



Universidad de Oviedo

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOPOROSAS CON TAMAÑO Y FORMATO DE PORO VARIABLE

Alberto Álvarez Fernández

Junio 2013, Oviedo

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012-2013

D. **Alberto Álvarez Fernández**, Licenciado en Química, ha realizado la memoria titulada “**OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOPOROSAS CON TAMAÑO Y FORMATO DE PORO VARIABLE**” bajo la dirección del profesor D. Francisco Javier García Alonso, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

El director certifica que la citada memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al curso 2012-2013

Oviedo, Junio 2013

Fdo. : Alberto Álvarez Fernández

Fdo. : Prof. Francisco Javier García Alonso

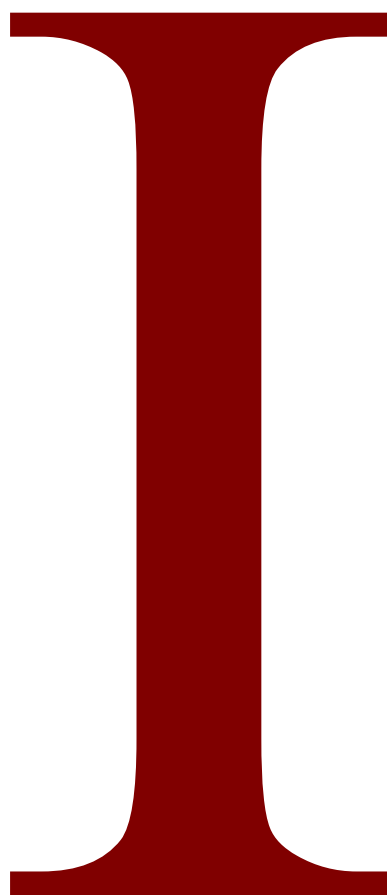
Este trabajo ha sido realizado en colaboración con el grupo del Prof. Dr. José María Alameda Maestro, Catedrático de Física de la Universidad de Oviedo y financiado con cargo al proyecto:

MICINN-08-FIS2008-06249-C02-02/FIS

Índice.

• <u>INTRODUCCIÓN:</u>	7
1. Generalidades	8
1.1 Porosidad	8
1.2 Polímeros porosos	9
1.3 Autoensamblaje de copolímeros de bloque	10
1.4 Métodos para la obtención de películas nanoporosas mediante copolímeros autoensamblados	12
2. Micelas con moléculas huésped en su interior	15
2.1. Formación de películas nanoporosas	15
2.1.1. El polímero	16
2.1.2. El sustrato	17
2.1.3. El proceso de reconstrucción	18
2.1.4. Aparición de anillos	18
2.2. Formación de especies en disolución	19
3. Objetivos	21
• <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	22
1. Materiales	23
2. Instrumentación	24
3. Preparación de las muestras	25
3.1. Obtención de micelas sobre diferentes sustratos	25
3.2. Obtención de micelas con moléculas huésped en su interior	27
3.3. Obtención de nanoporos por extracción selectiva	28

• <u>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	29
1. Estudio sobre la influencia del sustrato	30
2. Obtención de micelas con moléculas huésped en su interior	36
2.1. Resorcinol	36
2.2. Ácido acético	40
3. Obtención de películas nanoporosas mediante proceso de reconstrucción con disolvente selectivo	45
• <u>CONCLUSIONES</u>	57
• <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	59



COPOLÍMEROS NANOESTRUCTURADOS | INTRODUCCIÓN

1.- Generalidades:

1.1- Porosidad

En la naturaleza abundan ejemplos de materiales que presentan distintos tipos de huecos como el bambú, las celdas de las abejas o los alveolos pulmonares. Tanto para entender la naturaleza, como para imitarla de forma creativa existe un amplio campo de investigación en el diseño y construcción de todo tipo de materiales huecos. Un caso especialmente importante es el de los materiales porosos en los que los huecos son micro- o nanoscópicos. Los ejemplos más conocidos son las zeolitas, los carbones activos y las sílices porosas. En los últimos tiempos a estos materiales se han ido añadiendo los polímeros porosos. Este cambio es debido, sobre todo, a la creciente necesidad de encontrar métodos sencillos para la obtención de estructuras porosas con un tamaño de poro en el rango de los nanómetros.

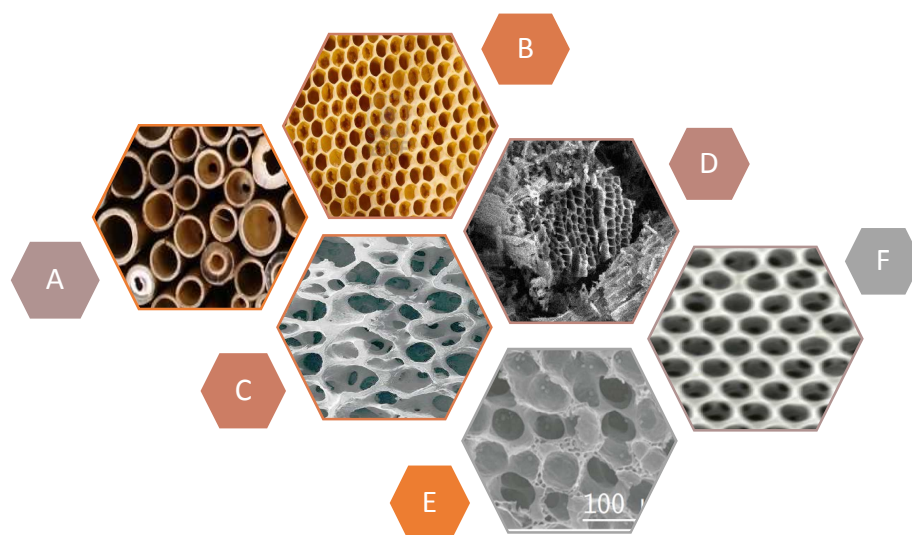


Figura 1: Diversos ejemplos de estructuras porosas y huecas. A) bambú, B) panal de abeja, C) estructura ósea, D) estructura porosa del carbón activo, E) alveolos pulmonares, F) polímero poroso.

1.2.- Polímeros porosos:

La utilización de polímeros para crear estructuras porosas presenta algunas ventajas:

- Los polímeros porosos pueden ser diseñados para obtener una gran área superficial y una porosidad bien definida ⁽¹⁻³⁾.
- Los polímeros porosos son relativamente fáciles de obtener, y son fácilmente procesables. Pueden obtenerse, por ejemplo, en forma de bloques monolíticos ⁽⁴⁻⁷⁾ o películas delgadas ⁽⁸⁻⁹⁾.
- Algunos de ellos pueden disolverse y luego procesarse sin destruir la porosidad, algo impensable en otros materiales porosos ⁽¹⁰⁻¹²⁾
- Pueden obtenerse fácilmente con poros funcionalizados ^(1, 13-15).
- Su baja densidad supone otra notable ventaja frente al resto materiales porosos ^(16, 17).

Entre otras aplicaciones, los polímeros porosos han venido utilizándose como materiales de almacenamiento y separación de gases ^(5,13,16,18-20), como agentes de encapsulación para la liberación controlada de fármacos⁽²¹⁻²⁵⁾, como catalizadores ⁽²⁶⁾ o soportes para catalizadores ⁽²⁷⁻³⁰⁾ y sensores ^(31,32), como precursores de materiales nanoestructurados de carbono, ⁽³³⁻³⁶⁾ como soportes para la inmovilización biomolecular ^(37,38) como materiales fotónicos ^(39,40) como membranas de filtración / separación ⁽⁴¹⁻⁴³⁾ como membranas de intercambio de protones, ⁽⁴⁴⁾ como máscaras para litografía ⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾ como revestimientos antirreflectantes. ^(49,50)

1.3.- Autoensamblaje de copolímeros de bloque:

No es de extrañar, por tanto, que haya un gran interés en desarrollar métodos fiables para la preparación de polímeros porosos. Existen, en efecto, un gran número de ellos cada uno con sus propias ventajas e inconvenientes ⁽⁵¹⁾. Entre los procedimientos para obtener polímeros porosos destaca el autoensamblaje de copolímeros de bloques, que ha resultado ser una de las mejores estrategias para la preparación de polímeros nanoporosos, especialmente para obtener estructuras mesoporosas bien definidas y ordenadas ^(8,52).

Existen multitud de ejemplos en la bibliografía dónde se estudian el ordenamiento de copolímeros de bloque en forma de películas delgadas, preparadas por recubrimiento por inmersión (o “dip-coating”) o por recubrimiento por rotación (o “spin-coating”). En las películas resultantes, el autoensamblaje da lugar a distribuciones regulares de nanodominios en forma de esferas, cilindros, giroides o laminillas, comportamiento que ha sido ampliamente investigado especialmente para copolímeros de dos bloques. Estas fases existen también en estado masivo, comprobándose que su formación depende de tres parámetros N , la masa molecular, χ , el parámetro Flory-Huggins y f , la fracción en volumen. Sin embargo al hacer películas delgadas aparecen tres nuevos factores, el grosor y las interacciones película-sustrato y película-aire, que van a influir de una manera decisiva en el resultado final, por lo que éste es difícil de controlar.

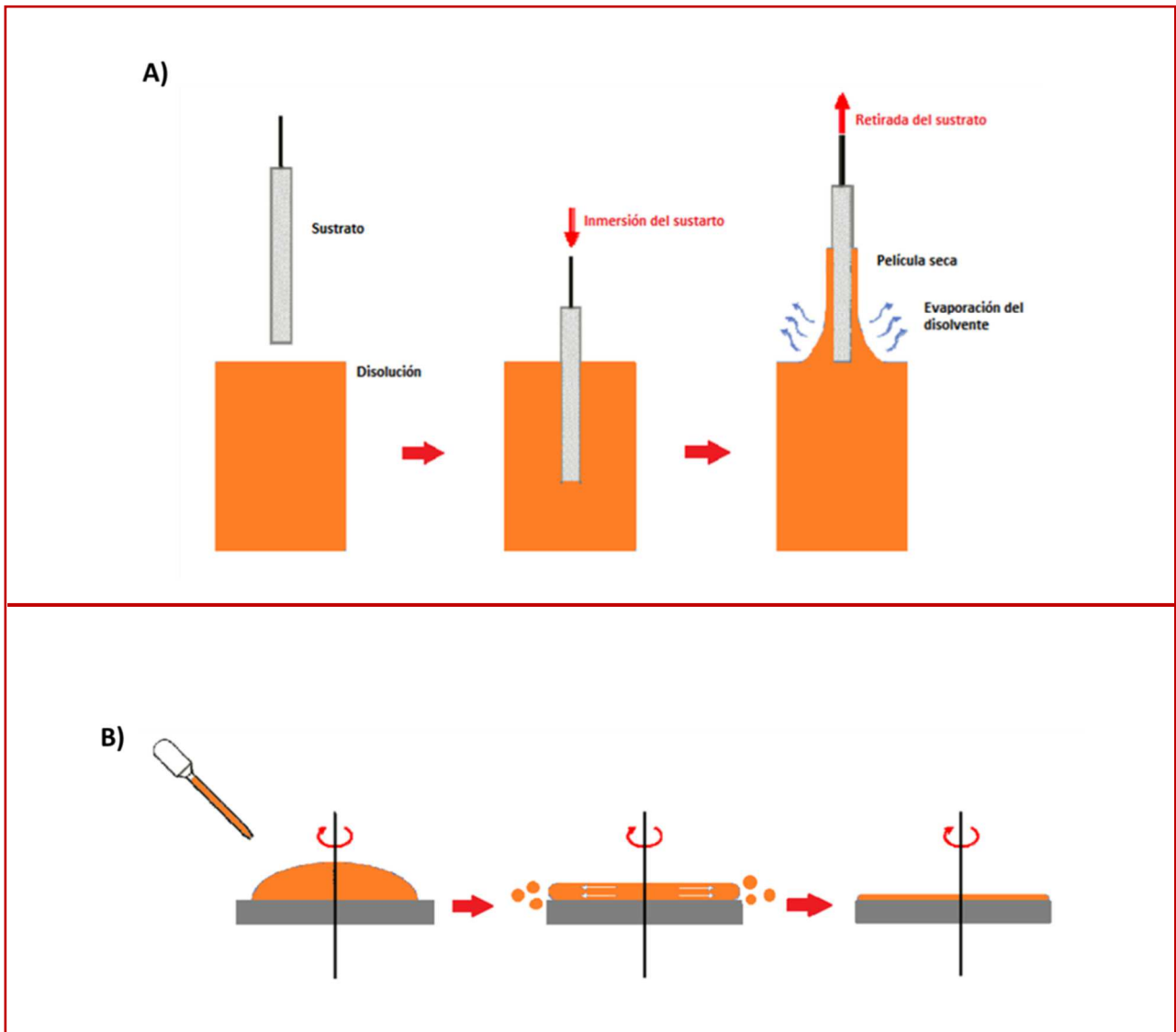


Figura 2: Esquema de las dos principales técnicas para la obtención de películas delgadas. A) “dip-coating” y B) “spin-coating”

1.4.- Métodos para la obtención de películas nanoporosas mediante copolímeros autoensamblados:

El autoensamblaje se produce tanto si se emplea únicamente un copolímero o bien una mezcla de un copolímero con otras moléculas. Estas moléculas pueden ser macromoléculas (que normalmente coinciden con uno de los bloques) o con moléculas pequeñas (unidas a uno de los bloques por enlaces débiles) ⁽⁵¹⁾. De otro lado, existen dos estrategias diferentes para obtener los poros. La primera consiste en la eliminación selectiva de una parte del sistema autoensamblado, extrayendo uno de los bloques ^(53,54) (véase figura 3), o bien las moléculas añadidas (macromoléculas o moléculas pequeñas) ^(55, 56) (véase figura 4).

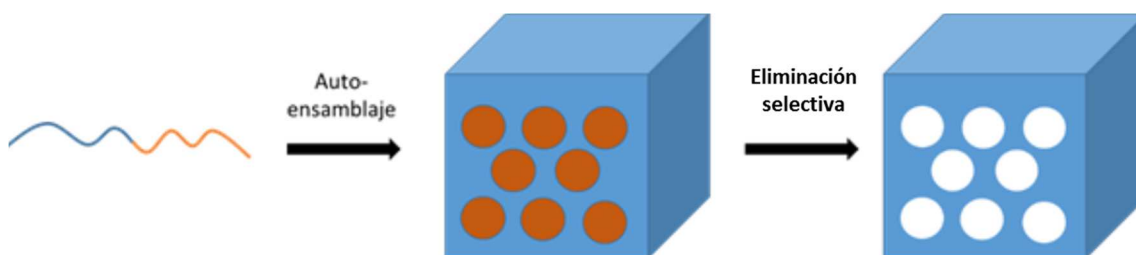


Figura 3: Esquema de la obtención de poros por eliminación de uno de los bloques

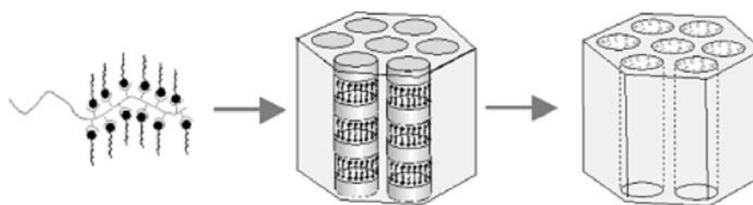


Figura 4: Esquema de la obtención de poros por eliminación selectiva de las moléculas pequeñas.

