

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

**BLOKEZKO KOPOLIMERO ETA NANOPARTIKULA
MAGNETIKOETAN OINARRITUTAKO NANOMATERIAL
HIBRIDOEN SINTESI ETA KARAKTERIZAZIOA**

IRATI BARANDIARAN OLAETXEA

**MATERIAL BERRIZTAGARRIEN INGENIARITZA DOKTOREGO
PROGRAMA**

Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurugiro Ingeniaritzaren Saila
“Materialak + Teknologiak” Taldea

Gipuzkoako
Eskola Politeknikoa

Galder Kortaberria doktoreak zuzendua

Donostia 2016

Azkenean tontorra,

Pasa dira urte batzuk mendi honen igoerari ekin niola, inguruan bidelagun ugariren laguntzarekin. Zaila da esatea noiz hasi zen bidea, baina badirudi tontorrera heldu naizela. Bide honen hasiera tesia burutzeko beka lortzearekin lotzea ere pasa zait burutik, baina horrek lagun, erabaki, une, etab. luze bat bidetik kanpo uztea ekarriko luke, eta ez nuke inor ez ezer bide honetatik kanpo utzi nahi.

Bidean zehar momentu gazi-gozoak egon dira eta tontorrera iritsi naizen honetan ez nuke hauetako bakarra ere ahaztu nahi, pasatako une guztiek egiten baitute berezi une hau.

Barne gogoeta ttiki honen ondoren heldu da eskerrak emateko unea ere.

Hasteko, eskerrak eman Galder Kortaberria doktoreari tesi hau burutu ahal izateko egindako gidari lanari esker; eskainitako laguntza, pazientzia eta denboragatik. Baita GMT taldeari ere, tesia burutzerakoan nire esku utzitako baliabide pertsonal, material eta tekniko guztiengatik. Aldi berean, ezin ahaztu Iñaki Mondragon zenak talde honetan sartzeko emandako aukera. Eta nola ez lau urte hauetan ondoan edukitako kideak ere (Eskerrik asko!, ¡Muchas Gracias!, Dziękuję!), emandako laguntza, gomendio eta ideiegatik, eta baita konpartitutako tertuliengatik ere.

Eskerrak eman nahiko nizkioke Euskal Herriko Unibertsitateari ere doktoretza tesia burutu ahal izateko emandako finantziarioagatik. Baita Technische Universität München (TUM)-eri ere, egonaldia bertan egiteko aukera emateagatik, eta bereziki Peter Müller-Buschbaum irakasle doktoreari, bere ikerketa taldean onartzeagatik eta emandako irakaspenengatik, eta E13 taldeko kide guztiei egonaldia esperientzia ahaztezin bilakatzeagatik (Danke!).

Eskerrak ere lagunei, hainbeste momentu on, anekdota, xelebrequeri, parranda, tertuli, etab.-engatik. Tesia zerren ingurukoa zen galdetzen zenidatenean, nire

azalpenak interes aurpegia jarriz entzuteagatik. Eskerrik asko! (atal honetan nahiago izenik ez aipatzea, asko zarete, eta ez nuke inor ahaztu nahi)

Zuei ere eskerrik asko, etxekoei, honaino iristen laguntzeagatik. Zuei eskerrik beroenak. Eskainitako pazientzia, laguntza, ulermen, babes, maitasun, etab. luze batengatik; sostengu izateagatik momentu zailetan, eta poztasunak elkarbanatzeagatik momentu alaietan: ama eta atte, Aratz eta Alaine, Ziortza eta Aingeru, eta nola ez azken aldian gure irribarre askoren protagonista izan den Onekari ere, eskerrik asko! Ezin ahaztu ere gainontzeko familiakoak, bereziki Txomin, Mari Mar eta Jone, partekatutako momentu guztiengatik. Lerro hauek ez nituzke amaitu nahi bidai honen amaieran izandako bidaidea ere aipatu gabe, eskerrik asko zuri ere Eñaut.

Badirudi iritsi naizela tontor honetara, bideak askotarako eman du, hurrengo tontorrerako bideak ere honek bezain beste emanen duelakoan, eskerrok asko denoi.

Zuekin beti oroitzen bainaiz

Ahaztu naizenik ez pentsa

Sentimenduak esaten baina

Ez da hain gauza erreza

Badira hiru aste (Mikel Urdangarin)

Lan honen helburua nanoteknologiaren garapenean ekarpen berri bat egitea da, hain zuzen ere blokezko kopolimero eta nanopartikula magnetikoetan oinarritutako nanokonposite berrien garapenean. Hainbat nanokonposite prestatu dira, matrize kopolimeriko desberdinak eta maghemita nanopartikulak betegarri gisa erabiliz, nanopartikula hauek *brush* polimerikoekin eraldatuak izan direlarik txertatze teknika desberdinez, matrizearekiko bateragarritasuna handitzeko eta nanoegituratutako kopolimeroaren aukeraturiko domeinuetan kokatzeko. Txertatze teknika desberdin hauen eragina aztertu da, lorturiko emaitzak konparatuz.

Lan hau 8 kapitulutan banatzen da. Lehenengo kapituluan lan hau bultzatu duten motibazio eta helburuak laburbiltzen dira. 2. kapituluan azterketa bibliografikoa aurki daiteke, tesi honetan landutako gai garrantzitsuenak aurkeztu asmoz eta beraien inguruan erkidego zientifikoan aurki daitezken argitalpen nagusiak azalduz; besteak beste, nanoteknologia eta nanomaterialak, nanokonposite organiko/inorganikoak, blokezko kopolimeroak, nanopartikula magnetikoak eta *brush* polimerikoak.

3. kapituluan PS-*b*-PCL kopolimeroan eta *grafting to* bidez PMMA-*b*-PCL txertatuta duten nanopartikula magnetikoetan oinarritutako nanokonpositeak sintetizatu eta karakterizatu dira.

4. kapituluan PS-*b*-PMMA kopolimeroan eta *grafting through* bidez PS txertatuta duten nanopartikula magnetikoetan oinarritutako nanokonpositeak sintetizatu eta karakterizatu dira.

Nanopartikulak eraldatzeko teknika bera erabiliz, PMMA duten nanopartikula magnetikoak PS-*b*-PMMA kopolimeroan dispartatu dira, lortutako nanokonpositeak karakterizatuz, 5. kapituluan ikusi den moduan. Kapitulua

honetan nanokonpositeak silanizatutako nanopartikulekin ere prestatu dira, polimero *brush*-en eragina dispertsio mailan eta morfologian aztertu asmoz.

6. kapituluaren SBM triblokeko kopolimeroan eta *grafting through* teknika erabiliz PS edota PMMA bidez eraldatutako nanopartikuletan, oinarritutako nanokonpositeak sintetizatu eta karakterizatu dira.

Grafting from teknika ere erabili da nanopartikulen gainazala PMMA *brush*-ekin eraldatzeko, 7. Kapituluaren azaltzen den moduan. Nanoegiturak eratzeko konposizio desberdindun bi PI-*b*-PMMA kopolimero aztertu dira *annealing* tratamendu desberdinak aplikatuz, nanokonpositeak prestatzeko bietako egokiena aukeratu delarik.

Amaitzeko, 8. kapituluaren ikerketa lan honetan lortutako ondorio nagusiak bildu, ikerketa lerro honekin jarraitzeko etorkizuneko lanak proposatu, eta lan honetatik eratorritako argitalpen zientifiko eta konferentziak zerrendatu dira.

EDUKIEN TAULA

1. Motibazio eta helburuak	1
2. Sarrera	5
2.1. Nanoteknologia eta nanomaterialak	7
2.2. Nanokonpositeak	8
2.2.1. Nanokonposite organiko/inorganikoak	9
2.3. Blokezko kopolimeroak	11
2.4. Nanopartikula magnetikoak	16
2.5. <i>Brush</i> polimerikoak	21
2.6. Erreferentziak	26
3. PS-<i>b</i>-PCL/Fe₂O₃-<i>g</i>-(PMMA-<i>b</i>-PCL) nanokonpositeen sintesi eta karakterizazioa: <i>grafting to</i> metodoa	35
3.1. Sarrera	37
3.2. Materialak eta metodoak	39
3.2.1. Materialak	39
3.2.2. Metodoak	40
3.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa	40
3.2.2.1.1. Silanizazio prozesua	40
3.2.2.1.2. PMMA- <i>b</i> -PCL <i>brush</i> -en txertatzea <i>grafting to</i> bidez	41
3.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa	42
3.2.2.3. Karakterizazio teknikak	42
3.2.2.3.1. Mössbauer espektroskopia	42
3.2.2.3.2. XRD	44
3.2.2.3.3. FTIR	44
3.2.2.3.4. TGA	46
3.2.2.3.5. TEM	46

3.2.2.3.6. AFM	46
3.3. Emaitzak eta eztabaida	49
3.3.1. Nanopartikulen karakterizazioa	49
3.3.2. Funtzionalizatutako nanopartikulen karakterizazioa	51
3.3.3. Nanokonpositeen karakterizazio morfologikoa	54
3.4. Ondorioak	58
3.5. Erreferentziak	60
4. PS-<i>b</i>-P4VP/Fe₂O₃-PS nanokonpositeen sintesi eta karakterizazioa:	
<i>grafting through</i> metodoa	65
4.1. Sarrera	67
4.2. Materialak eta metodoak	69
4.2.1. Materialak	69
4.2.2. Metodoak	70
4.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa	70
4.2.2.1.1. Silanizazio prozesua	70
4.2.2.1.2. PS <i>brush</i> -en haztea <i>grafting through</i> bidez	70
4.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa	71
4.2.2.3. Karakterizazio teknikak	71
4.2.2.3.1. FTIR	71
4.2.2.3.2. TGA	72
4.2.2.3.3. AFM	72
4.2.2.3.4. VSM	72
4.2.2.3.5. SQUID	73
4.3. Emaitzak eta eztabaida	74
4.3.1. Funtzionalizatutako nanopartikulen karakterizazioa	74
4.3.2. Nanokonpositeen karakterizazio morfologikoa	76
4.3.3. Degradazioa UV izpien irradiazioz	80
4.3.4. Karakterizazio magnetikoa	82
4.4. Ondorioak	85

4.5. Erreferentziak	87
5. PS-<i>b</i>-PMMA/Fe₂O₃-PMMA nanokonpositeen sintesi eta karakterizazioa:	
<i>grafting through</i> metodoa	91
5.1. Sarrera	93
5.2. Materialak eta metodoak	95
5.2.1. Materialak	95
5.2.2. Metodoak	96
5.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa	96
5.2.2.1.1. Silanizazio prozesua	97
5.2.2.1.2. PMMA <i>brush</i> -en haztea <i>grafting through</i> bidez	97
5.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa	97
5.2.2.3. Karakterizazio teknikak	
5.2.2.3.1. FTIR	98
5.2.2.3.2. TGA	98
5.2.2.3.3. AFM	98
5.2.2.3.4. TEM	99
5.2.2.3.5. VSM	99
5.3. Emaitzak eta eztabaida	99
5.3.1. Nanokonpositeak silanizatutako nanopartikulekin	99
5.3.1.1. Silanizatutako nanopartikulen karakterizazioa	99
5.3.1.2. Silanizatutako nanopartikulekin eratutako nanokonpositeen morfologia	100
5.3.2. PMMA-z eraldatutako nanopartikuladun nanokonpositeak	103
5.3.2.1. PMMA-z eraldatutako nanopartikulen karakterizazioa	103
5.3.2.2. PMMA-z eraldatutako nanopartikuladun nanokonpositeen morfologia	104
5.3.3. Karakterizazio magnetikoa	111
5.4. Ondorioak	113
5.5. Erreferentziak	115

6. SBM triblokeko kopolimeroan eta PS- edota PMMA-z eraldatutako nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeen sintesi eta karakterizazioa	117
6.1. Sarrera	119
6.2. Materialak eta metodoak	121
6.2.1. Materialak	121
6.2.2. Metodoak	122
6.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa	122
6.2.2.1.1. Silanizazio prozesua	122
6.2.2.1.2. PS eta PMMA <i>brush</i> -en haztea <i>grafting through</i> bidez	122
6.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa	122
6.2.2.3. Karakterizazio teknikak	123
6.2.2.3.1. FTIR	123
6.2.2.3.2. TGA	123
6.2.2.3.3. AFM	123
6.2.2.3.4. DSC	124
6.2.2.3.5. VSM	124
6.3. Emaitzak eta eztabaida	124
6.3.1. Funtzionalizatutako nanopartikulen karakterizazioa	124
6.3.2. Nanokonpositeen karakterizazioa	125
6.3.3. Karakterizazio magnetikoa	134
6.4. Ondorioak	137
6.5. Erreferentziak	139
7. PI-<i>b</i>-PMMA/Fe₂O₃-PMMA nanokonpositeen sintesi eta karakterizazioa: <i>grafting from</i> metodoa	141
7.1. Sarrera	143
7.2. Materialak eta metodoak	145
7.2.1. Materialak	145
7.2.2. Metodoak	147

7.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa	147
7.2.2.1.1. Silanizazio prozesua	147
7.2.2.1.2. PMMA <i>brush</i> -en haztea <i>grafting from</i> bidez	148
7.2.2.1.3. Nanopartikuletatik PMMA <i>brush</i> -en bereiztea	148
7.2.2.2. Blokezko kopolimero eta nanokonposite film meheen prestaketa	148
7.2.2.3. Karakterizazio teknikak	149
7.2.2.3.1. FTIR	149
7.2.2.3.2. TGA	149
7.2.2.3.3. AFM	149
7.2.2.3.4. TEM	150
7.2.2.3.5. SAXS	150
7.2.2.3.6. SQUID	151
7.2.2.3.7. VSM	151
7.3. Emaitzak eta eztabaida	151
7.3.1. Funtzionalizatutako nanopartikulen karakterizazioa	151
7.3.2. Blokezko kopolimero film meheen morfologiaren azterketa	154
7.3.3. Nanokonpositeen karakterizazio morfologikoa	160
7.3.4. Degradazioa UV izpien irradiazioz	163
7.3.5. Karakterizazio magnetikoa	166
7.4. Ondorioak	168
7.5. Erreferentziak	170
8. Ondorioak, etorkizuneko lanak eta argitalpenak	173
8.1. Ondorio orokorrak	175
8.2. Etorkizuneko lanak	177
8.3. Argitalpenak eta konferentziak	177
8.3.1. Argitalpenak	177
8.3.2. Konferentziak	178

Eranskina

1. Eskemen zerrenda
2. Taulen zerrenda
3. Irudien zerrenda
4. Ekuazioen zerrenda
5. Laburduren zerrenda
6. Sinboloen zerrenda

1. kapitulua

MOTIBAZIO ETA HELBURUAK

1.1. MOTIBAZIO ETA HELBURUAK

Nanomaterialek interes handia erakarri dute azken hamarkadetan eremu ugarran izan ditzaketen erabilpen aukerak direla medio, honek arlo honetan ikerkuntza esponentzialki handitzea ekarri duenari. Nanomaterialen artean propietate magnetikoak dituztenek arreta berezia erakarri dute, jariatzen magnetiko bezala edo eta erresonantzia magnetikozko irudikatzean eta datu bilketa bezalako eremu desberdinetan izan dezaketen erabilgarritasuna dela eta.

Gainera, blokeko kopolimeroetan eta nanopartikula inorganikoetan oinarritutako nanokonposate organiko/inorganikoak aplikazio berritzaileek eskatzen dituzten beharrak asetzeko hautagai bikainak dira, hala nola, nanoelektronikan, fotonikan, energia pilaketan, katalisian, estalduretan, etab.

Nanokonposate hauen sintesi eta prestaketan nanopartikula inorganikoen nanoeskala mailako dispersio eta kokapen zehatza faktore garrantzitsuak dira makroeskalan nahi diren propietateak lortze aldera. Blokeko kopolimeroak matrize egokiak dira mota honetako nanokonposateak lortzeko, izan ere, osagai inorganikoaren dispersioa lagundu baitezakete. Bestalde, selektiboki kokatutako nanopartikula inorganikoak dituzten nanokonposateak prestatzeko metodo eraginkor eta erabilienetakoa, hauek *brush* polimerikoen bitartez funtzionalizatzea da, domeinuetariko batekin bateragarritasuna hobetuz.

Tesi honetan garatutako ikerketa lanaren helburu nagusiak honakoak dira:

- Nanopartikula magnetikoen funtzionalizazioa polimero *brush*-en bidez hiru metodo desberdin jarraituz: *grafting to*, *grafting through* eta *grafting from*

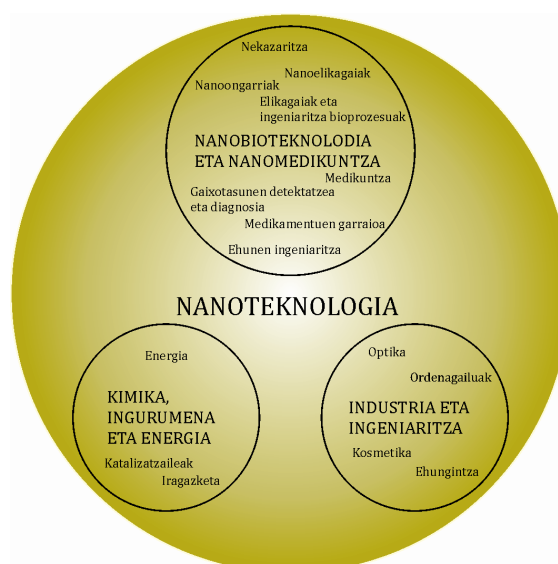
- Blokezko kopolimero eta nanopartikula magnetikoetan oinarritutako nanokonposite organiko/inorganikoen prestaketa, nanopartikulen dispersio egokia lortuz eta hauek nahi den domeinuan kokatuz
- Nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei transferitzea

2. kapituluu

SARRERA

2.1. NANOTEKNOLOGIA ETA NANOMATERIALAK

Nanoteknologiak interes handia erakarri du, zientzialari ugariren irudimenaren iturburu bilakatuz. Azken urteetan nanoteknologiaren inguruko interesa nabarmen igo da, bai zientifikoki duen potentzialagatik, aplikazio teknologikoengatik, eta baita interes komertzialengatik ere (Romig et al. 2007). Nanoteknologiak badu gure egunerokotasunean tarterik, besteak beste, autoen gurpiletan, teniseko erraketetan, eguzki plaketan, erregai-piletan edota beste hainbat produktu komertzial eta kontsumo-ondasunetan. Nanoteknologiak mende honetako aurrerapen teknologiko esanguratsuen bilakatzeko aukerak ditu, aplikazio eta onura ekonomikoei dagokionez eskaini ditzakeen aukerengatik. 2.1 Irudian ikus daitekeen moduan, nanoteknologia interdiziplinarra da, hau da, zientziaren arlo desberdinak biltzen dituen diziplinarteko ikerketa (Tarafdar et al. 2013). Etorkizun handiko teknologia honek interes orokorreko arlo desberdinak barne biltzen ditu, esaterako, nanobioteknologia eta honekiko lotura duten arloak; kimika, ingurumena eta energia; edota industria eta ingeniari-tza.



2.1 Irudia. Nanoteknologiaren interdiziplinartasuna

Nanoteknologiari definizio bat aurkitzen saiatzea gai konplexua da. Literaturan definizio desberdinak topa daitezke nanoteknologiarentzat, hurrena aipatzen den definizioa aspektu guztiak barnebiltzeko saiakera bat delarik: tamaina edo forma eskala nanometrikoan (atomikoa, molekularra edo makromolekularra) kontrolaturik manipulatuak izan diren egitura, gailu edota sistemen diseinu, karakterizazio, produkzio edota aplikazioa, honek gutxienez ezaugarri edo propietate berri/hobetu bat eskeiniko duelarik (Bawa et al. 2005).

Nanomaterialak gutxienez dimentsioetariko bat 100 nm baino txikiagoako osagai estrukturatuak dituzten material bezala kategoriza daitezke, beraien geometriaren arabera sailkatu daitezkeelarik (Asmatulu 2013). Eskala nanometrikoan dimentsio bat (1D) duten materialak nanogeruza, nanoxafla, nanolamina edo nanoplaketa gisa izendatzen dira. Eskala nanometrikoan bi dimentsio (2D) eta hirugarrena mikro- edota makro-eskalan dituztenek estruktura luzangak osatzen dituzte eta nano-tutu, nano-hari edo *whisker* gisa izendatzen dira. Azkenik, hiru dimentsioak (3D) eskala nanometrikoan dituzten nanomaterialak daude, hauek nanopartikula (NP), nano-ale edo nanokristal gisa izendatu ohi direlarik.

2.2. NANOKONPOSITEAK

Nanokonpositeak material solido multifasikoak dira, zeintzuetan faseetako batek dimensio bat, bi edo hirurak 100 nm baino gutxiagokoak izan behar dituen, edota materiala osatzen duten faseen arteko distantzia errepikakorra eskala nanometrikoan duten egiturak.

Nanokonposite mota desberdinak aurkitu daitezke. Matrizearen arabera bi talde handitan sailka daitezke: matrize polimerikoa duten nanokonpositeak edota matrizean polimerorik ez duten nanokonpositeak. Bigarren hau beste bitan bana daiteke: matrize zeramikoazko eta matrize metalikoazko nanokonpositeak.

Nanokonposite zeramikoek erresistentzia mekaniko bikaina dute, zailtasuna giro-temperaturan, temperatura altuan ere erresistentzia handia mantenduz. Si_3N_4 -SiC, Al_2O_3 -SiC, Al_2O_3 - Si_3N_4 , Al_2O_3 -TiC, B_4C -TiC, B_4C - TiB_2 , MgO-SiC, CNT-zeramikoak, etab., dira nanokonposite zeramiko garrantzitsuenetako batzuk (Maitra 2014).

Bestalde, nanopartikulaz indarturiko matrize metalikoa duten konpositeak ere etorkizun handiko materialak dira, aplikazio askotarako egokiak izanik. Nanopartikulek oinarritzko materiala hobetu dezakete higadura erresistentzian, amortiguazio propietateetan edota erresistentzia mekanikoan. Metal mota desberdinak erabil daitezke mota honetako konpositeak produzitzeko, baina batez ere, Al, Mg eta Cu erabili ohi dira matrize gisa nanopartikula zeramikoez indartutako konpositeen produkzioarako; besteak beste, karburoak, nitruroak, oxidoak edota karbonozko nanotutuak dira betegarri erabilienak (Casati 2014).

2.2.1. NANOKONPOSITE ORGANIKO/INORGANIKOAK

Nanokonposite hauek material hibridoak dira; matrize polimeriko (homopolimero edo kopolimero) batean eta bertan dispertsaturiko nanopartikula edo nanokargetan oinarrituak daude. Nanopartikula inorganiko funtzionalak gehitzeak nanokonpositeak abantaila espezifikoeekin dohaintzen ditu, propietate optiko, elektriko edo magnetikoeekin (Gutierrez et al. 2009a, Xia et al. 2011, Etxeberria et al. 2014), aplikazio eremu desberdinetarako egokiak izan daitezkeelarik, besteak beste, banda fotoniko, eguzki plaka, sensore, eta dentsitate magnetiko altuko biltegitratze gailuetarako (Bockstaller et al. 2005, Darling et al. 2005, Park et al. 2009, Jang et al. 2012). Hauen artean, kopolimerozko blokeetan oinarritutako nanokonposite hibridoak azpimarra daitezke.

Blokezko kopolimeroek (BCP) nanoegitura jarraietan (lamelarra, zilindrikoa edota esferikoa, beste batzuen artean) autoegituratzeko duten gaitasunak, hautagai bikainak bilakatzen dituzte nanodomeniuen baitan nanopartikulekin

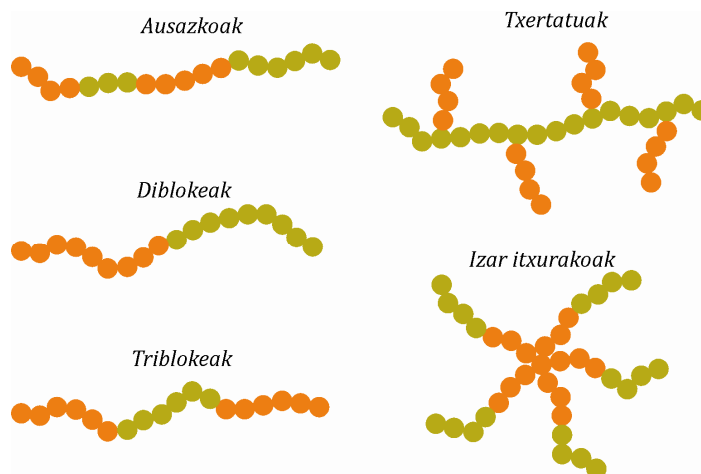
nanoegiturak osatzeko, eskala nanometrikoan propietate hobetuak dituzten materialeen antolamendu periodikoa diseinatzea xede izanik (Hoheisel et al. 2015). Azken urteetan lan desberdin ugari burutu dira blokezko kopolimeroetan oinarrituriko matrizeak eta nanopartikula inorganikoak dituzten nanokonpositeen inguruan. Vural et al.-ek luzagarriak diren zuntz elastiko konduktiboak eratu zituzten oinarri gisa poliestireno-*b*-poliisopreno-*b*-poliestireno (SIS) blokezko kopolimeroa eta zilarrezko nanopartikulak (Ag) erabiliz (Vural et al. 2015). Song et al.-ek blokezko kopolimero eta urrezko nanopartikuletan (Au) oinarritutako nanokonpositeak prestatu zituzten, ongi antolaturiko nanokonposite funtzionalak lortuz, 15 nm-tako diametroadun nanopartikula kantitate altuak kopolimeroan egokiro barreiatzea lortzen zutelarik (Song et al. 2015a); honez gain, urrezko nanopartikulen gisako aditibo funtzionalen karga altuen presentzian, milimetro bateko luzeraraino irits zitezkeen ordenamentu nanometrikoko antolaketa duten nanokonpositeak ere lortu zituzten *brush* motako blokezko kopolimeroek (BBCP) eskeintzen duten berezko gidari ahalmenari esker (Song et al. 2015b). Xu et al.-ek termoelekttrizitatean aplikagarriak izan daitezkeen nanokonposite organiko/inorganiko semikonduktiboak prestatu zituzten izar itxurako poli(azido akriliko)-*b*-poli(3,4-etileno tiofeno) (PAA-*b*-PEDOT) bi blokedun kopolimero anfifilikoak oinarri gisa erabiliz eta bertan poli(3,4-etileno tiofeno) (PEDOT) bidez funtzionalizatutako PbTe nanopartikulak dispersatuz (Xu et al. 2015). Davidi eta Shenhar-ek disko formako nanopartikulak kokatu zituzten mikrofasetan bereizitako poliestireno-*b*-poli(2-binil piridina) (PS-*b*-P2VP) kopolimeroan, hau lortzeko aitzindari metalikoak konfinatu zituztelarik hierarkikoki egituraturiko matrize polimerikoan (Davidi and Shenhar 2015). Denboran zehar egonkorak diren tinta magnetikoak ere prestatu izan dira L10 ordenako FePt nanopartikula bidez, horretarako tiol amaiera duten poli(etileno glikol) metil eter (mPEO-SH) makromolekula bateragarria eta autoegituratzeko ahalmena duen elementu gisa poliestireno-*b*-poli(etileno oxido) (PS-*b*-PEO) kopolimero asimetrikoa erabiliz (Basly et al. 2015). Gure taldeak ere jakintza arlo honetan hainbat lan argitaratu

ditu; Garcia et al.-ek esaterako, autoegituratutako nanomaterialak prestatu zituzten burdin oxidozko nanopartikula magnetikoen gainazalak PS *brush*-ekin funtzionalizatuz, eta berauek poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno (SBS) blokezko kopolimeroan dispertsatuz (Garcia et al. 2008). Etxeberria et al.-ek CdSe nanopartikulak PS *brush*-ekin egokitu zituzten SBS blokezko kopolimeroan nanopartikulen kokapen egokia lortu asmoz (Etxeberria et al. 2013a); eta Gutierrez et al.-ek poliestireno-*b*-poli(metil metakrilato) (PS-*b*-PMMA) eta sol gel bidez prestatutako TiO₂ nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeak prestatu zituzten, propietate optiko egokiak dituzten nanokonposite hibridoak modu arrakastatsuan lortuz (Gutierrez et al. 2009b).

Ikus daitekeen bezala, blokezko kopolimeroetan eta nanopartikuletan oinarritutako nanokonposite organiko/hibridoen ikerketa oraindik ere ikerketa askoren erronka eta ardatza da.

2.3. BLOKEZKO KOPOLIMEROAK

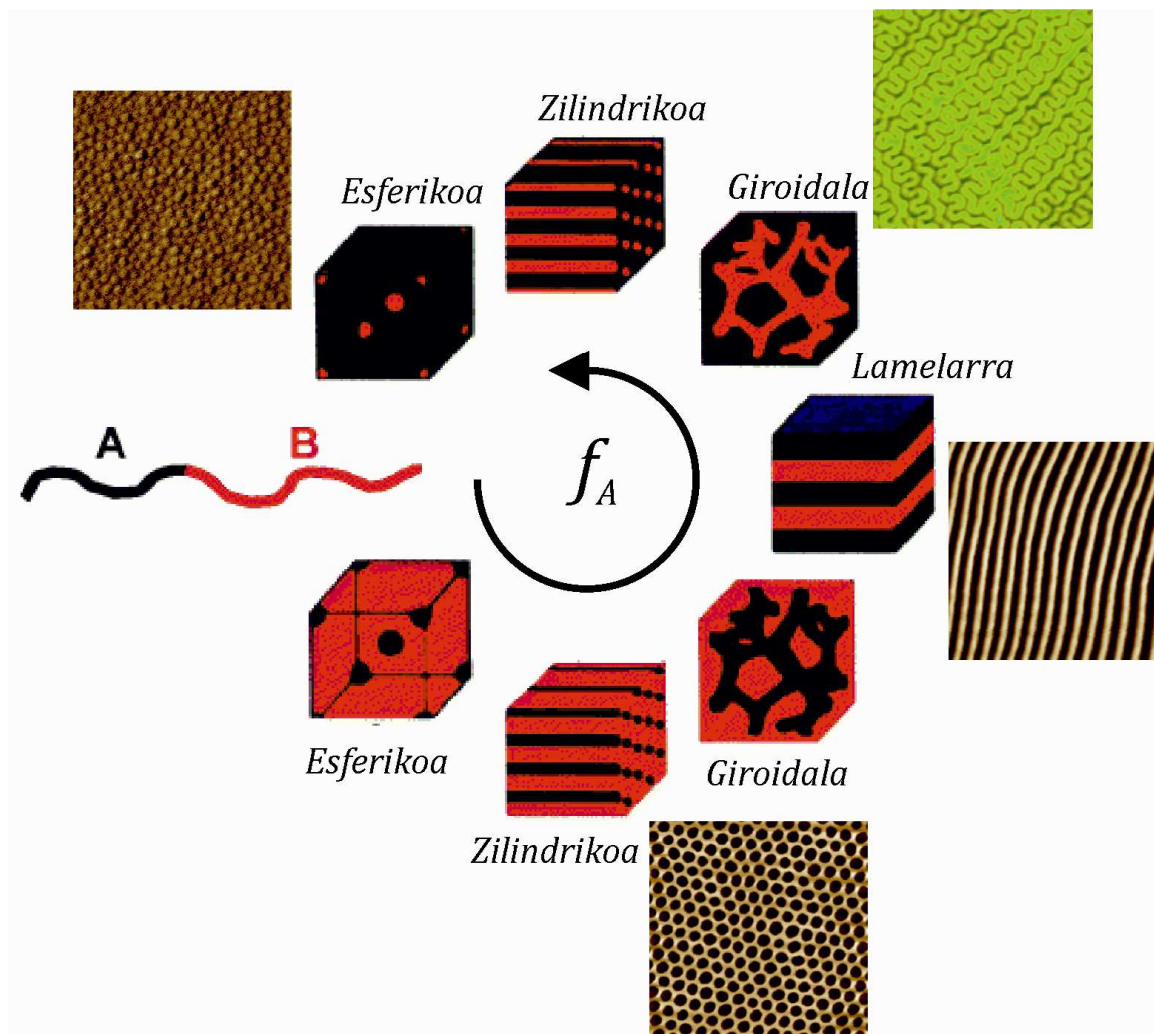
Kopolimeroak konposizio kimiko desberdina duten monomero unitateen sekuentzia bat baino gehiagoz osatuta dauden makromolekulak dira, kimikoki desberdinak diren monomero kate hauek elkarren artean lotura kobalentez elkartuak daudelarik. Kopolimeroak sintetizatzerakoan arkitektura desberdinak osatu daitezke, kopolimeroa osatzen duten kateak berauen artean elkartzeko moduaren arabera; hala nola, ausazkoak izan daitezke, di- edo tri-bloke motakoak, txertatuak edota izar forma duten kopolimeroak (2.2 Irudia).



2.2 Irudia. Kopolimeroen arkitektura desberdinak

Kopolimeroa osatzen duten blokeen arteko bateraezintasun termodinamikoa dela eta, nanoegitura desberdin ugari sor ditzakete, kate desberdinen arteko lotura kobalenteak blokeen arteko fase bereizketa eskala makroskopikoan gertatzea saihesten duelarik (Leibler 1980, Bates and Fredrickson 1990, Hadjichristidis et al. 2003). Autoegituratzeko gaitasun honek blokezko kopolimeroei buruzko interes zientifikoa nabarmen areagotzea ekarri du azken urteetan (Luo and Epps 2013, Singh et al. 2015, Yoo et al. 2015).

Autoegituratutako blokezko kopolimeroen morfologiak hainbat parametroren arabera dira, besteak beste, kopolimeroaren konposizioa (f), blokeen arteko Flory-Huggins interakzio parametroa (χ) eta kopolimeroaren polimerizazio maila (N). Diblokezko kopolimeroen kasuan, lor daitezkeen morfologia ohikoenak, masan zein film meheetan, esferikoa, zilindrikoa, giroidala eta lamelarra dira. Morfologia posible hauek 2.3 Irudian ikus daitezke (Balsara 1999, Castelletto and Hamley 2004, Matsen and Bates 1996, Faselka and Mayes 2001).



2.3 Irudia. Diblokeko kopolimeroen morfologiak bolumen-frakzioaren arabera ({Wu et al. 2015}. Copyright {2015} American Chemical Society-aren baimenarekin egokitua)

Blokeko kopolimeroak film mehe moduan nanoegituratzerakoan lortutako ordenaren irismena ahalik eta altuena izateak eta orientazioaren kontrolak arreta handia bereganatu dute, izan ere, nanopartikulen deposizioarako, nanolitografiarako edota nanopatroi gisa erabil daitezke (Lazzari and López-Quintela 2003, Jeong et al. 2013, Luo and Epps 2013, Sarkar and Alexandridis 2015). Maila altuko ordena duten blokeko kopolimeroen film meheen nanoegituratuak lortzeko teknika desberdinak daude, besteak beste, *annealing* termikoa, grafoepitaxia, eremu elektrikoaren erabilera, *spin-coating* bitartez filma eratzen den une berean aplikaturiko *annealing*-a, zuzeneko murgilketa, arkitektura molekularren kontrola edota disolbatzaileen bapore bidezko

annealing-a (SVA) erabili izan dira (Shi et al. 2015, Jang et al. 2015, Kathrein et al. 2015, Modi et al. 2015, Jung et al. (2015, Wu et al. 2015, Baruth et al. 2014, Qian et al. 2014)). Shi et al.-ek *annealing* termikoa erabili zuten gorputzean zentraturiko esfera kubiko (BCC) motako ordenatze maila altua lortzeko poli(dimetilsiloxano)-*b*-poli{2,5-bis[(4-butoxifenil) oxikarbonil estireno]} (PDMS-*b*-PBPCS) motako diblokeko kopolimeroa erabiliz. Kathrein et al.-ek aldi berean grafoepitaxia eta eremu elektrikoaren erabilpena konbinatu zituzten autoegituratutako zilindro formako poliestireno-*b*-poli(dimetilsiloxano) (PS-*b*-PDMS) blokeko kopolimeroarekin film meheak eratzeko. Blokeko kopolimeroen artean ikertuenetako bat PS-*b*-PMMA izan da. Metodo desberdinak aztertu izan dira blokeko kopolimero hau nahi bezala ordenatu asmoz. Jung et al.-ek blokeko kopolimero filmak *spin-coating* bidez prestatu zituzten lurrunkortasun baxuko disolbatzailearekin prestatutako disoluzioak erabiliz eta aldi berean lanpara halogenatu batekin *annealing* termikoa burutuz, ongi antolaturiko nanoegitura lamelarra lortu zutelarik; Modi eta al.-ek zuzeneko murgilketa bidezko *annealing-a* erabili zuten. PS-*b*-PMMA kopolimerozko filmetan polimeroaren mugikortasuna handitu asmoz, kontu handiz hautatutako disolbatzaile on bat eta bitartean filmaren disolbatzea inhibituko zuen disolbatzaile marjinal bat aukeratu zituzten, kopolimeroa bi disolbatzaile hauen nahastean murgilduz morfologia egonkorak lortu zituztelarik. Jang et al.-ek ordenaturiko nanoegiturak lortu zituzten blokeko kopolimeroaren arkitektura molekularra kontrolatuz, izar itxurako PS-*b*-PMMA blokeko kopolimeroa erabiliz sustrato desberdinetan bertikalki orientatutako nanodomeinu laminar eta zilindrikoak lortuz. SVA ere, egituraturatutako blokeko kopolimeroen film meheak lortze aldera aukera anitz eskeintzen dituen beste metodo bat da. Azken urteetan egindako lan desberdinek erakutsi dute SVA metodo sinple eta ona dela blokeko kopolimeroak autoegituratzeko, *annealing* termikoari loturiko zenbait arazo gairatu ditzakelarik, esaterako, degradazio termikoa edota pisu molekular altuek eragindako dinamika motelak. Adibidez, Baruth et al.-ek tetrahidrofurano (THF) lurruna erabili zuten zilindro formako poliestireno-*b*-polilaktido (PS-*b*-PLA) film meheen *annealing*-erako, Qian et al.-ek

SVA metodoa ebakidura leunarekin konbinatu zuten hainbat blokezko kopolimero film meheekin nanoestruturak lortzeko, eta Wu et al.-ek forma giroidala duen poliestireno-*b*-poli(*L*-laktido) (PS-*b*-PLLA) blokezko kopolimeroen film mehearen bilakaera morfologikoa aztertu zuen PS-arentzako partzialki selektiboa zen disolbatzaile baten bidez.

SVA bidez film meheak nanoegituratzeko, disolbatzailearen hautaketa egokia erabakiorra da. Disolbatzailearekiko bi blokeek duten disolbagarritasunak determinatzen du eratutako morfologia (Huang et al. 2012, Gotrik et al. 2012). Polimero ez-polar baten disolbagarritasuna disolbatzailean Flory-Huggins interakzioko parametroaren (2.1 ekuazioa) bidez determinatuta dago, hau osagaien disolbagarritasun parametroaren (2.2 ekuazioa) bidez lor dezakegu. Polimero bat disolbagarritzat jotzen da baldin eta $\chi \leq 0.5$ (Van Krevelen 1989) bada.

$$\chi \approx 0,34 + \frac{V}{RT} (\delta_P - \delta_S)^2 \quad (2.1)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}} \quad (2.2)$$

Non R gas idealen konstantea den, T tenperatura, δ disolbagarritasun parametroa, E_{coh} kohesio energia eta ΔH_V irakite entalpia. SVA metodoan blokezko kopolimeroen film mehea disolbatzaile neutral edo selektibo baten lurrunetan jar daiteke. Disolbatzailea neutraltzat jotzen da bi blokeak disolbatzen dituenan, aldiz, selektiboa blokeetako bakarra disolbatzen duenean. Blokezko kopolimero film meheak disolbatzaileen lurrunen eraginpean jartzeak blokezko kopolimeroan efektu desberdinak ditu (eta ondorioz, eratutako morfologian), hauen artean, bolumenaren eta difusibitatearen igoera, χ efektiboaren jaitiera erabilitako disolbatzaile kantitatearekiko modu proportzionalean, eta f efektiboan aldaketa, azken hau disolbatzaileak blokeetan eragin dezakeen puztearen arabera delarik (Huang et al. 1998, Hanley et al. 2000). Lerro hauetan bildu den bezala,

disolbatzaile selektibo edo neutralen eraginez eratutako morfologiak hainbat autorek ikertuak izan dira, disolbatzailearen arabera orientazio desberdineko domeinuak lor daitezkeela ondorioztatuz.

2.4. NANOPARTIKULA MAGNETIKOAK

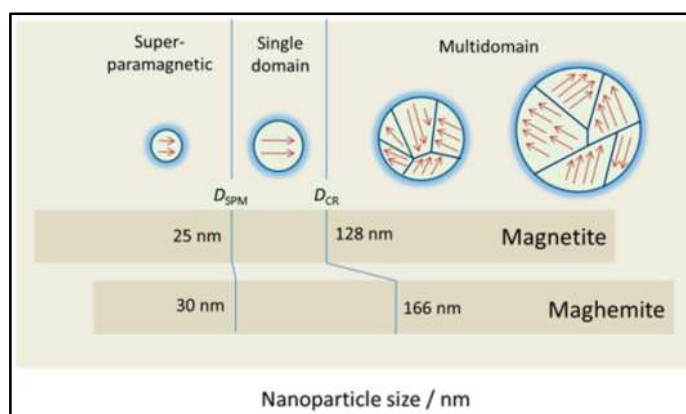
Nanopartikulen inguruko ikerketak interes handia piztu izan du azken urteotan. *Bulk* egoeran dauden materialek propietate fisiko konstanteak dituzte, nahiz eta beren tamaina aldatu, baina nano-eskalan tamainaren arabeko propietateak agerikoak izan ohi dira. Horregatik, materialen propietateak beraien tamaina nano-eskalara hurbiltzen den heinean aldatu egin daitezke, baita gainazaleko atomoen portzentaiak garrantzia hartzen duen neurrian ere.

Tamainaren efektuaren ondorioz, nanopartikulek maiz ustekabezko propietateak izaten dituzte. Horrela, *quantum dot* erako nanopartikula erdieroaleek tamaina nahiko txikia dutenean elektroiak konfinatu ditzakete efektu kuantikoak sortuz (Nirmal and Brus 1998, Smith and Nie 2010). Nanopartikula metaliko batzuetan, gainazaleko erresonantzi plasmonikoa ematen da (Zhan et al. 2015, Song et al. 2013), nanopartikula magnetikoek (MNP) superparamagnetismoa azaltzen dutelarik (Zucolotto et al. 2015, Kralj and Makovec 2015).

MNP-ek interes handia piztu dute diziplina desberdinetan lan egiten duten ikertzaileen artean, eremu desberdinetan beraien aplikagarritasun egokia ikusi baita, besteak beste, fluido magnetikoetan (Munoz-Menendez 2015), katalisian (Zhao and Liu 2015), bioteknologian (Aseri et al. 2015), erresonantzia magnetikoan (Sun et al. 2008), datuen biltegitratzean (Galloway et al. 2015), edota ingurumenarenkin lotutako aplikazioetan (Mirshahghassemi and Lead 2015). Diametro kritiko baten azpitik nanopartikulek beraien errendimendua hobetzen dute, balio hau materialaren araberkoa izanik. Balio honen azpitik nanopartikula bakoitzak domeinu magnetiko bakar bat du, portaera superparamagnetikoa

erakusten duelarik blokeo tenperaturaren (T_B) gainetik dagoenean. Nanopartikula indibidualek momentu magnetiko (M) konstante altuak dituzte eta atomo paramagnetiko erraldoi baten portaera dute, aplikatutako eremu magnetikoei erantzun azkarra emanez, erremanentzia (M_R) (magnetismo erresiduala), eta koertzibitatea (H_C) (magnetizazioa zerora eramateko beharrezko eremua) arbuigarriak izanik.

Nanopartikuletan gehien aztertutako tamainu-finituen efektuak domeinu bakarraren muga eta muga superparamagnetikoa dira (2.4 Irudia). Partikula magnetiko handiek multidomeinuz osatutako egitura dute, hauen baitan magnetizazio uniformeko eremuak domeinu hormen bidez bereizita daudelarik. Domeinu hormen eraketa energia magnetostatikoaren (ΔE_{MS}), zein materialaren bolumenarekiko proportzionalki handitzen den, eta domeinu hormaren energiaren (E_{dw}), zein domeinu hormen arteko interfazeen azalerarekiko proportzionalki handitzen den, arteko orekatzeak eragindako prozesua da. Laginaren tamaina murrizten bada, badago bolumen kritiko bat zeinaren azpitik energia gehiago beharko den domeinu horma eraikitzeko, kanpoko energia magnetostatikoa eusteko baino. Diametro kritiko hau 100 nm ingurukoa izan ohi da eta materialaren arabera da.



2.4 Irudia. Magnetitaren eta maghemitaren erregimen magnetikoak tamainaren arabera (superparamagnetikoa, domeinu bakarrekia, multi-domeiukoa) (Estelrich et al. 2015)

Partikula esferiko baten diametro kritikoa (D_c), honen azpitik domeinu bakarreko egoera existitzen delarik, $\Delta E_{MS}=E_{dw}$, denean lortzen da, honek $D_c \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2}$ izatea dakarrelarik, non A truke konstantea den, K_{eff} anisotropia konstantea, μ_0 hutsaren iragazkortasuna, eta M_s saturazio magnetizazioa.

Bigarren fenomeno superparamagnetismoa da. Superparamagnetismoa ulertze aldera, ongi isolatutako domeinu bakarreko partikula baten portaera hartu beharko litzateke kontuan. Partikularen energia magnetiko anisotropikoa, momentu magnetikoa norabide jakin batean eustearen arduraduna dena, $E(\theta) = K_{eff}V \sin^2 \theta$ bezala adierazi daiteke, non V partikularen bolumena den, K_{eff} anisotropia konstantea eta θ magnetizazioaren eta ardatz errazaren arteko angelua.

Partikularen momentuaren erlaxazio denbora, τ , Néel-Brown-en adierazpenak (2.3 Ekuazioa) deskribatzen du, non k_B Boltzmann-en konstantea den, eta $\tau_0 = 10^{-9}$ s.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Partikularen momentu magnetikoa denbora esperimentalen eskala baino denbora laburragoetara inbertitzen bada, sistema egoera superparamagnetikoan dago, eta bestela, blokeatuta. Bi erregimenak bereizten dituen tenperatura, blokeo tenperatura da, eta neurketaren denbora tartea kontuan hartuta kalkulatu daiteke. Adibidez, neurketa esperimentalaren denbora magnetometro batekin (100 s inguru) $T_B = \frac{K_{eff}V}{30k_B}$ da. Ekuazio honetatik hurrengoa ondoriozta daiteke: blokeo tenperatura anisotropia efektiboaren konstantearen, partikulen tamainuaren, aplikatutako eremu magnetikoaren, eta neurketa esperimentalaren araberakoa dela.

Blokeo tenperatura korrante zuzenekoak (DC) bezala ezagutzen diren magnetometroen neurketekin kalkulatu izan daiteke, *zero-field-cooled/field-cooled* (ZFC/FC) prozedura erabiliz. Lehenik, lagina giro tenperaturatik hozten da eremu magnetikorik aplikatu gabe, gero, eremu magnetiko baxu bat (100 Oe inguru) aplikatzen da, magnetizazioa beroketa prozesuan zehar eremu magnetikoa aplikatuz (ZFC) erregistratzen delarik. Giro tenperaturara iristean, lagina berriz ere hoztu egiten da eremu magnetikoa mantenduz, eta magnetizazioa berriro beroketan zehar erregistratzen da (FC). Tenperatura igotzen den neurrian, energia termikoak sistema asaldatzen du eta momentuek energi gehiago hartzen dute kanpo eremuaren norabidearekin lerrokatzeko. Blokeatu gabeko momentu lerrokatuen kopurua maximora iristen da T_B -an. Azken honen gaitetik, energia termikoak badu indar nahikoa momentu magnetikoak aleatorizatzeko, magnetizazioaren murriztea dakarrelarik.

Aztertu beharreko nanopartikula magnetikoen beste ezaugarri garrantzitsuetako bat gainazal efektua da. Partikularen tamaina txikitzen den neurrian, nanopartikulako atomoen geroz eta portzentai altuagoa dira gainazal-atomoak, honek, gainazal eta interfase efektuak geroz eta garrantzitsuagoak bilakatzea ekartzen duelarik. Gainazal-atomo/*bulk*-atomo erlazio altu honen ondorioz, gainazaleko *spin*-ek ekarpen nabarmena egiten diote magnetizazioari. Simetriaren haustura lokal honek aldaketak ekar ditzake banden egituran, sarekatze konstantean edota atomoen koordinazioan. Baldintza hauen baitan, erlasionatutako gainazal edota interfase efektuak gertatzen dira, hala nola, gainazal anisotropia eta, eta baldintza jakin batzuetan, baita nukleo-gainazalaren arteko anisotropia trukaketa ere.

Hainbat MNP mota sintetizatu izan dira, konposizio eta fase desberdinekin, hauen artean, burdin oxidoak (Pang et al. 2015), Fe eta Co bezalako metal puruak (Yang et al 2015, Abel et al. 2015), $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, eta $CoFe_2O_4$ bezalako espinel-motako ferromagnetikoak (Wan and Li 2015, Ibrahim et al. 2015), edota, $CoPt_3$ eta

FePt bezalako aleatuak (Bahmanrokh et al. 2014, Jha et al. 2015) aipa daitezkelarik. Azken hamarkadan, MNPen baitan ikerketa ugari burutu izan dira Fe_3O_4 (magnetita, $\text{FeIIFeIII}_2\text{O}_4$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), FeO (wüstita), $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ edo $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ burdin oxido (Teixeira et al. 2012) desberdinekin. Hauen artean, ematen du magnetita eta maghemita direla etorkizun eta ospe gehien duten hautagaiak. Lan honetan maghemita nanopartikulak erabili dira.

Disolbatzaile jakin batean nanopartikulen tamaina, forma, egonkortasuna eta dispersabilitatearen kontrola erronka teknologiko handia da. Burdin oxidozko nanopartikula magnetikoez gainazal-bolumen erlazio altua dute, ondorioz, baita gainazal energia altua ere. Hau dela eta, gainazal energia minimizatu asmoz, nanopartikulek elkartzeko joera dute. Honi aurre egiteko nanopartikulen gainazalaren egokitzapena edo funtzionalizazioa ezinbestekoa da nanopartikula magnetikoen egonkortasuna mantentzeko.

Blokezko kopolimeroetan oinarritutako nanokonposite organiko/inorganikoak prestatzerakoan, nanopartikulen dispersioak eta hauek hautatutako nonodomeinuan kokatzeak garrantzi handia dute. Nanopartikulek agregatzeko duten joera gaitu eta blokezko kopolimeroan zehar beraien dispersioa erraztu eta hautatutako domeinuan kokatzea lortu asmoz bide desberdinak erabili izan dira. Horietako bat surfaktanteen erabilera da. Modu honetan, Ocando et al.-ek dodekanotiola erabili zuen surfaktante gisa SBS blokezko kopolimeroan zilarrezko nanopartikulak egoki dispersatuz nanokonpositeak lortzeko (Ocando et al. 2011). Erabilitako beste metodo bat nanopartikulen deposizio elektroforetikoa da. Honela, Zhang et al.-ek CdSe nanopartikulak kokatu zituzten diblokezko kopolimeroaren domeinuetan (Zhang et al. 2005). *In situ* metodoak ere (nanopartikulak zuzenean sintetizatzen dira blokezko kopolimeroaren domeinu batean prekursore metalikoen bitartez) erabili izan dira nanopartikula inorganikoak blokezko kopolimeroen nanoegituretan sartzeko. Boontongkong eta Cohen-ek poliestireno-*b*-poli(azido akriliko) (PS-*b*-PAA) kopolimeroan eta Pd, Cu,

Au edota Ag metalezko nanopartikuletan oinarrituriko nanokonpositeak prestatu zituzten metodo hau jarraituz (Boontongkong and Cohen 2002).

