuras poliméricas, objetivo final del presente estudio, con una morfología y

propiedades determinadas que podría ser de especial interés para la ciencia de los recubrimientos y biomedicina, entre otros [6-8]. Como es sabido, la estructura química de un copolímero en cada momento de la reacción depende de las concentraciones relativas del comonómero y de su reactividad, la cual viene determinada por la polaridad, la estabilización por resonancia y factores estéricos [9], siendo la etapa más significativa en la configuración de las macromoléculas en la copolimerización la propagación, donde se consume la mayor cantidad de monómero y se forman el mayor número de enlaces químicos [10].

Ahora bien, propiedades como el peso molecular, la dispersión de peso molecular y el comportamiento en ambiente húmedo (hidrofilicidad y capacidad de hinchado), entre otros, son características que se modifican significativamente con la nanoestructuración. Igualmente, la capacidad de hinchado y las propiedades mecánicas de los polímeros nanoestructurados, cruciales para la creación de dispositivos adaptables a diversos campos, como la administración de fármacos, nanomedicina e ingeniería de tejidos, son parámetros que también se ven afectados por la nanoestructuración del polímero. Sin embargo, aunque existe un gran interés en el desarrollo de este tipo de nanoestructuras, la copolimerización en confinamiento, desde el punto de vista cinético o de caracterización del material nanoestructurado, nunca se ha estudiado en la bibliografía.

Por tanto, para adaptar eficazmente las propiedades de un copolímero y sus posibles aplicaciones, no solo se necesitan conocer parámetros cinéticos fiables si no **que se requiere un buen control sobre la composición** del copolímero. Por ello, se requieren valores precisos de las **relaciones de reactividad, r_i,** para controlar la reacción y diseñar estrategias de alimentación de monómeros dirigidas a minimizar el desvío composicional mientras se maximiza la productividad del reactor [11].

Relaciones de reactividad

La determinación de las relaciones de reactividad (r_i) es una herramienta útil para la estimación cuantitativa de la composición del copolímero. Los índices de reactividad pueden calcularse de diversas formas. En el presente trabajo, se han calculado utilizando la ecuación de composición instantánea del copolímero (comúnmente conocida como modelo de Mayo-Lewis) en función de la alimentación instantánea de un par de monómeros M1 y M2 [12]. Es importante resaltar que los índices de reactividad deben ser determinados a baja conversión de monómero (<20%).

Mayo y Lewis [12] introdujeron el primer modelo cinético de una copolimerización denominado *modelo cinético terminal* donde se asume que la reactividad de las especies propagantes es dependiente principalmente de la unidad monomérica situada al final de la cadena (referido como la unidad última o terminal).

La expresión comúnmente utilizada para representar la fracción molar contenida en el copolímero (F1) con respecto a la fracción molar en la alimentación (f1), en términos de fracciones molares, es la siguiente:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \qquad \textbf{\textit{Ecuación 5.1}}$$

Siendo f1 y f2 las fracciones molares de los monómeros M1 y M2 en la alimentación; F1 y F2 las fracciones molares de M1 y M2 en el copolímero y r1 y r2 las relaciones de reactividad de los monómeros M1 y M2 que definen la afinidad entre un polímero a reaccionar consigo mismo o bien a reaccionar con la otra especie presente.

Una de las características claves de las relaciones de reactividad de los monómeros es que son valores cuantitativos capaces de predecir la composición del copolímero correspondiente a cualquier alimentación inicial en un reactor. Además, estos índices permiten entender cómo evolucionan la cinética y los mecanismos de la copolimerización. Las relaciones de reactividad son constantes, independientes de la alimentación y característicos para cada par de monómeros en estudio.

En las reacciones de copolimerización, normalmente, se elige un monómero más reactivo que el otro que determinará las diferentes propiedades del copolímero final, en función de

cómo estén dispuestas las unidades de los monómeros a lo largo de la cadena. Los casos especiales que pueden darse se muestran a continuación [13]:

I. **r1r2=0** Formación de copolímero alternado, donde ni r1 ni r2 es mayor que la unidad. Suponiendo en un primer caso que r1 y r2 son cero: los dos monómeros se introducen en el copolímero en cantidades equimolares a lo largo de la cadena. Cada uno de los monómeros se adicionará preferentemente al otro monómero y viceversa. En un segundo caso donde o bien r1 y r2 son muy pequeños (r1r2= muy pequeño, cercano a cero) o uno de los valores de r es pequeño y el otro es cero (r1r2=0): la composición del copolímero tiende hacia la alternancia pero no de forma perfecta.
II. **r1=r2=∞** Solo se producen homopolímeros.
III. **r1=r2=1** Formación de copolímero aleatorio, de este modo la composición del copolímero es la misma que la concentración inicial de la alimentación.
IV. **r1r2=1** Copolimerización "ideal", la composición en el copolímero no necesariamente es la misma que la concentración inicial de la alimentación (los monómeros muestran la misma preferencia por adicionarse con el otro monómero). Se puede apreciar que un comportamiento ideal extremo ocurre cuando r1 y r2 son muy diferentes (p. ej. 10 y 0.1) y se presenta un comportamiento ideal moderado cuando r1 y r2 no son muy diferentes (p. ej. 0.5 y 2).
V. **r1>1, r2>1** Formación de copolímero en bloque. También es referido como r1r2>1. Este tipo de comportamiento es muy raro de encontrar.
VI. **r1>1, r2<1 o r1<1, r2>1** Uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las especies propagantes. En los primeros estadios de la copolimerización, las cadenas del copolímero contendrán una mayor proporción del monómero más reactivo.

Las condiciones experimentales para la polimerización son de vital importancia en el desarrollo del polímero, ya que promueven en gran medida la importancia de las reacciones secundarias, como la despropagación de metacrilato, la ramificación de acrilato, la escisión de cadena y las reacciones de macromonómeros, que tienen un fuerte impacto en la tasa de polimerización y el MW del polímero. La comprensión de estas cinéticas complejas es el objetivo para desarrollar un modelo generalizado que en el futuro pueda utilizarse para el desarrollo y la optimización del proceso y para desarrollar nuevas combinaciones de recubrimientos con una menor necesidad de trabajo experimental [2].

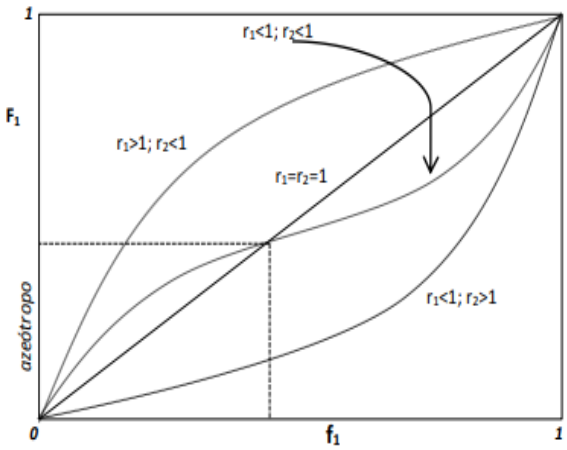


Figura 5.1 Curvas de composición (F_1) frente alimentación del comonómero (f_1) para diferentes ri.

La ecuación de composición del copolímero y el análisis de su variación, en función de r1 y r2, son válidos para cualquier polimerización de adición sea cual sea su mecanismo (radical, catiónico o aniónico). Sin embargo, los valores de las relaciones de reactividad dependen en gran manera de dicho mecanismo.

Hasta el presente, si bien hay numerosos estudios para la determinación de relaciones de reactividad en copolímerización por radicales libres, especialmente para copolímeros acrílicos, en copolimerización controlada por transferencia de átomo son mucho menos numerosos. En el caso particular de la copolimerización en confinamiento, hasta el presente, no hay ningún estudio en la bibliografía sobre la cinética de copolimerización, ni se han determinado, en ningún caso, las relaciones de reactividad en confinamiento.

El objetivo del presente capítulo es el estudio de la copolimerización del butil metacrilato y del 2-hidroxietil acrilato, P(BMA-co-HEA), en un espacio nanoconfinado, utilizando las plantillas de óxido de aluminio anódico (AAO) como nanoreactores. Ello implica, el estudio de la cinética de la reacción y el de las relaciones de reactividad del BMA y del HEA, tanto por radicales libres (FRP) como mediante polimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP).

5.2. Parte experimental

5.2.1. Materiales

Los monómeros BMA y HEA utilizados en la copolimerización por radicales libres FRP y por transferencia de átomo ATRP son los mismos que los utilizados en capítulos anteriores para las homopolimerizaciones. Igualmente, se emplearon los mismos iniciadores (AIBN para la polimerización FRP y EBiB para la polimerización controlada ATRP), asimismo se utilizaron los mismos compuestos para ATRP (APTES, Bromuro de α-bromo isobutilo, 2-Bromoisobutirato de etilo, Trietilamina, BPy, CuCl) que los empleados en el capítulo anterior, así como los mismos disolventes.

Plantillas de AAO empleadas como nanoreactores: Las plantillas de AAO elegidas como nanoreactores para el estudio de la copolimerización en confinamiento poseen las siguientes dimensiones: 35, 60, 140 y 200 nm de diámetro de poro y 1, 50 y 100 µm de longitud del mismo. Véase el proceso de fabricación de los mismos en el capítulo 3 *("Nanoreactores y técnicas de caracterización").*

Las reacciones de copolimerización de BMA y HEA por radicales libres (FRP) y polimerización controlada ATRP, se llevaron a cabo tanto en confinamiento en los nanoporos de plantillas AAO (nanoreactores), como en masa.

5.2.2. Copolimerización por radicales libres (FRP)

La reacción de copolimerización por radicales libres (FRP) utilizando AIBN como iniciador, se llevó a cabo en el interior de plantillas de AAO con poros de distinto tamaño, diámetro: 35, 60, 140 y 200 nm y longitud: 1 µm y >50 µm. El estudio de la cinética de reacción se realizó a partir de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear y de la calorimetría diferencial de barrido. Las reacciones se llevaron a cabo variando los distintos parámetros de reacción: tiempo, temperatura de reacción y diferente proporción de monómeros de alimentación, con el fin de estudiar la cinética de reacción, la conversión y la composición final de polímero confinado obtenido, así como sus propiedades.

La reacción química de copolimerización por radicales libres (FRP) de BMA y HEA sigue el siguiente esquema (figura 5.2):

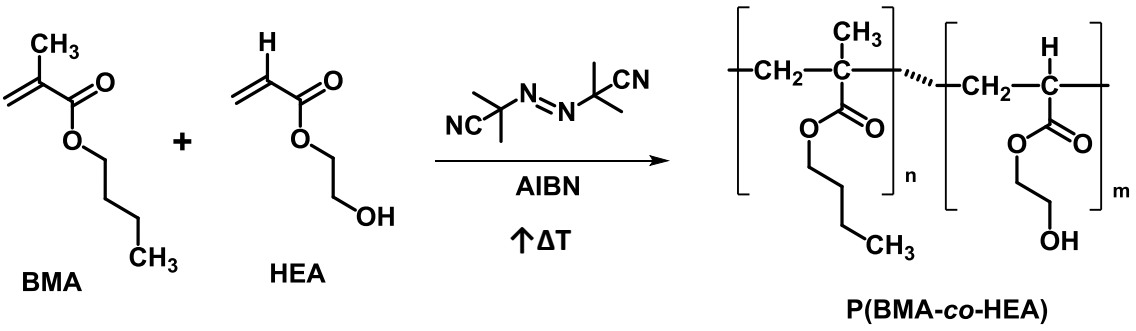


Figura 5.2. Esquema de reacción de copolimerización FRP para obtener p(BMA-co-HEA).

La metodología seguida para la copolimerización en confinamiento por radicales libres es la misma que la descrita en el apartado de homopolimerización (FRP) para BMA y para HEA, recogido en los esquemas de las figuras 4A.5 y 4A.7 del capítulo 4A. En este caso la mezcla monomérica se preparó introduciendo las dos especies (BMA y HEA) en diferentes proporciones de alimentación de monómero. Las mezclas se agitaron y purgaron con N_2 antes de sumergir las plantillas en ellas. El tiempo de reacción varió entre 5 minutos y 4 horas, dependiendo del sistema y del tipo de estudio a realizar.

La copolimerización en confinamiento se llevó a cabo para las siguientes mezclas monoméricas, $\mathbf{f_{BMA}}$: 0, 0.15, 0.27, 0.30, 0.33, 0.42, 0.50, 0.60, 0.70, 0.87, 1, junto al 0.5 % vol/vol AIBN.

La metodología para las reacciones de copolimerización del BMA y HEA en **masa,** es la misma que la descrita en el capítulo 4A. Con el fin de estudiar la cinética de reacción se varió el tiempo de polimerización, desde 5 minutos a 4 horas de reacción. La copolimerización en masa se llevó a cabo para las mismas mezclas monoméricas que en confinamiento.

Debido a las características particulares del copolímero BMA/HEA, para la caracterización del mismo, este se purificó disolviéndolo en cloroformo y precipitándolo en una mezcla de éter/hexano 50/50 al menos dos veces. Finalmente la muestra se secó en un desecador a 50 °C hasta peso constante.

Estudio cinético de la reacción <u>en confinamiento</u> y en masa <u>mediante RMN</u>

El estudio cinético de la copolimerización FRP del BMA y HEA **en confinamiento** mediante RMN se llevó a cabo en plantillas de AAO, de 60 nm de diámetro y 50 µm de longitud de poro, a 60 °C de temperatura, a distintos tiempos de reacción, entre 0 y 2 horas, y para diferentes composiciones de alimentación f_{BMA}: 0, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 0.87, 1.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el polímero obtenido se extrajo de la plantilla AAO, junto con el monómero que no ha reaccionado. Para ello, las plantillas con las muestras sintetizadas en su interior, se introducen en cloroformo deuterado durante dos días (con ayuda intermitente de ultrasonidos). Posteriormente, a la disolución de cloroformo conteniendo polímero y monómero se adicionó 1,3,5 Tribromobenceno (TBB) como referencia interna y se analizó por RMN de protón en términos de conversión y composición de polímero obtenido frente al tiempo de reacción.

En el caso de la reacción **en masa,** el estudio cinético de la copolimerización del BMA y HEA se llevó a cabo *in situ* en el tubo de RMN, a 60 °C. Las mezclas monoméricas a polimerizar son las mismas que las preparadas para la reacción en confinamiento.

El progreso de la copolimerización en masa, se estudió mediante el mismo procedimiento descrito para la reacción de homopolimerización del BMA y del HEA (Capítulos 4A y 4B), adquiriendo espectros cada 3 minutos durante 2 horas, permitiendo así obtener todos los detalles de la evolución de la reacción. Además, se llevó a cabo un estudio adicional sobre la influencia de la presencia de disolvente en la cinética de la reacción (0.5 ml de mezcla de reacción/0.3 ml de DMSO-d). Siendo la mezcla de reacción: monómeros + disolvente + iniciador.

Para todos los casos, tanto en confinamiento como en masa, se mantuvo una conversión menor al 20 % de copolímero, lo que permitió el estudio de la determinación de las relaciones de reactividad de cada sistema.

Los copolímeros obtenidos también se han analizado por espectroscopia infrarroja para la identificación de la estructura química obtenida y como técnica complementaria para corroborar el valor de las composiciones de los polímeros obtenidos, calculadas anteriormente a partir de los resultados de RMN. En concreto se ha utilizado para el

copolímero BMA/HEA (1/1 vol/vol) en confinamiento y para todos los copolímeros obtenidos mediante FRP en masa.

Estudio cinético de la reacción en confinamiento y en masa mediante DSC

El estudio cinético de la copolimerización FRP en confinamiento se llevó a cabo *in situ* en el interior de los poros de AAO mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), siguiendo el mismo protocolo que el descrito en los capítulos 4A y 4B para la reacción de homopolimerización.

Como nanoreactores, se han utilizado plantillas AAO de 35 y 60 nm de diámetro y 50 μm de longitud de poro, a los que previamente a la reacción, se eliminó el aluminio de la plantilla con una mezcla de $CuCl_2$ y HCl y posteriormente se introdujo la mezcla monomérica. La masa de muestra monomérica introducida fue de alrededor de 8-10 mg. Para el estudio de la copolimerización del BMA y HEA en masa, se introdujeron unos 10 mg de disolución monomérica directamente en la cápsula de aluminio.

Para el estudio cinético, en primer lugar, se llevó a cabo el proceso isotérmico a la temperatura de polimerización seleccionada: 50, 60 o 70 °C. Después de un proceso de enfriamiento, se realizó un primer barrido dinámico, de -30 a 150 °C a 20 °C/min, para verificar si la reacción de copolimerización había finalizado y para observar la temperatura de transición vítrea, Tg, del copolímero obtenido después de la reacción.

Al igual que en la homopolimerización, el termograma obtenido permite determinar: el período de inducción correspondiente al tiempo necesario para comenzar la reacción, un pico exotérmico e intenso correspondiente a la etapa de polimerización, el tiempo de reacción, el calor de reacción (Q), la entalpía de reacción (ΔHT) y la Tg del copolímero.

5.2.3. Copolimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP)

La copolimerización controlada por transferencia de átomo (ATRP) del BMA y HEA se ha llevado a cabo en confinamiento y en masa. La copolimerización en confinamiento se ha llevado a cabo utilizando plantillas AAO con distintas dimensiones dependiendo del tipo de estudio a realizar: diámetros de poro de 60 y 140 nm y longitud de poro de 1 μm, para estudios con AFM y ángulo de contacto (CA) y ≥50 μm de longitud para RMN, TGA y DSC.

En las copolimerizaciones en confinamiento, el complejo catalizador fue el CuBr/BPy (bromuro de cobre/bipiridina) y el iniciador fue el bromuro de α-bromo isobutirilo, previamente anclado sobre las paredes de las plantillas. En la polimerización en masa se utiliza EBiB (2-bromoisobutirato de etilo) como iniciador y el mismo complejo como catalizador. Las temperaturas de reacción fueron 70 y 90 °C. El tiempo de reacción seleccionado varió, dependiendo de las limitaciones del sistema, de 0.5 a 12 horas. La copolimerización se ha estudiado para distintas composiciones monoméricas iniciales con f_{BMA}: 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.

Preparación de la plantilla AAO

Una vez lavada y purificada la plantilla AAO como se describió en el capítulo 4, se procede a la funcionalización y activación de la misma. El proceso de funcionalización de la plantilla consistió en la inmersión de la misma en una disolución APTES (3-aminopropil-trietoxisilano/EtOH 1/50) durante 2 horas a 40 °C. Una vez transcurrido ese tiempo, se lavó varias veces con etanol y ultrasonidos y se dejó secar en horno a 120 °C durante 1 hora.

Posteriormente, para la fase de activación de la plantilla funcionalizada, ésta se introdujo en una disolución 25 mM de bromuro de α-bromo isobutirilo (conteniendo trietilamina, concentración 25 mM) en THF *"super dry"* bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadió el bromuro α-bromo isobutirilo sobre el THF con trietilamina, gota a gota, manteniendo la disolución con un baño de hielo (figura 5.3A). Después se retiró el dispositivo del goteo (figura 5.3B), y se dejó la plantilla AAO toda la noche con la disolución de bromuro de α-bromo isobutirilo+THF+trietilamina (figura 5.3C). Finalmente la plantilla modificada se lavó con THF y se secó con nitrógeno.

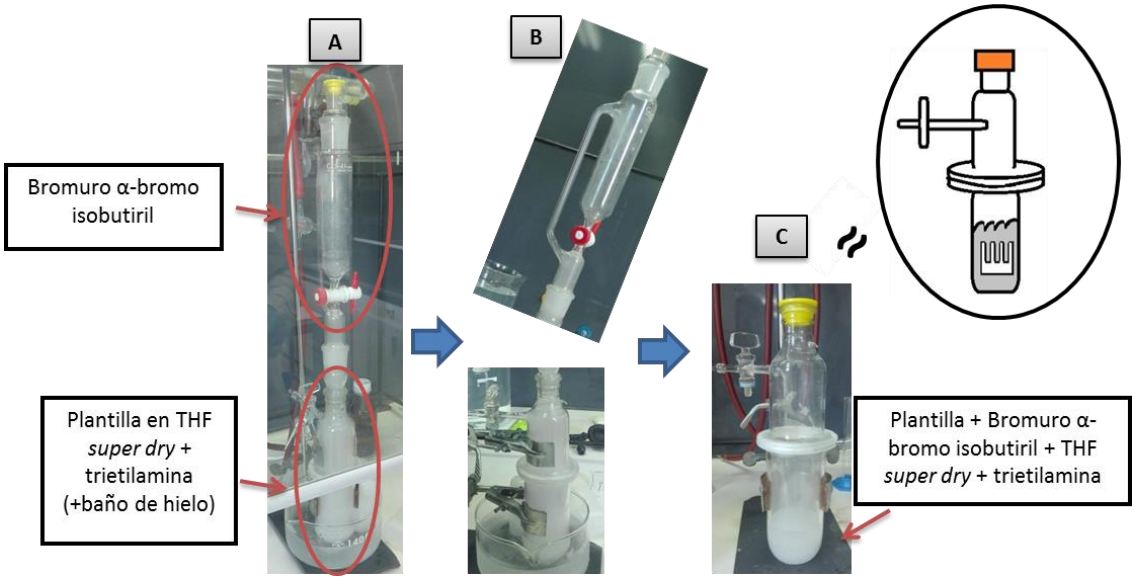


Figura 5.3. Imágenes de la fase de funcionalización de la plantilla

Polimerización en confinamiento

Una vez modificada y activada la plantilla AAO, ésta se introdujo en un Schlenk (figura 5.4) y se realizaron cinco ciclos de vacío/N_2 durante 10 minutos cada uno para asegurar la ausencia de oxígeno (figura 5.5A). A continuación se llevó a cabo la reacción de polimerización.



Figura 5.4. Imagen de la plantilla funcionalizada introducida en el Schlenk antes de introducir la disolución monomérica. Fase en la que se realizan los ciclos de vacío/N_2 para crear la atmósfera inerte de reacción.

Previamente, se prepararon las disoluciones monoméricas en un matraz con las siguientes proporciones de cada uno de los reactivos: 50mmol monómeros/1mmol CuBr (Bromuro de Cobre)/2mmol BPy (2,2'-bipiridina). En primer lugar, se introdujo la BPy junto con los monómeros y se dejó en agitación y purga con N_2 en un baño de hielo durante 30minutos. Para asegurarse de que la BPy estaba completamente disuelta se sonicó durante 5 minutos. A continuación se introdujo el CuBr (la mezcla cambia de color volviéndose marrón) y se utilizó el sonicador durante unos 10 minutos para que el compuesto se diluya homogéneamente.

Finalmente, se introdujo la mezcla monomérica en el dispositivo Schlenk con una jeringa a través del septum para mantener su atmósfera inerte (figura 5.5B). Es importante mantener cubierta la plantilla por la disolución a polimerizar durante todo el proceso. El Schlenk con la disolución y la plantilla en su interior se introdujeron en el baño de silicona con temperatura controlada durante un tiempo determinado (figura 5.5C).

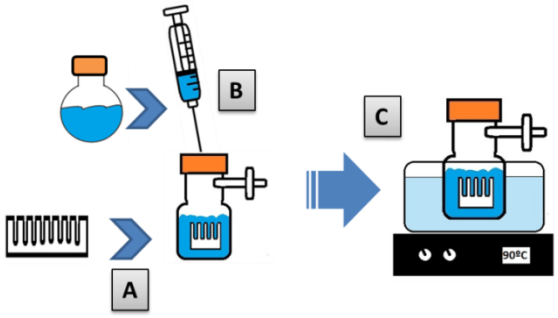


Figura 5.5. Esquema simplificado del proceso de polimerización en confinamiento en un baño de silicona.

En la figura 5.6 queda recogido de forma esquemática el proceso de polimerización descrito anteriormente, esto es, las fases de funcionalización y activación de las plantillas AAO, finalizando con el anclaje del monómero a las mismas.

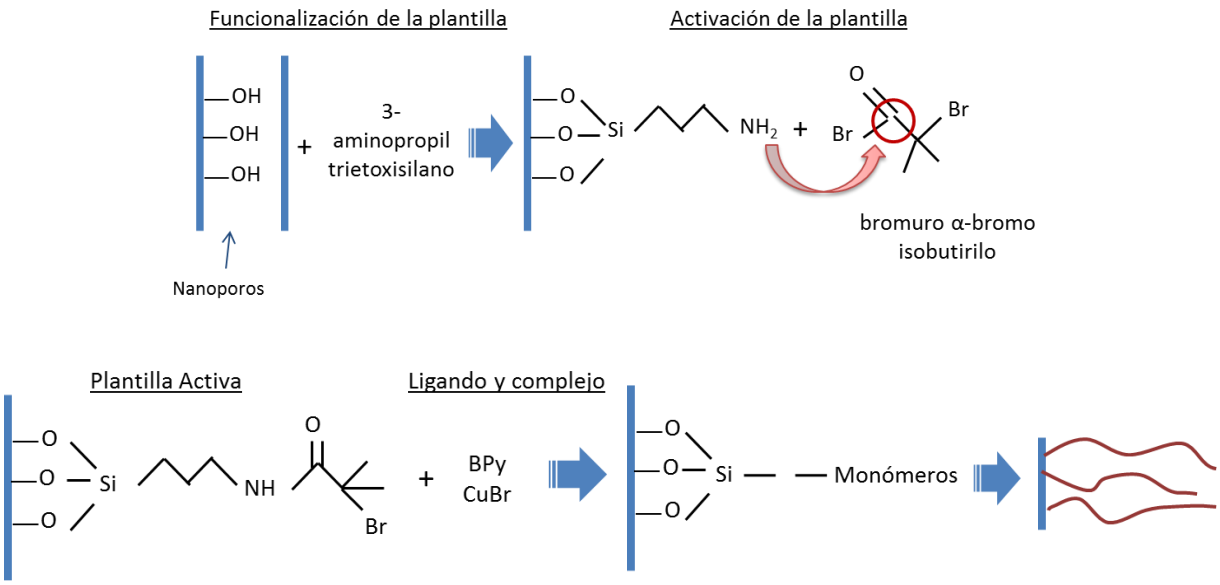


Figura 5.6. Esquema de las fases del proceso de polimerización mediante ATRP en condiciones de confinamiento: funcionalización y activación de las plantillas previos y anclaje del monómero.

Las reacciones de copolimerización se llevaron a cabo a diferentes condiciones de reacción: 90°C de temperatura durante 30minutos de reacción y 70 °C durante 12 horas, con distintas composiciones iniciales de monómero.

Tras un estudio previo y con el fin de extraer el polímero obtenido, se eligieron conversiones medias de reacción (90 °C durante 30 minutos de reacción) en la mayoría de los casos.

Para detener la reacción de copolimerización de BMA/HEA se añadió THF para disolver el polímero formado y descomponer el complejo. Posteriormente, se realizaron lavados de la plantilla polimerizada obtenida con THF, con ayuda de ultrasonidos. Finalmente se lavó con etanol, se secó con N_2 y se introdujo en el horno a 60 °C durante 30 minutos.

La reacción de copolimerización controlada mediante ATRP de BMA y HEA **en masa** se llevó a cabo de la misma forma que la descrita anteriormente en el capítulo 4A para homopolimerizacion del BMA. Las temperaturas de reacción establecidas fueron de 90 °C durante 30 minutos de reacción y 70 °C durante 12 horas y como mezclas monoméricas, f_{BMA}**:** 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.

Finalmente, todos los copolímeros preparados se disolvieron en THF excepto f_{BMA}=0, homopolímero de HEA, que se disolvió en agua. Todos los copolímeros se precipitaron dos/tres veces para su purificación y, según la composición del copolímero obtenido, se varió la mezcla precipitante (Tabla 5.1). El homopolímero de HEA, se purificó por diálisis *(ver en el capítulo 4B:* Homopolimerización HEA mediante ATRP*).*

Tabla 5.1. Copolímeros con diferente alimentación y su mezcla precipitante.

f_{BMA}	0	0.1-0.4	0.5-0.8	0.9-1
Mezcla Precipitante*	Diálisis + liofilización	60/40 Hexano/éter	50/50 Hexano/éter	Metanol

**En cada ciclo de precipitación se deja 12-24 horas en frio para favorecer la precipitación.*

Tal y como se describió en el capítulo 4 para el homopolímero de BMA, en los casos en los que se observó cobre tras la purificación (se detecta por el color verdoso de la muestra) las muestras disueltas en THF se hicieron pasar por un filtro con sílica gel, con extracción de vacío. Posteriormente el producto se rota-evaporó para eliminar la máxima cantidad de THF y se reprecipitó de nuevo. Finalmente todos ellos se secaron hasta peso constante en un desecador. *En algunos casos aún pudieron observarse ciertas impurezas debidas a la dificultad de eliminación del complejo.*

Mediante el análisis gravimétrico se pudo estudiar la conversión de polímero en masa obtenido en función del tiempo de reacción.

Determinación de las relaciones de reactividad de BMA y HEA <u>en confinamiento y en masa</u> mediante RMN

La determinación de las relaciones de reactividad en la copolimerización controlada ATRP **en confinamiento** de BMA y HEA, se llevó a cabo utilizando plantillas de 60 y 140nm de diámetro y 1 y 50µm de longitud de poro, a 90°C durante 30 minutos de reacción en un baño de silicona tal y como se ha descrito anteriormente. Las mezclas monómericas preparadas para el estudio cinético fueron con f_{BMA}: 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9.

Posteriormente, todas las muestras polimerizadas en confinamiento se molieron y se eliminó la alúmina de cada una de ellas sumergiéndolas durante toda una noche en una disolución de ácido fosfórico 20% v/v en agitación. Tras la eliminación de la alúmina se extrajo el polímero confinado mediante 2-3 extracciones con cloroformo, hasta que finalmente se dejó evaporar y se disolvió con cloroformo-d para así poder analizarlo por RMN y estimar las composiciones de los copolímeros obtenidos.

La determinación de las relaciones de reactividad en la copolimerización controlada ATRP **en masa** del BMA y del HEA se llevó a cabo a partir de los copolímeros de BMA/HEA obtenidos en masa y purificados. Todas las polimerizaciones se realizaron a 90 °C y a tiempos cortos (30 minutos) para trabajar con conversiones bajas (15-20 %) de polímero.

Los copolímeros obtenidos se disolvieron en cloroformo-d (excepto los polímeros procedentes de f_{BMA}: 0, 0.1, 0.2 y 0.3, que se disolvieron en DMSO-d) para ser analizados por RMN y estimar así las composiciones de los copolímeros obtenidos.

Adicionalmente se utilizó RMN para determinar de forma teórica y aproximada los pesos moleculares promedio en número Mn de los copolímeros sintetizados mediante ATRP en confinamiento y en masa. En el caso de los espectros de los copolímeros en confinamiento fue necesaria la deconvolución de las señales para un estudio más claro de los copolímeros.

5.2.4. Caracterización del copolímero

Los copolímeros obtenidos en condiciones de confinamiento y en masa, mediante polimerización por radicales libres FRP y polimerización controlada ATRP, fueron caracterizados mediante las mismas técnicas empleadas en el capítulo anterior: resonancia magnética nuclear (H-NMR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja (IR), termogravimetría (TGA), cromatografía por permeación de gel (GPC) y ángulo de contacto (CA). Para el polímero nanoestructurado se han utilizado técnicas como: microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Mediante GPC, se determinaron los pesos moleculares y la polidispersidad del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido en confinamiento (140 nm) y en masa mediante FRP y los copolímeros en masa con f_{BMA}: 0.1, 0.3, 0.7, 0.8 ,0.9 obtenidos mediante ATRP.

Además, **mediante RMN se determinaron también los pesos moleculares Mn** de los copolímeros en confinamiento (60 nm) y en masa con f_{BMA}: 0.1, 0.3, 0.7, 0.8, 0.9 obtenidos mediante ATRP.

Mediante DSC, se determinó la **temperatura de transición vítrea, Tg** del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido por radicales libres FRP en confinamiento (f_{BMA}: 0.5) y los copolímeros obtenidos en masa con composición de BMA= 30, 40, 46, 64, 79 %. Los copolímeros ATRP obtenidos en condiciones de confinamiento a 70 °C (*overnight*) en plantillas de 60 nm y los copolímeros en masa obtenidos a 90 °C (30 minutos), todos ellos con alimentación f_{BMA}: 0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1, se sometieron a un ciclo de calentamiento y enfriamiento de -40 a 80 °C a 20°C/min en atmosfera de nitrógeno, además del borrado de historia térmica previo.

Por termogravimetría (TGA) se estudió la estabilidad térmica del copolímero en masa obtenido mediante polimerización FRP (f_{BMA}: 0.5) y para copolímeros obtenidos mediante polimerización controlada ATRP en masa (f_{BMA}: 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9) y en confinamiento en 60nm (f_{BMA}: 0.4, 0.6).

Por medidas de ángulo de contacto (CA) se determinó el comportamiento hidrofílico/hidrófobico de los copolímeros nanoestructurados mediante polimerización controlada ATRP en confinamiento (en plantillas con 60 y 140 nm de diámetro) y en masa

(f_{BMA}: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) y el copolímero (f_{BMA}: 0.5) obtenido mediante polimerización FRP tanto en confinamiento (diámetro de 200 nm) como en masa. Además, se realizaron medidas de todos los copolímeros obtenidos mediante ATRP en masa (polímero disuelto, depositado y secado sobre un sustrato de silicio).

Por Microscopía electrónica de barrido (SEM) se analizaron imágenes de los moldes de alúmina AAO con polímero en el interior de sus poros mediante fractura de la muestra con nitrógeno líquido y observando la muestra a través de alguna de sus grietas provocadas.