La segunda estrategia consiste en la reordenación de parte del sistema autoensamblado, siguiendo un proceso denominado reconstrucción. Para ello se utiliza un disolvente en el que se disuelve selectivamente a uno solo de los bloques, generalmente al componente minoritario ⁽⁵⁷⁾. Se puede partir tanto de una distribución cilíndrica ^(58,59) de un bloque en el seno del otro (ver Figura 5), como de una disposición ordenada de micelas ^(60,61), en las que el núcleo está constituido por uno los bloques y la corona por el otro (ver Figura 6).

La reconstrucción se basa en que uno de los bloques se hincha en contacto con un disolvente, en el que el otro bloque es insoluble. En el caso de una distribución en cilindros (Figura 5) el hinchamiento del componente minoritario hace que este rebose y recubra la superficie superior. Al secar las cadenas del componente minoritario se encogen y colapsan en las paredes de la matriz dando lugar a la formación de nanoporos cilíndricos ^(57, 62, 63).

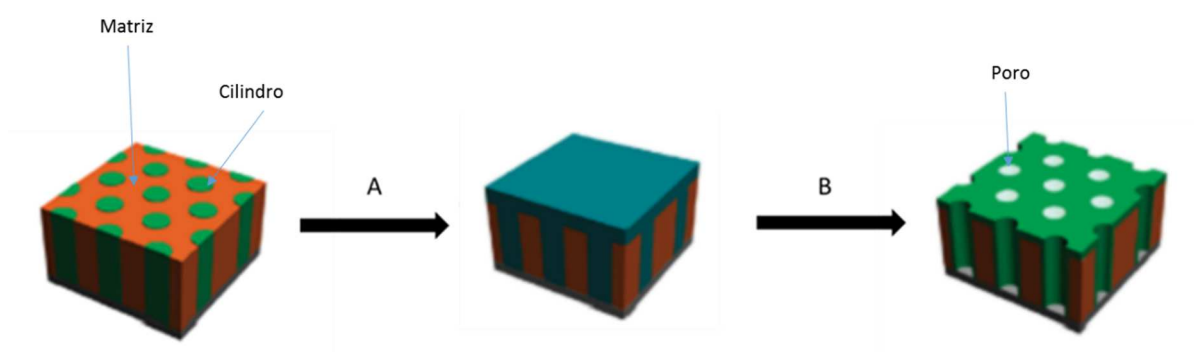


Figura 5: Esquema de la obtención de poros por reconstrucción superficial, a partir de una morfología de cilindros

El fenómeno, en el caso de las micelas es muy parecido (Figura 6), cuando se pone en contacto la muestra con el disolvente selectivo para el componente minoritario, situado en el interior de la micela, este difunde a través de la corona formada por el bloque mayoritario, produciéndose por tanto el hinchamiento del núcleo y la deformación plástica de las coronas ⁽⁵⁷⁾. Cuando la presión excede la resistencia a la tracción de la corona, se produce la ruptura de la micela y la consiguiente migración de las cadenas del bloque minoritario hacia la superficie de la película ⁽⁵⁷⁾. Tras el secado, la matriz conserva la estructura reconstruida, y el hueco dejado por el constituyente minoritario da lugar a la formación de nanoporos ⁽⁵⁷⁾.



Figura 6: Esquema de la obtención de poros por reconstrucción superficial, a partir de una morfología micelar

Algunos autores describen un tercer método para la creación de polímeros porosos que implica la formación de polimersomas (vesículas resultantes del autoensamblaje de copolímeros anfifílicos) ⁽⁶⁴⁾ difícil de representar y cuya aplicación ha sido mucho más reducida.

2.- Micelas con moléculas huésped en su interior:

Los métodos para la obtención de poros anteriormente descritos no deben ser vistos como compartimentos estancos, sin posible relación entre ellos, si no que existe la posibilidad de combinar varios de estos métodos para obtener resultados diferentes, imposibles de obtener de forma independiente.

2.1.- Formación de películas nanoporosas

Un ejemplo de esto lo encontramos en el trabajo desarrollado por S. Roland et al. ⁽⁶⁵⁾, el cual combina por una parte la obtención de poros por eliminación de moléculas pequeñas, con la obtención de poros por reconstrucción superficial con un disolvente selectivo. Esto les permite obtener películas con diferentes morfologías (bien micelas o cilindros horizontales) dependiendo de la molécula pequeña que utilicen, y a continuación mediante un proceso de reconstrucción con un disolvente selectivo obtienen películas, bien con poros o bien con canales, dependiendo de la conformación que tuviesen anteriormente, tal cómo queda reflejado en la Figura 5.

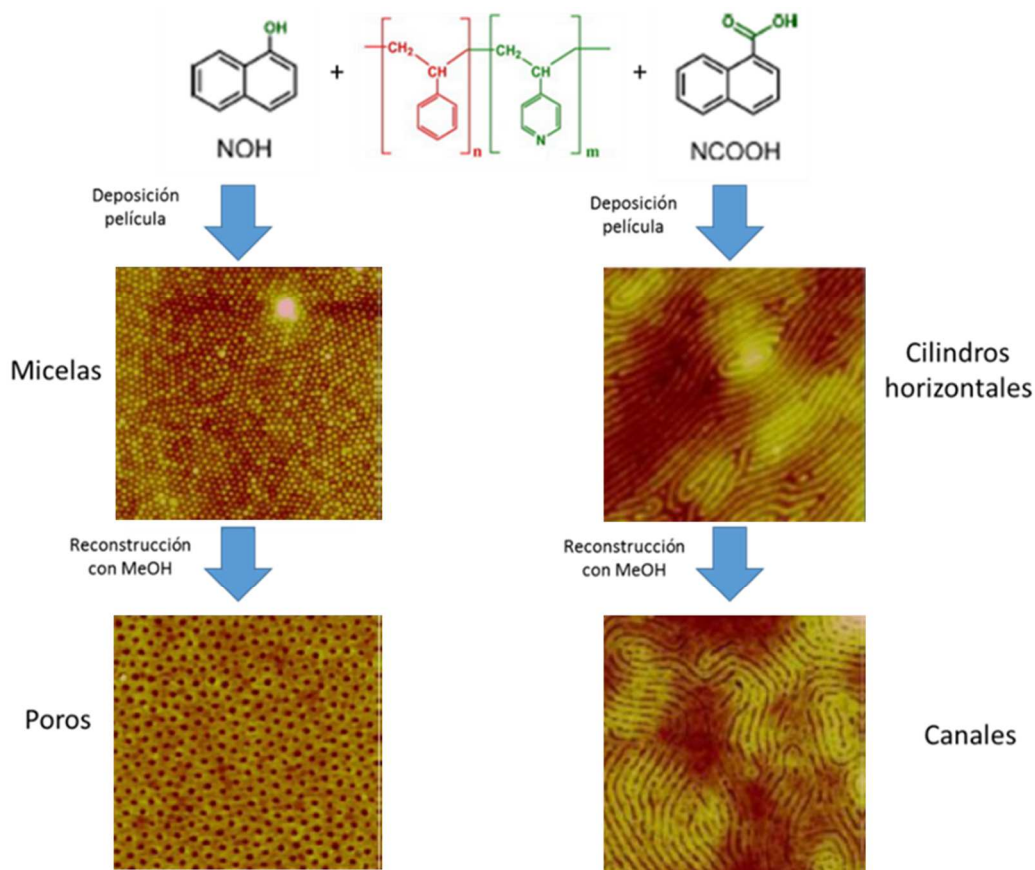


Figura 5: Esquema del trabajo llevado a cabo por S.Roland et al., combinando el uso de moléculas pequeñas enlazadas al copolímero con proceso de reconstrucción superficial con un disolvente selectivo, MeOH.

2.1.1 El polímero:

Este estudio fue llevado a cabo utilizando el polímero PS-b-P4VP (*poliestireno-bloque-poli-4-vinipiridina*). Esto no es una casualidad, ya que este copolímero de bloques (y su homólogo PS-b-P2VP) son los más utilizados para acomodar moléculas pequeñas, principalmente porque la presencia de la piridina ofrece la posibilidad de anclar distintas especies y porque además, se encuentran

disponibles fácilmente en una gran variedad de proporciones de bloque diferentes, lo que proporciona una gran flexibilidad a la hora de trabajar ⁽⁶⁶⁾.

Existen otros ejemplos en los que se han preparado películas nanoporosas utilizando el mismo copolímero y moléculas pequeñas, si bien en la primera fase del proceso se obtiene una distribución de cilindros de vinilpiridina en una matriz de poliestireno (en lugar de una distribución de micelas). Así Tung et al. ^(67,68), han empleado 3-n-pentadecilfenol (PDP) y Stamm et al. ^(69,70), han escogido el ácido 2-(4'-hidroxifenilazo) benzoico (HABA).

2.1.2 El sustrato:

Respecto a la necesidad de un tratamiento previo del sustrato para obtener una distribución regular de micelas existe una gran confusión en la bibliografía. Por ejemplo, Proudhomme et al. en un artículo seminal ⁽⁷¹⁾ niegan utilidad alguna al tratamiento previo del sustrato con algún oxidante energético, tal como la “piraña” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 3:1) o el agua regia, señalando que abandonan estos pretratamientos. El desconcierto surge del hecho de que, a pesar de todo, siguen utilizándolos en muchos de sus artículos posteriores ^(65, 66).

Hay otros ejemplos en los que hay contradicciones en un mismo artículo ⁽⁷²⁾, ya que por una parte se proclama la independencia del proceso frente al tratamiento de la superficie, pero por otra parte la siguen tratando con “piraña”. Otra de las causas de este galimatías viene dado por la omisión en algunos casos de cualquier dato referente a si se ha realizado algún tratamiento previo o no al sustrato ^(73,74). Para añadir más confusión al asunto siguen surgiendo nuevos métodos de tratamiento previo al sustrato ^(75,76), sin que se haya realizado ningún

estudio de qué ventajas, si es que hay alguna, aportan al resultado final, o por el contrario si es algo totalmente inútil y por tanto prescindible.

2.1.3 Proceso de reconstrucción:

Dependiendo de la afinidad por el bloque minoritario que presente el disolvente selectivo con el que se trata la muestra se ha llegado a controlar el proceso de apertura del poro ⁽⁷⁷⁾, obteniéndose por tanto resultados diferentes dependiendo del mismo, ver Figura 6.

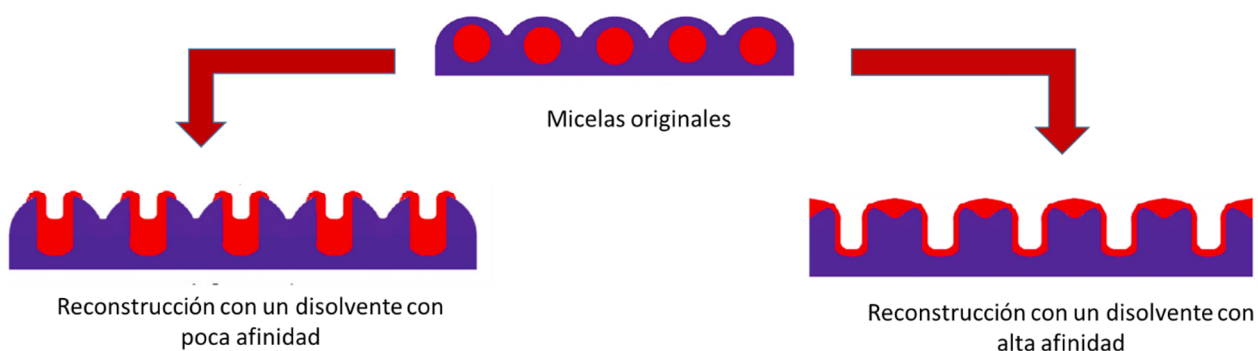


Figura 6: Esquema del proceso de control de apertura de poro dependiendo de la afinidad del disolvente.

2.1.4 Aparición de anillos

Inicialmente ⁽⁶¹⁾ las películas nanoporosas obtenidas por reconstrucción de micelas están constituidas por “pozos” cilíndricos en una matriz polimérica. Posteriormente ⁽⁷⁷⁾ la película nanoporosa que se obtiene ya no tiene la misma textura y parece apuntar a la existencia de anillos juntos. En otros casos la formación de anillos es mucho más evidente. Existen ejemplos de obtención por

reconstrucción de micelas con moléculas unidas en su interior ⁽⁷¹⁾, o también mediante tratamiento de las micelas sin moléculas en el interior, con un ácido relativamente fuerte (disolución de HCl) ⁽⁷⁸⁾. Ver Figura 7.

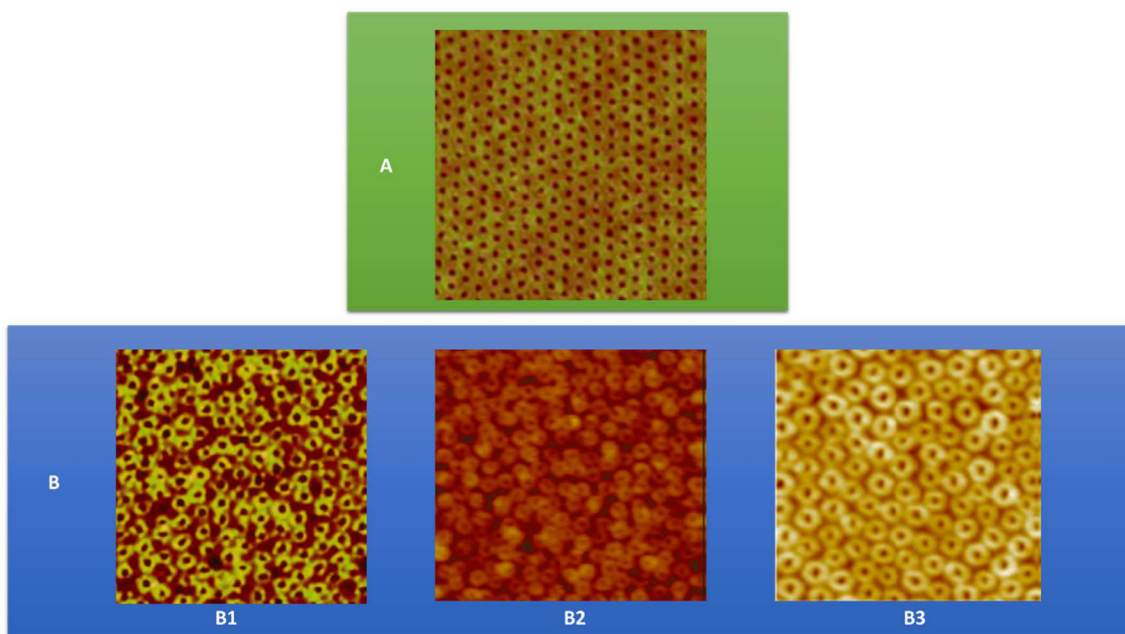


Figura 7: Morfología de las películas nanoporosas obtenidas por reconstrucción de films de micelas, A) Películas con “pozos” cilíndricos ⁽⁶¹⁾, B) películas de anillos en distinto grado de separación: B1 incipientemente separados ⁽⁷¹⁾, B2 parcialmente separados ⁽⁷⁷⁾, B3 totalmente separados ⁽⁷⁸⁾.