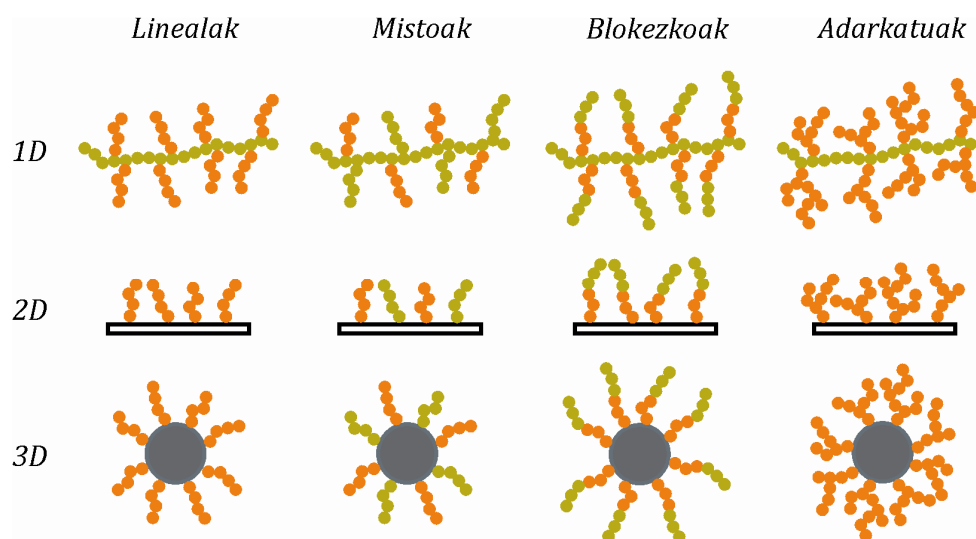
Blokezko kopolimeroaren hautatutako nanodomeinuan nanopartikulak dispersatu eta kokatzeko beste metodo bat *brush* polimerikoen erabilpena da. Kopolimeroaren blokeetariko bati dagozkion *brush* polimerikoak nanopartikulari atxikiz, hauek matrizearekiko duten bateragarritasuna handitu daiteke, nanopartikulak domeinu konkretuetan kokatuz. Era honetan, adibidez, Kim et al.-ek PS-*b*-P2VP kopolimero eta Au nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeak prestatu zituzten. Nanopartikulak kopolimerozko matrizean kokatzerakoan nanopartikulen gainazalean PS *brush*-en txertatze dentsitateak duen efektua ikertu zuten. Txertatze dentsitate baxuko nanopartikulak interfaseetan kokatzeko joera dute, bien bitartean, dentsitate altuagokoak PS domeinuan kokatu ziren (Kim et al. 2006). Gure taldean ere erabili izan dira *brush* polimerikoak nanopartikula desberdinak kopolimero desberdinen domeinuetan kokatzeko (Etxeberria et al. 2013a, Garcia et al. 2008a).

2.5. **BRUSH POLIMERIKOAK**

Brush polimerikoak gainazal batera lotura puntu bat edo gehiagoz lotutako polimero kateak dira. Polimeroaren txertatze dentsitate altua bada, gainazala polimero katez betea egongo da, hauek kanporantz irteten direlarik (Advincula et al. 2004).

Brush polimerikoak kriterio desberdinen arabera sailka daitezke. Lehen sailkapena sustratoaren araberakoa da; dimentsio bakarreko, bi dimentsiotako eta hiru dimentsiotako *brush* polimerikoak; polimeroen kate linealetan txertatutako *brush*-ei, gainazal lauetaoetan edo partikula esferikoetan txertatutakoei dagozkie, hurrenez hurren. Beste sailkapen bat konposizio kimikoaren eta arkitekturaren araberakoa da; *brush* homopolimerikoak, *brush*

homopolimeriko mixtoak, blokezko kopolimero *brush-ak*, eta adarkatutako *brush* polimerikoak. 2.5 Irudian gainazal desberdinetan eratu daitezkeen *brush* polimerikoak ikus daitezke.



2.5 Irudia. *Brush* polimerikoen arkitektura desberdinak

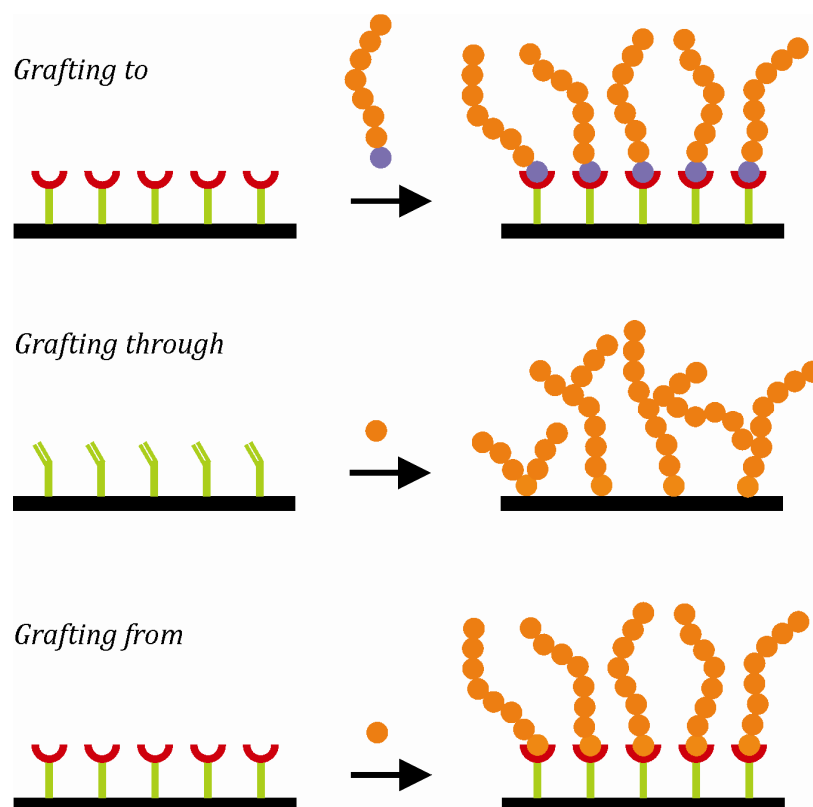
Brush polimerikoak eratzeko teknika erabilienak fisisortzio eta lotura kimiko bidezkoak dira (Zhao and Brittain 2000). Fisisortzioa bi osagaizko polimero kateetan oinarritzen da, hauetako bat interfasean indartsu batzen delarik, bestea polimeroaren kapa eratzeko hedatzen den bitartean (Mittal 2012). *Brush* polimerikoak fisisortzio bidez eratu asmoz funtzionalizatutako polimero kateak edota diblokezko kopolimeroak erabili izan dira (Yang et al. 2013). Bere izaera fisikoa dela eta, prozesu itzulgarria da. *Brush-ak* termikoki eta solbolitikoki ezegonkorak dira.

Bestalde, metodo desberdinak proposatu izan dira polimeroak gainazalera kimikoki lotzeko (Minko et al. 2002), 2.6 Irudian ikus daitezkeen bezala. Horrela eraturako *brush-ak* termikoki eta solbolitikoki egonkorak dira. Lehen metodoa *grafting to* bezala ezagutzen da: aurrez polimerizatutako talde funtzional bat duten polimero kateak nanopartikulari gainazalean txertatzen zaizkio, horretarako egokiak diren gunetan (Duwea et al. 2006, Sawal et al. 2004). Teknika honek muga bat du polimeroan sartzeko baliagarri diren talde

funtzionalen hautaketan, izan ere, hauek gainazalean dauden ainguralekuekin lehiatu baitezakete. Puntu hau garrantzi handikoa da gainazal polarretan polaritate altuko edo kargatutako taldeak dituzten polimero funtzionalak immobilizatu nahi badira, talde funtzionalen adsortzioa gainazalean indartsua izan daiteke eta kimisortzio prozesuarekin lehiatu dezake (Minko et al. 2003). Lor daitekeen talde funtzionalen dentsitate baxua da metodo honen muga nagusia. Eragozpen zinetikoak direla medio, polimero *brush*-ak gainazalera maila baxuan lotzen dira. Polimero kate handiek gainazal errektiboko gunetara hedatzeko zailtasunak dituzte, inguruko polimero kateak direla eta eragozpen esterikoak baitituzte (Advincula et al. 2004).

Bigarren metodoa *grafting through* izenez ezagutzen da. Teknika honetan nanopartikulei atxikitzen zaizkien molekulek talde polimerizagarri bat dute, polimeroa honen baitan hazten delarik. Honela, fase inorganikoa polimero katearen baitan sartzen da (Rozes et al. 2005, Trabelsi et al. 2005, Etxeberria et al. 2013b, Henze et al. 2014). Metodo hau jarraitzerakoan, polimero kateen hazkundera disoluzioan ere ematen da, ez soilik gainazalean. Propagazioan zehar, gainazalari lotutako monomero unitatea hazten ari diren kateetan sartu daiteke, polimero kateen arteko lotura iraunkorra lortzen delarik. Honen ondotik, katearen hazkuntzak darrai eta libre edo gainazalari lotuta dauden unitateak elkartu daitezke. Prozesu hauek batik bat adhesioaren promoziorako aplikazio industrialetan aplikatzen diren arren, ikuspuntu zientifiko batetik *grafting through* metodoa ez da sakonki aztertua izan eta mekanismoaren xehetasunak ez dira ongi ulertu.

Grafting from gisa ezagutzen den hirugarren metodoan, polimero kateak aurrez nanopartikularen gainazalean atxikia izan den hasarazle batetik edo surfaktante batetik abiatuz polimerizatzen dira (Pyun and Matyjaszewski 2001, Radhakrishnan et al. 2006, Garcia et al. 2008b, Xu et al. 2006).



2. 6 Irudia. *Brush* polimerikoak txertatzeko teknika desberdinak

Grafting from metodoa jarraituz gainazal lauak edo nanopartikulen gainazalak funtzionalizatzeko polimerizazio teknika desberdinak erabili izan dira, besteak beste, kontrolatutako erradikalen bidezko polimerizazioa (CRP), polimerizazio ioniko bizia edo eraztun irekiera bidezko polimerizazioa (Ilgach et al. 2014, Zhang et al. 2012, Li et al. 2014). CRPren kasuan pisu molekularren kontrol eskasa, polidispersitatea, amaierako funtzionalitatea, kateen arkitektura eta konposizioa (Matyjaszewski and Davis 2002, Matyjaszewski 1996, Hsieh and Quirk 1996) edota, polimerizazio ioniko biziaren kasuan baldintza zorrotzak eta polimerizatu daitekeen monomeroen kopuru txikia (Zhou et al. 2001, Sudo et al. 1999), gainditu beharreko desabantailak dira. CRP teknika hobetzeko helburuarekin, kontrolatutako erradikalen bidezko polimerizazio bizia bezela ezagutzen diren metodoak garatu izan dira, esaterako atomoen transferentzia bidezko polimerizazio erradikalariora (ATRP) (Kanhakeaw et al. 2015, Mao et al. 2015, Qin et al. 2015, Sun et al. 2015), adizio-zatikatzeko kate transferentzia itzulgarria (RAFT)

(Ranka et al. 2015, Rossner et al. 2015) edo nitroxido bidezko polimerizazioa (NMP) (Mazurowski et al. 2013, Robbes et al. 2012, Chen et al. 2010).

Lan honetan, aipatutako hiru metodoak erabili dira nanopartikulen gainazalak funtzionalizatzeko, *grafting to*, *grafting through* eta *grafting from*. Azken honi dagokionez, esan beharra dago *grafting from* bidez funtzionalizatutako burdin oxidozko nanopartikulak ATRP bidez funtzionalizatu direla. ATRP osagai anitzeko sistema batean oinarritzen da: monomeroa, (pseudo)halogeno transferigarri bat duen hasarazlea, eta katalizatzailea (lotura egokia duen trantsizi metal batez osatua). Sistemaren osagai katalitiko aktibatzaile eta desaktibatzaileak aldi berean presente egon behar dute (Hong et al. 2003). ATRP *bulk*-ean eta disoluzioan burutu daiteke (Li et al. 2004, Johnson et al. 2000). ATRParen abantaila garrantzitsuenetako bat polimerizatu daitekeen monomero kopuru altua da. ATRP binilozko monomeroen kontrolatutako polimerizaziorako erabilia izan da, esaterako, estirenoa (Xiaowei et al. 2012), akrilatoak (Cao et al. 2015), metakrilatoak (Junior et al. 2014), eta baita propagazio erradikala estabilizatzeko gaitasuna duten ordezkatzzaileak dituzten beste monomero batzuk ere.

2.6. ERREFERENTZIAK

Abel F.M., Tzitzios V. and Hadjipanayis G.C., New approach for direct chemical synthesis of hexagonal Co nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, *In press*.
Doi: 10.1016/j.jmmm.2015.07.051

Advincula R., Ruehe J., Brittain W. and Caster K., Polymer Brushes. Eds. VCH Wiley, Weinheim, **2004**

Aseri A., Garg S.K., Nayak A., Trivedi S.K. and Ahsan J., Magnetic Nanoparticles: Magnetic Nano-technology Using Biomedical Applications and Future Prospects. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res* **2015**, 31, 119-131

Asmatulu R., Nanotechnology Safety. Elsevier, Amsterdam, **2013**

Bahmanrokh G., Hashim M., Matori K.A., Navasery M., Soltani N., Vaziri P., Kanagesan S., Sabbaghizadeh R. and Shafie M.S.E., Recording-media-related morphology and magnetic properties of crystalline CoPt₃ and CoPt₃-Au core-shell nanoparticles synthesized via reverse microemulsion. *Journal of Applied Physics* **2014**, 116, 093907

Balsara N.P., Kinetics of phase transitions in block copolymers. *Current Opinion in Solid State & Material Science* **1999**, 4, 553-558

Baruth A., Seo M., Lin C.H., Walster K., Shankar A., Hillmyer M.A. and Leighton C., Optimization of Long-Range Order in Solvent Vapor Annealed Poly(styrene)-*block*-poly(lactide) Thin Films for Nanolithography *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 13770-13781

Basly B., Alnasser T., Aissou K., Fleury G., Pecastaings G., Hadziioannou G., Duguet E., Goglio G. and Mornet S., Optimization of Magnetic Inks Made of L10-Ordered FePt Nanoparticles and Polystyrene-*block*-Poly(ethylene oxide) Copolymers. *Langmuir* **2015**, 31, 6675-6680

Bates F.S. and Fredrickson G.H., Block copolymer thermodynamic: theory and experiment. *Annu Rev Phys Chem* **1990**, 41, 525-557

Bawa R., Bawa S.R., Maebius S.B., Flynn T. and Wei C., Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents *Nanomedicine: Nanotechnology, biology and medicine* **2005**, 1, 150-158

Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A. and Thomas E.L., Block copolymer nanocomposites: perspectives for tailored functional materials. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1331-1349.

Boontongkong Y. and Cohen R. E., Cavitated block copolymer thin films. Lateral arrays on open nanoreactors. *Macromolecules* **2002**, 35, 3647-3652

Cao Y., Xu Y., Zhang J., Yang D. and Liu J., Well-controlled atom transfer radical polymerizations of acrylates using recyclable niobium complex nanoparticle as photocatalyst under visible light irradiation. *Polymer* **2015**, 61, 198-203

Casati R. and Vedani M., Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles-A Review. *Metals* **2014**, 4, 65-83

Castelletto V. and Hamley I.W., Morphologies of block copolymer melts. *Current Opinion in*

Solid State & Material Science **2004**, 8, 426-438

Chen Z., Yang Q., Peng K. and Guo Y., Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine on Magnetite Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119, 3582-3590

Darling S.B., Yufa N.A., Cisse A.L., Bader S.D. and Sibener S.J., Self-organization of FePt nanoparticles on photochemically modified diblock copolymer templates. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2446-2450

Davidi I. and Shenhar R., Synthesis of disk-shaped nanoparticle aggregates organized in hierarchical structures in block copolymer matrixes. *Polymer* **2015**, 64, 39-45

Duwez A.-S., Guillet P., Colard C., Gohy J.-F. and Fustin C.A., Dithioesters and Trithiocarbonates as Anchoring Groups for the "Grafting-To" Approach. *Macromolecules* **2006**, 39, 2729-2731

Estelrich J., Escribano E., Queralt J. and Busquets M.A., Iron Oxide Nanoparticles for Magnetically-Guided and Magnetically-Responsive Drug Delivery. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, 16, 8070-8101

Etcheberria H., Tercjak A., Mondragon I., Eceiza A. and Kortaberria G., Electrostatic force microscopy measurements of CdSe-PS nanoparticles and CdSe-PS/poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) nanocomposites. *Colloid Polym Sci* **2014**, 292, 229-234

Etcheberria H., Zalakain I., Fernandez R., Kortaberria G. and Mondragon I., Controlled placement of polystyrene-grafted CdSe nanoparticles in self-assembled block copolymers. *Colloid Polym Sci* **2013a**, 291, 633-640

Etcheberria H., Zalakain I., Mondragon I., Eceiza A. and Kortaberria G., Generation of nanocomposites based on polystyrene-grafted CdSe nanoparticles by grafting through and block copolymer. *Colloid Polym Sci* **2013b**, 291, 1881-1886

Fasolka M.J. and Mayes A.M., Block copolymer thin films: physics and applications. *Annu Rev Mater Res* **2001**, 31, 323-355

Galloway J.M., Talbot J.E., Critchley K., Miles J.J. and Bramble J.P., Developing Biotemplated Data Storage: Room Temperature Biomineralization of L1₀ CoPt Magnetic Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 4590-4600

Garcia I., Tercjak A., Gutierrez J., Rueda L. and Mondragon I., Nanostructuring via Solvent Vapor Exposure of Poly(2-vinyl pyridine-*b*-methyl methacrylate) Nanocomposites Using Modified Magnetic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008b**, 112, 14343-14347

García I., Tercjak A., Rueda L. and Mondragon I., Self-Assembled Nanomaterials Using Magnetic Nanoparticles Modified with Polystyrene Brushes and Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene). *Macromolecules* **2008a**, 41, 9295-9298

Gotrik K.W., Hannon A.F., Son J.G., Keller B., Alexander-Katz A. and Ross C.A., Morphology control in block copolymer films using mixed solvent vapors. *AcsNano* **2012**, 6, 8052-8059

Gutierrez J., Tercjak A., Garcia I. and Mondragon I., The effect of thermal and vapor annealing treatments on the self-assembly of TiO₂/PS-*b*-PMMA nanocomposites generated via the sol-gel process. *Nanotechnology* **2009b**, 20, 225603 (9pp)

Gutierrez J., Tercjak A., Peponi L. and Mondragon I., Conductive Properties of Inorganic

and Organic TiO₂/Polystyrene-block-Poly(ethylene oxide) Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2009a**, 113, 8601-8605

Hadjichristidis N., Pispas S. and Floudas G.A., Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications. Wiley-interscience, New Jersey, **2003**

Hanley K.J., Lodge T.P. and Huang C.-I., Phase behavior of a block copolymer in solvents of varying selectivity. *Macromolecules* **2000**, 33, 5918-5931

Henze M., Mädge D., Prucker O. and Rühle J., "Grafting Through": Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules* **2014**, 47, 2929-2937

Hoheisel T.N., Hur K. and Wiesner U.B., Block copolymer-nanoparticle hybrid self-assembly. *Progress in Polymer Science* **2015**, 40, 3-32

Hong S.H., Lutz J.-F., Inoue Y., Strissel C., Nuyken O. and Matyjaszewski K., Use of an Immobilized/Soluble Hybrid ATRP Catalyst System for the Preparation of Block Copolymers, Random Copolymers, and Polymers with High Degree of Chain End Functionality. *Macromolecules* **2003**, 36, 1075-1082

Hsieh H.L. and Quirk R.P., Anionic polymerization, principles and practical applications. Marcel Dekker, New York, **1996**

Huang C.-I, Chapman B.R., Lodge T.P. and Balsara N.P., Quantifying the "neutrality" of good solvents for block copolymers: poly(styrene-*b*-isoprene) in toluene, benzene, and THF. *Macromolecules* **1998**, 31, 9384-9386

Huang W.-H., Chen P.-Y. and Tung S.-H., Effects of annealing solvents on the morphology of block copolymer-based supramolecular thin films. *Macromolecules* **2012**, 45, 1562-1569

Ibrahim I., Ali I.O., Salamaa T.M., Bahgat A.A. and Mohamed M.M., Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe₂O₄, M = Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 181, 389-402

Ilgacha D.M., Meleshkoa T.K. and Yakimansky A.V., Methods of Controlled Radical Polymerization for the Synthesis of Polymer Brushes. *Polymer Science, Ser. C* **2015**, 57, 3-19

Jang S., Lee K., Moon H.C., Kwak J., Park J., Jeon G., Lee W.B. and Kim J.K., Vertical Orientation of Nanodomains on Versatile Substrates through Self-Neutralization Induced by Star-Shaped Block Copolymers. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 5414-5419

Jang Y.H., Xin X., Byun M., Jang Y.J., Lin Z. and Kim D.H., An Unconventional Route to High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells via Embedding Graphitic Thin Films into TiO₂ Nanoparticle Photoanode. *Nano Lett.* **2012**, 12, 479-485

Jeong S.-J., Kim J.Y., Kim B.H., Moon H.-S. and Kim S.O., Directed self-assembly of block copolymers for next generation nanolithography. *Materials Today* **2013**, 16, 468-476

Jha D.K., Varadarajan K.S., Patel A.B. and Deb P., Direct synthesis of water dispersible superparamagnetic TGA capped FePt nanoparticles: One pot, one shot. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, 156, 247-253

Johnson R.M., Corbin P.S., Ng C. and Fraser C.L., Poly(methyl methacrylates) with

- Ruthenium Tris(bipyridine) Cores via $\text{NiBr}_2(\text{PR}_3)_2$ -Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecules* **2000**, 33, 7404-7412
- Jung H., Woo S., Choe Y., Ryu D.Y., Huh J. and Bang J., Single Step Process for Self-Assembled Block Copolymer Patterns via in Situ Annealing during Spin-Casting. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 656-660
- Junior W.S., Emmeler T., Abetz C., Handge U.A., dos Santos J.F., Amancio-Filho S.T. and Abetz V., Friction spot welding of PMMA with PMMA/silica and PMMA/silica-g-PMMA nanocomposites functionalized via ATRP. *Polymer* **2014**, 55, 5146-5159
- Kanhakeaw P., Rutnakornpituk B., Wichai U. and Rutnakornpituk M., Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Magnetite Nanoparticles with Statistical Poly(tert-butyl acrylate)-poly(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) Copolymers. *Journal of Nanomaterial* **2015**, 2015, 121369
- Kathrein C.C., Bai W., Currivan-Incorvia J.A., Lontos G, Ntetsikas K., Avgeropoulos A., Böker A., Tsarkova L. and Ross C.A., Combining Graphoepitaxy and Electric Fields toward Uniaxial Alignment of Solvent-Annealed Polystyrene-b-Poly(dimethylsiloxane) Block Copolymers. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6890-6898
- Kim B. J., Bang J., Hawker C.J. and Kramer E.J., Effect of Areal Chain Density on the Location of Polymer-Modified Gold Nanoparticles in a Block Copolymer Template. *Macromolecules* **2006**, 39, 4108-4114
- Kralj S. and Makovec D., Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nanochains and Nanobundles. *ACS Nano* **2015**, 9, 9700-9707
- Lazzari M. and López-Quintela M.A., Block copolymer as a tool for nanomaterial fabrication. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1583-1594
- Leibler L., Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617
- Li M., Jahed N.M., Min K. and Matyjaszewski K., Preparation of Linear and Star-Shaped Block Copolymers by ATRP Using Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process in Bulk and Miniemulsion. *Macromolecules* **2004**, 37, 2434-2441
- Li W., Bao C., Wright R.A.E. and Zhao B., Synthesis of mixed poly(ϵ -caprolactone)/polystyrene brushes from Y-initiatorfunctionalized silica particles by surface-initiated ring-opening polymerization and nitroxidemediated radical polymerization. *RSC Adv.* **2014**, 4, 18772-18781
- Luo M. and Epps T.H., Directed Block Copolymer Thin Film Self-Assembly: Emerging Trends in Nanopattern Fabrication. *Macromolecules* **2013**, 46, 7567-7579
- Maitra S., Nanoceramic matrix composites: types, processing and applications (Chapter 3) *Advances in Ceramic Matrix Composites*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2014**
- Mao X., Sun H., He X., Chen L. and Zhang Y., Well-defined sulfamethazine-imprinted magnetic nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization for highly selective enrichment of sulfonamides in food samples. *Anal. Methods*, **2015**, 7, 4708-4716
- Matsen M.W. and Bates F.S., Unifying weak- and strong-segregation block copolymer

theories. *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1098

Matyjaszewski K. and Davis T.P., Handbook of Radical Polymerization Eds. VCHWiley: Weinheim. **2002**

Matyjaszewski K., Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis and applications. Marcel Dekker, New York, **1996**

Mazurowski M., Sondergeld K., Elbert J., Kim C.J., Junyu Li, Frielinghaus H., Gallei M., Stühn B. and Rehahn M., Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1094-1106

Minko S., Müller M., Motornov M., Nitschke M., Grundke K. and Stamm M., Two-Level Structured Self-Adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3896-3900

Minko S., Patil S., Datsyuk V., Simon F., Eichhorn K.-J., Motornov M., Usov D., Tokarev I. and Stamm M., Synthesis of Adaptive Polymer Brushes via "Grafting To" Approach from Melt. *Langmuir* **2002**, 18, 289-296

Mirshahghassemi S. and Lead J.R., Oil Recovery from Water under Environmentally Relevant Conditions Using Magnetic Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 11729-11736

Mittal V., Polymer Brushes: Substrates, Technologies and Properties. Taylor & Francis, Boca Raton, **2012**

Modi A., Bhaway S.M., Vogt B.D., Douglas J.F., Al-Eniz A., Elzatahry A., Sharma A. and Karim A., Direct Immersion Annealing of Thin Block Copolymer Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 39, 21639-21645.

Munoz-Menendez C., Conde-Leboran I., Baldomir D., Chubykalo-Fesenkob O. and Serantes D., The role of size polydispersity in magnetic fluid hyperthermia: average vs. local infra/over-heating effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 27812-27820

Nirmal M. and Brus L., Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 407-414

Panga Y.L., Lim S., Ong H.C. and Chong W.T., Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. *Ceramics International* **2015**, in press. Doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.144

Park S., Lee D.H., Xu J., Kim B., Hong S.W., Jeong U., Xu T. and Russell T.P., Macroscopic 10-Terabit-per-Square-Inch Arrays from Block Copolymers with Lateral Order. *Science* **2009**, 323, 1030-1033

Pyun J. and Matyjaszewski K., Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3436-3448

Qin L., Xu Y., Han H., Liu M., Chen K., Wang S., Wang J., Xu J., Li L. and Guo X., β -Lactoglobulin (BLG) binding to highly charged cationic polymer-grafted magnetic nanoparticles: Effect of ionic strength. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, 460, 221-229

- Radhakrishnan B., Ranjan R. and Brittain W.J., Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles. *Soft Matter* **2006**, 2, 386-396
- Ranka K., Brown P. and Hatton T.A., Responsive Stabilization of Nanoparticles for Extreme Salinity and High-Temperature Reservoir Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 19651-19658
- Robbes A.-S., Cousin F., Meneau F., Chevigny C., Gimes D., Fresnais J., Schweinse R. and Jestin J., Controlled grafted brushes of polystyrene on magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization. *Soft Matter* **2012**, 8, 3407-3418
- Romig Jr. A.D., Baker A.B., Johannes J., Zipperian T., Eijkel K., Kirchhoff B., Mani H.S., Rao C.N.R., and Walsh S., An introduction to nanotechnology policy: Opportunities and constraints for emerging and established economies. *Technological Forecasting & Social Change* **2007**, 74, 1634-1642
- Rossner C., Glatter O., Saldanha O., Köster S. and Vana P., The Structure of Gold-Nanoparticle Networks Cross-Linked by Diand Multifunctional RAFT Oligomers. *Langmuir* **2015**, 31, 10573-10582
- Rozes L., Fornasieri G., Trabelsi S., Creton C., Zafeiropoulos N.E., Stamm M. and Sanchez C., Reinforcement of polystyrene by covalently bonded oxo-titanium clusters. *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, 33, 127-135
- Sarkar B. and Alexandridis P., Block copolymer–nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Progress in Polymer Science* **2015**, 40, 33-62
- Sawall D.D., Villahermosa R.M., Lipeles R.A. and Hopkins A.R., Interfacial Polymerization of Polyaniline Nanofibers Grafted to Au Surfaces. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1606-1608
- Shi L.-Y., Li H., Lei W.-W., Ni W., Ran R., Pan Y., Fanb X.-H. and Shen Z., Extraordinary Boundary Morphologies of Large-Scale Ordered Domains of Spheres in Thin Films of a Narrowly Dispersed Diblock Copolymer via Thermodynamic Control. *Nanoscale* **2015**, 7, 17756-17763
- Singh A.N., Thake R.D., More J.C., Sharma P.K. and Agrawal J.C., Block copolymer nanostructures and their applications: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2015**, 54, 1077-1095
- Smith A.M. and Nie S., Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc. Chem. Res* **2010**, 43, 190-200
- Song D.-P., Li C., Colella N.S., Xie W., Li S., Lu X., Gido S., Lee J.-H. and Watkins J.J., Large-Volume Self-Organization of Polymer/Nanoparticle Hybrids with Millimeter-Scale Grain Sizes Using Brush Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015b**, 137, 12510-12513
- Song D.-P., Lin Y., Gai Y., Colella N.S., Li C., Liu X.-H., Gido S. and Watkins J.J., Controlled Supramolecular Self-Assembly of Large Nanoparticles in Amphiphilic Brush Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015a**, 137, 3771-3774
- Song J., Roh J., Lee I. and Jang J., Low temperature aqueous phase synthesis of silver/silver chloride plasmonic nanoparticles as visible light photocatalysts. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 13897-13904
- Sudo A., Uchino S. and Endo T., Development of a Living Anionic Polymerization of

Ethylphenylketene: A Novel Approach to Well-Defined Polyester Synthesis. *Macromolecules* **1999**, 32, 1711-1713

Sun C., Lee J.S.H. and Zhang M., Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, 60, 1252-1265

Sun N., Meng X. and Xiao Z., Functionalized Si₃N₄ nanoparticles modified with hydrophobic polymer chains by surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP). *Ceramics International* **2015**, 41, 13830-13835

Tarafdar J.C., Sharma S. and Raliya R., Nanotechnology: Interdisciplinary science of applications. *African Journal of Biotechnology* **2013**, 12, 219-226

Teixeira A.P.C., Tristão J.C., Araujo M.H., Oliveira L.C.A., Moura F.C.C., Ardisson J.D., Amorim C.C. and Lago R.M., Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 1579-1593

Trabelsi S., Janke A., Hässler R., Zafeiropoulos N.E., Fornasieri G., Bocchini S., Rozes L., Stamm M., Gérard J.-F. and Sanchez C., Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties. *Macromolecules* **2005**, 38, 6068-6078

Van Krevelen D.W., Properties of Polymers. Elsevier Scientific Publishing Sons, New York, **1989**

Vural M., Behrens A.M., Ayyub O.B., Ayoub J.J. and Kofinas P., Sprayable Elastic Conductors Based on Block Copolymer Silver Nanoparticle Composites. *ACS NANO* **2015**, 9, 336-344

Wan C. and Li J., Synthesis of well-dispersed magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles in cellulose aerogels via a facile oxidative co-precipitation method. *Carbohydrate Polymers* **2015**, 134, 144-150

Wu Y.-H., Lo T.-Y., She M.-S. and Ho R.-M., Morphological Evolution of Gyroid-Forming Block Copolymer Thin Films with Varying Solvent Evaporation Rate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 16536-16547

Xia X., Metwalli E., Ruderer M.A., Körstgens V., Busch P., Böni P. and Müller-Buschbaum P., Nanostructured diblock copolymer films with embedded magnetic nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23, 254203 (9pp)

Xiaowei Y., Yanwei Z., Tongxiang C. and Zhenxing H, Preparation of (Ba,Sr)TiO₃@polystyrene core-shell nanoparticles by solvent-free surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Applied Surface Science* **2012**, 258, 7365-7371

Xu C., Ohno K., Ladmiral V. and Composto R.J., Dispersion of polymer grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers. *Polymer* **2008**, 49, 3568-3577

Xu H., Pang X., He Y., He M., Jung J., Xia H. and Lin Z., An Unconventional Route to Monodisperse and Intimately Contacted Semiconducting Organic-Inorganic Nanocomposites. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4636-4640

Yang Y., Zuo C.C., Zuo Y.X., Yu Y., Formation of Polymer Brushes with Diblock Copolymers on a Planar Surface. *Advanced Materials Research* **2013**, 705, 143-149

Yoo H.G., Byun M., Jeong C.K. and Lee K.J., Performance Enhancement of Electronic and

Energy Devices via Block Copolymer Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3982–3998

Zhan Z., Xu R., Mi Y., Zhao H. and Lei Y., Highly Controllable Surface Plasmon Resonance Property by Heights of Ordered Nanoparticle Arrays Fabricated via a Nonlithographic Route. *ACSNano* **2015**, *9*, 4583-4590

Zhang N., Luxenhofer R. and Jordan R., Thermoresponsive Poly(2-oxazoline) Molecular Brushes by Living Ionic Polymerization: Kinetic Investigations of Pendant Chain Grafting and Cloud Point Modulation by Backbone and Side Chain Length Variation. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 973–981

Zhang Q., Xu T., Butterfield D., Misner M. J., Ryu D. Y., Emrick T. and Russel T. P., Controlled placement of CdSe nanoparticles in diblock copolymer templates by electrophoretic deposition. *Nano Lett* **2005**, *5*, 357-361

Zhao B. and Brittain W.J., Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *24*, 677-710

Zhao X. and Liu X., A novel magnetic NiFe₂O₄@graphene–Pd multifunctional nanocomposite for practical catalytic application. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 79548-79555

Zhou Q., Fan X., Xia C., Mays J. and Advincula R., Living Anionic Surface Initiated Polymerization (SIP) of Styrene from Clay Surfaces. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3057-3057

Zucolotto B., Pla Cid C.C., Isoppo E.A., Pasa A.A., Duque J.G.S. and Folly W.S.D., Reliable evaluation of magnetic properties of nanoparticle systems. *Appl. Phys.* **2015**, *118*, 113903

3. kapitulua

**PS-*b*-PCL/Fe₂O₃-*g*-(PMMA-*b*-PCL) NANOKONPOSITEEN SINTESI
ETA KARAKTERIZAZIOA: *grafting to metodoa***

3.1. SARRERA

Nanopartikula magnetiko eta blokezko kopolimero matrizeetan oinarritutako nanokonpositeen inguruko ikerkuntzak arreta handia erakarri du azken urteetan. Bestelako nanopartikula magnetikoekin lan gutxi batzuk egon arren, esaterako Ahmed et al.-ek kobalto oxidozko nanopartikulekin egina blokezko kopolimeroan dispersatuz nanokonpositeak prestatzeko eta hauen propietate magnetikoak eta morfologia aztertzeko (Ahmed et al. 2004), blokezko kopolimero eta nanopartikula magnetikoetan oinarritutako lan gehienek burdin oxidozko edota burdinean oinarritutako nanopartikulak erabili izan dituzte. Bide honi jarraiki, Garcia et al.-ek poli(2-binil piridina)-*b*-poli(metil metakrilato) (P2VP-*b*-PMMA) eta magnetita nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeak prestatu zituzten, nanoegituratutako nanokonpositeak lortuz SVA tratamendu bidez (Garcia et al. 2008). Xu et al.-ek ere magnetita nanopartikulak erabili zituzten PS-*b*-PMMA matrizea oinarri hartuta nanokonpositeak prestatzeko, nanopartikuletan txertaturiko PMMA *brush*-en pisu molekularrak nanopartikulak blokezko kopolimeroan dispersatzerakoan duen efektua aztertu zutelarik (Xu et al. 2008). Yao et al.-ek poliestireno-*b*-poli(N-isopropilakrilamida) (PS-*b*-PNIPAM) kopolimeroaren morfologian dispersaturiko maghemita nanopartikulen kontzentrazioak duen efektua ikertu zuten. Sistema honetan nanopartikulen adizioak blokezko kopolimeroaren nanoegitura aldatzen zuela ikusi zuten, gehiegizko adizioak hauek gainazalean metatzea zekarrelarik (Yao et al. 2015). Aissou et al.-ek poliestireno-*b*-poli(etilen oxido) (PS-*b*-PEO) eta L1₀ ordenako FePt nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeak prestatu zituzten, nanopartikulak PEO-ren domeinu esferikoetan kokatu zirelarik (Aissou et al. 2013). Lan honen ondoren sistema honetan oinarrituriko tinta magnetiko egonkorak prestatu zituzten (Basly et al. 2015). Nanopartikula magnetiko eta SBS kopolimeroan oinarrituriko nanokonpositeak prestatzean, Wu et al.-ek nanopartikulen tamainak hauen dispersioan eragin handia zuela ikusi zuten,

dispertsioaren egoera partikularen diametroaren (D_c) eta PB domeinu lamelarraren lodieraren (l) arteko erlazioaren arabera zela ondorioztatuz, erlazio honetan egon zitezkeen aldaketek SBS-aren fase bereizketan eragiten zutelarik. Baldin eta $D_c/l \sim 0,5$ bazen, nanopartikula gehienak PB domeinuetan kokatzen ziren; $D_c/l \sim 1$ bazen, NP-ak elkartu eta 100-300 nm bitarteko *cluster*-ak eratzen zituzten, baina *cluster* hauek selektiboki PB domeinuetan kokatzen ziren, faseen bereizketa makroskopikoa eratu ordez. Azkenik, $D_c > l$ zenean, NP-ak SBS matritetik makroskopikoki bereizten ziren, ehunka nanometrotik hainbat mikrometro bitarteko *cluster*-ak eratuz (Wu et al. 2014).

Poliestireno-*b*-poli(ϵ -kaprolaktona) (PS-*b*-PCL) hainbat autoreren interesa piztu duen aplikazio anitzetarako erabilgarria izan daitekeen kopolimeroa da. Zhang et al.-ek PS-*b*-PCL kopolimero simetrikoaren kristalen hazkundera aztertu zuten egoera amorfotik abiatuz. Nakawaga et al.-ek konfigurazio desberdineko di eta triblokeko poli(ϵ -kaprolaktona) (PCL) eta PS-an oinarrituriko kopolimeroen kristalizazioa ikertu zuten (Nakagawa et al. 2015). PCL eta PS osagai gisa dituzten kopolimeroak interesgarriak dira erreakzio bidez induzitutako mikrofase bereizketa (RIPS) bidez epoxian oinarrituriko konposite termoegonkorretan nanofaseak eratzeko. Yu et al.-ek kopolimero honen bidez epoxian oinarrituriko konposite termoegonkorretan eratutako morfologia desberdinak ikertu zituzten, kopolimeroaren arkitekturaren eragina aztertuz (Yu et al. 2012). Xia et al.-ek, epoxi/polieterimida (PEI) nahasketan PS-*b*-PCL-aren gehikuntzak eta honen RIPS-ak duen eragina aztertu zuten (Xia et al. 2014).

2. kapituluan adierazi bezala, *brush* polimeriko bidez nanopartikulen gainazala eraldatzeko erabilitako tekniketako bat *grafting to* deritzona da. Nanopartikulen eraldaketarako teknika honen erabileraren inguruko hainbat lan publikatu dira. Horrela, Wang et al.-ek metodo hau jarraitu zuten nanopartikula magnetikoetan poli(etilenglikol monometakrilato)-*co*-(N-isopropilakrilamida monomeroa) (P(PEGMA)-*co*-PNIPAAm) *brush* kopolimerikoen txertatzea gauzatzeko (Wang et

al. 2008). Duwez et al.-ek, metodo hau jarraituz aurrez sintetizatutako PS *brush*-ak txertatu zituzten urrezko gainazaletan (Duwez et al. 2006); Sawal et al.-ek, aldiz, polianilina nano-zuntzak txertatu zituzten urrezko gainazaletan (Sawal et al. 2004). Hailu et al.-ek ere teknika hau erabili zuten TiO₂ nanopartikulak PMMA-*b*-PS kopolimeroarekin funtzionalizatu eta beraien dispersioa PS edota PMMA homopolimeroetan eta PS-*b*-PMMA blokezko kopolimeroan aztertzeko. Dispersio egokia lortu zuten PMMA eta PS-*b*-PMMA filmetan, aldiz, dispersio ahula lortu zuten PS filmetan. Portaera desberdin hauek funtzionalizatutako nanopartikulen kanpo geruza PMMA izateak eragin zuela ondorioztatu zuten (Hailu et al. 2015).

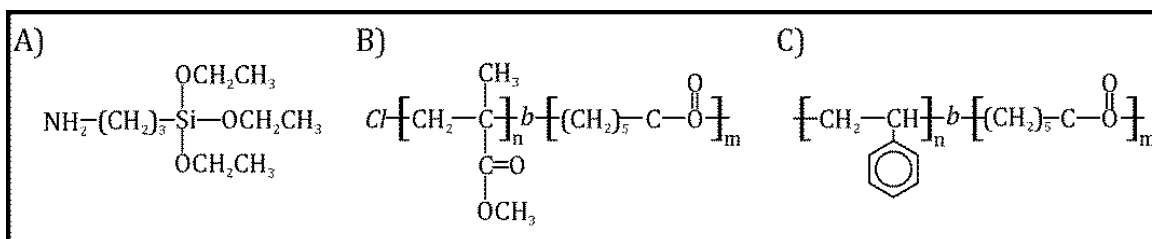
Kapitulu honetan deskribaturiko lanaren helburu nagusiak ondorengoak dira. Hasteko, nanopartikulen karakterizazio osoa; ondoren, beraien funtzionalizazioa PMMA-*b*-PCL *brush*-ekin *grafting to* teknika erabiliz, hauen karakterizazioarekin batera; eta azkenik, PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroan eta funtzionalizatutako nanopartikula magnetikoetan oinarritutako nanokonpositeen prestaketa eta karakterizazioa. Nanopartikulak Mössbauer espektroskopia eta X-izpien difrakzio (XRD) bidez karakterizatuak izan dira. Hauen funtzionalizazioa Fourier-en transformatuaren infragorri espektroskopia (FTIR), analisi termograbitmetriko (TGA) eta transmisio mikroskopia elektroniko (TEM) bidez aztertua izan da. Lortutako nanokonpositeen morfologia indar atomikoen mikroskopia (AFM) bidez ikertua izan da.

3.2. MATERIALAK ETA METODOAK

3.2.1. MATERIALAK

Lan honetan maghemita (γ -Fe₂O₃) nanopartikulak erabili dira betegarri inorganiko gisa. Nanopartikula hauek 10 nm-ko tamaina nominala dute eta 1,08-ko polidispersitate, Integram Technologies-etik eskuratuak. Nanopartikulen eta *brush* polimerikoen arteko loturarako erabilitako silanoa 3-aminopropil

trietoxisilanoa (APTS) izan da, Sigma-Aldrich-etik eresia % 99-ko purutasunarekin. Amaieran kloro taldea duen poli(metil metakrilato)-*b*-poli(ϵ -kaprolaktona) (*Cl*-PMMA-*b*-PCL) blokezko kopolimeroa izan da nanopartikulen gainazalera *grafting to* bidez txertatzeko erabilitakoa. Kopolimero hau ATRP bidez sintetizatu zen 21.500 g/mol-eko bataz besteko zenbaki-pisu molekularrekin (M_n) ($f_{PMMA} = 0,7$ eta $f_{PCL} = 0,3$) eta 1,35-eko polidispersitatearekin. PS-*b*-PCL matrize kopolimerikoa ($f_{PS} = 0,7$ eta $f_{PCL} = 0,3$) Polymer Source, Inc.-en eresia izan da. PS eta PCL blokeen pisu molekularrak 27.000 eta 10.000 g/mol dira, hurrenez hurren, 1,25-eko polidispersitate indizearekin. Silanoaren, *Cl*-PMMA-*b*-PCL eta PS-*b*-PCL-ren egitura kimikoak 3.1 Eskeman ikus daitezke. Tolueno eta THF disolbatzaileak ere erabili dira, biak Aldrich-en erosiak izan direlarik.



3.1 Eskema. A) APTS, B) *Cl*-PMMA-*b*-PCL eta C) PS-*b*-PCL kopolimeroaren egitura kimikoak

3.2.2. METODOAK

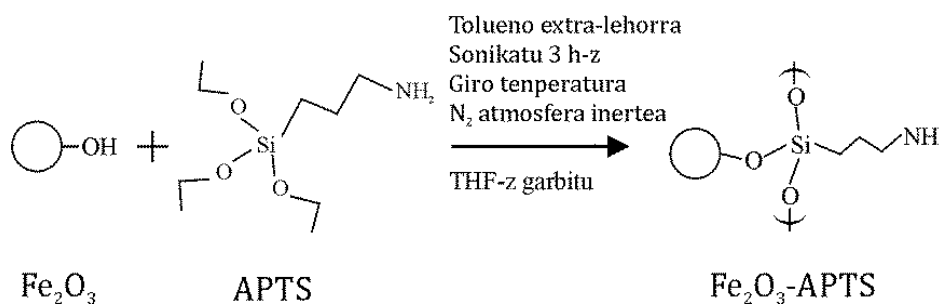
3.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa

Nanopartikulen eraldaketa bi urratsetan burutu da: lehenik silanizazio prozesua, eta ondoren, PMMA-*b*-PCL kopolimeroaren txertatzea *grafting to* bidez aurrez silanizaturiko gainazalera.

3.2.2.1.1. Silanizazio prozesua

Fe_2O_3 nanopartikula magnetikoak lehenik eta behin APTS bidez eraldatuak izan ziren. 3.2 Eskemak nanopartikulen silanizazio erreakzioa erakusten du. Erreakzio

honetan nanopartikulen gainazaleko hidroxilo taldeek (-OH) APTS-aren silizio (Si) atomoak nukleofilikoki erasotzen dituzte. Erreakzioa burutzeko tolueno extra-lehorra, APTS eta nanopartikulak sonikazio bidez nahastu ziren 3 orduz atmosfera inertean eta giro-tenperaturan. Honen ondoren, nanopartikulak sei bider garbitu ziren THF bidez (erantsi gabeko silano guztia kendu dela FTIR bidez ziurtatuz) eta gero, hutsean lehortu 40 °C-tan eta 2 egunez. Estaldura onena lortze aldera OH/APTS erlazio molar desberdinak ikertu ziren: 1:1, 1:2, 1:3 eta 1:5. Silanoaren txertatze dentsitate altuena 1:3 ratioarekin lortu zenez, beronekin eraldatutako nanopartikulak izan ziren ondoren *grafting to* prozesurako erabili zirenak.

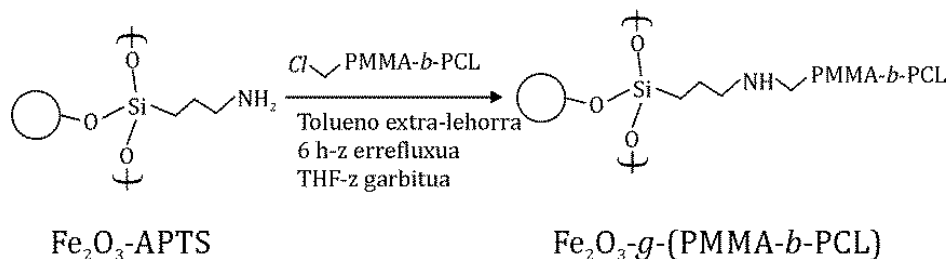


3.2 Eskema. APTS silanizazio erreakzioa

3.2.2.1.2. PMMA-*b*-PCL *brush*-en txertatzea *grafting to* bidez

Nanopartikulen funtzionalizazioarekin amaitzeko, PMMA-*b*-PCL kopolimeroa *grafting to* metodoa jarraituz txertatu zen. 3.3 Eskemak silanizatutako nanopartikulen eta Cl-PMMA-*b*-PCL *brush*-en arteko erreakzioa erakusten du. Silanizatutako nanopartikulen eta Cl-PMMA-*b*-PCL blokeko kopolimeroaren arteko lotura kobalentea nanopartikulen gainazalean zeuden amino taldeen alkilazio erreakzio bidez burutu zen. Erreakzioa burutzeko tolueno extra-lehorrean silanizatutako nanopartikulak eta kopolimeroa disolbatu ziren, giro tenperaturan 6 orduz errefluxuan. Jarraian, nanopartikulak behin eta berriz garbitu ziren zentrifugazioz THF erabiliz (erantsi gabeko kopolimero guztia kendu dela FTIR bidez ziurtatuz) eta ondoren hutsean lehortu ziren giro tenperaturan, 2 egunez. Txertatze dentsitate altuena lortze aldera, kopolimero/silano erlazio

molar desberdinak (% 8, 11, 15 eta 22) ikertu ziren. Txertatze dentsitate altuena % 15eko erlazioarekin lortu zen, TGA neurketekin ikusiko den bezala.



3.3 Eskema. PMMA-*b*-PCL kopolimeroaren txertatze erreakzioa *grafting to bidez*

3.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa

PMMA-*b*-PCL txertatuta duten burdin oxido nanopartikuletan ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-g-(PMMA-b-PCL)}$) eta PS-*b*-PCL kopolimeroan oinarritutako nanokonpositeak prestatzeko, lehenik nanopartikulak toluenoan dispertsatu ziren 2 orduz sonikazio bitartez. Behin nanopartikulak dispertsatuta zeudenean, disoluzioari PS-*b*-PCL kopolimeroa gehitu zitzaion. Ondoren, blokeko kopolimeroa eta nanokonposite organiko/inorganikoen film meheak siliziozko euskarrietan *spin-coating* bidez prestatu ziren, Specialty Coating Systems Inc. etxeko *spin-coater* bat erabiliz 120 segunduz 2000 bira/min-ko abiaduran. Lortutako blokeko kopolimero eta nanokonpositeen filmak *annealing* termiko bidez tratatu ziren tenperatura desberdinetan. Pisan % 2 eta 5-eko nanopartikuladun nanokonpositeak prestatu ziren.

3.2.2.3. Karakterizazio teknikak

3.2.2.3.1. Mössbauer espektroskopia

Mössbauer espektroskopia erabilera anitzeko teknika da, materialaren propietate kimiko, estruktural, magnetiko eta denboraren menpekoen inguruko informazio

oso zehatza eman dezakeelarik. Teknika honen arrakastaren gakoa, atzerapenik gabeko γ -izpien igorpenaren eta xurgapenaren aurkikuntza da, *Mössbauer efektu* gisa ezagutzen dena. Nukleo igorle eta xurgatzaileak solido batean lotuak daudenean, γ -izpien frakzio jakin bat igorri eta xurgatu egiten da, atzerapenari dagokion energia galera mespretxagarri batekin batera. Hau jarraian azaltzen den moduan ulertua izan daiteke: nukleoak solidoari zurrunki lotuta baleude bezala portatzen dira, horrela, atzerapen efektua solido osoak bere gain hartzen duelarik. Baldintza hau iturrian eta xurgatzailean betetzen denean, γ -izpien xurgapen erresonanterako baldintza betetzen da. Trantsizio nuklearraren energia nahiko handia izan behar da γ -izpiaren fotoi erabilgarria emateko, baina ez atzerapen efektua sortzeko adinakoa.

Atomoen nukleoek energia mailen trantsizioak jasaten dituzte, maiz γ -izpien igorpen edo xurgapenarekin erlazionatuak. Energia maila hauek ingurunearen eraginpean daude, baita inguru elektroniko eta magnetikoa ere, hauek energia mailak alda edo zatitu ditzaketelarik. Energia mailen aldaketa hauek sistema batean dauden atomoen inguruneari buruzko informazioa eman dezakete eta fluoreszentzia erresonantzia bidez behatuak izan daitezke.

Erresonantzia igortzen eta xurgatzen ari diren nukleoaren trantsizio energiak eta isotopo zehatz baten efektuak bat egitean soilik gertatzen da. Atzera efekturik gabeko gertaerak (seinalearen indarra) menpekotasun handia du γ -izpien energiarekiko, hortaz, Mössbauer efektua kitzikatzeko maila oso baxua duten isotopoetan bakarrik da detektagarria. Modu berean, erresoluzioa egoera kitzikatuaren iraupenaren arabera da. Bi faktore hauek Mössbauer espektroskopiarako erabil daitezkeen isotopo kopurua mugatzen dute. Isotopo erabiliena ⁵⁷Fe da, bi baldintzak betetzen baititu, γ -izpien energia oso baxua eta iraupen luzeko egoera kitzikatua.

Mössbauer espektroak transmisio geometriari lortu ziren espektrometro elektromekaniko arrunt baten bidez, uhin formako abiadura sinusoidala eta

rodiozko ^{57}Co -ko iturria erabiliz. Neurketak 4.2 K-etan He likidozko bainu kriostatiko batean burutu ziren, iturria eta xurgatzailea tenperatura berean mantenduz.

Lan honetan, Mössbauer espektroskopia burdin oxidozko nanopartikulak karakterizatzeko erabili da, Fe_3O_4 ala Fe_2O_3 , burdin oxidoa zen zehazte aldera.

3.2.2.3.2. XRD

XRD neurketak burdin oxidozko nanopartikulen fase kristalinoak identifikatzeko burutu dira. XRD teknika erabilgarria da material kristalinoen karakterizazio zehatza lortzeko beraien egitura zehaztuz. Solido kristalino bakoitzak X-izpien patroia karakteristiko bat du, identifikaziorako "hatz-marka" gisa erabili daitekeena. Behin materiala identifikatuta, X-izpien kristalografia erabili daiteke bere egitura zehazteko, hau da, egoera kristalinoan atomoak elkarren artean nola antolatzen diren ikusteko, distantzia interatomikoak eta angeluak zehaztuz, esaterako.

