

Tesista: Ruth Noemí Schmarsow

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

Tema: “Materiales funcionales obtenidos por autoensamblado de copolímeros de bloque semicristalinos en matrices poliméricas”

Director de tesis: Dr. Walter F.Schroeder

Co-director: Dra. Ileana A. Zucchi

Lugar de Trabajo: División de Polímeros Nanoestructurados (PolNano)-INTEMA-Facultad de Ingeniería

Fecha de Defensa: 14/04/2023

Jurados:

Dra. Diana Estenoz (UNL)

Dr. Andrés Ciolino (UNS)

Dr.Roberto Williams (CDS-UNMDP)

Resumen

En este trabajo de Tesis Doctoral se presentan materiales funcionales obtenidos por autoensamblado de un copolímero de bloque (CPB) semicristalino en matrices poliméricas. Particularmente, se trabajó con un copolímero del tipo polietileno-b-poli(óxido de etileno) (PE-b-PEO), en dos matrices poliméricas diferentes: una matriz epoxi con una temperatura de transición vítrea (T_g) por encima de la temperatura ambiente, y una matriz dimetacrilato con una T_g subambiente. En la primera etapa del trabajo, se dilucidaron los mecanismos de autoensamblado del CPB en las matrices poliméricas, y se establecieron las condiciones para la preparación de nanoestructuras micelares elongadas, con relación de aspecto controlada. Específicamente, se obtuvieron desde plateletas de 20 nm de longitud, hasta nanocintas micelares de varios micrones de largo. Se demostró que las nanoestructuras elongadas tienen la capacidad de formar redes supramoleculares en ambas matrices poliméricas.

Se analizó el efecto de la matriz sobre el comportamiento de cristalización-fusión de los bloques PE y PEO en la red supramolecular y, a su vez, el efecto de la red sobre las propiedades de barrera y de memoria de forma del material obtenido. Con el objetivo de utilizar el efecto fototérmico para modular estas propiedades de manera remota, se optimizó un protocolo de síntesis fotoquímica in situ de nanopartículas de oro (AuNPs) en las matrices poliméricas. Utilizando esta estrategia, se demostró que la temperatura del material puede ser incrementada hasta más de 100 °C en pocos segundos de irradiación con una fuente de luz láser. De este modo, fue posible operar un ciclo de memoria de forma del material de manera remota, con control espacial y temporal.

La combinación de autoensamblado de copolímeros de bloque semicristalinos, fotopolimerización y síntesis in situ de nanopartículas metálicas puede conducir a la obtención de materiales con propiedades funcionales avanzadas y con potenciales aplicaciones en diversos campos tecnológicos.

Abstract

This doctoral thesis presents functional materials obtained through self-assembly of a semicrystalline block copolymer (BCP) in polymer matrices. Specifically, a polyethylene-b-poly(ethylene oxide) (PE-b-PEO) copolymer was used in two different polymer matrices: an epoxy matrix with a glass transition temperature (T_g) above room temperature and a dimethacrylate matrix with a subambient T_g . In the first stage of the work, the self-assembly mechanisms of the BCP in the polymer matrices were elucidated, and the conditions for the preparation of elongated micellar nanostructures with controlled aspect ratio were established. Elongated nanostructures ranging from 20 nm platelets to micrometer-sized micellar ribbons were obtained. It was demonstrated that the elongated nanostructures have the ability to form supramolecular networks in both polymer matrices.

The effect of the matrix on the crystallization-melting behavior of the PE and PEO blocks in the supramolecular network was analyzed, as well as the effect of the network on the barrier and shape memory properties of the material obtained. With the aim of using the photothermal effect to remotely modulate these properties, an in situ photochemical synthesis protocol for gold nanoparticles (AuNPs) in the polymer matrices was optimized. Using this strategy, it was demonstrated that the temperature of the material can be increased to over 100 °C in a few seconds of irradiation with a laser light source. In this way, it was possible to operate a shape memory cycle of the material remotely, with spatial and temporal control.

The combination of self-assembly of semicrystalline block copolymers, Photopolymerization, and in situ synthesis of metallic nanoparticles can lead to the production of materials with advanced functional properties and potential applications in several technological fields.