2.2.- Formación de especies en disolución:

De otro lado existen ejemplos del uso de ácidos carboxílicos alquílicos ^(79,80) (tales como el ácido fórmico o el ácido octanoico) como moléculas unidas por enlaces de hidrógeno a un bloque de vinilpiridina en copolímeros de bloques. Sin embargo, en este caso la bibliografía existente se centra en el estudio de su comportamiento en

disolución, y la posibilidad de obtener diferentes conformaciones de micelas o vesículas en disolución dependiendo de la cantidad de estas moléculas añadida y de la proporción de los bloques del copolímero (ver Figura 8).

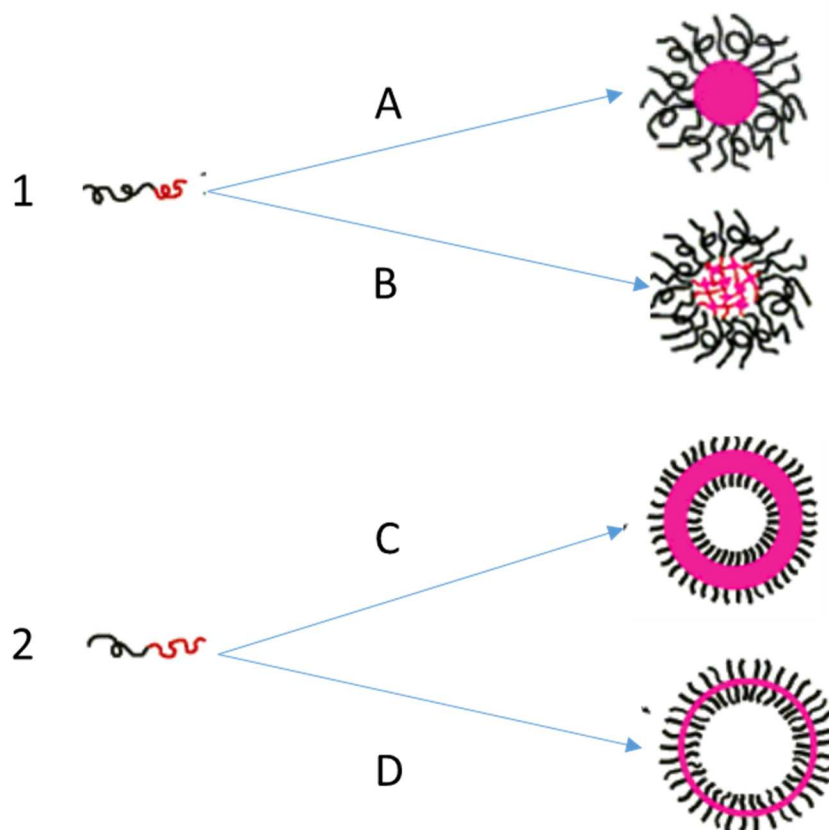


Figura 8: Diferentes conformaciones de micelas y vesículas obtenidas: 1) proporción de bloque distinta genera micelas, A) micelas densas con ac.fórmico, B) micelas menos densas sin ac.fórmico 2) proporción de bloques iguales genera vesículas, A) vesículas densas con ac. fórmico, B) vesículas menos densas sin ac. fórmico.

3.- Objetivos:

A la vista de expuesto anteriormente y del interés mostrado por el grupo del Profesor Alameda en estructuras de este tipo, nos pareció interesante obtener películas nanoporosas empleando el copolímero PS-b-P4VP. En concreto se plantearon los siguientes objetivos

- I. Estudiar con detalle la influencia del pretratamiento de la superficie del sustrato en el resultado final.
- II. Obtener películas nanoporosas con un tamaño de poro controlable y distribuido lo más homogéneamente posible empleando distintas moléculas huésped.

E

COPOLÍMEROS NANOESTRUCTURADOS | PARTE EXPERIMENTAL

1.- Materiales:

- Placas de Si, aproximadamente de 1x1 cm, preparadas a partir de obleas de Si cristalino tallado de tal forma que la superficie externa se corresponda con los planos <100>
- Placas de vidrio, aproximadamente de 1x1 cm, cortadas a partir de un portamuestras para microscopio óptico
- Poli-estireno-bloque-poli-4-vinilpiridina (PS_{PM:41,5K}-b-P4VP_{PM:17.5K}), *Polymer Source .Inc*, USA, IPD: 1.07
- Tolueno seco 99,8%, *Sigma-Aldrich* Alemania
- Dioxano seco 99.8%, *Sigma-Aldrich* Alemania
- Acetona, *Brenntag*,
- Agua desionizada (18.2 MΩcm)
- Metanol 99.5%, *J.T.Baker* Alemania
- Etanol, *Merck*, Alemania
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 95-97%, *Merck*, Alemania
- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 30%, *Sigma-Aldrich*, Alemania
- 1,3-bencenodiol (Resorcinol), *Merck*, Alemania
- Ácido Acético (CH₃COOH) 99-100% glacial, *J.T.Baker* , Holanda
- Filtros 0.45 μm, *VWR International*, USA

2.- Instrumentación

Microscopio de fuerza atómica (AFM)

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

Reactive-ion etching (RIE)

Los ataques con plasma de O₂ se han realizado con un RIE, perteneciente a los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo.

Spinner

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

3.- Preparación de las muestras:

3.1.- Obtención de micelas sobre diferentes sustratos

- Preparación de la disolución

Se prepara una disolución de PS-b-P4VP al 0.5% en peso en tolueno agitando la cantidad apropiada del copolímero en tolueno a 70°C durante 24 horas. A continuación se filtra la disolución con filtro microporoso (0.45µm) y se deja agitando hasta su utilización.

- Tratamientos del sustrato

• Pirña:

Las placas de Si se preparan lavándolas sucesivamente con acetona (15 minutos) y agua miliQ (15 m) en baño de ultrasonidos. A continuación se tratan con la mezcla “pirña” H₂SO₄/H₂O₂ (v/v, 3/1) durante 30 minutos en el baño de ultrasonidos. Posteriormente se lavan con agua desmineralizada (3 x 20 mL) y agua miliQ (3 x 20 mL) y se secan con una corriente de N₂. Finalmente se introducen en una estufa a 120°C durante 1 hora.

• RIE:

Las placas de Si se preparan lavándolas sucesivamente con acetona (15 minutos) y agua miliQ (15 m) en baño de ultrasonidos y posteriormente se secan bajo corriente de N₂. A continuación las placas son tratadas con RIE de O₂, con parámetros:

- $P_0 = 2.5 \text{ E-5 mbar}$
- $P \text{ (potencia)} = 50\text{W}$
- $T \text{ (tiempo)} = 60\text{s}$
- $F \text{ (Flujo de O}_2) = 15 \text{ sccm}$

- Capa nativa de óxido:

Las placas de Si y vidrio, se preparan lavándolas sucesivamente con acetona (15 minutos) y agua miliQ (15 m) en baño de ultrasonidos, posteriormente se secan bajo corriente de N_2 .

- Deposición del copolímero

El depósito de la película de copolímero se realiza mediante la técnica spin-coating a 2000 rpm durante 60s.

3.2.- Obtención de micelas con moléculas huésped en su interior:

- Preparación de las disoluciones:

• PS-b-P4VP + Resorcinol:

Se prepara una disolución de 0.01 g/ml de resorcinol en dioxano, y se añade el volumen necesario a una disolución de PS-b-P4VP 0.5% en dioxano, para que la proporción P4VP/Resorcinol sea 1:1. La disolución se deja agitando y calentando a 70°C durante 24 horas, transcurrido ese tiempo se filtra con filtro microporoso (0.45µm) y se deja agitando hasta su utilización.

• PS-b-P4VP + Ácido Acético:

Se prepara una disolución de 0.01 g/ml de ácido acético en tolueno, y se añaden los volúmenes necesarios a una disolución de PS-b-P4VP 0.5% en tolueno, para que la proporción P4VP/Ác.Acético sea 1:1, 1:2, 1:3 y 1:10 respectivamente. Las disoluciones se dejan agitando y calentando a 70°C durante 24 horas, transcurrido ese tiempo se filtran con filtro microporoso (0.45µm) y se dejan agitando hasta su utilización.

- Tratamientos del sustrato:

Las placas de Si y vidrio se preparan lavándolas sucesivamente con acetona (15 minutos) y agua miliQ (15 m) en baño de ultrasonidos y posteriormente se secan bajo corriente de N₂.

- Deposición del copolímero:

El depósito de la película de copolímero se realiza mediante la técnica spin-coating a 2000 rpm durante 60s.

3.3.- Obtención de nanoporos por extracción selectiva:

- *Obtención de anillos:*

• *Estudio de la influencia de los ultrasonidos:*

Las placas previamente recubiertas con la película delgada de copolímero (PS-b-P4VP 0.5% en tolueno) se someten a un tratamiento con ultrasonidos en etanol durante seis minutos. Posteriormente se secan bajo corriente de N₂.

• *Estudio de la influencia del disolvente*

Las placas previamente recubiertas con la película del copolímero (proporciones CH₃COOH/P4VP 1/1 y 10/1) se introducen en diversas disoluciones Etanol/Agua con las siguientes proporciones: 0:1, 1:1, 3:1 y 5:1. Posteriormente se introducen en el baño de ultrasonidos durante seis minutos, a continuación se secan bajo corriente de N₂.

• *Estudio de la influencia del tiempo del tratamiento con ultrasonidos:*

Las placas previamente recubiertas con la película de copolímero (proporciones CH₃COOH/P4VP 1/1 y 10/1) se introducen en las disoluciones óptimas para la obtención de estructuras de anillos y posteriormente se las somete a ultrasonidos durante 6, 12, 18 y 24 minutos, para finalizar se secan bajo corriente de N₂.

- *Obtención de poros cilíndricos:*

Las placas previamente recubiertas con la película del copolímero se introducen en ácido acético durante una cinco minutos, posteriormente se dejan secar al aire.

R

COPOLÍMEROS NANOESTRUCTURADOS | DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.- Estudio de la influencia del sustrato:

Teniendo en cuenta la bibliografía anterior y la experiencia previa del grupo ⁽⁸¹⁾, se comenzó el trabajo tratando unas muestras de silicio cristalino (tallado de forma que la superficie externa se corresponde con los planos 100) con “piraña” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 3/1 v/v) en ultrasonidos durante 30 m. El procedimiento incluye un lavado inicial con acetona en ultrasonidos (15 m) y un calentamiento posterior a 120°C durante una hora. (Obviamente tras el contacto de las placas de silicio con la piraña, estas se lavan con agua abundante y se secan con nitrógeno seco). A continuación se extendió la lámina delgada de copolímero (PS-b-P4VP 0.5% en tolueno) mediante la técnica de spin-coating, a 2000 rpm durante 60 s. Seguidamente, las muestras fueron medidas por AFM, obteniéndose las imágenes de la Figura 9. En ellas se observa una distribución bastante irregular de micelas formadas por el copolímero, cuyo diámetro promedio es de unos 60 nm.

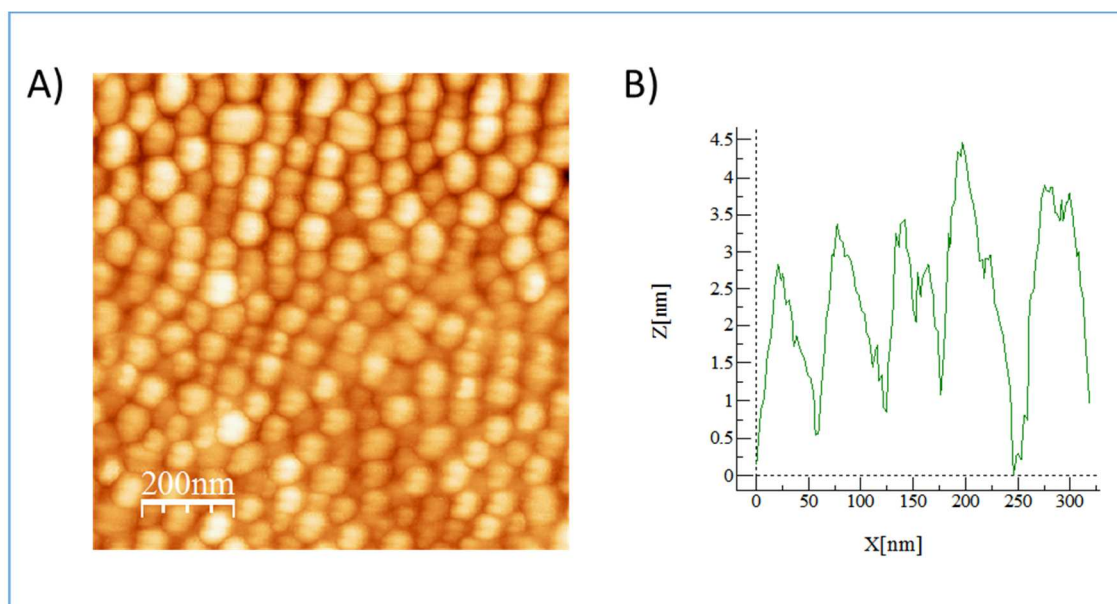


Figura 9: Micrografías AFM de una película de micelas obtenida a partir de una disolución en tolueno de PS-b-P4VP al 0.5% en peso, depositada sobre sustratos de Si tratados con “piraña”, A) imagen topográfica, B) perfil topográfico

El pretratamiento con “piraña” tiene una serie de inconvenientes:

- La mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ es muy corrosiva y resulta peligroso trabajar con ella.
- Debido a la peligrosidad del método, se decidió limitar el número de placas tratadas en cada ocasión a 6 unidades.
- El pretratamiento consumía una cantidad de tiempo considerable y resultaba poco eficiente.

Por ello se emprendió la búsqueda de nuevos métodos de pretratamiento que resolviesen algunos de los inconvenientes anteriormente mencionados. Se decidió hacer una prueba con el RIE (reactive ion etching) de O_2 , método que ya había sido recogido en la bibliografía ⁽⁷⁶⁾. Se pensó que si el procedimiento fuese eficaz resolvería gran parte de los problemas que planteaba el uso de la piraña. Se reduciría enormemente el riesgo y se acortaría drásticamente el tiempo de trabajo pues sería innecesario calentar posteriormente las placas a 120°C para eliminar la humedad de la superficie, pudiendo realizar el pretratamiento a un número de muestras muy elevado de forma simultánea. Se eligieron unos parámetros estándar, ya que se pensaba que el ataque tampoco tendría que ser muy enérgico para obtener una pequeña capa de óxido de unos pocos nanómetros. Los parámetros escogidos fueron:

- $P_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ mbar
- F (Flujo de O_2) = 15 sccm
- T (tiempo) = 60 s

Las placas fueron previamente lavadas con acetona y agua miliQ y secadas bajo corriente de N_2 , para quitar cualquier posible suciedad que pudieran tener. A continuación se las sometió al RIE e inmediatamente después se extendió la capa de copolímero (PS-b-P4VP 0.5% en tolueno) mediante la técnica de spin-coating a 2000 rpm, durante 60 s. Al medir las placas así preparadas por AFM se obtuvieron las imágenes recogidas en la Figura 10.