XRD neurketak PANalytical Xpert PRO difraktometro batean burutu ziren, kupretutu batez ($\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha\text{average}}}=1,5418 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha 1}}=1,54060 \text{ \AA}$ eta $\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha 2}}=1,54439 \text{ \AA}$), goniometro bertikalez (Bragg-Brentano geometria), dibergentziako irekidura programagarriaz, laginen trukagailu automatikoz, bigarren mailako grafitozko monokromagailu eta PixCel detektagailuaz ekipatua. Iturria 40 kV eta 20 mA-tan ezarri zen eta laginak $5\text{-}70^\circ$ bitarteko tarte angularrean (2θ) aztertu ziren. Lortutako patroiak Joint Committee on Powder Diffraction Standards-eko (JCPDS) difrakzio datu-multzoaren txartelekin konparatu ziren.

3.2.2.3.3. FTIR

FTIR-a burdin oxidozko nanopartikulen eraldapen egokia egiaztatzeke erabili da.

Espektrorik elektromagnetikoen zati infragorria hiru eremutan banatuta dago; gertuko, erdiko eta urruneko infragorria, espektrorik ikusgarriarekiko duten erlazioagatik horrela izendatu direlarik. Urruneko infragorriak (400-10 cm⁻¹ inguruan), mikrouhinen eremuaren aldamenean aurkitzen dira, energia baxua du eta errotazio espektroskopiarako erabil daitezke. Erdiko infragorriak (4000-400 cm⁻¹ inguruan), oinarriko bibrazioak eta erlazionatutako errotazio-bibrazio egiturak ikertzeko erabil daitezke, aldiz, energia altueneko infragorriak (14000-4000 cm⁻¹ ingurukoak), gain-tonu edota bibrazioa harmonikoak kitzikatu ditzakeelarik. Espektroskopia infragorrien erabilgarritasuna energia mailaren arabera lotura kimikoek bibratzeko frekuentzia espezifikoak edukitzeak eragiten du. Erresonantzi frekuentziak edo bibrazio frekuentziak energia azaleraren potentzial molekularren neurriaren, atomoaren masaren eta lotutako akoplamendu bibratzailearen bidez zehazten dira. Molekula batean bibrazioa infragorriarekiko aktiboa izan dadin, dipolo iraunkorrean ematen diren aldaketekin erlazionatua egon behar du. Molekula konplexuek lotura asko izan ditzakete, eta bibrazioak konjokatu daitezke, honela, infragorrien xurgatzea eman daitezkeelarik talde kimikoekin erlazionatu daitezkeen frekuentzia espezifikoetan. Lagin bat neurtzerakoan argi infragorri sorta batek lagina zeharkatzen du, eta uhin-luzera bakoitzean xurgatutako energia kantitatea gordetzen da. Hau, sorta monokromatikoko bat espektrorik zehar eskaneatuz egin daitezke, zeinek uhin-luzera aldatzen duen denboran zehar, edo Fourier-en transformatuaren tresna erabiliz uhin-luzera guztiak batera neurtzeko. Hemendik, transmitantzia edota absorbantzia espektrorik lor daitezke, honek laginak zein uhin-luzeratan xurgatzen duen erradiazio infragorria erakusten duelarik, honela, zein lotura dauden interpretatu daitezkeelarik.

Lan honetako infragorri espektrorik Nicolet Nexus 670 espektrometroan burutu ziren, 4000-400 cm⁻¹ arteko uhin zenbaki tartean 32 eskan burutuz 2 cm⁻¹-eko erresoluzioarekin. KBr eta nanopartikulen nahaste bat prentsatzuz lorturiko *pellet*-ak erabili ziren lagin gisa.

3.2.2.3.4. TGA

TGA nanopartikulen gainazaleko hidroxilo taldeen kopurua, erantsitako silanoarena eta *brush*-en txertatze dentsitatea zehazteko erabili da. TGA bitarteko termogramak TGA/SDTA-851e ekipamendua erabiliz burutu ziren, 10 °C/min berotze abiadurarekin 25 eta 800 °C bitarteko ekorketak N₂ atmosferan.

3.2.2.3.5. TEM

TEM neurketak nanopartikulen dispersio maila eta tamaina aztertzeke erabili dira, eraldaketaren aurretik zein ondoren. TEM teknika mikroskopiko bat da, zeinetan elektroioi sorta batek lagin ultra-mehe bat zeharkatzen duen, artean berarekin interakzionatuz. Lagina zeharkatzen duten elektroioen interakziotik sortzen da irudia, handitu eta irudigintzako gailu batean fokatzen delarik.

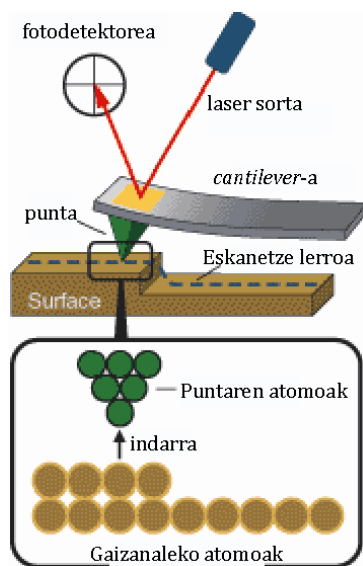
Azterketarako lagina prestatzeko nanopartikula disoluzioaren tanta bat kuprezko euskarri batean jarri zen, ondoren lehortzen utzi zelarik. Philips Tecnai 20 transmisio elektronikorako mikroskopioa erabili zen, 200 kV-an lan eginez 2.5 Å-ko erresoluzioan.

3.2.2.3.6. AFM

Blokeko kopolimeroen eta PS-*b*-PCL/Fe₂O₃-*g*-(PMMA-*b*-PCL) nanokonpositeen morfologiak AFM bidez aztertu dira giro tenperaturan. AFM indar mikroskopikoen eskaneatze (SFM) tekniken azpi-atal bat da, zeinetan lagin baten gainazala eskaneatzen den zunda batez, honen eta laginaren arteko elkarrekintzak monitorizatzen direlarik (Magonov et al. 1997; Veeco Manual 2005). Zunda hau azpialdean 2 mikrako punta bat erantsita duen *cantilever* bat da, 100-200 µm-tako luzerarekin. AFM teknikak materialen propietateak ikertzea ahalbidetzen du, besteak beste, *Van der Waals* eta marruskadura indarraren eta indar

elektrostatiko eta magnetikoen arteko elkarrekintzak detekta ditzakeelako. AFM neurketak hiru modu desberdinetan burutu daitezke: kontaktu modua (CM), *tapping* modua (TM) eta kontaktu gabeko modua. AFM modu egoki bat aukeratzeko, ikertutako materialaren gainazalaren ezaugarriak eta gogortasun/zurruntasuna kontutan izan behar dira.

3.1 Irudiak indar atomikozko mikroskopia baten funtzionamendua azaltzen du. Aipaturiko *cantilever*-a laginaren gainazalaren gainean kokatzen da. Bereizte distantziaren arabera, irismen luzeko edota laburreko indarrek menperatzen dute elkarrekintza. Indar hauek *cantilever*-aren flexioaren bidez neurtzen dira, palanka optikoaren teknikaz: laser sorta bat *cantilever*-aren atzealdean fokatzen da, beraien mugimendu guztiak jarraitzen dituelarik fotodetektore batean islatuz. Puntaren eta laginaren arteko indar txikiak indar handiagoek baino desbiderapen txikiagoa eragiten dute. Puntak gainazalean zehar eskaneatzea burutzen du indarren aldaketak posizioaren funtzioan gordez. Ondorioz, gainazalaren topografiaren eta beste propietate batzuen mapa bat detektatu daiteke.



3.1 Irudia AFM-aren eredu eskematikoa

Lan honetan AFM neurketak *tapping* moduan (TM) burutu dira, Bruker's Dimension Icon Nanoscope V mikroskopia erabiliz. Operazio modu hau material

bigunen morfologia aztertzeke erabiltzen da normalean. Gainera, TM-aren abantaila nagusia punta eta laginaren arteko alboko indarrak ezabatu daitezkeela da, irudiaren erresoluzioa nabarmen hobetuz.

Modu honekin puntak laginaren gainazala eskaneatzen du, beraien arten 1-10 nm arteko distantzia mantenduz. Ondorioz, *cantilever*-ak bere erresonantzia frekuentziatik hurbil oszilatzen du, oszilazio honen anplitudea konstante mantenduz. Atzeraelikatze elektronikoko bukle batek ziurtatzen du oszilazioaren anplitudea konstante mantentzea; hau dela eta, punta eta laginaren arteko elkarrekintzak konstante mantentzen dira eskaneatzean zehar. Laginaren eta puntaren artean eragiten duten indarrek oszilazioaren anplitudean aldaketak ekartzeko aukeraz gain, *cantilever*-aren erresonantzi frekuentzia eta fasea alda ditzakete. Oszilazioaren anplitudea atzeraelikatze seinale bezala erabiltzen da eta piezo kontrolatzailearen doitze bertikalak (aldaketak z koordinatuan) irudi topografikoak (altuera) hartzea ahalbidetzen du. *Cantilever*-aren oszilazioaren fase atzerapena piezo kontrolatzaile bidaltzen den seinalearekin erlazionatzeak, fase irudien bat-bateko monitorizazioa ahalbidetzen du. Fasearen aldaketa hau punta eta laginaren arteko elkarrekintzan eragina duten material espezifikoen propietateekin erlazionatu daiteke. Ondorioz, fase aldaketa hau laginaren marruskadura, adhesio edota biskoelastikotasun propietate desberdineko zonaldeak bereizteke erabil daiteke (Veeco Manual 2005).

Ikerketa honetan erabilitako *cantilever*-ek 110-140 μm luzera dute eta silizio nitruozko zundez osatutako 10 nm-ko erradio nominaleko puntak. Eskaneatze abiadurak 0.7-1.2 Hz/s tartekoak izan ziren. Neurketak 512 eskaneatze marra eginez eta 0,9 V inguruko objektu anplitudea erabiliz egin dira, altuera eta fase irudiak aldi berean jasoz. Laginen eremu desberdinak eskaneatu dira ikertutako materialaren morfologia fidagarria dela ziurtatuz.

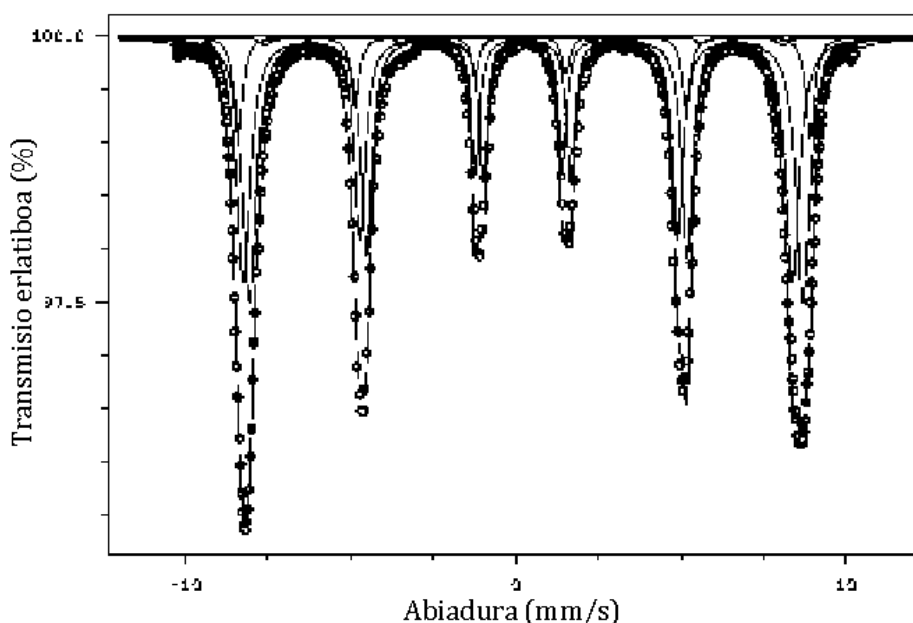
3.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.3.1. NANOPARTIKULEN KARAKTERIZAZIOA

Lehenik eta behin, burdin oxidozko nanopartikulak Mössbauer espektroskopia eta XRD bidez karakterizatu dira, isotopo eta estruktura kristalinoak zehazte aldera.

Mössbauer espektroskopia bidez burdin oxidozko nanopartikula magnetikoen egitura zehaztu da, Fe₂O₃ ala Fe₃O₄ motako burdin oxidoz osaturik dauden ikusteko.

Burdin oxidoaren egiturak ABO_x gisa deskriba daitezke. Fe₂O₃-aren kasuan, A eta B, burdin tribalenteak (Fe³⁺) dira, baina Fe₃O₄-aren kasuan A Fe³⁺ da, B burdin di eta tribalentearen (Fe²⁺ eta Fe³⁺) nahasketa den bitartean. Mössbauer espektroskopiaren bidez (3.2 Irudia), posible da aztertutako laginak burdin ioi tribalentea soilik edo ioi di eta tribalenteen nahasketa duen zehaztea, nanopartikulak Fe₂O₃ ala Fe₃O₄ diren ikusiz.

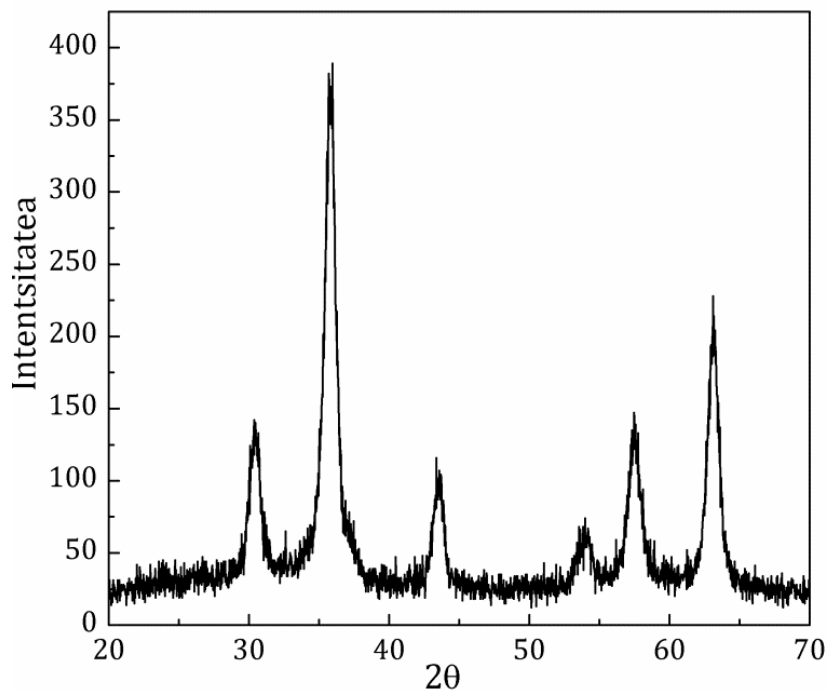


3.2 Irudia. Fe₂O₃ burdin oxidozko nanopartikulen Mössbauer espektroa

Mössbauer espektroak seikote magnetiko bat erakusten du, hau $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -aren ezaugarri estandarrekin bat dator, honek burdin oxidozko nanopartikula motaren identifikazioa ahalbidetzen duelarik. Aztertutako neurketak (puntuak) Mos90 softwarearen bidez eta bi banaketa-lerro Lorentzianoen bidez doitu dira. Bi banaketa-kurba Lorentzianoek Fe^{3+} -en saretze oktaedriko eta tetraedrikoak erakusten ditu, Fe^{2+} -aren presentziaren adierazle den inongo kurbarik ikusten ez delarik. Fe_2O_3 nanopartikulen aurrean gaude, beraz.

3.3 Irudian burdin oxidozko nanopartikulen XRD difrakzio patroiak irudikatzen dira. Emaitza hauek *International Center for Diffraction Data*-n aurkitutako parekatze patroia egokienekin gainjarri dira.

X-izpien difrakzioaren azterketek burdin oxidozko partikulak $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ direla islatzen dute, difrakzio gailurrak $2\theta=30.29^\circ$, 35.72° , 53.90° , 57.45° eta 63.07° -tan dituelarik, hauek (220), (311), (400), (422), (511) eta (440) planoei dagozkielarik, hurrenez hurren. Hauek maghemitaren gailur karakteristikoekin bat egiten dute.



3.3.2. FUNTZIONALIZATUTAKO NANOPARTIKULEN KARAKTERIZAZIOA

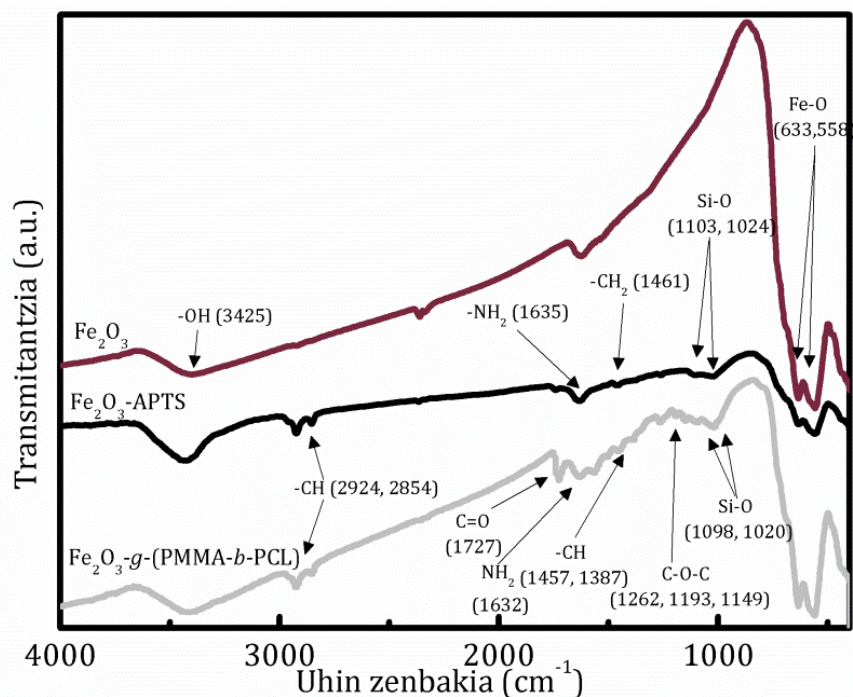
Burdin oxidozko nanopartikulen funtzionalizazioa FTIR, TGA eta TEM bidez aztertu zen.

3.4 Irudian nanopartikula soilen, silanizatuen eta PMMA-*b*-PCL kopolimeroa txertatuta duten nanopartikulen FTIR espektroak ikus daitezke. 3400 cm⁻¹ inguruko banda zabalak hidroxilo taldeen O-H loturekin erlazionatu daitezke (Sabuncu and Çulha 2015, George et al. 2015). 633 eta 558 cm⁻¹-n dauden beste bi bandak, hiru espektroetan ikus daitezkeenak, Fe-O loturei dagozkie (Jing 2006, Abboud et al. 1997). Ikus daitekeen bezala, karbonoarekin erlaziona daitekeen inolako bandarik ez dago, honek nanopartikulek surfaktanterik ez dutela erakusten duelarik.

Hidroxilo taldeen eta APTS silanoaren arteko erreakzioak arrakastatsuak izan direla ere FTIR bidez berretsi da. 3.4 Irudian ageri den silanizatutako nanopartikulen infragorri espektroan, aminopropil taldeen xurgatze banda karakteristikoak topa daitezke, esaterako 1635 cm⁻¹-tako -NH₂-ren flexioari dagokiona (Chen and Yakovlev 2010). Fe-O loturaren luzatze bibrazioari (633 eta 558 cm⁻¹), Si-O loturari (1103 eta 1024 cm⁻¹), eta C-H lotura alifatikoei dagozkien bandak (1461 cm⁻¹) ere ikus daitezke (Marutani et al. 2004). Banda guzti hauen agerpenak APTS silanoak gainazaleko OH taldeekin erreakzionatu duela iradokitzen du. Hala ere, eraldatutako nanopartikuletan O-H loturei dagozkien banden presentziak hidroxilo talde guztiek erreakzionatu ez dutela adierazten dute, TGA bidez jarraian zehaztuko den bezala.

Aurrez silanizatutako nanopartikulen gainazalean *grafting to* bidezko PMMA-*b*-PCL kopolimeroaren txertatzea ere frogatu da. Kopolimeroa txertatuta duten nanopartikulen espektro infragorrian 1727 cm⁻¹-etako C=O taldeen luzatze bibrazioei dagozkien bandaren presentziak (George et al. 2015), 1262, 1193 eta 1149 cm⁻¹-etako C-O-C lotura bakunei dagozkien luzatze-deformazio bibrazioen

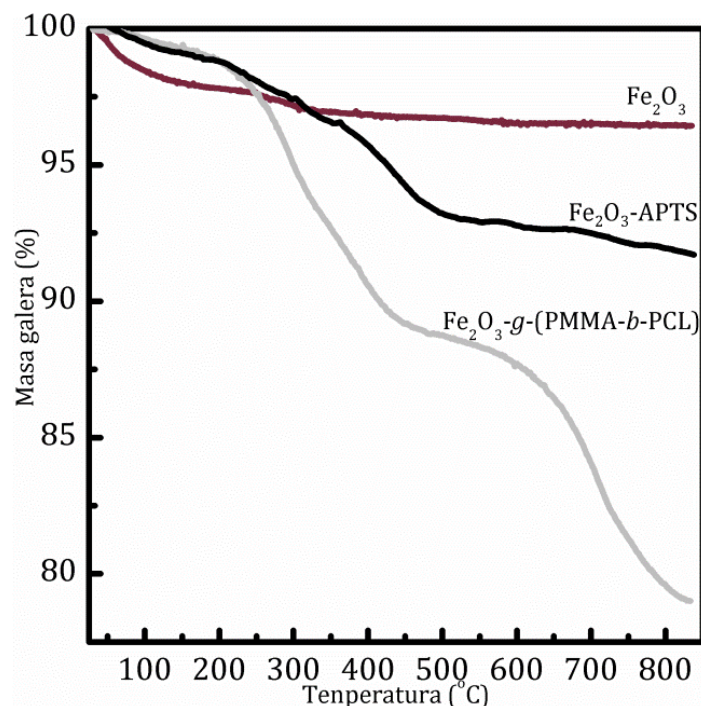
banden presentziak (Shingo et al. 2012) baieztatzen dute, lotura hauek bai PMMA eta baita PCL blokeetan egonik, kopolimeroa silanizatutako nanopartikulen gainazalari arrakastatsu txertatu zaiola.



3.4 Irudia. Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-*b*-PCL kopolimeroa txertatuta duten nanopartikulen FTIR espektroa

3.5 Irudiak TGA neurketekin lortutako nanopartikula soilen, silanizatutako eta kopolimeroa txertatuta duten Fe_2O_3 nanopartikulen pisu galerak erakusten ditu. Nanopartikula soilen pisu galera ur fisorbatuari eta gainazalean dauden hidroxilo taldeei dagokie. Ur fisorbatua 25 eta 150 °C artean galtzen da, eta hidroxilo taldeak 150 eta 850 °C artean degradatzen dira (Cosio-Castañeda et al. 2014). Silanizatutako nanopartikulen analisi termograbitrikoan 300 °C inguruan pisu galera nabarmena hasten dela ikus daiteke, silanoaren aminopropil taldearen deskonposizioarekin erlazionatu daitekeena (Marutani et al. 2004). Pisu galera hau APTS-aren gainazaleko dentsitatea zehazteko erabili da. Kopolimeroa nanopartikulari txertatzean, pisu galeraren etapa desberdinak ikus daitezke. Silanoaren deskonposizioaz gain, kopolimeroaren deskonposizio termikoa ere ikus daiteke: PCL blokearen deskonposizioa 200 eta 350 °C arteko etapa bakar

batean gertatzen den bitartean (Galeotti et al. 2011), PMMA-ren deskonposizio termiko nagusia 400 eta 600 °C bitartean gertatzen da (Rana et al. 2009).

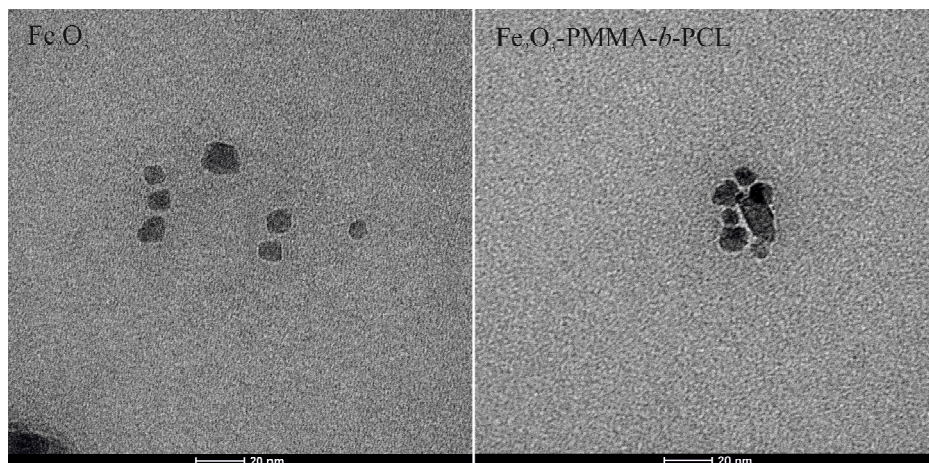


3.5 Irudia Nanopartikula soilen, silanizatutakoen eta PMMA-*b*-PCL kopolimeroa txertatuta duten nanopartikulen TGA termogramak

Gainazaleko hidroxilo taldeen kantitatea TGA emaitzak baliatuz Abboud et al.-en metodoa jarraituz kalkulatu da (Abboud et al. 1997). Nanopartikula magnetikoen azalera espezifikoa Brunauer Emmett eta Teller (BET) metodoaz 102 m²/g-takoa dela estimatu da, hidroxilo taldeen gainazal dentsitatea 5.5 OH/nm²-takoa dela kalkulatu den bitartean. Eraldaketaren ondoren, txertatutako silano kopurua ere TGA bidez zehaztu da (Bartholome et al. 2003), gainazal dentsitatea 1,9 molekula/nm² ingurukoa dela ikusiz. Hidroxilo taldeen gainazal dentsitatearen eta gainazaleko silano dentsitatearen arteko konparaketa zuzenak % 35,8-ko erreakzio etekina ematen du. Datu hauek 1:3 OH/APTS erlazio molarrarekin eraldatutako nanopartikulekin neurtu dira, honek eman baitzuen silanoaren dentsitate eta etekin altuena. TGA neurketak nanopartikulei txertatutako PMMA-*b*-PCL-aren txertatze dentsitatea kuantifikatzeko ere erabili dira (Ohno et al. 2002). Txertatze dentsitate altuena (0,04 kate/nm²) % 15-eko OH/APTS erlazio

molarrarekin eraldaturiko nanopartikulentzat lortu da, hauek izan direlarik nanokonpositeen prestaketarako erabili direnak.

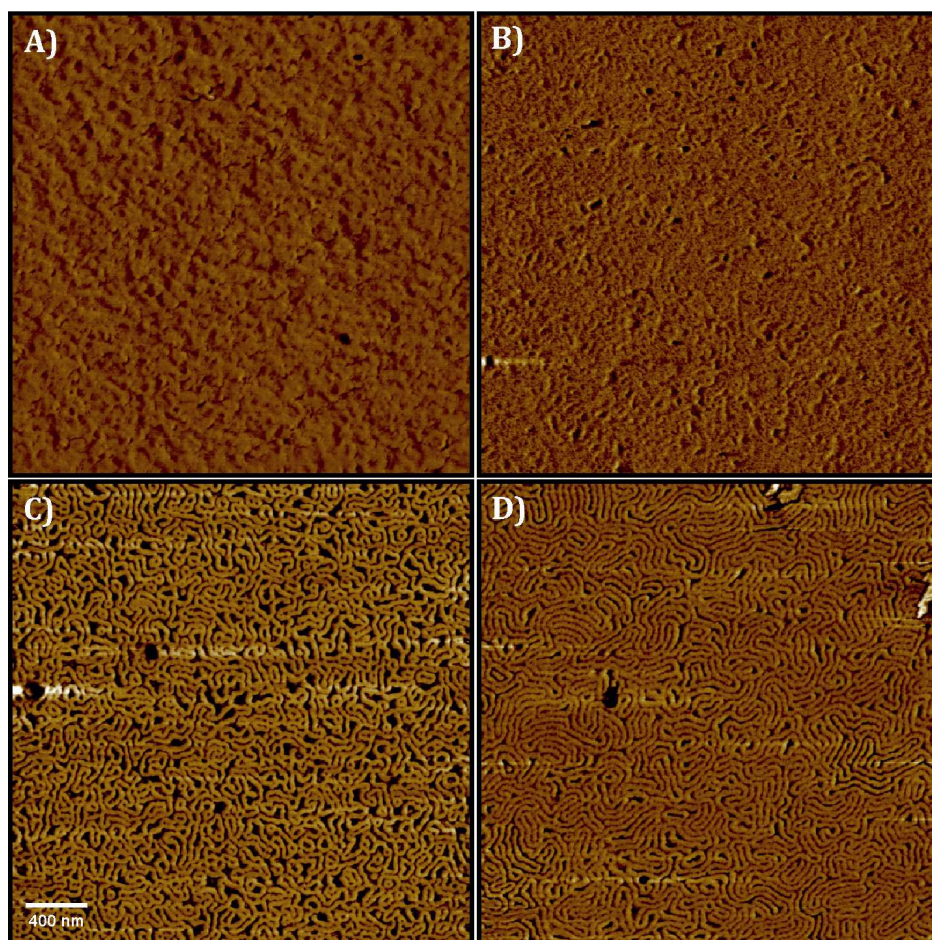
TEM bidezko azterketa ere nanopartikulen eraldaketa aurreko eta ondorengo karakterizaziorako erabili da. 3.6 Irudiak nanopartikula soilen eta kopolimeroa txertatuta duten nanopartikulen TEM irudiak erakusten ditu. Ikus daitekeenez, *grafting to* prozesuan zehar nanopartikulek elkartzeko joera dute, eraldapena ez delarik gertatzen nanopartikula bakar batean agregatu txikien bueltan baizik, hauen inguruan kopolimeroa ikus daitekeelarik. Agregatuen batez besteko tamaina 20 eta 40 nm bitartekoa da.



3. 6 Irudia. Gainazala eraldatu gabe eta eraldatuta duten Fe_2O_3 nanopartikulen TEM irudiak

3.3.3. NANOKONPOSITEEN KARAKTERIZAZIO MORFOLOGIKOA

Blokezko kopolimero eta nanokonpositeen film meheak *annealing* termiko bidez tratatu ziren 80, 100 eta 120 °C-tan 72 orduz. Lortutako morfologiak AFM bitartez aztertu dira, 3.7 Irudian ikus daitekeen moduan.

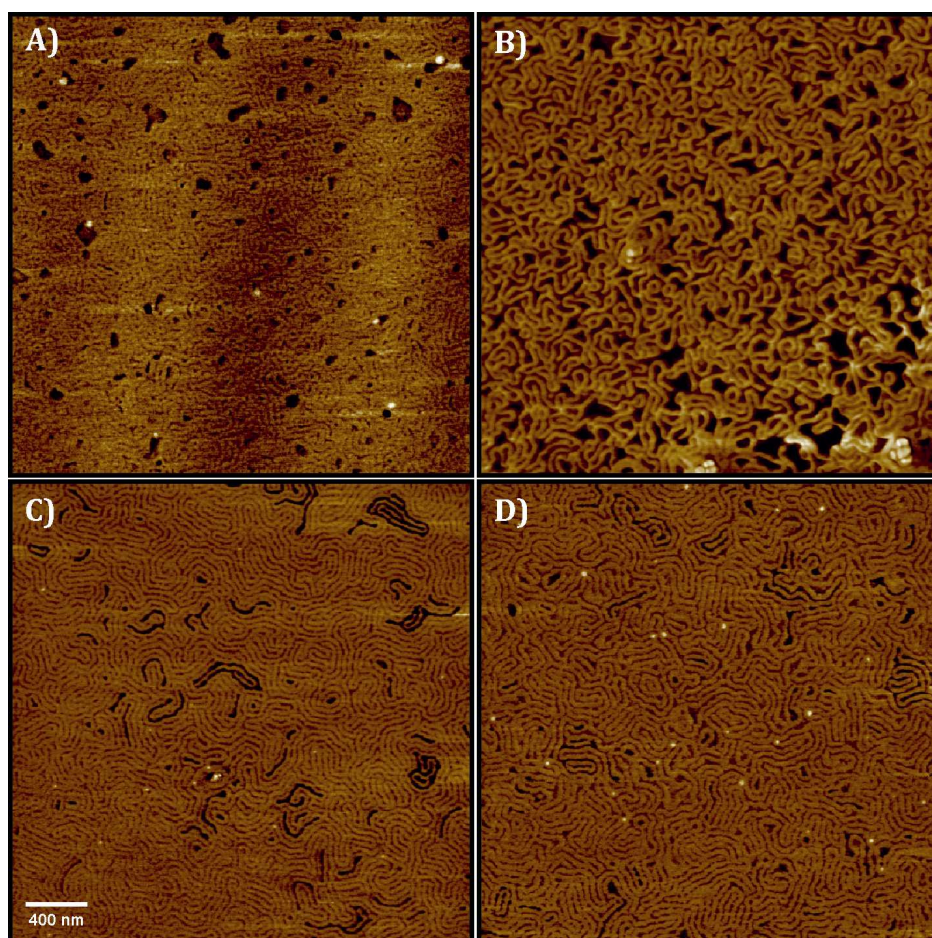


3.7 Irudia. PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroaren AFM fase irudiak, A) *spin-coating* ondoren, eta *annealing* termikoz B) 80 °C, C) 100 °C eta D) 120 °C-tan tratatuak izan ondoren

3.7 Irudian ikus daitekeen moduan blokezko kopolimero film meheek, *spin-coating* bidez prestatutakoan eta *annealing* tratamendua jaso aurretik, nahiz eta mikrofase bereizketa ahul bat antzematen den, ez dute ordenamendu mikroegituraturik ematen. Film hauek 80 °C-tan 72 orduz tratatu ostean, desberdintasun azpimarragarriarik ez da antzematen, tratamendurik jaso ez zuten filmen antzeko mikrofase bereizketa ahula ikus daitekeelarik. 100 °C-tan tratatutako filmek har-itxurako (*worm-like*) morfologia erakusten dute, fase gogorrena PS blokea denez (Demirel et al. 2004) honi dagozkiolarik domeinu argienak. *Annealing*-a 120 °C burutu denean morfologia lamelarra ikus daiteke. Aipatu beharra dago kristalizaturiko PCL domeinurik ez dela behatzen irudi hauetan, nahiz eta kristalizagarria izan. Hain zuzen ere, ekorketa bidezko

kalorimetriaz (DSC) neurtu zen bezala (ez da hemen erakusten), PCL blokeen (kopolimeroaren % 30 soilik) kristalizazio maila % 5-aren azpitik zegoen. Nanokonpositeen kasuan kristalizazio maila are baxuagoak aurkitu dira, % 1-aren azpitik.

3.8 Irudian 100 eta 120 °C-tan trataturiko % 2 eta 5 nanopartikulez eraturiko nanokonpositeen AFM irudiak ikus daitezke.

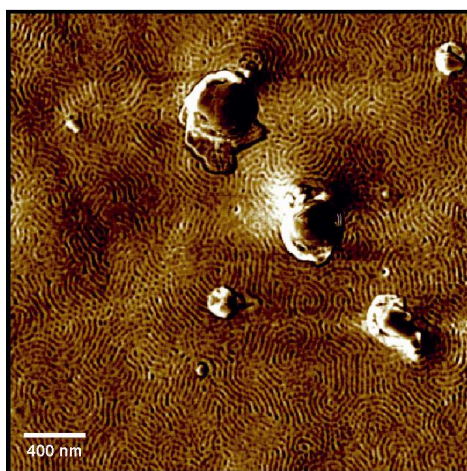


3.8 Irudia. PS-*b*-PCL/Fe₂O₃-g-(PMMA-*b*-PCL) nanokonpositeen AFM fase irudiak *annealing* temperatura desberdinekin eta nanopartikula kontzentrazio desberdinekin, A) 100 °C eta % 2, B) 100 °C eta % 5, C) 120 °C eta % 2, eta D) 120 °C eta % 5

3.8 Irudian ikus daitekeen bezala, kopolimeroa txertatuta duten Fe₂O₃ nanopartikulak gehitzeak ez du PS-*b*-PCL blokeko kopolimeroaren morfologia aldatzen. 100 °C-tan tratatutako nanokonpositeek tratamendu berdina jasotako blokeko kopolimeroaren antzeko har-itxurako morfologia dute; 120 °C-tan

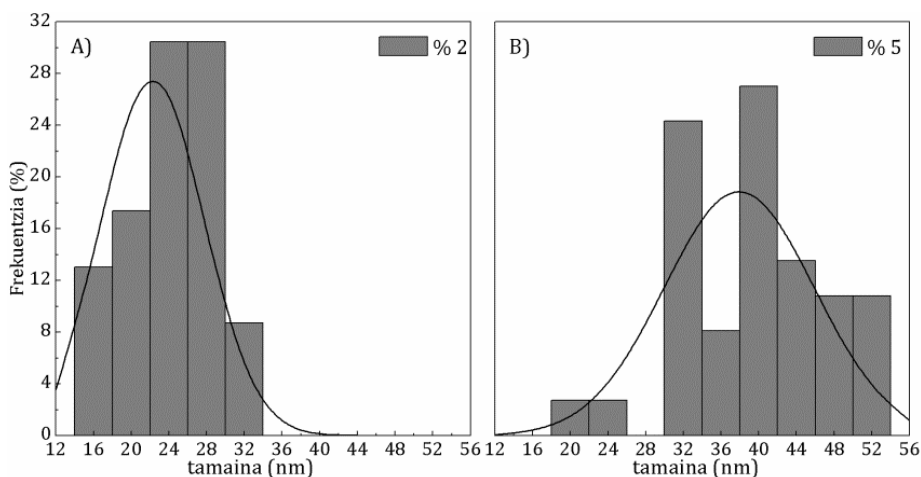
tratatutako nanokonpositeek ere blokeko kopolimeroaren antzeko nanoegituratutako morfologia lamelarra dute. 3.8 Irudian ikus daitezken puntu argiek Fe₂O₃ nanopartikulei dagozkiela esan daiteke, puntuen kopurua nanopartikula edukiarekin batera handitzen delarik. Nahiz eta lehenago aipatu bezala, *grafting to* prozesuan zehar nanopartikula agregatu txikiak eratzen diren, funtzionalizatutako nanopartikulak egoki dispertsatu dira kopolimeroan zehar. Nanopartikulek matrizearekin duten bateragarritasuna, PMMA-*b*-PCL kopolimeroa nanopartikulen gainazalean txertatzeak handitzen duela dirudi, beraien dispertsioa hobetuz; nagusiki PCL domeinu ilun eta PS domeinu argien arteko interfazean kokatzen dira nanopartikulak, kopolimeroaren nanoegitura hautsi gabe. Hau nanopartikulek duten kopolimeroaren txertatze dentsitate (0,04 kate/nm²) baxua dela eta izan daiteke, beste autore batzuek aurkitu duten bezala (Kim et al. 2006).

Konparaketa egin asmoz 3.9 Irudian eraldatu gabeko nanopartikulekin (% 5 pisan) osatutako nanokonpositearen AFM irudia ikus daiteke. Kasu honetan nanopartikulen agregatu handiagoak eratzen dira, izan ere, nanopartikulek elkartzeko joera dute matrizearekin duten bateragarritasun baxua dela eta. Nanopartikulen gainazala eraldatuz nanopartikulen bateragarritasuna handitzen da, honela nanokonpositea eratzerakoan agregatuen eraketa ekidinez.



3.9 Irudia. Eraldatu gabeko % 5-eko nanopartikula duen PS-*b*-PCL/Fe₂O₃ nanokonpositearen AFM fase irudia

Nanokonpositeetan dispersaturik dauden nanopartikulen tamaina distribuzioa ere aztertu da AFM bidez. Adibide gisara, 3.10 Irudian Fe_2O_3 -*g*-(PMMA-*b*-PCL) nanopartikulen tamaina distribuzioa erakusten da 120 °C-tan tratatuak izan diren nanokonpositeen kasuan. Nanopartikulen kontzentrazioa pisuan % 2 eta 5-ekoa denean, 22 eta 38 nm-ko batez besteko taimaina lortu da, hurrenez hurren. 100 °C-tan tratatuak izan diren nanokonpositeetan antzeko emaitzak lortu dira. Adierazi beharra dago agregatu hauen tamaina, eraldaketa ondoren Fe_2O_3 -*g*-(PMMA-*b*-PCL) nanopartikulentzat lortutakoaren oso antzekoa dela, agregatuak nagusiki eraldaketa prozesuan zehar eratzen direla iradokiz eta ez nanokonpositearen prestaketan zehar, aurretik TEM karakterizazioan ikusi den bezala.



3.10 Irudia. Fe_2O_3 -*g*-(PMMA-*b*-PCL)-en tamaina distribuzioa 120 °C-tan tratatuak izan diren nanokonpositeen kasuan: A) % 2 eta B) % 5 nanopartikula

3.4. ONDORIOAK

Kapitulu honetatik hainbat ondorio eratorri daitezke. Mössbauer espektroskopiak eta XRD neurketek lan honetan erabilitako nanopartikulak γ - Fe_2O_3 motakoak direla erakutsi dute. Nanopartikula hauen funtzionalizazioa arrakastatsua izan da FTIR eta TGA neurketek erakutsi duten moduan, bai silanizazio prozesuan zehar, baita ondorengo kopolimeroaren txertatzea ere. Funtzionalizazio honek

kopolimeroarekiko bateragarritasuna hobetzen duela dirudi, nanokonpositeetan nanopartikulen dispertsio egokia lortuz eta blokeko kopolimeroaren autoegituratzean sortutako nanoegitura mantenduz. Nanopartikulak nagusiki bi blokeen arteko interfazean kokatzen dira. Funtzionalizazio prozesuan zehar, nanopartikulek agregatu txikiak eratzeko joera dute, hauek kopolimerozko geruzaz inguratuak geratzen direlarik, TEM bidez berretsi den bezela. Agregatu txiki hauek nanokonpositeetan topatutakoen antzekotasun handia dute tamainan, agregatuak funtzionalizazioan zehar eratzen zirela iradokiz eta ez nanokonpositeen prestaketan zehar. Eraldatutako nanopartikulen dispertsioa kopolimeroan nabarmen hobetu da aldatu gabekoekin alderatuta.

3.5. ERREFERENZIAK

Abboud M., Turner M., Duguet E. and Fontanille M., PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1. Chemical modification and characterization of nanoparticles. *J Mater Chem* **1997**, 7, 1527-1532

Ahmed S.R. and Kofinas P., Magnetic properties and morphology of block copolymer-cobalt oxide nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, 288, 219-223

Aissou K., Alnasser T., Pecastaings G., Goglio G., Toulemonde O., Mornet S., Fleury G. and Hadziioannou G., Hierarchical assembly of magnetic L1₀-ordered FePt nanoparticles in block copolymer thin films. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 1317-1321

Bartholome C., Beyou E., Bourgeat-Lami E., Chaumont P. and Zydowicz N., Nitroxide-mediated polymerizations from silica nanoparticle surfaces: "graft from" polymerization of styrene using a triethoxysilyl-terminated alkoxyamine initiator. *Macromolecules* **2003**, 36, 7946-7952

Basly B., Alnasser T., Aissou K., Fleury G., Pecastaings G., Hadziioannou G., Duguet E., Goglio G. and Mornet S., Optimization of Magnetic Inks Made of L1₀-Ordered FePt Nanoparticles and Polystyrene-block-Poly(ethylene oxide) Copolymers. *Langmuir* **2015**, 31, 6675-6680

Chen Q. and Yakovlev N.L., Adsorption and interaction of organosilanes on TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science* **2010**, 257, 1395-1400

Cosio-Castaneda C., Martinez-Garcia R. and Socolovsky L.M., Synthesis of silanized maghemite nanoparticles onto reduced graphene sheets composites. *Solid State Sci* **2014**, 30, 17-20

Demirel A.L., Degirmenci M. and Yagcı Y. Atomic force microscopy investigation of asymmetric diblock copolymer morphologies in thin films. *European Polymer Journal* **2004**, 40, 1371-1379

Duwez A.-S., Guillet P., Colard C., Gohy J.-F. and Fustin C.-A., Dithioesters and Trithiocarbonates as Anchoring Groups for the "Grafting-To" Approach. *Macromolecules* **2006**, 39, 2729-2731

Galeotti F., Bertini F., Scavia G. and Bolognesi A., A controlled approach to iron oxide nanoparticles functionalization for magnetic polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 360, 540-547

Garcia I., Tercjak A., Gutierrez J., Rueda L. and Mondragon I., Nanostructuring via Solvent Vapor Exposure of Poly(2-vinyl pyridine-*b*-methyl methacrylate) Nanocomposites Using Modified Magnetic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14343-14347

George K.M., Ruthenburg T., Smith J., Yu L., Zhang Q., Anastasio C. and Dillner A.M., FT-IR quantification of the carbonyl functional group in aqueous-phase secondary organic aerosol from phenols. *Atmospheric Environment* **2015**, 100, 230-237

Hailu S., Samant S., Grabowski C., Durstock M., Karim A. and Raghavan D., Synthesis of Highly Dispersed, Block Copolymer-Grafted TiO₂ Nanoparticles Within Neat Block Copolymer Films. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2015**, 53, 468-478

- Jing Z., Preparation and magnetic properties of fibrous gamma iron oxide nanoparticles via nonaqueous medium. *Mater Lett* **2006**, 60, 2217-2221
- Kim B. J., Bang J., Hawker C.J. and Kramer E.J., Effect of Areal Chain Density on the Location of Polymer-Modified Gold Nanoparticles in a Block Copolymer Template. *Macromolecules* **2006**, 39, 4108-4114
- Magonov S.N., Cleveland J., Elings V., Denley D. and Whangbo M.H., Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene butadiene-styrene triblock copolymer film. *Surface Science* **1997**, 389, 201-211
- Mansfeldt T., Schuth S., Häusler W., Wagner F.E., Kaufhold S. and Overesch M., Iron oxide mineralogy and stable iron isotope composition in a Gleysol with petroglycic properties. *Journal of Soils and Sediments* **2012**, 12, 97-114.
- Marutani E., Yamamoto S., Ninjbadgar T., Tsujii Y., Fukuda T. and Takano M., Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles. *Polymer* **2004**, 45, 2231-2235
- Nakagawa S., Ishizone T., Nojima S., Kamimura K., Yamaguchi K., and Nakahama S., Effects of Chain-Ends Tethering on the Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone) Confined in Lamellar Nanodomains. *Macromolecules* **2015**, 48, 7138-7145
- Ohno K., Koh K., Tsuji Y. and Fukuda T., Synthesis of gold nanoparticles coated with well-defined, high density polymer brushes by surface initiated living radical polymerization. *Macromolecules* **2002**, 35, 8989-8993
- Rana S., Yoo H.J., Cho J.W., Chun B.C. and Park J.S., Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Poly(ϵ -caprolactone) Using Click Chemistry. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119, 31-37
- Sabuncu S. and Çulha M., Temperature-dependent breakdown of hydrogen peroxide-treated ZnO and TiO₂ nanoparticle agglomerates. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 1897-1903
- Sawall D.D., Villahermosa R.M., Lipeles R.A. and Hopkins A.R., Interfacial Polymerization of Poly(aniline) Nanofibers Grafted to Au Surfaces. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1606-1608
- Singho N.D., Lah N.A.C., Johan M.R. and Ahmad R., FTIR Studies on Silver-Poly(Methylmethacrylate) Nanocomposites via *In-Situ* Polymerization Technique. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7, 5596-5603
- Veeco Manual **2005**, *A practical guide to SPM scanning probe microscopy*, Veeco Instruments Inc.
- Wang S., Zhou Y., Guan W. and Ding B., One-step copolymerization modified magnetic nanoparticles via surface chain transfer free radical polymerization. *Applied Surface Science* **2008**, 254, 5170-5174
- Wu J., Li H., Wu S., Huang G., Xing W., Tang M. and Fu Q., Influence of Magnetic Nanoparticle Size on the Particle Dispersion and Phase Separation in an ABA Triblock Copolymer. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 2186-2193
- Xia Z., Li W., Ding J., Li A. and Gan W., Effect of PS-*b*-PCL Block Copolymer on Reaction-Induced Phase Separation in Epoxy/PEI Blend. *Journal of polymer science, part B: Polymer*

physics **2014**, 52, 1395-1402

Xu C., Ohno K., Ladmiraal V. and Composto R.J., Dispersion of polymer grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers. *Polymer* **2008**, 49, 3568-3577

Yao Y., Metwalli E., Su B., Körstgens V., Moseguí Gonzalez D., Miasnikova A., Laschewsky A., Opel M., Santoro G., Roth S.V., and Müller-Buschbaum P., Arrangement of Maghemite Nanoparticles via Wet Chemical Self Assembly in PS-*b*-PNIPAM Diblock Copolymer. *Films ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 13080-13091

Yu R., Zheng S., Li X. and Wang J., Reaction-Induced Microphase Separation in Epoxy Thermosets Containing Block Copolymers Composed of Polystyrene and Poly(ϵ -caprolactone): Influence of Copolymer Architectures on Formation of Nanophases. *Macromolecules* **2012**, 45, 9155-9168

Zhang F., Huang H., Hu Z., Chen Y. and He T., Crystallization of Weakly Segregated Poly(styrene-*b*- ϵ -caprolactone) Diblock Copolymer in Thin Films. *Langmuir* **2003**, 19, 10100-10108

4. kapituluu

**PS-*b*-P4VP/Fe₂O₃-PS NANOKONPOSITEEN SINTESI ETA
KARAKTERIZAZIOA: *grafting through* metoou**

4.1. SARRERA

Poliestireno-*b*-poli(4-binil piridina) (PS-*b*-P4VP) oso kopolimero erabilia da nanopartikula desberdinak gehituz nanokonpositeak prestatzerakoan. Zhang et al.-ek kuarternarizatutako P4VP-a zuen PS-*b*-P4VP kopolimero (PS-*b*-QP4VP) eta montmorillonitarekin prestatu zituzten nanokonpositeak. PS-*b*-QP4VP-aren amonio kuarternarioen ioi eta montmorillonitaren ioien arteko katioi trukaketa bidezko erreakzio baten bitartez lorturiko konpositeek kopolimero soilaren egonkortasun termikoa hobetzen zutela aurkitu zuten (Zhang et al. 2006). Sung et al.-ek nanokonposite garden eta erresistentzia elektriko baxudunak lortu zituzten PS-*b*-P4VP eta horma bakarreko karbonozko nano-tutuak (SWCNT) erabiliz (Sung et al. 2008). Gowd et al.-ek bide sinple eta eraginkor bat garatu zuten PS-*b*-P4VP kopolimeroa erabiliz nano-puntu inorganikoen antolamendu nanoskopiko bat lortzeko, tamaina kontrolatuz (Gowd et al. 2010). Zu et al.-ek blokeko kopolimeroa nanoegituratu zuten disolbatzaile selektiboen bapore bidezko tratamendu sekuentzial baten bidez berordenatuz, patroio polimerikoak edota konposite inorganiko/polimerikoetako nano-irila edo nano-eraztun patroiak lortuz (Zu et al. 2011). Mendoza et al.-ek PS-*b*-P4VP kopolimeroa urrezko aitzindari batekin eraldatu zuten, urrezko nanopartikulak selektiboki P4VP blokeetan kokatuta zituen *bulk* motako material hibrido organiko/inorganiko bat lortuz, ondoren erreologia biskoelastikoa aztertzeko (Mendoza et al. 2011). Ye et al.-ek kono itxurako molekula txiki bat erabili zuten urrezko nanopartikulak kopolimeroaren PS blokean selektiboki kokatzeko (Ye et al. 2013). Lu eta Kuo-k silseskiloxanozko oligomero poliedrikoetan (POSS) dauden talde funtzionalen eragina aztertu zuten PS-*b*-P4VP kopolimeroarekin autoegituratze bidez lortutako nanoegituretan (Lu and Kuo 2014). Horechyy et al.-ek burdin oxidozko nanopartikulez kargatutako PS-*b*-P4VP kopolimero asimetrikoekin prestatu zituzten nanokonpositeak, nanopartikulak gehitzeak morfologian duen eragina aztertuz, eta eragin hau beste kopolimero batzuetan emandako morfologia

aldaketekin konparatuz (Horechyy et al. 2014). Chi et al.-ek bi konposizio desberdineko PS-*b*-P4VP kopolimeroak eta hidroxiloekin funtzionalizatutako ferrozenozko molekula txikiak erabiliz eremu-efektuko transitore (OFET) eta memoria gailuak fabrikatu zituzten (Chi et al. 2015). Gure taldeak ere blokezko kopolimero hau erabili izan du nanokonpositeen prestaketarako, ingurune urtsuan lorturiko CdSe NP-ak gehitzeak kopolimero honen nanoegituraren garapenean duen eragina aztertuz (Etxeberria et al. 2014a).