Mediante Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) se ha estudiado la topografía sobre las nanoestructuras del copolímero BMA/HEA obtenidas mediante polimerización FRP (f_{BMA}: 0.5) confinada en 200 nm y mediante polimerización controlada ATRP en confinamiento de 60nm (f_{BMA}: 0.6, 0.8) y en 140 nm (f_{BMA}: 0.8). Para ello, se realizan barridos de 2.5µm×2.5µm de la superficie de las muestras.

Las imágenes de topografía se obtuvieron en atmósfera de nitrógeno y en ambiente acuoso (agua miliQ). Previamente, la muestra se mantuvo durante media hora en agua para alcanzar el equilibrio de hinchamiento. En ambiente acuoso se estudió además de la topografía, la altura y medición del módulo elástico de los nanopilares obtenidos y la capacidad de hinchado, en los casos en que se pudo medir con precisión el diámetro.

5.3 Resultados y discusión

Las reacciones de copolimerización de BMA/HEA se han llevado a cabo por FRP y ATRP, tanto en confinamiento como en masa, según se describe en la parte experimental de este capítulo. El estudio cinético de la copolimerización FRP se ha seguido por resonancia magnética nuclear (RMN) y por calorimetría deferencial de barrido (DSC). Finalmente se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de propiedades químicas y térmicas, además de la morfología y propiedades mecánicas de los copolímeros nanoestructurados.

5.3.1 Estudio cinético de la copolimerización FRP mediante RMN

Para el estudio de la cinética de la reacción en confinamiento por medio de Resonancia magnética nuclear, en primer lugar se ha procedido a la identificación de la estructura química del copolímero BMA/HEA obtenido en la copolimerización de BMA y HEA en masa a 60 °C. Para ello, se han analizado los espectros de las mezclas con diferente alimentación de monómeros BMA y HEA a los 5 minutos de reacción, momento en el que existen tanto los monómeros de BMA y HEA como el copolímero BMA/HEA. A título de ejemplo, en la figura 5.7 se muestra el espectro correspondiente a una reacción de copolimerización con f_{BMA}=0.5. En la figura se identifica cada una de las señales obtenidas en el espectro con una letra y se asigna cada una de ellas a uno de los protones de la estructura química representada.

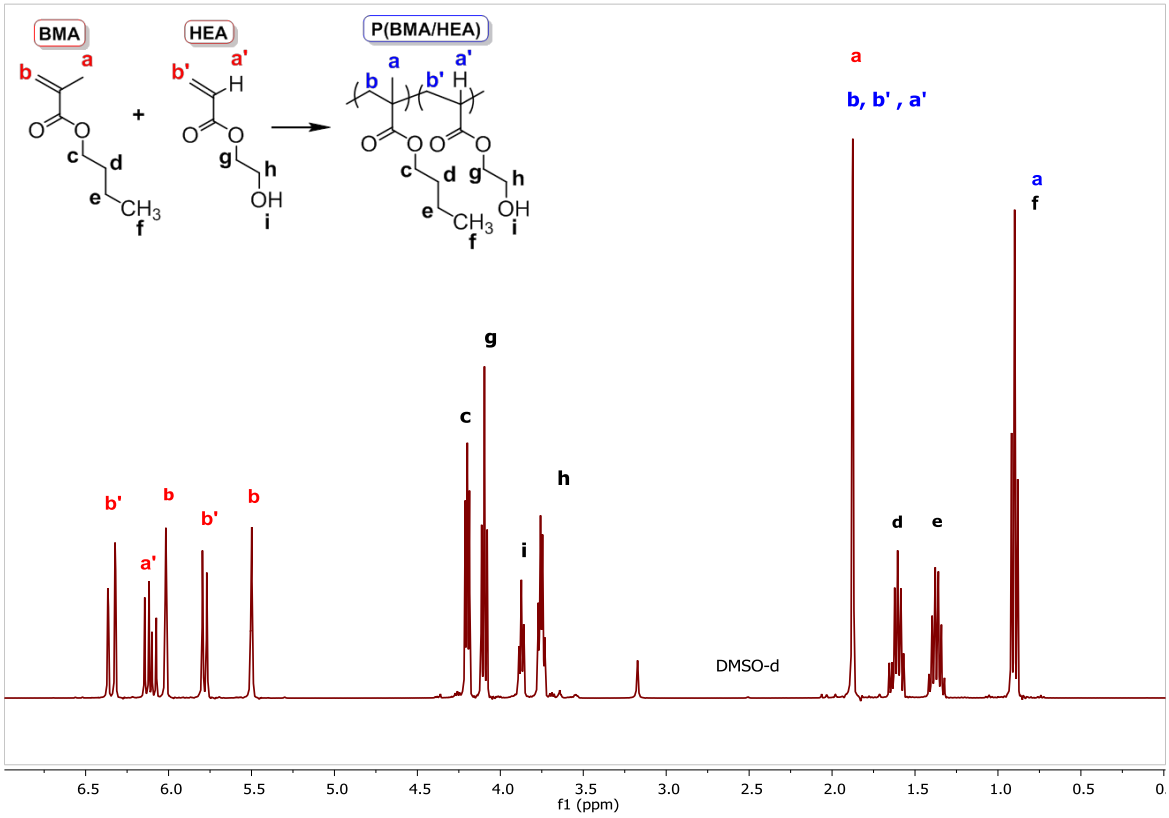


Figura 5.7. Espectro RMN correspondiente a la copolimerización de BMA y HEA (f_{BMA}=0.5) en masa a 60°C, utilizando DMSO-d como referencia, tras 5 minutos de reacción. Se Identifica con una letra cada señal observada en el espectro y se asigna a cada tipo de protón de monómero (BMA) y (HEA) y de copolímero (BMA/HEA).

En la figura 5.7 se observan las señales de protón correspondientes a la mezcla reaccionante al cabo de 5 minutos de reacción, donde se observan señales de los monómeros BMA y HEA y copolímero P(BMA/HEA). En la región de más bajo campo del espectro entre 5.25 y 6.5 ppm, aparecen los protones vinílicos (**b** y **b'**) de ambos monómeros BMA y HEA, además del grupo vinílico (**a'**) del monómero HEA, señales que irán desapareciendo a medida que avance la polimerización. Entre 4 y 4.5 ppm, aparecen los metilenos característicos de BMA (**c**) y de HEA (**g**) unidos al grupo funcional éster respectivo; y entre 3.5 y 4 ppm, aparece la señal del otro metileno característico (**h**), que se encuentra unido al grupo funcional hidroxilo (**i**) de HEA. Estas señales se mantienen inalteradas durante la reacción porque no participan en la polimerización. En torno a 1.9 ppm, se superponen la banda del metilo unido al doble enlace (**a**) correspondientes a BMA y la de la señal del grupo metileno (**b**) del copolímero. La intensidad de la señal (**a**) irá descendiendo progresivamente con el consumo de monómero, mientras que la intensidad de (**b**) irá aumentando con la formación de polímero. Además, en 1.9 ppm también se superponen las bandas de los protones vinílicos

(**a'** y **b'**) de la cadena principal de PHEA, cuyas intensidades también irán aumentando con el avance de la reacción. Las bandas en 1.2-1.8 ppm pertenecen a dos multipletes procedentes de los grupos metileno de la cadena de butilo (**d** y **e**), señales que también se mantienen inalteradas durante la copolimerización porque no participan en la reacción. Finalmente, en la señal a mayor campo a 0.9 ppm, se encuentra la banda del grupo metilo (**f**) del extremo de grupo butilo a la que adicionalmente se irá superponiendo la banda (**a**) del copolímero.

En la tabla 5.2 se recogen los desplazamientos químicos de los diferentes protones presentes en la reacción y su asignación química correspondiente a los monómeros o al copolímero. De acuerdo a la estructura química esperada se han podido identificar todas las señales correspondientes previstas (incluido el disolvente DMSO-d a 3.22 ppm). Además, dada la separación clara entre señales, es posible cuantificar las cantidades de monómeros y de copolímero en todo momento.

Tabla 5.2. Desplazamientos químicos y asignación de protones correspondientes a los monómeros BMA y HEA y al copolímero P(BMA/HEA).

Asignación	Desplazamiento (ppm)		Tipo de protón
	Monómero	Polímero	
a	1.94	0.95	CH_2=C-(*CH_3*) → -CH_2-C-(*CH_3*) Metilo
b	5.55 6.07	1.94	C*H_2*=C-(CH_3) → -C*H_2*-C-(CH_3) grupo vinílico
c	4.14		COO-CH_2- metileno / éster
d	1.20-1.85		-CH_2- metileno
e	1.20-1.85		-CH_2- metileno
f	0.95		CH3 metilo
a'	6.17	1.5-2.0	CH_2=C*H*- → -CH_2-C*H*- grupo vinílico
b'	6.42 5.77	1.5-2.0	C*H_2*=C*H*- → -C*H_2*-CH- grupo vinílico

g	4.19	$COO-CH_2$- metileno / éster
h	3.73	$-CH_2-OH$ metileno
i	3.85	-OH hidroxilo / grupo alcohol

Conversión del copolímero en confinamiento y en masa. Para determinar la conversión de la copolimerización de BMA/HEA en confinamiento por RMN, es conveniente llevar a cabo primeramente el estudio de la conversión de la copolimerización en masa. Como se ha descrito en la parte experimental, la copolimerización se ha llevado a cabo a la temperatura de reacción de 60 °C, durante 2-4 horas, dependiendo de las diferentes proporciones de monómeros suministradas en la alimentación. Para el estudio, se han adquirido espectros de la reacción a distintos tiempos (cada 5 minutos). A modo de ejemplo, en la figura 5.8 se muestran los espectros de la copolimerización de BMA/HEA (f_{BMA}: 0.5 o 1/1 vol/vol) a: 0, 20, 60, 80 y 85 minutos (de abajo a arriba).

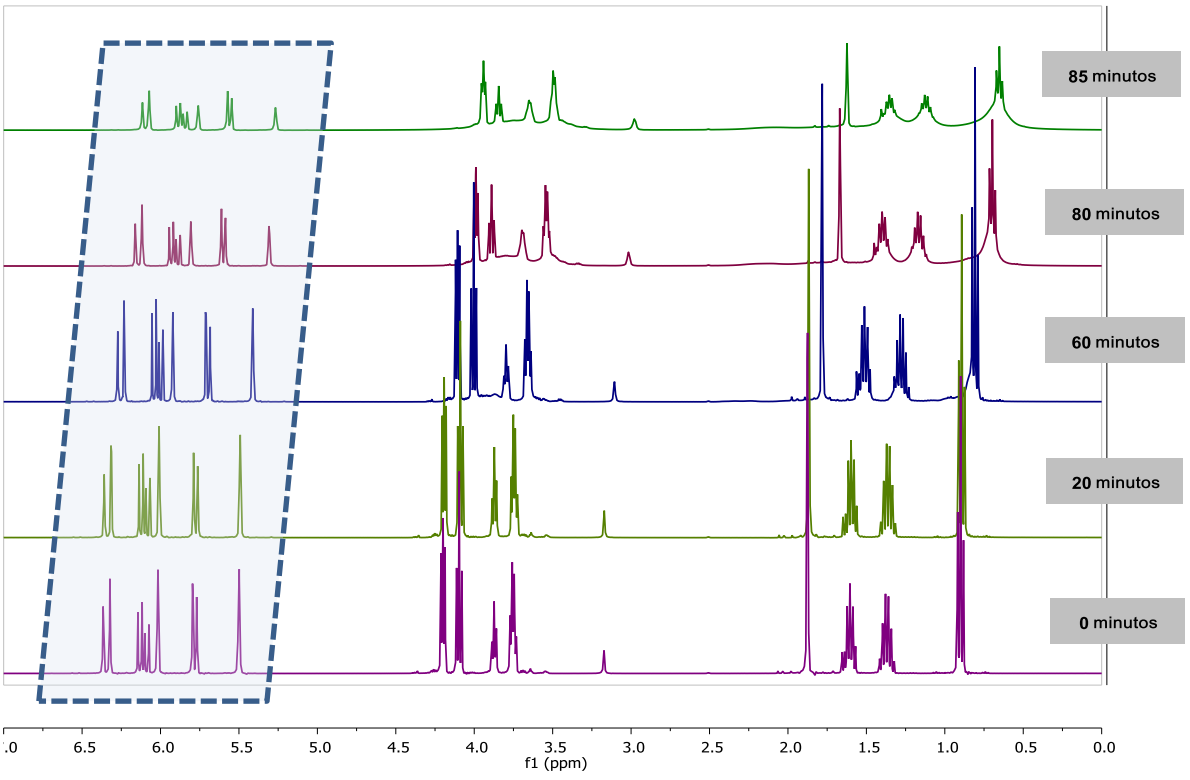


Figura 5.8. Espectros de RMN de la copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ en masa a 60 °C. El tiempo cero o inicial es el representado en la zona inferior de la figura y el tiempo final después de 85 minutos de reacción en la parte superior.

Como se puede observar en la figura 5.8, a los 20 minutos de reacción y en adelante, la intensidad de las señales correspondientes a los protones del grupo vinílico BMA ($I_{H\ BMA}$), en torno a 6.07 y 5.65 ppm y las señales en torno a 6.35, 6.15 y 5.85 ppm que corresponden a los protones de monómero HEA ($I_{H\ HEA}$), disminuyen progresivamente a lo largo del tiempo de reacción. Por tanto, el consumo de los monómeros que se produce durante el proceso de polimerización debido a la desaparición de los dobles enlaces y el ensanchamiento de las bandas (aumento del área) por la formación del copolímero, permite seguir el curso de la reacción. La conversión de polímero puede observarse paralelamente a partir de la integración del conjunto de señales entre 0.5 y 2.0 ppm, lo que permitiría corroborar la formación de la estructura de P(BMA/HEA).

Tomando los valores del primer espectro a tiempo cero como un 100 % de monómero y registrando los valores de las integrales de los grupos vinílicos con el paso del tiempo de la reacción, se puede construir la curva de consumo de cada monómero individualmente respecto a la mezcla de reacción. De la misma forma, si se registran los valores de la zona del espectro entre 0.5 y 2 ppm se puede construir la curva de formación de polímero.

En la figura 5.9 se representa la evolución del consumo de monómero de BMA (A), consumo de monómero de HEA (B) y formación de copolímero/conversión (C) en función del tiempo, para los distintos ratios de alimentación en volumen de monómeros con BMA/HEA: 1/3, 1/1, 3/1, además de la comparación con los homopolímeros BMA y HEA.

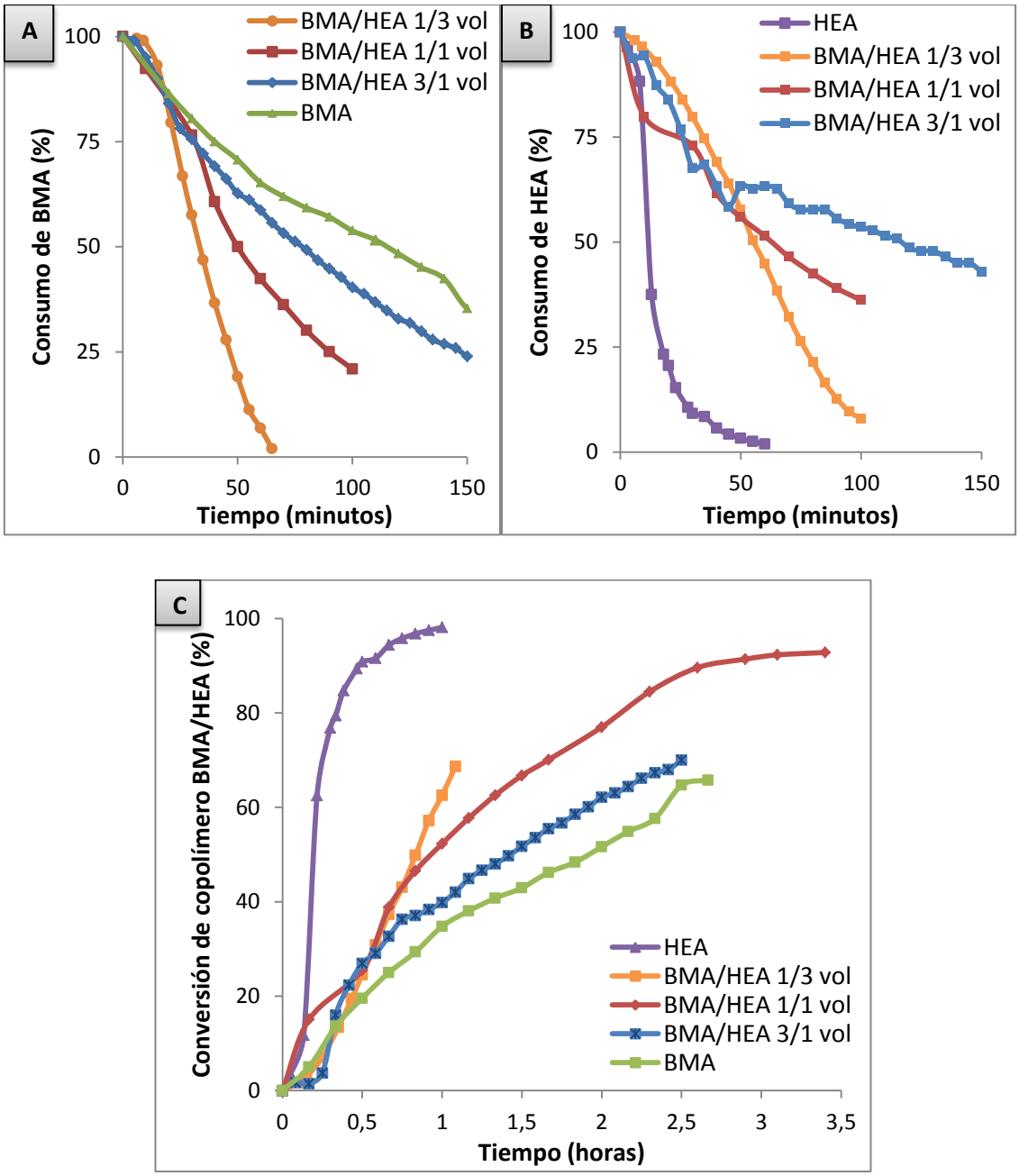


Figura 5.9. Representación de consumo de BMA (A) y de HEA (B), y conversión de copolímero BMA/HEA (C), frente al tiempo de reacción de copolimerización FRP en masa a 60 °C.

Comparando los valores del consumo de monómero, ya sea BMA o HEA, que se muestran en las figuras 5.9A y 5.9B frente al tiempo de reacción, se observan claras diferencias. A título de ejemplo, a los 50 minutos de reacción, se observa lo siguiente:

- Para una mezcla con mayor contenido de BMA que de HEA, BMA/HEA: 3/1, se ha consumido el 37 % de BMA y el 37 % de HEA, es decir, para la mezcla seleccionada, el consumo de ambos monómeros se iguala.

- Para una mezcla con igual contenido de HEA que de BMA, BMA/HEA: 1/1, se ha consumido el 50 % de BMA y el 44 % de HEA, es decir, el consumo de BMA es ligeramente más rápido que el de HEA.
- Para una mezcla con mayor contenido de HEA que de BMA, BMA/HEA: 1/3, se ha consumido el 81 % de BMA y el 42 % de HEA. El consumo de BMA es considerablemente más rápido.

Por tanto, se observa una tendencia general donde debido a una mayor presencia de HEA en la muestra de partida, se produce un consumo de BMA más rápido, lo que sugiere un efecto acelerador en la mezcla BMA/HEA.

Una de las causas de este efecto puede ser atribuido a la alta exotermicidad de la polimerización del HEA, generando así una transmisión de calor añadida a la ya aportada por los 60°C de temperatura de reacción y ocasionando una aceleración del proceso. Este efecto de la exotermicidad del HEA se estudió en la *Homopolimerización del HEA en confinamiento,* utilizando un equipo de DSC, descrito en el capítulo 4B.

A nivel general, en la figura 5.9C se puede observar que la conversión (%) de la copolimerización aumenta progresivamente con el tiempo para todas las composiciones estudiadas. De nuevo es posible observar que la presencia de HEA en la mezcla de alimentación provoca un aumento en la velocidad de reacción, es decir, que cuando la mezcla de monómeros en la alimentación es más rica en HEA, se obtiene mayor cantidad de copolímero en menos tiempo. Estos resultados se encuentran en concordancia con los obtenidos en el apartado de homopolimerización FRP de HEA donde se observó que el homopolímero de HEA reacciona rápidamente.

Conversión y composición (F) en confinamiento del copolímero BMA/HEA. El estudio de la conversión y composición de las reacciones de copolimerización de los monómeros BMA y HEA en confinamiento para diferentes composiciones de alimentación se ha llevado a cabo mediante RMN como se ha descrito en la parte experimental. La reacción de polimerización tuvo lugar dentro de la plantilla de AAO, en un horno a 60 °C, deteniendo la reacción tras 1-2 horas para obtener altas conversiones, entre el 80 y 90 %. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el polímero de extrajo de la plantilla de AAO con cloroformo deuterado (ver parte experimental) y se colocó en el tubo de RMN junto con la referencia interna (1,3,5

tribromobenceno (TBB)). A modo de ejemplo, en la figura 5.10 se muestran los espectros de la copolimerización de BMA/HEA: 1/1 vol/vol a: 0.5, 1 y 1.5 horas (de abajo a arriba).

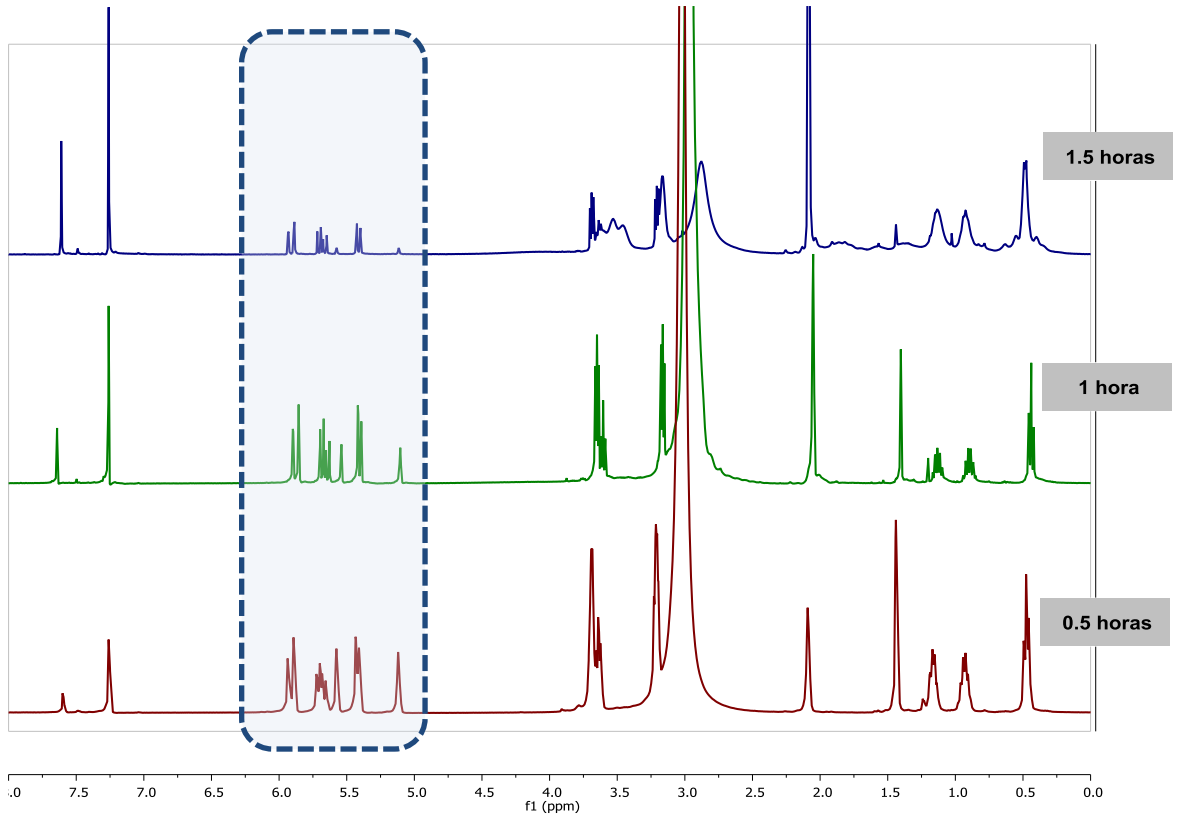


Figura 5.10. Espectros de RMN de la copolimerización de BMA/HEA:1/1vol en confinamiento a 60 °C, tras 0, 0.5, y 1 hora de reacción (de abajo a arriba).

En la figura 5.11 se muestran los resultados obtenidos de conversión de copolímero frente al tiempo en reacciones de confinamiento, utilizando una plantilla de 60 nm de diámetro y 50 µm de longitud de poro. Véase el ANEXO IV para conocer el desarrollo de los cálculos en la determinación de la conversión del copolímero para cada alimentación, en cada uno de los puntos.

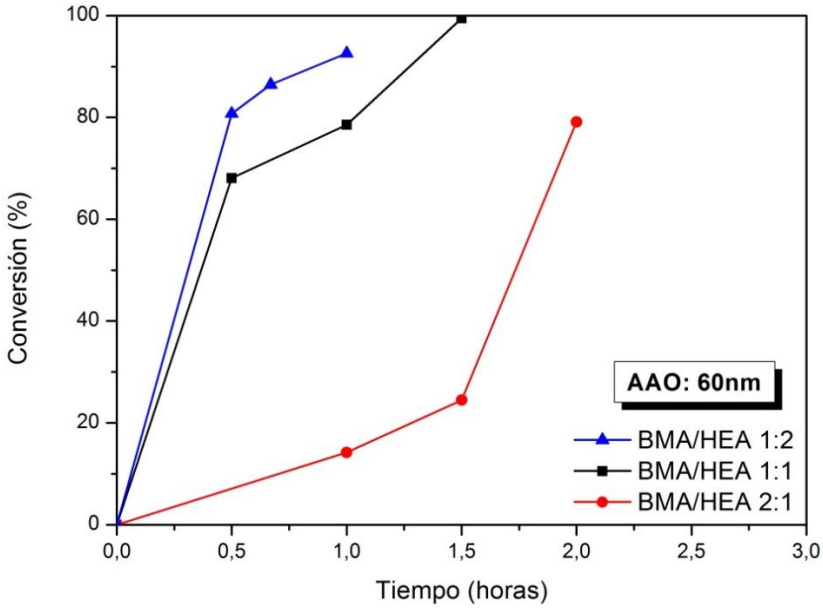


Figura 5.11. Conversión (%) de copolímero BMA/HEA frente al tiempo de reacción en confinamiento (60 nm).

Como se observa en la figura 5.11, la copolimerización en espacios restringidos aumenta la velocidad de la reacción respecto a la polimerización en masa, donde a las 2 horas de reacción se alcanzan conversiones entre el 40-70 % (ver figura 5.9). Además, en confinamiento han alcanzado la conversión máxima (≈100 %) antes de las 2 horas o se encuentran próximas (80 % en el caso BMA/HEA: 2/1).

Igualmente, con el aumento de HEA en la mezcla de alimentación, el sistema muestra una aceleración de la reacción como ocurría en la polimerización en masa. A título de ejemplo, tras 30 minutos de reacción:

- Para una mezcla con mayor contenido de BMA que de HEA, BMA/HEA: 2/1, se obtiene una conversión de ≈7 %.
- Para una mezcla con igual contenido de HEA y de BMA, BMA/HEA: 1/1, se obtiene una conversión de ≈31.5 %.
- Para una mezcla con mayor contenido de HEA que de BMA, BMA/HEA: 1/2, se obtiene una conversión de ≈80.7 %.

En esta ocasión, una mayor presencia de HEA en la mezcla afecta especialmente a la primera etapa de la reacción. Hasta los primeros 30 minutos se observa una velocidad de reacción máxima.

La composición final del polímero (F) se ha calculado a partir de la diferencia entre el valor de masa de monómero infiltrado en la plantilla y la masa que ha quedado sin reaccionar, respecto a la masa de polímero total obtenido. En el ANEXO V se encuentra el desarrollo de los cálculos descritos.

En la tabla 5.3, se muestran los resultados de la composición final del polímero obtenido, F_{BMA}, en las plantillas de AAO para las 3 mezclas de alimentación elegidas, f_{BMA}.

Tabla 5.3. Conversión y composición de copolímeros confinados (60 nm) a 60 °C durante 1-2 horas de reacción.

Alimentación BMA/HEA vol/vol	f_{BMA}	Conversión (%)	F_{BMA}
1/2	0.38	92.6	0.41
1/1	0.50	99.5	0.50
2/1	0.62	79.1	0.78

Según los resultados de la tabla 5.3, para la composición inicial de monómeros vol/vol, BMA/HEA: 1/2; BMA/HEA: 1/1 y BMA/HEA: 2/1, se han obtenido una composicion final de BMA en el copolimero de 0.41, 0.50 y 0.78, respectivamente, es decir el copolimero se enriquece en BMA.

Estos resultados de RMN se ven confirmados por espectroscopia infrarroja. Mediante los espectros obtenidos en ATR-FTIR se ha podido estimar la composición del copolímero obtenido en condiciones de confinamiento y en masa, a modo de corroboración de la técnica de RMN. Véase los cálculos llevados a cabo en el ANEXO VI.

A partir del análisis por ATR-FTIR se estima que la composición del copolímero BMA/HEA confinado con alimentación inicial de 1/1 vol/vol, es de BMA=51.6 % (F_{BMA}=0.52). El resultado obtenido para la misma alimentación de monómeros utilizando RMN es de BMA=49.6 % (F_{BMA}= 0.50). Como se puede observar, la diferencia entre los resultados obtenidos es mínima (<5 %) y se pueden considerar buenos métodos de estimación de composición de este copolímero, tanto por ATR como RMN.

Estudio comparativo de conversión en confinamiento y en masa

Los resultados de la copolimerización de BMA y HEA de una mezcla BMA/HEA: 1/1 vol/vol, polimerizado en condiciones confinamiento y en masa se representan en la figura 5.12.

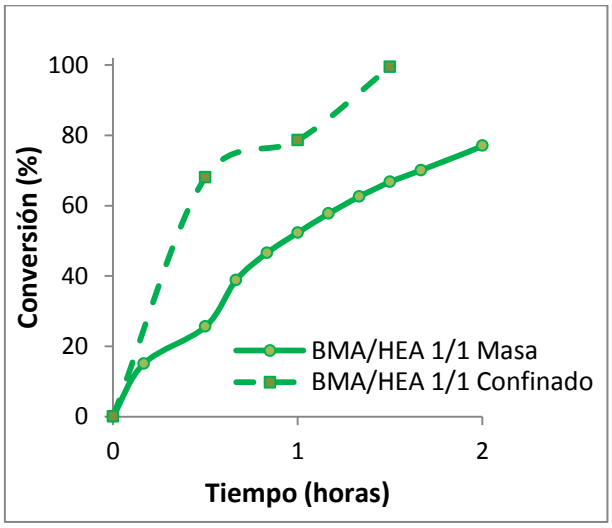


Figura 5.12 Conversión (%) frente al tiempo (horas) de la copolimerización de BMA/HEA 1/1 vol a 60°C en confinamiento y en masa.

Tal y como se observa en la figura, el confinamiento produce una mayor velocidad de reacción que en masa. Estos resultados están en concordancia con los resultados de homopolimerización en confinamiento obtenidos en nuestro laboratorio y en la bibliografía [14, 15]. Como se puede observar en las reacciones en condiciones restringidas, se produce el mismo efecto que ocurría para la polimerización en masa debido a la presencia de HEA, pero con mayor incremento de la velocidad de reacción debido al propio efecto de restricción del espacio (confinamiento).

Determinación de las relaciones de reactividad de BMA y HEA

El último objetivo del estudio cinético de la reacción de copolimerización en confinamiento es la determinación del valor de las relaciones de reactividad, $\mathbf{r_i}$, de las dos especies implicadas y ver si difieren de las obtenidas en masa. Para ello, mediante RMN, se ha determinado la composición de BMA en el polímero (F_{BMA}) para una serie de reacciones con distintas composiciones de alimentación, f_{BMA}: 0, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 0.87, 1, a bajas conversiones (≤15-20 %) para minimizar el error derivado del ajuste a la ecuación diferencial de copolimerización. Véase el ANEXO VII para el cálculo de f_{BMA}.