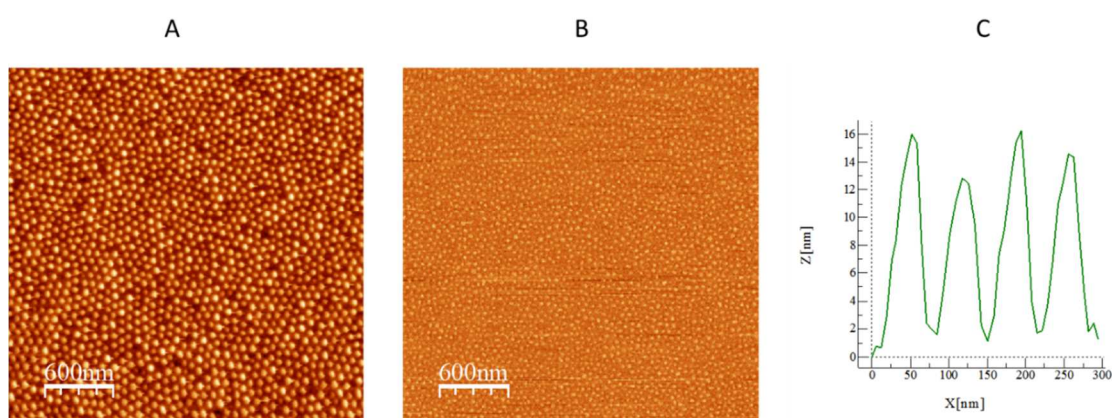


Figura 10: Micrografías AFM de una película de micelas, obtenidas a partir de una disolución en tolueno de PS-b-P4VP al 0.5% en peso depositada sobre sustratos de Si tratados con RIE, A) imagen topográfica, B) imagen de fase, C) perfil topográfico

Se observa que se obtienen los mismos resultados que siguiendo el procedimiento anterior, micelas con un ordenamiento más o menos hexagonal y de un tamaño aproximado de unos 60 nm. Por ello parecía innecesario el uso de la “piraña”.

Con todo, y a la vista de lo discutido en la introducción, parecía conveniente dar un paso más en la simplificación del pretratamiento, excluyendo esta vez el uso de

oxidantes. De este modo, el nuevo procedimiento consistió en un mero lavado con acetona y agua mQ en ultrasonidos (15 minutos con cada disolvente) y un secado posterior bajo corriente de N_2 . A continuación, una película delgada de copolímero (PS-b-P4VP 0.5% en tolueno) fue depositada mediante la técnica de spin-coating a 2000 rpm, durante 60 s. Posteriormente las muestras se midieron con AFM, obteniéndose las imágenes recogidas en la Figura 11, donde se incluyen además las imágenes obtenidas mediante el pretratamiento con RIE a efectos comparativos.

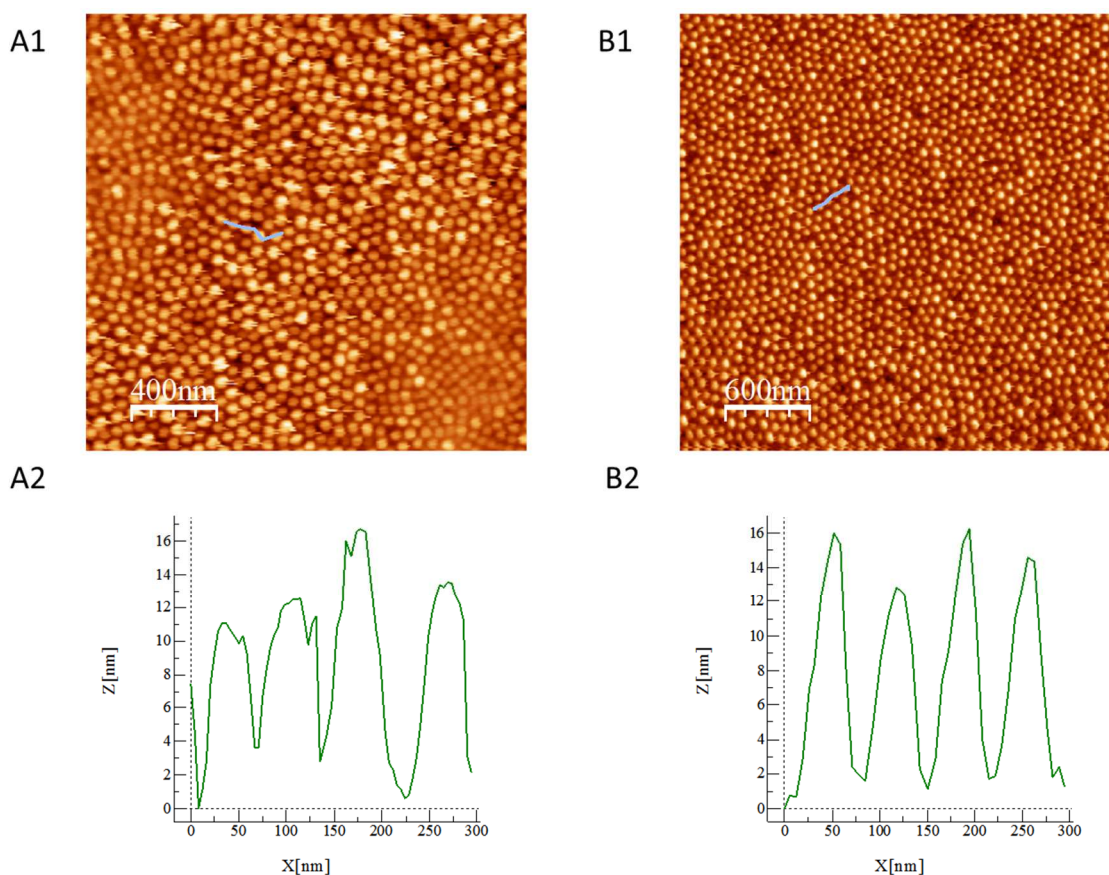


Figura 11: Micrografías AFM de una película de micelas obtenidas a partir de una disolución en tolueno de PS-b-P4VP al 0.5% en peso depositada sobre sustratos de Si

A) tratadas solo con acetona y agua, B) tratados con RIE. A1, B1 imágenes

topográficas y A2, B2 perfiles topográficos.

Como se puede observar no hay ninguna diferencia significativa entre las micelas depositadas sobre la superficie tratada previamente con RIE y las depositadas sobre la superficie pretratada con solo acetona y agua.

Una vez visto que no se requiere un pretratamiento oxidante para preparar la superficie del silicio, surgió la cuestión de si el lavado con agua y acetona también fuese suficiente para el vidrio. Para ello se utilizaron unas placas de aproximadamente 1x1 cm (para que tuviesen el mismo tamaño que las de silicio), cortadas a partir de portamuestras para microscopio óptico. Al depositar una película delgada de copolímero (PS-b-P4VP 0.5% en tolueno), utilizando la técnica de spin-coating, a 2000 rpm durante 60s se obtuvieron unas micelas ordenadas hexagonalmente, tal como muestran las micrografía AFM recogidas en la Figura 12. En la figura se incluyen además los resultados obtenidos en silicio, a efectos comparativos.

Como se puede observar no se aprecia ninguna diferencia apreciable ni el tamaño (60 nm) ni en el nivel de orden. En consecuencia en todos los estudios posteriores el pretratamiento se limitó a lavar las placas con acetona y agua mQ. Con ello se consiguió una reducción muy importante del tiempo medio de preparación de muestra, lo que redundó en una mayor eficiencia del proceso.

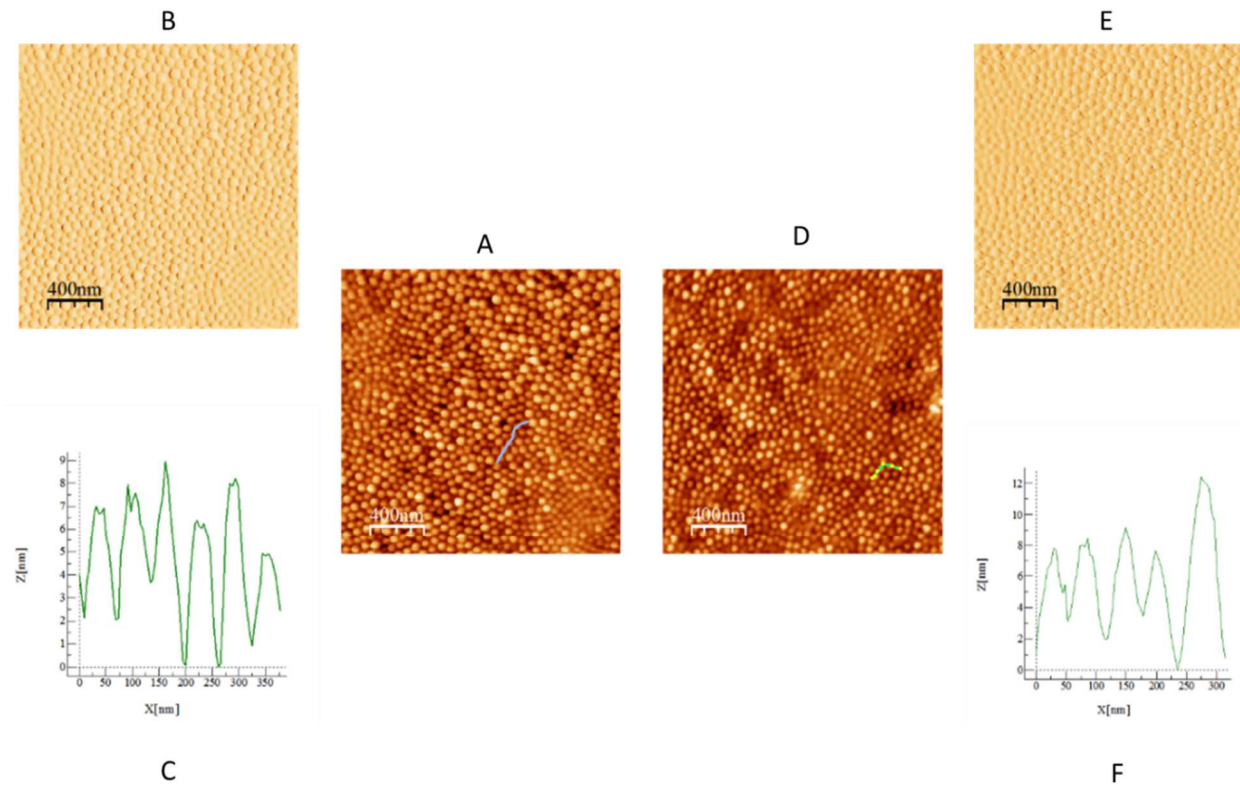


Figura 12: Micrografías AFM de: 1.- Una película de micelas obtenida a partir de una disolución en tolueno de PS-*b*-P4VP al 0.5% en peso y depositada sobre superficie de silicio sin tratar, A) micrografía topográfica, B) micrografía de fase, C) perfil topográfico y 2.- Una película de micelas obtenida a partir de una disolución en tolueno de PS-*b*-P4VP al 0.5% en peso y depositada sobre superficie de vidrio sin tratar, D) micrografía topográfica, E) micrografía de fase, F) perfil topográfico.

2.- Obtención de micelas con moléculas huésped en su interior:

Una vez resuelto el problema del método a usar en el pretratamiento, el siguiente paso que se abordó fue intentar obtener una distribución homogénea de micelas con moléculas huésped en su interior.

2.1.- Resorcinol:

En un primer momento, tomando como punto de partida el trabajo llevado a cabo por S. Roland ⁽⁶⁵⁾, se decidió probar con una molécula parecida a la que utilizaban ellos. La molécula escogida fue el bencen-1,3-diol (más conocido como resorcinol).

Dado que el resorcinol no era soluble en tolueno, que había sido el disolvente usado hasta el momento, se hizo necesario elegir otro. Revisando la bibliografía se encontró que los disolventes más usados para la obtención de micelas con PS-b-P4VP eran el cloroformo ^(82,83) y el dioxano ⁽⁸⁴⁾.

Antes de introducir la molécula huésped, se estudió si el pretratamiento elegido conducía igualmente a una distribución homogénea de micelas. Las condiciones escogidas fueron las descritas en la literatura citada anteriormente. En el caso del cloroformo la prueba se hizo con una disolución del PS-b-P4VP al 0.3%, depositándola mediante la técnica de spin-coating sobre sustratos de silicio a 3000 rpm durante 60s. En cambio en el caso del dioxano la prueba se hizo con una disolución del PS-b-P4VP al 0.5%, depositándola también sobre sustratos de silicio a 4000 rpm durante 60s. A continuación estas muestras se midieron por AFM, obteniéndose las imágenes recogidas en la Figura 13.

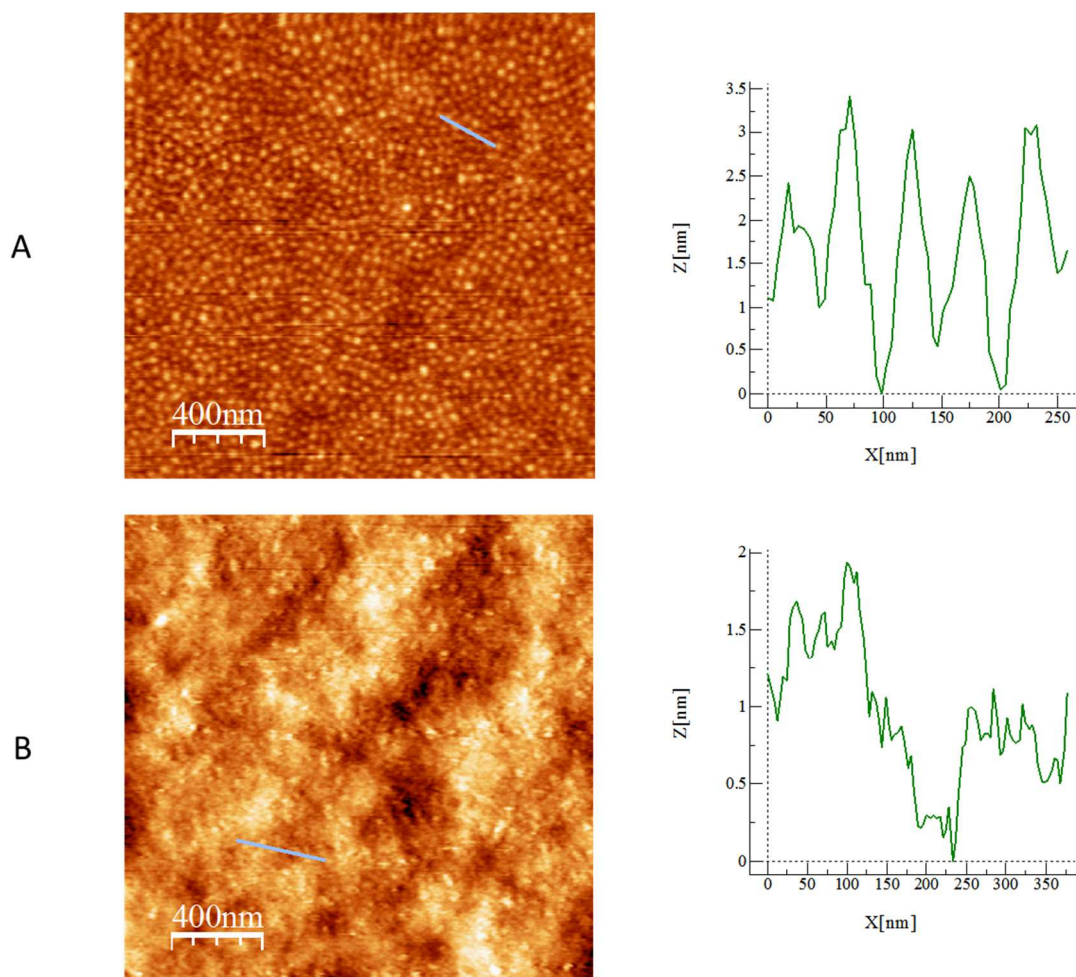


Figura 13: Micrografías AFM de películas obtenidas a partir de disoluciones de PS-b-P4VP, A) en dioxano al 0.5% en peso, B) en cloroformo al 0.3% en peso, depositadas sobre sustratos de Si

Queda de manifiesto que utilizando el dioxano como disolvente se logran unos resultados parecidos a los obtenidos con el tolueno. Las micelas están razonablemente ordenadas pero son un poco más pequeñas, del orden de los 55 nm, frente a los 60 nm de las que se obtenían en tolueno. En cambio en cloroformo no se han logrado resultados satisfactorios, no se observa ninguna ordenación del copolímero. Por ello se eligió el dioxano como disolvente más adecuado. En todos los casos el spin coating se hizo en vitrina, dada la toxicidad de los disolventes.