Grafting through gainazalen eraldaketarako etorkizun oparodun metodoa da. Teknika honetan nanopartikulei atxikitzen zaizkien molekulek talde polimerizagarri bat dute, polimeroa honen baitan hazten delarik. Honela, fase inorganikoa polimero katearen baitan sartzen da. Literaturan teknika honen arrakasta erakusten duten lan desberdinak topa daitezke. Rozes et al.-ek metodo honen bidez oxo-alkoxo *cluster* funtzionalak kopolimerizatu zituzten, estirenoa gidari zutela hiru dimentsiotako sareak osatu zituzten nano-betegarri inorganikoa polimero organikoari kobalentekei lotuz (Rozes et al. 2005). Trabelsi et al.-ek titaniozko oxo-*cluster*-ak dimetilakrilatozko oligomero eta 2-hidroxietyl metakrilatoaren polimerizazio erradikalario aske bidez eraldatu zituzten, poli(2-hidroxietyl metakrilato)-an sartzeko (Trabelsi et al. 2005). Henze et al.-ek polimero mono-geruzak eratzerakoan erreakzio parametroen eragina aztertu zuten, metakrilatoa siliziozko gainazalean silanoarekin immobilizatuz *grafting through* bidez (Henze et al. 2014). Gure ikerketa taldeko Etxeberria et al.-ek CdSe NP erdieroaleak PS *brush*-ez eraldatu zituzten polimerizazio erradikalario bidez (Etxeberria et al. 2012) SBS kopolimeroarekin nanokonpositeak prestatzeko, nanopartikulak PS domeinuetan kokatuz (Etxeberria et al. 2013) eta nanokonpositeek nanopartikulen propietate eroaleak mantentzen zituztela ondorioztatuz (Etxeberria et al. 2016b).

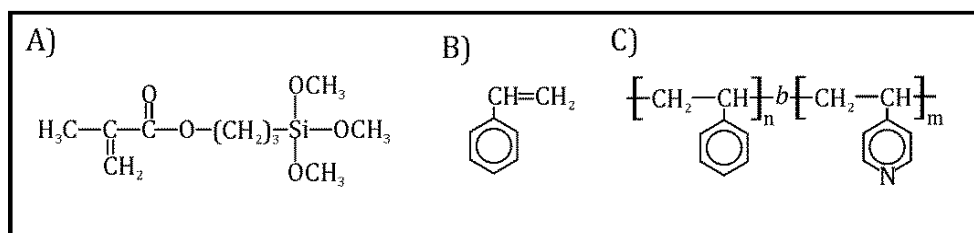
Kapitulu honetan deskribaturiko lanaren helburu nagusiak hurrengoak dira. Lehenik, maghemitazko nanopartikulen gainazalaren eraldaketa PS *brush*-ekin

grafting through teknika erabiliz, beraien karakterizazioarekin batera; eta ondoren, PS-*b*-P4VP kopolimeroan eta eraldatutako nanopartikuletan oinarrituriko nanokonpositeen prestaketa eta karakterizazioa. Nanopartikulen funtzionalizazioa FTIR eta TGA bidez aztertu zen, nanokonpositeen morfologia AFM bidez, eta propietate magnetikoak lagin bibratzaileen magnetometro (VSM) bidez eta interferentzia kuantiko supereroale bidezko gailuz (SQUID).

4.2. MATERIALAK ETA METODOAK

4.2.1. MATERIALAK

Nanobetegarri gisa 9 nm-ko tamaina nominala eta 1,08-ko polidispersitate duten maghemitazko nanopartikulak erabili dira (Integram Technologies). Nanopartikulen gainazalari polimero kateak txertatzeko beharrezkoa den binilo taldea gehitzeko erabilitako silanoa 3-metakriloxipropil trimetoxisilanoa (MPTS) izan da, ABCR-tik erosi % 98-ko purutasunarekin. Polimerizazio erreakzioaren hasarazlea 2,2'-azobisisobutironitriloa (AIBN) izan da, jaso bezala purifikatu gabe erabili dena. Estireno monomeroa Aldrich-etik erosi da % 99-ko purutasunarekin, CaH₂-rekin nahasi eta presiopean destilatu delarik purifikatu asmoz. PS-*b*-P4VP kopolimeroa Polymer Source-tik erosi izan da M_n 22.500 eta 29.000 g/mol izanik PS eta P4VP blokeentzat, hurrenez hurren, eta polidispersitate indizea (M_w/M_n) 1,2-koa bi blokeentzat. 4.1 Eskeman silano, estireno eta PS-*b*-P4VP-ren egitura kimikoak ikus daitezke. Erabilitako disolbatzaileak toluenoa, THF, dimetilformamida (DMF) eta dioxanoa izan dira, laurak Aldrich-etik erosiak.

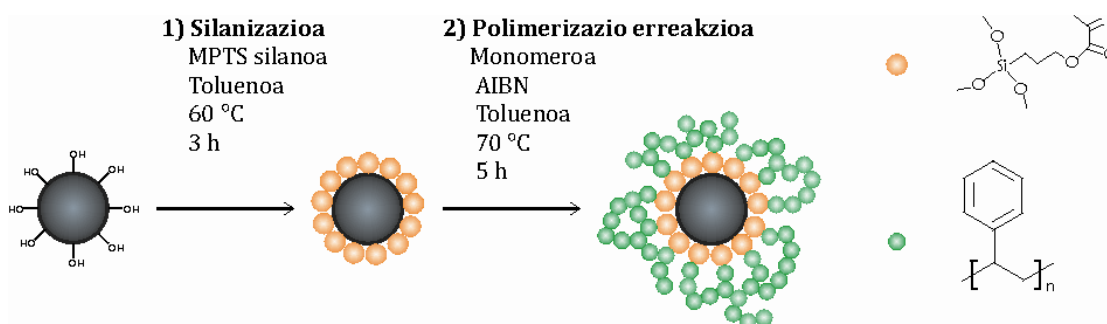


4.1 Eskema. A) MPTS, B) estireno monomero eta C) PS-*b*-P4VP kopolimeroaren egitura kimikoak

4.2.2. METODOAK

4.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa

Nanopartikulen eraldatzea bi pausutan eman da (4.2 Eskema): lehenik silanizazio prozesua eta ondoren PS *brush*-en haztea *grafting through* bidez.



4.2 Eskema. Nanopartikulen eraldatze prozedura

4.2.2.1.1. Silanizazio prozesua

Erreakzio honetan nanopartikulen gainazaleko hidroxilo taldeek MPTS-aren Si atomoak nukleofilikoki erasotzen dituzte. Erreakzioa 0,05 g nanopartikula eta 10 μ mol silano 40 mL toluenori gehituz burutu da, atmosfera inertean 3 orduz 60 °C-tan sonikatuz. Jarraian nanopartikulak THF-z garbitu dira silano arrasto guztiak kendu arte (FTIR bidez frogatua), ondoren 40 °C-tan 72 orduz hutsunean lehortuz.

4.2.2.1.2. PS *brush*-en haztea *grafting through* bidez

Silanizazio ostean nanopartikulen gainazala PS *brush*-ekin eraldatu da *grafting through* metodoa jarraituz. Silanizatutako 0,02 g nanopartikula eta 0,1 g AIBN 40 mL toluenotan dispersatu dira, behin nanopartikulak ongi dispersatutakoan monomeroaren 2 mL gehituz. Erreakzioa N₂-zko atmosfera inertean 70 °C-tan 5 orduz burutu da. Erreakzioa amaitutakoan eraldatutako nanopartikulak THF

bidez garbitu dira, monomero arrasto oro ezabatu arte (FTIR bidez frogatua), ondoren 40 °C-tan 72 orduz hutsunean lehortuz.

4.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa

Nanokonpositeak PS-*b*-P4VP kopolimeroa funtzionalizatutako γ -Fe₂O₃ nanopartikulekin nahasiz prestatu dira. Lehenik nanopartikulak DMF-n dispersatu 2 orduz sonikatuz, jarraian PS-*b*-P4VP kopolimeroa gehituz. Ondoren, blokezko kopolimeroa eta nanokonposite organiko/inorganikoen film meheak siliziozko substratuetan *spin-coating* bidez prestatu dira, Specialty Coating Systems Inc.-eko *spin-coater* bat erabiliz 120 segunduz 2000 bira/min-ko abiaduran. SVA film meheak ontzi itxi batean aseturiko dioxano lurrinetan denbora tarte desberdinetan edukiz egin da, giro tenperaturan. Ondoren, filmak ontzitik atera eta giro tenperaturan eduki dira egun batzuek karakterizatu aurretik, eduki dezaketen disolbatzaile hondarrak kendu asmoz. Pisuan % 1-etik 5-era nanopartikula dituzten nanokonpositeak prestatu dira.

4.2.2.3. Karakterizazio teknikak

Nanopartikula eta nanokonpositeen karakterizaziorako teknika desberdinak erabili dira: nanopartikulen gainazalaren eraldaketa FTIR eta TGA bidez karakterizatu da, nanokonpositeen morfologiaren AFM bidez, eta karakterizazio magnetikoa SQUID magnetometro eta VSM bidez.

4.2.2.3.1. FTIR

Teknika hau nanopartikulen eraldaketa baieztatzeko erabili da. Infragorri espektroak Nicolet Nexus 670 Spectrometer-a erabiliz egin dira, 3. kapituluko 3.2.2.3.3 atalean deskribatu den moduan.

4.2.2.3.2. TGA

Teknika hau nanopartikulen gainazaleko hidroxilo taldeen kantitatea, txertatutako silano kantitatea eta PS *brush*-ei dagokien masa galera determinatzeko erabili da, azken honek polimerizazio erreakzioaren arrakasta baieztatzen duelarik. Termogramak TGA/SDTA-851e ekipoa erabiliz egin dira, 10 °C/min-ko berotze abiadurarekin ekorketak 25 °C-tatik 750 °C-ra eginez, N₂ atmosferan.

4.2.2.3.3. AFM

Teknika hau blokeko kopolimero eta nanokonpositeen film meheen morfologia aztertzeko erabili da. Entseguak *tapping* moduan egin dira Dimension Icon Nanoscope V (Bruker) ekipoa erabiliz, 3. kapituluko 3.2.2.3.6 atalean deskribatu den moduan.

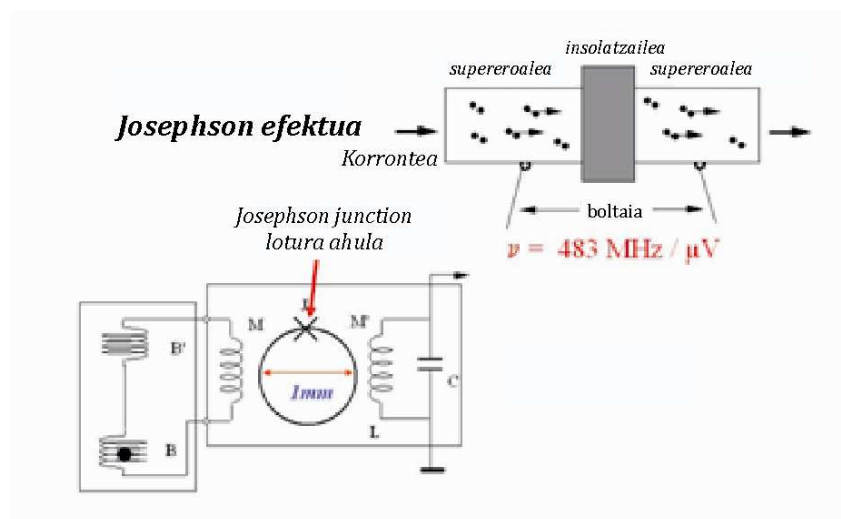
4.2.2.3.4. VSM

Teknika honek laginen momentu magnetikoa zehaztasun handiarekin determinatzea ahalbidetzen du. Faraday-en Indukzio Legean oinarrituz lan egiten du, hau da, eremu magnetiko aldakor batek eremu elektriko bat sortzen duela dioen legean oinarrituz. Eremu elektriko hau neurgarria da, bertatik eremu magnetikoari buruzko informazioa eratorri daitekeelarik. VSM-a material magnetikoen portaera aztertzeko erabiltzen da.

Magnetizazioa Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) ekipoa erabiliz neurtu da Lagin Bibratzaileen Magnetometro aukera erabiliz, histeresi kurbak 2, 200 eta 300 K-etan neurtu direlarik.

4.2.2.3.5. SQUID

SQUID magnetometro baten oinarritzko elementua, bi lotura ahul edo bakarra dituen eraztun supereroale metaliko bat da, lotura hauek *Josephson junctions* bezala ezagutzen direlarik. Lan honetan erabilitako SQUID magnetometroa erradio frekuentzia (RF) motakoa da, *Josephson junction* bakarrarekin. Eraztunean emandako fluxu aldaketak inpedantzia aldaketa eragiten du. Inpedantzian emandako aldaketa hauek ahultasunez akoplaturiko zirkuitu erresonantzaile baten bersintonizazioa eragiten du RF korrontearen iturburu batetik. Hau dela eta, eraztunari eremu magnetiko bat aplikatzean induzitutako korronte bat sortzen da honen baitan. Itzuleran, korronte honek RF boltaian aldaketa eragiten du zirkuituan zehar. Aldaketa hau *lock-in* motako amplifikadore batean detektatzen da. Eraztuna zeharkatzen duen korrontearen ahalik eta txikiena izan dadin berrelikadura antolamendu bat erabiltzen da, berrelikatutako korrontearen aplikatutako fluxu magnetikoaren neurketa bat izanik. SQUID magnetometroaren funtzionamendua (Jiles 1998) 4.3 Eskeman ikus daiteke.



4.3 Eskema. SQUID magnetometroaren funtzionamendua

Lan honetan SQUID magnetometroa ZFC/FC saiakerak egiteko erabili da. Neurketa hauek 100 Oe-etan egin dira, 5 eta 300 K arteko tenperaturan.

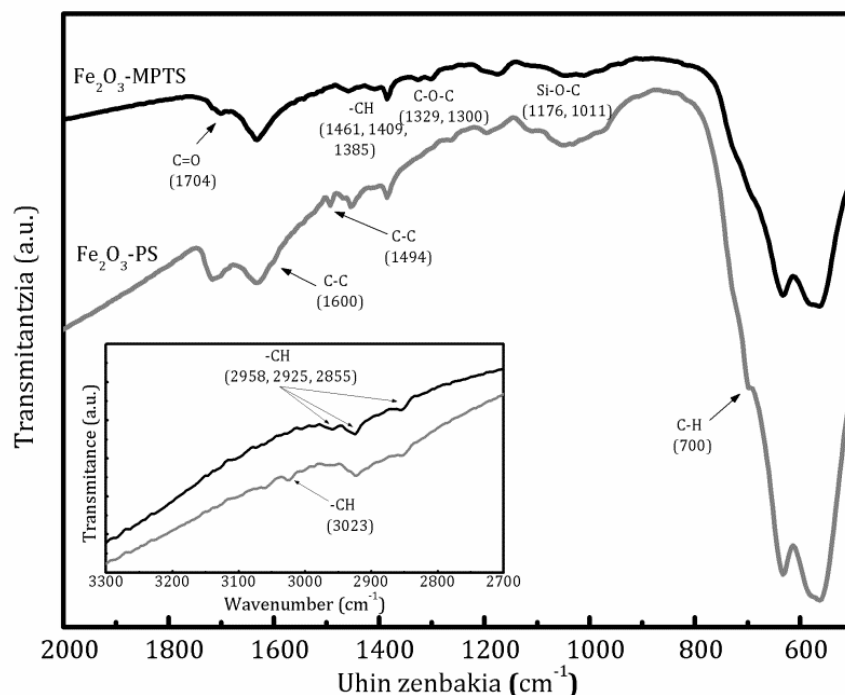
Horretarako, SQUID magnetometer (MPMS-7T, Quantum Design) gailua erabili da, 7 T-ko iman supereroalea duena.

4.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

4.3.1. FUNTZIONALIZATUTAKO NANOPARTIKULEN KARAKTERIZAZIOA

PS *brush*-en polimerizazioa baino lehenago, nanonopartikulei MPTS silanoa txertatu zaie. Nanopartikulen gainazalean silanoaren txertatze egokia egiteak bere biziko garrantzia du, izan ere, MPTS-ak PS *brush*-en polimerizazioan erabiliko den binilo taldea baitu (Kim et al. 2007). Silanizazio prozesuaren arrakasta FTIR eta TGA bidez frogatu da.

4.1 Irudian ikus daitekeen FTIR espektruan MPTS-ari dagozkion banda nagusiak bereizi daitezke: C=O loturaren luzatze bibrazioa 1704 cm^{-1} -etan, C-O-C lotura bakunei dagozkien luzatze deformazio bibrazioak 1329 eta 1300 cm^{-1} -etan, eta Si-Fe loturen luzatze bibrazioak 1176 eta 1011 cm^{-1} -etan. Banda hauen presentziak MPTS silanoa nanopartikulen gainazalari txertatua izan dela iradokitzen dute (Rodriguez et al. 1999). Silanizazio ostean, nanopartikulak PS *brush*-ekin eraldatuak izan dira *grafting through* metodoa jarraituz. *Brush* polimerikoen presentzia ere FTIR bidez frogatu da. PS bidez eraldatutako nanopartikulen FTIR espektruan PS-ri dagozkion bandak aurki daitezke; C-H lotura aromatikoaren luzatze bibrazioa (3023 cm^{-1} , irudiaren anplifikazioan ikus daitekeena), eraztunaren planoko C-C loturaren luzatze frekuentzia (1600 cm^{-1}), eraztunaren planoko C-C loturaren luzatze bibrazioa (1494 cm^{-1}) eta planotik at dagoen eraztunaren C-H loturaren flexio bibrazioa (700 cm^{-1}) (Sun et al. 2007, Etxeberria et al. 2013). Banda hauek PS *brush*-ak nanopartikulen gainazalari lotuta daudela frogatzen dute.

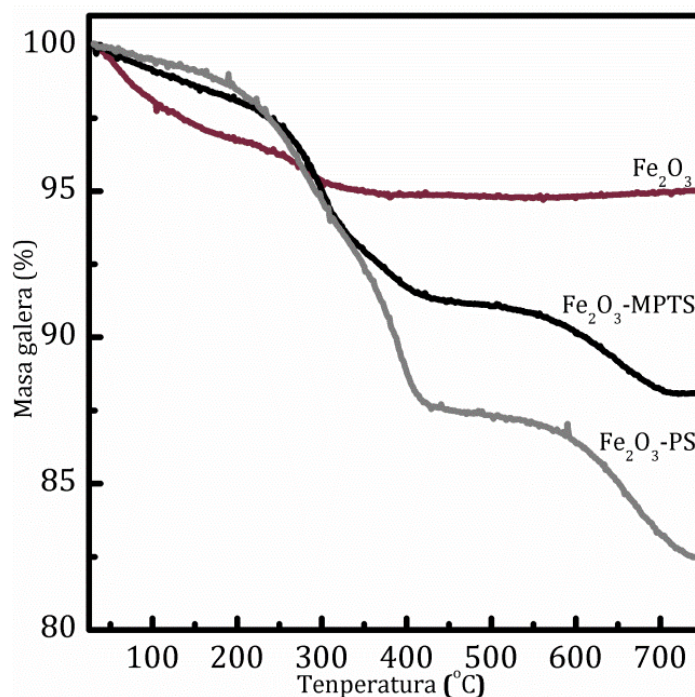


4.1 Irudia. Silanizatutako eta PS bidez eraldatutako nanopartikulen FTIR espektrak

4.2 Irudian nanopartikula soilen, silanizatutako eta PS bidez eraldatutako nanopartikulen TGA bitartez lorturiko termogramak ikus daitezke. Hauek, nanopartikulen eraldatzea frogatzetik haratago, txertatutako zati organikoaren kantitatea determinatzeko erabili dira. Nanopartikula soilen masa galera fisorbatutako urari (120 °C arte) eta gainazaleko -OH taldeen degradatzeari (120 °C-tatik aurrera) dagokie (Mueller et al. 2003). Silanizatutako nanopartikulentzat masa galera nagusiki 300 °C-tan hasten da, nanopartikulen gainazalean dauden silano molekulen errekontzari eta -OH taldeen desagertuari dagokiona hain zuzen ere (Rodriguez et al. 1999). PS-ren degradazio termikoa 300 °C inguruan hasten da (Sun et al. 2007). 2,8 molekula/nm²-tako txertatze dentsitatea kalkulatu da 4.1 Ekuazioa erabiliz (Bartholome et al. 2003). Hidroxilo taldeen gainazal dentsitatea (8,1 OH/nm²) eta gainazalari lotutako silano dentsitatea konparatuz gero, % 34,5 inguruko etekina lortu dela esan daiteke. Gainera, PS *brush*-ei dagokien masa galera garbi ikus daitekeenez, polimeroaren presentzia laginean frogatua gelditzen da.

$$silanoa(mol/m^2) = \frac{\Delta m_{120-750} \cdot 100 - \Delta m_{OH120-750}}{PM_{MPTS} \cdot SSA \cdot 100} \quad (4.1)$$

Non $\Delta m_{120-750}$ silanoa txertatuta duten nanopartikulen masa galera den, $\Delta m_{OH120-750}$ nanopartikula soilen masa galera, PM_{MPTS} silanoaren pisu molekularra eta SSA nanopartikulen azalera espezifikoa.

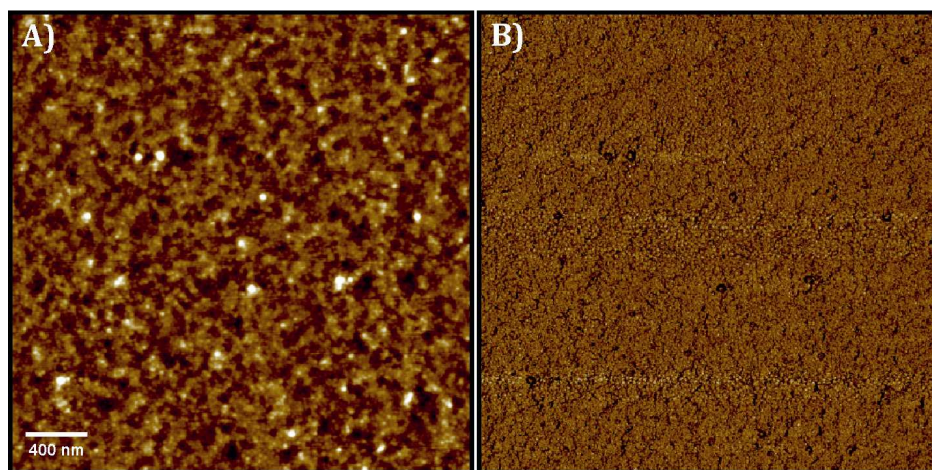


4.2 Irudia. Nanopartikula soilen, silanizatutakoen eta PS bidez eraldatutakoen termogramak

4.3.2. NANOKONPOSITEEN KARAKTERIZAZIO MORFOLOGIKOA

PS-*b*-P4VP kopolimero eta nanokonpositeen film meheak dioxanoaren lurrin asetupean jarri ziren, zein PS blokearekiko disolbatzaile selektiboa den ($\chi_{PS} = 0,35$ eta $\chi_{P4VP} = 2,61$; 2. kapituluko 2.1 eta 2.2 ekuazioak erabiliz kalkulatuak izan direlarik), nanoegituren eraketa bultzatu asmoz. AFM irudietan PS domeinuak P4VP domeinuak baino argiago ikus daitezke (Wang et al 2014). Blokezko kopolimeroaren filmek inolako tratamendurik jaso ez dutenean (4.3 Irudia) mikrofase bereizketa ahul bat ematen da, baina inolako egitura ordenaturik sortu

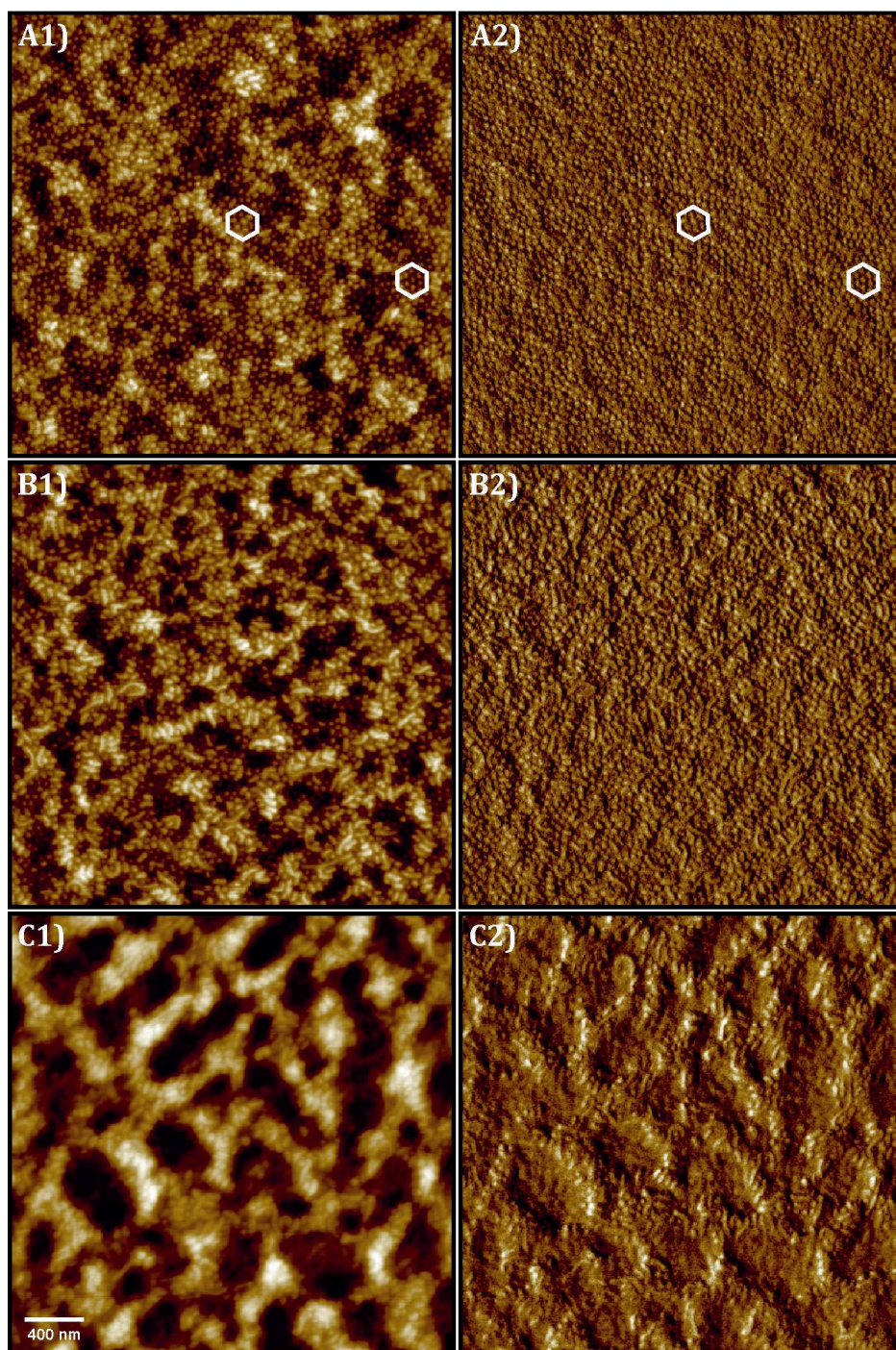
gabe. 24 orduz dioxano lurrinetan edukitako filmei dagokienez (4.4 Irudia), kopolimero hutsari dagozkion filmetan morfologia hexagonala ikus daiteke. Hala ere, irudian ikus daitezkeen marrek, dioxano lurrinetan denbora luzeagoz edukitakoan lor daitezkeen morfologiaren arrasto bat ematen dute; eraldaturiko nanopartikulen % 1 duen nanokonpositearentzat morfologia hexagonala mantendu egiten da; aldiz, nanopartikula kontzentrazioa altuagoa denean ez da definituriko morfologiarik lortzen, nanopartikulek morfologia hexagonala hausten dutelarik. Edozein kasutan ere, nanopartikulen aglomeratu handirik ez da topatu, honek nanopartikulak ongi dispersatuak izan direla adierazten duelarik.



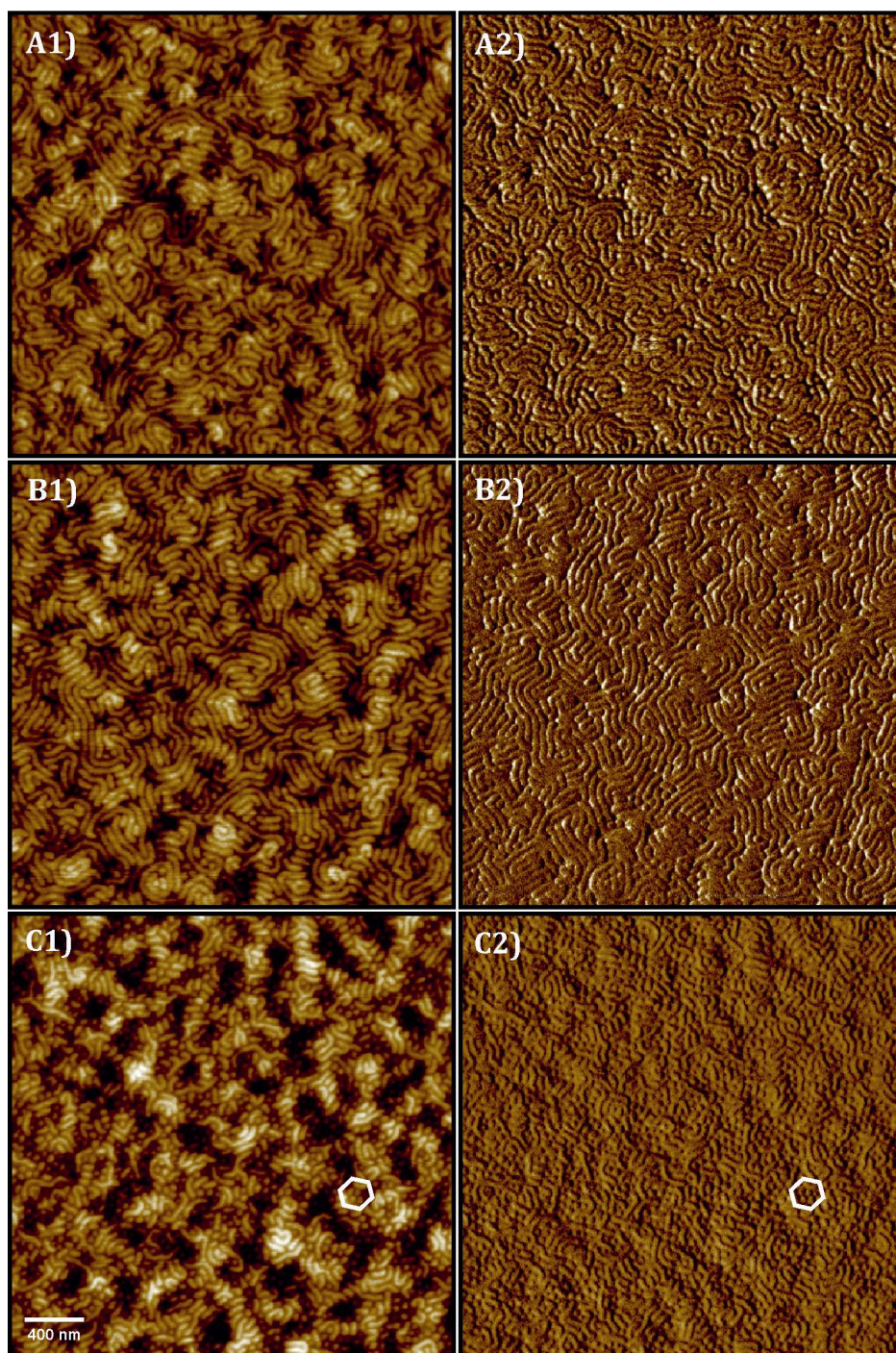
4.3 Irudia. *Spin-coating* bidez lortutako PS-*b*-P4VP-ren film meheen AFM altura (A) eta fase (B) irudiak

Dioxano lurrinetan denbora luzeagoz eduki ostean, blokeko kopolimeroaren morfologia hexagonala izatetik lerrokatua izatera pasatzen da (4.5 Irudia), 48 orduz dioxano baporetan edukitakoan guztiz lerrokatutako morfologia lortzen delarik, substratuari paraleloa den nanoegitura lamelarra hain zuzen ere. Eraldatutako nanopartikulak % 1-eko kontzentrazioan gehitzean lerrokatutako morfologia mantendu egiten da, nahiz eta, gune batzuetan substratuari perpendikularrak diren zilindroak ageri diren. Nanopartikula kontzentrazio altuagoetan nanopartikulek eragindako morfologia aldaketa ikus daiteke. Nanopartikulen kontzentrazioa % 5-ekoa denean lamela gutxi batzuk ikus daitezke, nagusiki substratuari perpendikularrak diren zilindroak ageri direlarik.

Berriro ere nanopartikulen dispersio ona aipatzekoa da, aglomeratu azpimarragarrien presentziarik ez baitago.



4.4 Irudia. 24 orduz dioxano lurrinetan edukitako A) blokeko kopolimeroaren, B) % 1 eta C) % 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altura (1) eta fase (2) irudiak



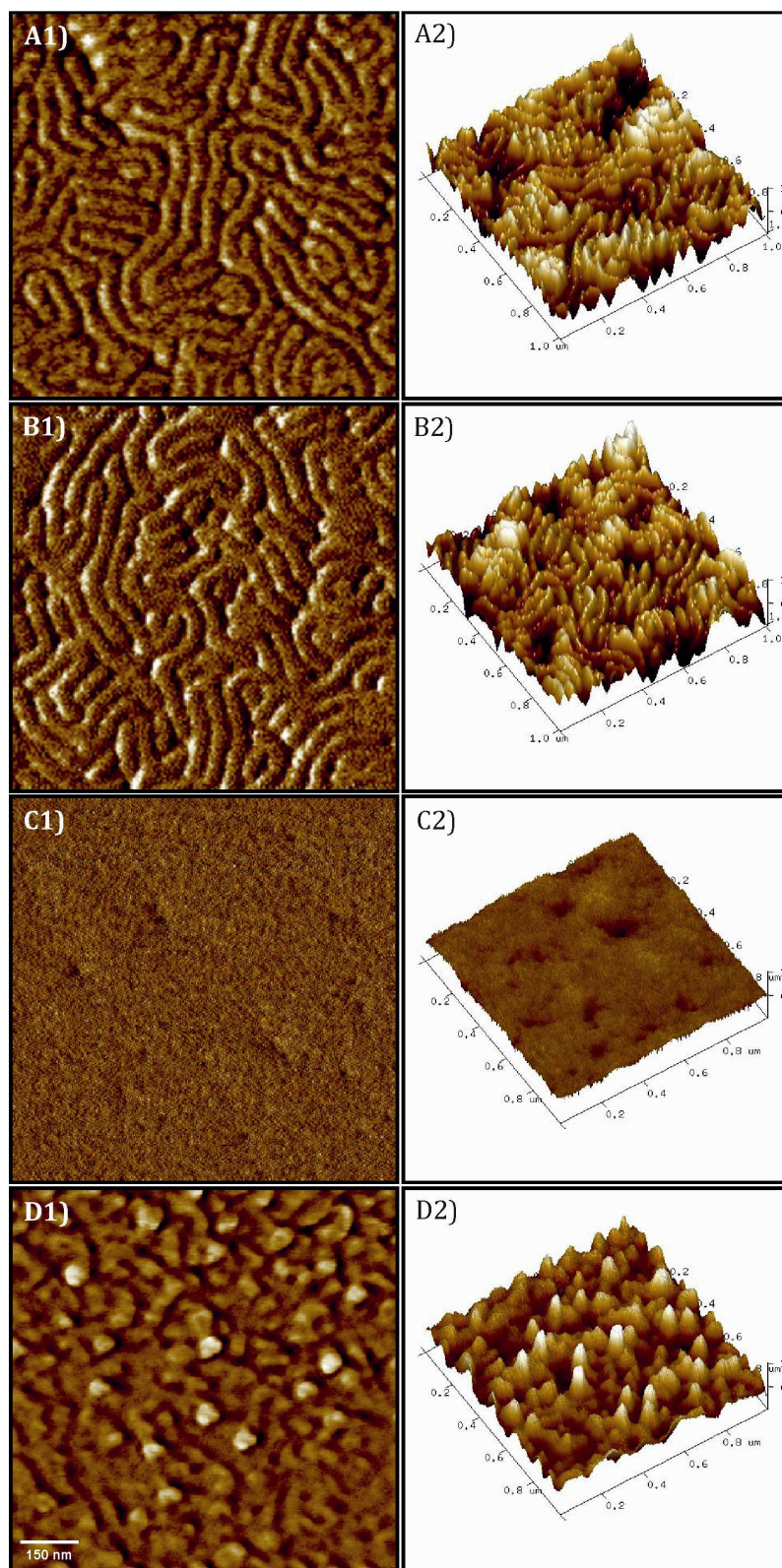
4.5 Irudia. 48 orduz dioxano lurrinetan edukitako A) blokezko kopolimeroaren, B) % 1 eta C) % 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altura (1) eta fase (2) irudiak

Blokezko kopolimeroaren garapen morfologikoa dioxano lurrinetan edukitzeak eragindako PS domeinuen gainazaleranzko migrazioarekin lotu daiteke (Etxeberria et al. 2014), PS domeinu hauek dioxano lurrinez erakarriak izan

daitezkeelarik. Nanopartikulen kontzentrazio baxuetan ez da aldaketa morfologiko garrantzitsurik antzematen, baina kontzentrazio altuetan, aldiz, morfologia aldatu egiten da. Aldaketa hau nanopartikulak PS domeinuetan kokatzearen ondorio izan daiteke, honek PS domeinuen mugikortasuna txikitzen duelarik (Etxeberria et al. 2014). Honek matrize kopolimerikoaren morfologia dioxano lurrinetan edukitzean nahikoa ez garatzea eragin dezake, kopolimero soila dagoenean lortzen den morfologia ez lortzea eraginez. Hala eta guztiz ere, nanopartikulen dipertsio egokia lortu da nanokonposite guztietan, nanopartikulen gainazala eraldatzea matrizearekiko bateragarritasuna hobetzeko teknika egokia dela berretsiz.

4.3.3. DEGRADAZIOA UV IZPIEN IRRADIAZIOZ

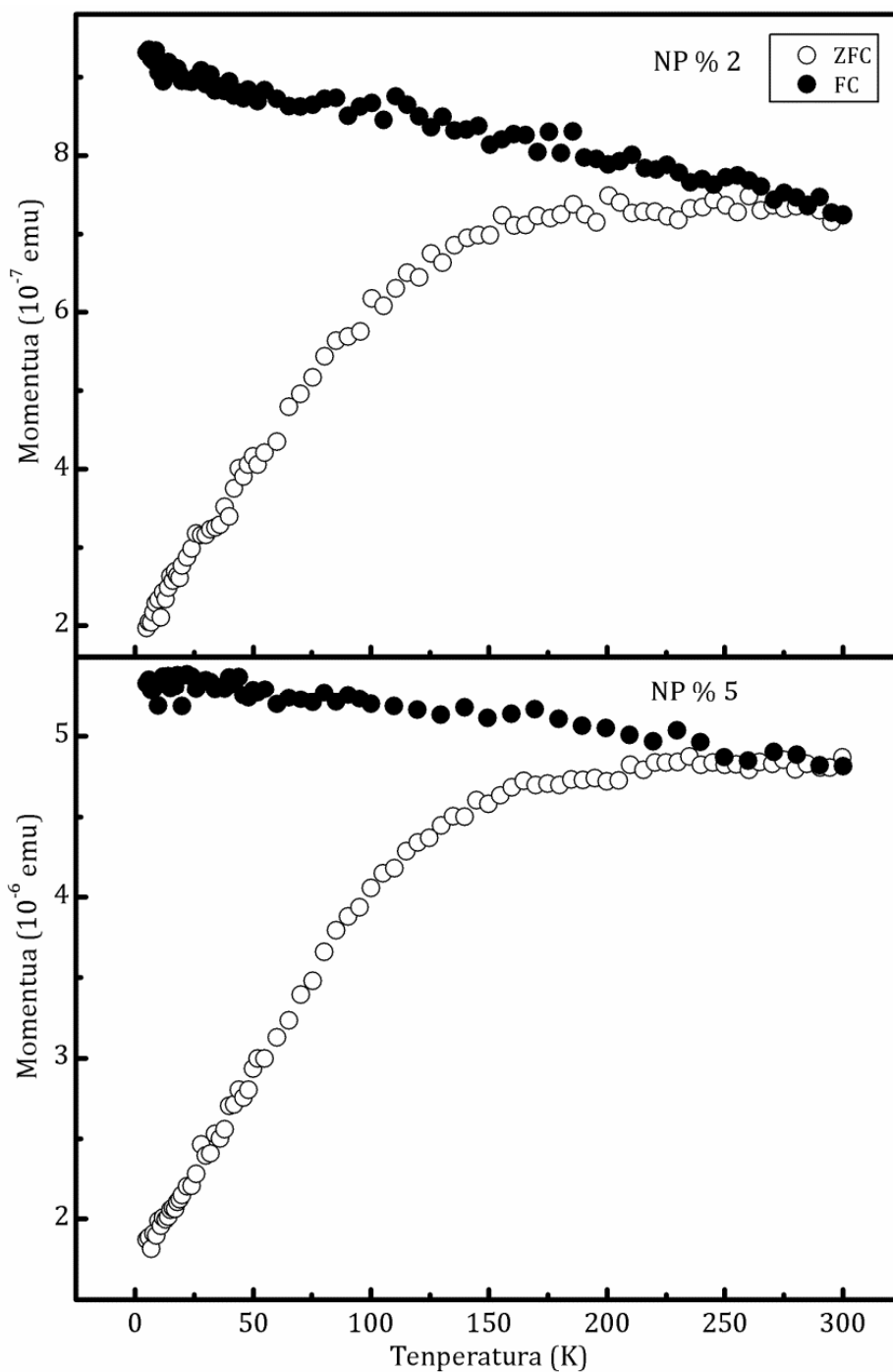
Nanopartikulak film meheen gainazalean kokatuak ez daudenez, ezin da beraien kokapena AFM bidez ikusi; hortaz, zati organikoa kendu da filmen barne geruzak ikusi asmoz. Bibliografian metodo desberdinak aurki daitezke helburu honetarako. Schulze et al.-ek nanokonposite organiko/inorganikoen zati organikoa hauek UV/O₃-tan edukiz kendu zuten, aitzindari inorganikoa oxidatuz zati organikoaren degradatzea eraginez (Schulze et al. 2015). Lu eta Yi-k urrezko nanopartikulei atxikitako PS-*b*-P2VP kopolimeroa O₂ plasma bidez kendu zuten (Lu and Yi 2006). Lan honetan blokezko kopolimeroa nanokonpositeak UV izpien irradiaziopean edukiz kendu da (Gutierrez et al. 2009). 4.6 Irudian blokezko kopolimeroa eta nanopartikulen kontzentrazioa % 1-ekoa duen nanokonpositearen AFM irudiak ikus daitezke UV izpien irradiaziotan 6 orduz eduki aurretik (A eta B) eta ondoren (C eta D). UV izpiez 6 orduz irradiatutako kopolimero filmak eta nanokonpositeak konparatuz gero, ikus daiteke nanopartikulak nagusiki PS domeinuetan kokatuak izan direla, AFM bidez partzialki degradatutako PS domeinuetan dauden puntu argi bezala identifikatuak izan daitezkeelarik.



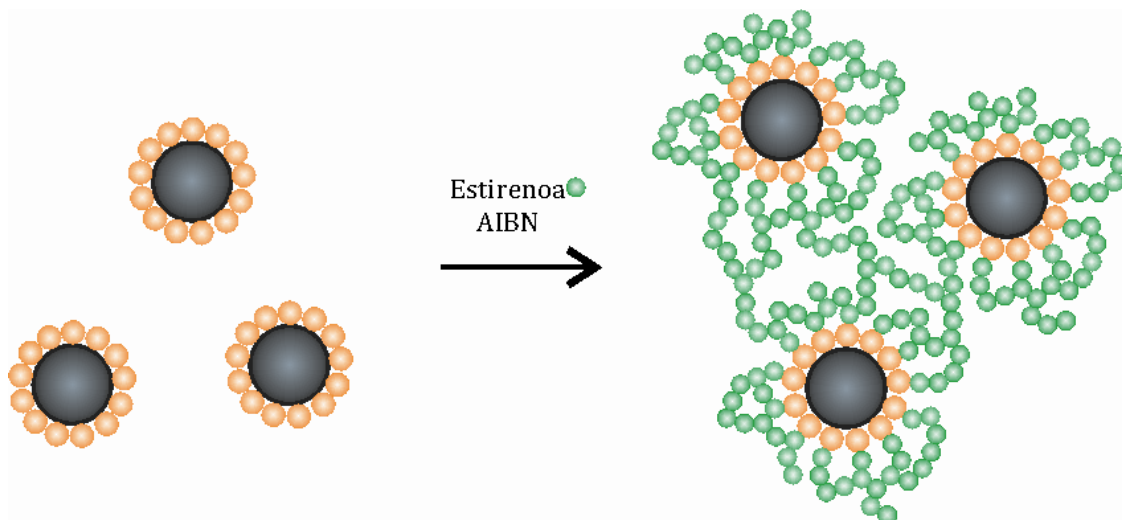
4.6 Irudia. 48 orduz dioxano lurrinetan egondako A) kopolimero, B) % 1 nanopartikula duen nanokonposite eta 6 orduz UV izpien irradiaziopean egondako C) kopolimero eta D) % 1 nanopartikula duen nanokonpositearen AFM fase (1) eta 3D altuera (2) irudiak

4.3.4. KARAKTERIZAZIO MAGNETIKOA

4.7 Irudiak, SQUID magnetometro bidez lortutako ZFC/FC kurbak erakusten ditu % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeentzat. Nanokonposite organiko/inorganikoak giro tenperaturan portaera superparamagnetikoa erakusten du, tenperatura baxutan portaera ferromagnetikoa erakusten duen bitartean (Zeng et al. 2006, Bean and Livingston 1959). Blokeo tenperatura azpitik ($T_B \sim 250$ K), FC eta ZFC kurbak ez datoz bat, momentu magnetikoek domeinu bakarra dute, anisotropia bidez finkatua. Bi laginek portaera bera dute, bi neurketetan T_B -ek bat egiten baitute. Parametro hau nanopartikulen tamainarekin zuzenki erlazionatua dago (2. kapituluko 2.4 atalean azaldu den Néel-Brown-en adierazpenetik eratorri daitekeen moduan), kasu honetan, sor daitezkeen agregatuen tamainarekin erlazionatua. Bi kasuetan T_B balioak berdinak izateak (hau da, agregatuen tamaina berdintsuak izateak) nanopartikulen agregatuak filmeen prestaketan, hau da, matrize kopolimerikoan zeharreko nanopartikulen dispartzio eta kokatzean baino, nanopartikulen gainazalak eraldatzeko prozesuan zehar sortuak izan direla pentsarazten du. *Grafting from* metodoan, *grafting through* metodoan ez bezala, polimerizazioa nanopartikulen gainazaletik hazten da baina bigarren metodo honetan, silanizatutako nanopartikulak polimerizazioa ematen den ingurunean daude eta silanizatutako nanopartikulek dauzkaten talde funtzionalei esker, nanopartikulak hazten ari diren polimero kateei lotzen zaizkie, polimero kate horretan aurrez beste nanopartikula bat lotuta egon daitekeelarik. Nanopartikulen gainazala multifuntzionala denez, lotura bikoitz ugarirekin, polimero kate ugari lotu ahal zaizkie nanopartikulei (Henze et al. 2014, Rahimidi-Razin et al. 2012). Hau dela eta, nanopartikula bakunak eduki ordez, hauek polimero kate desberdinez elkartuak izan direla pentsa daiteke, nanopartikula eta PS kateez osatutako sare moduko bat lortuz, 4.4 Eskeman ikus daitekeen moduan. Gertaera hau gure taldeak aurrez aztertu zuen PS *brush*-ekin eraldatutako CdSe nanopartikulen kasuan (Etxeberria et al. 2013).

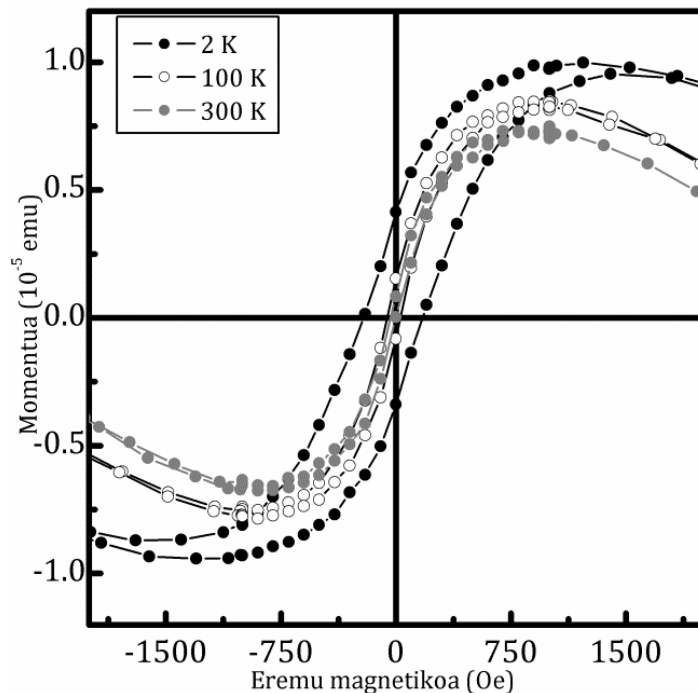


4.7 Irudia. 100 Oe-tan lortutako ZFC/FC kurbak % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeentzat



4.4 Eskema. Agregatuen eraketa posiblea *grafting through* prozesuan

ZFC/FC entseguen gain, M vs B entseguak ere egin ziren, 2, 100 eta 300 K-eko tenperaturetan. Adibide gisa, 4.8 Irudian kurba hauek ikus daitezke, % 5 nanopartikula dituen nanokonpositearentzat.



4.8 Irudia. M vs B kurbak 2, 100 eta 300 K-etan % 5 nanopartikula dituen nanokonpositearentzat

Aipatu beharra dago, 4.8 Irudian aurkeztutako emaitzek matrize kopolimerikoaren eta laginaren substratuaren eragin diamagnetikoa barne

hartzen dutela, honek magnetizazio altuetan kurba negatiboak lortzea eragiten duelarik. T_B azpitik kurba histeretikoak lortzen dira, eta T_B gainetik ez-histeretikoak, 100 K-etan egindako neurketetan histeresi ahul bat ikus daitekelarik. 2 K-etan lortutako M vs B kurbaren histeresiak 175 Oe-ko koertzibitatea eta 5,6 10⁻⁵ emu-ko erremanentzia ditu, T_B gainetik egindako entseguetan koertzibitatea eta erremanentzia zero diren bitartean, nanokonpositearen portaera superparamagnetikoa erakutsiz (Schulz et al. 2010, Xu et al. 2009).

4.4. ONDORIOAK

Kapitulu honetan garaturiko nanopartikulen eraldaketa *grafting through* bidez arrakastatsua izan da, FTIR eta TGA-z frogatu den moduan. Nanopartikulen PS *brush*-en bitarteko funtzionalizazioa ere egokia izan da, nanopartikulak PS-*b*-P4VP kopolimeroan ongi dispersatzea lortu baita. Lortutako nanopartikulen dispersioa egokia izan da aglomeratu nabarmenik ez baita aurkitu. Nanopartikulen adizioak blokezko kopolimeroaren nanoegituratzean eragina du. Blokezko kopolimeroa 24 orduz dioxano lurrinetan edukitakoan morfologia hexagonala lortu da, tratamendua 48 orduz luzatuz gero lerrokatutako egitura lamelarra lortzen delarik. Nanopartikulak gehitzeak PS domeinuen mugikortasuna zailtzen duenez, nanokonpositeak 48 orduz dioxano baporetan edukitakoan ez da guztiz lerrokatutako egitura lortzen. Honek nanopartikulak PS domeinuetan kokatuak izan direla adierazi dezake, nanokonpositeen zati organikoa partzialki kentzean baieztatu den bezala. Gainera, nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei transferituak izan direla ere baieztatu da karakterizazio magnetiko bidez.

