

## CONFINAMIENTO BI- Y TRI-DIMENSIONAL DEL POLI (ÓXIDO DE ETILENO): ESTRUCTURA Y DINÁMICA

*Fabienne Barroso-Bujans<sup>1\*</sup>*

1: Centro de Física de Materiales (CSIC-UPV/EHU), Materials Physics Center. Paseo Manuel Lardizábal 5, 20018, San Sebastián, España

\* Contacto: fbarroso@ehu.es

### RESUMEN

El confinamiento de polímeros en escalas nanométricas puede conducir a cambios significativos en sus propiedades físicas como la transición vítrea y la cristalización. Esta breve contribución al VII Congreso Internacional de Materiales resume nuestro reciente trabajo en el confinamiento del poli(óxido de etileno) (PEO) en dos tipos de carbón nanoestructurado, el óxido de grafito (GO) y nanopartículas porosas formadas por la resina resorcinol-formaldehído (R-Np). En el GO el confinamiento ocurre en dos dimensiones (2D), mientras que en las R-Np en tres dimensiones (3D). En ambos casos se observó ausencia total de cristalización del PEO confinado y supresión de la transición vítrea. Además, mediante la técnica de dispersión inelástica de neutrones de alta resolución (INS) se obtuvo acceso a los modos vibracionales del polímero confinado en un amplio rango de energías de 24 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Como resultado se observó que el PEO confinado en GO (monocapa de  $\sim 3.4$  Å) adopta una conformación preferentemente trans-trans-trans en estructura zig-zag plana a diferencia del cristal del PEO “bulk”, que forma una hélice 7/2. El confinamiento del PEO en R-Np ocurre en los mesoporos de 2-50 nm de diámetro. Mediante la fisisorción de nitrógeno se observó una reducción significativa del área superficial y el volumen del mesoporo de las R-Np debido al confinamiento del PEO. En el trabajo se discuten las semejanzas y diferencias entre el confinamiento 2D y 3D en los dos tipos de sustrato estudiados.

**Palabras Clave:** *Confinamiento, Polímero, Neutrones, Dinámica.*

### ABSTRACT

Confined macromolecules at a nanometer scale exhibit a fascinating and unexpected dynamic behavior. With decreasing the confining dimension to the nanoscale, properties such as the glass transition and melting temperatures ( $T_g$ ,  $T_m$ ) are often deviated from that of the bulk polymer. In this contribution to “VII Congreso Internacional de Materiales”, we summarize our recent study on the structure and dynamics of poly(ethylene oxide) (PEO) confined in the interlayer space of graphite oxide (GO), which represents a case of well-defined two-dimensional confinement (2D). The results are contrasted to those obtained for PEO confined in less restricted three-dimensional (3D) geometries, such as the mesopores of resin nanoparticles (R-Np). We observe in both cases of confinement drastic changes in the thermal response of PEO confined in 2D and 3D spaces, such as the suppression of crystallization and glass transition. Moreover, by means of high-resolution inelastic neutron scattering (INS), we found that PEO is accommodated in a layer of thickness  $\sim 3.4$  Å within the GO substrate by adopting a preferential planar zigzag (trans-trans-

trans, *ttt*) conformation, in no way resembling the characteristic  $7/2$  helical structure of the bulk crystal. Confinement of PEO in R-Np occurs in the mesopores of 2-50 nm diameter by reducing significantly the surface area and the mesopore volume of pristine R-Np. Resemblance and differences between 2D and 3D confinement are discussed in this work.

**Keywords:** *Confinement, Polymer, Neutrons, Dynamics.*

## 1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros confinados en espacios nanométricos muestran un comportamiento fascinante e inesperado [1]. El sólo hecho de reducir el espacio a tamaños comparables a las dimensiones de las cadenas macromoleculares suele dar lugar a un material con propiedades físicas diferentes a la del polímero de partida, en el cual la conformación de la cadena y el movimiento macromolecular (global) y segmental (local) son severamente afectados. Sin embargo, este efecto no tiene únicamente un origen geométrico, sino que las interacciones superficiales entre el polímero y la superficie de confinamiento, ejercen un papel fundamental en las propiedades finales del polímero. Es por ello, que seleccionar o diseñar un sistema modelo para el estudio de polímeros en estado confinado no es trivial. Ambos efectos, confinamiento geométrico e interacciones superficiales, estarán presentes en todos los materiales que se estudien bajo confinamiento.

