

Tesista: Jessica Gutiérrez González

Título al que aspira: Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Autoensamblado de copolímeros en bloque semicristalinos en matrices poliméricas”

Directora de tesis: Dra. Dra. Ileana Alicia Zucchi

Co-director: Dr. Walter Fabián Schroeder

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 9 de mayo de 2025

Dr. Andrés Eduardo CIOLINO (virtual)

Dra. Cecilia Inés ÁLVAREZ IGARZABAL (virtual)

Dra. María José GALANTE (presencial)

Jurados:

Dr. Andrés Eduardo Ciolino (PLAPIQUI)

Dra. Cecilia Inés Álvarez Igarzabal (IPQA)

Dra. María José Galante (CdS, INTEMA)

RESUMEN

La creciente demanda de materiales poliméricos funcionales con propiedades ajustables ha impulsado la investigación de copolímeros de bloque semicristalinos capaces de autoensamblarse en nanoestructuras bien definidas. Esta tesis describe la síntesis, caracterización y estudio de estructuras unidimensionales (1D) basadas en poliestireno-*bloque*-poli(óxido de etileno) (PS-*b*-PEO), con distintas masas molares y bajos índices de polidispersidad, incorporadas en diversas matrices de poliestireno (PS).

La metodología adoptó un enfoque termodinámico-cinético que permitió determinar cómo la masa molar del copolímero y las condiciones de almacenamiento influyen en la morfología final. Esto permitió inducir una transición controlada desde estructuras discoidales hasta nanoestructuras 1D con longitudes entre 297 nm y más de 10.000 nm, dependiendo de los parámetros de procesamiento. La caracterización exhaustiva mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), ensayos dinámico-mecánicos (DMA) y medidas del ángulo de contacto permitió correlacionar la morfología con las propiedades de los materiales.

Los resultados demostraron que tanto la masa molar como la proporción de PS son factores críticos para la estabilidad y dimensiones de las nanoestructuras 1D formadas. La adición de divinilbenceno (DVB) a la matriz de PS preservó estas morfologías a temperaturas superiores a la T_g del PS y aumentó significativamente la estabilidad

térmica. Los análisis TGA revelaron que el copolímero de mayor masa molar retrasa el inicio de la degradación, mientras que el de menor masa molar, al presentar dominios cristalinos más extensos, alcanza mayor resistencia térmica inicial, aunque con un residuo final reducido.

La presencia de nanoestructuras 1D modifica propiedades como el módulo de almacenamiento y la humectabilidad, ofreciendo posibilidades de ajuste para aplicaciones específicas. Este estudio demuestra que el control simultáneo de la termodinámica de separación de fases, la cinética de cristalización y la densidad de entrecruzamiento constituye un método eficaz para diseñar materiales con propiedades térmicas, mecánicas y superficiales ajustables, con potencial aplicabilidad en recubrimientos, membranas y dispositivos de liberación controlada.

ABSTRACT

The increasing demand for functional polymeric materials with tunable properties has prompted research into semicrystalline block copolymers capable of self-assembling into well-defined nanostructures. This thesis details the synthesis, characterization, and study of one-dimensional (1D) structures based on polystyrene-*block*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO), with varying molar masses and low polydispersity indices, incorporated into various polystyrene (PS) matrices.

The methodology employed a thermodynamic-kinetic approach that enabled the determination of how the copolymer molar mass and storage conditions influence the final morphology. This facilitated the induction of a controlled transition from discoidal structures to 1D nanostructures with lengths ranging from 297 nm to over 10.000 nm, depending on the processing parameters. Comprehensive characterization using transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic-mechanical analysis (DMA), and contact angle measurements allowed the correlation between morphology and material properties.

The results demonstrated that both molar mass and PS proportion are critical factors for the stability and dimensions of the formed 1D nanostructures. The addition of divinylbenzene (DVB) to the PS matrix preserved these morphologies at temperatures above the glass transition temperature (T_g) of PS and significantly enhanced thermal stability. TGA analyses revealed that the higher molar mass copolymer delays the onset of degradation, whereas the lower molar mass copolymer, exhibiting more extensive crystalline domains, achieves greater initial thermal resistance, although with a reduced final residue.

The presence of 1D nanostructures has been demonstrated to modify properties such as storage modulus and wettability, offering tunability for specific applications. This study shows that simultaneous control of phase separation thermodynamics, crystallization kinetics, and crosslinking density constitutes an effective method for

designing materials with adjustable thermal, mechanical, and surface properties, with potential applicability in coatings, membranes, and controlled release devices.