4.5. ERREFERENTZIAK

Bartholome C., Beyou E., Bourgeat-Lami E., Chaumont P. and Zydowicz N., Nitroxide-Mediated Polymerizations from Silica Nanoparticle Surfaces: "Graft from" Polymerization of Styrene Using a Triethoxysilyl-Terminated Alkoxyamine Initiator. *Macromolecules* **2003**, 36, 7946-7952

Bean C.P. and Livingston J.D., Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, S120

Chi H.-Y., Hsu H.-W., Tung S.-H. and Liu C.-L., Nonvolatile Organic Field-Effect Transistors Memory Devices Using Supramolecular Block Copolymer/Functional Small Molecule Nanocomposite Electret. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 5663-5673

Etxeberria H., Fernandez R., Zalakain I., Mondragon I., Eceiza A. and Kortaberria G., Effect of CdSe nanoparticle addition on nanostructuring of PS-*b*-P4VP copolymer via solvent vapor exposure. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014a**, 416, 25-29

Etxeberria H., Tercjak A., Mondragon I., Eceiza A. and Kortaberria G., Electrostatic force microscopy measurements of CdSe-PS nanoparticles and CdSe-PS/poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) nanocomposites. *Colloid Polym Sci* **2014b**, 292, 229-234

Etxeberria H., Zalakain I., Fernandez R., Kortaberria G. and Mondragon I., Controlled placement of polystyrene-grafted CdSe nanoparticles in self-assembled block copolymers. *Colloid Polym Sci* **2013**, 291, 633-640

Etxeberria H., Zalakain I., Mondragon I., Eceiza A. and Kortaberria G., Generation of nanocomposites based on polystyrene-grafted CdSe nanoparticles by grafting through and block copolymer. *Colloid Polym Sci* **2013**, 291, 1881-1886

Etxeberria H., Zalakain I., Tercjak A., Eceiza A., Kortaberria G. and Mondragon I., Functionalisation of CdSe Semiconductor Nanoparticles with Polystyrene Brushes by Radical Polymerization. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, 12, 1-6

Gowd E.B., Nandan B., Bigall N.C., Eychmüller A., Formanek P. and Stamm M., Hexagonally ordered arrays of metallic nanodots from thin films of functional block copolymers. *Polymer* **2010**, 51, 2661-2667

Gutierrez J., Tercjak A., Garcia I. and Mondragon I., The effect of thermal and vapor annealing treatments on the self-assembly of TiO₂/PS-*b*-PMMA nanocomposites generated via the sol-gel process. *Nanotechnology* **2009**, 20, 225603 (9pp).

Henze M., Madge D., Prucker O. and Ruhe J., "Grafting through": mechanistic aspects of radical polymerization reactions with surface-attached polymers. *Macromolecules* **2014**, 47, 2929-2937

Henze M., Mädge D., Prucker O. and Ruhe J., "Grafting Through": Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules* **2014**, 47, 2929-2937

Horechyy A., Nandan B., Zafeiropoulos N.E., Jehnichen D., Göbel M., Stamm M. and Pospiech D., Nanoparticle directed domain orientation in thin films of asymmetric block copolymers. *Colloid Polym Sci* **2014**, 292, 2249-2260

Jiles D., Introduction to magnetism and magnetic materials. Taylor and Francis Group, Boca

Raton, **1998**

Kim M., Hong C.K., Choe S. and Shim S.E., Synthesis of polystyrene brush on multiwalled carbon nanotube treated with KMnO₄ in the presence of phase-transfer catalyst. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2007**, 45, 4413-4420

Lu J. Q. and Yi S.S., Uniformly Sized Gold Nanoparticles Derived from PS-*b*-P2VP Block Copolymer Templates for the Controllable Synthesis of Si Nanowires. *Langmuir* **2006**, 22, 3951-3954

Lu Y.-S. and Kuo S.-W., Functional groups on POSS nanoparticles influence the self-assembled structures of diblock copolymer composites. *RSC Adv.* **2014**, 4, 34849-34859

Mendoza C., Gindy N., Wilhelm M. and Fahmi A., Linear and non-linear viscoelastic rheology of hybrid nanostructured materials from block copolymers with gold nanoparticles. *Rheol Acta* **2011** 50, 257-275

Mueller R., Kammler H.K., Wegner K. and Pratsinis S.E., OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* **2003**, 19, 160-165

Rahimi-Razin S., Haddadi-Asl V., Salami-Kalajahi M., Gehgoodi-Sadabad F. and Roghani-Mamaqani H., Matrix-grafted multiwalled carbon nanotubes/ poly(methyl methacrylate) nanocomposites synthesized by in situ RAFT polymerization: A kinetic study. *Int J Chem Kinet* **2012**, 44, 555-569

Rodriguez M.A., Liso M.J., Rubio F. Rubio J. and Oteo J.L., Study of the reaction of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS) with slate surfaces. *Journal of Material Science* **1999**, 35, 3867-3873

Rozes L., Fornasieri G., Trabelsi S., Creton C., Zafeiropoulos N.E., Stamm M. and Sanchez C., Reinforcement of polystyrene by covalently bonded oxo-titanium clusters. *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, 33, 127-135

Schulz L., Schirmacher W., Omran A., Shah V.R., Böni P., Petry W. and Müller-Buschbaum P., Elastic torsion effects in magnetic nanoparticle diblock-copolymer structures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 346008 (6pp)

Schulze M.W., Sinturel C., and Hillmyer M.A., Poly(cyclohexylethylene)-block-poly(ethylene oxide) Block Polymers for Metal Oxide Templating. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1027-1032

Sun Y., Ding X., Zheng Z., Cheng X., Hu X. and Peng Y., Surface initiated ATRP in the synthesis of iron oxide/polystyrene core/shell nanoparticles. *Eur Polym J* **2007**, 43, 762-772

Sung J., Jo P.S., Shin H., Huh J., Min B.G., Kim D.H. and Park C., Transparent, Low-Electric-Resistance Nanocomposites of Self-Assembled Block Copolymers and SWNTs. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1505-1510

Trabelsi S., Janke A., Hassler R., Zafeiropoulos N.E., Fornasieri G., Bocchini S., Rozes L., Stamm M., Gerard J.-F. and Sanchez C., Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties. *Macromolecules* **2005**, 38, 6068-6078

Wang J., de Jeu W.H., Müller P., Möller M. and Mourran A., Thin Film Structure of Block Copolymer-Surfactant Complexes: Strongly Ionic Bonding Polymer Systems. *Macromolecules* **2012**, 45, 974-985

Wu J., Li H., Wu S., Huang G., Xing W., Tang M. and Fu Q., Influence of Magnetic Nanoparticle

Size on the Particle Dispersion and Phase Separation in an ABA Triblock Copolymer. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 2186-2193

Xu C., Ohno K., Ladmiral V., Milkie D.E., Kikkawa J.M. and Composto R.J., Simultaneous Block Copolymer and Magnetic Nanoparticle Assembly in Nanocomposite Films. *Macromolecules* **2009**, 42, 1219-1228

Ye T., Chen X., Fan X. and Shen Z. Ordered gold nanoparticle arrays obtained with supramolecular block copolymers. *Soft Matter* **2013**, 9, 4715-4724

Zeng H., Black C.T., Sandstrom R.L., Rice P.M., Murray C.B. and Sun S., Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays. *Physical Review B* **2006**, 73, 020402(R)

Zhang B.-Q., Chen G.-D., Pan C.-Y., Luan B. and Hong C.-Y., Preparation, Characterization, and Thermal Properties of Polystyrene-*block*-Quaternized Poly(4-vinylpyridine)/Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 1950-1958

Zu X., Gong J., Tu W. and Deng Y., Selective and Sequential Re-Assembly of Patterned Block Copolymer Thin Film for Fabricating Polymeric, Inorganic, and Their Composite Nanostructured Arrays. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1526-1532

5. kapitulua

**PS-*b*-PMMA/Fe₂O₃-PMMA NANOKONPOSITEEN SINTESEI ETA
KARAKTERIZAZIOA: *grafting through* metodoa**

5.1. SARRERA

PS-*b*-PMMA blokezko kopolimero eta nanopartikula inorganikoetan oinarritutako nanokonpositeen prestaketan kopolimerorik erabilienetakoa da, argitaratu diren lan kopuru altuak erakusten duen moduan. Hauen artean silizezko nanopartikula edota silikatoetan oinarritutakoak dira gehiengoa. Bide honetan, Limary et al.-ek dibloke simetrikoaren eta estratifikatutako silikatoen nahasketaz osatutako sistemaren egonkortasuna aztertu zuten (Limary et al. 2000); Nyström et al.-ek material hibrido organiko/inorganikoak prestatu zituzten PS edota PS-*b*-PMMA txertatuta zuten silize nanopartikulekin (Nyström et al. 2005); eta Chakkalakal et al.-ek PS-*b*-PMMA diblokeen propietate erreologiko eta morfologikoen azterketa egin zuten, baita PMMA txertatuta zuten silize nanopartikulekin prestatutako nanokonpositeena ere (Chakkalakal et al. 2013). Silize nanopartikulekin prestatutakoez gain bestelako nanopartikulekin osatutako nanokonpositeei buruzko lan ugari ere aurki daitezke. Lopes eta Jaeger-ek blokezko kopolimero hau plataforma egokia izan zitekeela frogatu zuten eskala altuko albo nanoordenamendu gidatua lortzeko. Nanokonpositeak kopolimero filmei gehituriko metalen lurruntze termiko bidez prestatu zituzten, atomo metalikoen difusioa ahalbidetuz. Nanopartikula metalikoen jalgitzean zehar, blokezko kopolimeroaren morfologia aldatzen ez zela ikusi zuten, pisu molekularra orden-desorden trantsizio (ODT) tenperatura lortzeko bezain altua zen heinean. Au, Ag, In, Pb, Sn eta Bi nanopartikulen portaera aztertu zuten, Au eta Ag nanopartikulak PS domeinuetan kokatzen ziren bitartean, gainontzekoak PMMA domeinuetan kokatu zirela ondorioztatuz (Lopes and Jaeger 2001). Zhao et al.-ek PS-*b*-PMMA kopolimeroari Pd nanopartikulak gehituz prestatu zituzten nanokonpositeak, ODT-a nola aldatzen zen aztertuz (Zhao et al. 2013). Kim et al.-ek PS-*b*-PMMA eta geruza erretikulatudun eta egonkortasun termiko altua duten Au nanopartikulekin prestatu zituzten nanokonpositeak. Nanopartikulak PS eta PMMA *brush*-en konposizio desberdinekin eraldatu zituzten, honela PS edo

PMMA-rekiko selektiboak edota neutroak ziren nanopartikulak lortuz, nanopartikula hauek blokezko kopolimeroaren morfologian zuten eragina aztertu zuten (Kim et al. 2013). Pang et al.-ek nanokonpositeak PS kateekin estalitako BaTiO₃ nanopartikula ferroelektrokoekin prestatu zituzten beraien propietate dielektrikoak aztertuz (Pang et al. 2013). Hailu et al.-ek TiO₂ nanopartikulak PMMA-*b*-PS kopolimeroarekin funtzionalizatu zituzten, hauen dispersioa PS edota PMMA homopolimeroetan eta PS-*b*-PMMA blokezko kopolimeroan aztertzeko. Dispersio egokia lortu zuten PMMA eta PS-*b*-PMMA filmetan baina ez PS filmetan. Portaera desberdin hauek funtzionalizatutako nanopartikulen kanpo geruza PMMA-z osatua egoteak eragin zezakeela ondorioztatu zuten (Hailu et al. 2015).

PS-*b*-PMMA nanopartikula magnetikoekin nanokonpositeak prestatzeko ere erabili izan da. Modu honetan, Xu et al.-ek nanokonpositeak PMMA-z funtzionalizatutako Fe₃O₄ nanopartikulekin prestatu zituzten. PMMA *brush*-en luzera aldatuz ikusi zuten *brush* polimeriko laburrak zituzten nanopartikulak hobe dispersatzen zirela, *brush* polimeriko luzeagokoek elkartzeko joera azaltzen zutelarik (Xu et al. 2009). Xia et al.-ek γ -Fe₂O₃ nanopartikulak erabili zituzten nanokonpositeak prestatzeko, nanopartikulen kontzentrazioak filmeen morfologian zuten eragina aztertuz, bai gainazalean zein filmaren lodieran zehar (Xia et al. 2011). Yang et al.-ek azido oleikoz estalitako nanopartikula magnetikoek PS-*b*-PMMA film meheen morfologia eta fase bereizketan duten eragina aztertu zuten, hainbat parametro esperimentalen eraginarekin batera, hala nola, disolbatzaile, nanopartikulen kontzentrazio eta *annealing* tratamenduaren iraupena (Yang et al. 2012). Schlage et al.-ek ordenamendu maila altuarekin nanoegituratutako kopolimeroan *antidot* motako eraketa lortu zuten Fe nanopartikulen jaurtitze bidezko deposizioz, sinkrotron erradiazio bidezko hiru dimentsiotako X-izpien mikroskopio bat erabiliz (Schlage et al. 2012). Yao et al.-ek blokezko kopolimero plataforma bat erabili zuten nanopartikula magnetikoen lerrokatzea kontrolatzeko, aplikazio magnetikoetan erabilgarria izan litekeen

portaera superparamagnetikoa eta forma anisotropikoa zuten film hibridoak lortuz (Yao et al. 2014).

PS-*b*-PMMA-n oinarrituriko sistema hibridoak gure taldean ere prestatu izan dira. Horrela, Gutierrez et al.-ek kopolimero hau erabili zuten TiO₂/PS-*b*-PMMA nanokonpositeen prestaketarako egitura sortzaile gisa, sol-gel metodoa eta surfaktante hidrofoboa erabiliz, substratuaren gainazalean ordenaturiko TiO₂ nanopartikulak lortu zituztelarik. Cano et al.-ek ere, sintetizaturiko nano-hariak PS-*b*-PMMA diblokeko kopolimeroari gehitu zizkioten propietate optiko eta eroale hobetuak zituzten TiO₂/PS-*b*-PMMA nanokonpositeak lortuz.

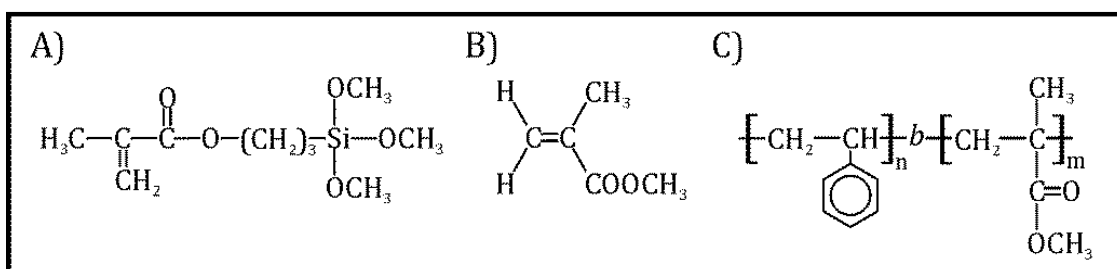
Kapitulu honetan deskribaturiko lanaren helburu nagusiak honakoak dira. Lehenik, maghemita nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa MPTS silanoarekin, PS-*b*-PMMA kopolimeroarekiko bateragarritasuna hobetu asmoz eta ondoren *brush*-en sintesirako abiapuntu izan dadin. Bigarrenik, silanizatutako nanopartikulen eraldatzea PMMA *brush*-ekin *grafting through* metodoa jarraituz, eta hauen karakterizazioa. Amaitzeko, PS-*b*-PMMA kopolimeroan eta bai silanizatutako eta baita PMMA bidez eraldatutako nanopartikula magnetikoetan oinarritutako nanokonpositeen prestaketa eta karakterizazioa. Nanopartikulen eraldaketa FTIR eta TGA bidez aztertu da, nanokonpositeen morfologia, aldiz, AFM eta TEM bidez. Nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei transferituak izan direla frogatzeko nanokonpositeen karakterizazio magnetikoa egin da VSM bidez.

5.2. MATERIALAK ETA METODOAK

5.2.1. MATERIALAK

Betegarri inorganiko gisa 9 nm-ko tamaina nominala eta 1,08-ko polidispersitateak duten maghemitazko nanopartikulak erabili dira, Integram

Technologies-en erosiak. Nanopartikulen gainazalari polimero kateak hazteko beharrezkoa den binilo taldea gehitzeko erabilitako silanoa MPTS-a izan da, ABCR-tik erositako % 98-ko purutasunarekin. Polimerizazio erreakzioaren hasarazle gisa AIBN erabili da, gehiago purifikatu gabe erabili dena. *Brush* polimerikoak sintetizatzeko Aldrich-etik % 99-ko purutasunarekin erositako metil metakrilato (MMA) monomeroa erabili da, purifikatzeko CaH_2 -rekin nahasi eta presiopean destilatu delarik. PS-*b*-PMMA kopolimeroa ($f_{\text{PS}} = f_{\text{PMMA}} = 0,5$) Polymer Source etxeak hornitua izan zen $M_n = 80.000$ g/moleko pisu molekularrarekin bai PS eta baita PMMA blokeentzat, eta 1,09-ko polidispersitate indizearekin. Tolueno, THF eta azetona, hirurak Aldrich-etik erosiak, izan dira nanokonpositeen prestaketarako erabilitako disolbatzaileak. 5.1 Eskeman silano, monomero eta kopolimeroaren egitura kimikoak ikus daitezke.

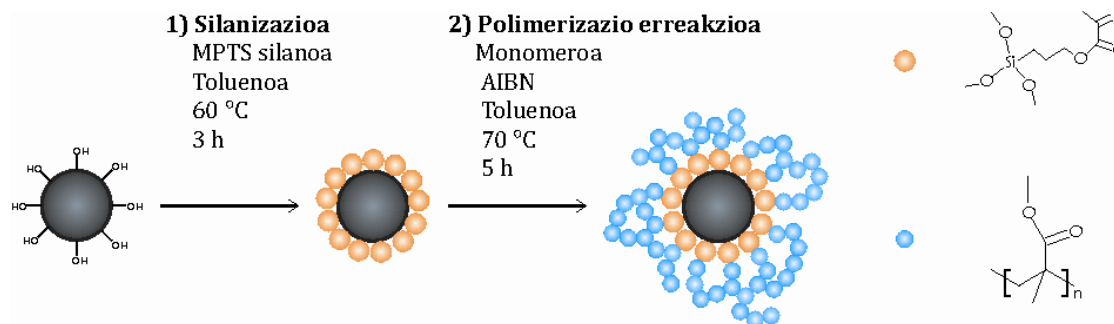


5.1 Eskema. A) MPTS, B) MMA monomero eta C) PS-*b*-PMMA kopolimeroaren egitura kimikoak

5.2.2. METODOAK

5.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa

Nanopartikulen eraldaketa bi pausutan burutu da, 5.2 Eskeman ikus daitekeen bezala: lehenik nanopartikulen gainazalaren silanizazioa eta ondoren PMMA *brush*-en sintesia silanizaturiko nanopartikulen gainazalean, *grafting through* metodoa jarraituz.



5.2 Eskema. Nanopartikulen eraldatze prozedura

5.2.2.1.1. Silanizazio prozesua

Silanizazio prozesua 4. kapituluko 4.2.2.1.1 atalean deskribatutako prozedura jarraituz burutu da.

5.2.2.1.2. PMMA *brush*-en haztea *grafting through* metodoa jarraituz

Silanizazio ostean nanopartikulen gainazala PMMA *brush*-ekin eraldatu da *grafting through* metodoa jarraituz. Silanizatutako 0,02 g Fe₂O₃ nanopartikula eta 0,1 g AIBN 40 mL toluenotan dispersatzen dira, behin nanopartikulak ongi dispersatutakoan monomeroaren 2 mL gehitzen direlarik. Erreakzioa N₂ atmosfera inertean burutu da 70 °C-tan 5 orduz. Erreakzioa amaitutakoan eraldatutako nanopartikulak THF bidez garbitu dira, monomero arrasto oro ezabatu arte (FTIR bidez frogatua), eta hutsunean lehortuak 40 °C-tan 72 orduz.

5.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa

Funtzionalizazioak nanopartikulen dispersioan duen eragina aztertu asmoz nanokonpositeak PS-*b*-PMMA eta nanopartikula soil, silanizaturiko eta PMMA bidez eraldatutako nanopartikulekin prestatu dira. Lehenik nanopartikulak toluenoan dispersatu ziren 2 orduz sonikatuz, jarraian PS-*b*-PMMA gehituz. Blokezko kopolimeroaren eta nanokonposite organiko/inorganikoen film meheak

siliziozko substratuetan *spin-coating* bidez prestatu dira, Specialty Coating Systems Inc.-eko *spin-coater* bat erabiliz 120 segunduz 2000 bira/min-tako abiaduran. Kopolimeroaren nanoegituraketa SVA bidez lortu da, film meheak ontzi itxi batean azetona lurrinetan 16 orduz giro tenperaturan mantenduz. Azetona PMMA blokearentzat disolbatzaile selektiboa da, bloke bakoitzaren interakzio parametroetatik ondorioztatu daitekeen bezala: $\chi_{\text{PMMA}} = 0,18$ and $\chi_{\text{PS}} = 1,1$ (Xuan et al. 2004). Lurrinetan eduki ondoren filmak ontzitik atera eta giro tenperaturan eduki dira egun batzuez karakterizatu aurretik, eduki zezaketen disolbatzaile hondarrak kendu asmoz. Esposizio denbora hau kopolimeroaren morfologia lamelarra lortu asmoz aukeratu zen, denbora desberdinak probatu ondoren prozesua optimizatu. Pisuan % 1, 2 eta 5 nanopartikuladun nanokonpositeak prestatu dira.

5.2.2.3. Karakterizazio teknikak

5.2.2.3.1. FTIR

Teknika hau nanopartikulen eraldaketa baieztatzeko erabili da. Espektru infragorriak Nicolet Nexus 670 Spectrometer-a erabiliz egin dira, 3. kapituluko 3.2.2.3.3 atalean deskribatu den moduan.

5.2.2.3.2. TGA

Teknika hau nanopartikulen gainazaleko hidroxilo taldeen kantitatea, txertatutako silano kantitatea eta PMMA *brush*-ei dagokien masa galera determinatzeko erabili da, azken honek polimerizazio erreakzioaren arrakasta baieztatzen duelarik. TGA termogramak TGA/SDTA-851e gailuarekin burutu dira, 10 °C/min-ko berotze abiaduran 25 °C-tatik 750 °C-tarainoko ekorketak eginez N₂ atmosferan.

5.2.2.3.3. AFM

Teknika hau blokezteko kopolimero, eta silanizaturiko eta PMMA *brush*-ekin eraldaturiko nanopartikulez eraturiko nanokonposite filmen morfologia aztertzeke erabili da. Entseguak *tapping* moduan egin dira Dimension Icon Nanoscope V (Bruker) ekipoa erabiliz, 3. kapituluko 3.2.2.3.6 atalean deskribatu den moduan.

5.2.2.3.4. TEM

Teknika hau blokezteko kopolimeroaren morfologia baieztatzeke erabili da, entseguak Philips Tecnai 20 transmisio mikroskopia elektronikoko batean egin dira 200 kV-tan eta 2,5 Å-ko erresoluzioarekin. Teknika hau 3. kapituluko 3.2.2.3.5 atalean deskribatu da.

5.2.2.3.5. VSM

Karakterizazio magnetikoa Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) ekipoarekin burutu da, Legin Bibratzaileen Magnetometro aukera erabiliz histeresi kurbak 2 eta 150 K-etan neurtu direlarik. Teknika hau 4. kapituluko 4.2.2.3.4 atalean deskribatu da.

5.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

5.3.1. NANOKONPOSITEAK SILANIZATUTAKO NANOPARTIKULEKIN

MPTS silanoak metakrilato talde bat duenez (5.1 Eskema), pentsa daiteke nanopartikulen eta kopolimeroaren PMMA blokearen arteko bateragarritasuna hobetu dezakeela, nanopartikula soilekin lorturiko dispersioa hobetuz. Gainera,

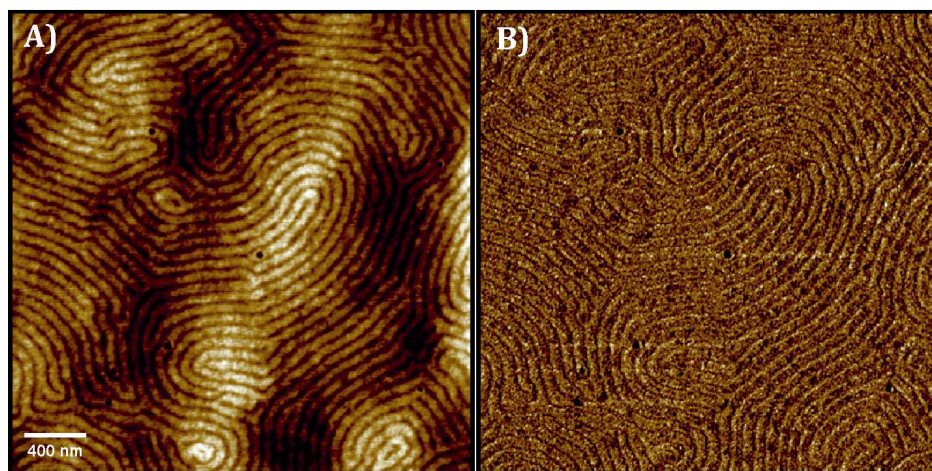
MPTS silanoak PMMA *brush*-ak *grafting through* bidez sintetizatzeko aukera eskaintzen du. Bi ezaugarri hauek akoplamendu agente interesgarri bihurtzen dute kapitulu honetan aztertuko den moduan.

5.3.1.1. Silanizatutako nanopartikulen karakterizazioa

MPTS bidez silanizatutako nanopartikulen karakterizazioa 4. kapituluko 4.3.1 atalean aztertu da, silanizazioaren arrakasta FTIR eta TGA bidez baieztatu delarik. FTIR espektroan MPTS-ari dagozkion banda nagusiak aurki daitezke: C=O-ren luzatze bibrazioa, C-O-C-ren luzatze deformazio bibrazioa eta Si-O-Fe-ren luzatze bibrazioa. TGA bidez txertatutako silanoaren dentsitatea 2,8 molekula/nm² ingurukoa dela kalkulatu da.

5.3.1.2. Silanizatutako nanopartikulez eraturiko nanokonposite filmen morfologia

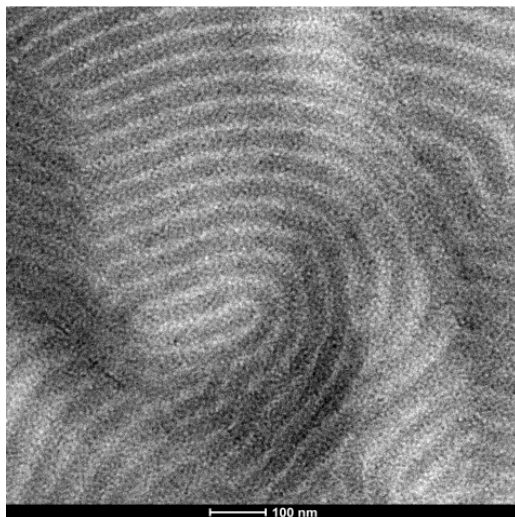
Blokezko kopolimero eta nanokonposite film meheen morfologia AFM eta TEM bidez aztertu da. 5.1 Irudian kopolimeroaren film meheari dagokion morfologia azaltzen duen AFM irudia ikus daiteke.



5.1 Irudia. PS-*b*-PMMA kopolimero film meheen AFM altuera (A) eta fase (B) irudiak

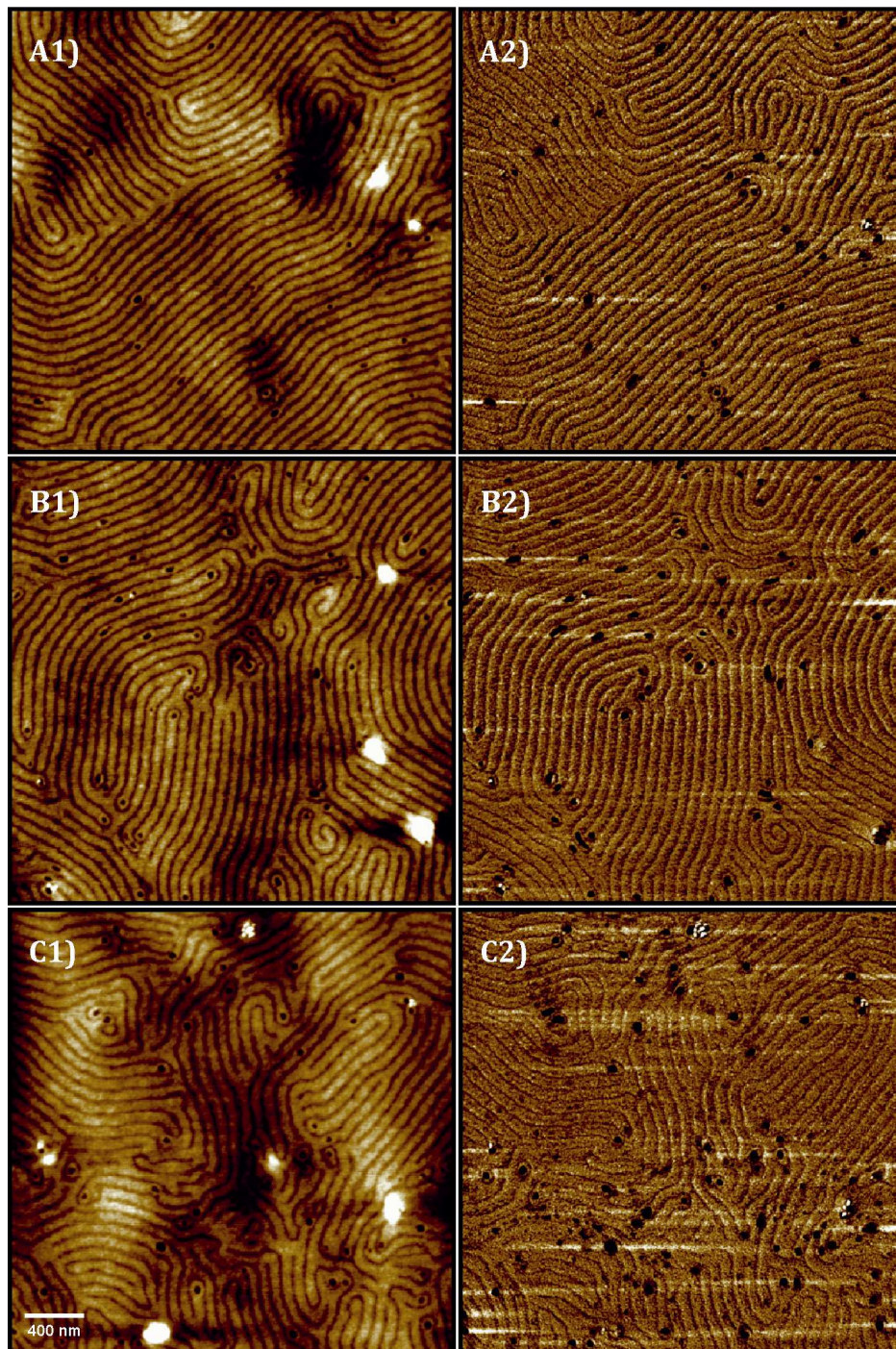
5.1 Irudiko AFM fase irudian zona argienek PMMA blokea adierazten dute, giro tenperaturan PS blokeak baino modulu altuagoa erakusten baitu (Xuan et al. 2004, Peng et al. 2005). Substratuarekiko perpendikularra den nanoegituratze lamelarra ikus daiteke, batz besteko 77 nm-ko distantzia interlamelarrarekin. Morfologia hau dibloke asimetrikoen film meheen oreka egoerako fase bereizketa tipikoa da (Xuan et al. 2004). Hainbat autorek aipatu izan dute (Xuan et al. 2004, Gutierrez et al. 2009), morfologia hau dela filmak PMMA-rekiko selektiboa den disolbatzaile baten lurrin asetuetan mantenduz lortzen den ohizkoena. Aurrez argitaratutako hainbat lanetan ikus daitekeenez (Xuan et al. 2004, Gutierrez et al. 2009, Green et al. 1990, Green et al. 1991, Anastasiadis et al. 1989, Russel et al. 1989) PS-*b*-PMMA siliziozko substratu batean ezartzean, PMMA blokea gainazalerantz bereizten da, PS blokeak nagusiki aire interfaseara jotzen duelarik. Hau da, *spin-coating* ostean badirudi PMMA substratuaren interfasean aurkitzen dela nagusiki, PS-a interfase librean aurkitzen den bitartean. Azetona PMMA-rekiko disolbatzaile selektiboa izanik, PS-arekin konparatuz, PMMA blokearen eta disolbatzailearen artean erakarpen handia sortzen da filmak disolbatzaile honen lurrinetan mantentzean, bi blokeen artean aldarapen indarrak dauden bitartean. Polimero kateak puztu egiten dira disolbatzailearekin kontaktuan sartzean. Morfologia hau lortzerakoan disolbatzaileak gainazalerantz duen difusioak paper garrantzitsua jokatzen du. Hau horrela izanik, Xuan et al.-ek PMMA-rekiko selektiboak diren SVA tratamenduentzat mekanismo bat proposatu zuten. Horrela, mikrofasean bereizitako morfologia ugari lortu dituzte hainbat autorek, lurrinetan mantendutako denbora tartearen eta filmen lodieraren arabera: egitura hexagonalean pilatutako nano-zilindroak, morfologia lerrokatu edota lamelarra. Gure kasuan helburua oreka egoerako morfologia lamelarra lortzea izanik 16 ordutako esposizio denbora aukeratu zen, 5.1 Irudian ikus daitekeenez bilatutako morfologia lortuz.

Blokeko kopolimeroaren morfologia lamelarra TEM bidez baieztatu da, 5.2 Irudian ikus daitekeen moduan. PS domeinuak gune ilun bezala identifikatu daitezke eta PMMA domeinuak, aldiz, argiago azaltzen dira elektroien dentsitate altuagoaren ondorioz.



5.2 Irudia. PS-*b*-PMMA kopolimeroaren TEM irudia

5.3 Irudian pisuan % 1, 2 eta 5 silanizaturiko nanopartikulez eraturiko nanokonpositeen AFM irudiak ikus daitezke. Silanizatutako nanopartikulak gehitzean morfologia lamelarra mantendu dela ikus daiteke eta, nahiz eta aglomeratuak agertu, hauek ez dutela kopolimeroaren morfologia hautsi. MPTS bidez silanizatutako nanopartikulen aglomeratu hauek PMMA domeinuetarantz jotzen duten arren, tamaina PMMA-ren lamelena baino handiagoa izanik, ezin izan dira PMMA domeinuetan selektiboki kokatu. MPTS silanoaren metakrilato taldea dela medio nanopartikulen bateragarritasuna PMMA blokearekiko hobetu dela esan daiteke, nahiz eta hau nahikoa ez izan, nanopartikulen dispersio egokia lortzeko, eta nanopartikulak selektiboki PMMA domeinuetan kokatzeko, hau dela eta, nanopartikulak polimero *brush*-ekin eraldatu dira.

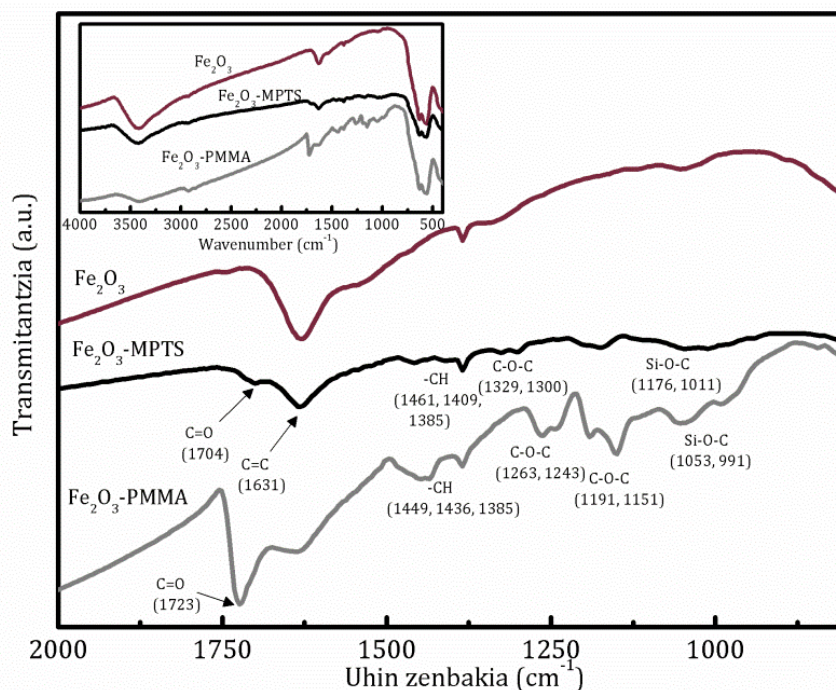


5.3 Irudia. A) % 1, B) % 2 eta C) % 5 silanizatutako nanopartikula dituzten nanokonposite film meheen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak, azetona lurrinetan 16 orduz eduki ondoren

5.3.2. PMMA *BRUSH-EZ* ERALDATUTAKO NANOPARTIKULEKIN ERATURIKO NANOKONPOSITEAK

5.3.2.1. PMMA *brush*-ekin eraldatutako nanopartikulen karakterizazioa

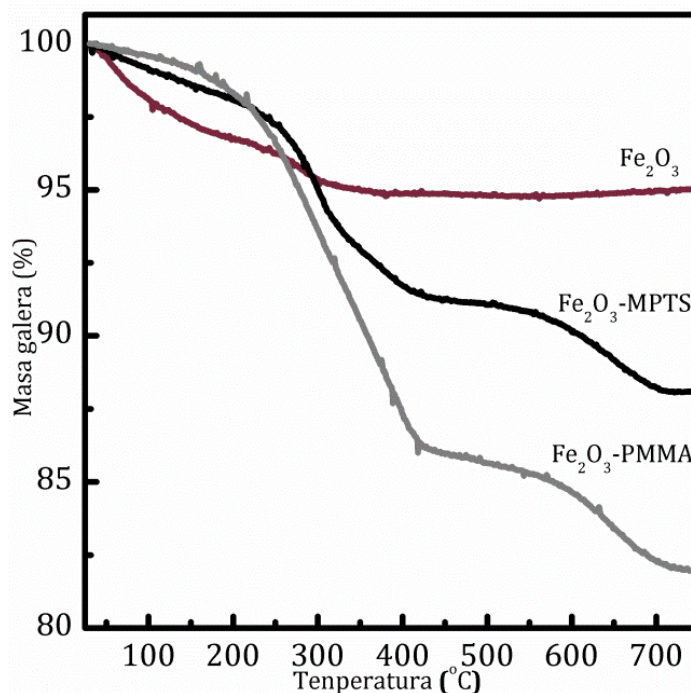
Silanizatutako nanopartikulekin lortutako dispersioak ez direnez nahi bezain onak izan eta nanopartikulak ez direnez PMMA domeinuetan selektiboki kokatu, nanopartikula hauek PMMA *brush*-ekin eraldatu dira *grafting through* metodoaz, PMMA domeinuetan berauen dispersioa hobetu asmoz. *Brush*-en txertatze egokia FTIR eta TGA bidez frogatu da. 5.4 Irudian nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-z eraldatutako nanopartikulen FTIR espektroak ikus daitezke.



5.4 Irudia. Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-z eraldatutako nanopartikulen FTIR espektroak

1723 cm⁻¹-etara azaltzen den C=O loturari dagokion luzatze bibrazio banda intentsu baten presentziak, eta 1263, 1243, 1191 eta 1151 cm⁻¹-etako C-O-C loturen luzatze bibrazio bandek PMMA *brush*-en presentzia baieztatzen dute.

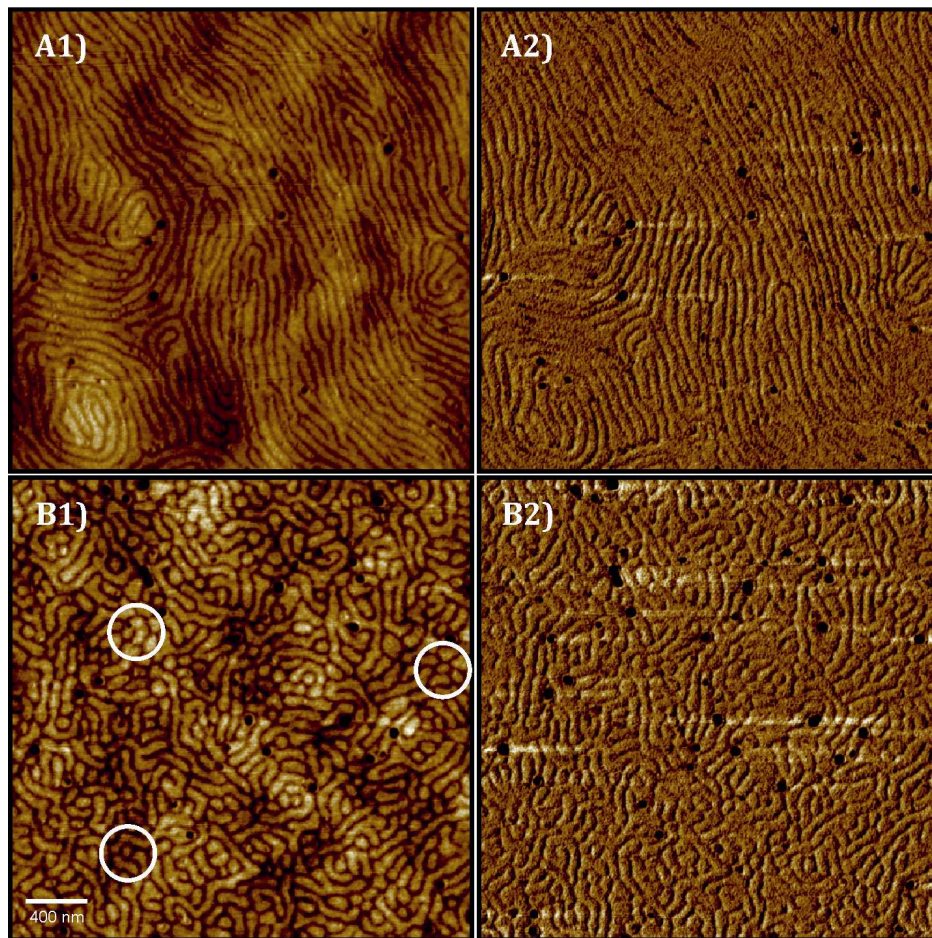
5.4 Irudian nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-z eraldatutako nanopartikulen TGA termogramak ikus daitezke. PMMA *brush*-ei dagokien degradatzea argi eta garbi ikus daiteke, honek ere polimeroaren presentzia baieztatzen duelarik.



5.5 Irudia. Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-z eraldatutako nanopartikulen TGA termogramak

5.3.2.2. PMMA-z eraldatutako nanopartikulekin eraturiko nanokonpositeen morfologia

PMMA bidez eraldatutako nanopartikulak dituzten nanokonpositeen gainazal morfologia ere AFM bidez aztertuta da. 5.6 Irudian pisuan % 2 eta 5 nanopartikula kontzentrazioa duten nanokonpositeen AFM irudiak ikus daitezke, altuera eta fase irudiak hain zuzen ere.



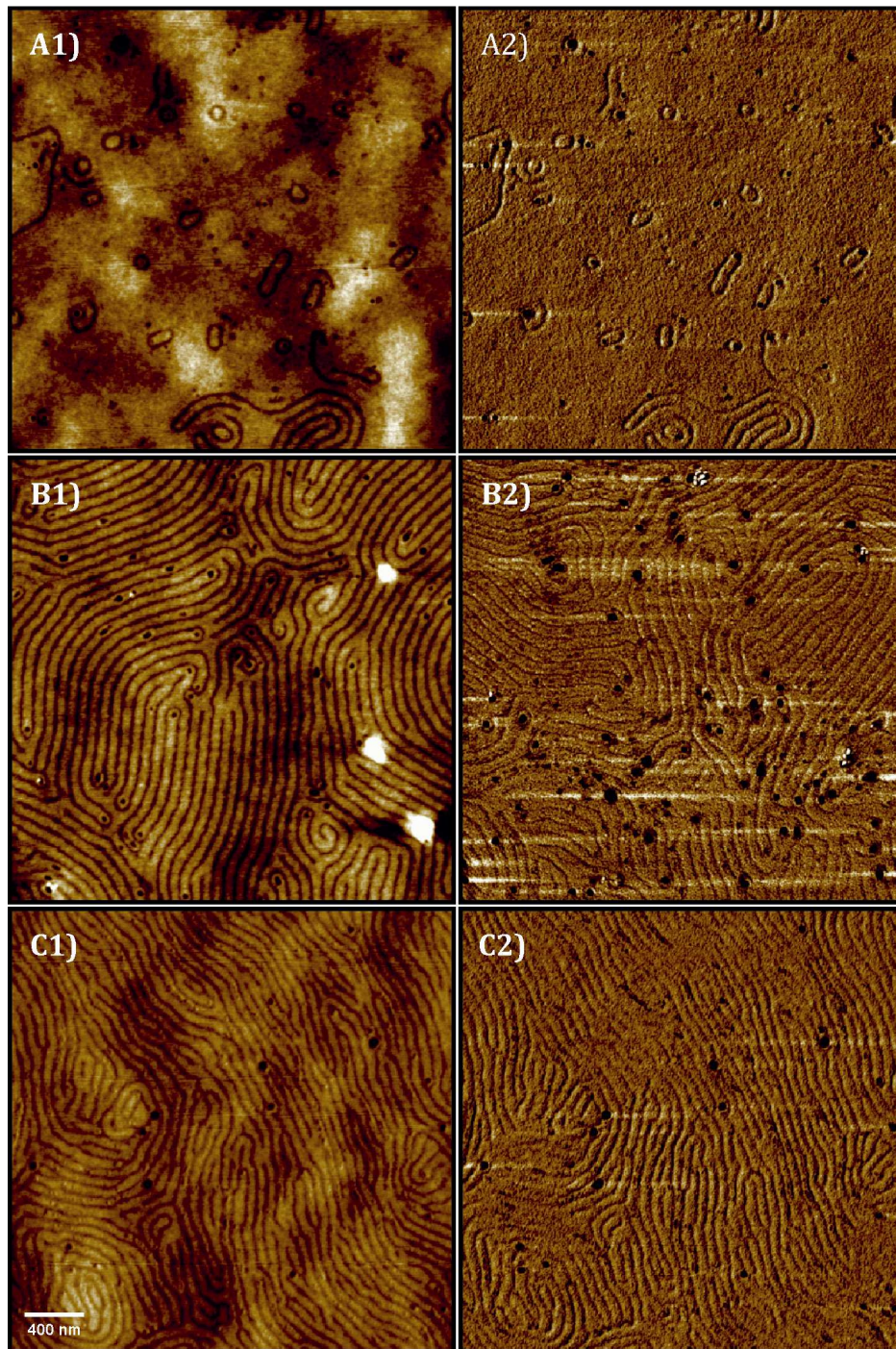
5.6 Irudia. A) % 2 eta B) % 5 PMMA-z eraldatutako nanopartikula duten nanokonposite film meheen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak, azetona lurrinetan 16 orduz eduki ondoren

Ikus daitekeenez, kopolimeroaren morfologia lamelarra mantendu egiten da % 2 nanopartikula duten nanokonpositeetan, nahiz eta lamela hauek ez diren hain erregular eta paraleloak beraien artean. Hau honela izanik, lamelen lodiera handitzea nanopartikulak bertan kokatuak izateak eragin duela pentsa daiteke. Ez da aglomeratu adierazgarrik agertzen nanokonpositean, honek nanopartikulen dispersioa PMMA *brush*-ekin hobetua izan dela adierazten duelarik. Lamelen puztea baieztatuz, altuera irudietan nanopartikulak PMMA domeinuetan ikus daitezke. Are gehiago, nanopartikulen presentzia frogatuz, % 5 nanopartikula duen nanokonpositearen morfologia aldatzen hasten da, lamela eta substratuarekiko perpendikularki kokatutako zilindroen (5.6.B1 Irudian zirkuluez markatua) arteko nahasketa sortuz. Nanopartikulak PMMA domeinuetan

kokatzeak blokeen arteko bolumen erlazioa aldatzen du, eta honek oreka morfologia. PMMA domeinuetan dagoen nanopartikula kantitatea % 1 eta 2 nanopartikula duten nanokonpositeetako baina altuagoa denez, bolumen erlazioa aldatu egiten da, morfologia aldaketa eraginez. Nanopartikulen kokatze espezifikoak eragindako morfologia aldaketak beste autore batzuek ere bilatu izan dituzte (Gutierrez et al. 2009, Xu et al. 2008). Gutierrez et al.-ek ikusi zuten PS-*b*-PMMA film meheak 48 orduz azetona lurrinetan eduki ostean, % 5 eta 10 nanopartikula zituzten nanokonpositeen morfologia egitura hexagonalean pilatutako zilindroetatik lamela lerrokatuetara eraldatzen zela. Xu et al.-ek pisu molekular desberdineko PMMA-z eraldatutako nanopartikula magnetikoak *annealing* termikoz trataturiko PS-*b*-PMMA film meheetan dispersatu zituzten. Pisu molekular baxuena (2.700 g/mol) zuten *brush*-ekin eraldaturiko nanopartikulen kasuan, kontzentrazioa % 4 ingurukoa zenean, nanokonpositeen morfologia gainazalarekiko perpendikularki kokatutako lameletatik, perpendikularki eta paraleloan kokatutako lamelen nahaste batetara pasatzen zen, nanopartikulen kontzentrazioa % 10-ekoa baino altuagoa zenean nanoegitura lamelarra hausten zelarik. Polimero *brush*-en pisu molekularra handitzean (35.700 g/mol) nanopartikulek elkartzeko joera zutela erakutsi zuten, kopolimeroa tipula-itxurako eraztun moduan jarritz beraien inguruan. Gure kasuan, nanokonpositeen morfologia PMMA-z eraldatutako nanopartikulen kontzentrazioa % 2 eta 5 artean dagonean aldatzen da, egituratzea oztopatuko duen aglomeraturik sortu gabe.

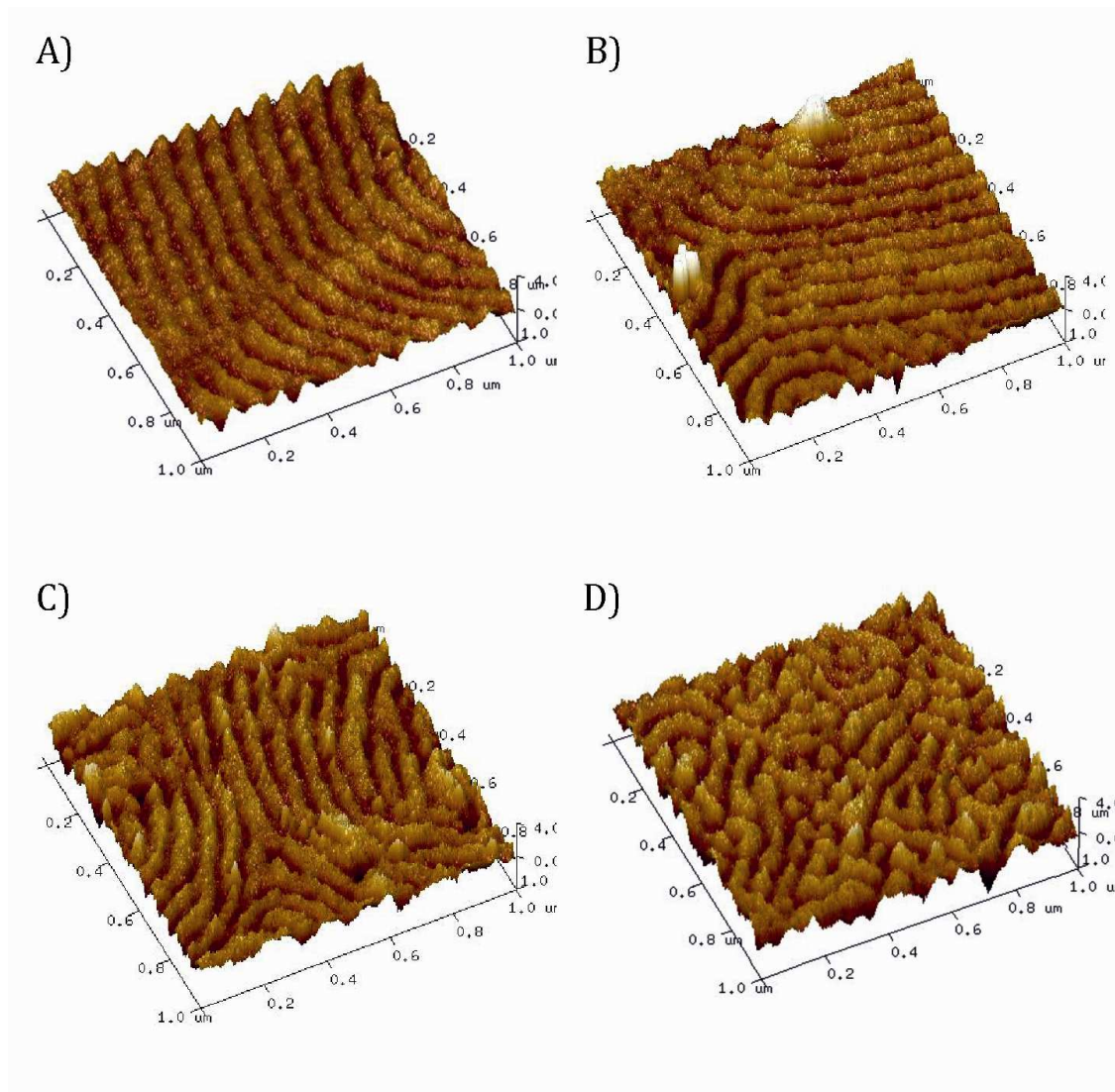
Nanopartikulak PMMA *brush*-ez eraldatzeak dispersioa eta kokapena hobetzen dituela argiago ikusi asmoz, % 2 nanopartikula soil, silanizatutako eta PMMA-z eraldatuako nanopartikula dituzten nanokonpositeen AFM irudiak 5.7 Irudian agertzen dira. Eraldatu gabeko nanopartikulek kopolimeroaren egitura guztiz apurtzen duten bitartean (5.7.A Irudia), nanopartikulak MPTS bidez eraldatutakoan morfologia lamelarra mantendu egiten da, nahiz eta nanopartikulek elkartzeko joera izan, 5.7.B Irudian ikus daitekeen bezala. Azkenik,

PMMA bidez nanopartikulen gainazala eraldatzean nanopartikulak ongi dispersatzen dira, PMMA domeinuetan selektiboki kokatuz, eta nanokonpositeen morfologia lamelarra mantenduz % 1 eta 2 nanopartikula duten filmen kasuan.