Desde la década de los 90 del siglo pasado, se han realizado un gran número de trabajos para establecer las bases de la teoría de la transición vítrea para líquidos formadores de vidrios en condiciones de confinamiento. Los primeros trabajos se deben a Jackson y McKenna [2], quienes observaron una disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de líquidos orgánicos confinados en vidrios porosos y reconocieron que este fenómeno no se puede explicar mediante las teorías convencionales. Trabajos posteriores a éste demostraron que la  $T_g$  de otros sistemas formadores de vidrios aumenta, disminuye, se mantiene inalterada o incluso desaparece dependiendo de las condiciones experimentales [1]. Jackson y McKenna también fueron pioneros en describir la disminución de la temperatura de fusión,  $T_m$ , de cristales orgánicos con la reducción del tamaño de poro [3]; un trabajo que inspiró a un gran número de investigadores en el estudio de la cristalización-fusión de polímeros en confinamiento. Hoy en día, el confinamiento de polímeros se sigue estudiando intensamente no solo desde un punto de vista teórico sino también práctico. En general, el fenómeno de confinamiento puede ser en una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D), como es el caso de películas delgadas, lamelas y gotas, respectivamente. También puede ser duro, como el confinamiento en vidrios porosos, o blando, cuando el medio confinante es menos viscoso que el material confinado. Puede ser regular o aleatorio, como plantillas porosas o soluciones poliméricas, respectivamente. Para una geometría determinada, la superficie puede ser modificada químicamente para, por ejemplo, cambiar el comportamiento de hidrofílico a hidrofóbico. Así, se pueden modificar las propiedades de humectación, fuerzas adhesivas a la superficie, polaridad del material que se confina, etc.

Los materiales multilaminados ofrecen la posibilidad de intercalar cadenas poliméricas en los espacios interlaminares de forma tal que éstas queden confinadas en 2D. En este contexto, el GO ofrece numerosas ventajas debido a los tamaños subnanométricos de su interespaciado laminar y la posibilidad de cambiar su composición química como su grado de exfoliación [4]. El GO es muy hidrofílico, debido a su alto contenido de grupos hidroxilos y epoxi en el espacio



interlaminar (composición atómica:  $C_8H_1O_3$ ), lo que le permite absorber diversos tipos de moléculas desde agua [5, 6] y disolventes orgánicos [5], hasta polímeros [4, 7-9]. Un análogo al GO en cuanto a estructura química (anillos bencénicos, grupos hidroxilos y epoxi), es la resina que se obtiene a partir de la policondensación del resorcinol y el formaldehído [10] con una composición atómica  $C_8H_{8.2}O_{1.8}$ . Mediante esta técnica se obtienen nanopartículas esféricas de aproximadamente 25 nm de diámetro, las cuales a su vez están formadas por muchas otras esferas de menor tamaño. Los intersticios entre las nanopartículas son del tamaño de los mesoporos (2-50 nm), lo cual permite confinar cadenas de polímero en 3D dentro de estos espacios. En esta breve contribución al VII Congreso Internacional de Materiales se muestra en forma resumida nuestros más recientes resultados en el estudio de la estructura y dinámica del PEO confinado en los espacios 2D y 3D del GO (PEO/GO) y R-Np (PEO/R-Np), respectivamente.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