Una vez comprobada la solubilidad del resorcinol en dioxano, se decidió hacer la primera prueba, con una proporción 1:1 (Resorcinol : P4VP) y a continuación se extendió sobre el sustrato de silicio mediante la técnica de spin-coating (a 4000 rpm durante 60s). Posteriormente se midieron las muestras así preparadas por AFM, obteniéndose los resultados recogidos en la Figura 14.

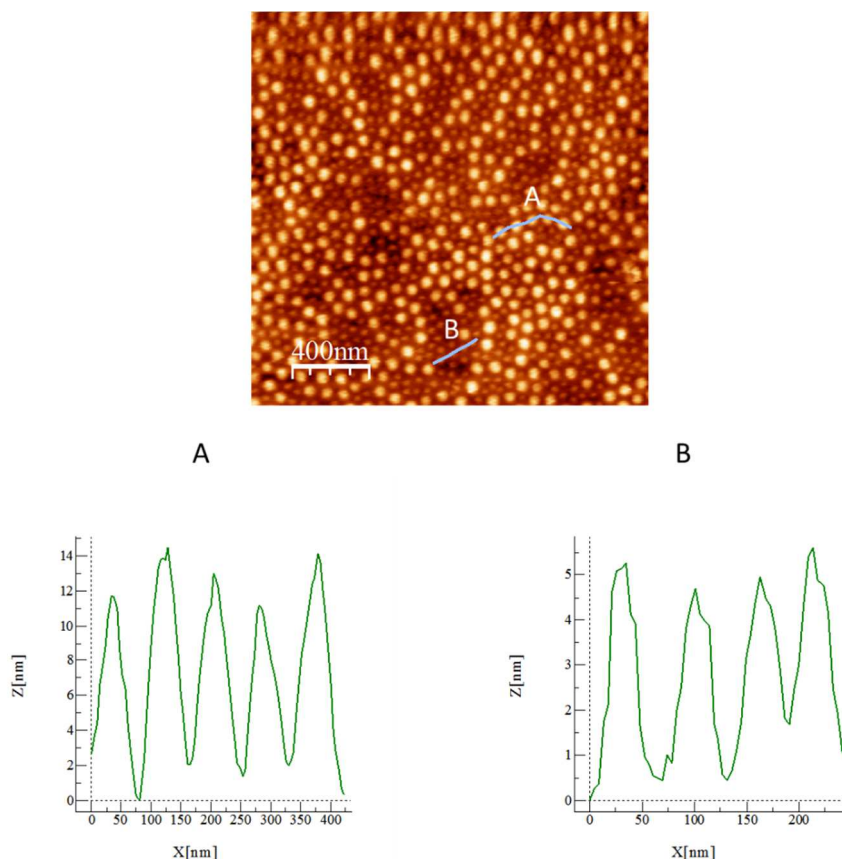


Figura 14: Micrografías AFM de una película de micelas obtenidas a partir de una disolución en dioxano de PS-b-P4VP al 0.5% en peso + Resorcinol 1:1, depositada sobre sustratos de Si y sus correspondientes perfiles topográficos.

En la micrografía de la Figura 14 se pone claramente de relieve la poca homogeneidad del resultado final, hay dos tamaños de micelas. Aparentemente una parte de ellas contienen resorcinol en su interior (A, en la Figura 6), pues tiene un tamaño del orden

de los 80 nm (frente a los 55 nm originales), mientras que el segundo tipo (B, en la Figura 6), mantienen el tamaño original. Este problema de falta de homogeneidad es típico y aparece recogido en la bibliografía sobre este tema ⁽⁷¹⁾. Se pensó que esta falta de homogeneidad pudiera ser debida a una proporción baja de resorcinol, y que por tanto se podría solucionar aumentando dicha proporción. Sin embargo al añadir más resorcinol, lo que se observó fue la formación de agregados más o menos amorfos (tal cómo se puede observar en la Figura 15).

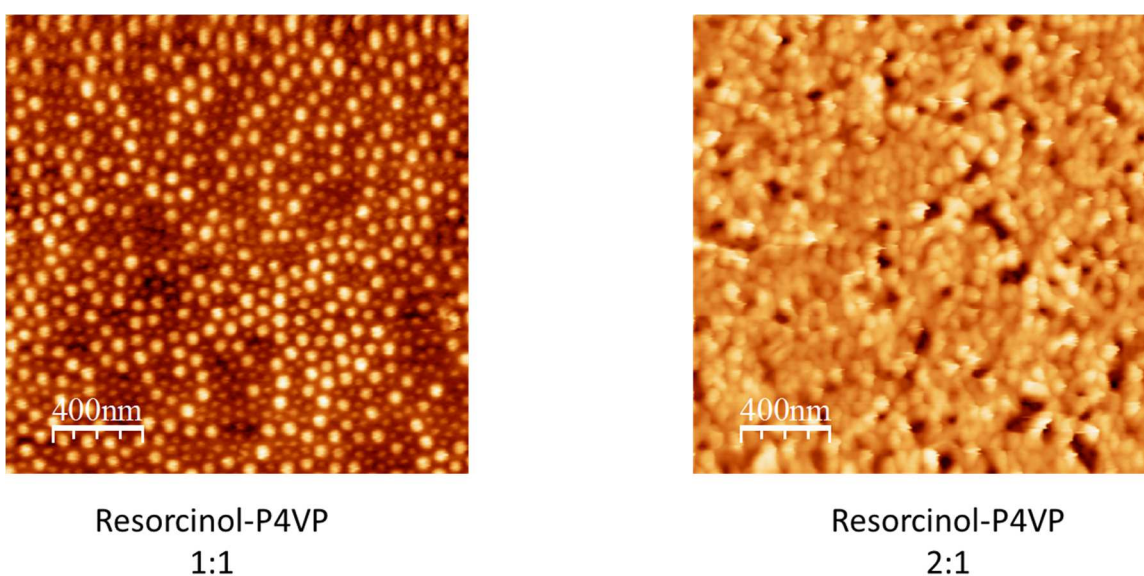


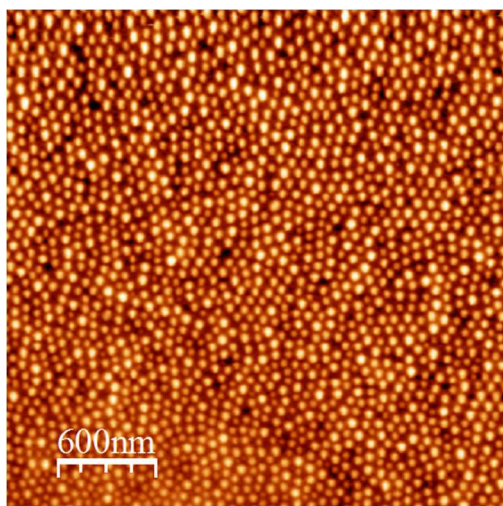
Figura 15: Comparación entre los resultados obtenidos con diferentes proporciones Resorcinol-P4VP

Teniendo en cuenta estos resultados y viendo además, como se dijo anteriormente, que era un problema recurrente en la bibliografía, se decidió recurrir a otro tipo de moléculas ya que los resultados obtenidos hasta ese momento no tenían mucha utilidad en la preparación de estructuras porosas con un tamaño de poro uniforme y controlable (objetivo II).

2.2.- Ácido acético:

La molécula huésped elegida fue el ácido acético. En ello influyó la existencia de ciertos trabajos ^(79,80), en los que se estudiaba la formación de micelas y vesículas en disolución utilizando PS-*b*-P4VP con diferentes ácidos carboxílicos alifáticos.

La primera prueba se hizo con ácido acético en proporción CH₃COOH:P4VP 1:1 en tolueno, donde es soluble el ácido acético. A continuación se depositó en forma de película delgada utilizando la técnica de spin-coating, sobre sustratos de silicio, a 2000 rpm durante 60 s, midiéndose después mediante AFM. Los resultados se recogen en la Figura 15. El tamaño de las micelas resultantes es más o menos homogéneo, de unos 65 nm, un poco mayor que las obtenidas sin molécula huésped (que, como se ha indicado más arriba, era de 60 nm).



*Figura 15: Micrografía AFM de una película de micelas obtenida a partir de disolución de PS-*b*-P4VP 0.5% en peso + CH₃COOH 1:1, depositada sobre sustrato de silicio.*

Una vez que parecía solucionado el tema de la homogeneidad, se decidió hacer un cambio en la metodología a seguir. La idea inicial era que el tamaño de la micela variara en función del tamaño de la molécula escogida. Pero teniendo en cuenta la capacidad del ácido acético de formar enlaces de hidrógeno consigo mismo se decidió hacer una prueba empleando mayores proporciones de ácido acético. Con ello se esperaba conseguir micelas de mayor tamaño, que pudieran dar luego poros más anchos mediante el proceso de reconstrucción/extracción (véase la introducción). Así se preparó una disolución con una proporción $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{P4VP}$ 2:1 y siguiendo un procedimiento equivalente al descrito para la proporción 1:1, se obtuvieron una serie de muestras sobre silicio. En la Figura 16 se recogen las micrográficas AFM de las muestras obtenidas para las proporciones 1:1 y 2:1. Como se puede ver hay una diferencia de tamaño apreciable, se ha pasado de 65 nm (1:1) a 70 nm (2:1). Debe destacarse que con las nuevas muestras no se aprecia un empeoramiento significativo del orden ni de la homogeneidad.

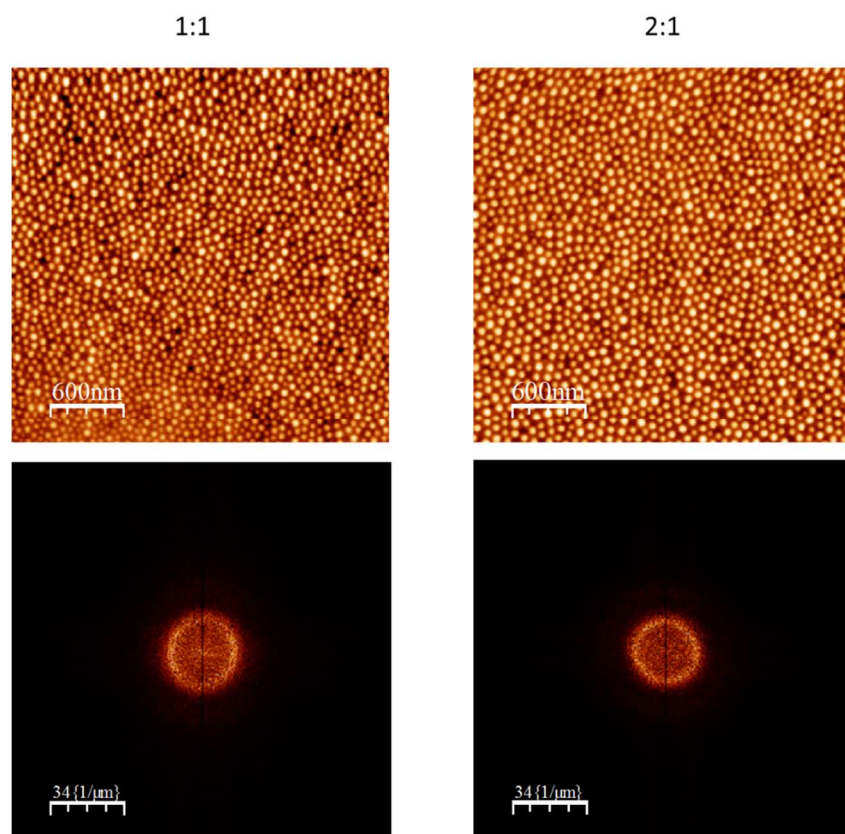


Figura 16: Comparación entre las micrografías AFM de películas de micelas con diferentes proporciones de $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{P4VP}$, se adjuntan también las imágenes de la FTT (Fast Fourier Transform) de ambas para comprobar la diferencia de tamaño (menor tamaño FTT = mayores distancias).

A la vista de este resultado tan esperanzador, se decidió hacer una serie completa para explorar hasta qué punto se podían conseguir micelas de distinto tamaño y ver si este proceso de crecimiento era “constante” o si por el contrario se alcanzaría un punto de saturación. De este modo se hicieron disoluciones con proporciones de $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{P4VP}$ 0:1, 1:1, 2:1, 3:1 y 10:1. Siguiendo el proceso habitual se depositaron en forma de película delgada a 2000 rpm durante 60 s, utilizando la técnica de spin-coating. A continuación los resultados fueron analizados por AFM, obteniéndose las micrografías recogidas en la Figura 17.