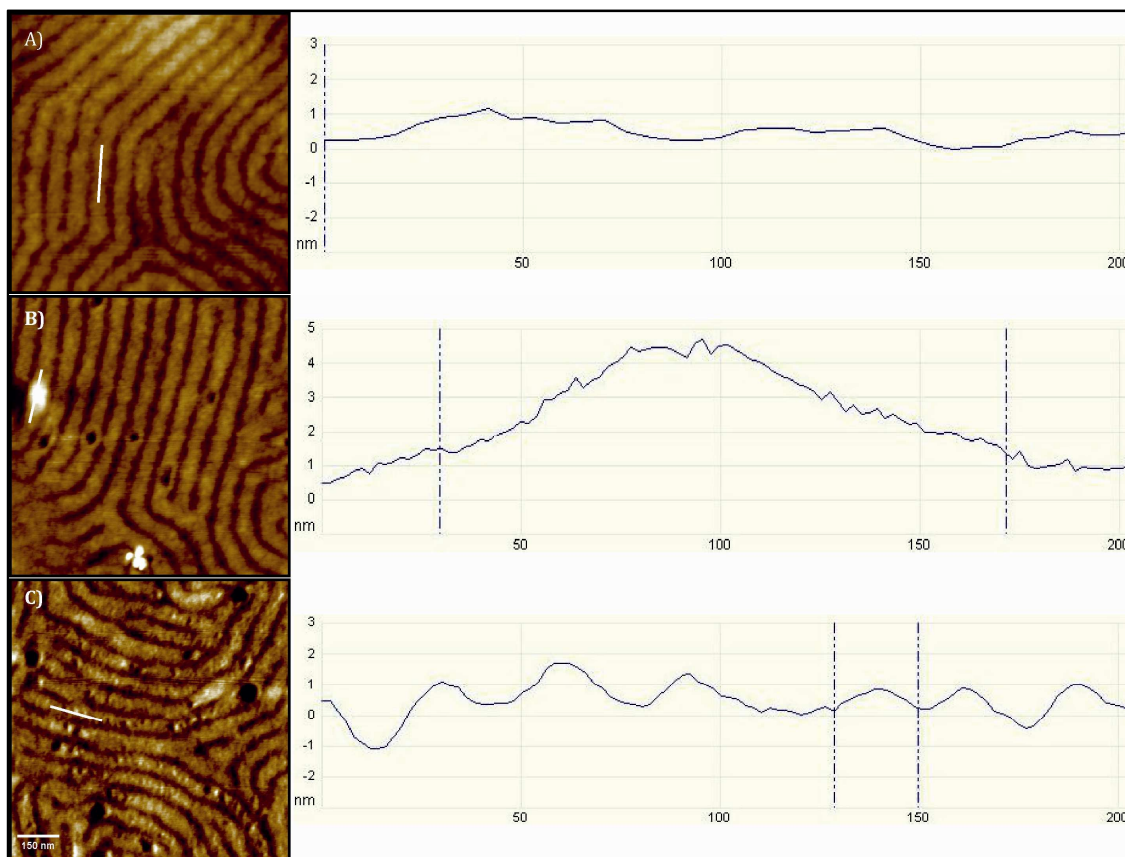
5.7 Irudia. Pisuan % 2 A) nanopartikula soil, B) silanizatutako eta C) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonposite film meheen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak, azetona lurrinetan 16 orduz eduki ondoren

5.8 Irudian erakusten diren hiru dimentsiotako AFM irudietan hobeto ikus daiteke nanopartikulek kopolimeroaren morfologian duten eragina. 5.8.A Irudian ikus daitekeen bezala, kopolimero soilari dagokionez lamelen altuera jarraitua da, ez-jarraitasun nabarmenik gabea. Silanizatutako nanopartikulak gehitzean (5.8.B Irudia) goragune batzuk agertzen direla ikus daiteke, PMMA domeinuetan kokatuak. Goragune hauetaz gain, lamelen altuera jarraitua dela esan daiteke. Goragune hauek MPTS silanoa txertatuta duten nanopartikulen agregatuak adieraz ditzakete, PMMA domeinuetan kokatuak bateragarritasuna hobetu izanaren ondorioz. Hala eta guztiz ere, dispersio egokirik ez da lortu, gainontzeko kopolimeroan zehar nanopartikulen presentzia mespretxagarria izanik. 5.8.C eta D irudietan azaltzen diren % 2 eta 5 PMMA-z eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen 3D-tako AFM irudietan, bestalde, nanopartikulen presentzia PMMA domeinuetatik irteten diren puntu moduan ikus daiteke. PMMA-z eraldatutako nanopartikulak dituzten nanokonpositeen PMMA lamelen gainazala jada ez da jarraitua, 3D-tako altuera irudietan ez-jarraitasun txikiak ikus daitezke, PMMA domeinuetatik irteten diren puntu moduan. Honek nanopartikulak PMMA domeinu guztian zehar ongi kokatuak izan direla iradokitzen du, dispersioaren hobekuntza berretsiz, silanizatutako nanopartikulen kasuarekin alderatuz. PMMA-z eraldatutako nanopartikulak % 5-eko kontzentrazioan dituzten nanokonpositeen 3D-tako altuera irudietan ere, PMMA domeinuen gainazala jarraitua ez dela ikus daiteke, nanopartikulak domeinuetatik irteten diren puntu bezala identifika daitezkeelarik. Pisuan eraldatutako % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeei dagozkien irudiak konparatuz gero, aurrez aipaturiko morfologia aldaketa berretsi daiteke. Kontzentraziorik baxuenean morfologia lamelarra mantendu egiten da, aldiz, nanopartikula kantitate handiagoetan morfologia lamelarraren eta zilindrikoaren arteko nahastea lortzen da, aurrez aipatu bezala.



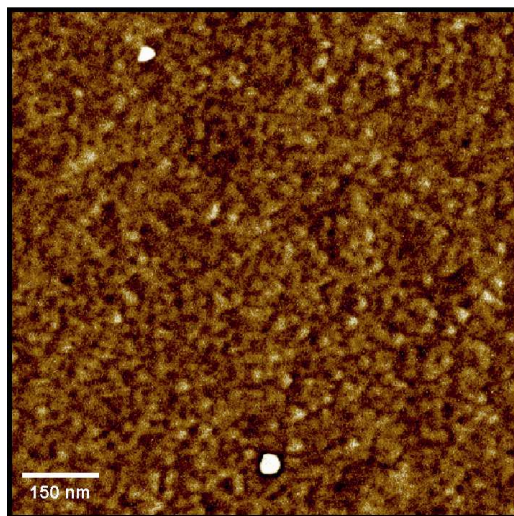
5.8 Irudia. A) Blokezko kopolimero, B) % 2 silanizatutako nanopartikula eta PMMA bidez eraldatutako C) %2 eta D) % 5 nanopartikula duten nanokonposite film meheen 3D-tako AFM altuera irudiak, azetona lurrunetan 16 orduez eduki ondoren

5.9 Irudian AFM bidez lortutako altuera eta profil irudiak ikus daitezke blokezko kopolimeroarentzat, eta % 2 silanizatutako eta PMMA-z eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeentzat. Profil hauetan argi ikus daiteke nanopartikulek PMMA domeinuetan duten eragina. Kopolimero soilaren kasuan PMMA domeinuak jarraituak dira, aldez, silanizatutako nanopartikulak gehitzean goragune batzuk sortzen dira lameletan. PMMA bidez eraldatutako nanopartikulek PMMA domeinuetan duten dispersio egokia ere profiletan ikus daiteke.



5.9 Irudia. A) PS-*b*-PMMA kopolimeroaren eta pisuan % 2 B) silanizatutako eta C) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altuera eta profil irudiak

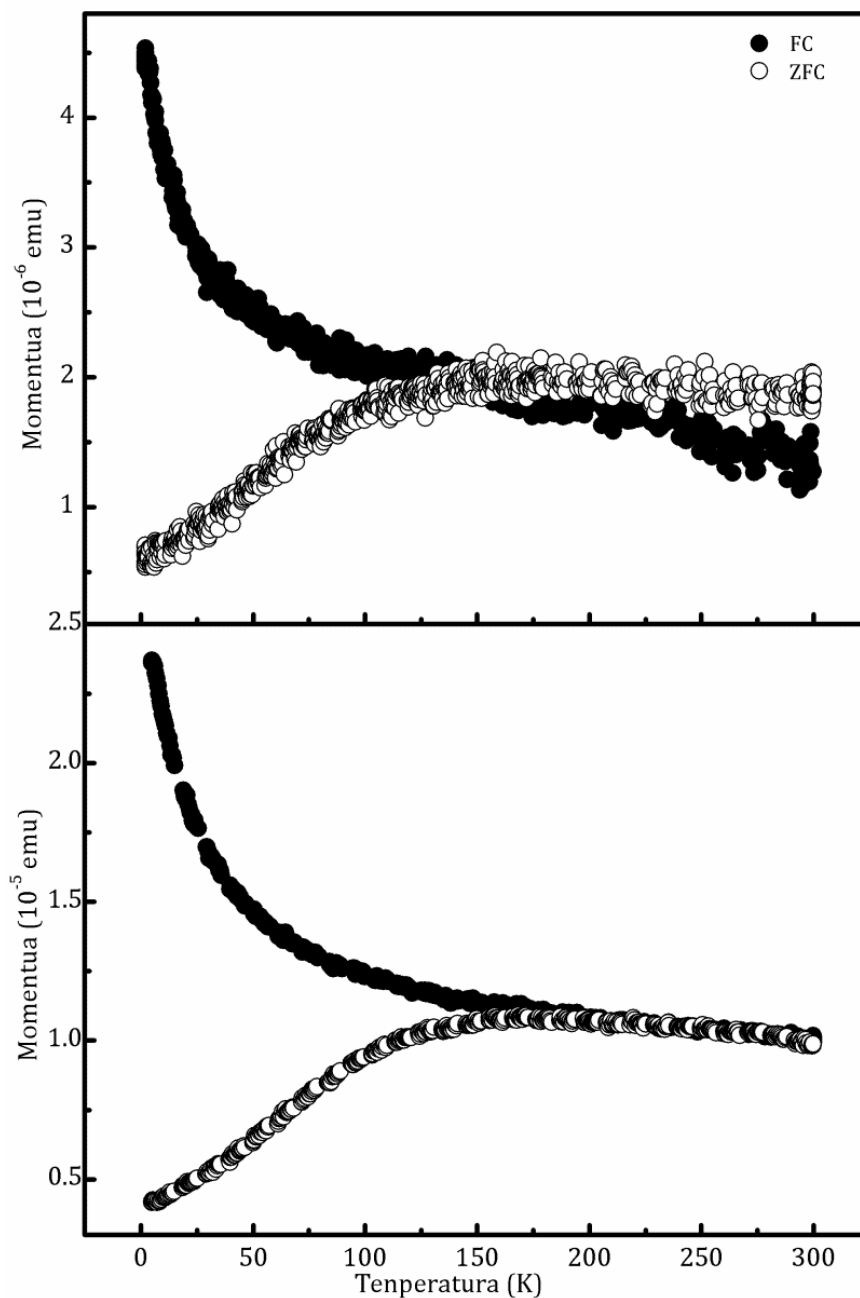
Nanopartikulak hobeto begiztatu eta beraien tamainaren ideia hurbildu bat lortu asmoz, PMMA *brush*-ak txertatuta dituzten nanopartikulekin prestatutako nanokonpositeak termikoki degradatuak izan ziren, zati organikoa kentzekotan. Adibide gisa, 5.10 Irudian % 5 nanopartikula duen termikoki degradatu ondorengo nanokonpositearen AFM irudia ikus daiteke. Nanopartikulen agregatuen tamainak 20 eta 40 nm bitartean daude aztertutako lagin guztietan, kokatuta daudeneko PMMA domeinuen tamaina baino txikiagoak. Honekin argi geratu da, nanopartikulen tamaina nominala 9 nm ingurukoa izanik, nanopartikulak elkartu egiten direla. Neurtutako tamainak 5.9.C irudian lortutako neurketekin bat datoz. 4. kapituluaz azaldu den moduan, ziurrenik agregatu hauek nanopartikulak *grafting through* metodoaz funtzionalizatzerakoan sortzen dira, eta ez nanokonpositeak prestatzerakoan.



5.10 Irudia. Pisuan % 5 PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duen nanokonpositearen degradazio termiko ondorengo fase irudia

5.3.3. KARAKTERIZAZIO MAGNETIKOA

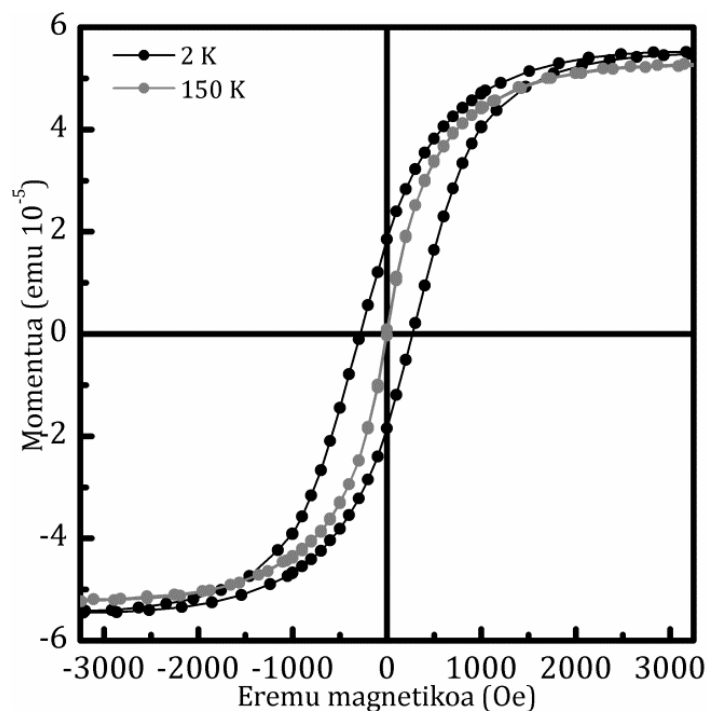
5.11 Irudian VSM bidez lortutako % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositen ZFC/FC kurbak ikus daitezke. Nanokonposite organiko/inorganikoek giro tenperaturaren portaera superparamagnetikoa duten bitartean, tenperatura baxuetan portaera eta ferromagnetikoa azaltzen dute (Zeng et al. 2006, Bean and Livingston 1959). Blokeo tenperaturaren azpitik ($T_B \sim 175$ K) FC eta ZFC magnetizazio kurbak ez datoz bat, momentu magnetikoen domeinu bakarra dute, anisotropia bidez finkatua, T_B -ren gainera termikoki desordenatuta daudelarik. Bi laginek joera bera erakusten dute, bi kasuetan T_B -k bat egiten dutelarik. Parametro hau nanopartikulen tamainarekin zuzenki erlazionatua dago (2. kapituluko 2.4 atalean azaldu den Néel-Brown-en adierazpenetik eratorri daitekeen moduan), edota sor litezkeen agregatuen tamainarekin. 4. kapituluan azaldu den bezala, posible da agregatuak nanopartikulak disoluzioan zeudenean sortu izana, film meheen prestaketaren aurretik. Honek *grafting through* bidezko polimerizazioan zehar agregatu txikiak sor daitezkeela dioen hipotesia indartzen du, 4. kapituluan aipatu den moduan.



5.11 Irudia. 100 Oe-tan lortutako ZFC/FC kurbak % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeetan

Gainera, nanokonpositeen M vs B neurketak ere egin dira 2 eta 150 K-etan. 5.12 Irudiak, PMMA-z eraldatutako % 5 nanopartikula duen nanokonpositearen M vs B kurbak erakusten ditu. Blokeo temperaturaren azpitik, 2 K-etan, kurba histeretikoa lortzen da, koertzibitatea 270 Oe ingurukoa izanik, erremanentzia $1,8 \cdot 10^{-5}$ emu-takoa den bitartean. 150 K-etan histeresia desagertu egiten da, eta bai koertzibitatea eta baita erremanentzia ere zero bilakatzen dira,

nanokonpositeen portaera superparamagnetikoa erakutsiz (Schulz et al. 2010, Xu et al. 2009).



5.12 Irudia. Pisan % 5 nanopartikula dituen nanokonpositeari dagozkion M vs B kurbak 2 eta 150 K-etan

5.4. ONDORIOAK

Kapitulu honetatik hurrengo ondorioak lor daitezke PS-*b*-PMMA kopolimeroan eta γ -Fe₂O₃ nanopartikuletan oinarritutako nanokonposite film meheen sintesi eta karakterizazioari buruz. Kopolimero filmak azetona (PMMA-rekiko disolbatzaile selektiboa) lurrinetan eduki dira 16 orduz, morfologia lamelarra lortu asmoz. Nanopartikula soilekin prestatutako nanokonpositeetan morfologia lamelarra hautsi egin da, matrizearen eta nanopartikulen arteko bateragarritasun baxua dela eta. Nanopartikulak MPTS bidez eraldatuak izan dira orduan, kopolimeroaren PMMA domeinuekin bateragarritasuna hobetu asmoz. Nanopartikula hauek gehitzean nanoegitura lamelarra mantentzen da, dispersioa hobetuz, baina nanopartikulek elkartzeko joera izaten jarraitzen dute. Dispersioa hobetu eta

nanopartikulak selektiboki kokatzeko nanopartikulen gainazala PMMA *brush*-ekin eraldatu da *grafting through* teknika erabiliz. Behin nanopartikulak eraldatuak izandakoan hauek ongi dispersatu dira PMMA domeinuetan, morfologia lamelarra mantenduz kontzentrazioa % 1 eta 2-koa denan. Nanopartikulen kantitate altuagoetan (% 5) morfologia aldatzen hasten da, lamela eta egitura hexagonalean pilatutako zilindroen arteko nahasketa bat lortuz. Honek nanopartikulak PMMA domeinuetan kokatu izana frogatzen du, hauen bolumena handituz, kopolimeroaren bolumen erlazio aldatuz, eta ondorioz, oreka morfologia. PMMA domeinuetan kokatutako nanopartikulen tamaina nanopartikula bakunena baino handiagoa dela aurkitu denez, badirudi nanopartikula bakarra baino gehiago daudela PMMA domeinuetan. Aglomeratu txiki hauek *grafting through* prozesuan zehar sor litezke, nanopartikulak polimero kate desberdinez elkartuz, nanopartikula eta PMMA kateez osatutako sare moduko bat lortuz. Hala ere, nanopartikula agregatu hauek PMMA domeinuak baino txikiagoak dira, kopolimeroen morfologia hausten ez dutelarik. Amaitzeko, nanokonpositeen portaera superparamagnetikoa frogatu da neurketa magnetikoen bidez, nanopartikulen propietateak nanokonpositeei transferitu zaizkiela ikusiz.

5.5. ERREFERENTZIAK

Anastasiadis S.H., Russell T.P., Satij, S.K. and Makjarzak C.F., Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films. *Phys Rev Lett* **1989**, 62, 1852-1855

Bean C.P. and Livingston J.D., Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, S120

Cano L., Di Mauro A.E., Striccoli M., Curri M.L. and Tercjak A., Optical and Conductive Properties of As-Synthesized Organic Capped TiO₂ Nanorods Highly Dispersible in Polystyrene-blockpoly(methyl methacrylate) Diblock Copolymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 11805-11814

Chakkalakal G.L., Abetz C., Vainio U., Handge U.A. and Abetz V., Influence of rheology and morphology on foaming of PS-b-PMMA diblock copolymers and their composites with modified silica nanoparticles. *Polymer* **2013**, 54, 3860-3873

Green P.F., Christenson T.M. and Russell T.P., Ordering at diblock copolymer surfaces. *Macromolecules* **1991**, 24, 252-255

Green P.F., Christenson T.M., Russell T.P. and Jerome R., Equilibrium surface composition of diblock copolymers. *J Chem Phys* **1990**, 92, 1478-1482

Gutierrez J., Garcia I., Tercjak A. and Mondragon I., The effect of thermal and vapor annealing treatments on the self-assembly of TiO₂/PS-b-PMMA nanocomposites generated via the sol-gel process. *Nanotechnology* **2009**, 20, 225603 (9 pp)

Hailu S., Samant S., Grabowski C., Durstock M., Karim A. and Raghavan D., Synthesis of Highly Dispersed, Block Copolymer-Grafted TiO₂ Nanoparticles Within Neat Block Copolymer Films. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2015**, 53, 468-478

Kim S., Yoo M., Kang N., Moon B., Kim B.J., Choi S.-H., Kim J.U. and Ban J., Nanoporous Bicontinuous Structures via Addition of Thermally Stable Amphiphilic Nanoparticles within Block Copolymer Templates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 5659-5666

Limary R., Swinnea S. and Green P.F., Stability of Diblock Copolymer/Layered Silicate Nanocomposite Thin Films. *Macromolecules* **2000**, 33, 5227-5234

Lopes W.A. and Jaeger H.M., Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds. *Nature* **2001**, 414, 735-738

Nyström D., Antoni P., Malmström E., Johansson M., Whittaker M. and Hult A., Highly-Ordered Hybrid Organic/inorganic Isoporous Membranes from Polymer Modified Nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 524-528

Pang X., He Y., Jiang B., Iocozzia J., Zhao L.Z., Guo H., Liu J., Akinc M., Bowler N., Tanb X. and Lin Z., Block copolymer/ferroelectric nanoparticle nanocomposites. *Nanoscale*, **2013**, 5, 8695-8702

Peng J., Wei Y., Wang H., Li Y. and Han Y., Solvent induced sphere development in symmetric diblock copolymer thin films. *Macromol Rapid Commun* **2005**, 26, 738-742

Rodriguez M.A., Liso M.J., Rubio F. Rubio J. and Oteo J.L., Study of the reaction of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS) with slate surfaces. *Journal of Material*

Science 1999, 35, 3867–3873

Russell T.P., Coulon G., Deline V.R. and Miller D.C., Characteristics of the surface-induced orientation for symmetric PS-*b*-PMMA diblock copolymer. *Macromolecules* **1989**, 22, 4600-4606

Schlage K., Couet S., Roth S.V., Vainio U., Ruffer R., Abul Kashem M.M., Müller-Buschbaum P. and Röhlberger R., The formation and magnetism of iron nanostructures on ordered polymer templates. *New Journal of Physics* **2012**, 14, 043007

Schulz L., Schirmacher W., Omran A., Shah V.R., Böni P., Petry W. and Müller-Buschbaum P., Elastic torsion effects in magnetic nanoparticle diblock-copolymer structures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 346008 (6pp)

Xia X., Metwalli E., Ruderer M.A., Körstgen V., Busch P., Böni P. and Müller-Buschbaum P., Nanostructured diblock copolymer films with embedded magnetic nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23, 254203 (9pp)d

Xu C., Ohno K., Ladmiral V. and Composto R.J. Dispersion of polymer-grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers. *Polymer* **2008**, 49, 3568-3577

Xu C., Ohno K., Ladmiral V., Milkie D.E., Kikkawa J.M. and Composto R.J., Simultaneous Block Copolymer and Magnetic Nanoparticle Assembly in Nanocomposite Films. *Macromolecules* **2009**, 42, 1219-1228

Xuan Y., Peng J., Cui L., Wang H., Li B. and Han Y., Morphology development of ultrathin symmetric diblock copolymer film via solvent vapor treatment. *Macromolecules* **2004**, 37, 7301-7307

Yan H., Zhang X.-h., Wei L.-q., Liu X.-g. and Xu B.-s., Hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles via oleic acid and poly(methyl methacrylate)-grafting surface modification. *Powder Technology* **2009**, 193, 125-129

Yang P., Wang S., Teng X., Wei W., Dravid V.P. and Huang L., Effect of Magnetic Nanoparticles on the Morphology of Polystyrene-*b*-Poly(methyl methacrylate) Diblock Copolymer Thin Film. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 23036-23040

Yao Y., Metwalli E., Niedermeier M.A., Opel M., Lin C., Ning J., Perlich J., Roth S.V. and Müller-Buschbaum P., Nano- and Microstructures of Magnetic Field-Guided Magnetite Nanoparticles in Diblock Copolymer Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 5244–5254

Zeng H., Black C.T., Sandstrom R.L., Rice P.M., Murray C.B. and Sun S., Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays. *Physical Review B* **2006**, 73, 020402(R)

Zhao Y., Saijo K. and Hashimoto T., Order–Disorder Transition of Nanocomposites: Polystyrene-*b*-Poly(methyl methacrylate) with Palladium Nanoparticles. *Macromolecules* **2013**, 46, 957–970

6. kapitulua

**SBM TRIBLOKEZKO KOPOLIMEROAN ETA PS- EDOTA PMMA-z
ERALDATUTAKO NANOPARTIKULETAN OINARRITUTAKO
NANOKONPOSITEEN SINTESI ETA KARAKTERIZAZIOA**

6.1. SARRERA

ABC motako kopolimeroek nanoegitura desberdin eta konplexuak eratzeko duten gaitasuna dela eta autore ugari ikertu dute beraien portaera morfologikoa. Ildo honetan, Löbbling et al.-ek poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poli(*tert*-butil metakrilato) (SBT) kopolimeroaren auto-egituratzea aztertu zuten masan, egonkortasuna espero baino eremu zabalagoan aurkitu zutelarik (Löbbling et al. 2015). Hückstädt et al.-ek blokeen ordenak morfologian duen eragina ikertu zuten poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poli(2-binil piridina) (SBV) eta polibutadieno-*b*-poliestireno-*b*-poli(2-binil piridina) (BSV) kopolimeroen bidez, hauen arkitektura erabakigarria dela ondorioztatuz (Hückstädt et al. 2000). Nagpal et al.-ek simulazio bidez triblokeko kopolimero linealen morfologia desberdinak aurreikusi zituzten konposizio eta interakzio indarren arabera, baita masan eta film mehe gisa egon daitezkeen diferentziak ere (Nagpal et al. 2011). ABC motako kopolimeroek film mehe moduan sortzen dituzten morfologiak ere izan dira ikertuak. Fukunaga et al.-ek substratuak sortutako morfologietan duen eragina aztertu zuten, poliimida eta silizio oxidoa bezalako substratuekin lorturiko morfologia ezberdinak azalduz (Fukunaga et al. 2003). Elbs et al.-ek poliestireno-*b*-poli(2-binil piridina)-*b*-poli(*tert*-butil metakrilato)-ak (SVT) disolbatzaileen bapore bidezko *annealing*-ean tratatu ostean eratutako egituren arteko diferentziak aztertu zituzten disolbatzaile desberdinak erabiliz (Elbs et al. 2002).

Lan honetan erabilitako poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poli(metil metakrilato) (SBM) triblokeko kopolimeroaren antzeko kopolimeroei dagokienez ere aurki daitezke zenbait lan bibliografian. Kirschich et al.-ek SBM kopolimeroa poli(2,6-dimetil-1,4-fenil eter) (PPE) eta poliestireno-*co*-poliakrilinitrilo (SAN) bateragarri egiteko erabili zuten (Kirschich et al. 2004). Kabir et al.-ek domeinu desberdinen deformazio eta orientazioak eragindako morfologia aldaketak aztertu zituzten, polibutadieno (PB) isomeroen (1,2 edo 1,4) eragina aztertuz. 1,2 isomerodun SBM

kopolimeroareztat PB blokearen morfologia lamelarra eta zilindrikoa batera ageri zirela aurkitu zuten, 1,4 isomeroa duen SBM kopolimeroaren kasuan, aldiz, ongi bereizitako egitura lamelarrak soilik aurkitu zituztelarik (Kabir et al. 2012). Higuchi et al.-ek egitura helikoidal desberdinak aurkitu zituzten SBM kopolimeroarentzat, forma helikoidaleko PB domeinuak hexagonalki pilatutako PS zilindroen inguruan zeudelarik, PMMA matrize baten baitan (Higuchi et al. 2013). Ritzenthaler et al.-ek nanoegituratutako sistema termoeogonkorrak lortu zituzten epoxi matrizea SBM kopolimeroarekin eraldatuz (Ritzenthaler et al. 2003), lehenengo aldiz ABC motako kopolimeroak epoxian oinarritutako sistemak nanoegituratzeko duten gaitasuna erakutsiz.

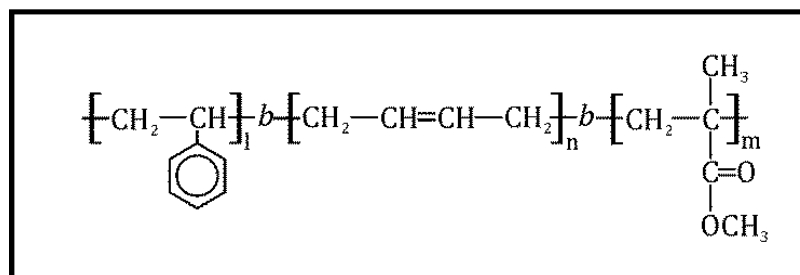
ABC motako triblokezko kopolimeroek aldaberatasun handia erakutsi arren, AB edota ABC motako kopolimeroekin konparatuz nanoegitura gehiago sortzeko duten gaitasuna dela eta, mota honetako kopolimeroak apenas erabili izan dira nanokonposite organiko/inorganikoak prestatzeko. Choi et al.-ek, silikato laminarrekin eraturiko nanokonpositeak aztertuz, ABA edo ABC motako triblokezko kopolimeroak eta hidroxilazio mailak buztinaren dispersioan duten eragina aztertu zuten, funtzionalizazio egokiak dispersioa nabarmen hobetzen zuela ikusiz (Choi et al. 2004). Toombes et al.-ek polietileno-*alt*-polipropileno-*b*-poli(etileno oxido)-*b*-poly(*n*-hexil metakrilato) (PEP-*b*-PEO-*b*-PHMA) triblokezko kopolimero eta aluminosilikatoekin material hibridoak prestatu zituzten, aluminosilikatoak PEO domeinuetan konfinatuta zeudelarik, hexagonalki egituratutako patroian morfologia lamelarra lortuz, non lamelak gainazalarekiko paraleloan zeuden (Toombes et al. 2008). Stefik et al.-ek poliisopreno-*b*-poliestireno-*b*-poli(etileno oxido)-zko (ISO) kopolimero desberdinak erabili zituzten ordena altuko nanokonpositeak lortzeko alumino silikato eta niobiozko soluzio koloidalak erabiliz, kopolimeroa nanokonpositeetatik ezabatuz material oxido mesoporosoen sintesi erraz eta zuzena ahalbidetu zuelarik (Stefik et al. 2009).

Kapitulu honetan deskribatutako lanaren helburu nagusiak SBM triblokeko kopolimeroan eta PS nahiz PMMA *brush*-ekin eraldatutako maghemitazko nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeen prestaketa eta karakterizazioa dira. Nanopartikula soil edota PS edo PMMA-rekin eraldatutako nanopartikulak gehitzearen eragina aztertu da. Nanokonpositeen morfologia AFM bidez aztertu da, karakterizazio termikoa DSC bidez eta propietate magnetikoen azterketa VSM bidez karakterizatu. Gure ezagupenari dagokionez behintzat, lehen aldia da ABC motako triblokeko kopolimero eta metal oxidozko nano-betegarri magnetikoetan oinarritutako nanokonpositeak prestatzen direla.

6.2. MATERIALAK ETA METODOAK

6.2.1. MATERIALAK

Betegarri inorganiko gisa 9 nm-ko tamaina nominala eta 1,08-ko polidispersitate duten maghemitazko nanopartikulak erabili dira, Integram Technologies-en erosiak. Nanopartikulen gainazalari polimero kateak hazteko beharrezkoa den binilo taldea gehitzeko erabilitako silanoa MPTS da, ABCR-tik erositako % 98-ko purutasunarekin. Polimerizazio erreakzioaren hasarazlea AIBN izan da, gehiago purifikatu gabe erabili dena. *Brush* polimerikoak sintetizatzen erabilitako monomeroak estirenoa eta MMA izan dira, Aldrich-etik erosiak % 99-ko purutasunarekin, CaH₂-rekin nahasi ondoren presiopean destilatu direlarik purifikatu asmoz. SBM kopolimeroa, M_n 96.142 g/mol-etakoa duena, Repsol-ek hornitua izan da, bere konposizioa $f_{PS}=0,3$, $f_{PB}=0,4$ eta $f_{PMA}=0,3$ izanik. Bere egitura kimikoa 6.1 Eskeman ikus daiteke. Toluenoa eta THF-a, biak Aldrich-etik erosiak, izan dira lan honetan nanokonpositeak prestatzeko erabilitako disolbatzaileak.



6.1 Eskema. SBM kopolimeroaren egitura kimikoa

6.2.2. METODOAK

6.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa

Nanopartikulen funtzionalizazioa 4. eta 5. kapituluetak 4.2.2.1 eta 5.2.2.1 ataletan azaldutako prozedura jarraituz burutu da.

6.2.2.1.1. Silanizazio prozesua

4. kapituluko 4.2.2.1.1 atalean azaldutako prozedura jarraituz egin da.

6.2.2.1.2. PS eta PMMA *brush*-en haztea *grafting through* bidez

Nanopartikulen gainazalaren eraldatzea PS *brush*-ekin 4. kapituluko 4.2.2.1.2 atalean azaldutako prozedura jarraituz burutu da, eta PMMA *brush*-ekin 5. kapituluko 5.2.2.1.2 atalean azaldutako prozedura jarraituz.

6.2.2.2. Nanokonpositeen prestaketa

Funtzionalizazioak nanopartikulen dispersioan edota nahi den domeinuan selektiboki kokatzerako orduan duen eragina aztertu asmoz, nanokonpositeak SBM kopolimeroa nanopartikula soilez eta PS eta PMMA *brush*-ez eraldatutako nanopartikulekin prestatu dira. Nanopartikulak, lehenik, toluenoan dispersatu

dira 2 orduz sonikatuz, eta ondoren SBM kopolimeroa gehitu da. Film meheak siliziozko substratuetan *casting* metodoaz prestatu dira, SBM kopolimeroaren tolueno disoluzioak erabiliz, % 5-eko kontzentrazioan. Nanokonpositeak pisuan % 1, 2 eta 5 nanopartikula dituztelarik prestatu dira.

6.2.2.3. Karakterizazio teknikak

6.2.2.3.1. FTIR

Teknika hau nanopartikulen eraldaketa baieztatzeko erabili da. Espektrorik infragorriak Nicolet Nexus 670 Spectrometer-a erabiliz egin dira, 3. kapituluko 3.2.2.3.3 atalean deskribatu den moduan.

6.2.2.3.2. TGA

Teknika hau nanopartikulen gainazaleko hidroxilo taldeen kantitatea, txertatutako silano kantitatea eta txertatutako PS eta PMMA *brush*-ei dagokien masa galera determinatzeko erabili da, azken hauek polimerizazio erreakzioen arrakasta baieztatzen dutelarik. TGA termogramak TGA/SDTA-851e gailua erabiliz egin dira, 10 °C/min-ko berotze abiadurarekin ekorketak 25 °C-tatik 750 °C-tara burutuz N₂ atmosferan, 3. kapituluko 3.2.2.3.4 atalean azaldu den bezala.

6.2.2.3.3. AFM

Teknika hau blokezko kopolimero film meheen, eta nanopartikula soil nahiz PS edota PMMA *brush*-ekin eraldaturiko nanopartikulak dituzten nanokonpositeen morfologia aztertzeko erabili da. Entseguak *tapping* moduan egin dira Dimension Icon Nanoscope V (Bruker) ekipoa erabiliz, 3. kapituluko 3.2.2.3.6 atalean deskribatu den moduan.

6.2.2.3.4. DSC

DSC entseguen bidez PS eta PMMA blokeen beira-trantsizio temperaturak (T_g) aztertu dira, kopolimero soilean zein nanokonpositeetan, nanopartikulak gehitzeak T_g -an izan dezakeen eragina aztertu asmoz. Neurketak *Mettler Toledo DSC-822* ekorketa bidezko kalorimetroan egin dira, Sample Robot TSO 801 RO gailu bat erabiliz. Neurketak 25 eta 160 °C artean egin dira 10 °C/min-ko berotze abiadurarekin zigilatutako aluminiozko kapsuletan, purga gisa N_2 erabiliz (10 mL/min).

6.2.2.3.5. VSM

Karakterizazio magnetikoa Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) ekipoarekin burutu da Legin Bibratzaileen Magnetometro aukera erabiliz, histeresi kurbak 2, 225 eta 300 K-etan neurtu direlarik. Teknika hau 4. kapituluko 4.2.2.3.4 atalean deskribatu da.

6.3. EMAITZAK ETA EZTABAITA

6.3.1. FUNTZIONALIZATUTAKO NANOPARTIKULEN KARAKTERIZAZIOA

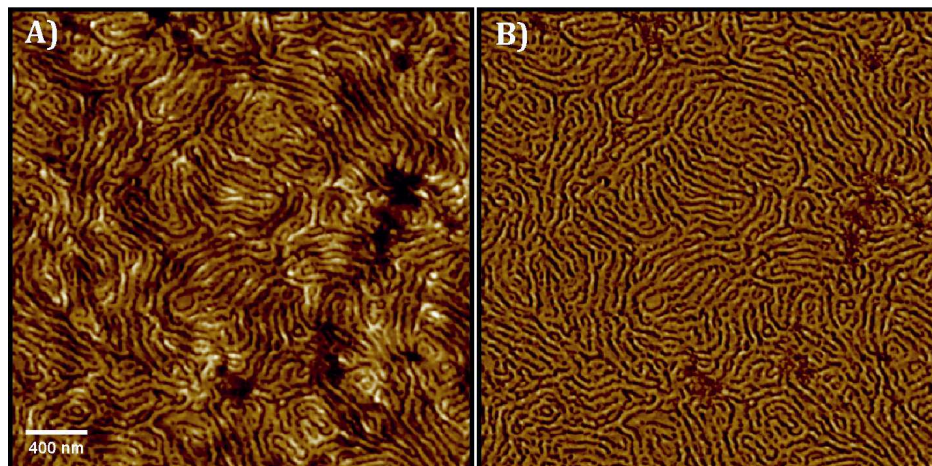
MPTS bidez eraldatutako nanopartikulen karakterizazioa 4. kapituluko 4.3.1 atalean ikusi da. Silanizazioaren arrakasta FTIR bidez frogatu da, MPTS-ari dagozkion banda nagusien begiztatzearekin, baita TGA bidez ere. TGA neurketetatik txertatutako silanoaren gainazal dentsitatea kalkulatu da (2,8 molekula/nm²), aurrez ikusi den bezala.

PS bidez eraldatutako nanopartikulen karakterizazioa 4. kapituluko 4.3.1 atalean ikusi da, eta PMMA bidez eraldatutakoena 5. kapituluko 5.3.2.1 atalean. Nanopartikuletan PS edota PMMA *brush*-ekin eginiko funtzionalizazioa FTIR bidez

frogatu da, polimero kate hauei dagozkien banda karakteristikokoak aurkitu baitira. TGA bidezko ekorketek ere *brush*-en presentzia baieztatu dute, dagokien pisu galera erakutsiz.

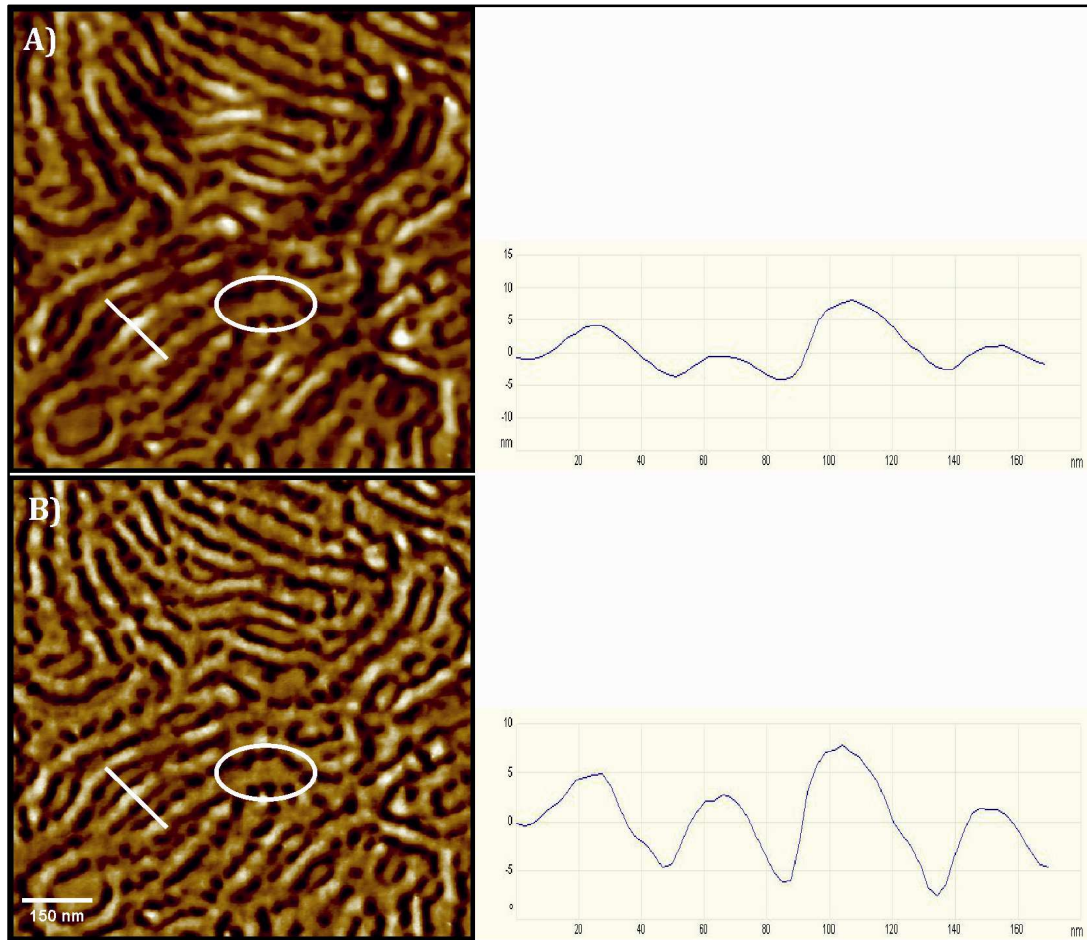
6.3.2. NANOKONPOSITEEN KARAKTERIZAZIOA

Lehen pausua triblokeko kopolimeroaren film meheen gainazal morfologia karakterizatzea izan da. 6.1 Irudian kopolimeroaren AFM irudiak ikus daitezke, morfologia lamelarra erakutsiz. Morfologia lamelarra ABC motako triblokeko kopolimeroen film meheetan lor daitekeen morfologietako bat da (Nagpal et al. 2011). Stadler et al.-ek SBM eta hauen analogo hidrogenatuek, poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-butileno)-*b*-poli(metil metarilato) (SEBM), eraturako morfologiak aztertu zituzten, bigarren kopolimeroaren kasuan blokeen arteko interakzioak handiagoak izanik. ABC motako kopolimeroen morfologiak determinatzerakoan interakzio parametroen garrantzia azpimarratu zuten, AB edota ABA motako kopolimeroekin alderatuz, hauetan morfologia finkatzerakoan konposizioa izanik faktore determinantea. Hala ere, interakzio parametroaren eragina, batez ere, erdiko blokearen kantitatea txikia denean, pisuko % 6 ingurukoa, ematen dela adierazi zuten. Lan honetan azaldutako kopolimeroaren antzeko konposizioa dutenentzat (bolumenean 30/40/30) egitura lamelarra espero daitekeela azaldu zuten (Stadler et al 1995). 6.1 Irudiko AFM irudietan PB domeinuak erraz bereiz daitezke domeinu ilun gisa, honek modulurik baxuena azaltzen baitu (Bai et al. 2014, Xu et al. 2009). PS eta PMMA domeinuak bereiztea, aldiz, zailagoa da, hauen modulua antzekoagoa baita.

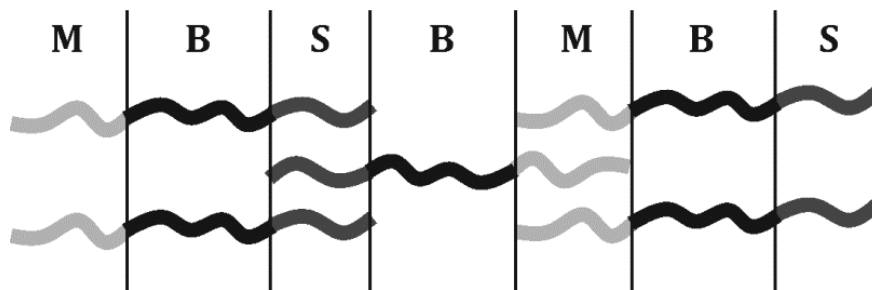


6.1 Irudia. SBM film meheen AFM altuera (A) eta fase (B) irudiak

Morfologia hobeto behatu eta PS eta PMMA domeinuak bereizteko, 6.2 Irudian triblokezko kopolimeroaren film meheen AFM-z lortutako altuera eta fase irudi handituak erakusten dira. PS eta PMMA domeinuak hobeto bereiz daitezke, PMMA domeinuak PS domeinuak baino argiago agertuz, azaltzen duten modulu altuxeagoagatik (Xu et al. 2009). Altuera eta fase irudietatik lortutako profilek ere (6.2 Irudia) SBM kopolimeroaren domeinuak hobeto bereizten laguntzen dute. Profil hauetan PB domeinuetatik lau domeinu irteten direla ikus daiteke, PB bigunena izanik behean geratzen delarik; lau domeinu hauek PS eta PMMA-ri dagozkie, bikoteka bereziak izan daitezkeelarik, beraien artean txandaka kokaturik. Altuenak PMMA domeinuei dagozkie, modulurik altuena duena baita. Irudi hauetatik SBM kopolimeroak morfologia lamelarra sortuz nanoegituratzen dela ondoriozta daiteke S-B-M-B ordenako segida bat eratuz, 71 nm inguruko batz besteko distantzia interlamelar batekin. Hala ere, segida honen etenaldi batzuk ere nabarmendu daitezke (6.2 Irudian zirkulu bidez markatuak), ematen duenez PS eta PMMA domeinuen elkartzeen ondorioz sortuak. 6.2 Eskeman lortutako egitura lamelar honen errepresentazio eskematiko bat ikus daiteke.



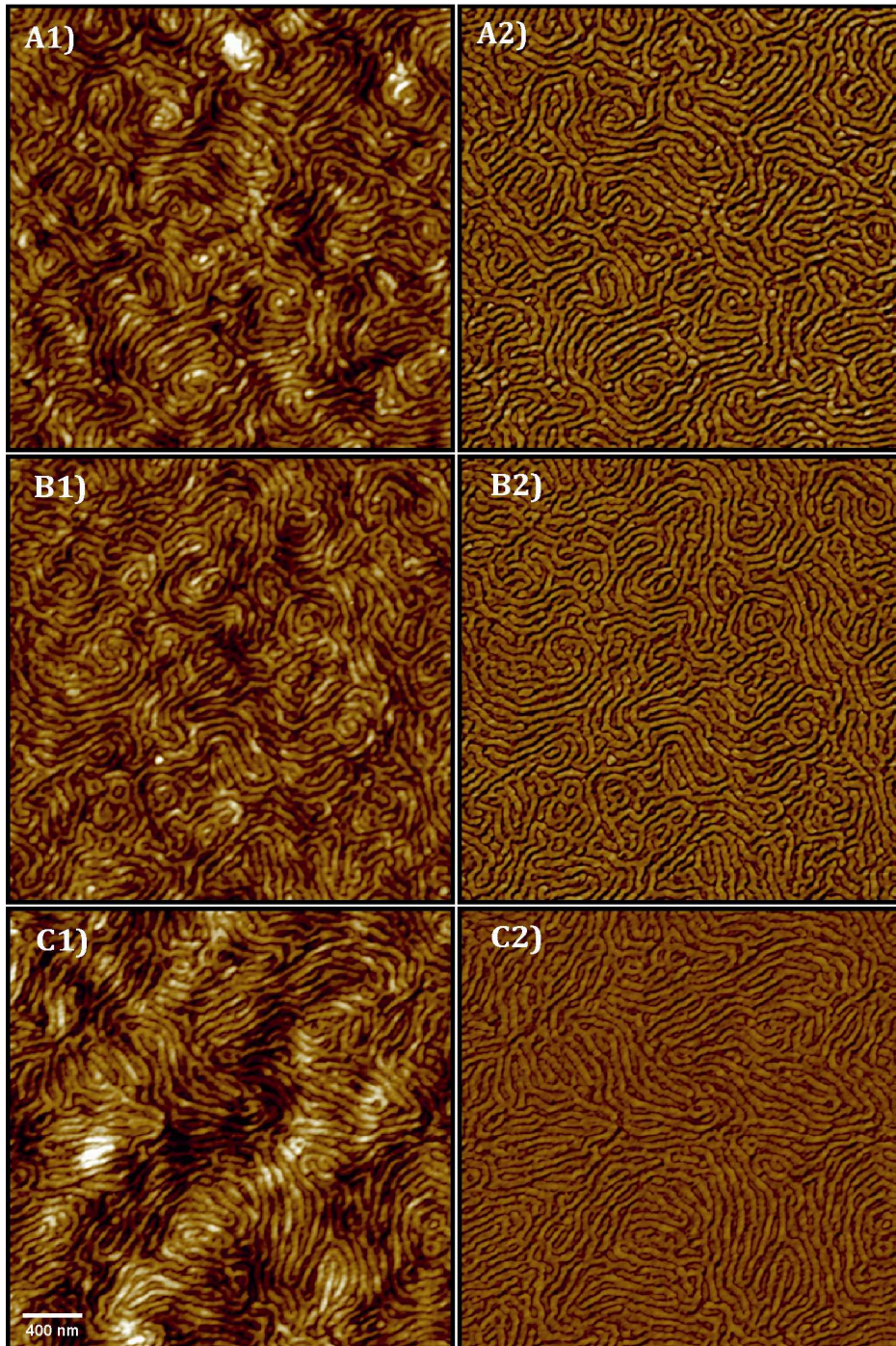
6.2 Irudia. SBM film meheen AFM altuera (A) eta fase (B) irudiak, dagozkien profilekin



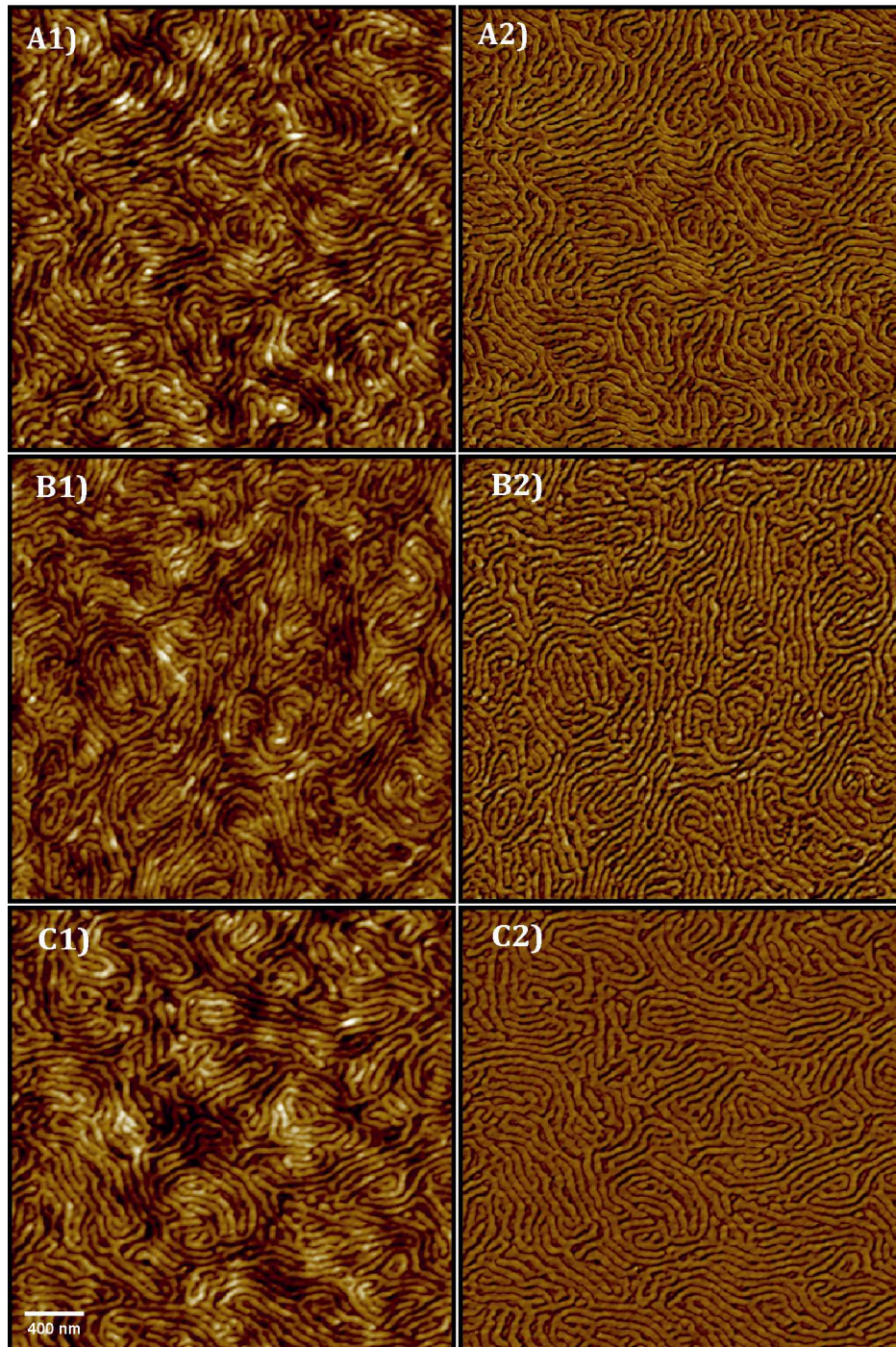
6.2 Eskema. Eratutako nanoegitura lamelarraren errepresentazio eskematikoa

Nanokonpositeak nanopartikula magnetikoak SBM matrizeari gehituz prestatu dira. 6.3 eta 6.4 Irudietan, pisuan % 1, 2 eta 5 PS eta PMMA *brush*-ez eraldatutako

nanopartikulak dituzten nanokonpositeen AFM irudiak ikus daitezke, hurrenez hurren.