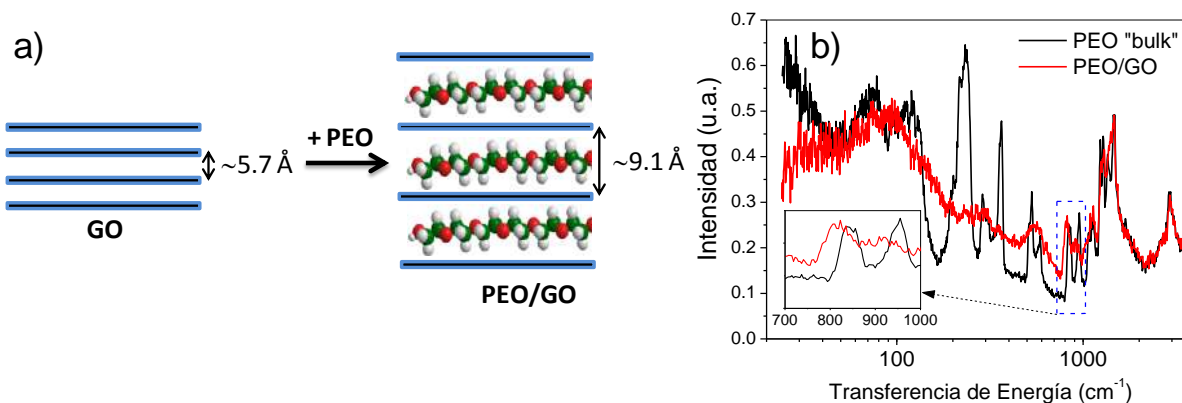
Los compuestos híbridos formados por el PEO ( $M_n=10^5$  g/mol) y el GO, así como el PEO y las R-Np, se prepararon en medio acuoso. La cantidad de PEO absorbido por estos substratos se determinó mediante termogravimetría (TGA), dando como resultado que el PEO/GO y PEO/R-Np tienen una composición de 20 y 18 g% de PEO en la muestra, respectivamente (para más detalle, ver las referencias [8] y [11]). Los materiales obtenidos se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia dieléctrica de banda ancha (BDS) y dispersión inelástica de neutrones (INS) de alta resolución. Este último se realizó en el espectrómetro TOSCA, ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Reino Unido. Todos estos experimentos están detallados en las referencias [7-9, 12].

## 3 RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1 Confinamiento 2D (PEO/GO)

Mediante XRD se observó que el espaciado interlaminar del GO aumenta de 5.7 Å (GO puro) a 9.1 Å (PEO/GO). De esta forma se detectó que mediante la intercalación del PEO en GO, el interespaciado se expandía aproximadamente 3.4 Å, el cual se corresponde con el tamaño lateral de una sola cadena de PEO plana (Figura 1a). Además, mediante FTIR se observó que los grupos éteres del PEO se encuentran formando puentes de hidrógeno con los hidroxilos del GO. Esta observación se basa en el desplazamiento de las señales de estiramiento O-H del GO en  $3250\text{ cm}^{-1}$  y de estiramiento C-O-C del PEO “bulk” en  $1103\text{ cm}^{-1}$  hacia menor número de onda en la muestra PEO/GO. Otra información relevante es difícil de extraer del espectro FTIR debido a que las señales del GO se superponen a las del PEO/GO. Es por eso que se acudió a la espectroscopia vibracional con neutrones. Debido a que la sección eficaz incoherente del neutrón-protón es muy alta, los materiales hidrogenados serán los que más intensamente dispersan. Dado que el contenido de hidrógeno en el GO es bajo, es posible obtener un espectro vibracional del PEO confinado, con poca interferencia del GO, en un amplio rango de energías. Así, se registró el espectro INS del PEO “bulk”, el GO y el PEO/GO. Como resultado se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 1b. Al normalizar los espectros a la masa de las muestras se observó una

superposición muy clara de las señales en  $2920\text{ cm}^{-1}$ , lo cual corroboró que el contenido de PEO en PEO/GO era del 20 g%. Además, se observó que a baja energía, las bandas se desplazaban, se ensanchaban o reducían su intensidad. En la referencia [8] se muestra una descripción exacta de estas bandas. Uno de los hechos más significativos es el desplazamiento de la banda en  $846\text{ cm}^{-1}$  en el PEO “bulk” hacia  $814\text{ cm}^{-1}$  en el PEO confinado (Figura 1b ampliada), lo cual se atribuye a un cambio conformacional de hélice 7/2 en el polímero “bulk” a una conformación zig-zag plana en el confinado. La formación de estas conformaciones planas se demostró que era independiente del tamaño de cadena del polímero [7].