La composición de BMA en el polímero (F_{BMA}) se calcula, para cada una de las alimentaciones (f_{BMA}), a partir de los valores de las intensidades de los distintos protones de ambos monómeros y del copolímero (espectros RMN), mediante las ecuaciones 5.2 y 5.3 y teniendo en cuenta:

$I_{H\ BMA}=I_{d=5.25}$; $I_{H\ HEA}=I_{d=5.60}$

$I_{H\ PBMA}= (I_{d=0.88}-3I_{H\ BMA})/6$

$I_{3.25-4.25}=4I_{H\ HEA}+4I_{H\ PHEA}+2I_{H\ BMA}+2I_{H\ PBMA}$

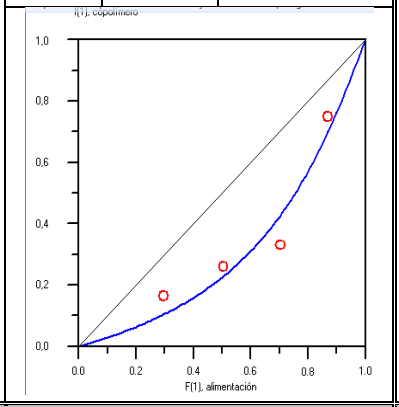
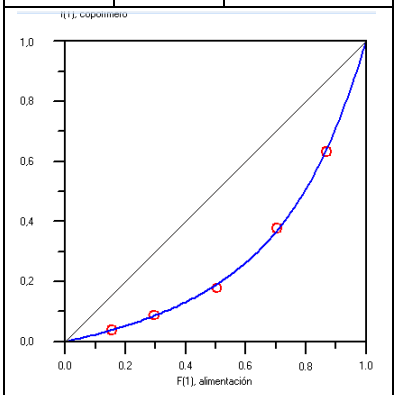
$$F_{BMA} = \frac{I_{\mathrm{H\ PBMA}}}{I_{\mathrm{H\ PBMA}}+I_{H\ PHEA}} \qquad \textbf{Ecuación 5.2}$$

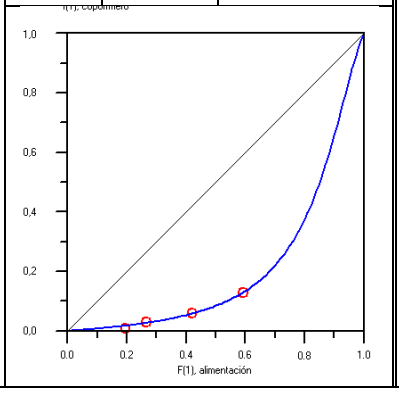
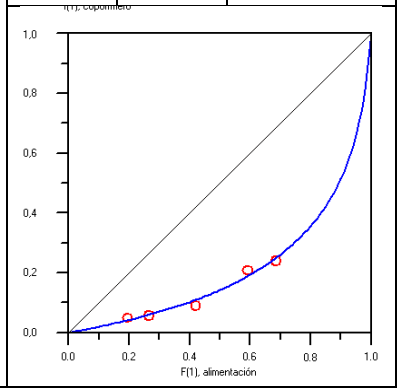
$$I_{H\ PHEA} = \frac{I_{d=3.25-4.25}-4I_{\mathrm{H\ HEA}}-2I_{\mathrm{H\ BMA}}-2(I_{\mathrm{H\ PBMA}})}{4} \qquad \textbf{Ecuación 5.3}$$

Para el cálculo de la relaciones de reactividad, se representan los valores de F_{BMA} obtenidos frente a los valores de f_{BMA}. Los valores de las relaciones de reactividad r_{BMA} y r_{HEA} se determinaron mediante el software *Copol* [16] para encontrar las mejores relaciones de reactividad de acuerdo a las ecuaciones generales de copolimerización radical a partir de dos tipos de ajuste. Un ajuste no lineal de mínimos cuadrados propuesto por Tidwell-Mortimer y Levenberg-Marquardt y un ajuste lineal propuesto por Finemann-Ross y Kelen-Tudos. Para cada caso, se ha elegido el ajuste que más se adapta a cada reacción, siendo éste el de Tidwell-Mortimer. Ver la Introducción del capítulo.

En la tabla 5.4 se resumen, en cuatro secciones (nanoreactores AAO; masa; masa+DMSO; masa+DMSO+DMF), las composiciones obtenidas para las distintas alimentaciones de los monómeros, las relaciones de reactividad r_{BMA} y r_{HEA} calculadas y el ajuste para cada una las reacciones de copolimerización junto con R^2. Igualmente se incluyen las representaciones de F_{BMA} frente a f_{BMA} y las curvas de ajuste del software, para cada uno de los 4 casos estudiados.

Tabla 5.4. Modelización mediante el software *Copol* para sistemas de polimerización BMA/HEA en confinamiento (60 nm), en masa y en disolución con DMSO y DMSO + DMF a 60°C. Se incluye la representación de los mismos y el ajuste del software.

Confinado (60 nm)					Masa				
f_{BMA}	F_{BMA}	r_{BMA}	r_{HEA}	Ajuste	f_{BMA}	F_{BMA}	r_{BMA}	r_{HEA}	Ajuste
0	0	**0.40**	**3.82**	**Tidwell-Mortimer R^2=0.915**	0	0	**0.31**	**4.62**	**Tidwell-Mortimer R^2=0.999**
0.295	0.165				0.153	0.039			
0.503	0.261				0.295	0.089			
0.703	0.332				0.503	0.179			
0.867	0.751				0.703	0.379			
1	1				0.867	0.633			
					1	1			

DMSO					DMSO+DMF				
f_{BMA}	F_{BMA}	r_{BMA}	r_{HEA}	Ajuste	f_{BMA}	F_{BMA}	r_{BMA}	r_{HEA}	Ajuste
0	0	**0.45**	**14.64**	**Tidwell-Mortimer R^2=0.991**	0	0	**0.08**	**5.50**	**Tidwell-Mortimer R^2=0.970**
0.194	0.010				0.194	0.050			
0.265	0.030				0.265	0.058			
0.419	0.061				0.419	0.090			
0.591	0.129				0.591	0.209			
1	1				0.684	0.240			
					1	1			

A continuación, en la figura 5.13 se representan los resultados de la composición obtenida (F_{BMA}) frente a la alimentación (f_{BMA}) para la copolimeración en confinamiento, en masa, y en presencia de DMSO y DMSO+DMF.

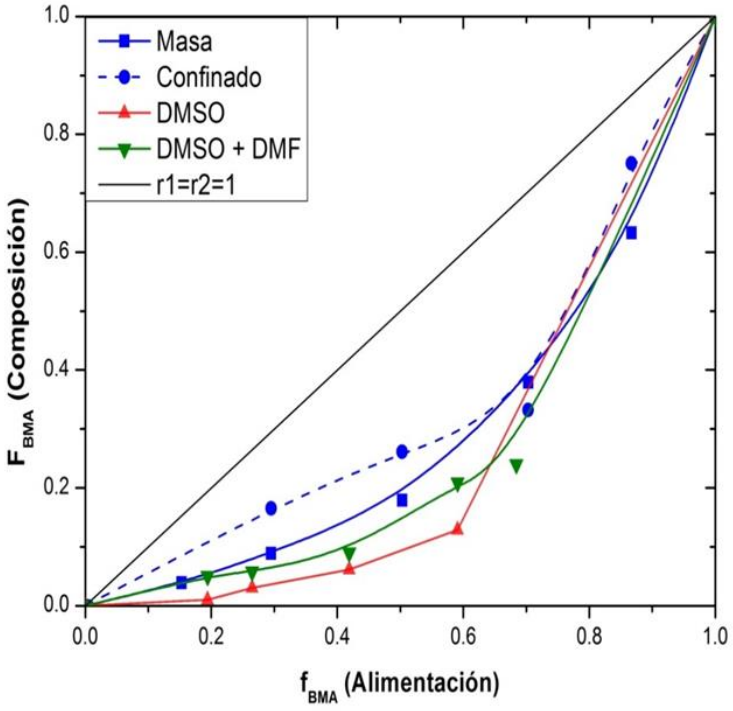


Figura 5.13. Alimentación f_{BMA} frente a composición F_{BMA} de copolimerizaciones en masa, en disolución con DMSO, con DMSO+DMF y en condiciones de confinamiento, todas ellas con conversión menor al 15-20%.

El modelado del conjunto de valores mostrado en la tabla 5.4 mediante el software *Copol*, dieron como mejor ajuste el método no lineal de Tidwell-Mortimer, todos ellos con un error de ajuste R^2 entre el 0.92 y 0.99. Los resultados de las relaciones de reactividad, r_{BMA} y r_{HEA}, para cada uno de los monómeros, BMA y HEA, se recogen en la tabla 5.5, junto con el valor de $r_{BMA}r_{HEA}$.

Tabla 5.5. Relaciones de reactividad de BMA y HEA para reacciones de copolimerización en condiciones de confinamiento, en masa, en disolución con DMSO y con DMSO+DMF.

Polimerización	Confinamiento	Masa	$Masa_{DMSO}$	$Masa_{DMSO+DMF}$
r_{BMA}	**0.40**	**0.31**	0.45	0.08
r_{HEA}	**3.82**	**4.62**	14.64	5.50
$r_{BMA}r_{HEA}$	1.52	1.42	6.62	0.43

Los valores de las relaciones de reactividad obtenidas en la copolimerización en masa concuerdan con el orden de las reportadas en bibliografía para un sistema similar, BA/HEMA, donde se obtuvo r_{BA}=0.18, r_{HEMA}=5.54, asumiendo el modelo terminal [17]. Estos resultados están de acuerdo con un mecanismo de transferencia de cadena intramolecular de acrilato que tiene un intenso efecto sobre la velocidad de polimerización y el orden de reacción aparente [17], como se ha documentado en numerosos estudios, por ejemplo, BA [18-20], MA [21] y n-dodecil acrilato (DA) [22].

En base a los resultados obtenidos se pueden hacer una serie de consideraciones acerca de la naturaleza de la secuencia del copolímero BMA/HEA:

Para todos los casos es descartable que el copolímero se trate de un polímero en bloque, ya que no se da $r_1 > 1$ y $r_2 > 1$.

El copolímero, en los casos de confinamiento o masa, no se ajusta de forma estricta a una tendencia clara, pero sí muestra una orientación a dos casos en concreto.

- Por un lado, los valores obtenidos indican que la polimerización en todos los experimentos estudiados podría corresponder al **caso VI** [13], mencionado en la introducción de este capítulo, donde r1>1, r2<1 (o r1<1, r2>1): uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las especies propagantes. En los primeros estadios de la copolimerización, las cadenas del copolímero contendrían una mayor proporción del monómero más reactivo. Es decir, que los radicales en crecimiento acabados en HEA son notablemente más reactivos frente a BMA para todos los casos, por lo que en primer lugar el copolímero se enriquecerá de HEA.
- Por otro lado, los valores de las relaciones de reactividad de la polimerización en confinamiento y en masa en concreto indican que puede tratarse del **caso IV** [13], con r1r2≈1 (en nuestro caso 1.4 y 1.5 ≈1): donde se da una copolimerización "ideal", en la cual la composición en el copolímero no necesariamente es la misma que la concentración inicial de la alimentación (los monómeros muestran la misma preferencia por adicionarse consigo mismos y con el otro monómero). Se puede decir que presenta un comportamiento ideal moderado ya que r1 y r2 no son muy diferentes.

Finalmente, cabe destacar que cuando el espacio para la reacción se ve restringido como ocurre en el confinamiento, el sistema reacciona manteniendo ambas reactividades, con un ligero cambio que vuelve al BMA algo más reactivo que en masa y al HEA algo menos, por lo que el confinamiento favorece al BMA pero mantiene al HEA como especie más reactiva en la reacción.

Cabe señalar que la diferencia de las relaciones de reactividad en la polimerización en masa con disolvente, es significativamente más grande que cuando se encuentran bajo condiciones de confinamiento. Se observa que la adición de un disolvente polar (DMSO) inclina drásticamente la diferencia de reactividades aumentando la de HEA, ya que la reactividad aumenta con el aumento de la polaridad del solvente [23]. Sin embargo, en esta ocasión la presencia de dos disolventes polares (DMSO+DMF) reduce dicho efecto. La adición de DMF en un sistema similar BMA/HEMA presentó el mismo efecto, ya que se redujo la reactividad de HEMA por ruptura del enlace intermolecular *H-bonding* o puente de hidrógeno, de modo que la reactividad de HEMA se volvió similar a la de BMA en dichas condiciones [17]. En el caso de la polimerización en presencia de DMSO+DMF queda casi nula la reactividad del BMA, por lo que dicha polimerización podría decirse que se trata del **caso I** [13], donde r1r2=0: se produce un crecimiento de cadena ligeramente alternante (no estructura perfecta alternada) porque uno de ellos, r_{BMA}, es muy cercano a 0.

5.3.2 Estudio cinético de la copolimerización FRP mediante DSC

El estudio cinético de la copolimerización de BMA y HEA tanto en confinamiento como en masa también se ha llevado acabo por DSC, tal y como se ha descrito en capítulos anteriores. La figura 5.14A recoge los termogramas correspondientes a las reacciones de copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ a 60 °C en plantillas AAO de 35 y 60 nm de diámetro y en masa, en función del tiempo de reacción (descontando el tiempo de inducción, t_{ind}). La figura 5.14B recoge los termogramas obtenidos en las reacciones de copolimerización a 50, 60 y 70 °C, llevadas a cabo en plantillas de 60 nm de diámetro en función del tiempo de reacción (descontando el tiempo de inducción, t_{ind}).

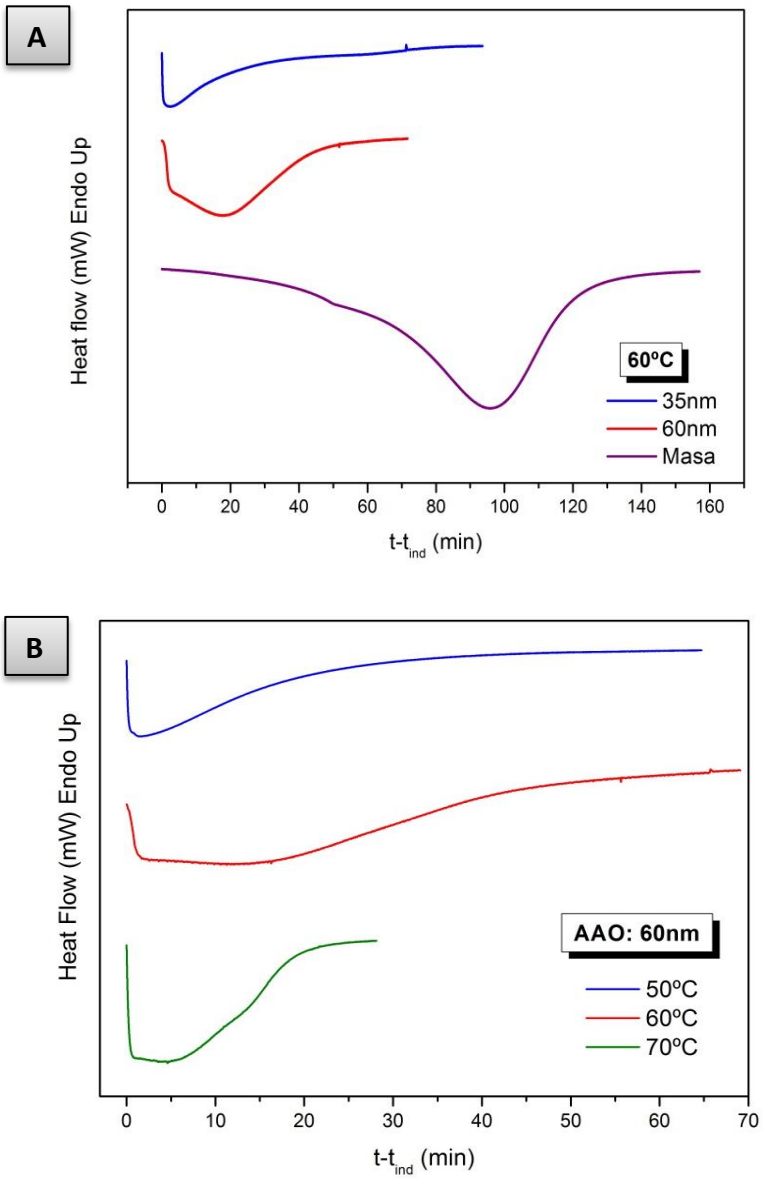


Figura 5.14. Termogramas correspondientes a la reacción de copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$: A) A 60 °C, en condiciones de confinamiento de 35, 60 nm y en masa; y B) En confinamiento de 60nm, a 50, 60 y 70 °C.

Los termogramas de la figura 5.14 muestran que las reacciones son todas exotérmicas. En todos los casos se observa tanto para confinamiento como para la reacción en masa, a las tres temperaturas estudiadas, un gran pico exotérmico correspondiente a la copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$. En el proceso isotérmico se observa un período de inducción correspondiente al tiempo necesario para comenzar la reacción que se recoge en la posterior tabla 5.6 (t_{ind}). Más tarde aparece del pico exotérmico correspondiente a la etapa de polimerización del cual se determina la entalpía (ΔH) y el calor de reacción (Q).

Un análisis detallado de las isotermas anteriores permite evaluar los siguientes parámetros de reacción: calor de reacción (Q), entalpía de la reacción (ΔH), tiempo de iniciación o inducción (t_{ind}), tiempo final (t_{fin}) y tiempo total de la reacción (t_{tot}).

A partir de un segundo barrido dinámico de -30 a 150 °C al que se ha sometido a todas las muestras, se comprueba si las reacciones habían terminado por completo en el proceso isotérmico, siempre que no muestren un calor residual durante este proceso. El único ensayo que mostró un calor residual fue la copolimerización en plantillas de 60 nm a 50 °C, donde la temperatura seleccionada no es capaz de proporcionar la energía suficiente para el proceso de polimerización. Es por ello que el termograma exhibe un calor residual como se muestra en la figura 5.15.

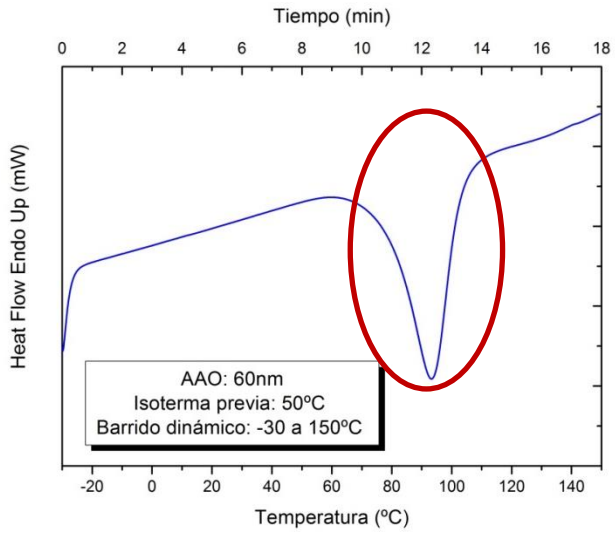


Figura 5.15. Calor residual obtenido durante el barrido dinámico de la copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ en 60nm, previamente sometida a una isoterma de 50 °C.

En este caso, el calor total de la reacción (Q_T) será igual a la suma del calor generado durante la isoterma (Q_1) a 50 °C (figura 5.14B-azul) y el área obtenida en el barrido dinámico (figura 5.15) correspondiente al calor residual (Q_2). Cabe destacar que el calor residual mostrado en la figura 5.15 respecto al calor total de la reacción, supone un 49 % del total.

De igual forma, a partir del segundo barrido dinámico se comprobó que el resto de las reacciones habían finalizado por completo en el proceso isotérmico, ya que, no mostraron ningún nuevo pico exotérmico que correspondiera al posible calor residual de reacción. En apoyo a estos resultados, está el hecho de que la Tg de P(BMA/HEA) (≈-5 °C) es menor que la

temperatura de reacción en todos los casos estudiados, y por tanto no debería experimentar un efecto vítreo ("glass effect") que limite la conversión.

A partir de las isotermas se ha calculado el calor de reacción total (Q_T) y, conociendo la masa de monómero introducida inicialmente para la reacción, se obtiene la entalpía de la reacción ΔH normalizada por unidad de masa (J/g). Dichos valores quedan recogidos en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Valores obtenidos mediante DSC de la reacción de copolimerización FRP de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ a 60 °C, en confinamiento de 35 y 60 nm y en masa.

Diámetro poro AAO (nm)	Temp. (°C)	t_{ind} (min)	t_{tot} (min)	Q (mJ)	ΔH (J/g)
35	50	*	120	2850**	475
	60	*	91	2021	259
60	50	*	65	5679**	418
	60	7	68	4042	258
	70	*	28	3250	428
Masa	60	155	157	10760	535
	70	8	94	4941	392

**Valores del orden de segundos.*
***Resultado de la suma del calor de reacción de la isoterma a 50°C (Q_1) y del calor residual obtenido durante el barrido dinámico (Q_2).*

A partir de los datos de la figura 5.14 y de la tabla 5.6 es posible extraer las siguientes conclusiones:

Primero, en condiciones de confinamiento la reacción de copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ se inicia de forma más rápida que en masa. Se observa que el tiempo de iniciación de la reacción (t_{ind}) en confinamiento es solo de unos cuantos segundos o minutos (en AAO de 60 nm, a 60 °C, es de 7 minutos), mientras que para la polimerización en masa es de más de 2.5 horas (a 60 °C). Dicha tendencia está de acuerdo con la bibliografía [15].

Segundo, el tiempo de reacción total (t_{tot}) de la polimerización disminuye con el confinamiento. La polimerización en masa a 60 °C, tiene lugar en 157 minutos, mientras que en confinamiento de 60 nm es de 68 minutos.

Tercero, los valores de la entalpía cuando la reacción transcurre en confinamiento varían entre 258 y 475 J/g, mientras que en masa varía de 392 a 535 J/g. Las diferencias en el caso del confinamiento son atribuibles, como ya se ha mencionado en otras ocasiones, a la metodología del experimento donde un error de pesada de ±0.5 mg supone ±100 J/g. Por ello, para el copolímero de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ en confinamiento, se considera una entalpía de reacción promedio (ΔH) de 356±102 J/g, y es un valor del mismo orden e intermedio al obtenido para las homopolimerizaciones de BMA (165±16 J/g) y de HEA (541 J/g). El resultado se encuentra dentro del rango reportado en la literatura para otro tipo de metacrilatos [15, 24].

Cuarto, para un mismo grado de confinamiento, 35 y 60 nm, cuanto mayor es la temperatura el tiempo total de la reacción (t_{tot}) es menor. Para las copolimerizaciones en plantillas de 60nm, a 50, 60 y 70 °C, el tiempo de reacción es de 65, 68 y 28 minutos, respectivamente. Estos resultados se confirman en el caso de 35nm, donde los t_{tot} a 50 y 60 °C son de 120 y 91 minutos. Cabe destacar que el tiempo de reacción dado a 50 °C, tanto en 35 como en 60 mn, está incompleto, ya que parte de la copolimerización tiene lugar en el siguiente barrido dinámico.

Finalmente, a partir de los datos de los termogramas anteriores es posible estudiar la cinética de reacción (evolución de las conversiones frente al tiempo) como se ha hecho en los casos estudiados en capítulos anteriores. La conversión (X) en diferentes tiempos se obtuvo mediante la ecuación:

$$X = \frac{1}{AH_T}\int_{t_0}^{t} QdT \quad \textbf{Ecuación 5.4}$$

donde ΔH_T es el calor total de reacción y Q es el flujo de calor de reacción correspondiente.

En la figura 5.16 se representa el tiempo total de la reacción (eliminando el tiempo de iniciación de la misma, t_{ind}) frente a la conversión de polímero.

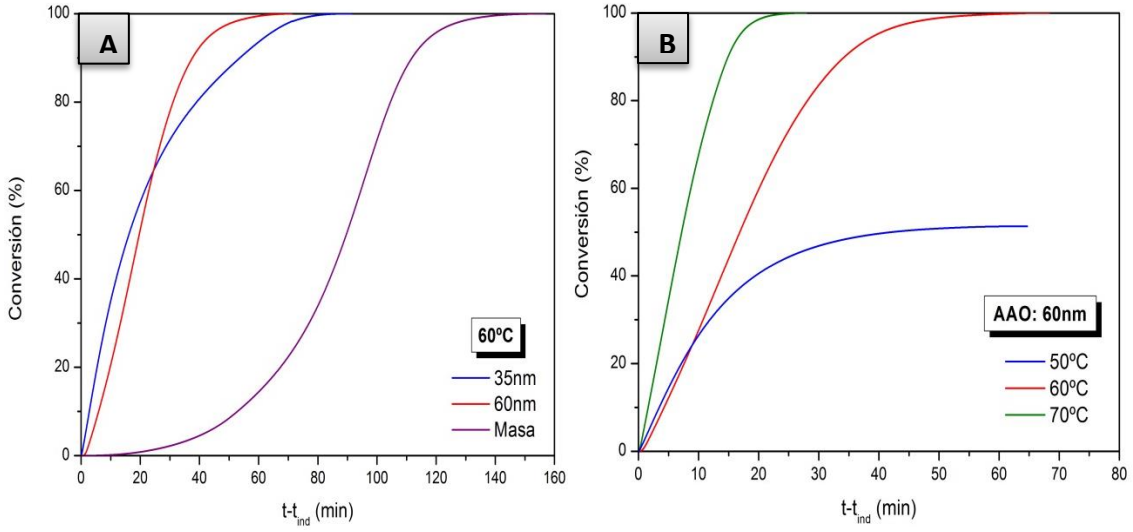


Figura 5.16. Cinética de la reacción de copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$: A) A 60 °C en condiciones de confinamiento de 35, 60 nm y en masa y B) En 60nm a 50, 60 y 70 °C de temperatura de reacción; ambos representando la conversión frente al tiempo de reacción.

Como se observa en la figura 5.16A, con el aumento del grado de confinamiento se obtiene para todos los casos una aceleración de la reacción. En un estudio previo se había comprobado que la restricción del espacio provoca una descomposición del iniciador más rápida y por tanto, un aumento de la velocidad de polimerización [14], lo que explica dichos resultados. Además, el aumento de calor dentro de un espacio confinado en comparación con la polimerización en masa, podría conferir a la reacción un efecto catalítico.

Por tanto, la reacción bajo condiciones de confinamiento supone para el sistema una disminución del tiempo total de la polimerización, y su efecto aumenta cuanto mayor es el grado de confinamiento.

En la figura 5.16A es posible observar también, que el transcurso de la reacción se puede dividir en dos regímenes cinéticos distintos. En la primera parte, la velocidad de polimerización es moderada y controlada, posiblemente con baja viscosidad y una alta difusión de las cadenas radicales libres. A continuación, con el aumento de la conversión, y por tanto de la viscosidad, probablemente disminuye la difusión de las cadenas radicales libres provocando un aumento en la velocidad de propagación en relación con la de terminación [25] (conocido como "terminación residual”). Este proceso de autoaceleración es conocido como efecto gel y normalmente conduce a una conversión limitante y una aceleración de la reacción.

Este efecto gel aumenta con el grado de confinamiento de la reacción, aunque en este sistema el efecto queda enmascarado en los confinamientos de mayor grado (60 nm). Cabe destacar que para las temperaturas y confinamientos seleccionados no se observa una conversión limitante en la copolimerización de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ (excepto en los casos a 50 °C), como se había observado en el caso del PMMA [15], posiblemente debido a la diferencia de valores de Tg.

En la figura 5.16B se muestra el efecto de la temperatura para un mismo grado de confinamiento (60 nm). Se observa que cuanto mayor es la temperatura de reacción, menor es el tiempo de polimerización. Cabe destacar que la evolución de la conversión mostrada para la polimerización a 50°C, como ya se ha comentado, representa solo una parte de la reacción ya que continuó durante el barrido dinámico posterior. En este caso la etapa isoterma supuso un 51 % de conversión de copolímero.

Finalmente, si se comparan los resultados del estudio cinético llevado a cabo por RMN y DSC (Figuras 5.12 y 5.16) se observa que, para la polimerización en confinamiento de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ a 60 °C estudiada por DSC, a los 70 minutos el monómero ha reaccionado completamente o en su mayoría, y por RMN se observa que a los 70 minutos se obtiene una conversión >80 %, por lo que *a priori,* ambas técnicas muestran resultados similares.

5.3.3. Propiedades del copolímero obtenido por FRP

La caracterización y evaluación de las propiedades más significativas del copolímero BMA/HEA nanoestructurado obtenido mediante polimerización FRP, en condiciones de confinamiento y su comparación en masa, se ha llevado a cabo utilizando las siguientes técnicas: cromatografía por permeación de gel (GPC), termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y ángulo de contacto (CA). Adicionalmente para el polímero nanoestructurado se han utilizado las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Para tener una visión general de las características de los copolimeros obtenidos en confinamiento, en la mayoría de los casos, se ha optado por estudiar para un copolímero de composición intermedia, $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$, en un amplio abanico de diferentes características

del mismo: peso molecular y polidispersidad, propiedades térmicas (Tg y estabilidad térmica), morfología, hidrofobicidad y propiedades mecánicas.

El peso molecular (Mn) y el índice de polidispersidad (PDI) del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido en confinamiento (140 nm) y en masa mediante FRP se recoge en la tabla 5.7, junto con los valores correspondientes de los homopolímeros estudiados anteriormente.

Tabla 5.7. Peso molecular y polidispersidad mediante GPC del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ en confinamiento y en masa, junto con los homopolímeros BMA y HEA.

Muestra	AAO (diámetro poro)	Mn (g/mol)	PDI (Mw/Mn)
BMA	300 nm	$32 \cdot 10^3$	2.3
	masa	$438 \cdot 10^3$	1.8
$BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$	**140 nm**	**$18 \cdot 10^3$**	**1.6**
	masa	**$442 \cdot 10^3$**	**2.2**
HEA	300 nm	$22 \cdot 10^3$	1.8

El peso molecular del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$, el del homopolímero de BMA y el del homopolímero HEA obtenidos en confinamiento, oscila entre $18 \cdot 10^3$ y $32 \cdot 10^3$ g/mol. Como se observa en la tabla 5.7, para todos los casos estudiados cuando el polímero se obtiene bajo condiciones de confinamiento su peso molecular se reduce significativamente respecto al obtenido en masa. Esta tendencia es la misma que la observada en estudios previos sobre la polimerización FRP de PMMA y de PS, realizados por B. Sanz y col. [15] y J. Giussi y col. [26]. El proceso de confinamiento causa cambios en las características físicas y químicas porque modifican, entre otros, los procesos de iniciación [27]. Además, la polidispersidad en el copolímero confinado pasa de 2.2 en masa a 1.6. Según las predicciones teóricas [10], en los casos en los que el valor de PDI es cercano a dos el modo de terminación sería transferencia de cadena o terminación por desproporción (BMA/HEA obtenido en masa). En los casos en los que es inferior a dos con mayor diferencia, los resultados sugieren que la combinación sería el modo de terminación predominante (BMA/HEA obtenido en confinamiento).

El peso molecular para el copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ y el homopolímero de BMA en masa, $442 \cdot 10^3$ g/mol y, $438 \cdot 10^3$g/mol respectivamente, está dentro del rango de otros polímeros acrílicos sintetizados en condiciones similares (el PMMA sintetizado en masa en condiciones similares es de $480 \cdot 10^3$ g/mol [14]).

La variación de temperatura de transición vítrea (Tg) de los copolimeros obtenidos en masa se muestra en la tabla 5.8 y en la figura 5.17. La tabla recoge los valores de Tg (a 20 °C/min) para los copolimeros BMA/HEA en masa con distintas composiciones y para el copolimero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido en confinamiento, en plantillas de 60 nm de diámetro y 100 µm de longitud.

Además, en la figura 5.17 se muestra la representación del valor de Tg obtenida aplicando el modelo de Flory-Fox para copolímeros con microestructura estadísticamente alterna, utilizando la ecuación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{BMA}}{T_{g_{BMA}}} + \frac{w_{HEA}}{T_{g_{HEA}}} \qquad \textit{Ecuación 5.5}$$

Donde w_{BMA} y w_{HEA} corresponden a las fracciones de peso de los respectivos monómeros en el copolímero y $T_{g_{BMA}}$ y $T_{g_{HEA}}$ sus valores de Tg, 31 y -20 °C, respectivamente.

Tabla 5.8. Resultados de Tg mediante DSC de copolímero en masa y confinado

Copolímero en masa	
% BMA*	**Tg (°C)**
0	-20
30	-30
40	-23
46	-13
64	-5
79	4,
100	31

Copolímero confinado (60 nm)	
% BMA*	**Tg (°C)**
50	-3

**Calculado mediante ATR-FTIR.*

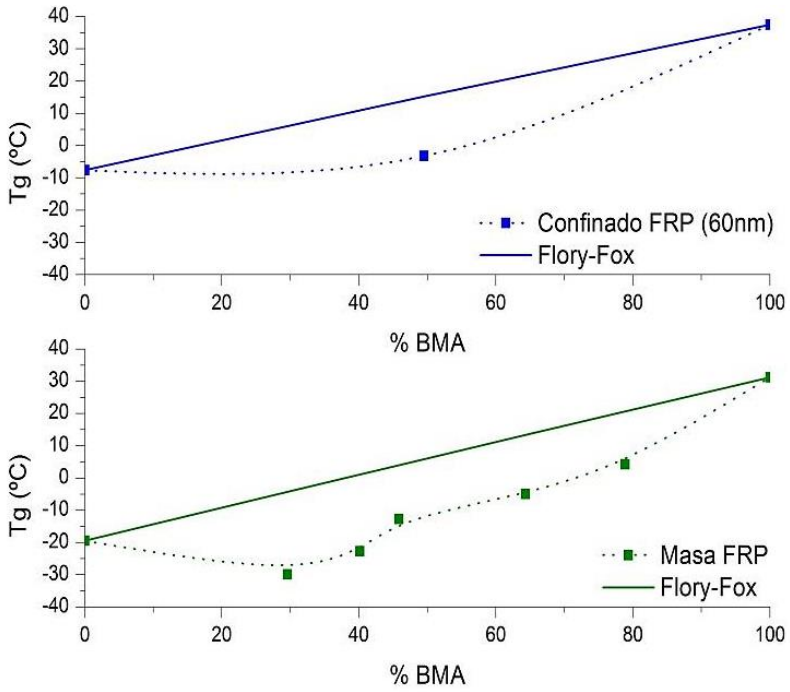


Figura 5.17. Representación de Tg (°C) frente a composición de BMA (%) en el copolímero BMA/HEA confinado (60 nm) de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$. y en masa (línea discontinua + símbolo), junto con la representación del modelo de Flory-Fox a los dos sistemas (línea continua).