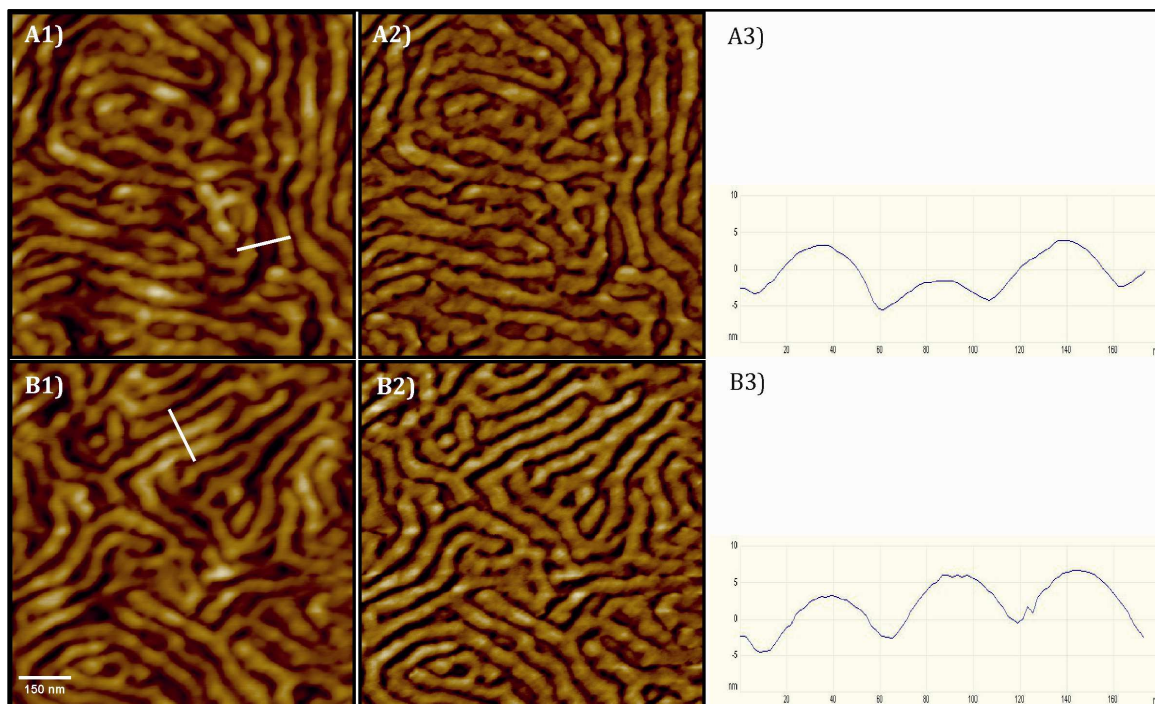
6.3 Irudia. Pisuari A) % 1, B) 2 eta C) 5 PS bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altuera (1) eta fase (B) irudiak



6.4 Irudia. Pisuak A) % 1, B) 2 eta C) 5 PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altuera (1) eta fase (B) irudiak

Ikus daitekeenez, kopolimeroaren morfologia lamelarra mantendu egiten da nanopartikulak gehitu arren, hau nanopartikulen eraldaketa motarekiko independentea izanik. Gainera, nanopartikulak triblokezko kopolimero matrizean

zehir ongi dispersatu dira, agregatu nabarmenik ez baita ikusten. % 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM bidez lortutako altuera eta fase irudi handituak ikus daitezke 6.5 Irudian, dagozkien altuera profilekin batera.



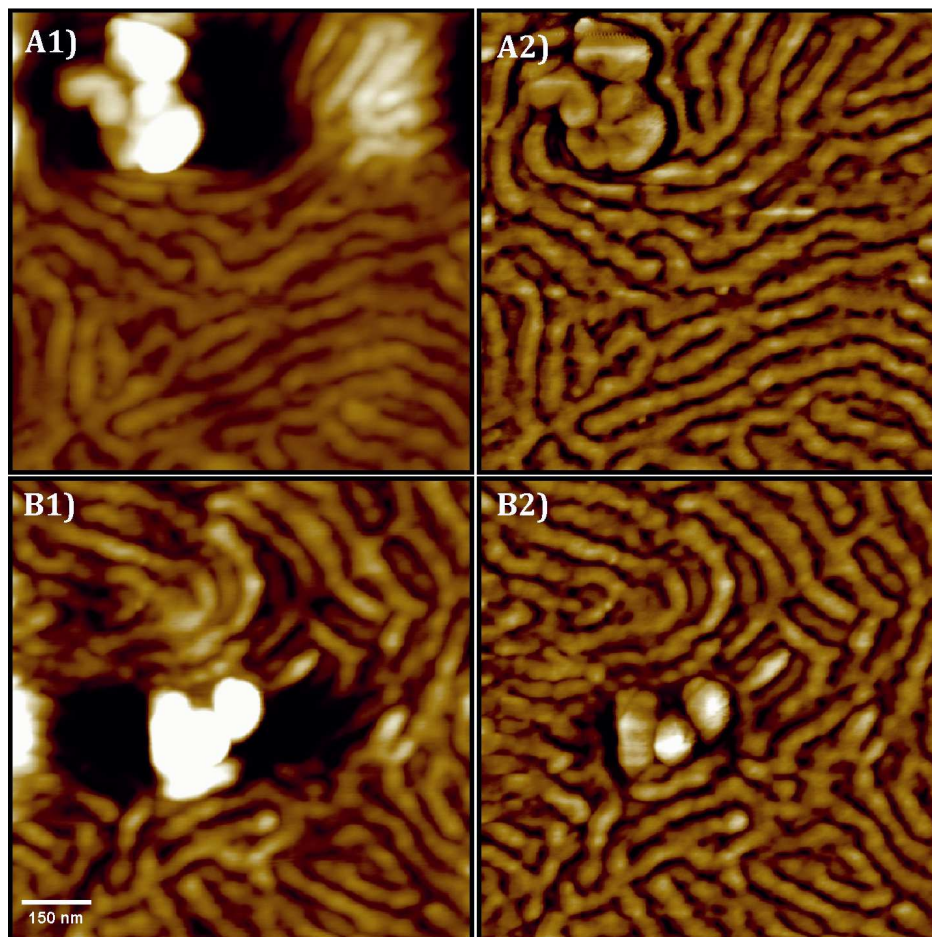
6.5 Irudia. Pisuan % 5 A) PS eta B) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak

Bi kasuetan, nahiz eta nanopartikulak gehitzean morfologia lamelarra mantendu, ikus daiteke morfologia ez dela hain erregularra. PS *brush*-ak dituzten nanopartikulak gehitzean PS domeinuak hobe bereiz daitezke AFM irudien bidez, PMMA *brush*-ak dituzten nanopartikulekin prestatutako nanokonpositeen AFM irudietan baino. PMMA bidez eraldatutako nanopartikulak gehitzean badirudi PS eta PMMA domeinuek elkartzeko joera handiagoa dutela. 6.5 Irudiko profilak 6.2 Irudikoekin konparatuz gero argi ikusten da PS eta PMMA domeinuek puzteko joera dutela nanopartikulak gehitzean. Profil guztien luzera 170 nm ingurukoa da. Blokezko kopolimeroaren profilean lau domeinu ikus zitezkeen bitartean, zeintzuek PMMA (altuenak) eta PS (baxuenak) bezala identifikatu izan diren, nanokonpositeei dagozkienetan hiru domeinu soilik ikus daitezke. Honek nanopartikulak PS eta PMMA domeinuetan kokatuak izan direla adieraz dezake,

nanopartikulak PS edota PMMA domeinuetan kokatzeak dagokion domeinuaren loditzea eragin baitezake (Gutierrez et al. 2009).

Blokeko kopolimero soilez eratutako filmen eta nanokonposite filmen artean topatutako diferentziak nanopartikulek sistemaren termodinamikan duten eraginari egotzi ahal zaizkio, blokeen arteko interakzio indarretan eragin baitezakete. Horrela, Lo et al.-ek nanopartikulek blokeen arteko fase bereizketa ahuldu zezaketela ondorioztatu zuten, eta Lin et al.-ek, blokeko kopolimeroen auto-egituratzean nanopartikulak gehitzeak eragin zezakeela ikusi zuten, hauek blokeen arteko interakzio indarrak handitzea eragiten zutelarik (Lo et al. 2007, Lin et al. 2011). Bi adibide hauek blokeko kopolimero eta nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeen konplexutasuna erakusten dute, nanoegiturak sortzeko garaian. Aurrez aipatu den moduan, PS edota PMMA *brush*-ez eraldatutako nanopartikulak gehitzean, azken hauen kasuan nabarmenago, PS eta PMMA domeiniek elkartzeko joera dute. Hau PS eta PMMA blokeen arteko aldarapen indar ahulengatik izan daiteke, Standler et al.-ek kalkulatu bezala $\chi_{\text{PMMA/PS}} = 0,0044$, $\chi_{\text{PS/PB}} = 0,045$ eta $\chi_{\text{PMMA/PB}} = 0,071$ baino askoz txikiagoa baita (Stadler et al. 1995). Hückstädt et al. blokeen sekuentziak lortutako nanoegituran duen eragina aztertu zuten. Lehenik, SBV eta BSV aztertu zituzten, hiru osagaiak oso bateraezinak dituzten kopolimeroak, blokeen sekuentziak morfologian eragin handia izan dezakeela erakutsiz. Ondoren, lortutako emaitzak SBM eta polibutadieno-*b*-poliestireno-*b*-poli(metil metakrilato) (BSM) kopolimeroentzat lorturikoekin konparatu zituzten, zeintzuetan PS eta PMMA blokeen arteko bateraezintasuna baxua den. Bateraezintasun baxu hau dela medio, PS/PMMA blokeen arteko nahasteak lortu zituzten (Hückstädt et al. 2000). Bestalde, PMMA eta PB arteko bateraezintasuna, PS eta PB blokeen artekoa baino altuagoa izatea izan liteke PS eta PMMA domeinuak hobeto bereiztearen arrazoia PS *brush*-ak dituzten nanopartikulak gehitzean PMMA *brush*-ak dituztenak gehitzean baino. Blokeen arteko bateraezintasuna geroz eta handiagoa izan, lortutako interfaseak ere geroz eta handiagoak izanen dira (Löbbling et al. 2015).

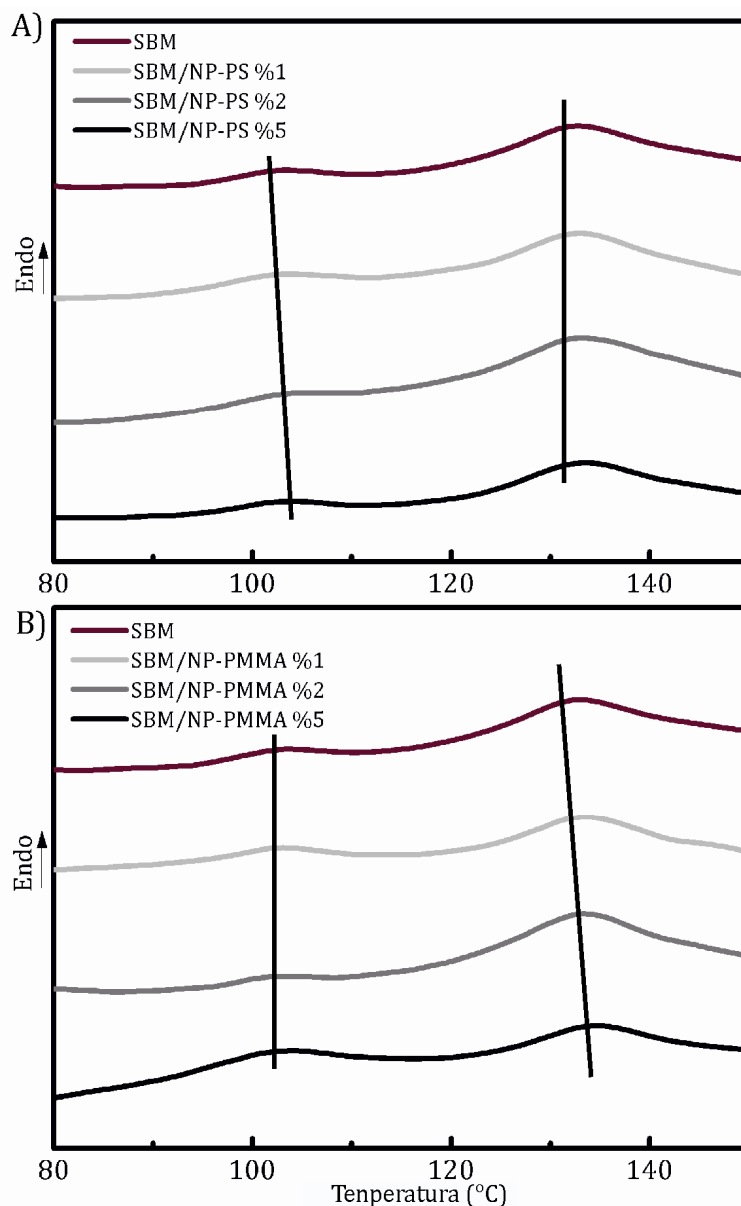
Blokezko kopolimeroan oinarritutako nanokonposite organiko/inorganikoak prestatzerakoan nanopartikulen gainazala eraldatzeak duen garrantzia azpimarratzeko, nanokonpositeak prestatu dira eraldatu gabeko nanopartikulekin ere. 6.6 Irudian pisuan % 1 eta 5 nanopartikula soil dituzten nanokonpositeen AFM irudiak ikus daitezke, nanopartikulen agregatu handiak erakusten dituztelarik. Film meheen eremu desberdinak aztertu dira, eta agregatuen presentzia errepikakorra da. Nanopartikula soilak gehitzean triblokezko kopolimeroaren nanoegitura lamelarra mantendu egiten da, baina nanopartikulen dispersioa ez da ona, matrizearekiko duten bateragarritasun txikiagatik.



6.6 Irudia. Pisuan A) % 1 eta B) % 5 nanopartikula soil dituzten nanokonpositeen AFM altuera (1) eta fase (B) irudiak

6.7 Irudian SBM kopolimeroaren eta PMMA eta PS bidez eraldatutako nanopartikulak (% 1, 2 eta 5-eko kontzentrazioan) dituzten nanokonpositeen DSC

termogramak aurkeztu dira, nanopartikulak gehitzeak blokeen T_g balioetan eraginik duten ikusi asmoz.



6.7 Irudia. SBM kopolimeroaren eta nanokonpositeen DSC termogramak

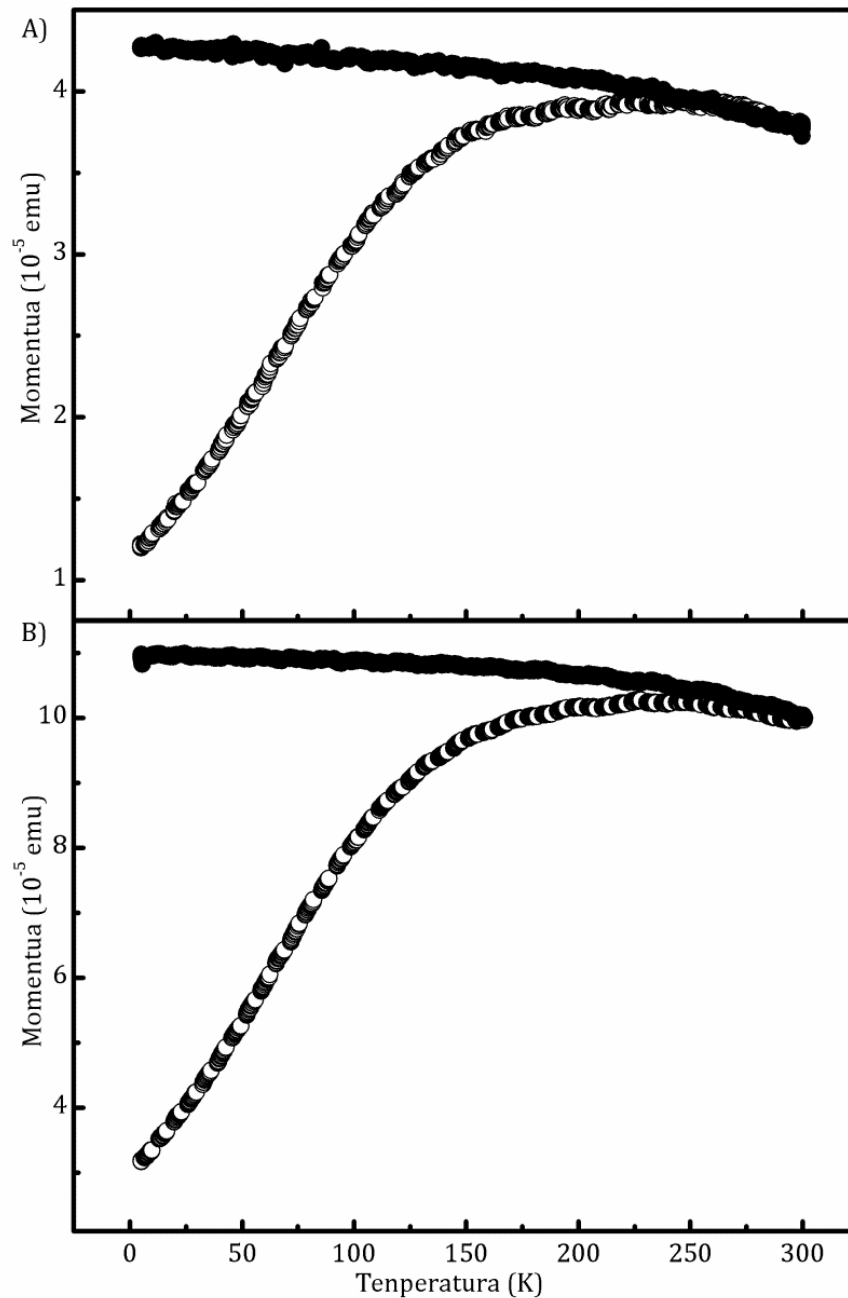
Aztertutako temperatura tartean bi T_g bereiz daitezke. Kopolimero soilaren kasuan hauek 102 eta 131 °C-tan ageri dira, PS eta PMMA blokeei dagozkielarik, hurrenez hurren. Nanopartikulak gehitzean, hauek gainazalean atxikita duten *brush*-ari dagokion blokearen T_g-a apur bat handitzea eragiten dute, 105 eta 134 °C-taraino

iritsiz % 5 nanopartikula dituzten nanokonpositeetan, hurrenez hurren. PS domeinuaren T_g -a PS duten nanopartikulak gehitzean, eta PMMA domeinua PMMA duten nanopartikulak gehitzean handitzen direnez, badirudi PS-z eraldatutako nanopartikulak PS domeinuetan kokatu direla nagusiki, eta PMMA-z eraldatutakoak PMMA domeinuetan, izan ere, nanopartikulen presentziak domeinuak eratzen dituzten kateen mugimendua zaildu dezake, dagokion blokearen T_g -a handituz (Cano et al. 2013).

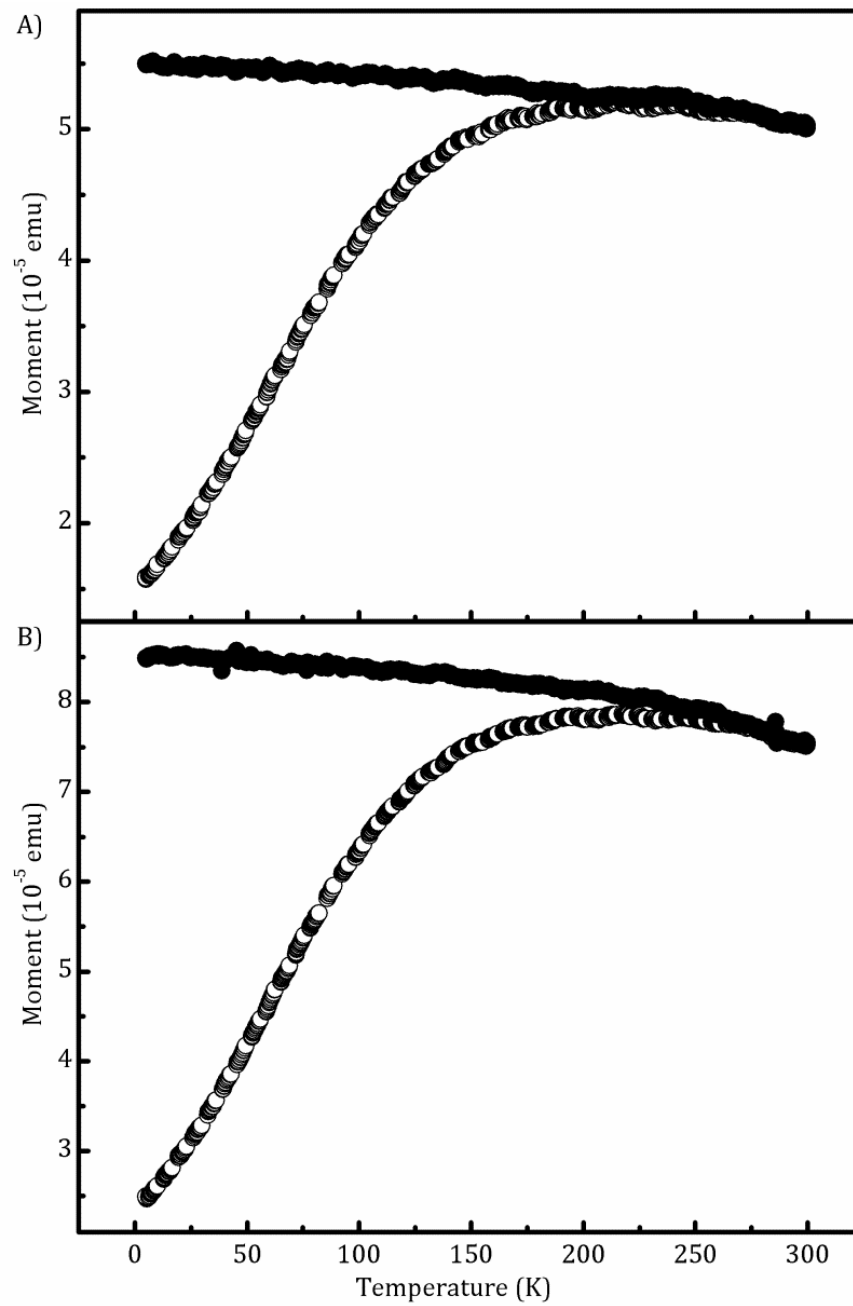
6.3.3. KARAKTERIZAZIO MAGNETIKOA

6.8 eta 6.9 Irudiek VSM neurketen bidez lortutako ZFC/FC kurbak erakusten dituzte, pisuan % 1 eta 5 PS eta PMMA-z eraldatutako nanopartikulak dituzten nanokonpositeentzat. Aurreko kapituluetan aurkeztutako nanokonpositeen antzera, nanokonposite hauek portaera superparamagnetikoa erakusten dute giro tenperaturaren eta ferromagnetikoa tenperatura baxuagoan; nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei transferitu zaizkie, nanopartikulak gainazalean eraldatuak izan arren. T_B ez da nanopartikulen kontzentrazioarekin aldatu, 4. eta 5. kapituluetan azaldu den bezala, sor litezkeen agregatuak nanopartikulak *grafting through* metodoaz eraldatzerakoan sortuak izan direla eta ez nanokonposite film meheak prestatzerakoan esan liteke. Bi nanokonpositeen emaitzak alderatuz gero ikus daiteke ZFC/FC kurbak kasu guztietan oso antzekoak direla, nahiz eta T_B PS-z eraldatutako nanopartikulak dituzten nanokonpositeetan apur bat altuagoa izan PMMA bidez eraldatutako nanopartikulak dituztenetan baino. Joera hau 4 eta 5. kapituluetan lortutako emaitzekin bat dator. 6.10 Irudian ikus daitekeen bezala, M vs B kurbak ere aztertu dira % 5 PS edota PMMA-z eraldatutako nanopartikulak dituzten nanokonpositeetan. Bi kasuetan 2 K-etan egindako neurketetan kurba histeretikoa da, koertzibitatea 315 Oe eta erremanentzia $1,6 \cdot 10^{-4}$ eta $2,1 \cdot 10^{-4}$ emu artean izanik. T_B inguruan (225 K) bi nanokonpositeetan histeresia desagertu egiten da, koertzibitatea eta erremanentzia zero bilakatuz. Giro tenperaturaren ere

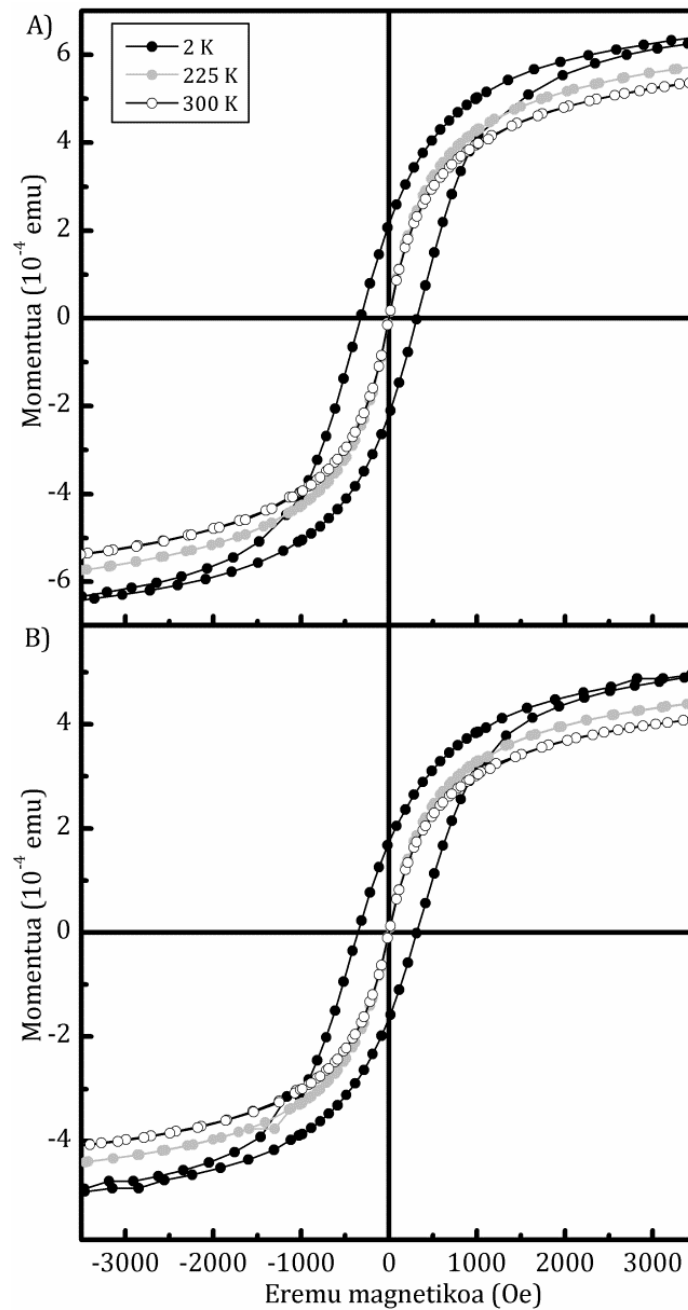
koertzibitatea eta erremanentzia zero dira, honek nanokonpositearen portaera superparamagnetikoa berresten duen delarik. Berrero nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeari transferitu zaizkiola berresten delarik, nanopartikulen gainazala PS edo PMMA-z eraldatuta ere.



6.8 Irudia. Pisan A) % 1 eta B) % 5 PS bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen ZFC/FC kurbak 100 Oe-tan



6.9 Irudia. Pisuan A) % 1 eta B) % 5 PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen ZFC/FC kurbak 100 Oe-tan



6.10 Irudia. Pisuan % 5 A) PS eta B) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen M vs B kurbak 2, 225 eta 300 K-etan

6.4. ONDORIOAK

Kapitulu honetan SBM triblokezko kopolimeroan eta maghemitazko nanopartikuletan oinarritutako nanokonpositeak prestatu dira. Emaitzek

erakusten dutenez, nanopartikulak *grafting through* bidez eraldatzeak hauek nahi den domeinuan kokatzea ahalbidetzen du: PS domeinuetan PS bidez eraldatutako nanopartikulak eta PMMA domeinuetan PMMA bidez eraldatutakoak, AFM eta DSC bidez ikusi den moduan. Honek 4 eta 5. kapituluetakako ondorioak indartzen ditu, kapitulu hauetan ere nanopartikulak nahi izan den domeinuetan kokatu baitira. Kapitulu honetan ABC motako kopolimeroen konplexutasuna ere aztertu da. Hauen auto-egituratzean parametro gehiagok parte hartzen dutenez, sortutako nanoegituren interpretazioa ere konplexuagoa da. Sor ditzaketen nanoegitura anitzek mota honetako kopolimeroen aldaberatasunaren adierazle dira, eta nanopartikulak jasotzeko duten ahalmenarekin batera, nanokonpositeak eratzeko material interesgarri bilakatzen ditu. Gainera, honen inguruan burututako lan kopuru murrizak, ikertzeko arlo interesgarri eta berritzaile bat aurkezten du. Kapitulu honekin amaitzeko azpimarratu behar da, berriro ere nanokonpositeen portaera superparamagnetikoa frogatua izan dela neurketa magnetiko bidez, nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei transferitu zaizkielarik.

6.5. ERREFERENTZIAK

Bai J., Shi Z., Yina J. and Tian M., A simple approach to preparation of polyhedral oligomeric silsesquioxane crosslinked poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) elastomers with a unique micro-morphology via UV-induced thiol-ene reaction. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 6761-6769

Cano L., Gutierrez J., and Tercjak A., Rutile TiO₂ Nanoparticles Dispersed in a Self-Assembled Polystyrene-block-polymethyl Methacrylate Diblock Copolymer Template. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 1151-1156

Choi S., Lee K.M. and Han C.D., Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites. *Macromolecules* **2004**, 37, 7649-7662

Elbs H., Drummer C., Abetz V. and Krausch G., Thin Film Morphologies of ABC Triblock Copolymers Prepared from Solution. *Macromolecules* **2002**, 35, 5570-5577

Fukunaga K., Hashimoto T., Elbs H. and Krausch G., Self-Assembly of a Lamellar ABC Triblock Terpolymer Thin Film. Effect of Substrates. *Macromolecules* **2003**, 36, 2852-2861

Gutierrez J., Garcia I., Tercjak A. and Mondragon I., The effect of thermal and vapor annealing treatments on the self-assembly of TiO₂/PS-*b*-PMMA nanocomposites generated via the sol-gel process. *Nanotechnology* **2009**, 20, 225603 (9 pp)

Higuchi T., Sugimori H., Jiang X., Hong S., Matsunaga K., Kaneko T., Abetz V., Takahara A. and Jinnai H., Morphological Control of Helical Structures of an ABC-Type Triblock Terpolymer by Distribution Control of a Blending Homopolymer in a Block Copolymer Microdomain. *Macromolecules* **2013**, 46, 6991-6997

Hückstädt H., Göpfert A. and Abetz V., Influence of the block sequence on the morphological behavior of ABC triblock copolymers. *Polymer* **2000**, 41, 9089-9094

Kabir R., Albuerne J., Simon P.F.W., Filiz V., Abetz C., Böttcher H., Perlich J. and Abetz V., Deformation and orientation behavior of polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-poly(methyl methacrylate) triblock terpolymers: Influence of polybutadiene microstructures and the molar masses. *Polymer* **2013**, 54, 673-684

Kirschnick T., Gottschalk A., Ott H., Abetz V., Puskas J. and Altstädt V., Melt processed blends of poly(styrene-*co*-acrylonitrile) and poly(phenylene ether) compatibilized with polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-poly(methyl methacrylate) triblock terpolymers. *Polymer* **2004**, 45, 5653-5660

Lin Y., Daga V.K., Anderson E.R., Gido S.P. and Watkins J.J., Nanoparticle-Driven Assembly of Block Copolymers: A Simple Route to Ordered Hybrid Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6513-6516

Lo C.-T., Lee B., Pol V.G., Dietz Rago N.L., Seifert S., Winans R.E. and Thiyagarajan P., Effect of Molecular Properties of Block Copolymers and Nanoparticles on the Morphology of Self-Assembled Bulk Nanocomposites. *Macromolecules* **2007**, 40, 8302-8310

Löbbling T.I., Hiekkataipale P., Hanisch A., Bennet F., Schmalz H., Ikkala O., Gröschel A.H. and Müller A.H.E., Bulk morphologies of polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-(*tert*-butyl

methacrylate) triblock terpolymers. *Polymer* **2015**, 479-489

Nagpal U., Detcheverry F.A., Nealey P.F. and de Pablo J.J., Morphologies of Linear Triblock Copolymers from Monte Carlo Simulations. *Macromolecules* **2011**, 44, 5490-5497

Ritzenthaler S., Court F., Girard-Reydet E., Leibler L. and Pascault J.P., ABC Triblock Copolymers/Epoxy-Diamine Blends. 2. Parameters Controlling the Morphologies and Properties. *Macromolecules* **2003**, 36, 118-126

Stadler R., Auschra C., Beckmann J., Krappe U., Voigt-Martin I. and Leibler L., Morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-C) triblock copolymers. *Macromolecules* **1995**, 28, 3080-3097

Stefik M., Mahajan S., Sai H., Epps T.H., Bates F.S., Gruner S.M., DiSalvo F.J. and Wiesner U., Ordered Three- and Five-ply Nanocomposites from ABC Block Terpolymer Microphase Separation with Niobia and Aluminosilicate Sols. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5466-5473

Toombes G.E.S., Mahajan S., Thomas M., Du P., Tate M.W., Gruner S.M. and Wiesner U., Hexagonally Patterned Lamellar Morphology in ABC Triblock Copolymer/Aluminosilicate Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3278-3287

Xu C., Ohno K., Ladmiral V., Milkie D.E., Kikkawa J.M. and Composto R.J., Simultaneous block copolymer and magnetic nanoparticle assembly in nanocomposite films. *Macromolecules* **2009**, 42, 1219-1228

7. kapitulua

**PI-*b*-PMMA/Fe₂O₃-PMMA NANOKONPOSITEEN SINTESEI ETA
KARAKTERIZAZIOA: *grafting from* metodoa**

7.1. SARRERA

Grafting from gainazalak *brush* polimerikoekin eraldatzeko oso erabilia den metodoa da. Metodo honetan polimero kateak nanopartikula edota surfaktantearen gainazalari aurrez txertatutako molekula hasarazle batetik *in situ* hazten dira. 2. kapituluko 2.5 atalean aipatu den bezala, *brush* polimerikoak gainazal batetik hazteko polimerizazio teknika desberdinak erabili daitezke, hala nola, ATRP, RAFT edo NMP motakoak. Metodo hauen artean ATRP aukeratu da kapitulu honetan nanopartikulak funtzionalizatzeko. Funtzionalizazio metodo hau erabiltzen duten lan ugari topa daitezke bibliografian. Alde batetik, teknika hau gainazal lauetan polimero *brush*-ak hazteko erabili izan da. Liu et al.-ek PMMA eta PEGMA *brush* polimerikoak sintetizatu zituzten ATRP bidez, poli(binil fluoruro) filmetan, aurrez gainazalak hidroxilatuz eta 2-bromoisobutirato bromuro hasarazlea txertatuz (Liu et al. 2006). Jain et al.-ek 2-(metakriloiloxi)etil sukzionatoa, monomero oso errektiboa, eta sistema katalitiko aktibo bat konbinatu zituzten poli(azido karboxiliko)-aren (PCA) hazte azkarrerako Au-z estalitako Si euskarrietan, 120 nm-ko lodiera elipsometrikoa duten filmak lortuz 15 min baino gutxiagoan (Jain et al. 2008). ATRP metodoak polimero *brush* bitarrak sintetizatzeko erakusten dituen zailtasunak direla medio, Ye et al.-ek metodo berritzaile bat aurkeztu zuten, gainazalean hasitako bi pausuko alderantzikatutako ATRP-a, poli(*n*-butil akrilato) (PnMA) eta poli(azido akrilikoa) (PAA) polimero *brush* bitarrak sintetizatuz siliziozko euskarrietan (Ye et al. 2010). Bestalde, metodo hau jarraituz karbonozko nanotutuak eta beste hainbat nanopartikula inorganiko ere eraldatu izan dira. Sun et al.-ek poli(2-metakriloiloxietil fosforilkolina) sintetizatu zuten nanopartikula magnetikoetan ATRP bidez. Eraldatutako nanopartikulek biobateragarritasun ona erakutsi zuten zitotoxizitate frogetan, erresonantzia magnetiko bidezko irudikatzerako (MRI) (Sun et al. 2012). Quin et al.-ek *n*-butil metakrilakoa SWCNT-etan txertatuz hazi zituzten polimero *brush*-ak ATRP bidez, SWCNT sortak tutu indibidualetan

bihurtzen zirela ondorioztatuz (Qin et al. 2004). Ohno et al.-ek ATRP teknikarako hasarazle moduan (2-bromo-2-metil) propioniloxihexiltriatoxi silanoa erabiliz silize partikulak eraldatu zituzten, PMMA *brush*-ak modu arrakastatsuan lortuz (Ohno et al. 2005). Shanmugharaj et al.-ek ongi definituriko PMMA *brush*-ak sintetizatu zituzten ATRP bidez 6-(2-bromo-2-metil) propioniloxi hexil triatoxisilanoa zink antimoniato nanopartikulei txertatutako hasarazle gisa erabiliz (Shanmugharaj et al. 2010). Marutani et al.-ek PMMA *brush*-ak sintetizatu zituzten aurrez nanopartikula magnetikoen gainazalari 2-(4-klorosulfonilfenil) etiltri-klorosilanoa (CTCS) txertatuz; CTCS MMA monomeroaren polimerizaziorako hasarazlea izanik (Marutani et al. 2004). Gure taldeak ere Marutani et al.-ek proposatutako metodoa erabili izan du nanopartikula magnetikoak eraldatzeko, nanopartikulen dispersio ona lortuz P2VP-*b*-PMMA kopolimeroan (García et al. 2007, García et al. 2008).

Nahiz eta poliisopreno-*b*-poli(metil metakrilato) (PI-*b*-PMMA) kopolimeroak ez diren oso erabiliak izan nanokonposite organiko/inorganikoak eratzeko, bibliografian lan batzuk topa daitezke hauei buruz. Tcherkasskaya et al.-ek bere baliagarritasuna aztertu zuten energia transferentziarako gailu ez-erreaktibo gisa (Tcherkasskaya et al. 1997). Schillén et al.-ek PI-*b*-PMMA kopolimeroan oinarritutako mizelak prestatu zituzten, disolbaezina den poliisopreno (PI) blokeko nukleo dentso eta disolbatzaileaz puztutako PMMA bloke disolbagarritzko geruzaz osaturik (Schillén et al. 1999). Lopes et al.-ek kopolimero honek aire-interfasean duen portaera aztertu zuten (Lopes et al. 2007). Hehn et al.-ek PI-*b*-PMMA kopolimero desberdinak karakterizatu zituzten tamainaren arabera bereizteko kromatografia-erresonantzia magnetiko nuklear (SEC-NMR) bidez, batz besteko konposizio kimikoa eta pisu molekularra argituz, baita bloke bakoitzaren mikroegitura bereizketa argituz ere (Hehn et al. 2012). Gure taldean PI-*b*-PMMA kopolimeroa nanoegituratutako sistema termogogorak lortzeko ere erabili izan da, epoxi matrizea kopolimero honekin eraldatuz. Horma anitzeko karbonozko nanotutuak (MWCNT) PI *brush*-ekin egokitu ziren epoxi matrizean

bereizitako PI blokearekiko bateragarritasuna hobetu asmoz, honela sistemari hirugarren fase bat gehituz (Espósito et al. 2013).

Kapitulu honetan deskribatutako lanaren helburu nagusiak honakoak dira. Lehenik maghemitazko nanopartikulen eraldaketa PMMA *brush*-ekin *grafting from* teknika erabiliz, hauen karakterizazioarekin batera; bigarrenik, blokeen erlazio desberdina duten PI-*b*-PMMA kopolimeroen azterketa morfologikoa; eta hirugarrenik, PI-*b*-PMMA eta gainazala eraldatuta duten nanopartikula magnetikoetan oinarritutako nanokonpositeen prestaketa eta karakterizazioa. Funtzionalizatutako nanopartikulak FTIR eta TGA bidez aztertu dira. PI-*b*-PMMA eta nanokonpositeen karakterizazio morfologikoa AFM, TEM eta angelu txikiko X-izpien difusio (SAXS) bidez egin da. Amaitzeko, nanokonpositeak magnetikoki karakterizatu dira VSM eta SQUID bidez. Guk dakiguneraino lehen aldia izan da PI-*b*-PMMA kopolimeroa nanopartikulekin nanokonpositeak prestatzeko erabilia izan dela.

7.2. MATERIALAK ETA METODOAK

7.2.1. MATERIALAK

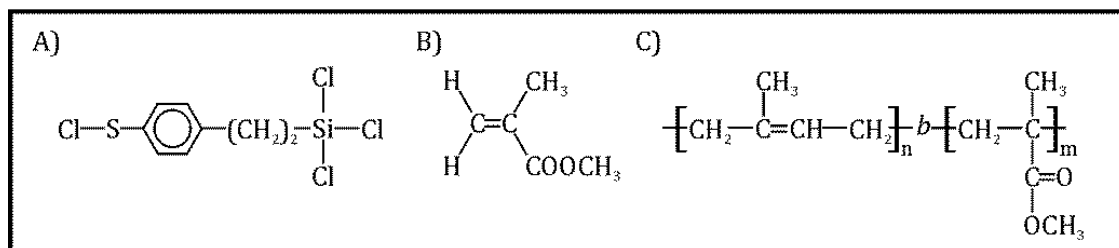
Blokeen arteko erlazio desberdina duten bi PI-*b*-PMMA kopolimero erabili dira, Ioaninako Unibertsitateko Materialen Zientzia eta Ingeniaritza sailean Avgeropoulos eta bere kideek sintetizatuak. Sintesia polimerizazio anionikoz burutzen da hutsune altuan ebakutatutako *n*-butil litio-z garbitutako beirazko ontzian (Litina et al. 2006). Isoprenoa (Fluka), MMA (Merck), bentzenoa eta THF (Merk) polimerizazio anionikorako beharrezkoa den prozedura normalizatua jarraituz purifikatzen dira. Adizioak etendako juntura bidez egiten dira, ateratzeak, aldiz, konstriktzio bero bidezko zigilatzeaz. Hasarazlea, *sec*-butil litioa (*sec*-BuLi), hutsunean prestatzen da *sec*-butil kloruro eta litio dispertsioetatik. Hasieran, isoprenoak bentzenoan dagoen *sec*-BuLi-rekin erreakzionatzen du giro

tenperaturan, lehenengo kate bizia lortzeko, jarraian PI blokearen polimerizazioa ematen delarik. Ondoren, 1,1-difeniletileno kantitate txiki bat gehitzen da PI kateen amaiera emateko, THF-arekin batera (THF/Bentzeno = 3/1). Amaitzeko, MMA monomeroa gehitzen da THF-an, PMMA blokearen polimerizazioa burutzeko. Nahastea ordu batez -78 °C-tan nahasten da eta metanola gehituz amaitzen delarik. PI homopolimeroaren kantitate txikiak THF eta metanola disolbatzaile/ez-disolbatzaile gisa, hurrenez hurren, erabiliz kentzen dira. Erabilitako PI-*b*-PMMA kopolimeroen ezaugarri garrantzitsuenak 7.1 Taulan batu dira.

7.1 Taula. PI-*b*-PMMA kopolimeroen ezaugarriak

	M_{nPI}	M_{nPMMA}	M_{ntot}	M_w	f_{PI}	I
52/48	41,800	48,000	89,800	97,000	0.52	1.08
22/78	17,000	60,500	77,500	93,000	0.22	1.2

Betegarri inorganiko gisa 9 nm-ko tamaina nominala eta 1,08-ko polidispersitatea duten maghemitazko nanopartikulak erabili dira, Integram Technologies-en erosiak. *Brush* polimerikoak sintetizatzeko erabilitako monomeroa MMA izan da, Aldrich-etik erosia % 99-ko purutasunarekin, CaH₂-rekin nahasi eta presiopean destilatu delarik purifikatu asmoz. CTCS ABCR-tik erosia izan da eta diklorometanoan (DCM) % 50-eko disoluzioan, pisuan % 30-a azido sulfonikoa eta azido sililsulfoniko kantitate txikiekin, purifikazio gehiago gabe erabili delarik. Erabilitako katalizatzaileak kobre (I) bromuro (CuBr; % 98,0), kobre (II) bromuro (CuBr₂; % 99,9), eta biperidina (Bip; % 99,0) izan dira, denak Aldrich-etik erosiak eta jaso bezala erabiliak. Azido fluorhidrikoa (% 48-51), *brush*-en bereizketarako erabili dena, Probus-etik erosia izan da. Tolueno extra-lehorra, THF eta DCM, Aldrich-etik erosiak, erabili dira disolbatzaile gisa, purifikazio gehiagorik gabe. Polimerizaziorako hasarazlea duen silanoaren, MMA monomeroaren eta PI-*b*-PMMA kopolimeroaren egitura kimikoak 7.1 Eskeman ikus daitezke.

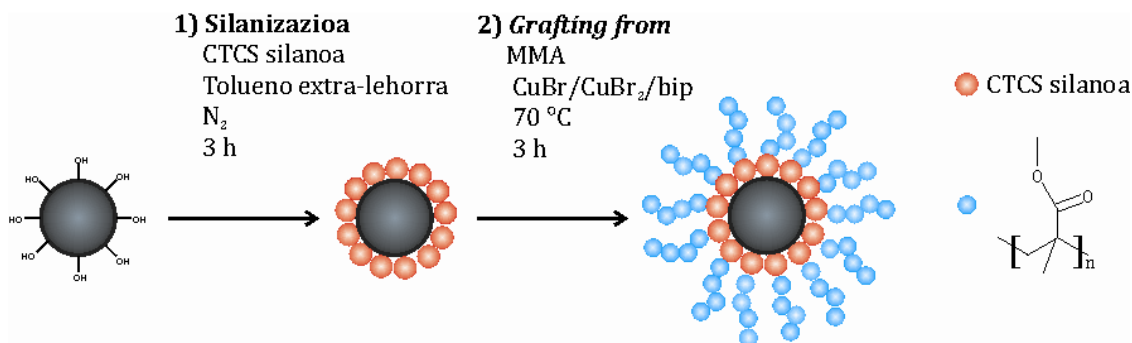


7.1 Eskema. A) CTCS, B) MMA monomero eta C) PI-*b*-PMMA kopolimeroaren egitura kimikoak

7.2.2. METODOAK

7.2.2.1. Nanopartikulen funtzionalizazioa

Nanopartikulen eraldatzea bi pausutan burutu da. Lehenik silanizazioa eta ondoren PMMA *brush*-en sintesia silanizatutako nanopartikuletatik *grafting from* metodoa jarraituz, 7.2 Eskeman deskribatu den bezala.



7.2 Eskema. Nanopartikulen eraldatze prozedura

7.2.2.1.1. Silanizazio prozesua

CTCS hasarazlea Marutani et al.-ek proposatutako metodoa jarraituz immobilizatu da nanopartikulen gainazalean (Marutani et al. 2004). 0,1 g nanopartikula, 1 µL CTCS eta tolueno extra-lehorra bainu sonikatzailean nahasi dira, giro tenperaturan 3 orduz N₂ atmosfera inertean. Jarraian nanopartikulak THF bidez garbitu dira, silano arrasto oro kendu arte (silanoaren presentzia FTIR bidez frogatu da) eta ondoren hutsean lehortu 40 °C-tan bi egunez.

7.2.2.1.2. PMMA *brush*-en haztea *grafting from* bidez

MMA-ren polimerizazioa CuBr/bip katalizatzaile gisa (Wang et al. 1995, García et al. 2007) eta nanopartikulen gainazaleko CTCS hasarazle gisa erabiliz burutu da. Lehenik, CuBr (16,06 mg), CuBr₂ (2,35 mg), bip (78,55 mg), eta CTCS txertatuta duten nanopartikulen 0,25 g N₂ atmosfera duen ontzi batean jarri dira, ondoren desoxigenatutako 30 mL MMA gehitu direlarik. Ontzian N₂ atmosfera mantendu da, nahasteak erreakzionatu zezan 70 °C-tan 3 orduz mantenduz. Jarraian nanopartikulak THF-z garbitu dira eduki zezaketen monomero arrasto oro kentzeko (FTIR bidez frogatua), eta ondoren hutsean lehortuak izan dira 40 °C-tan bi egunez.

7.2.2.1.3. Nanopartikuletatik PMMA *brush*-en bereiztea

PMMA *brush*-en pisu molekularra karakterizatu asmoz nanopartikulen gainazaletik bereizi dira jarraian deskribatutako prozeduraren bidez. Polietilenozko ontzian 0,1 g nanopartikula, 3,5 mL tolueno eta 3,5 mL hidrogeno fluoruro urtsurekin (HF, % 5) nahasi dira, eta erreakzionatzen utzi 2 orduz. Ondoren, fase organikoa eta urtsua bereizi dira, prozesua bi bider errepikatu delarik (Lan et al. 2007). Bereizitako *brush*-en pisu molekularra gel inpregnazio kromatografia (GPC) bidez neurtu da.