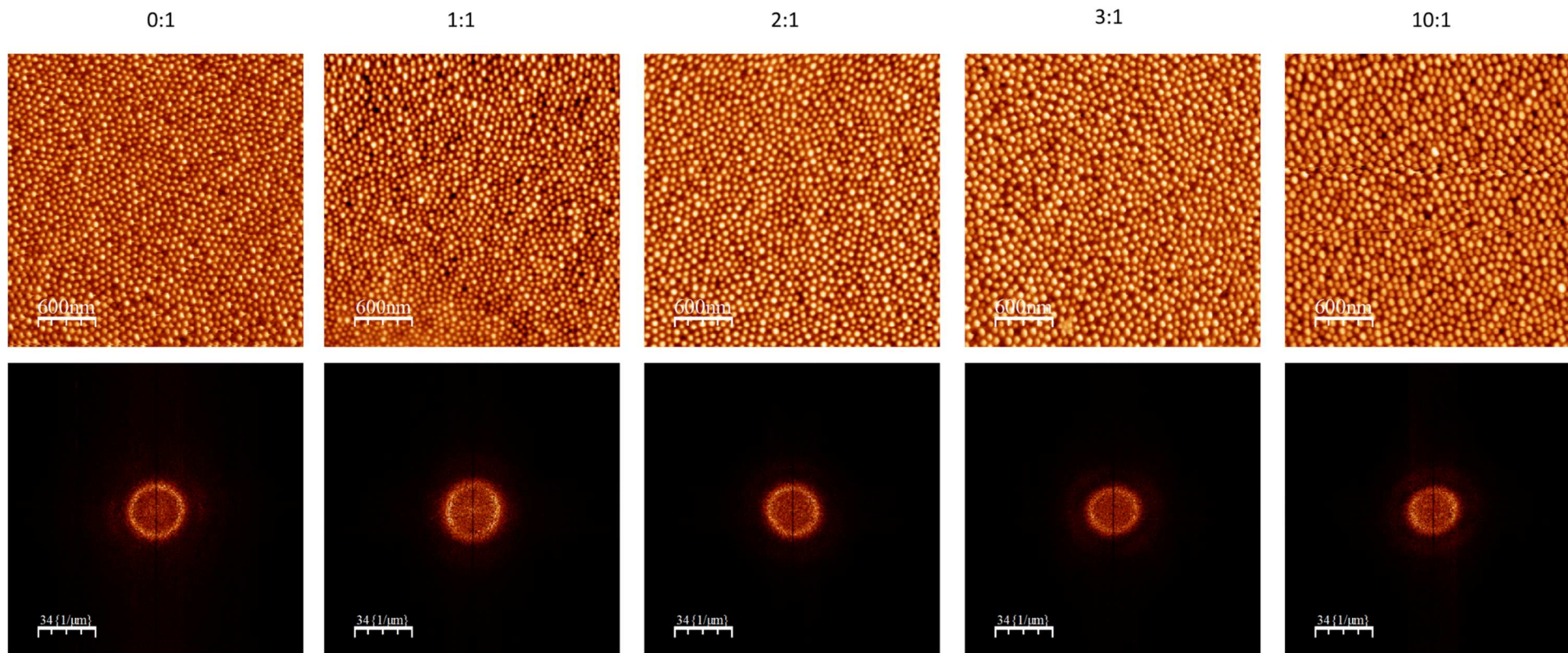


Figura 17: Comparación entre las imágenes obtenidas por AFM de micelas con diferentes proporciones de $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{P4VP}$, se adjuntan también las imágenes de la FTT (Fast Fourier Transform) de ambas para comprobar la diferencia de tamaño (menor tamaño FTT = mayores distancias). 0:1 (60nm), 1:1 (65nm), 2:1 (70nm), 3:1 (80nm), 10:1 (82nm)

Se observa un crecimiento en el tamaño de las micelas a medida que aumenta la proporción de ácido acético, si bien este se vuelve muy moderado a proporciones altas, lo que indica de la existencia de un fenómeno de saturación (ver Figura 18).

Por lo tanto se ha conseguido obtener distribuciones hexagonales de micelas cuyos diámetros difieren en unos 20 nm (de 60 a 80 nm), utilizando exclusivamente ácido acético como molécula huésped. De otro lado, la homogeneidad es excelente en todos los casos. Por todo ello éste método parece muy adecuado para la creación de estructuras porosas ordenadas, con un tamaño de poro totalmente controlado.

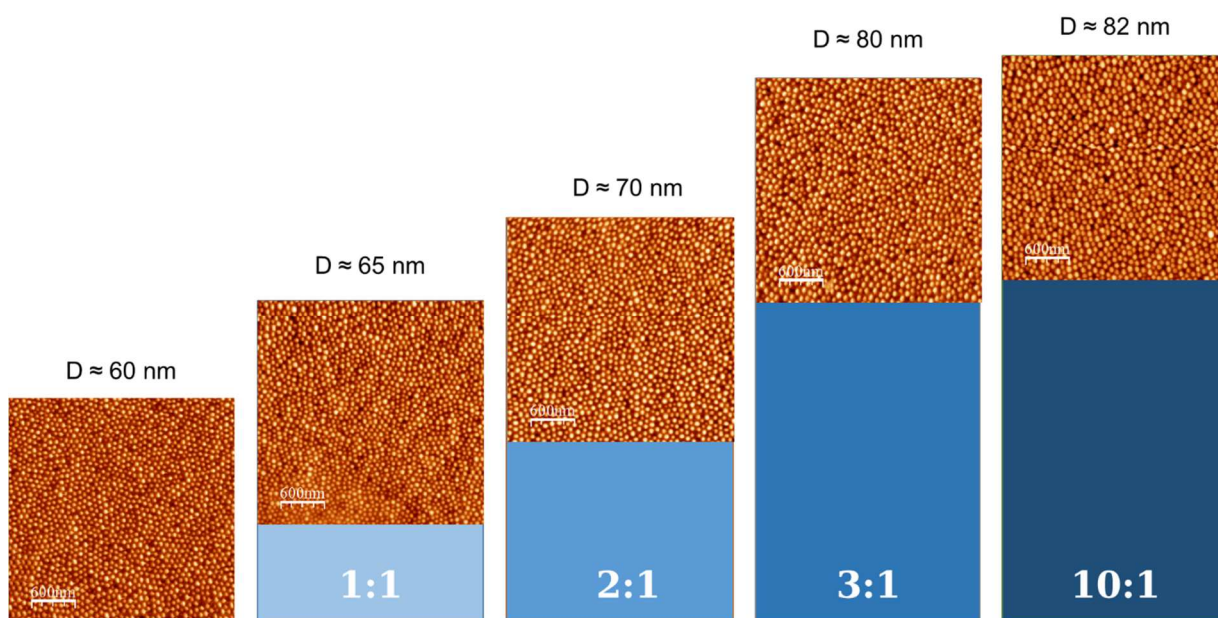


Figura 18: Diferencias de tamaño de las micelas respecto a la original, con proporciones crecientes de CH_3COOH .

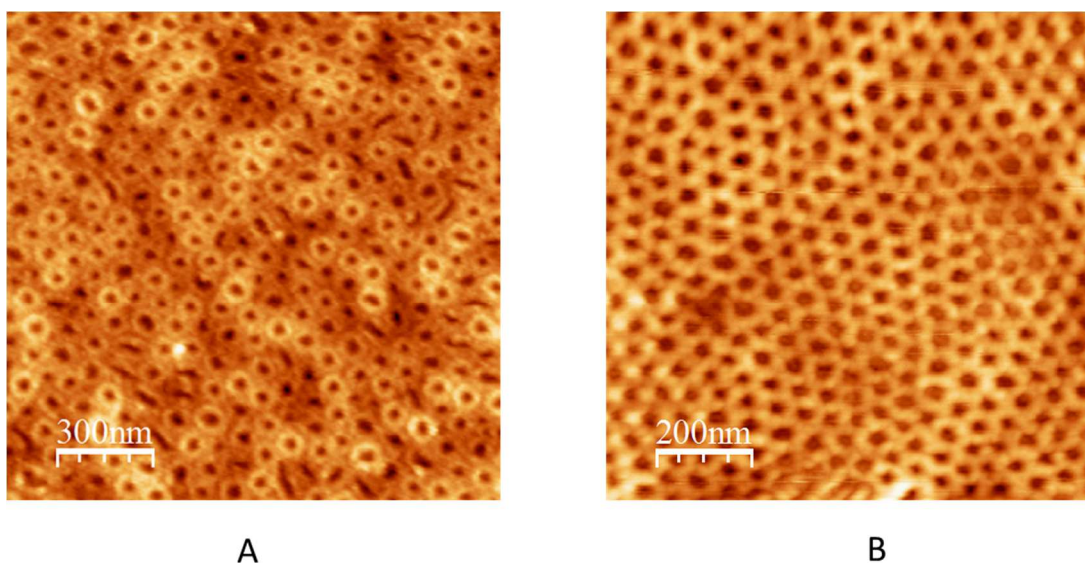
3.- Obtención de películas nanoporosas mediante proceso de reconstrucción con disolvente selectivo:

Una vez obtenidas las micelas con un tamaño creciente, se estudiaron diferentes procesos de ordenación y reconstrucción con distintos disolventes para obtener finalmente las películas nanoporosas. La reordenación de las micelas es un paso necesario ya que el orden interno de las micelas obtenidas por spin-coating suele ser muy bajo. Por su parte la reconstrucción es el proceso elegido para la obtención de nanoporos.

La reordenación puede seguir un procedimiento químico ^(60,61), térmico ⁽⁶¹⁾ o mecánico ⁽⁸⁵⁾. Todos ellos se basan en dar cierta movilidad al copolímero para que pueda incrementar su orden estructural. En trabajos anteriores del grupo se había estudiado los procesos de reordenamiento de tipo químico (en concreto en THF), pero en este caso se decidió explorar los de tipo mecánico, más exactamente los que emplean ultrasonidos ⁽⁸⁵⁾. La razón de este cambio es que al emplear ultrasonidos, los procesos de ordenación, reconstrucción y de extracción pueden ocurrir simultáneamente si se emplea un disolvente adecuado ⁽⁸⁵⁾, por lo que se puede lograr una considerable reducción del tiempo de preparación.

En un primer momento, se decidió ver si aparte de esa posible reducción de tiempo, los ultrasonidos tenían algún otro efecto en el resultado final. Para ello se sometieron unas muestras, con la capa de copolímero PS-b-P4VP depositada mediante la técnica de spin-coating a 2000 rpm, a ultrasonidos en etanol durante seis minutos. Posteriormente se

secaron bajo corriente de N_2 , y fueron medidas por AFM, obteniéndose los resultados recogidos en la Figura 19 (se muestran los resultados sin ultrasonidos a modo comparativo). Como se aprecia en las micrografías siguientes, la agitación que se produce como consecuencia de los ultrasonidos provoca por sí misma la aparición de anillos.



*Figura 19: Micrografías AFM de A) micelas obtenidas a partir de una disolución de PS-*b*-P4VP al 0.5% en tolueno, con posterior proceso de extracción/reconstrucción en ultrasonidos, con etanol, seis minutos y B) micelas de obtenidas a partir de una disolución de PS-*b*-P4VP al 0.5% en tolueno, con reordenamiento en THF durante tres horas y posterior proceso de reconstrucción simple (sin ultrasonidos) en etanol.*

Otro factor a tener en cuenta, es el uso de ácidos relativamente fuertes para la obtención también de estructuras porosas en forma de anillo. Tal cómo se menciona en la introducción, existen precedentes ⁽⁷⁸⁾ del uso de disoluciones acuosas de HCl para tal fin.

Se decidió por tanto, hacer una prueba de extracción simple (sin ultrasonidos) en etanol, a micelas que contenían ácido acético en su interior. Para ello se las sumergió durante 1 hora en dicho disolvente, posteriormente se las secó bajo corriente de N_2 y se midieron por AFM. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Figura 20, junto con los resultados obtenidos para micelas sin ácido en su interior, una vez más a modo comparativo.

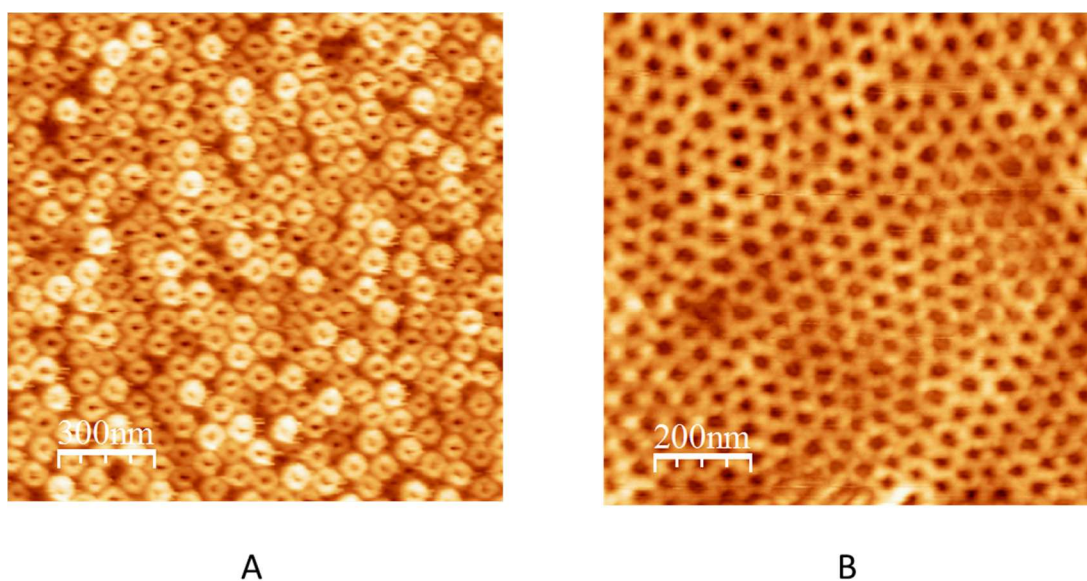


Figura 20: Micrografías AFM de A) micelas obtenidas a partir de una disolución de PS-b-P4VP al 0.5% en peso + CH_3COOH 1:1, con proceso de reconstrucción simple en etanol de 1 hora y B) micelas obtenidas a partir de una disolución de PS-b-P4VP al 0.5% en peso, con proceso de reconstrucción simple en etanol de 1 hora.

Ahora bien, no hay que olvidar que, tal cómo se explicó en la introducción, existen estudios ⁽⁷⁷⁾ que afirman que el proceso de extracción/reconstrucción puede conducir a diferentes nanoestructuras porosas dependiendo de la afinidad del disolvente por uno de los bloques del copolímero ⁽⁷⁷⁾.

En un principio, y vistos los resultados anteriores, se decidió emplear mezclas etanol/agua en distintas proporciones como disolvente de extracción/reconstrucción, para intentar encontrar la mezcla idónea que condujera a la formación de estructuras porosas en forma de anillos. El etanol es un disolvente con gran afinidad por la P4VP mientras que el agua apenas posee afinidad alguna por la vinilpiridina.

Se aplicó el proceso de extracción/reconstrucción con etanol/agua (en proporciones 0:1, 1:1, 3:1 y 5:1), a dos tipos de micelas diferentes, obtenidas empleando dos proporciones distintas de CH_3COOH y P4VP (1:1 y 10:1) durante seis minutos en ultrasonidos. Pasado ese tiempo se las seco bajo corriente de N_2 y se midieron por AFM, obteniéndose los resultados recogidos en la Figura 21 (micelas 1:1) y 22 (micelas 10:1).

De los datos recogidos en las Figuras 21 y 22 cabe extraer las siguientes conclusiones

- a) Mientras que el “annealing” con agua conduce simplemente a una reordenación de las micelas 1:1, en las micelas 10:1 se observa además la formación de una estructura porosa.
- b) Empleando mezclas etanol/agua se obtienen en todos los casos anillos en lugar de “pozos” cilíndricos.
- c) Los diámetros interiores de los anillos que proceden de las micelas 10:1 son mayores que los diámetros de los anillos obtenidos a partir de las micelas 1:1 (unos 10 nm de diferencia).
- d) Como en estudios similares previos,⁽⁸⁵⁾ la ordenación de las micelas no mejora linealmente con la proporción EtOH/H₂O sino que hay una relación óptima para cada caso. Para las micelas 1:1 los resultados óptimos se consiguieron para una

mezcla etanol/agua 5:1, mientras que para las micelas 10:1 la mezcla etanol/agua más idónea es 1:1.

- e) Existe una proporción de etanol/agua (3:1), para las micelas con proporción Acético/P4VP 10:1, en la cual los anillos aparecen muy unidos entre sí, de forma que la estructura se parece a la de “pozos” cilíndricos. Por lo visto en este caso los factores que favorecerían la formación de anillos (empleo de ultrasonidos y de ácido) se contraponen en lugar de cooperar. En todo caso, y como se apunta en la bibliografía se ve que la diferencia entre la formación de la estructura de anillos y la de pozos depende de lo separadas que estén entre sí las micelas ⁽⁷⁸⁾.