En la tabla 5.8 se observa que el valor de Tg del copolímero (%BMA=50 %) obtenido por FRP en masa, alrededor de -13 °C, se encuentra intermedio del valor mostrado por los homopolímeros de BMA y HEA, siempre admitiendo una variación debida al error de medida y sensibilidad del equipo ±2 °C. Con el confinamiento del material, el valor de la Tg aumenta a -3°C. Este resultado es similar al que se ha encontrado en otros trabajos de la bibliografía y anteriormente en nuestro laboratorio. En el caso del PMMA, se explicó por el hecho de que una restricción del espacio reduce la movilidad de las cadenas de los polímeros a lo largo de la pared del nanoporo de alúmina, causada por la interacción entre los enlaces de hidrógeno entre PMMA y grupos hidroxilo [28]. Así pues, el confinamiento produce un aumento de la temperatura de transición vítrea, en consonancia con la bibliografía [15, 26, 29-35].

Como se puede observar en la figura 5.17, el valor de la Tg tiende generalmente a aumentar cuando el copolímero en masa obtenido es más rico en BMA. A partir de un 30 % de contenido en BMA en la cadena polimérica, la Tg del copolímero tiene una tendencia moderada al crecimiento.

Además, como se observa en la figura 5.17, los modelos de Flory-Fox calculados tanto para masa como para confinado, no se ajustan a los valores obtenidos experimentalmente, lo que

indica que estos dos sistemas de polimerización no se caracterizan por ser polímeros estadísticos o aleatorios. Como ya se vio anteriormente, puede que los radicales en crecimiento acabados en HEA sean notablemente más reactivos frente a BMA para todos los casos y a pesar de que en confinamiento la adición de las diferentes especies es más "ideal", hay una tendencia hacia la homopolimerización consecutiva de los dos monómeros.

El estudio de la estabilidad térmica del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido en masa mediante FRP se recoge en la figura 5.18, donde se representa la pérdida de masa (%) y la derivada de la misma pérdida (%/°C) frente a la temperatura (°C).

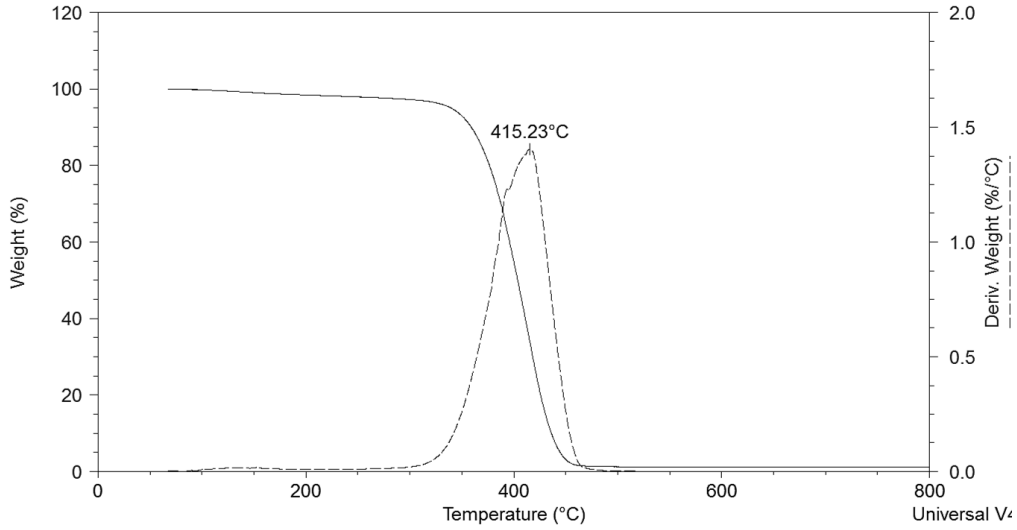


Figura 5.18. Termograma de copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ en masa obtenido mediante FRP.

Como se observa en la figura 5.18, el copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ es estable térmicamente hasta los 330 °C, donde se observa el inicio de una deflexión que acaba en 415 °C con la pérdida total de la masa. El máximo de pérdida de masa se encuentra intermedio entre los obtenidos para los dos homopolímeros de los que está compuesto, donde se tenía para BMA 333 °C y para HEA 427 °C.

El estudio de hidrofilicidad/hidrofobicidad de las muestras obtenidas bajo condiciones de confinamiento, en comparación con las obtenidas en masa, proporciona información sobre la influencia de la nanoestructuración del copolímero en la hidrofobicidad del mismo.

Las medidas de ángulo de contacto sobre la superficie del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$, obtenido en plantillas con 200 nm de diámetro de poro y 1 µm de longitud y eliminando la alúmina previamente, muestran un valor de ángulo de contacto de 68±5°, mientras que para el mismo polímero obtenido en masa es de 86±4°. El resultado que produce el efecto del confinamiento está de acuerdo con otros resultados de la bibliografía, que están de acuerdo con la teoría de Wenzel [7, 14, 36, 37], en que la rugosidad dada por los nanopilares disminuye la hidrofobicidad de la muestra.

La hidrofilicidad/hidrofobicidad de un material proporciona una orientación básica para la elección de posibles aplicaciones en relación con esta propiedad, como por ejemplo, estudios de biocompatibilidad del material para dispositivos biomédicos. Es por ello, que con la variación de la composición del presente sistema de copolímeros, sería posible abarcar un amplio rango de hidrofobicidad/hidrofilicidad "a la carta" y con él un alto campo de aplicabilidad del material según su interacción con el agua en la superficie.

La caracterización morfológica del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ nanoestructurado obtenido por copolimerizacion FRP en plantillas AAO de distinta relación de aspecto (L/D): 714 (:50000/70) y 5 (:1000/200) se muestra en la figuras 5.19A-D. Las figuras 5.19A y 5.19B recogen las imágenes de la plantilla 70nmx50µm fracturada con el copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ en su interior. La figura 5.19B corresponde a una ampliación de la 5.19A. Las figuras 5.19C y 5.19D corresponden a una plantilla AAO 200nmx1µm fracturada en la que de nuevo no se ha eliminado ni el aluminio ni la alúmina.

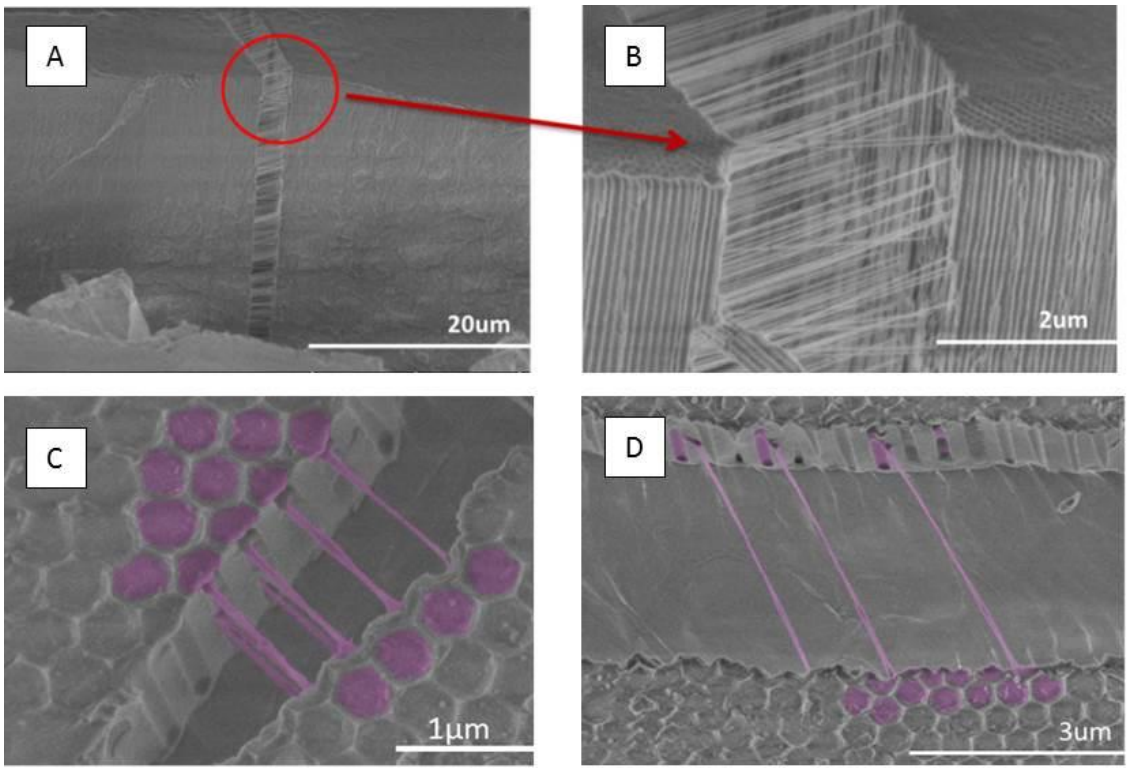


Figura 5.19. Imágenes de SEM de la sección de una fractura de la plantilla tras el proceso de copolimerización en AAO de: A) y B) 70 nm y 50 µm; B) y C) 200 nm y 1 µm. ***Se han coloreado las fibras poliméricas para facilitar la visualización.***

Como se observa en las figuras 5.19A-C, a través de una grieta, el copolímero se ha sintetizado satisfactoriamente en el interior de los poros de forma homogénea y las fibras presentan cierta elasticidad. Además, la superficie está libre de polímero como muestran las figuras 5.19B y 5.19C. El polímero nanoestructurado presenta forma de fibras de 50nm de diámetro con cierta flexibilidad (figura 5.19C).

En las figuras 5.19C y 5.19D se observa la vista superior de una grieta (con mayor diámetro pero menor longitud de poro que la mostrada en la 5.19A y 5.19B) donde es posible ver los poros totalmente llenos, desde la superficie hasta el fondo, en todas las nanocavidades. Además, se observa una buena continuidad del polímero a lo largo de todo el poro. En dichas imágenes se observan fibras de polímero estiradas que muestran flexibilidad y capacidad de estiramiento del copolímero, alcanzando 4 µm para una longitud inicial de 1 µm (figura 5.19D).

La topografía y propiedades mecánicas del copolímero de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido bajo condiciones de confinamiento se estudiaron mediante AFM una vez eliminada la plantilla AAO por disolución de ésta. Las muestras se observaron tanto en un ambiente inerte (atmósfera N_2) como en medio acuoso (en condiciones de hinchado). El estudio se llevó a cabo para una muestra obtenida a partir de una plantilla de 200 nm de diámetro de poro y 1 µm de longitud del mismo. Las imágenes de topografía del polímero nanoestructurado en ambiente seco y en medio acuoso se muestran en la figura 5.20. Como se observa en la figura 5.20B, las muestras hinchadas ofrecen mejor resolución de la morfología y un mejor contacto punta-muestra.

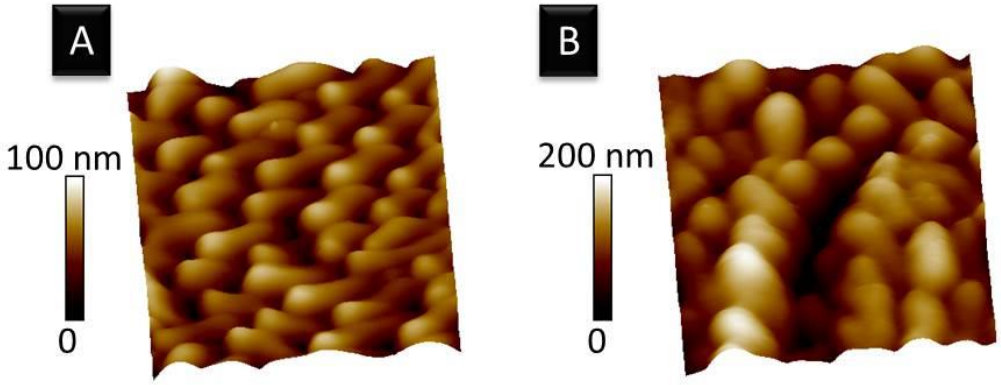


Figura 5.20. Imágenes de AFM ($2.5\ \mu m$ x $2.5\ \mu m$) de copolímero $BMA_{0.5}$-$HEA_{0.5}$ nanoestructurado en seco (A) y en ambiente acuoso (B).

Como se observa en ambas figuras, los nanopilares poliméricos libres de alúmina se sustentan rectos por sí solos y se encuentran homogénea y ordenadamente distribuidos en la superficie. La influencia del agua muestra una variación considerable en el tamaño de los nanopilares del copolimero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$, lo que indica su capacidad de hinchado. El diámetro de los nanopilares, estimado como la media de valores entre 8 pilares medidos, se incrementa de 180±30 nm a 270±65 nm. El hinchado produce un incremento de volumen (o capacidad de hinchado para este material) que se calcula a partir de la ecuación:

$$Capacidad\ de\ hinchado\ (\%) = {r_2^2}/{r_1^2}\ x\ 100 \qquad \textit{Ecuación 5.6}$$

El valor de hinchamiento para el copolímero $BMA_{0.5}$-$HEA_{0.5}$ es por tanto del 225 %.

Las propiedades nanomecánicas de polímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ nanoestructurado y en film se estudiaron en medio acuoso, una vez hinchados en equilibrio, mediante el mismo AFM. Dicha técnica ya se ha utilizado en ocasiones anteriores para varios procesos de medida con el mismo fin [38-40]. En la figura 5.21 se muestran las curvas de Fuerza vs Indentación (A) para el copolímero nanoestucturado en nanopilares libres (negro) y para un film del copolimero (gris) y los histogramas del módulo de Young, E, con curvas de fuerza de N>900 del copolímero sintetizado en confinamiento (B) y del polímero en masa (C), con sus desviaciones estándar tomadas como el error. Nótese que la escala horizontal es diferente para cada distribución.

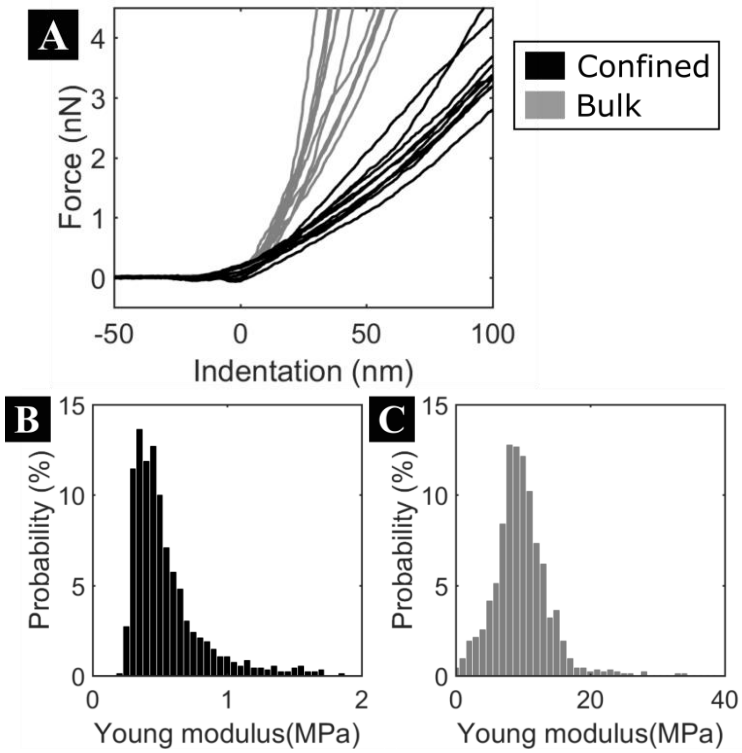


Figura 5.21. Curvas de Fuerza vs Indentación (A) para nanopilares (negro) y films (gris). Histogramas del Módulo de Young, con E de valor: B) Confinamiento: E=0.54±0.26 MPa; y C) Masa: E=9.9±5.8 MPa. La escala horizontal es diferente para cada distribución.

En la figura 5.21A, la curva de fuerza frente a indentación obtenida mediante análisis nanomecánico, muestra considerables diferencias en valores de elasticidad entre ambas topografías. Por ejemplo, para una carga de 4 nN, la indentación del nanopilar es de 100 nm mientras que en el film es menos de 50 nm.

Los histogramas de frecuencia del módulo de Young provienen del promedio de cientos de curvas de los dos polímeros sintetizados, en confinamiento (figura 5.21B) y en masa (figura 5.21C). La fuerte influencia de la nanoestructuración en este material puede observarse

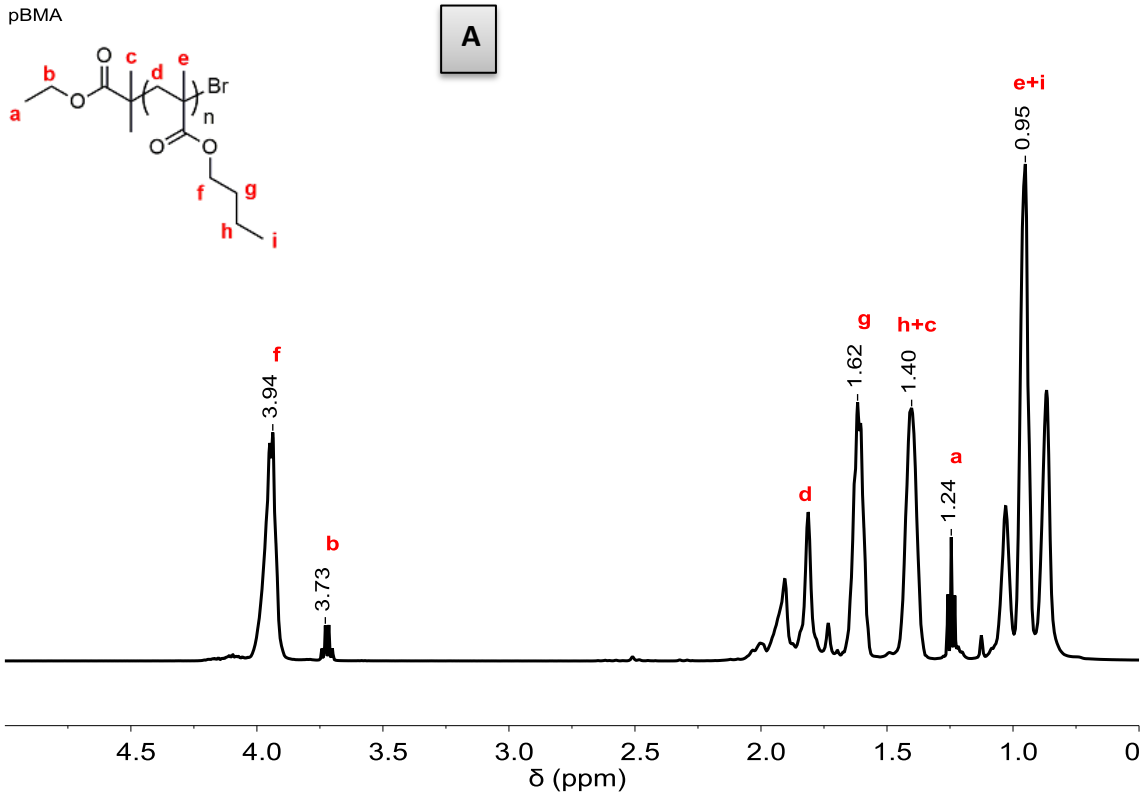
rápidamente: los nanopilares muestran un comportamiento más blando con 0.5±0.3 MPa, que el material no nanoestructurado, que alcanza un valor de 10±6 MPa.

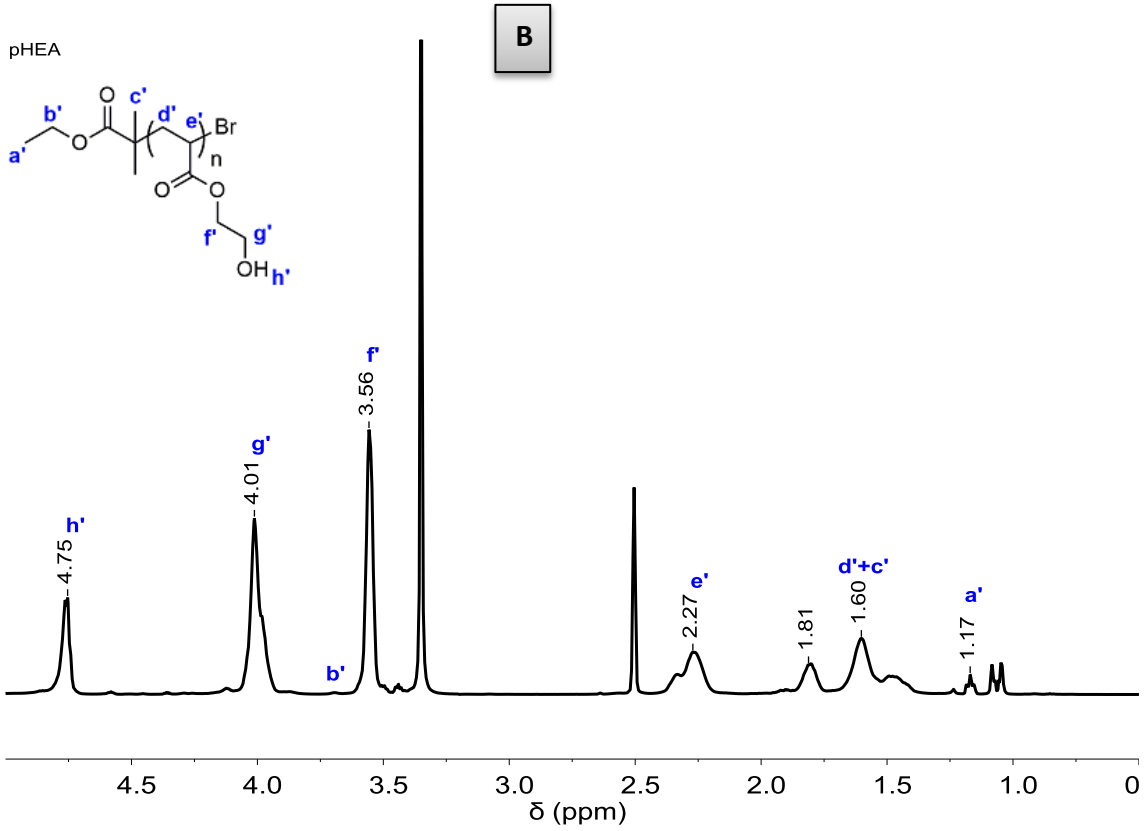
La nanoestructuración de materiales, además del hinchado en agua, favorece que se produzca este efecto de disminución de la rigidez aunque hay que tener en cuenta que el copolímero obtenido en confinamiento presenta una menor cantidad de butil metacrilato en su estructura (ATR-FTIR: 52 %BMA) que el sintetizado en masa (ATR-FTIR: 64 %BMA), y este monómero es el que imparte rigidez al sistema.

El conjunto de resultados muestra que se han obtenido una serie de copolímeros BMA/HEA nanoestructurados con distinta composición por polimerización FRP con propiedades térmicas, mecánicas, de hinchamiento y de hidrofobicidad que se pueden ajustar en función de la composición y del grado de confinamiento.

5.3.4. Estudio cinético de la copolimeriación ATRP mediante RMN

Para el estudio de la reacción ATRP por medio de la Resonancia magnética nuclear, se ha comenzado por la identificación de la estructura química del copolímero BMA/HEA, lo cual permite posteriormente determinar la composición de los copolímeros obtenidos en condiciones de confinamiento y en masa. Para ello, inicialmente se estudió y analizó el espectro de cada homopolímero y de los copolímeros en mayor profundidad, ya que la incorporación de EBiB en el mecanismo de reacción ATRP obliga a reidentificar la estructura de (BMA/HEA)+EBiB en el espectro obtenido. En la figura 5.22 se identifican cada una de las señales obtenidas en los espectros con una letra y se asigna cada una de ellas a uno de los protones de las estructuras químicas representadas. En la figura 5.22 se recoge la estructura y espectro del homopolímero de PBMA (A), del homopolímero PHEA (B) y de un copolímero en masa con F_{BMA}=0.7 (C), todos ellos obtenidos mediante ATRP.


pBMA
A
a
b
c
d
e
Br
n
f
g
h
i
3.94
3.73
1.62
1.40
1.24
0.95
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
δ (ppm)


pHEA
B
a'
b'
c'
d'
e'
Br
n
f'
g'
OH
h'
4.75
4.01
3.56
2.27
1.81
1.60
1.17
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
δ (ppm)

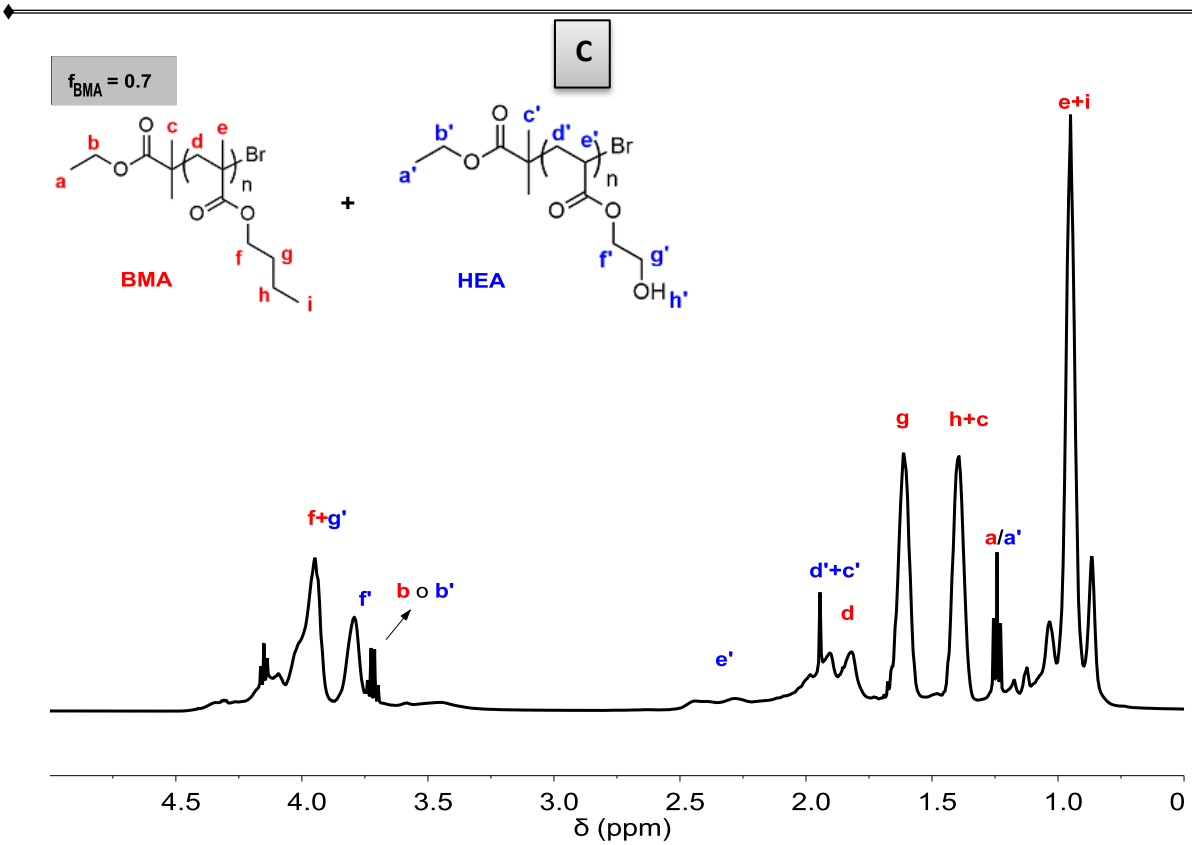


Figura 5.22. Espectros de RMN y estructuras con asignación de protones para polímeros obtenidos mediante ATRP en masa a 90 °C durante 30 minutos de A) PBMA, B) PHEA, C) P(BMA-co-HEA) con f_{BMA}=0.7.

Como se observa en las figuras 5.22A y B y C, ha sido posible identificar todas las señales que aparecen en ambos espectros, de acuerdo a la estructura química esperada. Por tanto, dada la separación clara entre señales, es posible cuantificar las cantidades de cada monómero en todo momento. A modo de ejemplo, en la figura 5.22C, se muestra el espectro del copolímero con f_{BMA}=0.7 y las asignaciones correspondientes. La asignación de la estructura de base del copolímero es la misma que la que se realizó para copolímeros FRP. Sin embargo, en esta ocasión aparecen, además, las señales correspondientes al anclaje del monómero al EBiB: **a**, **b** y **c** en 1.24, 3.73 y 1.40 ppm, respectivamente, correspondiente al anclaje de BMA y las señales **a**, **b** y **c** a 1.24, 3.73 y 1.77 ppm, respectivamente, correspondientes al anclaje del monómero HEA.

En la figura 5.23 se recogen algunos de los espectros de los copolímeros sintetizados en masa con distintas composiciones iniciales de monómero.

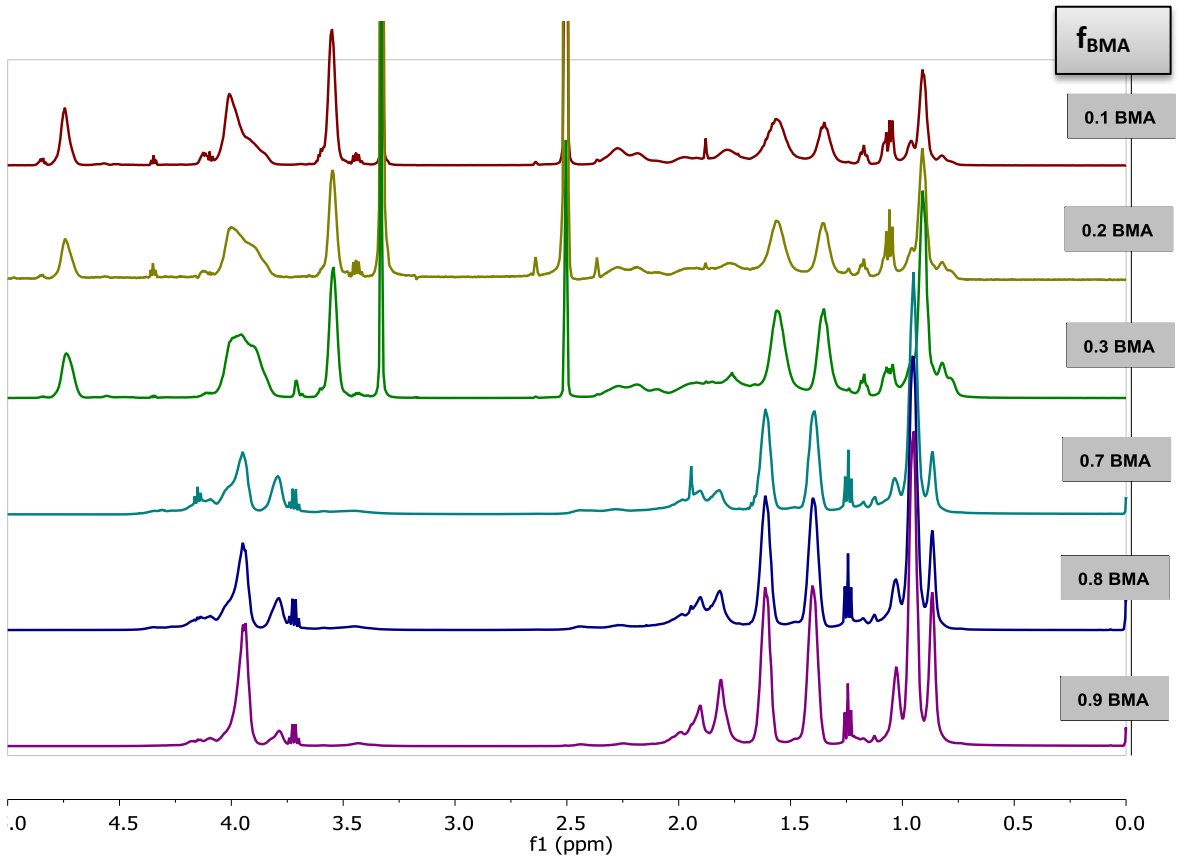


Figura 5.23. Espectros de copolímeros BMA_x-HEA_y en masa en el rango de 0 a 5 ppm. Polimerización a 90 °C durante 30 minutos.

En el caso de los espectros de los copolímeros con f_{BMA}= 0.1, 0.2 y 0.3, las señales que se observan en 2.5 ppm corresponden al DMSO utilizado como disolvente. En el caso de los copolímeros con f_{BMA}=0.7, 0.8 y 0.9, la señal del cloroformo utilizado para disolver el polímero queda fuera del espectro ya que aparece en 7.2ppm. La señal en 3.4 ppm corresponde a impurezas de metanol del proceso de purificación.

Haciendo uso de los espectros tanto de los homopolímeros como de los copolímeros en masa, ha sido posible identificar los espectros obtenidos de copolímeros en confinamiento. Previamente, para el caso de los copolímeros confinados fue necesario deconvolucionar las señales obtenidas en los espectros debido a la baja resolución de los mismos provocado por señales adicionales muy significativas.

En la figura 5.24 se muestra, a título de ejemplo, la deconvolución del espectro correspondiente al copolímero con f_{BMA}=0.7 obtenido en confinamiento (60 nm). Las señales se han deconvolucionado una a una para obtener un espectro que permite identificar más claramente las señales más relevantes del espectro.