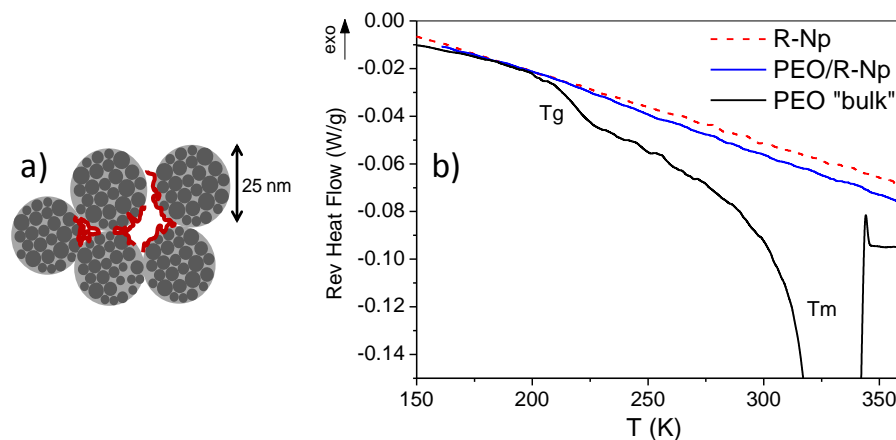
**Figura 1.** a) Esquema de la intercalación del PEO en GO. b) Espectro vibracional con neutrones.

Para estudiar el comportamiento térmico del PEO confinado en GO, se registraron los termogramas DSC del PEO/GO, GO y PEO “bulk” [8]. El PEO “bulk” es un polímero semicristalino a temperatura ambiente. Éste funde a una temperatura de 333K y la parte amorfa muestra una  $T_g$  (onset) en aproximadamente 210K (Figura 2). Los resultados calorimétricos mostraron que, a diferencia del PEO “bulk”, el PEO confinado no presenta ningún signo de transición vítrea ni de fusión, lo cual es un indicio muy claro del estado confinado del polímero [7, 8]. Esta serie de experimentos se repitió con PEOs de diferentes tamaños de cadena que van desde apenas 3 unidades monoméricas hasta 104 unidades (los resultados mostrados en este trabajo corresponden a un PEO con 2135 unidades) [7]. En todos los casos se observó un comportamiento similar al de las cadenas más largas en cuanto a la respuesta térmica: ausencia de  $T_g$  y  $T_m$ . Mediante la espectroscopia BDS se estudiaron las relajaciones segmentales ( $\alpha$ ) (la cual está asociada a la transición vítrea) y locales ( $\beta$ ) del PEO confinado [8, 12]. Como resultado se obtuvo la detección de dos relajaciones, las que se llamaron relajación lenta y relajación rápida. La relajación lenta se asoció a efectos interfaciales, la cual ocurre normalmente en materiales heterogéneos, y en ningún caso a la relajación segmental o  $\alpha$ , en concordancia con la ausencia de  $T_g$  calorimétrica. Esta relajación mostró una dependencia con el tamaño de cadena, desplazándose a tiempos más largos con el aumento del tamaño de cadena. La relajación rápida presentó dos contribuciones con diferentes energías de activación. La relajación que ocurre a mayor temperatura mostró una energía de activación parecida a la de la relajación  $\beta$  del polímero “bulk”, y la de menor temperatura, una energía de activación menor. Esta última está posiblemente asociada a las conformaciones zig-zag planas detectadas mediante INS, según se describió anteriormente.



### 3.2 Confinamiento 3D (PEO/R-Np)

Posteriormente se estudió la influencia de la topología del sustrato en la dinámica y estructura del polímero confinado [11]. En este caso de confinamiento 3D, las cadenas de PEO penetran los poros nanométricos de la resina y permanecen fuertemente retenidos en ellos. Las interacciones del polímero con la superficie de la resina son fuertes ya que se forman puentes de hidrógeno como en el caso del PEO/GO. Mediante medidas de fisisorción de nitrógeno se estimó que las cadenas de polímero rellenaban los poros más pequeños así como que se adsorbían a la superficie de los poros siguiendo su contorno (Figura 2a). Se observó que debido a la adsorción del PEO en las resinas, tanto el área BET como el volumen de los mesoporos de las R-Np disminuían de 363 a 171 m<sup>2</sup>/g y de 0.69 a 0.47 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Los resultados de DSC de estas muestras se muestran en la Figura 2b. Al igual que en el PEO/GO, el PEO/R-Np no muestra signos de transición vítrea ni de fusión. Por otro lado, aumentando la velocidad de barrido en los experimentos de DSC hasta 30 K/min, es posible detectar algún indicio de transición vítrea, aunque con una señal muy débil. Esto no ocurre así en la muestra de PEO/GO. Además, mediante espectroscopia dieléctrica se logra detectar una relajación lenta que podría relacionarse con la relajación  $\alpha$  del polímero “bulk”.