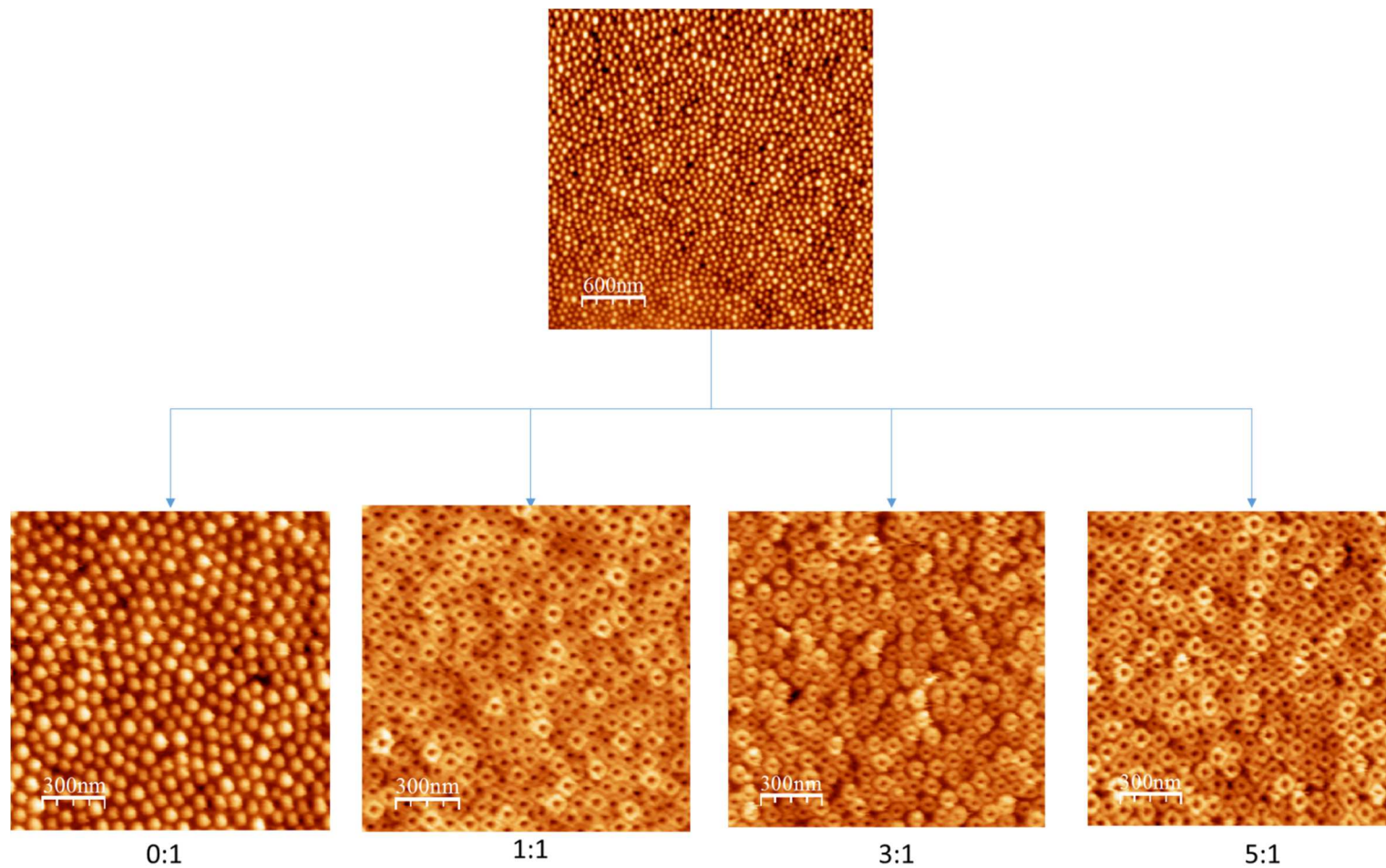


Figura 21: Micrografías AFM de los resultados del proceso de extracción/reconstrucción de micelas Acetico/P4VP 10:1 con diferentes mezclas EtOH/H₂O en ultrasonidos durante seis minutos.

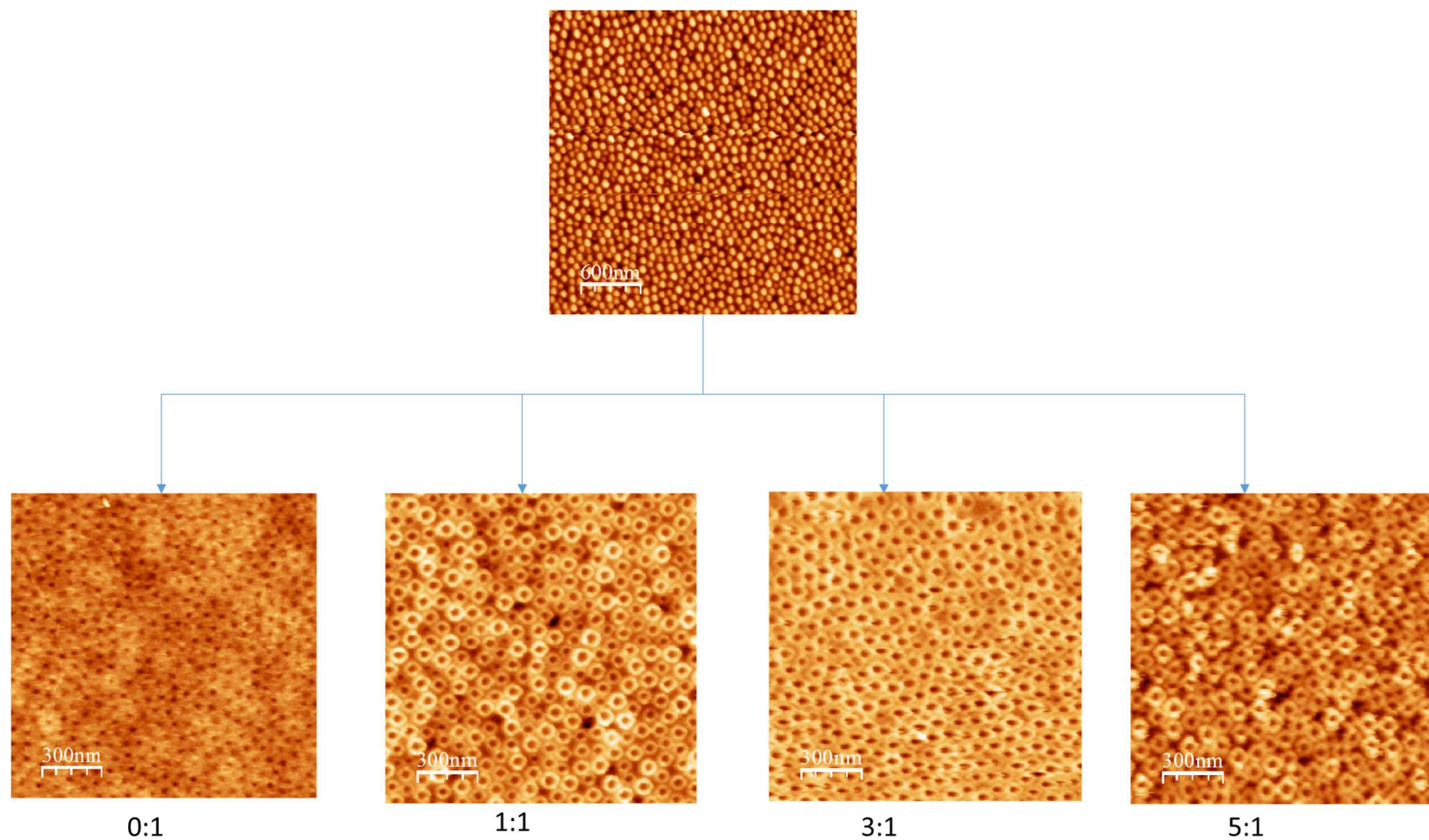


Figura 22: *Micrografías AFM de los resultados del proceso de extracción/reconstrucción de micelas Acetico/P4VP 10:1 con diferentes mezclas EtOH/H₂O en ultrasonidos durante seis minutos.*

Una vez encontrada la proporción EtOH/H₂O más adecuada para mejorar el orden de las películas nanoporosas en función de cada tipo de micela, parecía oportuno estudiar la influencia del tiempo del tratamiento con ultrasonidos por si era posible una ordenación ulterior. Trabajos semejantes llevados a cabo con anterioridad ⁽⁸⁵⁾ sugerían la existencia de un tiempo idóneo para cada caso. Los tiempos de prueba elegidos fueron 6, 12, 18 y 24 minutos respectivamente. Las muestras fueron posteriormente secadas bajo corriente de N₂ y medidas por AFM, obteniéndose los resultados recogidos en la Figura 23 (proporción 1:1) y Figura 24 (proporción 10:1). En estas micrografías queda de manifiesto que el tiempo óptimo para las muestras con proporción 1:1 es de 12 minutos, mientras que para las muestras 10:1, el tiempo óptimo se alcanza a los 6 minutos.

Una vez establecidas las condiciones óptimas del proceso de extracción/reconstrucción (en cuanto a disolventes y a tiempo) para la obtención de nanoestructuras porosas con morfología de anillo, se decidió realizar el proceso con otros disolventes, con el fin de explorar la posibilidad de obtener morfologías de poro diferente. Así, se decidió probar con ácido acético, disolvente usado en la bibliografía ⁽⁸⁶⁾ para la obtención de estructuras nanoporosas mediante procesos de extracción/reconstrucción con disolvente selectivo.

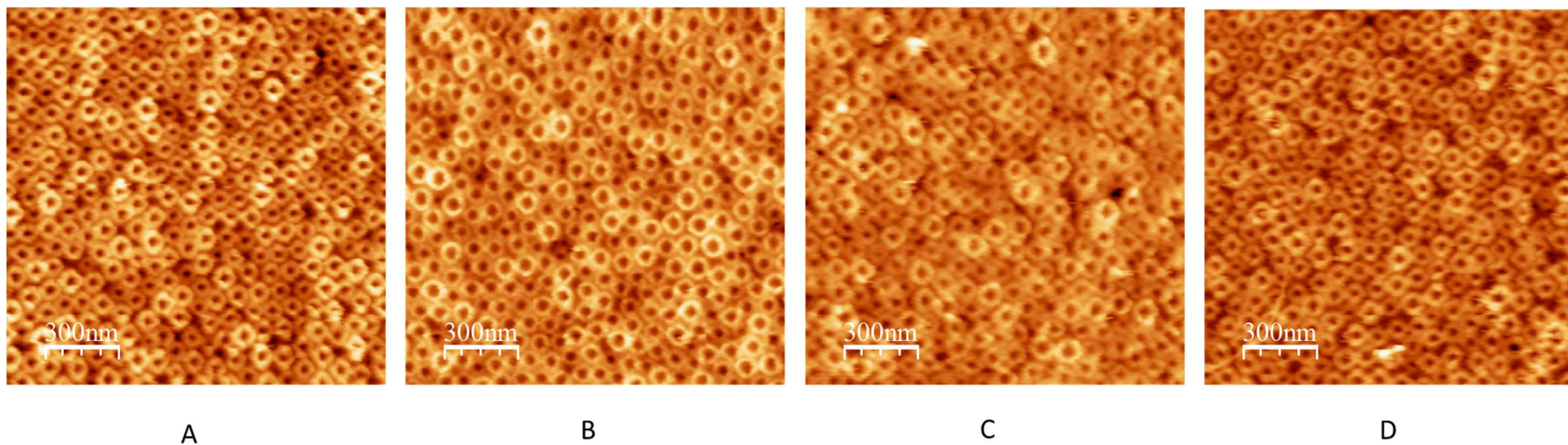


Figura 23: Micrografías AFM de los resultados del proceso de extracción/reconstrucción de micelas Acetico/P4VP 1:1 con mezcla EtOH/H₂O 5:1, en ultrasonidos a diferentes tiempos A) 6 minutos, B) 12 minutos, C) 18 minutos y D) 24 minutos.

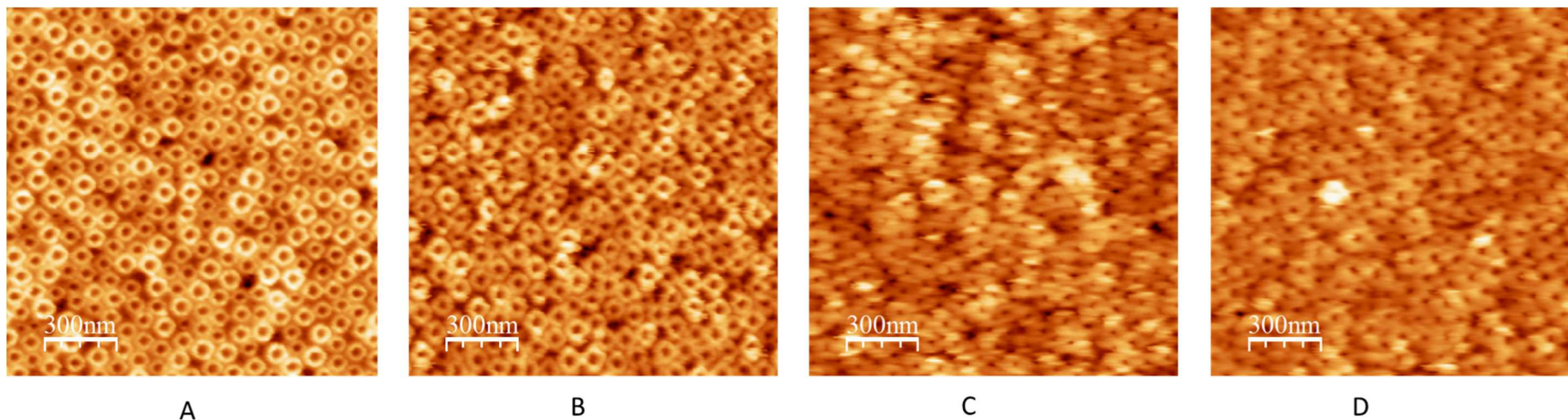


Figura 24: Micrografías AFM de los resultados del proceso de extracción/reconstrucción de micelas Acético/P4VP 10:1 con mezcla EtOH/H₂O 1:1, en ultrasonidos a diferentes tiempos A) 6 minutos, B) 12 minutos, C) 18 minutos y D) 24 minutos.

Se aplicó el proceso de extracción/reconstrucción, a dos tipos de micelas diferentes, obtenidas empleando dos proporciones distintas de CH_3COOH y P4VP (1:1 y 10:1) sumergiéndolas durante cinco minutos en ácido acético. Pasado ese tiempo se dejaron secar al aire hasta la completa evaporación del disolvente y se midieron por AFM, obteniéndose los resultados recogidos en la Figura 25.