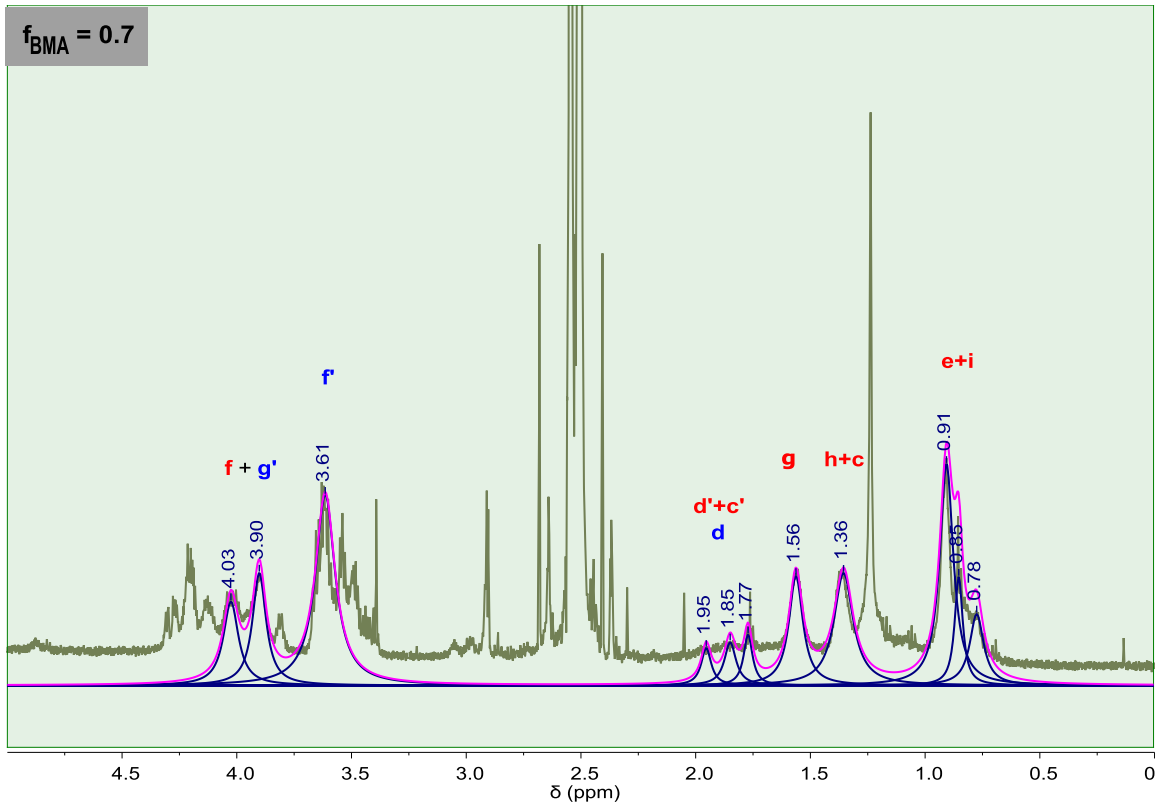


Figura 5.24. Espectro original y deconvoluciones realizadas sobre el mismo. Copolímero ATRP confinado en 60nm con f_{BMA}=0.7.

El mismo proceso se ha realizado para todos los copolímeros ATRP obtenidos en confinamiento para alimentaciones, f_{BMA}: 0.1, 0.2, 0.3, 0.7, 0.8 y 0.9. En la figura 5.25 se muestran los correspondientes espectros deconvolucionados. A partir ellos, se determinaron las diferentes composiciones (F_{BMA}).

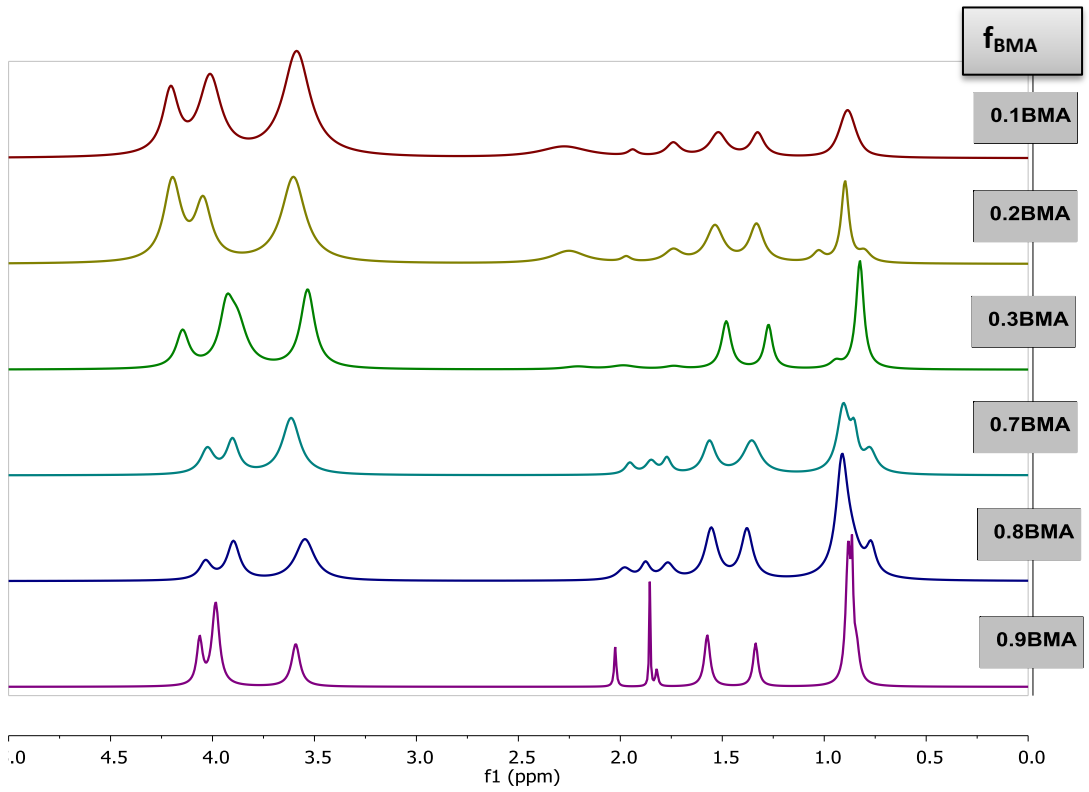


Figura 5.25. Conjunto de espectros deconvolucionados de copolímeros BMA_x-HEA_y en confinamiento (60nm) en el rango de 0 a 5 ppm.

Composición del copolímero BMA/HEA en confinamiento y en masa. La determinación de la composición de cada copolímero sintetizado se llevó a cabo a partir de las señales a δ = 0.7-1.05 ppm (señales e + i de BMA) y 3.56 o 3.79 ppm (señales f' para HEA), véase figura 5.22C o 5.24, empleando la ecuación 5.7 y teniendo en cuenta:

$I_{H\ PHEA}=I_{d=3.56\ o\ 3.79}/2$

$I_{H\ PBMA}= I_{0.7\text{-}1.05}/6$

$$F_{BMA} = \frac{I_{\mathrm{H\ PBMA}}}{I_{\mathrm{H\ PBMA}}+I_{H\ PHEA}} \qquad \textit{Ecuación 5.7}$$

$$F_{BMA} = \frac{I_{d=0.7-1.05}/6}{I_{d=0.7-1.05}/6+ I_{d=3.56\ o\ 3.79}/2} = \frac{I_{d=0.7-1.05}}{I_{d=0.7-1.05} +3\times I_{d=3.56\ o\ 3.79}}$$

Siendo I la integración de la curva deconvolucionada.

La tabla 5.9 muestra para diferentes alimentaciones de BMA (f_{BMA}), la composición del copolimero, expresado como fracción molar de BMA (F_{BMA}), tanto para la copolimerización en confinamiento (60nm) como en masa y, adicionalmente, la conversión de copolímeros en masa (%) obtenida mediante análisis gravimétrico.

Tabla 5.9. Conversión y fracción molar de BMA en los copolímeros (F_{BMA}) obtenidos a partir de los espectros de RMN para polímeros obtenidos a 90 °C y 30 minutos de reacción.

f_{BMA}	Masa		Confinado (60 nm)
	Conversión (%)*	F_{BMA}	F_{BMA}
0	3	0	0
0.1	9	0.24	0.08
0.2	11	0.33	0.12
0.3	12	0.43	0.21
0.7	11	0.69	0.34
0.8	15	0.76	0.46
0.9	19	0.89	0.55
1	29	1	1

**La conversión se ha obtenido mediante análisis gravimétrico convencional.*

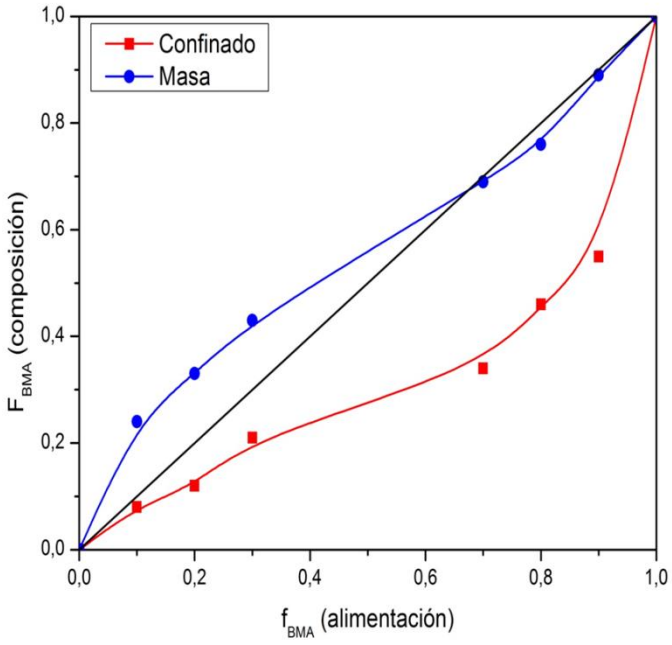
Como se observa en la tabla 5.9, la composición del copolímero obtenido por ATRP en masa es similar a la de alimentación, excepto para los primeros valores, mientras que en copolimerización en confinamiento la composición obtenida difiere bastante de la alimentación suministrada. Cabe destacar que para la copolimerización en confinamiento, en los primeros estadios de la polimerización, el copolímero se enriquece mucho más en HEA.

Al igual que en la copolimerización, FRP, el estudio de la composición del copolímero BMA/HEA en función de la alimentación monomérica permitió estudiar las relaciones de reactividad del sistema.

Determinación de las relaciones de reactividad de BMA y HEA. Al igual que en caso de la copolimerización FRP, **e**n primer lugar, se calcula y representa la fracción molar de BMA en

los copolímeros (F_{BMA}) frente a las diferentes fracciones de alimentación de BMA (f_{BMA}), tanto para el caso de polimerizaciones en confinamiento como en masa. Los resultados se representan en la figura 5.26, junto con la línea de tendencia.

Las relaciones de reactividad r_{BMA} y r_{HEA} se determinaron usando el software *Copol* [41]. Dicho software, como ya se mencionó en la polimerización FRP, lleva a cabo dos tipos de ajuste para encontrar las mejores relaciones de reactividad de acuerdo a las ecuaciones generales de copolimerización radical: un ajuste lineal y un ajuste no lineal de mínimos cuadrados. Para ambos casos se ha seleccionado el ajuste no lineal de Tidwell-Mortimer ya que es el que más se adapta a cada tendencia (con un ajuste de: Masa R^2=0.997; Confinado R^2=0.975). En la tabla recogida junto a la figura 5.26 se muestran los resultados de las relaciones de reactividad obtenidas (r_{BMA} y r_{HEA}) para el polímero obtenido en confinamiento y en masa.



	Confinado	Masa
r_{BMA}	0.04	0.66
r_{HEA}	1.58	0.30
$r_{BMA}r_{HEA}$	0.06	0.20

Figura 5.26. Fracción molar de BMA (F_{BMA}) en el copolímero BMA/HEA vs composición de alimentación monomérica (f_{BMA}). Se representa el polímero en masa (azul) y confinado (rojo) comparados con la tendencia ideal (negro). Relaciones de reactividad para copolimerizaciones ATRP bajo condiciones de confinamiento y en masa obtenidos mediante el ajuste no lineal de Tidwell-Mortimer (Tabla).

En el caso de la polimerización en masa, cuando la alimentación de BMA es inferior a 0.6 (f_{BMA} <0.6), la figura 5.26 muestra que hay una fuerte tendencia a la incorporación de BMA.

La preferencia de incorporación de HEA y BMA se iguala cuando la alimentación de BMA es más alta en la mezcla (f_{BMA}> 0.6) para el mismo caso.

Como se observa en la tabla, en el caso de la condición en masa, los valores de **r1r2** se aproximan al **caso I,** expuesto en la introducción de este capítulo [13], donde **r1r2≈0, r1<1 y r2<1**. En este caso, "cada uno de los monómeros se adicionará preferentemente al otro monómero y viceversa y la composición del copolímero tiende hacia la alternancia". Es decir, que la polimerización en masa copolimeriza estadísticamente con una distribución aleatoria de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena del copolímero. Además, el punto azeotrópico se encuentra en una fracción molar de 0.6 de BMA.

Sin embargo, cuando la copolimerización se produce en condiciones de confinamiento, el sistema muestra una mayor incorporación de HEA en todos los casos de alimentación, viéndose acentuada a partir de f_{BMA}> 0.6. En esta ocasión, según los valores de las relaciones de reactividad, el crecimiento de cadena puede ajustarse a dos posibles tendencias.

- Por un lado, los valores obtenidos indican que la polimerización podría corresponder al **caso VI** [13], donde r1>1, r2<1 (o r1<1, r2>1): uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las especies propagantes. En este caso, las cadenas del copolímero contendrían una mayor proporción del monómero más reactivo (HEA).
- Por otro lado, los valores obtenidos indican que podría corresponder al **caso I** [13] donde r1r2=0 y uno de los valores de r es pequeño y el otro es cero: la composición del copolímero tiende hacia la alternancia pero no de forma perfecta.

La primera opción parece más probable que suceda, dado el enriquecimiento en HEA que se había observado en los primeros estadios de la copolimerización. Por tanto, se puede concluir que las condiciones de confinamiento en ATRP favorecen a la incorporación de HEA en la muestra y esto puede ser debido a varias razones, entre otras, a los enlaces OH de las paredes de los nanoporos activados que hayan quedado sin reaccionar o a que los enlaces anclados con el complejo y ligando sean más afines a la adición de HEA. Por otro lado, al ser una especie que ya mostraba a 60 °C en la polimerización FRP un carácter muy exotérmico, puede que a 90 °C y con restricción de espacio, el aumento de calor en el nanoreactor favorezca también a una mayor incorporación de HEA. Además, a altas temperaturas (en este caso 90 °C) se hipotetiza que el aumento de la energía cinética interrumpe más puentes

de hidrógeno que a temperaturas más bajas debido al aumento del movimiento molecular [3].

Comparación de las relaciones de reactividad para mecanismos de polimerización FRP y ATRP. En la tabla 5.10 se recogen los resultados de r_{BMA} y r_{HEA} obtenidos para copolímeros obtenidos en la copolimerizacion ATRP en confinamiento y en masa y los que se obtuvieron anteriormente mediante copolimerización FRP, y en la Figura 5.27 la representación de la composición (F_{BMA}) frente a la alimentación (f_{BMA}) para ambos mecanismos.

Tabla 5.10. Relaciones de reactividad para copolimerizaciones ATRP y FRP bajo condiciones de confinamiento y en masa obtenidos mediante el ajuste no lineal de Tidwell-Mortimer.

	ATRP 90°C Confinado	ATRP 90°C Masa	FRP 60°C Confinado	FRP 60°C Masa
r_{BMA}	**0.04**	0.66	**0.40**	0.31
r_{HEA}	**1.58**	0.30	**3.82**	4.62
$r_{BMA}r_{HEA}$	**0.06**	0.20	**1.52**	1.42

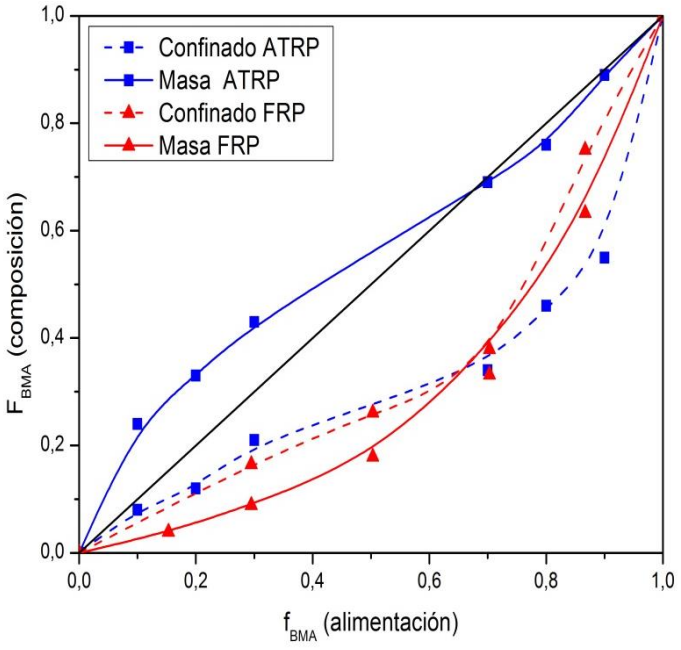


Figura 5.27. Fracción molar de BMA (F_{BMA}) en el copolímero BMA-HEA vs alimentación monomérica (f_{BMA}). Resultados de polímeros en masa (continuo) y confinado (punteado) polimerizados mediante ATRP (azul) y mediante FRP (rojo) comparados con la tendencia ideal (continua negra).

Como se observa en la figura 5.27, la tendencia observada para el desarrollo de la cadena en el copolímero es similar para la polimerización FRP en confinamiento y en masa y la polimerización ATRP en confinamiento. Sin embargo, destaca la diferencia en la tendencia de polimerización ATRP en masa.

La relación de reactividades, r_{BMA} y r_{HEA}, para la polimerización FRP en confinamiento y en masa y la polimerización ATRP en confinamiento señala al HEA como monómero más reactivo en la reacción. Cabe destacar que ambas relaciones de reactividad en la copolimerización ATRP en confinamiento, disminuyen significativamente respecto a los del sistema polimerizado mediante FRP, en la que la reactividad del BMA, r_{BMA}, es prácticamente nula. Es destacable también que la polimerización ATRP en masa muestra relaciones de reactividad ligeramente bajas y muy igualadas.

La bibliografía no ofrece demasiados resultados donde se comparen valores de relaciones de reactividad en los mecanismos de reacción estudiados. Cabe citar el estudio realizado por De la Fuente JL. y Fernández-García M., y col, sobre la copolimerización FRP y ATRP del MMA y BA. Los autores destacan que la concentración global de los radicales que determinan la velocidad de copolimerización, depende del equilibrio establecido entre las especies activas y latentes, y por lo tanto del sistema iniciador/catalizador utilizado en la reacción [42]. Estos resultados pueden explicar las diferencias encontradas en nuestros dos sistemas de polimerización ATRP y FRP, máximo, considerando, que las copolimerizaciones se han realizado a distintas temperaturas (a 60 °C en FRP y 90 °C en ATRP) y que puede causar diferencias clave en el crecimiento de la cadena y la reactividad de las especies.

5.3.5. Propiedades del copolímero obtenido por ATRP

La caracterización y evaluación de las propiedades más significativas de los copolímeros BMA/HEA nanoestructurados obtenidos mediante polimerización ATRP, en condiciones de confinamiento y su comparación en masa, se ha llevado a cabo utilizando las mismas técnicas que en el caso de la copolimerización FRP: Resonancia magnética nuclear (RMN) y Cromatografía por permeación de gel (GPC), para la determinación del peso molecular y la polidispersidad; Termogravimetría (TGA) para la determinación de la estabilidad térmica; Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la determinación de la temperatura de transición vítrea y Ángulo de contacto (CA) para la determinación de la hidrofilidad/hidrofobicidad. Adicionalmente se ha utilizado la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) para la determinación de la morfología y propiedades mecánicas de los polímeros nanoestructurados.

La determinación de pesos moleculares aproximados de los copolímeros obtenidos bajo condiciones de confinamiento (60 nm) y en masa a 90 °C y 30 minutos de reacción se ha llevado a cabo a partir de los espectros de RMN, ver Figura 5.23 y 5.25 del apartado anterior. Tras la identificación de cada señal del espectro, el peso molecular se calcula a partir de la señal del compuesto EBiB (2-bromoisobutirato de etilo) presente en cada una de las cadenas formadas en el copolímero. Por tanto, el Mn del copolímero se determina mediante la siguiente ecuación 5.8:

$$Mn_{copol} = n\,(Mn(BMA) \times F_{BMA} \times I_{H-BMA} + Mn(HEA) \times F_{HEA} \times I_{H-HEA}) + Mn(EBIB)$$

Ecuación 5.8

$$Mn_{copol} = \frac{\left(Mn(BMA) \times F_{BMA} \times \left({}^{I_{e+i}}/_{6}\right) + Mn(HEA) \times F_{HEA} \times \left({}^{I_{f'}}/_{2} \right) \right)}{{}^{I_b}/_{2}} + Mn(EBIB)$$

Siendo ${}^{I_b}/_{2}$ el área ponderada de la señal b del EBIB y Mn (EBiB)=195.05g/mol.

Mediante la expresión anterior, se estiman las unidades de BMA y HEA presentes en la cadena de polímero polimerizadas a partir de una molécula individual de EBiB.

A modo de ejemplo, en la figura 5.28 se muestra la determinación del peso molecular para el copolímero con f_{BMA}=0.7 en masa.

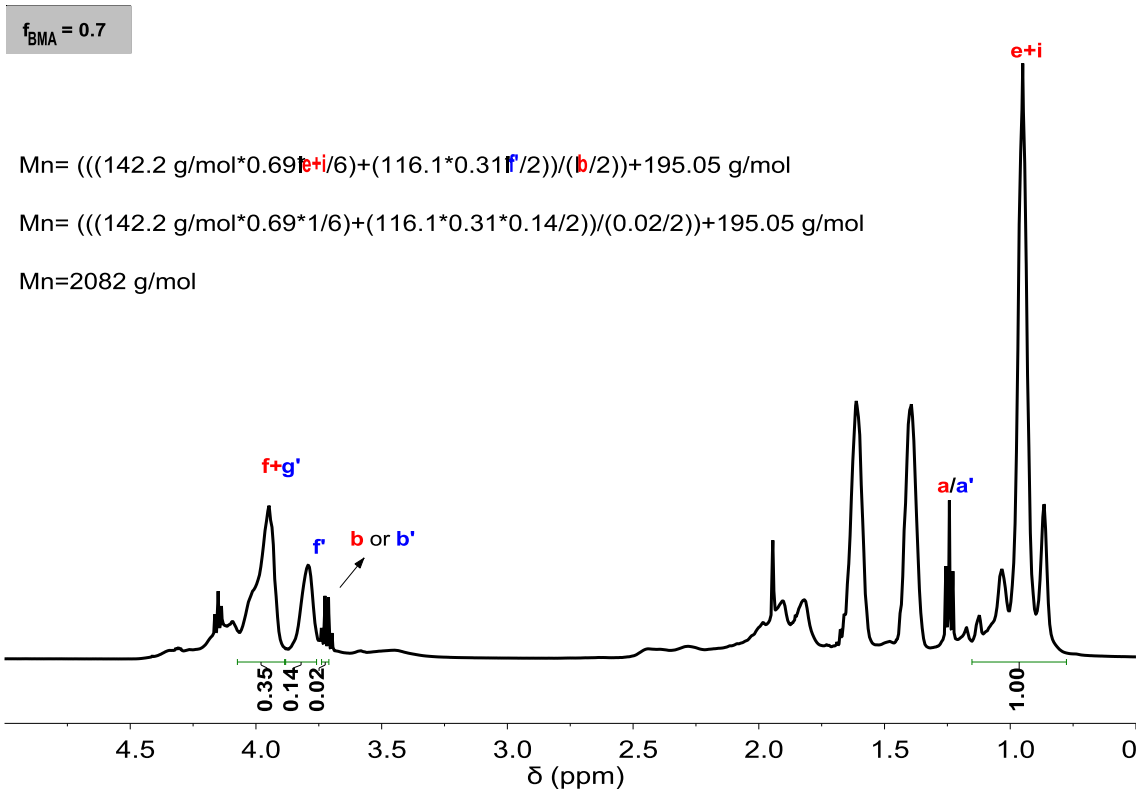


Figura 5.28. Espectro y cálculos específicos para determinar el peso molecular Mn del copolímero con f_{BMA}=0.7.

Realizando el mismo cálculo, a partir del espectro correspondiente de cada copolímero sintetizado por ATRP, se obtiene el Mn aproximado de todas las muestras. La tabla 5.11 recoge los valores del peso molecular estimado obtenido por RMN para los copolímeros obtenidos para diferentes valores de alimentación de BMA (f_{BMA}), tanto en confinamiento como en masa. Además, en la misma la tabla se recogen los valores del peso molecular promedio en número, así como la polidispersidad (PDI) determinados mediante GPC, en el caso de los copolímeros obtenidos en masa. Debido a la baja cantidad de material obtenido en la copolimerizacion en confinamiento, no fue posible determinar el Mn de los copolímeros por quedar fuera de los límites de sensibilidad del equipo de GPC.

Tabla 5.11. Fracción molar de BMA en los copolímeros (F_{BMA}) y peso molecular obtenidos a partir de los espectros de RMN de los copolímeros sintetizados a 90 °C y 30 minutos en confinamiento (60 nm) y en masa. Peso molecular y PDI obtenidos mediante GPC de los copolímeros sintetizados en masa.

f_{BMA}	Confinado (60nm)		Masa			
	F_{BMA}	Mn* (g/mol)	F_{BMA}	Mn* (g/mol)	Mn** (g/mol)	PDI**
0	0	-	0	$3.5\cdot10^3$	-	-
0.1	0.08	$6.4\cdot10^3$	0.24	$2.3\cdot10^3$	$2.5\cdot10^3$	1.2
0.2	0.12	$2.4\cdot10^3$	0.33	$1.9\cdot10^3$	-	-
0.3	0.21	$1.3\cdot10^3$	0.43	$2.7\cdot10^3$	$3.6\cdot10^3$	1.3
0.7	0.34	$1.5\cdot10^3$	0.69	$2.1\cdot10^3$	$4.4\cdot10^3$	3,3
0.8	0.46	$1.4\cdot10^3$	0.76	$2.1\cdot10^3$	$5.6\cdot10^3$	2,6
0.9	0.55	$1.1\cdot10^3$	0.89	$2.3\cdot10^3$	$6.9\cdot10^3$	3,0
1	1	-	1	$3.0\cdot10^3$	$7.3\cdot10^3$	1.2

**Valores obtenidos mediante RMN*
***Valores obtenidos mediante GPC*

Como se observa en la tabla, los valores calculados mediante RMN presentan una disminución general del Mn cuando los polímeros se sintetizan bajo condiciones de confinamiento, tal y como se esperaba. Conviene señalar que estos cálculos pueden conducir a cierto error debido a que la cantidad de polímero obtenida es mínima (por trabajar a baja conversión) y los espectros, a veces, presentan restos de impurezas (aunque se "purifican" las señales y se deconvolucionan las bandas). Por tanto, aunque se trata de un valor absoluto, el error experimental asociado puede ser muy grande.

Para obtener resultados de Mn más fiables, en el caso de la polimerización en masa se procedió su estudio mediante GPC. Como se observa en la tabla 5.11, cuanto mayor es el contenido de BMA en la mezcla de partida, mayor peso molecular y polidispersidad presentan las muestras. Excepto cuando se trata de BMA puro, que el peso de molecular aumenta pero la polidispersidad baja a prácticamente 1.

Para explicar las diferencias encontradas entre los valores de RMN y GPC, conviene recordar que todas las muestras anteriores se han sintetizado a 90 °C durante 30 minutos y sus conversiones se encuentran entre el 10 y el 20 %, excepto para el homopolímero de BMA que se obtuvo un 29 %. Teniendo en cuenta que el grado de polimerización promedio en

número (DPn) es de 100 y que el grado de conversión es del 29%, en base a los cálculos de *A. B. Dwyer y col*, (para un 95 % de conversión se tiene un peso molecular Mn de 20000 g/mol) [43], el peso molecular que le correspondería al BMA sería Mn= 6100 g/mol. En este caso se ha obtenido un peso molecular de $7.3 \cdot 10^3$ g/mol, por lo que los resultados se encuentran dentro del rango esperado.

La **temperatura de transición vítrea** de los copolímeros BMA/HEA obtenidos por copolimerizacion ATRP en plantillas AAO (de 60 nm de diámetro y 100 µm de longitud) y en masa (a 20 °C/min) se muestra en la tabla 5.12. En la figura 5.29 se muestran los valores de Tg frente a la composición F_{BMA}.

Tabla 5.12. Temperatura de transición vítrea, Tg (°C), de copolímeros obtenidos mediante ATRP en confinamiento (70 °C, *overnight*) y en masa (90 °C, 30 minutos).

	Masa		Confinado (60 nm)	
f_{BMA}	F_{BMA}	Tg (°C)	F_{BMA}	Tg (°C)
0	0	-12	0	-
0.1	0.24	-9	0.08	-14
0.3	0.43	3	0.21	-6
0.7	0.69	5	0.34	7
0.9	0.89	18	0.55	21
1	1	20	1	-

Como se observa en la tabla 5.12, la temperatura de transición vítrea para el copolímero obtenido en confinamiento para una alimentación $f_{BMA}<0.5$, es menor que en masa. Pero cuando $f_{BMA}>0.5$, los copolímeros confinados muestran una Tg mayor que en masa. En general, para un composición $F_{BMA}>0.24$ todos los copolímeros en confinamiento poseen un valor de Tg mayor que en masa, debido a los efectos de confinamiento, en consonancia con la bibliografía [15, 26, 29-35].

Este resultado se puede explicar porque para $f_{BMA}<0.5$ es posible que se observe mayoritariamente la Tg correspondiente al HEA, ya que la incorporación de BMA en el copolímero es muy pequeña ($F_{BMA}<0.34$). Sin embargo, para una alimentación con $f_{BMA}>0.5$,

se tiene una F_{BMA}>0.34, donde la presencia de BMA en la composición del copolímero es suficiente para aumentar la Tg.

Dada la posibilidad de obtener un polímero estadístico cuando la polimerización por ATRP es en masa, se ha realizado la modelización de Tg mediante la Ley de Flory-Fox como se recoge en la figura 5.29A, además de representarse los valores de Tg experimentales obtenidos para copolímeros en confinamiento. En la figura 5.29B se comparan los valores de Tg obtenidos mediante FRP y ATRP, en confinamiento y en masa.

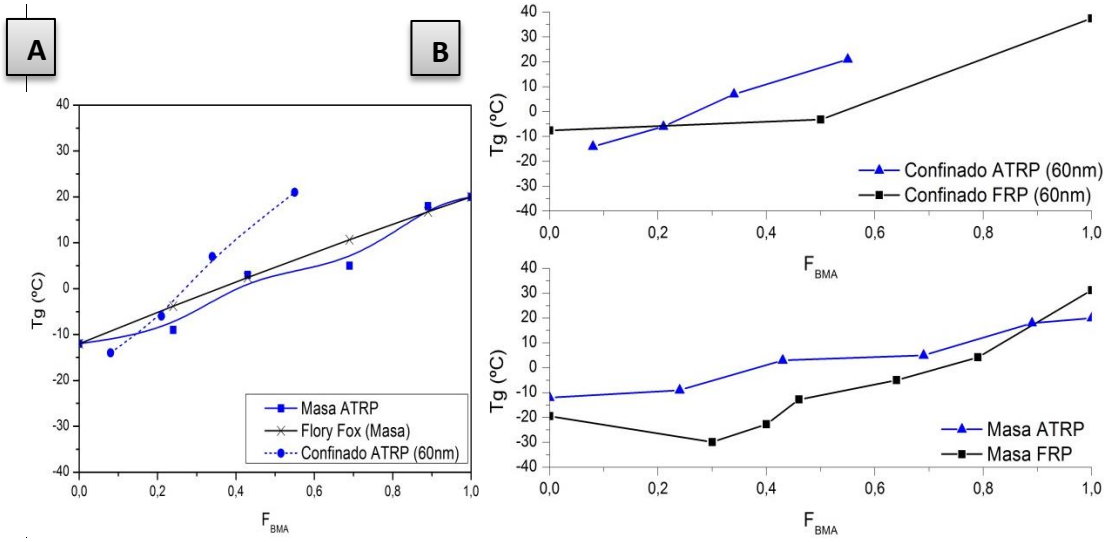


Figura 5.29. Representación de Tg de los polímeros en confinamiento y en masa y representación del ajuste Flory-Fox en masa (A). Comparación de Tg de polímeros obtenidos por ATRP y FRP en confinamiento y en masa (B).

Como se observa en la figura 5.29A, los copolímeros obtenidos en confinamiento mediante ATRP poseen un valor de Tg más elevado que el obtenido en masa (excepto para f_{BMA}=0.1). Además, la Tg de los polímeros en masa obtenidos por ATRP se ajusta en gran medida a un modelo de Flory-Fox, por lo que apoya nuestra hipótesis para hablar de un polímero estadístico, tal y como se comentó en el estudio de las relaciones de reactividad en ATRP.

En la figura 5.29B se puede observar que los copolímeros tanto en confinamiento como en masa obtenidos mediante ATRP muestran valores de Tg más elevadas que los obtenidos mediante FRP, aunque cabe destacar que las diferencias no son demasiado significativas.