**Figura 2.** a) Esquema del confinamiento de PEO en los mesoporos de las R-Np mediante el relleno de los mesoporos más pequeños y la adsorción superficial en las paredes de los mesoporos. b) DSC obtenido a una velocidad de calentamiento de 5 K/min. Se indica la T<sub>g</sub> y T<sub>m</sub> del PEO “bulk”.

### 3 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El confinamiento del PEO en dos sustratos diferentes, con estructura 2D y 3D, pero con una composición química semejante, da lugar a un material con un comportamiento térmico semejante: ausencia de cristalización y de transición vítrea en el polímero confinado. En ambos casos, las interacciones polímero-sustrato están dominadas por puentes de hidrógeno, las cuales podrían ser las causantes de la limitada movilidad segmental del polímero. La pregunta que surge acerca de si los cambios en la dinámica que se observan en el PEO confinado se deben básicamente a una reducción del espacio, ya sea en 2D o en 3D, o a las interacciones polímero-superficie está aún sin resolver. Es por eso que nuestro futuro trabajo se enfocará en resolver esta

cuestión mediante el estudio de polímeros confinados en matrices análogas al GO y a las R-Np donde no existan las interacciones por puente de hidrógeno con el polímero.

#### **4 AGRADECIMIENTOS**

La autora agradece la financiación ofrecida por la Fundación Domingo Martínez, España.

#### **5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Alcoutlabi, M., McKenna, G.B., "Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale", *J. Phys.: Condens. Matter* 17, R461, 2005.
2. Jackson, C.L., McKenna, G.B., "The glass transition of organic liquids confined to small pores", *J. Non-Cryst. Solids*, 131–133, 221-224, 1991.
3. Jackson, C.L., McKenna, G.B., "The melting behavior of organic materials confined in porous solids", *J. Chem. Phys.*, 93, 9002-9011, 1990.
4. Barroso-Bujans, F., Fernandez-Alonso, F., Pomposo, J.A., Cerveny, S., Alegría, A., Colmenero, J., "Macromolecular Structure and Vibrational Dynamics of Confined Poly(ethylene oxide): From Subnanometer 2D-Intercalation into Graphite Oxide to Surface Adsorption onto Graphene Sheets", *ACS Macro Lett.*, 1, 550-554, 2012.
5. Barroso-Bujans, F., Cerveny, S., Alegría, A., Colmenero, J., "Sorption and desorption behavior of water and organic solvents from graphite oxide", *Carbon*, 48, 3277-3286, 2010.
6. Cerveny, S., Barroso-Bujans, F., Alegría, A., Colmenero, J., "Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide", *J. Phys. Chem. C*, 114, 2604-2612, 2010.
7. Barroso-Bujans, F., Fernandez-Alonso, F., Cerveny, S., Arrese-Igor, S., Alegría, A., Colmenero, J., "Two-Dimensional Subnanometer Confinement of Ethylene Glycol and Poly(ethylene oxide) by Neutron Spectroscopy: Molecular Size Effects", *Macromolecules*, 45, 3137-3144, 2012.
8. Barroso-Bujans, F., Fernandez-Alonso, F., Cerveny, S., Parker, S.F., Alegría, A., Colmenero, J., "Polymers under extreme two-dimensional confinement: Poly(ethylene oxide) in graphite oxide", *Soft Matter*, 7, 7173-7176, 2011.
9. Barroso-Bujans, F., Alegría, A., Pomposo, J.A., Colmenero, J., "Thermal Stability of Polymers Confined in Graphite Oxide", *Macromolecules*, 46, 1890-1898, 2013.
10. Pekala, R.W., "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde", *J. Mater. Sci.*, 24, 3221-3227, 1989.
11. Barroso-Bujans, F., Palomino, P., Cerveny, S., Fernandez-Alonso, F., Rudić, S., Alegría, A., Colmenero, J., Enciso, E., "Confinement of poly(ethylene oxide) in the nanometer-scale pores of resins and carbon nanoparticles", *Soft Matter*, 9, 10960-10965, 2013.



12. Barroso-Bujans, F., Cervený, S., Alegría, Á., Colmenero, J., "Chain Length Effects on the Dynamics of Poly(ethylene oxide) Confined in Graphite Oxide: A Broadband Dielectric Spectroscopy Study", *Macromolecules*, 46, 7932-7939, 2013.