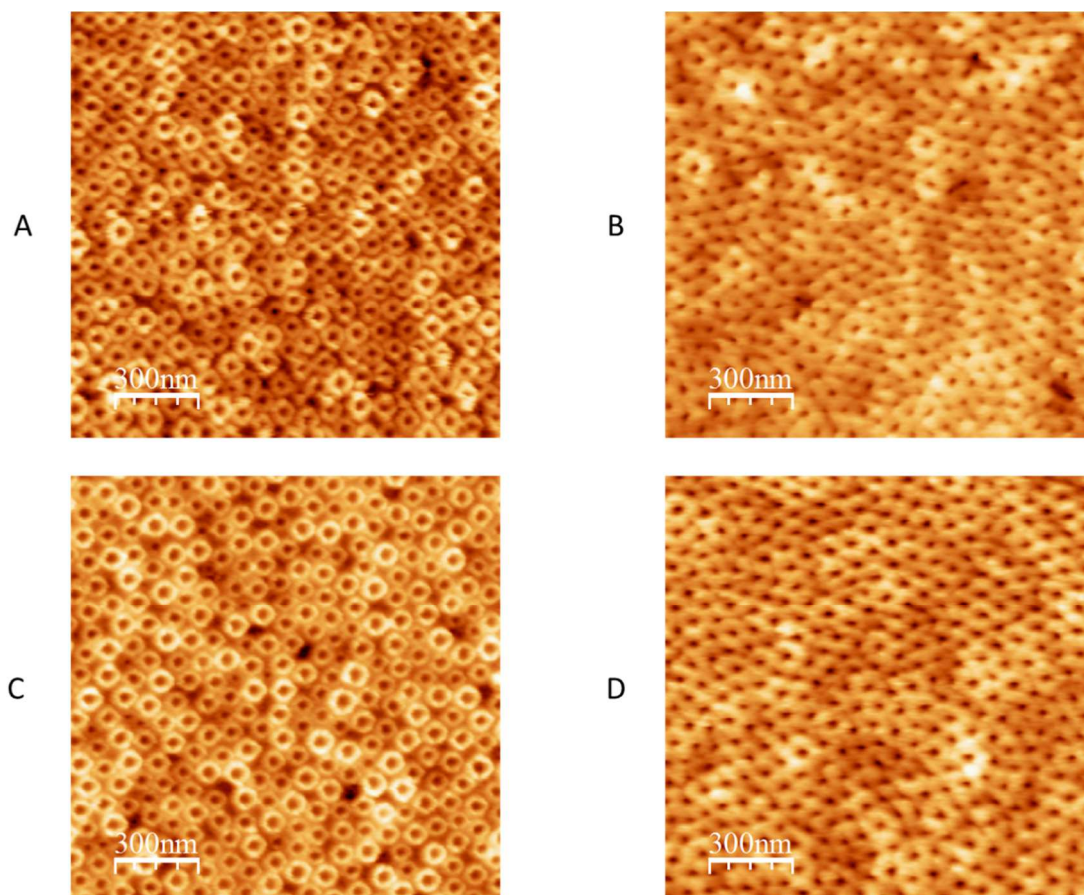


Figura 25: Micrografías AFM de los resultados del proceso de extracción/reconstrucción de 1. Micelas Acético/P4VP 1:1 A) con mezcla EtOH/H₂O 5:1 en ultrasonidos, B) con ácido acético, sumergidas cinco minutos. 2. Micelas Acético/P4VP 10:1, C) mezcla EtOH/H₂O 1:1 en ultrasonidos, D) con ácido acético sumergidas cinco minutos.

En ellas se observa una clara diferencia en la morfología del poro, al contrario de las obtenidas mediante procesos de extracción/reconstrucción con mezclas etanol/agua, presentan ahora una morfología muy parecida a la de poro cilíndrica. Existe también una diferencia de diámetro de poro considerable entre los obtenidos a partir de las micelas con proporción Acético/P4VP 1:1 y 10:1 (60 nm para las primeras por 70 nm de las últimas).

Así mismo, queda puesto de relieve que se produce una diferencia en el diámetro del poro, dependiendo del método de extracción/reconstrucción utilizado. Así en el caso de la estructura porosa obtenida a partir de micelas con proporción 1:1, en el caso de la reconstrucción con mezclas de EtOH/H₂O se obtienen unos diámetros de 65 nm frente a los 60 nm que se obtienen mediante reconstrucción con ácido acético. Del mismo modo, cuando se utilizan micelas con proporción 10:1 como punto de partida, se obtienen poros con un diámetro de 75 nm con mezclas de EtOH/H₂O y de 70 nm con ácido acético.

C

COPOLÍMEROS NANOESTRUCTURADOS | CONCLUSIONES

1. Se ha establecido que no se necesita preparación previa de la superficie del silicio y del vidrio para obtener distribuciones regulares de micelas con un ordenamiento hexagonal, resolviéndose así la incertidumbre detectada en la bibliografía y cumpliendo por tanto el Objetivo I
2. El empleo de cantidades diferentes de ácido acético conduce a la formación de micelas de diámetros diferentes y a superficies nanoporosas con poro de diferente tamaño, cubriendo así el Objetivo II. Esto supone una mejora importante respecto a los métodos existentes en la bibliografía, ya que con una única molécula se ha conseguido aumentar el diámetro de las micelas en un rango de 20 nm sobre el original de 60 nm.
3. Por otra parte, se ha logrado obtener películas nanoporosas en las cuales se puede modular la morfología de los poros (anillos o “pozos” cilíndricos), sin más que variar el disolvente empleado en el proceso de extracción/reconstrucción, etanol/agua en el primer caso y ácido acético en el segundo. Esto supone un paso adelante muy importante en la obtención de métodos fiables y sencillos para la obtención de dichas estructuras, sobre todo en el caso de la morfología de anillo, debido a los escasos precedentes existentes.

B

COPOLÍMEROS NANOESTRUCTURADOS | BIBLIOGRAFÍA

- (1) Jiang, J. X.; Trewin, A.; Su, F.; Wood, C. D.; Niu, H.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2658.
- (2) Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457.
- (3) El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268.
- (4) Beiler, B.; Vincze, Á.; Svec, F.; Sáfrány, Á. *Polymer* **2007**, *48*, 3033.
- (5) Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Su, F.; Rosseinsky, M. J.; Bradshaw, D.; Sun, Y.; Zhou, L.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1916.
- (6) Rose, M.; Klein, N.; Senkovska, I.; Schrage, C.; Wollmann, P.; Böhlmann, W.; Böhringer, B.; Fichtner, S.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 711.
- (7) Svec, F. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 902.
- (8) Olson, D. A.; Chen, L.; Hillmyer, M. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 869.
- (9) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325.
- (10) Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 230.
- (11) Ghanem, B. S.; McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Fritsch, D. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1640.
- (12) Weber, J.; Su, Q.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871.
- (13) Du, N.; Robertson, G. P.; Song, J.; Pinnau, I.; Thomas, S.; Guiver, M. D. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9656.
- (14) Hu, X.; An, Q.; Li, G.; Tao, S.; Liu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8145.
- (15) Rzaev, J.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3.
- (16) Li, B.; Huang, X.; Liang, L.; Tan, B. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7444.
- (17) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- (18) Han, S. S.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; Goddard, W. A., III. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11580.
- (19) Furukawa, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875.
- (20) Doonan, C. J.; Tranchemontagne, D. J.; Glover, T. G.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235.
- (21) Shi, Z.; Zhou, Y.; Yan, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1265.

- (22) Li, G.; Yang, X.; Wang, B.; Wang, J.; Yang, X. *Polymer* **2008**, 49, 3436.
- (23) Yang, X.; Chen, L.; Huang, B.; Bai, F.; Yang, X. *Polymer* **2009**, 50, 3556.
- (24) Abidian, M. R.; Kim, D. H.; Martin, D. C. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 405.
- (25) Duan, H.; Kuang, M.; Zhang, G.; Wang, D.; Kurth, D. G.; Möhwald, H. *Langmuir* **2005**, 21, 11495.
- (26) Pulko, I.; Wall, J.; Krajnc, P.; Cameron, N. R. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 2350.
- (27) Pierre, S. J.; Thies, J. C.; Dureault, A.; Cameron, N. R.; van Hest, J. C. M.; Carette, N.; Michon, T.; Weberskirch, R. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1822.
- (28) Féral-Martin, C.; Birot, M.; Deleuze, H.; Desforges, A.; Backov, R. *React. Funct. Polym.* **2007**, 67, 1072.
- (29) Zhang, Y.; Zhao, L.; Patra, P. K.; Ying, J. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 662.
- (30) Chan-Thaw, C. E.; Villa, A.; Katekomol, P.; Su, D.; Thomas, A.; Prati, L. *Nano Lett.* **2010**, 10, 537.
- (31) Zhao, C.; Danish, E.; Cameron, N. R.; Katakay, R. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2446.
- (32) Silverstein, M. S.; Tai, H.; Sergienko, A.; Lumelsky, Y.; Pavlovsky, S. *Polymer* **2005**, 46, 6682.
- (33) Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Yang, H.; Li, Z.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7053.
- (34) Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13508.
- (35) Wang, Y.; Liu, J.; Christiansen, S.; Kim, D. H.; Gösele, U.; Steinhart, M. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3993.
- (36) Fu, R.; Li, Z.; Liang, Y.; Li, F.; Xu, F.; Wu, D. *New Carbon Mater.* **2011**, 26, 171.
- (37) Kimmins, S. D.; Cameron, N. R. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 211.
- (38) Zhang, Y.; Wang, S.; Eghtedari, M.; Motamedi, M.; Kotov, N. A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 725.
- (39) Huang, J.; Tao, C.-a.; An, Q.; Zhang, W.; Wu, Y.; Li, X.; Shen, D.; Li, G. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 967.
- (40) Hu, X.; Li, G.; Li, M.; Huang, J.; Li, Y.; Gao, Y.; Zhang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 575.
- (41) Jackson, E. A.; Hillmyer, M. A. *ACS Nano* **2010**, 4, 3548.
- (42) Wang, X.; Husson, S. M.; Qian, X.; Wickramasinghe, S. R. *J. Membr. Sci.* **2010**, 365, 302.
- (43) Phillip, W.; Rzayev, J.; Hillmyer, M.; Cussler, E. J. *J. Membr. Sci.* **2006**, 286, 144.
- (44) Pu, H.; Wang, D.; Yang, Z. *J. Membr. Sci.* **2010**, 360, 123.
- (45) Chao, C. C.; Wang, T. C.; Ho, R. M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L. *ACS Nano* **2010**, 4, 2088.

- (46) Zschech, D.; Kim, D. H.; Milenin, A. P.; Hopfe, S.; Scholz, R.; Göring, P.; Hillebrand, R.; Senz, S.; Hawker, C. J.; Russell, T. P.; Steinhart, M.; Gösele, U. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2122.
- (47) Zschech, D.; Kim, D. H.; Milenin, A. P.; Scholz, R.; Hillebrand, R.; Hawker, C. J.; Russell, T. P.; Steinhart, M.; Gösele, U. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1516.
- (48) Chai, J.; Wang, D.; Fan, X.; Buriak, J. M. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 500.
- (49) Joo, W.; Park, M. S.; Kim, J. K. *Langmuir* **2006**, *22*, 7960.
- (50) Joo, W.; Kim, H. J.; Kim, J. K. *Langmuir* **2010**, *26*, 5110.
- (51) Dingcai Wu, Fei Xu, Bin Sun, Ruowen Fu, Hongkun He, Krzysztof Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959
- (52) Buchmeiser, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3795.
- (53) Mao, H.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4038.
- (54) Ja-Hyoung Ryu, Soojin Park, Bokyung Kim, Akamol Klaikherd, Thomas P. Russell, S. Thayumanavan. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9870
- (55) Yang, S. Y.; Ryu, I.; Kim, H. Y.; Kim, J. K.; Jang, S. K.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 709.
- (56) Zhou, N.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2354.
- (57) Wang, Y.; Li, F. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2134.
- (58) Ting Xu, Jodi Stevens, JulieAnn Villa, James T. Goldbach, Thomas P. Russell, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 698
- (59) Soojin Park, Bokyung Kim, Jia-Yu Wang, Thomas P. Russell. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 681
- (60) Soojin Park, Thomas P. Russell. *Small*, **2009**, *5*, 1064
- (61) Soojin Park, Thomas P. Russell, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5047
- (62) Hwang, W.; Ham, M.-H.; Sohn, B.-H.; Huh, J.; Kang, Y. S.; Jeong, W.; Myoung, J.-M.; Park, C. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2897.
- (63) Park, S.; Wang, J. Y.; Kim, B.; Russell, T. P. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1667.
- (64) Sun, G.; Fang, H.; Cheng, C.; Lu, P.; Zhang, K.; Walker, A. V.; Taylor, J. S. A.; Wooley, K. L. *ACS Nano* **2009**, *3*, 673.
- (65) Sébastien Roland, Christian Pellerin, C. Geraldine Bazuin, and Robert E. Prud'homme, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7964.
- (66) Sébastien Roland, David Gaspard, Robert E. Prud'homme, C. Geraldine Bazuin, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5463

- (67) Tung, S.-H.; Kalarickal, N. C.; Mays, J. W.; Xu, T. *Macromolecules* **2008**, 41, 6453
- (68) Tung, S.-H.; Xu, T. *Macromolecules* **2009**, 42, 5761
- (69) Kuila, B.; Stamm, M. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14127
- (70) Seifarth, O.; Krenek, R.; Tokarev, I.; Burkov, Y.; Sidorenko, A.; Minko, S.; Stamm, M.; Schmeisser, D. *Thin Solid Films* **2007**, 515, 6552
- (71) Alexis Laforgue, C. Geraldine Bazuin, and Robert E. Prud'homme. *Macromolecules*, **2006**, 39, 6473
- (72) Sivashankar Krishnamoorthy, Raphael Pugin, Juergen Brugger, Harry Heinzlmann, Arno C. Hoogerwerf, Christian Hinderling. *Langmuir*, **2006**, 22, 3450
- (73) A. Laforgue, D. Gaspard, C.G. Bazuin, R.E. Prud'homme. *Polymer Preprints*. **2007**, 48, 670
- (74) Shih-Huang Tung, Nisha C. Kalarickal, Jimmy W. Mays, Ting Xu. *Macromolecules*, **2008**, 41, 6453
- (75) Dong Hyun Lee, Heesook Cho, Seungmin Yoo, Soojin Park. *J. Coll. Interf. Scie.* **2012**, 383, 118
- (76) Weiyin Gu, Sung Woo Hong, Thomas P. Russell, *ACS. Nano*, **2012**, 6, 10250
- (77) Zhiquan Chen, Changcheng He, Fengbin Li, Ling Tong, Xingzhi Liao, Yong Wang. *Langmuir*, **2010**, 26, 8869
- (78) Li Wang, Franck Montagne, Patrik Hoffmann, Raphael Pugin. *Chem. Commun.*, **2009**, 25, 3798.
- (79) Daoyong Chen, Ming Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 494
- (80) Huisheng Peng, Daoyong Chen, Ming Jiang. *Langmuir*, **2003**, 19, 10989
- (81) F. Valdes-Bango, F.J. García, G.G. Rodrigez-Rodriguez, L. Moran, A. Anillo, M. Velez, J.I. Martín, J.M. Alameda, *Journal of applied physics*, **2012**, 112, 083914
- (82) Xihong Zu, Jian Gong, Weiping Tu, Yulin Deng, *Macromolecular Rapid Commun*, **2011**, 32, 1526
- (83) Xihong Zu, Xiaobo Hu, Andrew Lyonc, Yulin Deng. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7927
- (84) Danilo Zschech, Roland Sccholz, Reinald Hillebrand, Martin Steinhart, Ulrich Gösele, *Macromolecules*, **2007**, 40, 7752
- (85) Christian Williges, Wenwen Chen, Christoph Morhard, Joachim P. Spatz, Robert Brunner. *Langmuir*, **2013**, 29, 989
- (86) Xue Li, Shengjun Tian, Yang Ping, Dong Ha Kim, Wolfgang Knoll. *Langmuir*, **2005**, 21, 9393