El estudio de la **estabilidad térmica de los copolímeros** de BMA/HEA obtenidos mediante copolimerizacion ATRP en plantillas de AAO de 60 nm, se ha llevado a cabo para dos

copolímeros, uno más rico en alimentación de HEA (f_{BMA}=0.3) y otro más rico en BMA (f_{BMA}=0.7), y para los distintos copolímeros obtenidos en masa.

Los resultados obtenidos para los polímeros en masa y en confinamiento se muestran en las figuras 5.30 y 5.31, respectivamente, donde se representa la pérdida de masa (%) y la derivada de la misma pérdida (%/°C) frente a la temperatura (°C).

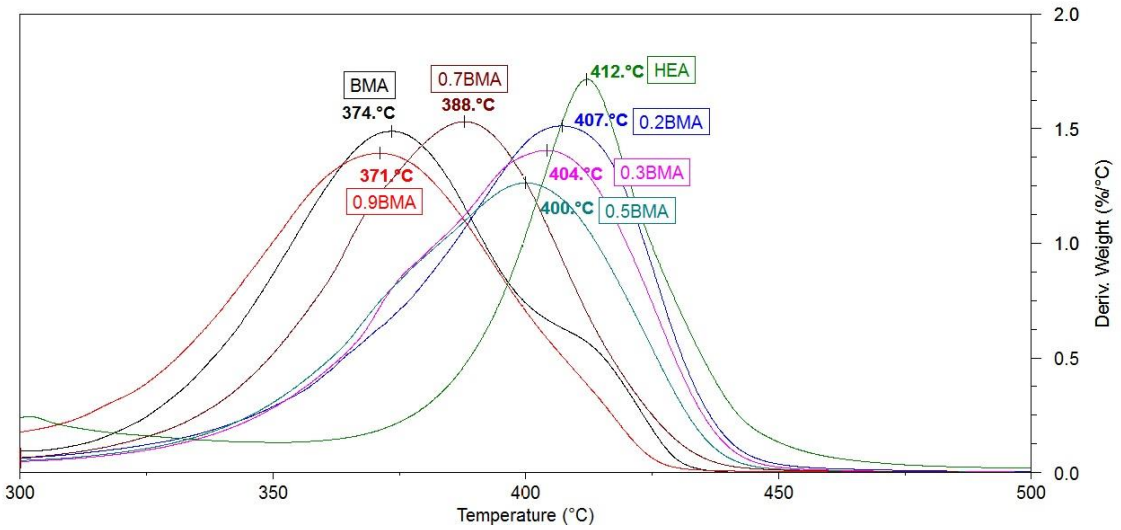


Figura 5.30. Resultados de TGA: Derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura para copolímeros con distinta alimentación obtenidos mediante ATRP en masa.

Como se observa en los termogramas, la estabilidad térmica, definida por el inicio de degradación de los copolímeros en masa, varía entre 308 y 379 °C, dependiendo de la composición del copolímero, siendo menos estable cuanto mayor es el %BMA.

El análisis más detallado del termograma, mediante la derivada de la pérdida de masa, permite observar que todos los copolímeros muestran un pico significativo entre 371 y 412 °C. Dicha temperatura corresponde con la alta probabilidad de despolimerización térmica, donde se alcanza un máximo de descomposición de las cadenas más largas y abundantes que forman el copolímero. La temperatura de descomposición máxima disminuye conforme aumenta el %BMA.

Por tanto, es posible correlacionar la presencia de BMA en la muestra con la degradación térmica de la misma.

El estudio de la influencia del confinamiento en la degradación térmica de los copolímeros se ha realizado para dos composiciones de alimentación distintas, una más rica en BMA

(f_{BMA}=0.7) y otra más rica en HEA (f_{BMA}=0.3), y se han comparado con la estabilidad térmica de los polímeros obtenidos en masa, figura 5.31.

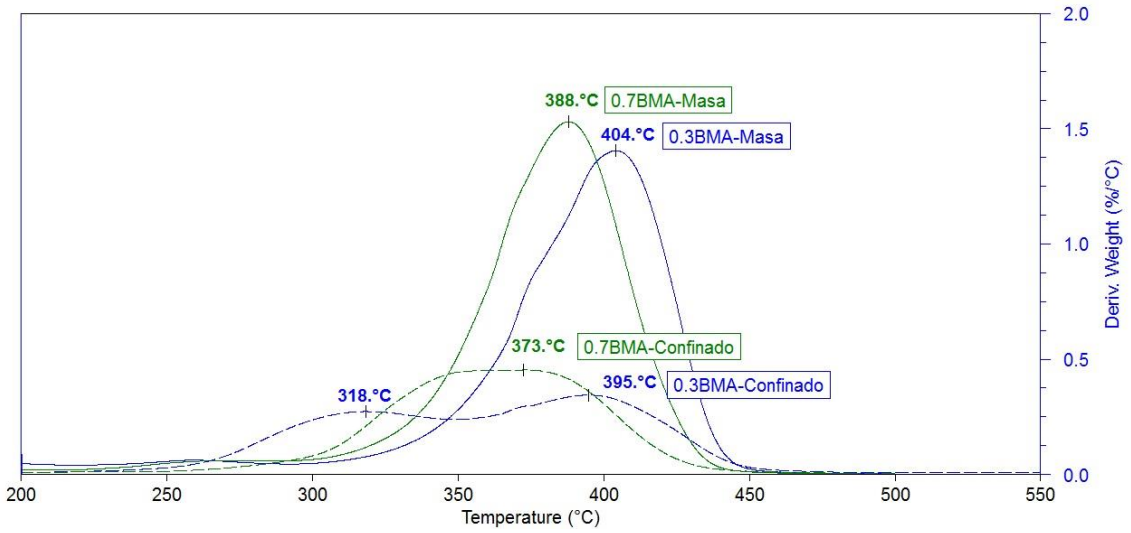


Figura 5.31. Termogramas de TGA: Derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura para los copolímeros BMA/HEA con f_{BMA}= 0.3 y 0.7 obtenidos en condiciones de confinamiento (línea discontinua) y en masa (línea continua).

Tal y como se observa en la figura, el inicio de degradación de los copolímeros para f_{BMA}=0.3 (azul) y f_{BMA}=0.7 (verde) obtenidos en confinamiento (línea discontinua), es a 273 y 299 °C, respectivamente, mientras que en masa (línea continua) es a 345 y 326 °C. La derivada de la pérdida de masa, permite observar un máximo de descomposición asociado a las cadenas más largas y abundantes que forman el copolímero, con un pico significativo en 395 y 373 °C, para f_{BMA}=0.3 y 0.7 confinados, respectivamente, y los mismos copolímeros en masa se muestran a 404 y 388 °C, respectivamente. Las diferencias observadas para los copolímeros obtenidos con las mismas alimentaciones iniciales, podrían ser debidas a la diferente composición final obtenida del copolímero en cada caso, aunque no son diferencias significativas para la degradación térmica y podría ser debido a efectos de confinamiento.

Las observaciones anteriores se muestran de forma más clara en la tabla 5.13 donde se recogen los valores de la temperatura inicial de degradación, T_{ini} (°C); la temperatura de degradación en el punto medio $T_{50\%}$ (°C); y la derivada de la pérdida de masa, $T_{max\ deriv}$ (°C), para las distintas composiciones de los copolineros obtenido en masa y en confinamiento.

Tabla 5.13. Resultados de TGA para copolímeros obtenidos en condiciones de confinamiento a 60 nm mediante ATRP a 90 °C y 30 minutos de reacción.

	Masa				Confinado (60 nm)			
f_{BMA}	F_{BMA}	T_{ini} (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{max\ deriv}$ (°C)	F_{BMA}	T_{ini} (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{max\ deriv}$ (°C)
0	0	379	407	412	0	-	-	-
0.1	0.24	335	394	420	0.08	-	-	-
0.3	0.43	345	396	404	0.21	273	359	395 (y 318)
0.7	0.69	326	377	388	0.34	299	362	373
0.9	0.89	308	366	371	0.55	-	-	-
1	1	321	371	373	1	-	-	-

El estudio de ángulo de contacto sobre las muestras obtenidas bajo condiciones de confinamiento, en comparación con las obtenidas en masa, proporciona información sobre el efecto que produce la nanoestructuración en la hidrofobicidad del material. Además, fijando un mismo diámetro de nanopilar y variando la composición del copolímero, permite estudiar la influencia de la composición para el mismo tamaño de la nanoestructura. Las muestras nanoestructuradas corresponden a nanopilares de 60 y 140 nm de diámetro y 1 µm de altura en ambos casos y las composiciones de alimentación de los copolímeros estudiados son f_{BMA}= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8. Para caracterizar las muestras nanoestructuradas, estas se han colocado sobre un portamuestras de vidrio. En la tabla 5.14 se recogen las imágenes obtenidas durante la medición del ángulo de contacto, y los resultados numéricos obtenidos de las medidas se encuentran en la tabla 5.15.

Adicionalmente, se han medido muestras de copolímeros obtenidos en masa (disuelto en THF y depositado sobre silicio, dejando evaporar el THF) como valores de referencia del polímero no nanoestructurado.

Tabla 5.14. Imágenes de la gota de agua sobre las muestras de ángulo de contacto, en función de la composición (f_{BMA}: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) y nanoestructuración estudiada (60, 140 nm y en masa).

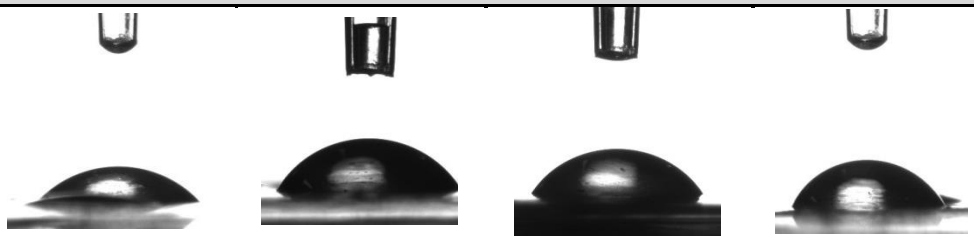
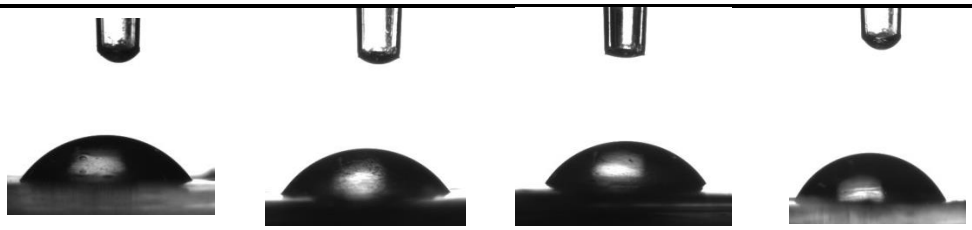
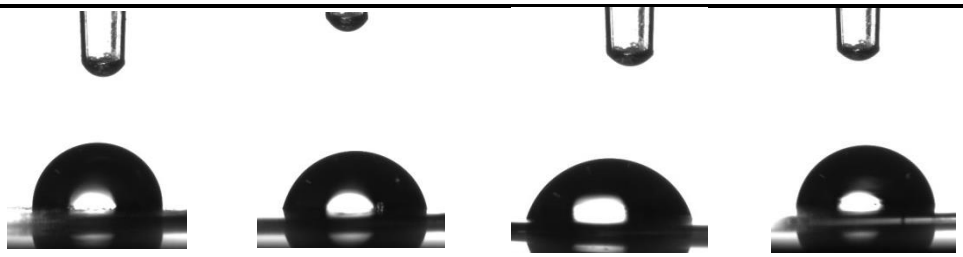
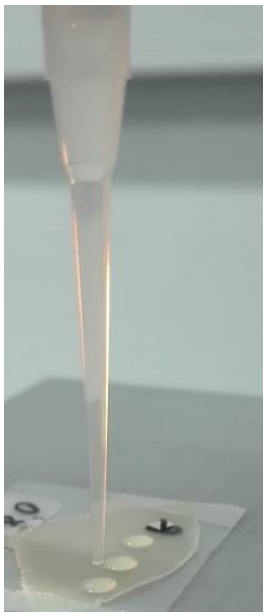
f_{BMA}	**0.2**	**0.4**	**0.6**	**0.8**
Nanopilar 60 nm				
Nanopilar 140 nm				
Masa				

Tabla 5.15. Ángulo de contacto de nanopilares (60 y 140 nm) y polímeros no nanoestructurados (masa).



Nanopilar 60 nm		**Nanopilar 140 nm**		**Masa***	
f_{BMA}	AC (°)	f_{BMA}	AC (°)	f_{BMA}	AC (°)
-		-		**0**	54 ± 5
0.2	43 ± 2	**0.2**	46 ± 3	**0.2**	60 ± 3
0.4	58 ± 3	**0.4**	50 ± 3	**0.4**	72 ± 7
0.6	53 ± 4	**0.6**	56 ± 4	**0.6**	72 ± 1
0.8	59 ± 3	**0.8**	57 ± 5	**0.8**	82 ± 1
-		-		**1**	90 ± 3

**Los polímeros en masa se han obtenido por deposición. El sustrato sobre el que se han depositado es de Silicio, que posee un AC de 76°.*

En la tabla 5.14, se observa gráficamente la influencia de la nanoestructuración sobre el copolímero, ya que aumenta la hidrofilicidad en los nanopilares, tanto para 60 como 140 nm, respecto a las medidas del polímero no nanoestructurado (masa). Por otro lado, el aumento del contenido de BMA en la mezcla de alimentación parece aumentar la hidrofobicidad.

Como es posible observar de los datos recogidos en la tabla 5.15, se confirma que la nanoestructuración del copolímero aporta hidrofilicidad al material, ya que para una alimentación intermedia de f_{BMA}= 0.4, en masa muestra 72 ± 7°, y en nanopilares de 140 y 60nm, 50 ± 3° y 58 ± 3°, respectivamente. Este efecto de la hidrofilicidad debido a rugosidad de la superficie puede explicarse por la teoría de Wenzel [7, 14, 36, 37]. La diferencia del ángulo de contacto medido en nanopilares de 60 y de 140 nm no es significativa. En teoría cuando el diámetro de los pilares es menor (y el espacio entre pilares menor también) como pasa en 60nm, aumenta la hidrofilicidad del copolímero, pero en esta ocasión teniendo en cuenta la desviación típica de los datos, quedan igualados los valores para 60 y 140 nm.

Por otro lado, el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico se ve afectado también con la composición del copolímero, tal y como se esperaba. Por ejemplo, según los datos de la tabla 5.15, para una alimentación de f_{BMA}= 0.2 y 0.8, en masa se observa que pasa de 60 ± 3° a 82 ± 1° respectivamente, las mismas alimentaciones en los nanopilares de 140 nm pasan de 46 ± 3° a 57 ± 5°. Así pues, a medida que el copolímero contiene más BMA en su estructura, se obtiene un material más hidrófobo.

La caracterización morfológica del copolímero nanoestructurado se ha llevado a cabo para los copolímeros BMA/HEA con f_{BMA}=0.6 y 0.8 en plantillas de 60 y 140 nm de diámetro de poro. El estudio de las muestras con un mayor contenido de HEA mostró mayor adhesión a la punta de AFM hasta hacer imposible la medición.

En la figura 5.32 se representa la topografía tomada en ambiente seco del copolímero BMA/HEA con f_{BMA}=0.6 y 0.8 en plantillas de 60 y 140 nm de diámetro de poro. En la figura 5.33 se representa la topografía, altura y módulo elástico determinados en ambiente acuoso del copolímero BMA/HEA con f_{BMA}=0.6 y 0.8 nanoestructurado en plantillas AAO de 60 nm de diámetro de poro.

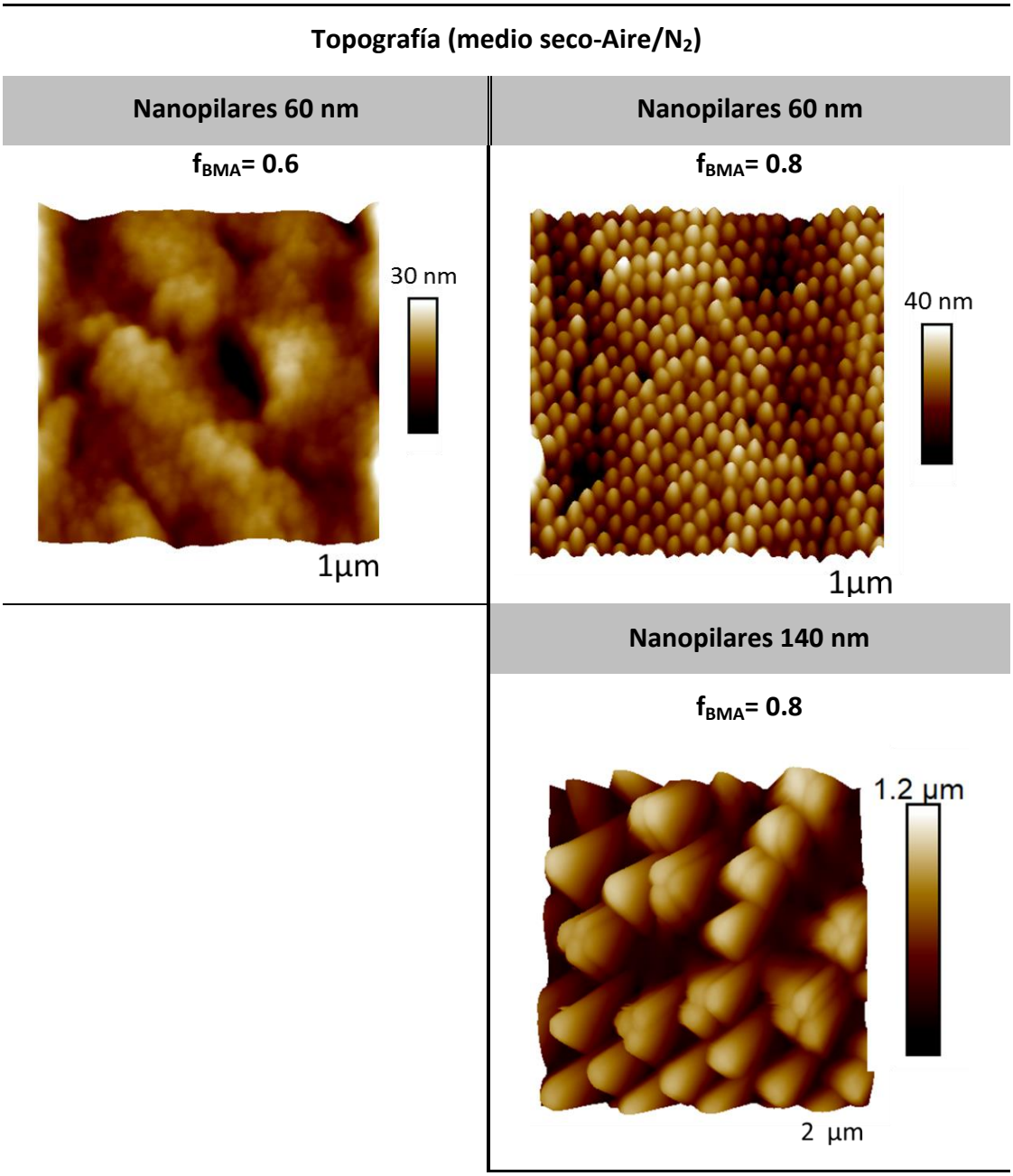


Figura 5.32. Topografía en ambiente de nitrógeno/aire de los copolímeros BMA/HEA con f_{BMA}= 0.6 y 0.8, nanoestructurado en AAO de 60 nm de diámetro de poro y de 140 nm para el copolímero con f_{BMA}=0.8.

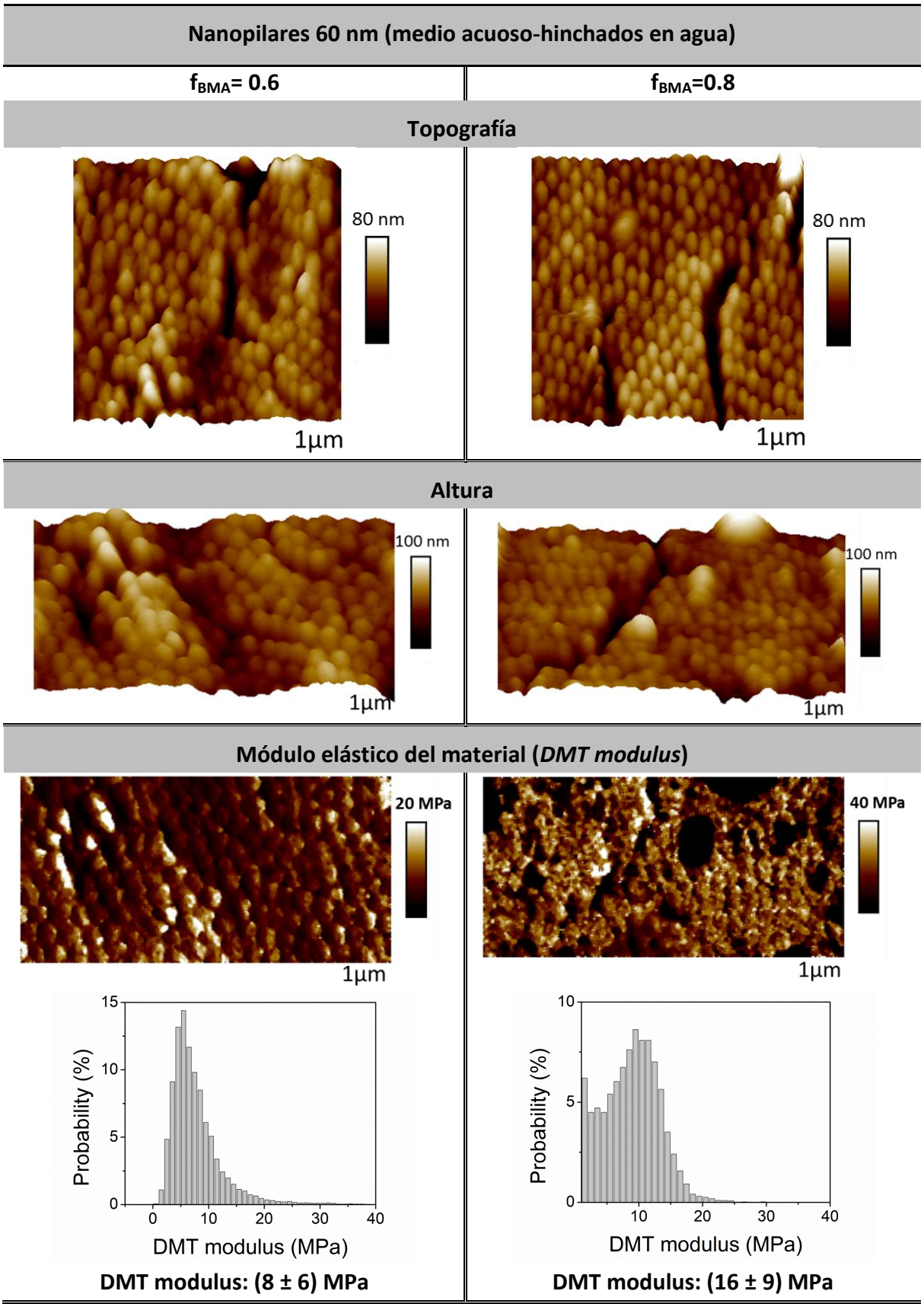


Figura 5.33. Topografía, altura y módulo elástico, todos ellos medidos en ambiente acuoso, de los copolímeros BMA/HEA con f_{BMA}= 0.6 y 0.8, nanoestructurado en AAO de 60 nm de diámetro de poro.

Como se observa tanto en la topografía en ambiente seco o inerte (nitrógeno/aire) como en acuoso, para todas las muestras, se ha logrado una nanoestructuración homogénea y una buena distribución de los pilares. Además se observa que, en su mayoría, los nanopilares son capaces de mantenerse erguidos por sí mismos debido a la homogeneidad longitudinal de la nanoestructura que poseen individualmente y en conjunto. Las imágenes de altura muestran además, una homogeneidad de longitud de los pilares, siendo todos de una altura similar.

Las gráficas de distribución del módulo elástico muestran un valor obtenido para el copolímero con f_{BMA}=0.6 de 8 ± 6 MPa y para el f_{BMA}=0.8 de 16 ± 9 MPa. Por tanto, la variación en la composición del polímero para un mismo tamaño de nanopilar (60 nm) muestra una tendencia a aumentar su módulo de Young cuanto más rico en BMA es el copolímero obtenido, y este efecto puede deberse a la rigidez propia del BMA pero también se verá modificado con el contenido de agua en su estructura.

Se sabe por la literatura que el contenido de agua en equilibrio de un film de PHEA es alto, (142.2 EWC [44]), por lo que a mayor contenido de PHEA en el copolímero menor será el módulo de Young. El diámetro de los nanopilares, estimado como la media de valores entre 8 pilares medidos, para el copolímero con f_{BMA}= 0.8 se incrementa de 55±8 nm a 65±6 nm. El hinchamiento en agua produce un incremento de volumen que muestra una capacidad de hinchado para un copolímero con f_{BMA}=0.8 de 140 % (recuérdese que para un copolímero FRP de F_{BMA}=0.5 fue de 225 %). Por tanto, los resultados está de acuerdo con la bibliografía al mostrar que tiene menor capacidad de hinchado un copolímero con bajo contenido en HEA.

El conjunto de resultados muestra que se han obtenido una serie de copolímeros BMA/HEA nanoestructurados con distinta composición por polimerización ATRP con propiedades térmicas, mecánicas, de hinchamiento y de hidrofobicidad que se pueden ajustar en función de la composición y del grado de confinamiento.

5.4. Conclusiones

El estudio de la cinética de copolimerización en confinamiento se ha abordado, por primera vez en la bibliografía, en este trabajo de Tesis Doctoral. La originalidad del trabajo se refiere tanto a la copolimerización FRP y ATRP como a la determinación de la cinética de la reacción por RMN y DSC en confinamiento.

Del estudio de la copolimerización de BMA y HEA mediante polimerización por radicales libres (FRP) y copolimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP), en condiciones de confinamiento en plantillas de AAO y en masa, y de la caracterización posterior del polímero, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

El estudio cinético de **la copolimerización FRP** del BMA y HEA mediante RMN, muestra que la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es más elevada que cuando la polimerización se produce en masa. Para 2 horas de reacción, en confinamiento, la reacción alcanza un 80-100% de conversión, mientras que en masa alcanza un 40-70 %. Además, se puede sintetizar una gran variedad de copolímeros BMA/HEA nanoestructurados con una amplia gama de composiciones (0 a 100 % BMA).

Los valores de las relaciones de reactividad para la copolimerización **FRP en confinamiento**, a baja conversión (<20 %), son $\mathbf{r_{BMA}}$**: 0.40 y** $\mathbf{r_{HEA}}$**: 3.82** mientras que para la copolimerización en **masa** se obtiene $\mathbf{r_{BMA}}$**: 0.31 y** $\mathbf{r_{HEA}}$**: 4.62**, valores que concuerdan (en el orden) con los reportados en bibliografía para un sistema similar (BA/HEMA). Los valores obtenidos indican que los radicales en crecimiento acabados en HEA son notablemente más reactivos frente a BMA para todos los casos y se podría tratar de una polimerización en la que uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las especies propagantes o bien un comportamiento ideal moderado. En el caso de la polimerización en presencia de DMSO+DMF se trata de un crecimiento de cadena ligeramente alternante.

El estudio cinético isotermo mediante DSC muestra que en condiciones de confinamiento la reacción de copolimerización transcurre a mayor velocidad que en masa y es mayor cuanto mayor es el grado de confinamiento. Además, el tiempo de iniciación de la reacción (t_{ind}) y el tiempo de reacción total (t_{tot}) dependen del grado de confinamiento, siendo menores para grados de confinamiento mayores. Para un mismo grado de confinamiento (tanto en 35

como en 60 nm), cuanto mayor es la temperatura el tiempo total de la reacción (t_{tot}) es menor.

El valor de la entalpía de reacción (ΔH) promedio para el copolímero BMA/HEA con f_{BMA}=0.5 en confinamiento es de 356±102 J/g, valor del mismo orden e intermedio al obtenido para las homopolimerizaciones de BMA (165±16 J/g) y HEA (541 J/g).

Finalmente, comparando los resultados del estudio cinético llevado a cabo por DSC y RMN se observa que *a priori* ambas técnicas muestran resultados similares y son válidas para el estudio cinético de las reacciones. La primera tiene la ventaja de la rapidez del procedimiento, la segunda permite comprobar la formación de la estructura polimérica.

Finalmente, en la copolimerización en confinamiento en plantillas de AAO de BMA/HEA con f_{BMA}=0.5 se obtiene un copolímero con F_{BMA}=0.5, que da lugar a un copolímero nanoestructurado que presenta las siguientes características:

El copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido por polimerización FRP bajo condiciones de confinamiento (140 nm) posee un **peso molecular de 18.10^3 g/mol**, de menor valor que el obtenido en masa ($442 \cdot 10^3$ g/mol). Además, el polímero nanoestructurado es más monodisperso que el obtenido en masa. El $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido en nanoreactores de 60nm presenta una **temperatura de transición vítrea** de -3 °C, superior a la obtenida en masa (-13 °C), debido a las restricciones en la movilidad que produce el confinamiento. El copolímero posee una **estabilidad térmica** típica de los acrilatos, asociada a la despolimerización del polímero. Alrededor de 300 °C inicia la pérdida de masa perteneciente a una deflexión que acaba en 415 °C con la pérdida total de la masa. El máximo de pérdida de masa se encuentra intermedio entre los obtenidos para los dos homopolímeros de los que está compuesto (BMA:333 °C y HEA:427 °C).

La morfología del copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ nanoestructurado se puede controlar mediante procesos de copolimerización RFP en plantillas de AAO eligiendo las dimensiones adecuadas. El estudio por SEM confirma que se pueden obtener nanopilares homogéneos (mismo tamaño), con distintas relaciones de aspecto, que dan lugar a fibras flexibles (con capacidad de estiramiento) o a pilares sólidos. A partir de fibras de **$BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$** de 1 µm, se han obtenido fibras que alcanzan 4 µm. El copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ confinado (200 nm)

presenta un **ángulo de contacto** de 68±5°, mientras que el obtenido en masa y medido en film es de 86±4°.

Por último, el estudio por AFM ha permitido determinar que los pilares de $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ hinchados obtenidos por polimerización en confinamiento presentan un **módulo de Young** de 0.5±0.3 MPa (módulo de Young con distribución tipo Gauss), mostrando un comportamiento más blando que el material no nanoestructurado (obtenido en masa), con un E= 10±6 MPa y por tanto con cierta rigidez. Además, el copolímero nanoestructurado posee una **capacidad de hinchado** del 225 %.

En resumen, la copolimerización de BMA y HEA en confinamiento en plantillas de AAO es un proceso directo, rápido y menos energético que el de infiltración del polímero, que da lugar a un copolímero nanoestructurado que presenta una serie de características que lo hacen viable para aplicaciones en nanotecnología ya sea con la composición F_{BMA}=0.5 (la más desarrollada en este trabajo) o en cualquiera de sus composiciones. La capacidad de variar sus propiedades mediante la elección de la composición del mismo, hace del sistema un material con alto campo de aplicación.

Como primera aproximación al campo de aplicación de la biomedicina, se ha estudiado la biocompatibilidad del copolímero BMA/HEA con F_{BMA}=0.5. En concreto se han llevado a cabo ensayos celulares de citotoxicidad, adhesión celular y proliferación con fibroblastos dérmicos humanos (HDF) en colaboración con el Prof Julio San Roman y la doctora Mar Fernández Gutiérrez del grupo de Biomateriales del ICTP-CSIC. Los resultados indican que el copolímero con el tiempo, no libera ningún producto que pueda resultar toxico para las células y la viabilidad a todos los tiempos (1, 2, 7, 14 y 20 días) está cercana al 100% respecto al control. Además, los FBH que se han fijado sobre el material presentan a 7 días la morfología normal fibrilar de los mismos cuando crecen adecuadamente. Cabe destacar que el material a 14 días está totalmente cubierto de células.

Del estudio de **la copolimerización ATRP** del BMA y HEA en **confinamiento,** mediante RMN, se han podido determinar los valores de las **relaciones de reactividad, r_{BMA}: 0.04 y r_{HEA}: 1,58**. Del mismo modo se determinaron para la polimerización **en masa**, **r_{BMA}: 0.66** y **r_{HEA}: 0.30.** En el caso de la polimerización en masa, cuando la alimentación de BMA en la mezcla es inferior a 0.6 (f_{BMA}<0.6), se observa una fuerte tendencia a la incorporación de BMA, mientras que cuando la alimentación de BMA es más alta (f_{BMA}>0.6), la incorporación de HEA y BMA se iguala. Sin embargo, las **condiciones de confinamiento** favorecen la incorporación de HEA en la muestra. El estudio sobre alimentación y composición obtenido nos permitió determinar que existe una fuerte promoción de la incorporación de BMA cuando la alimentación de BMA es inferior a 0,5 (f_{BMA}<0,5) y que cuando la alimentación de BMA aumenta (f_{BMA}>0.5) la incorporación de HEA en el copolímeros es más alta. Estos resultados sugieren que en la polimerización en masa se obtiene un polímero estadístico y en confinamiento se podrían dar dos situaciones hipotéticas. O bien un polímero alternante pero no de forma perfecta o bien se obtiene un copolímero en el que uno de los monómeros es más reactivo que el otro (HEA) lo que enriquece la cadena con HEA (más probable la segunda opción dada la evolución en la composición F_{BMA} calculada).

