

Tesista: Úrsula María Montoya Rojo

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

Tema: “Materiales nanoestructurados obtenidos por modificación de matrices poliméricas con copolímeros de bloque basados en policaprolactona”

Director: Dr. Carmen Riccardi

Codirectora: Dra. Piedad Gañan Rojo

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 20 de marzo de 2017

Jurados:

Dr. Marcelo Ceolin (UNLP-CONICET, INIFTA)

Dr. Andrés Ciolino (UNS-CONICET, PLAPIQUI)

Dr. Pablo Stefani (CDS, CONICET – UNMdP, INTEMA)

Resumen

El autoensamblado de copolímeros de bloque (CB) en matrices poliméricas constituye una ruta sintética versátil para la preparación “*bottom-up*” de materiales nanoestructurados con diversas morfologías y propiedades específicas. La morfología desarrollada depende de diferentes factores, tales como la longitud de cada bloque, la concentración, la relación entre los parámetros de interacción bloque-solvente y bloque-bloque, y la temperatura. A partir de estudios recientes, se ha demostrado que los CB semicristalinos presentan un comportamiento de agregación muy particular (conocido como autoensamblado inducido por cristalización) que comúnmente conduce a la formación de nanoestructuras elongadas. Este tipo de nanoestructuración resulta promisorio para el diseño de materiales a medida con nuevos propósitos funcionales.

En este trabajo de tesis se estudió el efecto del agregado del CB poli(ϵ -caprolactona)-*b*-poli(estireno) (PCL-*b*-PS), del tipo semicristalino-amorfo, sobre la morfología y propiedades finales de diferentes matrices poliméricas. Para llevar a cabo este estudio, se seleccionaron dos matrices poliméricas diferentes: una miscible selectivamente con el bloque PCL, y la otra con el bloque PS. Esta estrategia permitió obtener nanoestructuras micelares dispersas, donde los bloques quedaron localizados en forma invertida. Como matriz miscible con el bloque PCL se eligió una resina epoxi del tipo diglicidil éter de bisfenol A, y como matriz compatible con el bloque PS se utilizó una matriz termoplástica obtenida polimerizando monómeros de estireno *in situ*.

En primer lugar, se estudió la cinética de cristalización de la PCL en diferentes sistemas: homopolímeros de PCL, mezclas físicas de PCL/PS, y copolímeros de bloque PCL-*b*-PS. Los datos experimentales se interpretaron en el contexto de la teoría de *Avrami*, a partir de la

evaluación de los distintos parámetros del modelo. Este estudio permitió comprender el comportamiento de cristalización de la PCL en condiciones confinadas y no-confinadas.

Luego, se estudió la separación en fases de la PCL, PS, PCL/PS y CB en sistemas reactivos tanto para el precursor epoxi como para el monómero de estireno según el método de polimerización elegido. A partir de los datos experimentales de la separación en fases se puede dilucidar el mecanismo elegido para el crecimiento y desarrollo de las micelas del CB según la matriz y condiciones de curado.

Posteriormente, se analizó la influencia de la temperatura de polimerización y de los diferentes parámetros estructurales del copolímero (peso molecular, relación de bloques y grado de cristalinidad) sobre la morfología desarrollada en cada una de las matrices seleccionadas. Se utilizaron protocolos de curado térmico, para materiales polimerizados a temperaturas elevadas, y protocolos de fotocurado para materiales obtenidos a temperatura ambiente. Dependiendo de la formulación y de las condiciones de curado seleccionadas, se pudieron obtener diferentes morfologías micelares, tales como esferas, gusanos y lamelas. A partir de medidas de SAXS *in-situ*, se determinó cómo evoluciona la morfología del material durante la reacción de polimerización, para los materiales de matriz PS. Los resultados obtenidos fueron interpretados a la luz del comportamiento de cristalización de la PCL previamente estudiada.

Por último, se evaluaron las propiedades finales, térmicas y mecánicas para los materiales elaborados en distintas condiciones de formulación y procesamiento. El comportamiento obtenido se relacionó con la morfología desarrollada en cada sistema en particular.

Abstract

The self-assembly of block copolymers (CB) in polymer matrices constitutes a versatile synthetic route for the bottom-up preparation of nanostructured materials with different morphologies and specific properties. The morphology developed depends on different factors, such as the length of each block, the concentration, the relationship between block-solvent and block-block interaction parameters, and temperature. From recent studies, it has been shown that semicrystalline CB have a very particular aggregation behavior (known as crystallization induced self-assembly) that commonly leads to the formation of elongated nanostructures. This type of nanostructure is promising for the design of custom materials with new functional purposes.

In this work the effect of poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(styrene) (PCL-*b*-PS), a semicrystalline-amorphous type CB, on the morphology and final properties of different polymer matrices was studied. To carry out this study, two different polymer matrices were selected: one selectively miscible with the PCL block, and the other with the PS block. This strategy allowed obtaining dispersed micellar nanostructures, where the blocks were located in inverted form. As a matrix miscible with the PCL block, an epoxy resin of the diglycidyl ether type of bisphenol A was chosen, and a thermoplastic matrix of polystyrene polymerized *in situ* was used as a matrix compatible with the PS block.

First, the kinetics of PCL crystallization was studied in different systems: PCL homopolymers, PCL / PS physical blends, and PCL-*b*-PS block copolymers. The experimental data were interpreted in the context of the Avrami's theory, based on the

evaluation of the different parameters of the model. This study allowed understanding the crystallization behavior of PCL in confined and unconfined conditions.

Then, the phase separation of PCL, PS, PCL / PS and CB was studied in reactive systems for both the epoxy precursor and the styrene monomer according to the chosen polymerization method. From the experimental data of the phase separation can be elucidated the mechanism chosen for the growth and development of the CB micelles according to the matrix and curing conditions.

Afterwards, the influence of the polymerization temperature and the different structural parameters of the copolymer (molecular weight, block ratio and degree of crystallinity) on the morphology developed in each of the selected matrices were analyzed. Thermal curing protocols were used for high temperature polymerized materials and photocuring protocols for materials obtained at room temperature. Depending on the formulation and the curing conditions selected, different micellar morphologies could be obtained, such as spheres, worms and lamellae. From in-situ SAXS measurements, the morphology of the material during the polymerization reaction was determined for the PS matrix materials. The results obtained were interpreted in light of the crystallization behaviour of the previously studied PCL.

Finally, the ultimate thermal and mechanical properties were evaluated for materials prepared under different formulation and processing conditions. The behavior obtained was related to the morphology developed in each particular system.