Los copolímeros BMA/HEA obtenidos por polimerización ATRP bajo condiciones de confinamiento (60 nm), para todas las composiciones estudiadas poseen un **peso molecular** entre $1.1\cdot10^3$ y $2.4\cdot10^3$ g/mol, excepto para el f_{BMA}=0.1 que es de $6.4\cdot10^3$ g/mol, mientras que los obtenidos en masa varían entre $1.9\cdot10^3$ y $3.5\cdot10^3$ g/mol y la polidispersidad varía entre 1.2 y 3.3. Además, cuanto mayor es el contenido de BMA en la mezcla de partida, mayor peso molecular y polidispersidad presentan las muestras (excepto para el BMA puro, cuyo peso de molecular aumenta pero la polidispersidad baja a prácticamente 1). El valor de la **temperatura de transición vítrea** de los copolímeros obtenidos en confinamiento muestra una tendencia general con la composición, con valores de Tg mayores que los de los obtenidos en masa (para F_{BMA}>0.24). Para f_{BMA}=0.1, 0.3 y 0.7, en confinamiento se obtiene una Tg de -14, -6 y 7, respectivamente, mientras que en masa se obtiene -9, 3 y 5 °C, respectivamente. Además, los valores de Tg de los polímeros en masa se ajustan en gran medida a un modelo de Flory-Fox, lo que apoya la hipótesis de que por copolimerizacion ATRP se obtiene un copolímero estadístico. La estabilidad térmica, dada por el inicio de degradación, de los copolímeros en masa varía entre 308 y 379 °C y la de los copolímeros

confinados entre 273 y 299 °C. El máximo de descomposición de las cadenas del polímero en masa varía entre 371 y 412 °C y en confinamiento entre 395 y 373 °C. Las diferencias observadas para los copolímeros obtenidos con las alimentaciones dadas, se deben a la diferencia de composición final del copolímero en cada caso, aunque no son diferencias significativas para la degradación térmica.

Además, el estudio por AFM ha permitido determinar que los pilares de BMA/HEA con f_{BMA}=0.6 obtenidos en plantillas de 60 nm e hinchados, presentan un módulo de Young de 8±6 MPa y los del copolímero con f_{BMA}=0.8 un módulo de E= 16±9 MPa. Por tanto, cuanto mayor es la composición de BMA en su estructura, el copolímero presenta un módulo de Young mayor. La nanoestructuración del copolímero aporta hidrofilicidad al material. La hidrofobicidad del copolímero aumenta cuando el contenido de BMA en el copolimero es mayor. La capacidad de hinchado obtenida para los nanopilares del copolímero con f_{BMA}=0.8 es de 140 %.

En conclusión, la copolimerización ATRP de BMA y HEA en confinamiento en plantillas de AAO es un proceso controlable que da lugar a una serie de copolímeros nanoestructurados de composición variable de 0 a 100 % de BMA, con propiedades térmicas, mecánicas, de hinchamiento y de hidrofobicidad que se pueden ajustar en función de la composición y del grado de confinamiento.

Tabla 5.16. Tabla resumen del trabajo experimental realizado.

Monómero	Proceso	Mecanismos y Seguimiento cinético						Propiedades
		FRP		ATRP		NMP		
		RMN	DSC	RMN	DSC	RMN	DSC	
BMA	Confinado	✓	✓	-	-	✓	-	Peso Molecular (g/mol) Transición vítrea (°C) Estabilidad térmica (°C) Hidrofilicidad (°) Hinchamiento (%) Módulo Young (E) Morfología
	Masa	✓	✓	✓	-	✓	-	
HEA	Confinado	✓	✓	-	-	-		
	Masa	✓	✓	✓	-			
VP	Confinado	✓	-	-		-		
	Masa	✓	-					
BMA/HEA	Confinado	✓	✓	✓	-	-		
	Masa	✓	✓	✓	-			

5.5. Bibliografía

[1] Ballard N, Asua JM. Radical polymerization of acrylic monomers: An overview. Progress in Polymer Science. 2018;79:40-60.
[2] Wang W, Hutchinson RA. A comprehensive kinetic model for high-temperature free radical production of styrene/methacrylate/acrylate resins. AIChE Journal. 2011;57:227-38.
[3] Schier JE, Hutchinson RA. The influence of hydrogen bonding on radical chain-growth parameters for butyl methacrylate/2-hydroxyethyl acrylate solution copolymerization. Polymer Chemistry. 2016;7:4567-74.
[4] Antić KM, Babić MM, Vuković JJJ, Vasiljević-Radović DG, Onjia AE, Filipović JM, et al. Preparation and characterization of novel P (HEA/IA) hydrogels for Cd2+ ion removal from aqueous solution. Applied surface science. 2015;338:178-89.
[5] Vargün E. Polymerization and characterization of 2-hydroxyethyl acrylate. *Master's Thesis* 2003.
[6] León-Boigues L, von Bilderling C, Pietrasanta LI, Azzaroni O, Giussi JM, Mijangos C. A patterned butyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl acrylate copolymer with softening surface and swelling capacity. Polymers. 2019;11:290.
[7] Salsamendi M, Ballard N, Sanz B, Asua JM, Mijangos C. Polymerization kinetics of a fluorinated monomer under confinement in AAO nanocavities. RSC Advances. 2015;5:19220-8.
[8] Giussi J, Von Bilderling C, Alarcón E, Pietrasanta L, Hernandez R, del Real R, et al. Thermally-induced softening of PNIPAm-based nanopillar arrays. Nanoscale. 2018;10:1189-95.
[9] Hagiopol C. Copolymerization: toward a systematic approach: Springer Science & Business Media; 1999.
[10] Odian G. Principles of polymerization: John Wiley & Sons; 2004.
[11] Rooney TR, Hutchinson RA. Monomer structure and solvent effects on copolymer composition in (meth) acrylate radical copolymerization. Industrial & engineering chemistry research. 2018;57:5215-27.
[12] Mayo FR, Lewis FM. Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. Journal of the American Chemical Society. 1944;66:1594-601.
[13] López MDC. Modificación y síntesis de polímeros de Isopreno vía polimerización radicálica controlada. *Tesis Doctoral* 2014.
[14] Sanz B. Advances in patterned polymer nanoestructures in-situ polymerization and polymer infiltration in AAO templates. *PhD Thesis.*: Universidad Complutense de Madrid; 2017.
[15] Sanz Bn, Ballard N, Asua JM, Mijangos C. Effect of confinement on the synthesis of PMMA in AAO templates and modeling of free radical polymerization. Macromolecules. 2017;50:811-21.
[16] Gallardo AA, MR; Abraham, GA; San Román Copol, Reg No. *Computer Program.* J Chem Educ2004. p. 1210-5.
[17] Liang K. Free Radical Copolymerization of Hydroxy-Functional Monomers: Kinetic and Semibatch Studies. *PhD Thesis*: Queen's University; 2013.

[18] Plessis C, Arzamendi G, Leiza J, Schoonbrood H, Charmot D, Asua J. A decrease in effective acrylate propagation rate constants caused by intramolecular chain transfer. Macromolecules. 2000;33:4-7.
[19] Nikitin AN, Hutchinson RA. The effect of intramolecular transfer to polymer on stationary free radical polymerization of alkyl acrylates. Macromolecules. 2005;38:1581-90.
[20] Junkers T, Theis A, Buback M, Davis TP, Stenzel MH, Vana P, et al. Chain length dependent termination in butyl acrylate free-radical polymerization studied via stationary and pulsed laser initiated RAFT polymerization. Macromolecules. 2005;38:9497-508.
[21] Theis A, Davis TP, Stenzel MH, Barner-Kowollik C. Mapping chain length and conversion dependent termination rate coefficients in methyl acrylate free radical polymerization. Macromolecules. 2005;38:10323-7.
[22] Theis A, Feldermann A, Charton N, Davis TP, Stenzel MH, Barner-Kowollik C. Living free radical polymerization (RAFT) of dodecyl acrylate: Chain length dependent termination, mid-chain radicals and monomer reaction order. Polymer. 2005;46:6797-809.
[23] Fernández-García M, Fernández-Sanz M, Madruga EL, Cuervo-Rodriguez R, Hernández-Gordo V, Fernández-Monreal M. Solvent effects on the free-radical copolymerization of styrene with butyl acrylate. I. Monomer reactivity ratios. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2000;38:60-7.
[24] Brandrup J, Immergut E, Grulke E. Polymer Handbook, 4th edn, 2 Vol set. John Wiley & Sons, New York; 2003.
[25] Begum F, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization in nanoporous confinement. Polymer. 2011;52:1539-45.
[26] Giussi JM, Blaszczyk-Lezak I, Cortizo MS, Mijangos C. In-situ polymerization of styrene in AAO nanocavities. Polymer. 2013;54:6886-93.
[27] Shin K, Obukhov S, Chen J-T, Huh J, Hwang Y, Mok S, et al. Enhanced mobility of confined polymers. Nature materials. 2007;6:961-5.
[28] Richard A. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. Faraday Discussions. 1994;98:219-30.
[29] Zhao HY, Yu ZN, Begum F, Hedden RC, Simon SL. The effect of nanoconfinement on methyl methacrylate polymerization: Tg, molecular weight, and tacticity. Polymer. 2014;55:4959-65.
[30] Li X, King TA, Pallikari-Viras F. Characteristics of composites based on PMMA modified gel silica glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 1994;170:243-9.
[31] Kalogeras I, Neagu E. Interplay of surface and confinement effects on the molecular relaxation dynamics of nanoconfined poly (methyl methacrylate) chains. The European Physical Journal E. 2004;14:193-204.
[32] Zhao H, Simon SL. Equilibrium free-radical polymerization of methyl methacrylate under nanoconfinement. Polymer. 2015;66:173-8.
[33] Begum F, Zhao H, Simon SL. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization: Reaction in hydrophilic nanopores. Polymer. 2012;53:3238-44.
[34] Blaszczyk-Lezak I, Hernández M, Mijangos C. One dimensional PMMA nanofibers from AAO templates. Evidence of confinement effects by dielectric and Raman analysis. Macromolecules. 2013;46:4995-5002.
[35] Maiz J, Martin J, Mijangos C. Confinement Effects on the Crystallization of Poly (ethylene oxide) Nanotubes. Langmuir. 2012;28:12296-303.
[36] Wenzel RN. Resistance of solid surfaces to wetting by water. Industrial & Engineering Chemistry. 1936;28:988-94.

[37] Ran C, Ding G, Liu W, Deng Y, Hou W. Wetting on nanoporous alumina surface: transition between Wenzel and Cassie states controlled by surface structure. Langmuir. 2008;24:9952-5.
[38] Cheng X, Canavan HE, Stein MJ, Hull JR, Kweskin SJ, Wagner MS, et al. Surface chemical and mechanical properties of plasma-polymerized N-isopropylacrylamide. Langmuir. 2005;21:7833-41.
[39] Schmidt S, Zeiser M, Hellweg T, Duschl C, Fery A, Möhwald H. Adhesion and mechanical properties of PNIPAM microgel films and their potential use as switchable cell culture substrates. Advanced Functional Materials. 2010;20:3235-43.
[40] Burmistrova A, Richter M, Eisele M, Üzüm C, Von Klitzing R. The effect of co-monomer content on the swelling/shrinking and mechanical behaviour of individually adsorbed PNIPAM microgel particles. Polymers. 2011;3:1575-90.
[41] Copol RN. 004006, May 2004. Part of the program can be found at: Gallardo, A.; Aguilar, MR; Abraham, GA; San Román. J Chem Educ. 2004;81:1210-5.
[42] de la Fuente JL, Fernández-García M, Fernández-Sanz M, Madruga EL. A Comparative Study of Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate Copolymerization Kinetics by Atom-Transfer and Conventional Radical Polymerization. Macromolecular Rapid Communications. 2001;22:1415-21.
[43] Dwyer A, Chambon P, Town A, He T, Owen A, Rannard S. Is methanol really a bad solvent for poly (n-butyl methacrylate)? Low dispersity and high molecular weight polymers of n-butyl methacrylate synthesised via ATRP in anhydrous methanol. Polymer Chemistry. 2014;5:3608-16.
[44] Olmedilla MP, Garcia-Giralt N, Pradas MM, Ruiz PB, Ribelles JLG, Palou EC, et al. Response of human chondrocytes to a non-uniform distribution of hydrophilic domains on poly (ethyl acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymers. Biomaterials. 2006;27:1003-12.

6. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

En el presente trabajo de tesis doctoral, se ha llevado a cabo el estudio cinético de diferentes reacciones de homopolimerización y copolimerización *in situ* en confinamiento mediante distintos mecanismos de polimerización, utilizando las nanocavidades de las plantillas de alúmina porosa (AAO) como nanoreactores. Para las reacciones de polimerización se han seleccionado dos mecanismos de polimerización principales como: la polimerización por radicales libres (FRP) y la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP). Adicionalmente, se ha realizado la homopolimerización de BMA mediante polimerización radical controlada mediante nitróxidos (NMP). Los monómeros seleccionados han sido: metacrilato de butilo (BMA), acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y 1-vinil-2-pirrolidona (VP). El estudio de la copolimerización se ha llevado a cabo con metacrilato de butilo (BMA) y acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) en confinamiento, dos monómeros con características complementarias y aplicaciones muy diferentes. El estudio cinético de la reacción se ha realizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ha realizado también el estudio de las polimerizaciones en masa como referencia comparativa. Además, el trabajo experimental se completa con el estudio de las propiedades químicas, térmicas y morfológicas de los polímeros obtenidos en confinamiento y en masa.

Los resultados experimentales obtenidos nos permiten concluir lo siguiente:

I. Las plantillas AAO fabricadas mediante un proceso de doble anodización se han obtenido con éxito y de forma reproducible, donde las nanocavidades muestran homogeneidad superficial y en toda su longitud transversal, además de buena distribución de poro, lo que las hacen idóneas para utilizarlas como nanoreactores. Con condiciones de voltaje, electrolito, temperatura y tiempo adecuados, se han fabricado plantillas de diámetros de poro de 35 a 70 nm y de 140 a 400 nm y longitudes de menos de una micra a 150 µm.
II. Se ha realizado con éxito el **estudio cinético de las reacciones de homopolimerización en confinamiento** mediante RMN, tras identificar y cuantificar la variación de intensidad de las señales del doble enlace vinílico perteneciente al monómero y su progresiva desaparición en función de la formación de polímero. Mediante DSC también se han seguido las reacciones de polimerización ampliando la información de las mismas desde la termodinámica. Los resultados de polimerización en confinamiento se comparan con

los mismos obtenidos de la polimerización en masa y en particular, se observan las siguientes tendencias:

- El estudio cinético de **la homopolimerización FRP de BMA y de HEA**, tanto mediante RMN como DSC, muestra que la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es más elevada que cuando la polimerización se produce en masa y el efecto gel y la autoaceleración aparecen de forma más pronunciada. Además, mediante DSC se observa que cuanto mayor es el grado de confinamiento, la reacción transcurre a mayor velocidad, disminuyendo el tiempo de iniciación de la reacción y el tiempo de reacción total, en concordancia con la tendencia observada cuanto mayor es la temperatura de reacción. Finalmente se observa que el valor de la entalpía de reacción (ΔH) promedio en confinamiento de HEA es 3 veces superior al BMA. En el caso de la **homopolimerización FRP de VP** muestra, por el contrario, que la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es menor que cuando la polimerización se produce en masa. Además, a medida que el grado de confinamiento es mayor, la velocidad disminuye. Los resultados sugieren que con la restricción espacial de la reacción, se consigue un mayor control sobre la misma e indican que las reacciones de transferencia de cadena podrían estar menos favorecidas (a diferencia de la polimerización de VP en masa).
- El estudio preliminar de la **homopolimerización ATRP de BMA y de HEA** mediante RMN permitió la asignación de la estructura de base del polímero y de las señales correspondientes al anclaje del monómero al EBiB, facilitando la determinación del peso molecular. El estudio cinético de la **homopolimerización NMP de BMA** mediante RMN, muestra que la reacción es también autoacelerada y que la velocidad de reacción aumenta considerablemente en confinamiento. Además, se observa que un aumento 10 °C en la temperatura de reacción provoca un gran aumento la velocidad. Finalmente, cabe destacar que para conseguir la misma estructura polimerica del BMA, la obtención mediante FRP supone menor tiempo y menor temperatura de reacción necesaria frente a la polimerización NMP.

III. Se han obtenido homopolímeros nanoestructurados con diferentes propiedades que tras el estudio de caracterización, presentan las siguientes características:

- Los homopolímeros obtenidos en confinamiento por FRP muestran valores de peso molecular menores que los polímeros en masa. Cabe destacar que mediante ATRP y NMP se observan valores de pesos moleculares menores, además de una estrecha PDI en los obtenidos por NMP. En el caso del polímero PVP obtenido en confinamiento, se observa una distribución simétrica y monomodal de pesos moleculares y dispersiones relativamente estrechas. También el valor de la temperatura de transición vítrea de BMA y HEA varía, aumentando para los polímeros nanoestructurados, debido a las restricciones en la movilidad que produce el confinamiento. En el estudio de estabilidad térmica se observa que los polímeros en masa de BMA y HEA muestran una tendencia a la despolimerización típica de acrilatos, y que la hidrofilicidad/hidrofobicidad de dichos materiales en masa, muestra un carácter hidrofóbico en PBMA y un carácter hidrofílico en PHEA, como se esperaba. Por otro lado, se corrobora que la morfología se puede controlar mediante procesos de homopolimerización en plantillas AAO eligiendo las dimensiones adecuadas. La microscopía SEM confirma la obtención de nanopilares con dimensiones controladas, uniformes, con alta o baja relación de aspecto y con flexibilidad o con cierta rigidez, según el homopolímero. La microscopía AFM confirma dicha topografía y permite determinar el módulo de Young en el caso del PBMA (E=3.1±1.1 MPa).

IV. Finalmente, se ha realizado el estudio cinético de la copolimerización en confinamiento, que además ha permitido determinar las relaciones de reactividad del sistema. Se ha llevado a cabo mediante RMN y DSC, de la misma forma que en la homopolimerización, y muestra en particular:

- El estudio cinético de **la copolimerización FRP** del BMA y HEA mediante RMN y DSC, muestra de nuevo que la velocidad de polimerización en condiciones de confinamiento es más elevada que en masa. Los valores de las relaciones de reactividad determinados para la copolimerización **FRP en confinamiento** son **r_{BMA}: 0.40 y r_{HEA}: 3.82,** mientras que para la copolimerización en **masa r_{BMA}: 0.31 y r_{HEA}: 4.62**. Los valores obtenidos indican que los radicales en crecimiento acabados en HEA son notablemente más reactivos frente a BMA para todos los casos y se podría tratar

de una polimerización en la que uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las especies propagantes o bien de un comportamiento ideal moderado. Mediante DSC se observa que el tiempo de iniciación de la reacción y el tiempo de reacción total dependen del grado de confinamiento, siendo menores para grados de confinamiento mayores y disminuyendo aún más cuanto mayor es la temperatura. El valor de la entalpía de reacción (ΔH) promedio para el copolímero BMA/HEA con f_{BMA}=0.5 en confinamiento es de 356±102 J/g, del mismo orden e intermedio al obtenido en las homopolimerizacionesde BMA y HEA. En el estudio de la **copolimerización ATRP** se obtuvieron también, los valores de las relaciones de reactividad, siendo para la reacción en confinamiento **r_{BMA}: 0.04 y r_{HEA}: 1,58**, y para la polimerización en masa **r_{BMA}: 0.66** y **r_{HEA}: 0.30.** Así pues, las condiciones de confinamiento en ATRP favorecen de nuevo la incorporación de HEA en la cadena. En la polimerización ATRP en masa se obtiene un polímero estadístico, que se confirma con el ajuste al modelo de Flory-Fox.

V. Por último, se han obtenido copolímeros nanoestructurados con diferentes propiedades, las cuales quedan modificadas debido a la nanoestructuración y determinadas finalmente por la composición del copolímero seleccionada, como se puede observar según las siguientes características:

- Los copolímeros obtenidos en confinamiento presentan de nuevo menores pesos moleculares y mayor monodispersidad que en masa, siendo en el copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ obtenido en confinamiento FRP (140nm): $18\cdot10^3$ g/mol (en masa $442\cdot10^3$ g/mol). Para todas las composiciones estudiadas por polimerización ATRP en confinamiento (60 nm) el peso molecular es menor (entre $1.1\cdot10^3$ y $2.4\cdot10^3$ g/mol) y se observa que cuanto mayor es el contenido de BMA en la mezcla de partida, mayor peso molecular y polidispersidad presentan las muestras. La nanoestructuración provoca nuevamente el aumento de la temperatura de transición vítrea debido a las restricciones en el confinamiento, siendo en el copolímero FRP con f_{BMA}=0.5 confinado (60 nm) de -3 °C (en masa -13 °C). Las composiciones estudiadas por polimerización ATRP en confinamiento (60 nm) muestran un aumento de Tg cuanto mayor contenido de BMA se encuentra en la muestra. La estabilidad térmica del

copolímero BMA/HEA con f_{BMA}=0.5 en masa, muestra una pérdida de masa máxima alrededor de 415 °C, intermedia al obtenido en los homopolímeros y con una tendencia de despolimerización típica de acrilatos. La morfología en el copolímero muestra de nuevo que queda controlada mediante la polimerización *in situ* en las nanocavidades seleccionadas. La microscopía SEM confirma la obtención de nanopilares homogéneos, con distintas relaciones de aspecto, que dan lugar a fibras flexibles (con capacidad de estiramiento) o a pilares sólidos, según la composición. Se ha observado además, que la nanoestructuración del copolímero aporta hidrofilicidad al material, ya que el copolímero $BMA_{0.5}/HEA_{0.5}$ confinado (200 nm) presenta un ángulo de contacto de 68±5° y un film del mismo, 86±4°. Sin embargo, la capacidad de hinchado del copolímero disminuye cuando el contenido de BMA en el copolímero es mayor: el copolímero nanoestructurado con f_{BMA}=0.5 posee una capacidad de hinchado del 225 % y con f_{BMA}=0.8 es de 140 %. Por último, la microscopía AFM confirma la topografía y además permite determinar el módulo de Young, que presenta menor rigidez en el caso de polímeros nanoestructurados, siendo para BMA/HEA con f_{BMA}=0.5, E=0.5±0.3 MPa (en film E=10±6 MPa). En los copolímeros BMA/HEA obtenidos por ATRP, los nanopilares presentan un módulo de Young con mayor rigidez cuanto mayor BMA se encuentra en su estructura.

En resumen, se han desarrollado con éxito nanoestructuras de diferentes tamaños mediante la homopolimerización y copolimerización in situ de diferentes acrilatos utilizando las nanocavidades de las plantillas AAO como nanoreactores. El control sobre la copolimerización en confinamiento ha permitido la determinación de las relaciones de reactividad hasta ahora no disponibles en la bibliografía, lo que aporta una gran originalidad al presente trabajo. Además, para el estudio cinético en confinamiento se ha utilizado e impulsado la técnica de RMN, tradicionalmente utilizada hasta ahora en polimerizaciones en masa, lo que da un valor añadido al estudio de las cinéticas de reacción en confinamiento. Las propiedades de las nanoestructuras obtenidas por polimerización en confinamiento se ven afectadas por la restricción del espacio. Finalmente, se demuestra que la copolimerización de BMA y HEA en confinamiento en plantillas de AAO es un proceso directo, rápido y menos energético que el de infiltración del polímero.

Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral abren nuevos desafíos hacia la polimerización en nanoreactores: el copolímero BMA/HEA (f_{BMA}=0.5) nanoestructurado es prometedor para aplicaciones biomédicas, dados los resultados del primer estudio de aproximación a la biocompatibilidad; la elección de la composición del copolímero BMA/HEA da lugar a copolímeros con una amplia funcionalidad siendo: más blandos o más duros, más o menos hidrofílicos, con una estabilidad térmica modulable y todos ellos con una topografía homogénea; el método de copolimerización en las nanocavidades de AAO, permitirá la fabricación de copolimeros "a la carta", partiendo de monómeros "ad hoc" (como la caprolactona); este método permitiría la utilización de nanoreactores más complejos para la obtención de polímeros ramificados.

ANEXOS

ANEXO I. PLANTILLAS AAO RAMIFICADAS

Procedimiento experimental

Para la obtención de las plantillas con nanoporos jerárquicamente ramificados se ha llevado a cabo una tercera anodización posterior al proceso de doble anodización, descrito en el capítulo 3. Para la realización de la tercera anodización, se ha de ensanchar previamente los poros de las plantillas obtenidas con 140 nm de diámetro hasta obtener un diámetro de 400 nm. Al igual que en los nanoreactores unidimensionales, el voltaje, el electrolito y el control del tiempo de anodización determinan el diámetro y la longitud del poro finalmente obtenido.

El esquema de fabricación de AAO ramificadas se muestra en la figura 1.

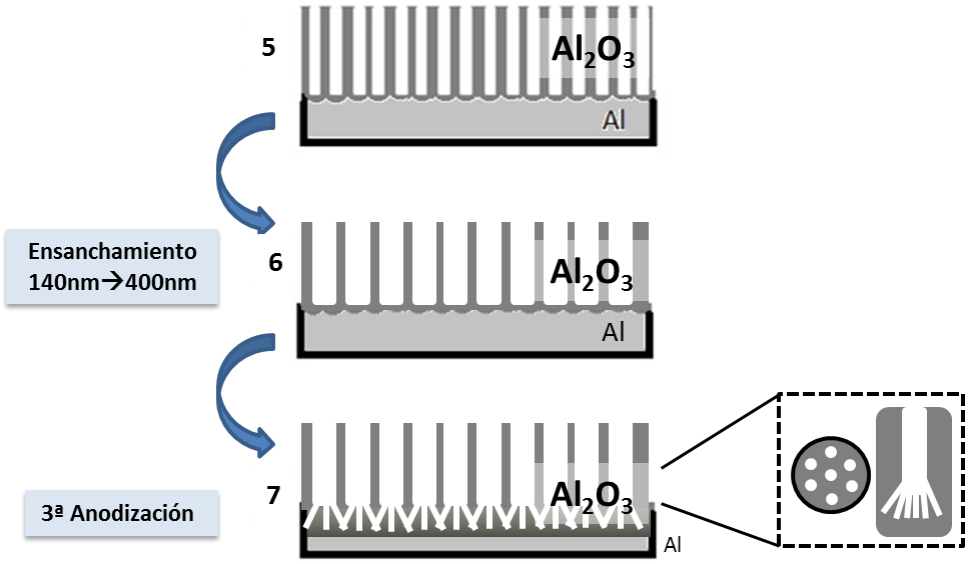


Figura 1. Esquema del proceso de 3ª anodización para la fabricación de plantillas con nanoporos ramificados a partir de plantillas AAO de 140 nm.

La tercera anodización se ha llevado a cabo utilizando una disolución electrolítica de 0.3 M $H_2C_2O_4$ aplicando un voltaje de 80 V durante un tiempo controlado que determina la longitud de poro obtenido finalmente.

Las condiciones para la fabricación de plantillas AAO ramificadas con distinta longitud, mediante la tercera anodización, se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Obtención de plantillas AAO ramificadas a partir de plantillas unidimensionales de 400 nm. Condiciones para la tercera anodización.

AAO	Condiciones 3ª Anodización	Tiempo 3ª Anodización	Longitud poro (µm)
400 nm	Electrolito: 0.3 M $H_2C_2O_4$ Voltaje: 80 V Temperatura electrolito: 1-2 °C	8 min	0.75
		10 min	1.1
		12 min	1-1.5
		15 min	2
		20 min	3
		55 min	10
		1 h 20 min	15
		2 h	21
		5 h	40
		7 h	60
		18 h	100

Los nanomoldes/nanoreactores ramificados se caracterizan mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar las dimensiones de diámetro y longitudes de la segunda generación de poros obtenidos. En la figura 2 se muestran las imágenes de SEM para los diferentes tipos de plantillas AAO ramificadas obtenidas en el laboratorio.

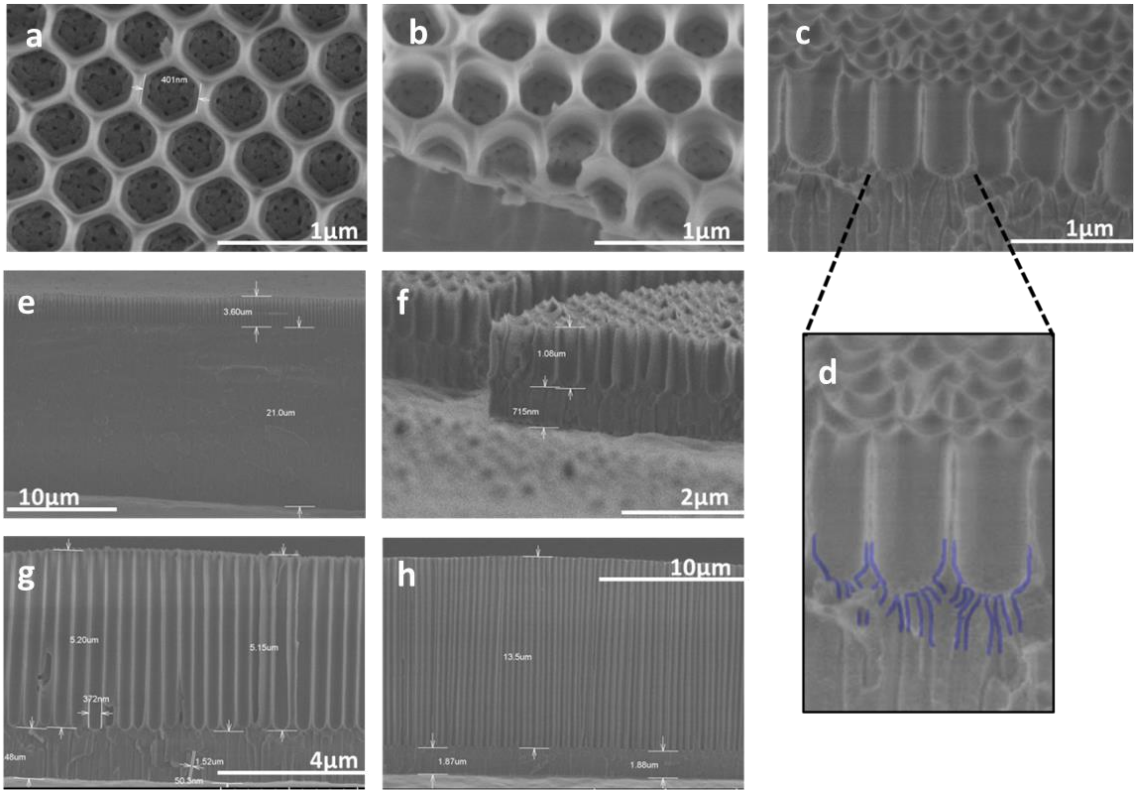


Figura 2. Imágenes SEM de plantillas AAO ramificadas donde: a) y b) Vista superficial; c) Vista lateral de los poros donde se puede ver ampliado d) poro mayor y ramificaciones; e) AAO con L1=3.60 µm, L2=21 µm; f)AAO con L1=1.08 µm, L2=715 nm; g) AAO con L1=5.2 µm, L2=1.52 µm ; h) AAO con L1=13.5 µm, L2=1.88 µm.

Como se observa en la figura 2, se han obtenido plantillas AAO ramificadas con 400nm de diámetro inicial del poro mayor, dispuestos en una red hexagonal (imagen superficial: figura 2A y 2B). En las mismas imágenes se pueden contar 7 poros de menor diámetro generados desde el poro mayor. En la figura 2C y su ampliación 2D, es posible observar las ramificaciones del poro mayor, aunque sólo se observen una parte de los poros de menor diámetro. El diámetro del poro menor, es de alrededor de 40nm. Además, en la figura 2 se muestran también varios moldes con distinta combinación de longitud del poro mayor (L_1) y longitud del poro menor (L_2), con: e) L_1=3.60 µm, L_2=21 µm; f) L_1=1.08 µm, L_2=715 nm; g) L_1=5.2 µm, L_2=1.52 µm; h) L_1=13.5 µm, L_2=1.88 µm.

Las longitudes obtenidas para las ramificaciones (poros menores) medidas mediante SEM en función del tiempo, quedan recogidas en la tabla 1. El intervalo de longitudes obtenido para dicho poro secundario varía desde 750 nm a 100 µm.

Los moldes muestran una elevada homogeneidad en los nuevos poros ramificados, sobre todo longitudinalmente, confirmándose de nuevo que permitirán la opción de convertir dichos poros en nanoreactores/nanomoldes para una polimerización en confinamiento.

Infiltración de polímeros en AAO ramificadas

Con el fin de obtener polímeros nanoestructurados ramificados, se han realizado diferentes infiltraciones de polímeros como el PMMA y PBS, con los que se ha trabajado anteriormente. A continuación se recogen en la tabla 2 y en la figura 3, las condiciones individuales de infiltración e plantillas ramificadas y la nanoestructuración obtenida, observada mediante SEM.

Tabla 2. Dimensiones de AAO ramificadas, polímero y condiciones de infiltración de PMMA y PBS.

Muestra	Dimensiones AAO ramificada	Polímero: temperatura y tiempo de infiltración
A	D_1=400 nm/L_1=17 µm; D_2≈50 nm/L_2= 40µm	PMMA: 220 °C, 5 h
B	D_1=400 nm/L_1=19 µm; D_2≈50 nm/L_2=60 µm	PMMA: 220 °C, 24 h
C	D_1=400 nm/L_1=1 µm; D_2≈50 nm/L_2=1 µm	PMMA: 220 °C, 4 h 30 min
D	D_1=400 nm/L_1=5 µm; D_2≈50 nm/L_2=10 µm	PBS: 180 °C, 5 h

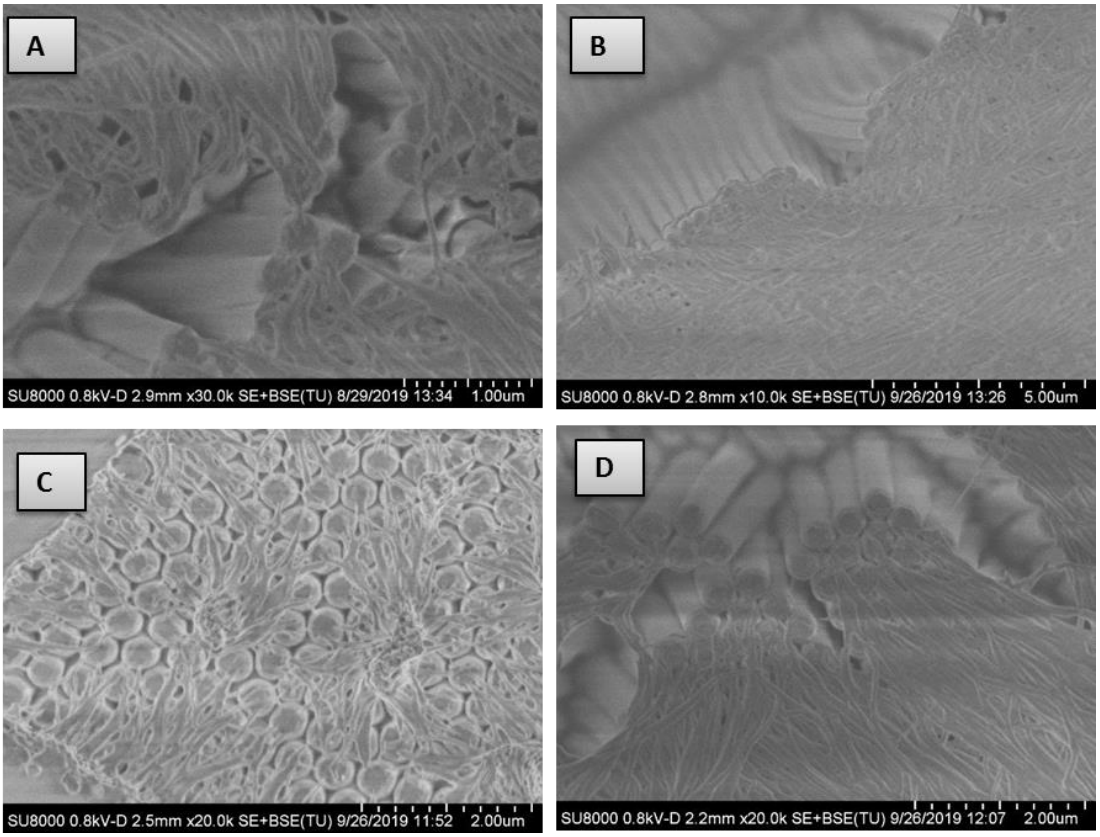


Figura 3. Imágenes de SEM de la vista superior de las nanoestructuras obtenidas mediante la infiltración de PMMA y PBS (véase la tabla 2).

Como se puede observar en las imágenes anteriores, tanto el PMMA como el PBS se han infiltrado en las plantillas AAO ramificadas de forma satisfactoria. En función de las dimensiones de la plantilla utilizada, se obtienen nanoestructuras acordes. Para todos los casos, los diámetros mayor (D_1) y menor (D_2) de 400 y 40 nm, respectivamente, son los precursores de fibras de tamaños similares. En cuanto a la longitud de ambos poros precursores, se obtienen fibras de mayor o menor longitud, lo que determina que las fibras obtenidas se mantengan erguidas o acaben cayendo de forma agrupada.

ANEXO II. ESTUDIO ATR-FTIR DE BMA

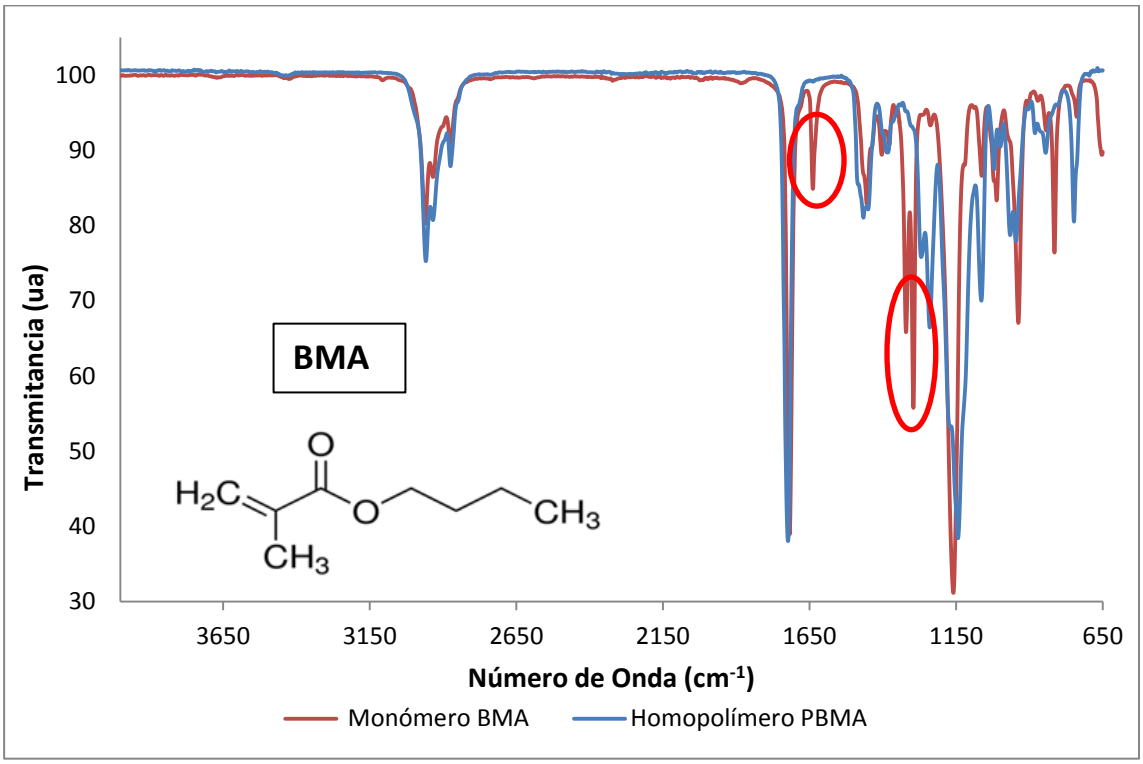


Figura 4. Espectro IR del monómero BMA y el homopolímero PBMA en masa. Además se incluye la estructura química del monómero BMA.

El monómero de BMA muestra dos bandas características a 1637 y 1300 cm^{-1}que corresponden al enlace de CH_2 y CH_3, respectivamente; siendo el primero correspondiente al enlace CH_2=C y el segundo está relacionado con enlaces C-H del monómero. Dichas señales no se observan en el espectro de homopolímero, el cual presenta las bandas características a 2959 y 2875 cm^{-1} que son atribuidas al CH_3 y CH_2 *stretching mode* respectivamente y la señal a 1728 cm^{-1} característica del enlace C=O [1].

ANEXO III. ESTUDIO ATR-FTIR DE HEA

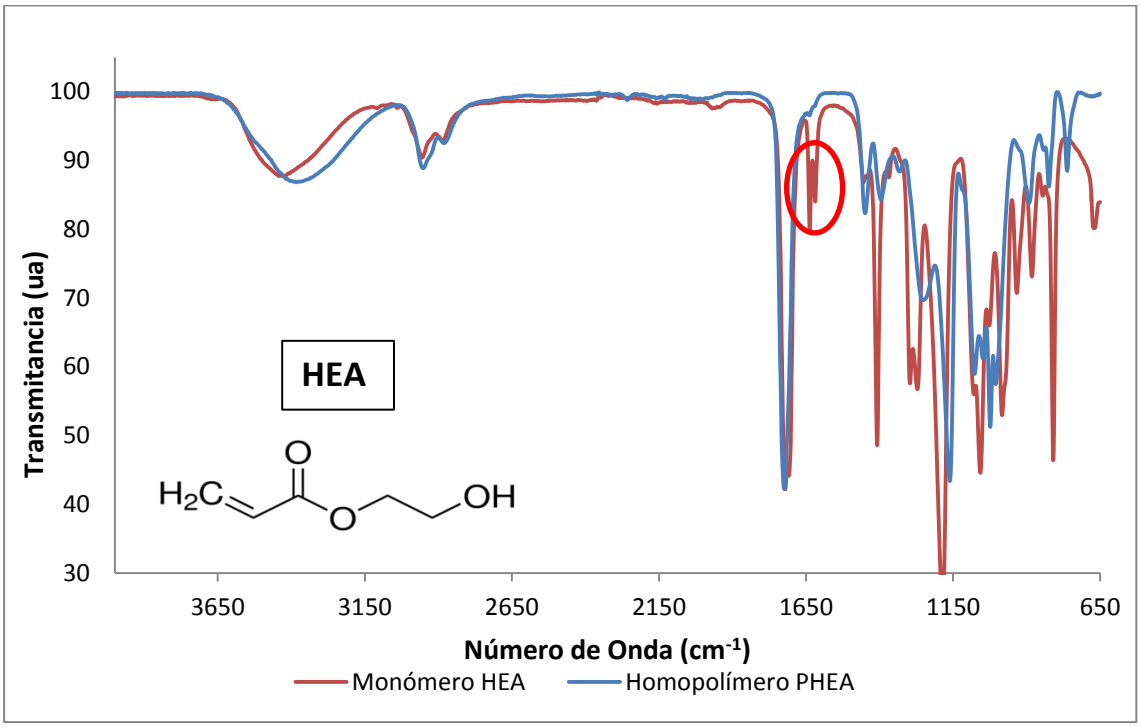


Figura 5. Espectro IR del monómero HEA y el homopolímero PHEA. Además se incluye la estructura química del monómero HEA.

En el espectro de monómero de HEA las señales observadas se asignan como sigue: señal de enlace carbonilo característico (C=O *stretching*) en 1712 cm^{-1}, el enlace C=C en 1638 y 935cm^{-1}, los picos alifáticos C-H en el rango de 2900–3000 cm^{-1}, enlace CH_2 en 1410 cm^{-1}, los enlaces OH *stretching* en 3415 cm^{-1} y el enlace éster C-O en 1200 cm^{-1}. En el espectro del homopolímero de HEA, las señales del doble enlace han desaparecido, tal y como se esperaba, mientras que los demás mantienen sus posiciones, intensidades y forma similares [2].

ANEXO IV. CONVERSIÓN Y COMPOSICIÓN (F) EN CONFINAMIENTO DEL COPOLÍMERO BMA/HEA

Para el cálculo de la composición final del copolímero (F) se determina inicialmente la *masa infiltrada total de monómero (*$m_{\mathrm{infiltradaTOT}}$) por diferencia entre la masa de la plantilla vacía antes de la reacción y la masa de la misma al finalizar la infiltración de la mezcla monomérica (t=0).

Composición inicial de la mezcla de alimentación infiltrada (f): Inicialmente se determina mediante RMN la composición exacta (%wt masa real de cada monómero) de la mezcla de alimentación infiltrada, utilizando el espectro de la disolución de partida (antes de iniciarse la reacción, t=0). La fracción molar inicial de los monómeros, [BMA] o [HEA], presentes en la mezcla de alimentación, se obtiene de las integrales de las señales del protón de BMA ($I_{H\ BMA} = I_{d=5.25}$) y de HEA ($I_{H\ HEA} = I_{d=5.60}$). Para el cálculo de %wt a t=0 se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\mathrm{X\ mg\ BMA} = I_{\mathrm{d=5.25}} \times Mw_{BMA}$$

$$\mathrm{Y\ mg\ HEA} = I_{\mathrm{d=5.60}} \times Mw_{HEA}$$

Siendo $Mw_{BMA} = 142.2\ g/mol$ *y* $Mw_{HEA} = 116.1\ g/mol$

$$\%\mathrm{wt\ BMA} = \frac{X\ mg\ BMA}{X\ mg\ BMA + Y\ mg\ HEA} \times 100$$

$$\%\mathrm{wt\ HEA} = \frac{Y\ mg\ HEA}{X\ mg\ BMA + Y\ mg\ HEA} \times 100$$

Determinación de la conversión del polímero obtenido: Conocida la masa del TBB introducida en el tubo, se determina la fracción molar a partir del valor de la integral, sabiendo que $[TBB]=I_{TBB}=I_{d=7.60}/3$. Se utiliza el valor de la integral de TBB introducido como referencia, para convertir los valores de fracción molar a masa, mediante las siguientes ecuaciones:

$$[\text{BMA}] = I_{\text{H BMA}} = I_{\text{d=5.25}}$$

$$[\text{HEA}] = I_{\text{H HEA}} = I_{\text{d=5.60}}$$

$masa\ BMA\ o\ HEA\ (mg)$ sin reaccionar =

$$= X\ mg\ TBB\ *\ \frac{[\,TBB]}{Mw\ patron\ TBB}\ *\ \frac{[Monomero]}{1\ mol\ TBB} *\ \frac{Mw\ monomero}{[Monomero]}$$

$$= X\ mg\ TBB\ *\ \frac{I_{\text{d=7.60}}}{314\ g}\ *\ \frac{I_{\text{d=5.25}}\ o\ \ I_{\text{d=5.60}}}{I_{\text{d=7.60}}} *\ \frac{Mw\ monomero}{I_{\text{d=5.25}}\ o\ \ I_{\text{d=5.60}}}$$

La masa de BMA y HEA obtenida sería la masa de monómero que queda sin reaccionar en el momento que se detuvo la reacción. Como anteriormente se ha calculado la masa infiltrada para t=0 ($m_{\text{infiltradaTOT}}$), se puede calcular la masa de polímero obtenido como sigue:

$$m_{\text{polímeroTOT}} = m_{\text{infiltradaTOT}} - (m_{\text{BMA}}\ sin\ \ reaccionar + \ m_{\text{HEA}}\ sin\ reaccionar)$$

Finalmente, a partir de la masa de polímero obtenido en la reacción y la masa infiltrada incialmente, es posible calcular la conversión de la misma.

$$\%_{\text{Conversión}} = (m_{\text{polímeroTOT}}/m_{\text{infiltradaTOT}}) \times 100$$

ANEXO V. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN FINAL DE POLÍMERO (F)

En primer lugar, utilizando el valor de masa infiltrada en la plantilla inicialmente, se puede obtener el %masa de monómero se ha infiltrado para la reacción:

$$m_{\text{infiltrada-BMA}}(mg) = \%\text{wt BMA} \times m_{\text{infiltradaTOT}}$$

$$m_{\text{infiltrada-HEA}}(mg) = \%\text{wt HEA} \times m_{\text{infiltradaTOT}}$$

A partir de la diferencia entre la masa infiltrada inicialmente de monómero y la masa que ha quedado sin reaccionar al finalizar la reacción, se obtiene la masa que se ha convertido en polímero de cada uno de ellos. La masa polimérica individual respecto a la masa de polímero total, permite obtener la composición.

$$m_{\text{polímero-BMA}} = m_{\text{infiltrada-BMA}} - m_{\text{BMA}}\, sin\ reaccionar$$

$$\%\mathbf{wt\ BMA}_{\boldsymbol{polimero}} = (m_{\text{polímero-BMA}}/m_{\text{polímeroTOT}}) \times 100$$

$$m_{\text{polímero-HEA}} = m_{\text{infiltrada-HEA}} - m_{\text{HEA}}\, sin\ reaccionar$$

$$\%\mathbf{wt\ HEA}_{\boldsymbol{polimero}} = (m_{\text{polímero-HEA}}/m_{\text{polímeroTOT}}) \times 100$$

ANEXO VI. COMPOSICIÓN DE COPOLÍMERO MEDIANTE ATR-FTIR

La espectroscopia infrarroja se ha utilizado como técnica complementaria al análisis de RMN. Mediante los espectros obtenidos por ATR-FTIR se estima la composición del copolímero obtenido en masa y a modo de corroboración de la técnica también en condiciones de confinamiento. Para este último caso, cuando se tiene el polímero confinado es necesario extraer el polímero de la plantilla y precipitarlo, ya que la alúmina aporta gran ruido a los espectros.

En la figura 6 se representa el espectro ATR-FTIR de los homopolímeros de HEA y BMA en masa con el fin de calcular, a partir de ellos, la composición de BMA/HEA (1/1 vol/vol) confinado.

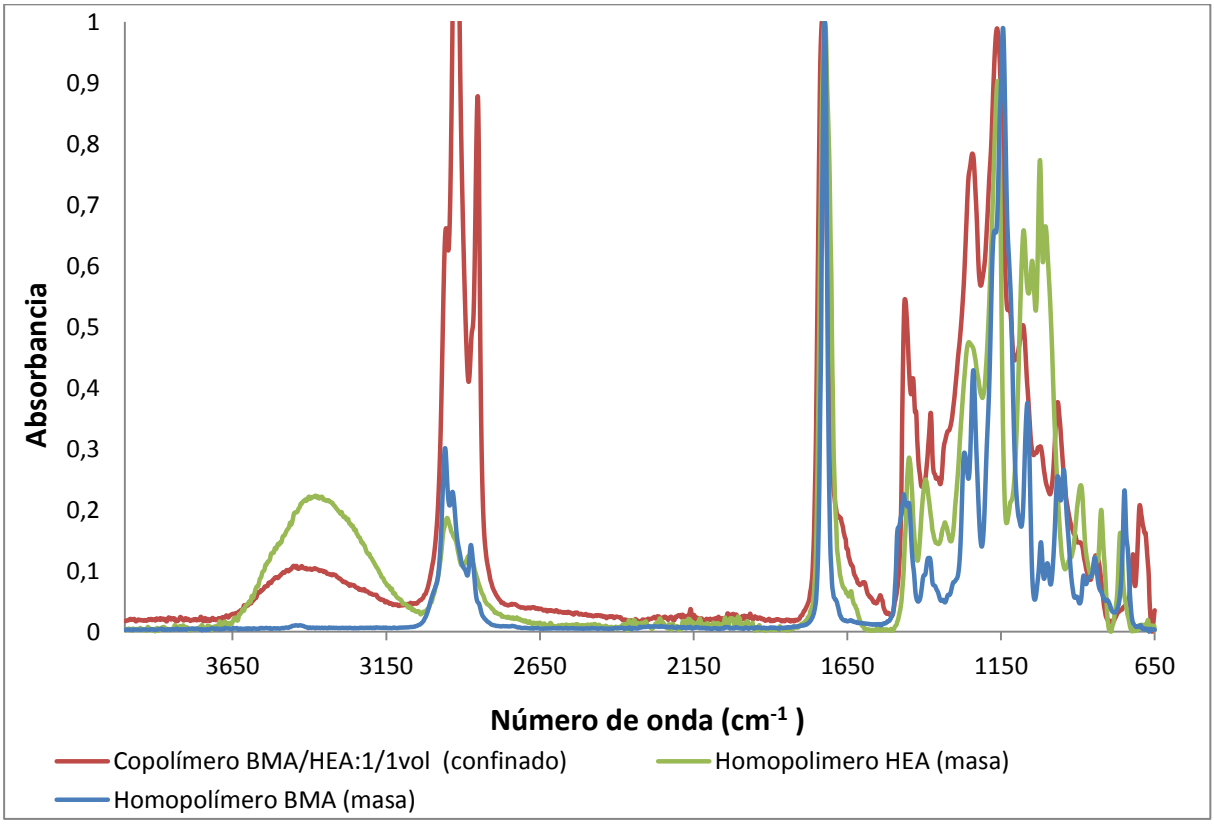


Figura 6. Espectro de ATR-FTIR de homopolimeros de HEA y BMA en masa y copolímero BMA/HEA (1/1 vol/vol) obtenido bajo condiciones de confinamiento, extraído y precipitado.

El copolímero extraído muestra una banda en 3200-3500 cm^{-1} del enlace OH *stretching* que justifica la presencia de HEA [3] y las bandas en 2876 y 2930 cm^{-1} que pertenecen a los enlaces C-H que pueden ser debidos a la presencia tanto de la estructura de HEA como de

BMA [1, 4]. La variación del ratio entre las bandas de OH/CH justifica la presencia de unidades de BMA en la cadena de copolímero.

En la tabla 3 se muestran los resultados numéricos obtenidos para el copolímero BMA/HEA (1/1 vol/vol) confinado y extraído de la plantilla en comparación con los obtenidos en la polimerización del mismo en masa. Ambas composiciones se han calculado anotando el valor de la banda de OH en 3200-3600 cm^{-1} (una vez normalizados los espectros a la banda en 1737 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C=O que permanecen constantes) de los copolímeros obtenidos estableciendo el valor de la señal del homopolímero de HEA como el 100%. Este método permite calcular el porcentaje de HEA en otros copolímeros [5].

Tabla 3. Resultados numéricos obtenidos de los espectros de ATR-FTIR para copolímeros BMA/HEA

Muestra		**Max. Valor Absorbancia (3200-3600 cm-1)**	**Composición (%)**		**F_{BMA}**
			HEA	**BMA**	
Homopolímero HEA		0.22303	100	0	0
Copolímero BMA/HEA	**Confinado***	**0.10795**	**48.4**	**51.6**	**0.48**
(1/1 vol/vol)	Masa	0.07960	35.7	64.3	0.36

**AAO: D=300 nm; L=100 µm*

Como se puede observar, el confinamiento produce un enriquecimiento de HEA (48 %) en el copolímero comparado con este mismo polimerizado en masa (36 %). Así pues, se obtiene un copolímero con mayor cantidad de HEA en su cadena partiendo de la misma mezcla de monomérica inicial cuando se polimeriza bajo condiciones de confinamiento.

De acuerdo con nuestros estudios anteriores de cinética sobre el HEA, cuando la reacción se produce bajo condiciones de confinamiento, muestra una mayor exotermicidad y mayor velocidad de reacción.

Por tanto, el análisis por ATR-FTIR como medio para estimar las composiciones del copolímero BMA/HEA corrobora el resultado de composición de polímero confinado calculado mediante RMN de 49.6/50.43, siendo en el caso mediante ATR-FTIR de 51.6/48.4. La diferencia entre ambas técnicas es muy pequeña (inferior a un 5 %) y en este caso se puede considerar un buen método cuantitativo de estimación de composición a partir de ATR-FTIR.

En el caso de la copolimerización en masa se ha estimado la composición de distintos copolímeros mediante ATR-FTIR ya que la técnica de RMN presenta serias dificultades en la

estimación de dichos copolímeros cuando poseen altas conversiones debido al ensanchamiento y solapamiento de las señales características, que junto con haber sido previamente purificados, resulta imposible basar los cálculos en la señal de monómero sin polimerizar, como se ha hecho anteriormente en la polimerización *in situ* en RMN.

Por tanto, para los distintos copolímeros en masa, se ha realizado el mismo procedimiento de cálculo descrito para el copolímero BMA/HEA 1/1 vol/vol, obteniendo así la composición de los mismos. Los espectros quedan representados en la figura 6, y los resultados de dichos cálculos en la tabla 4.

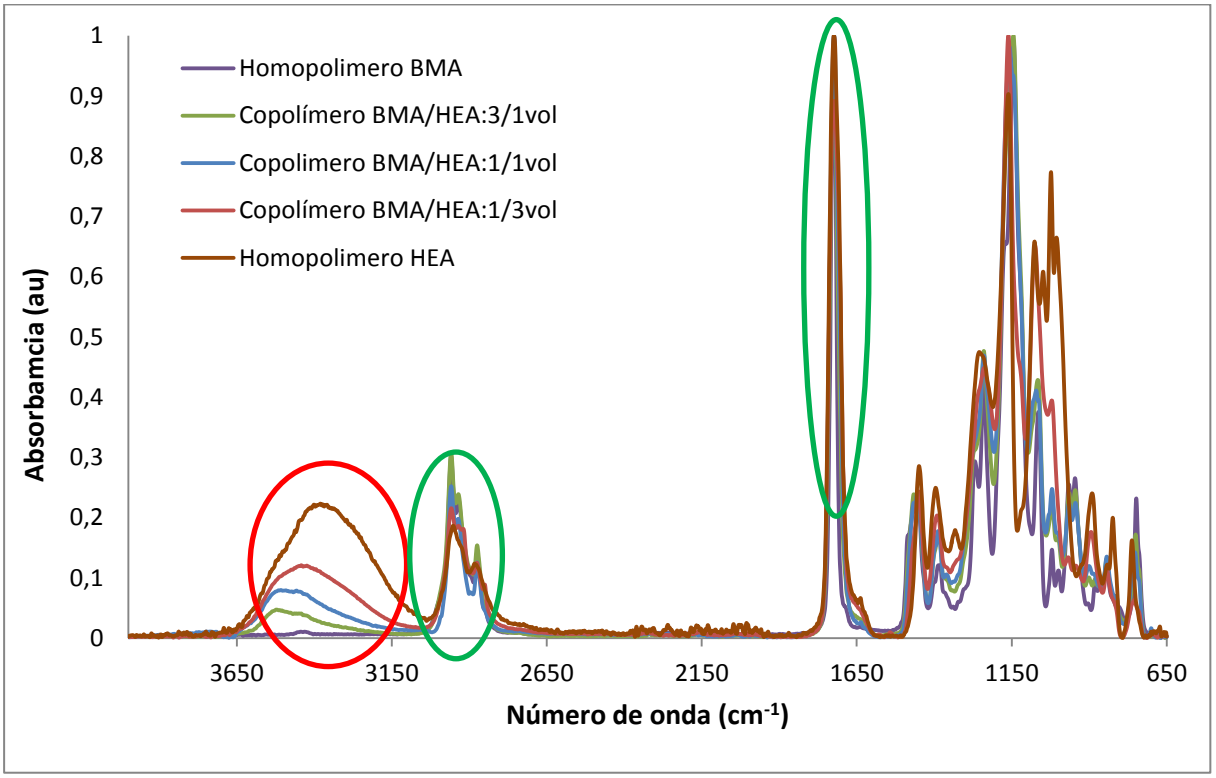


Figura 7. Resultados de ATR-FTIR para distintos copolímeros FRP en masa.

Previamente a realizar los cálculos, como se observa en la figura 7, el espectro se ha normalizado de nuevo respecto a la banda en 1737 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C=O ya que permanece constante.

Tabla 4. Composición de copolímeros en masa de BMA/HEA obtenida mediante ATR con diferente alimentación.

Alimentación (%vol)		**Composición ATR (%)**	
BMA	**HEA**	**BMA**	**HEA**
0	100	**0**	**100**
25	75	**45.8**	**54.2**
33	67	**40.1**	**59.9**
40	60	**29.6**	**70.4**
50	50	**64.3**	**35.7**
75	25	**78.8**	**21.2**
100	0	**100**	**0**

Para todas las muestras polimerizadas en masa, se ha intentado llevar la reacción de polimerización al máximo de conversión, siendo ésta en torno a 75 %. Este límite se debe a que la ausencia de disolvente, sumado a un aumento en la viscosidad del medio, impide que reaccione la totalidad de la mezcla monomérica. Todas las muestras se purificaron tras la polimerización.

ANEXO VII. DETERMINACIÓN DE f_{BMA} y f_{HEA}

Se han preparado las disoluciones monoméricas de partida variando los ratios vol_{BMA}/vol_{HEA}. Por ello, ha sido necesario trabajar con moles para obtener f_{BMA} (alimentación) de la siguiente forma:

f_{BMA} (vol) *dens/Mw = f_{BMA} *0.894/142.20 = mmol BMA

f_{HEA} (vol) *dens/Mw = f_{HEA} *1.011/116.12 = mmol HEA

mmolBMA + mmolHEA = mmol TOTAL

f_{BMA} (mol) = mmol de BMA en mmol TOTAL= (mmol BMA/mmol TOTAL)

Bibliografía

[1] Li WH, Chen XH, Chen CS, Xu LS, Yang Z, Wang YG. Preparation and shear properties of carbon nanotubes/poly (butyl methacrylate) hybrid material. Polymer composites. 2008;29:972-7.
[2] Vargün E, Usanmaz A. Polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate in bulk and solution by chemical initiator and by ATRP method. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2005;43:3957-65.
[3] Aran B, Sankır M, Vargün E, Sankır ND, Usanmaz A. Tailoring the swelling and glass-transition temperature of acrylonitrile/hydroxyethyl acrylate copolymers. Journal of applied polymer science. 2010;116:628-35.
[4] Ouzineb K, Hua H, Jovanovic R, Dubé MA, McKenna TF. Monomer compartmentalisation in miniemulsion polymerisation studied by infrared spectroscopy. Comptes Rendus Chimie. 2003;6:1343-9.
[5] León-Boigues L, von Bilderling C, Pietrasanta LI, Azzaroni O, Giussi JM, Mijangos C. A patterned butyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl acrylate copolymer with softening surface and swelling capacity. Polymers. 2019;11:290.

ABREVIATURAS

AAO	Óxido de Aluminio Anódico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo)
Al	Aluminio
ATR-FTIR	Reflectancia total atenuada - Espectrocopía Infrarroja por Transformada de Fourier
ATRP	Polimerización controlada por transferencia de átomo
BDS	Espectroscopía de banda ancha
BMA	Metacrilato de butilo
CA	Ángulo de contacto
CDCl3-d	Clorofromo deuterado
CPG	Vidrio poroso de tamaño controlado
CRM	Microscopía Raman Confocal
$CuCl_2$	Cloruro de cobre
DMF	Dimetilformamida
DMSO-d	Dimetilsulfóxido deuterado
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
f	Alimentación monomérica
F	Composición polimérica
FRP	Polimerización por radicales libres
GPC	Cromatografía de exclusión por tamaño
HEA	2-Hidroxietil Acrilato
HCl,	Ácido clorhídrico
MCM-41	*Mobil Composition of Matter nº41*
MMA	Metil metacrilato
Mn	Peso molecular promedio en número
MOF	Redes metalorgánicas porosas
NMP	Polimerización controlada mediada por nitróxidos

P3HT	Poli (3-hexiltiofeno)
PA6	Poliamida 6
PANI	Polianilina
PBLG	Polibencil glutamato
PCL	Policaprolactona
PCP	Polímeros de Coordinación Porosa
PDI	Índice de polidispersidad
PDMS	Polidimetilsiloxano
PE	Polietileno
PFA	Poli (1H,1H,2H,2H-perfluorodecil acrilato)
PMMA	Poly(metilmetacrilato)
PNIPAM	Poli(*N*-isopropilacrilamida)
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
r1 y r2	Relaciones de reactividad
RAFT	Polimerización radicálica por adición-fragmentación reversible
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TBB	1,3,5 Tribromobenzeno
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-l-piperidiniloxi
Tg	Temperatura de Transición vitrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
US	Ultrasonidos
VP	1-vinil 2-pirrolidona
ΔHT	Entalpía de reacción total

LISTADO DE PUBLICACIONES

1. *"A Patterned Butyl Methacrylate-co-2-Hydroxyethyl Acrylate Copolymer with Softening Surface and Swelling Capacity"*. **Laia León-Boigues**, Catalina von Bilderling, Lía I. Pietrasanta, Omar Azzaroni, Juan M. Giussi and Carmen Mijangos. Polymers 2019, 11, 290; doi:10.3390/polym11020290. IF: 4.23.
2. *"The application of spatially restricted geometries as a unique route to produce well-defined poly(vinyl pyrrolidones) via free radical polymerisation".* Magdalena Tarnacka, Paulina Maksym, Andrzej Zie, Anna Mielanczyk, e Monika Geppert-Rybczynska, **Laia Leon-Boigues**, Carmen Mijangos, Kamil Kaminski and Marian Paluch. Chem. Commun., 2019, 55, 6441-6444; doi: 10.1039/c9cc02625h. IF: 6.0.
3. *"Effect of Nanoconfinement on the isodimorphic crystallization of Poly(butylene succinate-ran-caprolactone) Random Copolymers".* Safari, Maryam; **León Boigues, Laia**; Shi, Guangyu; Maiz, Jon; Liu, Guoming; Wang, Dujin; Mijangos, Carmen; Müller, Alejandro. Macromolecules, 2020, 53, 15, 6486–6497; doi: 10.1021/acs.macromol.0c01081. IF: 5.92.
4. *"Confined and bulk ATRP copolymerization of Butyl Methacrylate and 2-Hydroxyetyl Acrylate. Reactivity ratios and surface properties".* **Laia León-Boigues**, Catalina von Bilderling, Lía Pietrasanta, Omar Azzaroni, Carmen Mijangos, and Juan M. Giussi (enviado).
5. *""In-situ" synthesis of Polybutyl methacrylate in AAO nanoreactors by FRP polymerization. A comparative kinetics study by DSC and NMR".* **Laia Leon-Boigues**, Luis Pérez, Carmen Mijangos (enviado).
6. *"Effect of Confinement on the synthesis of P(BMA-HEA) copolymer by Free Radical Polymerization within AAO nanoreactors. Kinetic study and Reactivity relationships determination.".* **Laia Leon-Boigues**, R.Navarro, Carmen Mijangos (en preparación).
7. *"Synthesis of nanostructured PBMA and PHEA homopolymers using AAO as nanoreactors. A comparative kinetics study of FRP, NMP and ATRP polymerization, by NMR and DSC".* **Laia Leon-Boigues**, R.Navarro, Carmen Mijangos (en preparación).