7.2.2.2. Blokezko kopolimero eta nanokonposite film meheen prestaketa

Nanokonposite film meheen prestaketarako kopolimerorik egokiena aukeratu asmoz, 52/48 eta 22/78 kopolimeroen filmak prestatu dira. % 1-eko kontzentrazioa duten kopolimero disoluzioak prestatu dira DCM-tan, disolbatzaile hau egokia baita bi blokeentzat ($\chi_{PI} = 0,35$ eta $\chi_{PMMA} = 0,49$, 2. kapituluko 2.1 eta 2.2 ekuazioekin kalkulatu). Film meheak siliziozko substratuetan *casting* metodoaz

prestatu dira. Kopolimeroen nanoegituraketa lortu asmoz, *annealing* termikoa eta SVA gauzatu zaizkie filmei.

Behin kopolimerorik egokiena aukeratuta nanokonpositeak prestatu dira. Horretarako, nanopartikulak DCM-tan disolbatu dira sonikazioz, eta jarraian PI-*b*-PMMA gehitu da. Disoluzioaren tantak siliziozko substratuetan isuri eta giro tenperaturan mantendu dira disolbatzaile guztia joan arte. Pisuaren % 0,1-etik 5-era bitarteko nanopartikula edukia duten nanokonpositeak prestatu dira.

7.2.2.3. Karakterizazio teknikak

7.2.2.3.1. FTIR

Teknika hau nanopartikulen eraldaketa baieztatzeko erabili da. Espektrorik infragorriak Nicolet Nexus 670 Spectrometer-a erabiliz egin dira, 3. kapituluko 3.2.2.3.3 atalean deskribatu den moduan.

7.2.2.3.2. TGA

Teknika hau nanopartikulen gainazaleko hidroxilo taldeen, txertatutako silano eta txertatutako PMMA *brush*-n kantitatea determinatzeko erabili da. TGA termogramak TGA/SDTA-851e ekipoa erabiliz egin dira, 10 °C/min-ko berotze abiaduran 25 °C-tatik 750 °C-tarainoko ekorketak N₂ atmosferan burutuz.

7.2.2.3.3. AFM

Teknika hau blokeko kopolimero eta nanokonpositeen film meheen morfologia aztertzeko erabili da. Entseguak *tapping* moduan egin dira Dimension Icon Nanoscope V (Bruker) mikroskopia erabiliz, 3. kapituluko 3.2.2.3.6 atalean deskribatu den moduan.

7.2.2.3.4. TEM

Blokezko kopolimeroaren morfologia baieztatzeko erabili da teknika hau, Philips Tecnai 20 transmisio elektronikodun mikroskopia erabiliz, 200 kV-an 2.5 Å-ko erresoluzioarekin, 3. kapituluko 3.2.2.3.5 atalean deskribatu den moduan.

7.2.2.3.5. SAXS

SAXS suntsikorra ez den eta aukera asko eskaintzen dituen teknika da, edozein motatako materialek, konposite berrietatik makromolekula biologikoetara, nanoeskalan duten egitura aztertzeko baliagarria. Lor daitezkeen parametroak partikulen batz besteko tamaina, forma eta distribuzioa, porositatea eta kristaltze maila, eta prezisio nanometrikoa duen elektro dentsitate mapa dira. Material solido, likido nahiz gaseosoak azter daitezke. Lan honetan SAXS entseguak blokezko kopolimeroaren film meheen nanoegiturak aztertzeko erabili da. Izan ere, SAXS neurketen bidez auto-egituratzeak emaniko nanoegitura desberdinak (lamelar edota hexagonalki pilatutako zilindroak beste hainbat artetan) bereiz daitezke (Li et al. 2013, Porto et al. 2011).

SAXS neurketak Ganesha 300XL SAXS-WAXS mikroskopioan (SAXSLAB ApS, Copenhagen/ Denmark) burutu dira. Mikroskopia honek ondorengo osagaiak ditu: GENIX 3D mikrofono bat du X izpien iturburu gisa, optikoa, hiru irekidurako alineatze sistema bat, guztiz ebakutatutako ganbera eta ibilbide sorta, eta mugi daitezkeen bi dimentsiotako Pilatus 300 K detektorea. Mikatan jarritako laginak giro tenperaturan neurtu dira.

7.2.2.3.6. SQUID

SQUID magnetometroa ZFC/FC neurketetarako erabili da. Neurketa hauek 100 Oe-tan burutu dira, 5 eta 300 K artetan. Neurketetarako SQUID magnetometro bat

(MPMS-7T, Quantum Design) erabili da, 7 T-ko iman supereroale bat duena. Teknika hau 4. kapituluko 4.2.2.3.5 atalean deskribatu da.

7.2.2.3.7. VSM

Karakterizazio magnetikoa Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) gailuarekin egin da Legin Bibratzaileen Magnetometro aukera erabiliz, histeresi kurbak 2, 50 eta 150 K-etan neurtuz. Teknika hau 4. kapituluko 4.2.2.3.4 atalean deskribatu da.

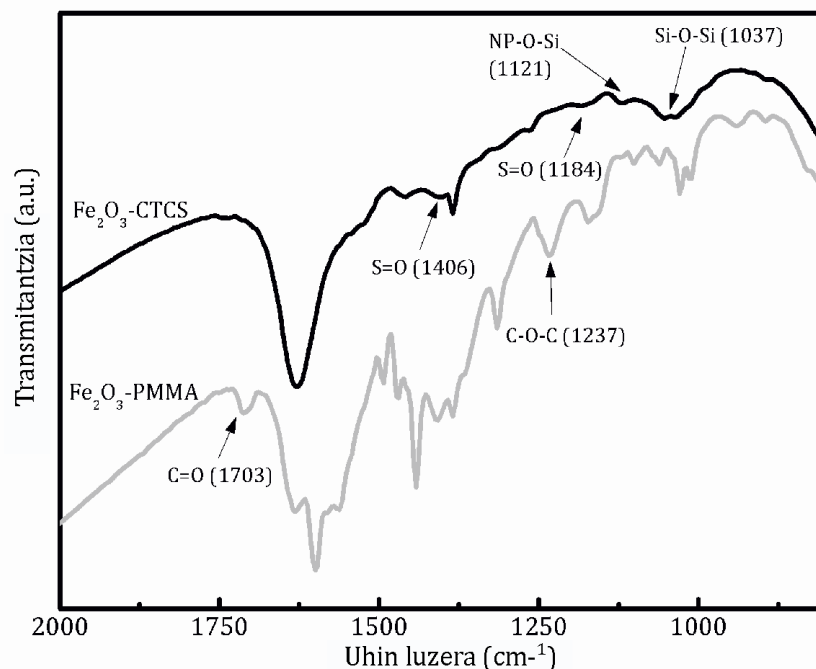
7.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

7.3.1. FUNTZIONALIZATUTAKO NANOPARTIKULEN KARAKTERIZAZIOA

Lan honetako lehen pausua nanopartikulen gainazala CTCS silanoarekin funtzionalizatzea izan da, izan ere, silanoaren sulfonil kloruroak PMMA kateen haztea ahalbidetuko du gainazalari (García et al. 2007). Hau dela eta, silanoa nanopartikularen gainazalari ongi txertatuta egoteak garrantzi handia du. FTIR eta TGA bidez aztertu dira silanizazio prozesuaren arrakasta eta nanopartikulen gainazalaren PMMA *brush* bitarteko funtzionalizazioa.

7.1 Irudian silanizatutako eta PMMA *brush*-ak txertatuta dituzten nanopartikulen FTIR espektroak ikus daitezke, bi urratsen arrakasta frogatuz. CTCS txertatuta duten nanopartikulen FTIR espektruan CTCS-ri dagozkion banda esanguratsuenak ikus daitezke, besteak beste, sulfonil taldearen luzatze bibrazioa 1406 eta 1174 cm⁻¹-etan eta Fe-O-Si loturaren luzatze bibrazioa 1121 cm⁻¹-etan, CTCS silanoa nanopartikulen gainazalari bertan dauden OH taldetatik atxikitzen baitzaie. PMMA txertatuta duten nanopartikulen FTIR espektroak PMMA *brush*-en polimerizazioa arrakastatsua izan dela adierazten du, metakrilato taldeari dagozkion bandak identifika baitaitezke (C=O-aren luzatze bibrazioari eta C-O-C

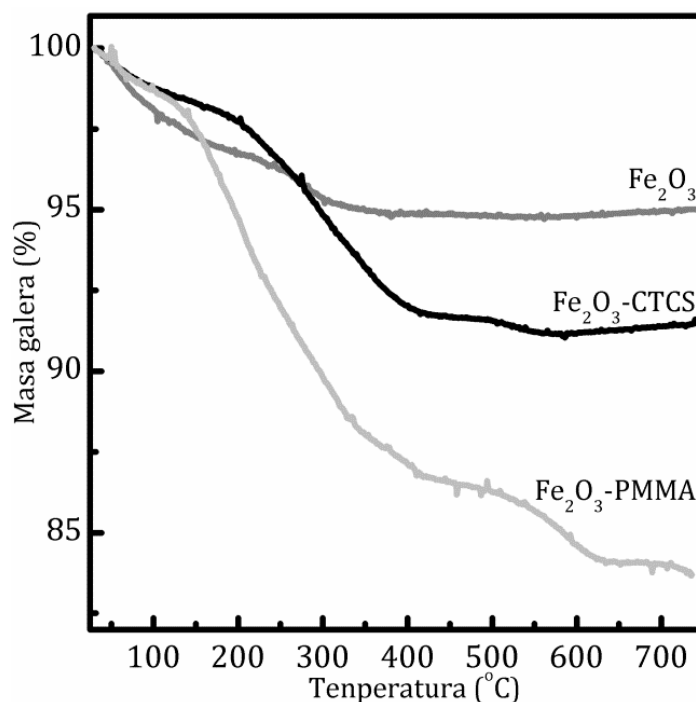
luzatze deformazio bibrazioari dagozkionak, 1703 cm^{-1} eta 1237 cm^{-1} -etan, hurrenez hurren).



7.1 Irudia. Silanizaturiko eta PMMA bidez eraldatutako nanopartikulen FTIR espektroak

7.2 Irudian agertzen diren TGA termogramen bidez ere CTCS silano eta PMMA *brush*-en presentzia baieztatu da nanopartikulen gainazalean. Txertatutako silano kantitatea 4. kapituluko 4.3.1 atalean azaldutako 4.1 Ekuazio bidez kalkulatu da (Bartholome et al. 2003). Hasarazlearentzako $1,1\text{ molekula/nm}^2$ -tako gainazal dentsitatea kalkulatu da. Aurreko kapituluetan azaldu den bezala hidroxilo taldeen gainazal dentsitatea $8,1\text{ OH/nm}^2$ -takoia izanik, silanizazioaren errendimentua % 13-an ezarri daiteke. Metodo berdina jarraituz polimero *brush*-en txertatze dentsitatea ere kalkulatu da TGA termogramako pisu galeratik, $0,8\text{ kate/nm}^2$ -tako balioa lortuz. Kalkulatutako txertatze dentsitate hau beste autore batzuek metodo berdina jarraituz kalkulaturiko balioen ordenan dago (Ohno et al. 2005). Gainera, balio hau 3. kapitulan *grafting to* metodoarekin lortutako balioarekin ($0,04\text{ kate/nm}^2$) konparatuz gero, txertatze dentsitatea nabarmen handitu dela ikus daiteke; hau polimero *brush*-en sintesirako aukeratu den ATRP

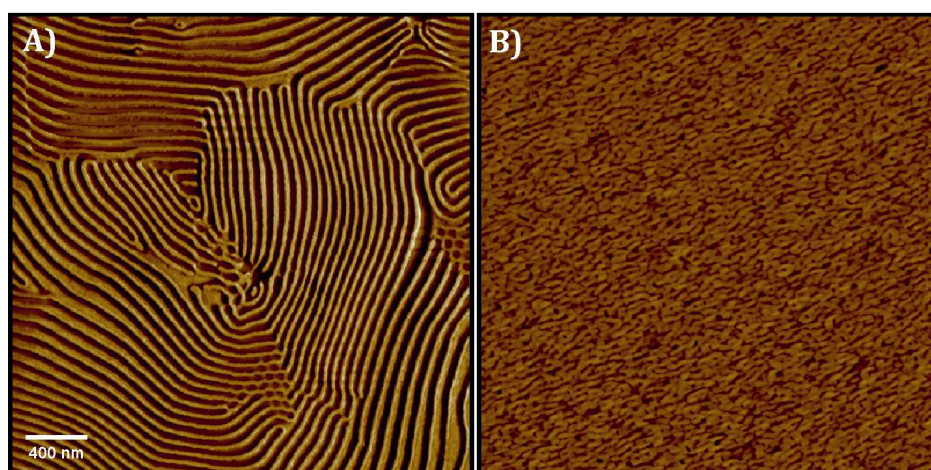
metodoari egotzi ahal zaio. Polimero *brush*-ak nanopartikulen gainazalari *grafting to* metodo bidez txertatzean eragozpen esterikoak egotea aurreikusi daiteke, polimero kate luzeek beraien artean borrokatzen baitute nanopartikulen gainazalean dauden leku aktiboetara iristeko, honela polimero kateek elkarri bidea ixten diotelarik, txertatze dentsitate baxuagoak lortzea eraginez. *Grafting from* teknikan, aldiz, nanopartikulen gainazalean dauden leku aktiboetara monomero txikiak iristen dira, hortaz, askoz ere eragozpen esteriko txikiagoak egotea espero daiteke (Advincula et al. 2004). Ferreira et al.-en teoriaren arabera, $\sigma\sqrt{N} > 1$ denean, N katean dauden monomero kantitatea izanik eta σ txertatze dentsitatea, nanopartikulen funtzionalizazioa dentsoa izan dela esan liteke (Ferreira et al. 1998). Nanopartikulen azaleratik bereizi ondoren, 1000 g/mol inguruko pisu molekularrak lortu dira GPC bidez PMMA *brush*-entzat. Aurrez aipatu den bezala, polimerizazioa polimero kate motzak lortzeko optimizatu da, honela nanopartikulak PMMA domeinuetan hobeto dispersatzeko (Xu et al. 2008).



7.2 Irudia. Nanopartikula soil, silanizatu eta PMMA bidez eraldatutakoena TGA termogramak

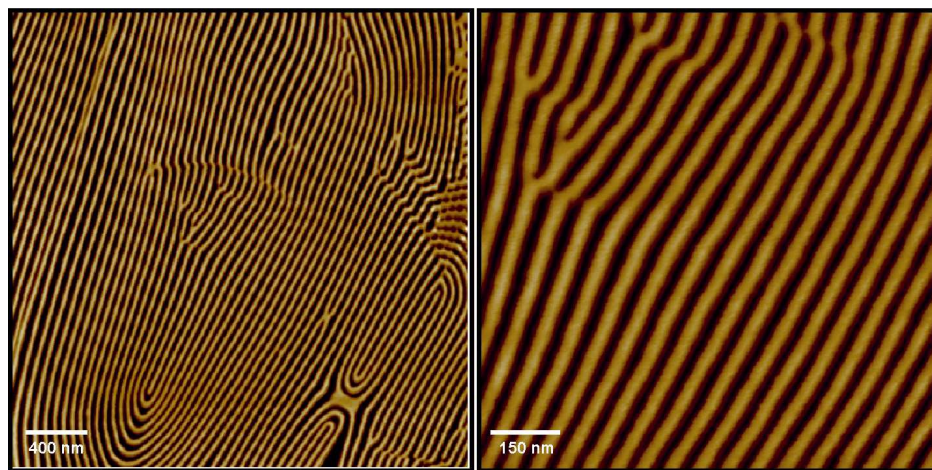
7.3.2. BLOKEZKO KOPOLIMERO FILM MEHEEN MORFOLOGIA

Lan honetako hurrengo urratsa 52/48 eta 22/78 blokezko kopolimeroen film meheen morfologien azterketa izan da, hauetako bat aukeratu asmoz nanokonposite filmak nanopartikula magnetikoekin prestatzeko. PI-*b*-PMMA kopolimeroetako bat nanokonposite organiko/inorganikoak prestatzeko aukeratu ahal izateko bi kopolimeroen filmak *annealing* termiko eta SVA bitartez tratatu dira, tratamendurik jaso ez duten filmen morfologiak ere aztertu direlarik hauen eragina aztertzeko. Filmek morfologiak AFM bidez aztertu dira, eta aukeratutako blokezko kopolimeroa baita TEM eta SAXS bidez ere, sakonago karakterizatu asmoz. 7.3 Irudian *casting* bidez lorturiko eta inolako tratamendurik jaso ez duten kopolimero film meheen AFM irudiak ikus daitezke. Bi kopolimeroetan fase bereizketa ematen da, baina 22/78 kopolimeroarentzat ordenatutako nanoegiturarik lortzen ez den bitartean, 52/48 kopolimeroa morfologia lamelarrean auto-egituratzen da, bere konposizioa dela eta espero litekeen moduan (Schalz and Lecommandoux 2010). Aipatzekoa da PMMA domeinuak PI domeinuak baino argiago agertzen direla, PMMA blokeak modulu altuagoa baitu (Iatrou and Hadjichristidis 1992).



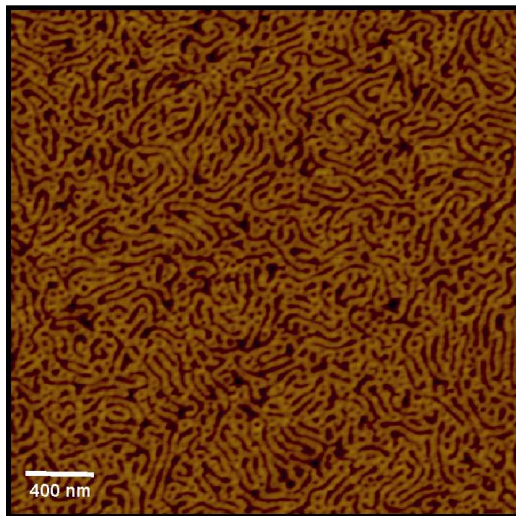
7.3 Irudia. *Casting* bidez lortutako A) 52/48 eta B) 22/78 blokezko kopolimero film meheen AFM fase irudiak

Jarraian *annealing* termikoz lortutako morfologiak aztertu dira. 7.4 Irudiak 52/48 kopolimeroaren film meheen AFM irudiak erakusten ditu, 120 °C-tan ordu batez tratatuak izan ondoren. *Annealing* tenperatura hau PI eta PMMA blokeen T_g-en gainera dago (-60 °C eta 118 °C, hurrenez hurren). Ikus daitekeenez, nanoegitura lamelarra mantendu egiten da *annealing* termiko ostean, ordenamendu maila altua lortuz. Batz besteko distantzia interlamelarra 62,6 nm-takoa da. Antzeko morfologiak lortu dira 120 °C-tan burututako *annealing* tratamendu luzeagoetan eta baita tenperatura altuagoetan ere.



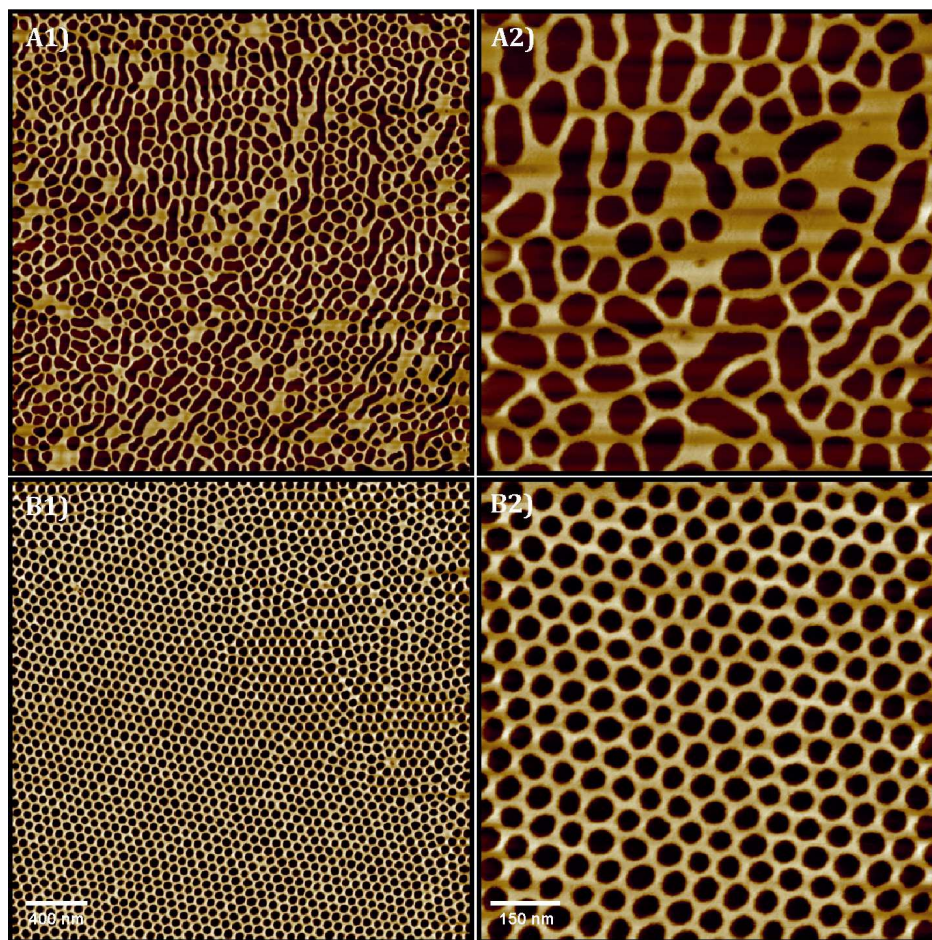
7.4 Irudia. 120 °C-tan ordu batez tratatutako 52/48 kopolimero film meheen AFM fase irudiak handitze desberdinarekin

7.5 Irudiak 4 orduz 130 °C-tan tratatutako 22/78 kopolimeroaren film meheen AFM irudiak erakusten ditu. *Annealing* tenperatura hau PI eta PMMA blokeen T_g-en balioen gainera dago (-64 °C eta 125 °C, hurrenez hurren). AFM fase irudi honetan ikus daitekeenez, 22/78 kopolimeroaren fase bereizketa dela eta, haritxurako nanoegitura sortzen da, nahiz eta orientazio argirik ez lortu. Antzeko morfologiak lortu dira 130 °C-tan denbora luzeagoz tratatutakoan, baita tenperatura altuagoetan burututako *annealing* tratamenduen ondoren ere.



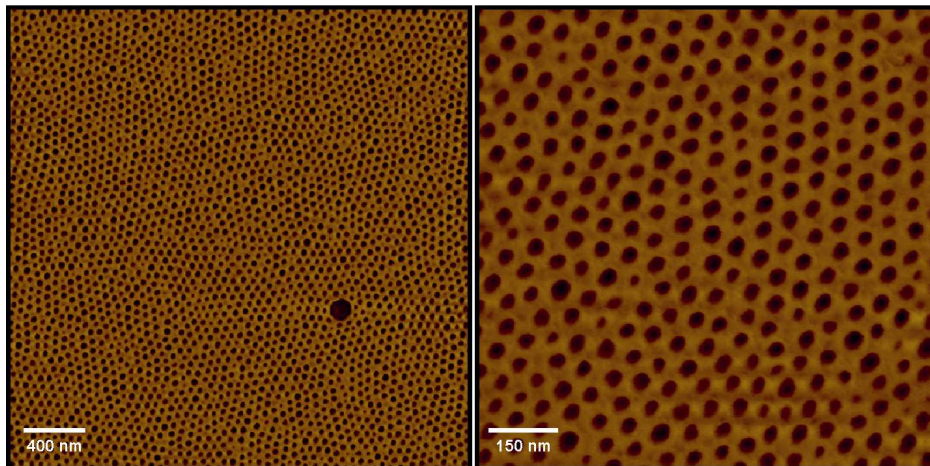
7.5 Irudia. 130 °C-tan 4 orduz tratatutako 22/78 kopolimero film meheen AFM fase irudia

Bi kopolimeroen nanoegituratzea SVA bidez ere burutu da, azetona disolbatzaile gisa erabiliz. 7.6 Irudian 52/48 kopolimeroaren morfologiak azetona lurrinetan denbora desberdinez tratatua izan ondoren duen bilakaera ikus daiteke. Azetona PMMA blokearekiko disolbatzaile selektiboa da, $\chi_{PI} = 0,92$ eta $\chi_{PMMA} = 0,5$ izanik, 2. kapituluko 2.1 eta 2.2 ekuazioekin kalkulatuak. 52/48 kopolimeroa azetona lurrinetan edukitzerakoan morfologia aldatu egiten da, gainazalari perpendikularra den ordenamendu lamelarretik, gainazalarekiko perpendikularra den hexagonalki pilatutako zilindroetara. Tratamendurik gabe 52/48 kopolimeroak morfologia lamelarra du, azetona baporetan edukitakoan aldatzen dena. 7.6 Irudian ikus daitekeenez, 16 ordu pasatakoan morfologia lamelarra hautsi egiten da, lameletatik hexagonalki pilatutako zilindroetara pasatzen delarik. *Casting* bidez lortutako PMMA lamelak elkartzen hasten dira PI zilindroak sortuz. Erabateko transformazio morfologikoa kopolimero film mehea 96 orduz azetona lurrinetan eduki ondoren lortzen da, ongi definituriko morfologia hexagonala lortuz. 52/48 kopolimeroaren film meheak denbora luzeagoz azetona baporetan tratatu arren, morfologia aldaketarik ez da identifikatu.



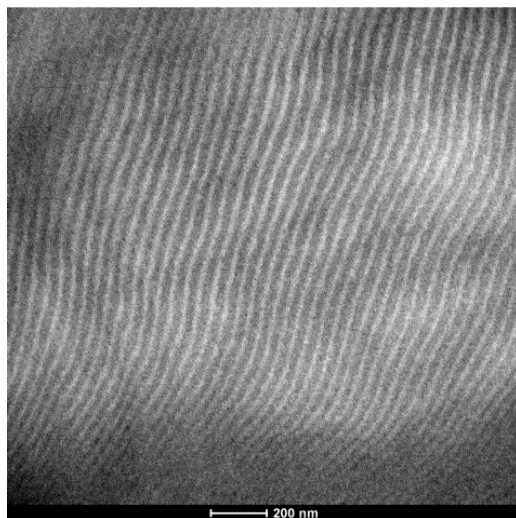
7.6 Irudia. Azetona baporetan A) 16 eta B) 96 orduz edukitako 52/48 kopolimero film meheen AFM fase irudiak

22/78 kopolimeroa ere azetona baporetan tratatua izan da. 7.7 Irudian 22/78, 4 orduz azetona baporetan mantendutako kopolimero film meheen AFM fase irudiak ondoren ikus daitezke. Hexagonalki pilatutako morfologia zilindriko perpendikularra argi ikus daiteke. Hau azetonaren efektu plastifikatzailearen eraginez izan daiteke, honek PMMA blokeen mugikortasuna errazten duelarik, nanoegitura ordenatu bat lortzea ahalbidetuz (Park et al. 2009, Marting and Young 2003). Gainazalari perpendikularra den hexagonalki pilatutako zilindroen morfologia hau azetona lurrinetan denbora gehiagoz edukita ere mantendu egiten da.



7.7 Irudia. Azetona lurrinetan 4 orduz edukitako 22/78 kopolimero film meheen AFM fase irudiak

22/78 kopolimeroarekin lortutako hexagonalki pilatutako egitura 52/48 kopolimeroarekin lortutakoarekin konparatuz gero, diferentzia PI domeinuen sortutako zilindroen batz besteko diametroa da. 52/48 kopolimeroaren kasuan (49,4 nm) handiagoa da 22/78 kopolimeroarenean (32,5 nm) baino, 52/48 kopolimeroak PI gehiago duenez espero zitekeen moduan. Konposizioari dagokionez (% 52 PI), 52/48 kopolimeroaren morfologia egonkorra lamelarra izan beharko litzateke (Schalz and Lecommandoux 2010), tratamendurik gabe eta *annealing* termikoz lortu den bezala. Azetona PMMA blokearekiko disolbatzaile selektiboa izanik posible da bloke hau disolbatzailerekin puztu izana, honek bolumen erlazioa aldatuz, eta ondorioz baita nanoegitura egonkorra ere (Park et al. 2009, Huang et al. 2012). 52/48 eta 22/78 kopolimeroak tratamendu desberdinekin tratatutakoan lortutako emaitzak ikusirik 52/48 kopolimeroa aukeratu da nanokonpositeen prestaketarako, morfologia desberdinak lortzeko duen gaitasuna dela eta. Puntu honetatik aurrera, PI-*b*-PMMA kopolimeroa aipatzean 52/48 kopolimeroari egingen zaio erreferentzia. Blokezko kopolimero hau TEM eta SAXS bidez sakonago karakterizatu da. 7.8 Irudian kopolimero honen TEM irudia ikus daiteke. PI domeinuak gune ilun bezala identifika daitezke, PMMA domeinuak, aldiz, gune argi bezala, elektroi dentsitate altuagoaren ondorioz. Irudi honetan kopolimeroaren nanoegitura lamelarra baieztatua gelditzen da.

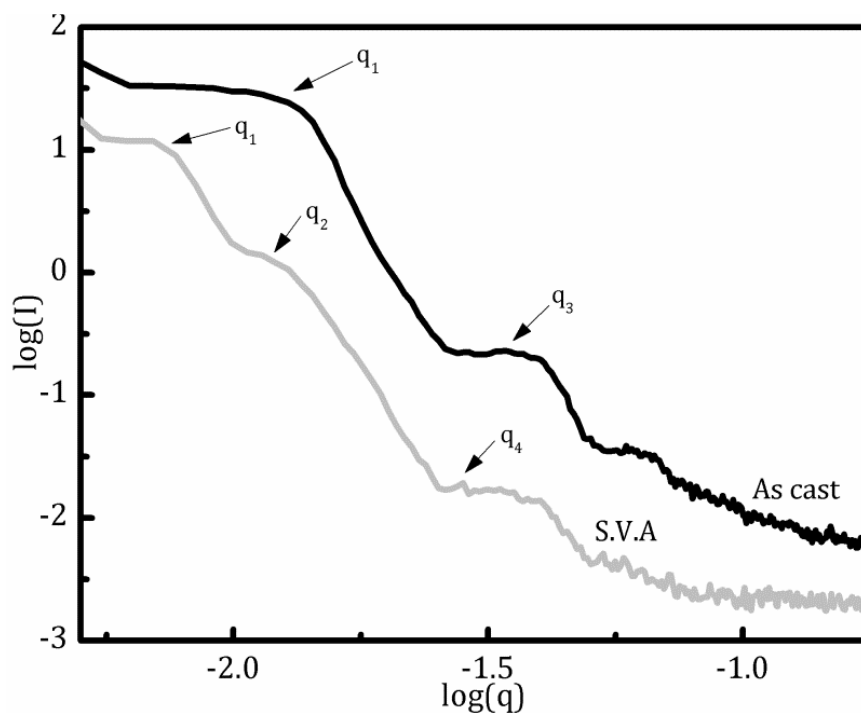


7.8 Irudia. PI-*b*-PMMA blokezko kopolimeroaren TEM irudia

7.9 Irudian PI-*b*-PMMA kopolimeroaren SAXS neurketen emaitzak ikus daitezke, *casting* bidez lortutako film eta azetona lurrinetan edukitako laginen kasuan. *Casting* bidez lortutako kopolimero filmaren kasuan lehen ordenako tontorra $q_1 = 0,0121 \text{ nm}^{-1}$ -etan eta hirugarren ordenako tontorra $q_3 = 3 \cdot q_1 = 0,0363 \text{ nm}^{-1}$ -etan ikusteak lortutako emaitzek kopolimeroaren egitura lamelarra baieztatzen dutela esan liteke (Porto et al. 2011). Gainera, bigarren ordenako tontorra ez egotea ia simetrikoak diren frakzio bolumetrikoen adierazle da, intentsitatea zerora ematen dutenak $n = 2$ denean, 7.1 Ekuaziotik ondoriozta daitekeenez. Ekuazio honekin erreflexu bakoitzak eman dezakeen intentsitatea kalkula daiteke, txandakako morfologia lamelarraren kasuan SAXS emaitzak honela defini daitezkeelarik:

$$I_n \sim \left(\frac{\sin(nf\pi)}{n} \right)^2 \quad (7.1)$$

Bestalde, azetona lurrinetan tratatutako kopolimeroaren kasuan, lehen ordenako tontorra $q_1 = 0,0072 \text{ nm}^{-1}$ -etan, bigarren ordenako tontorra $q_2 = \sqrt{3} \cdot q_1 = 0,0108 \text{ nm}^{-1}$ -etan eta laugarren ordenako tontorra $q_4 = \sqrt{7} \cdot q_1 = 0,0252 \text{ nm}^{-1}$ -etan topatu dira, hauek hexagonalki pilatutako nanoegiturarekin erlazioa daitezkeelarik (Li et al. 2013). TEM eta SAXS bidez lortutako emaitzak AFM bidez lortutakoekin bat datoz, honek gainazaleko morfologia, barnekoarekin bat datorrela adierazten duelarik.

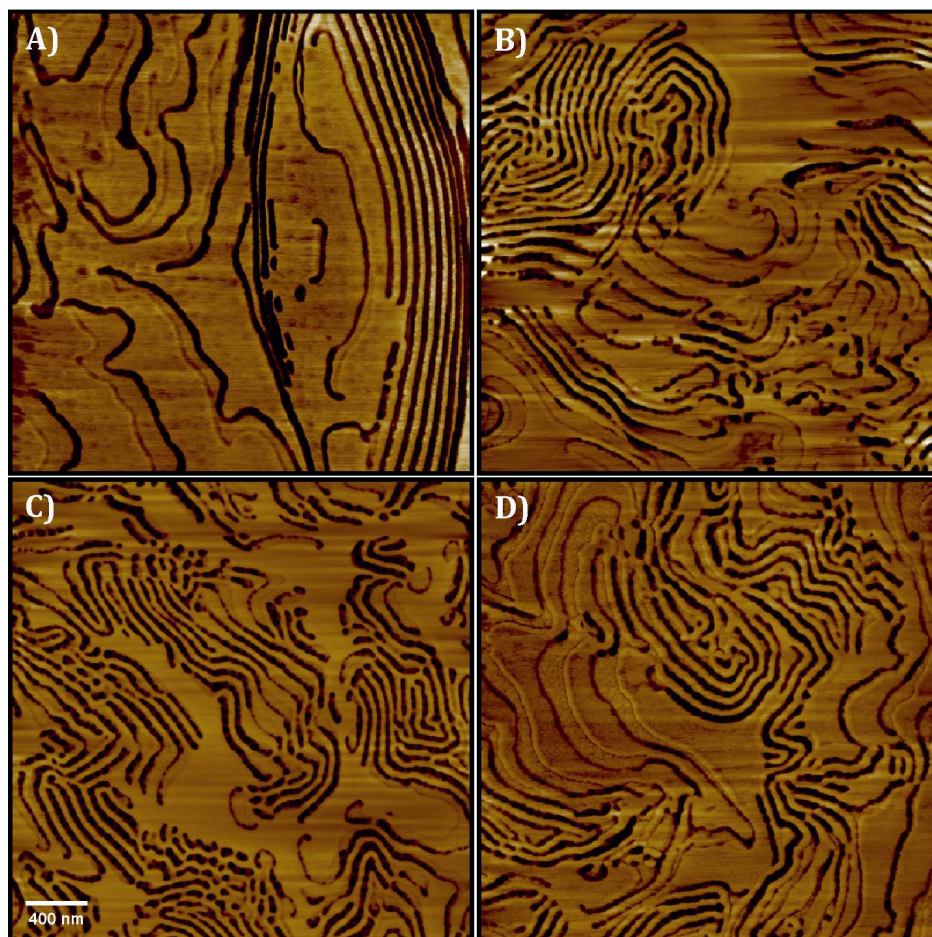


7.9 Irudia. SAXS neurketekin lortutako emaitzak tratatu gabeko eta SVA bidez trataturiko kopolimeroarentzat

7.3.3. NANOKONPOSITEEN KARAKTERIZAZIO MORFOLOGIKOA

7.10 Irudian *casting* bidez lortutako nanokonposite filmen AFM fase irudiak ikus daitezke, nanopartikulen kontzentrazio desberdinentzat. 7.10 Irudian lortutako irudiak 7.3 Irudian lortutakoekin konparatuz gero ikus daiteke nanopartikulak gehitzeak lamelen orientazioa aldatzen duela, lamela paralelo eta perpendikularren arteko nahaste bat sortuz (Deshmukh et al. 2007). Hau, nanopartikulak gehitzeak blokeko kopolimeroaren domeinuen eta substratuaren gainazalaren arteko interakzio indarrak aldatzen direlako izan daiteke, nanoegitura lamelarraren orientazio aldaketa eraginez (Xu et al. 2009, Yoo et al. 2011). Nanopartikulen kontzentrazio altuenen kasuan PMMA lamelen artean zilindro batzuk sortu direla ikus daiteke; seguruenik PMMA bidez eraldatutako nanopartikulak selektiboki PMMA domeinuetan kokatu izana da honen arrazoia, izan ere, nanopartikulak PMMA domeinuetan kokatzeak hauen puztea eragin

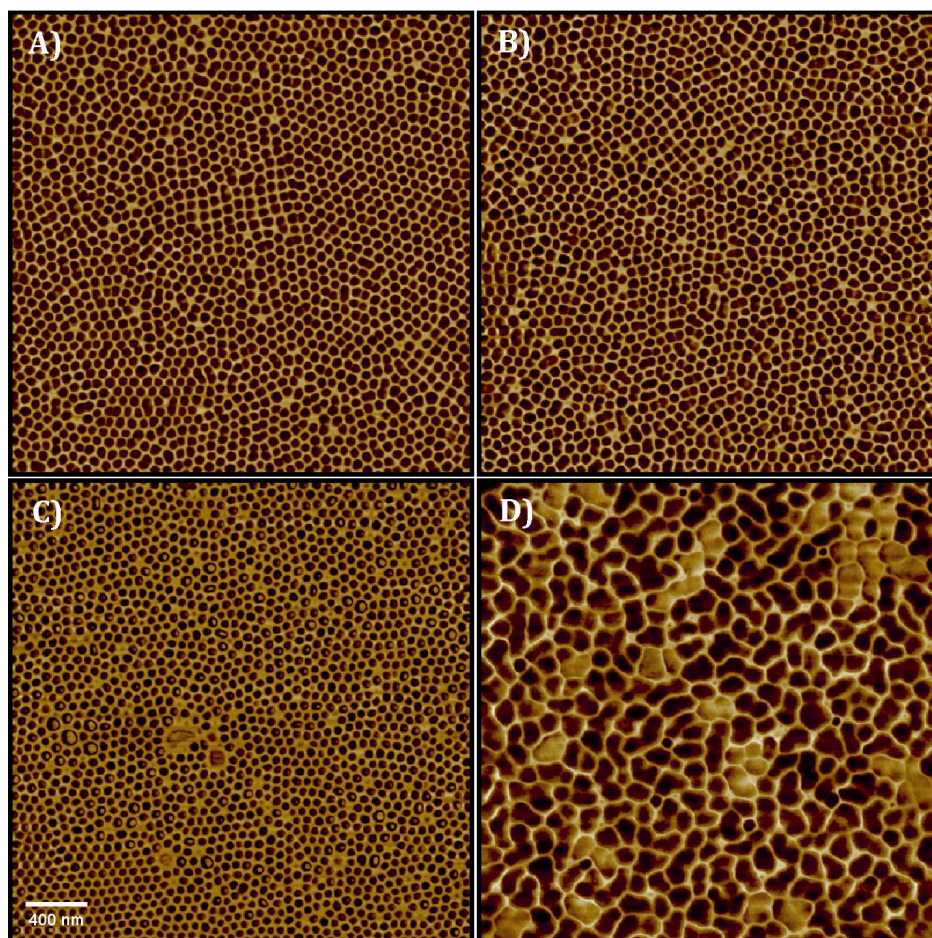
baitezake sistema lamela eta zilindroen arteko morfologia nahaste bat lortuz, aurrez beste autore batzuk ikusi duten bezala (Lo et al. 2007).



7.10 Irudia. *Casting* bidez prestatutako, pisuan A) % 0,1, B) 1, C) 2 eta D) 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM fase irudiak

Kopolimero filmekin egin den bezala, nanokonpositeak ere azetona lurrinetan tratatu dira. Kopolimerotan oinarritutako film meheak azetona lurrinetan mantenduta nanoegitura hobetu daiteke, maila altuagoko ordena lortuz (Park et al. 2009). 7.11 Irudiak azetona lurrinetan edukitako nanokonposite film meheen AFM irudiak erakusten ditu. Kopolimeroarekin lortutako morfologia zilindrikoa (7.6 Irudia) mantendu egiten da nanopartikulen kontzentrazioa % 0,1, 1 eta 2 denean, nahiz eta nanoegituraren akats batzuk identifikatu daitezkeen, ziurrenik nanopartikulen presentziaren ondorioz. Nanopartikula kontzentrazio altuena (% 5) duen nanokonpositearen kasuan nanoegitura zilindrikoa hautsi egiten da, eta

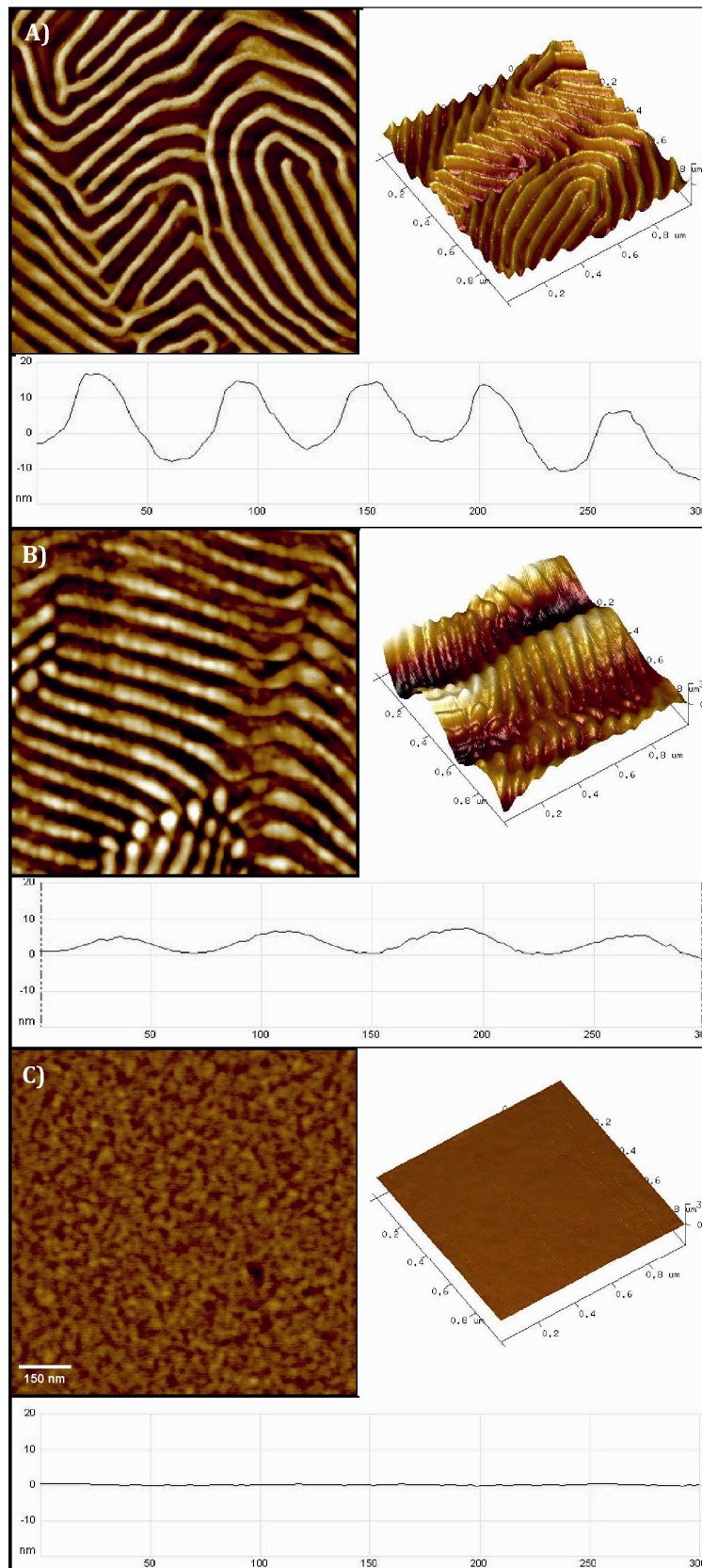
morfologia desordenatu bilakatu. Jakina da blokeko kopolimeroaren kasuan, betegarriak gehitzean, disolbatzaileen baporeekin tratatzearekin batera, ODT tenperatuta aldatu daitekeela (Zhao et al. 2009, Hanley et al. 2000). Hau izan liteke nanopartikula kontzentrazio altuenarekin egoera desordenatua lortzearen arrazoia azetona lurrinetan mantendutakoan, nanopartikulen eta disolbatzailearen lurrinen efektu konbinatuak sistemak egoera desordenatua azkarrago lortzea eragin baitezake.



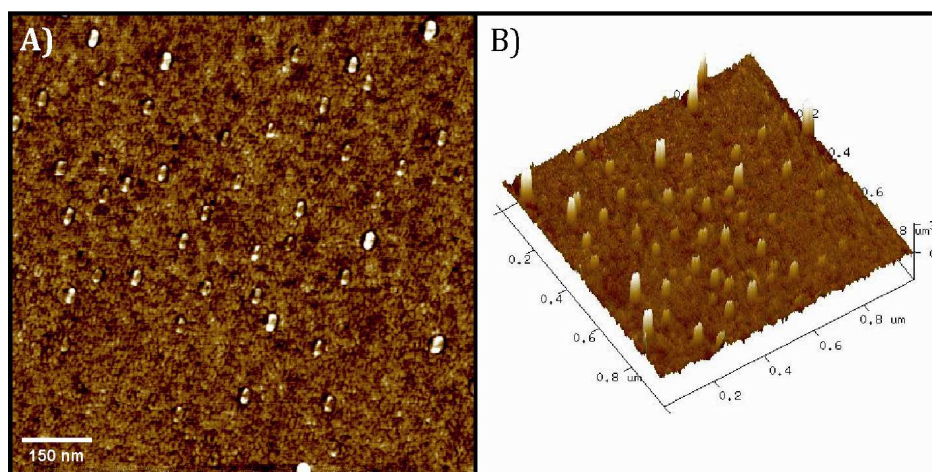
7.11 Irudia. Azetona baporetan 96 orduz mantendutako, A) % 0,1, B) 1, C) 2 eta D) 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM fase irudiak

7.3.4. DEGRADAZIOA UV IZPIEN IRRADIAZIOZ

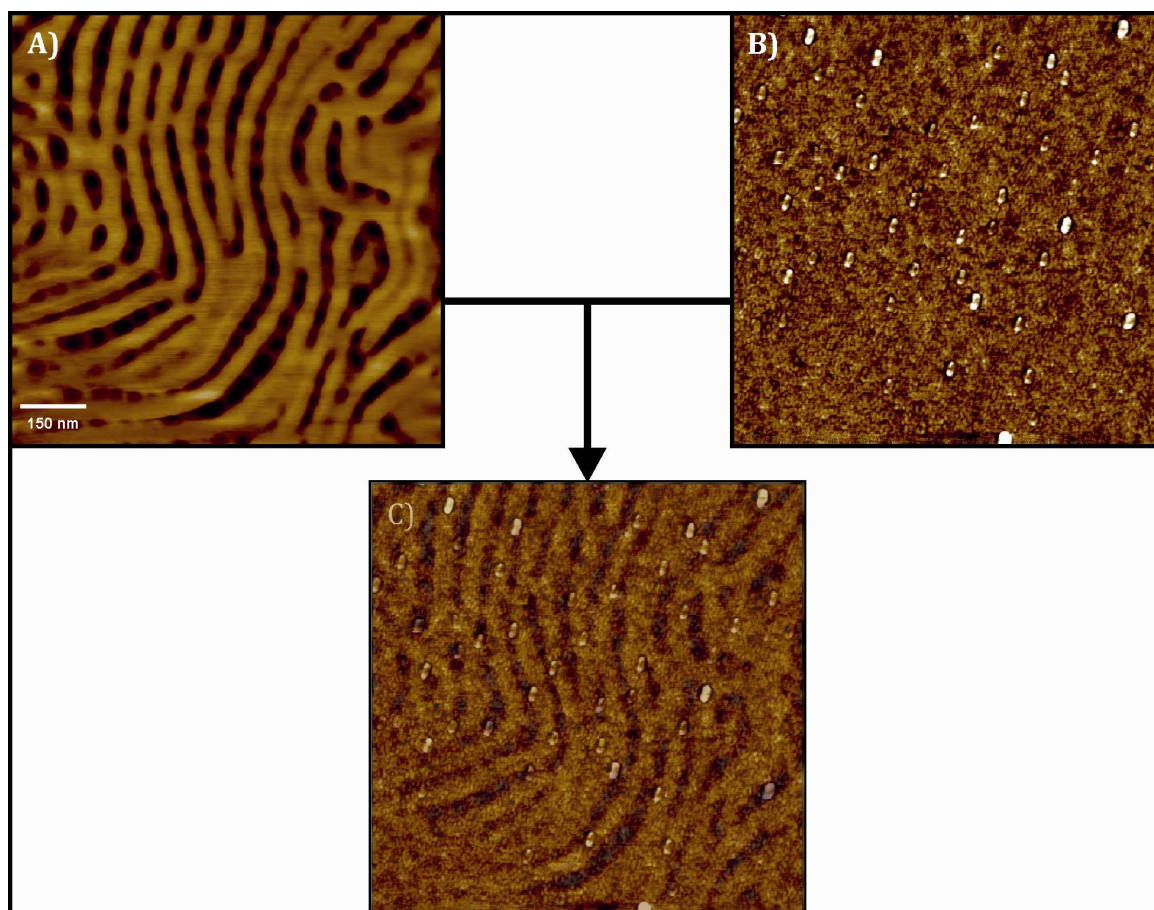
PI-*b*-PMMA kopolimeroan nanopartikulak nola kokatu diren zehatzago ikusteko, *casting* bidez prestatutako nanokonposite filmen zati organikoa UV izpien irradiazioz kendu da, aurrez beste zientzialari batzuek egin bezala (Peng et al. 2008, Gutierrez et al. 2009). Kopolimero filmek UV izpian tratatutakoan izandako eboluzioa 7.12 Irudian ikus daiteke. PMMA blokearen domeinuak dira lehenak degradatzen. 6 ordu ondoren nanoegitura lamelarra mantendu egiten da, nahiz eta altuera profila leunagoa izan. Honek PMMA blokea PI blokea baino degradatuagoa izan dela adierazi dezake. 48 orduz UV izpien eraginpean izan ondoren nanoegitura guztiz desagertzen da, bi blokeak degradatuak izan dira. Behin kopolimeroaren degradazioa gauzatu ondoren eta esposizio denbora optimizatu, nanokonpositeen degradatzea burutu da. Nanokonpositea UV izpien eraginpean edukiz bere zati organikoa kendu da, burdin oxidozko nanopartikulak siliziozko substratuaren gainazalean utziz. 7.13 Irudiak % 1 nanopartikula duen nanokonpositea 48 orduz UV izpian eduki ondoren lortutako AFM irudia erakusten du adibide gisa. Ikus daitekeenez, tamaina homogeenoko nanopartikulak ongi dispertsaturik daude. % 1 nanopartikula duen nanokonpositeen AFM irudia, zati organikoa UV irradiazioz kenduta duenarekin konparatuz gero (7.14 Irudian bi irudien gainjartzea ikus daiteke), ondoriozta daiteke nanopartikulen posizioak PMMA domeinuekin bat datozeela, honek nanopartikulen gehiengoa PMMA domeinuetan kokatuak izan direla iradokitzen duelarik, PMMA *brush*-ak txertatzeak eragindako bateragarritasun handitzearen ondorioz. Aurrez aipatu den moduan, kopolimeroaren PMMA blokeak baino pisu molekular baxuagoko *brush*-ek nanopartikulak PMMA domeinuetan hobeto barreiatzea eragiten du, selektiboki kokatzea lortuz. Antzeko emaitzak lortu dira gainontzeko nanokonposite filmetan zati organikoa kentzean, PMMA-z eraldatutako nanopartikulak selektiboki kokatuak izan direla erakutsiz.



7.12 Irudia. UV izpietan A) 0, B) 6 eta C) 48 orduz edukitako kopolimeroaren AFM fase, 3D altuera eta profil irudiak



7.13 Irudia. Pisuan % 1 nanopartikula duen nanokonpositea UV izpietan 48 orduz eduki ondorengo AFM (A) fase eta (B) 3D altuera irudiak



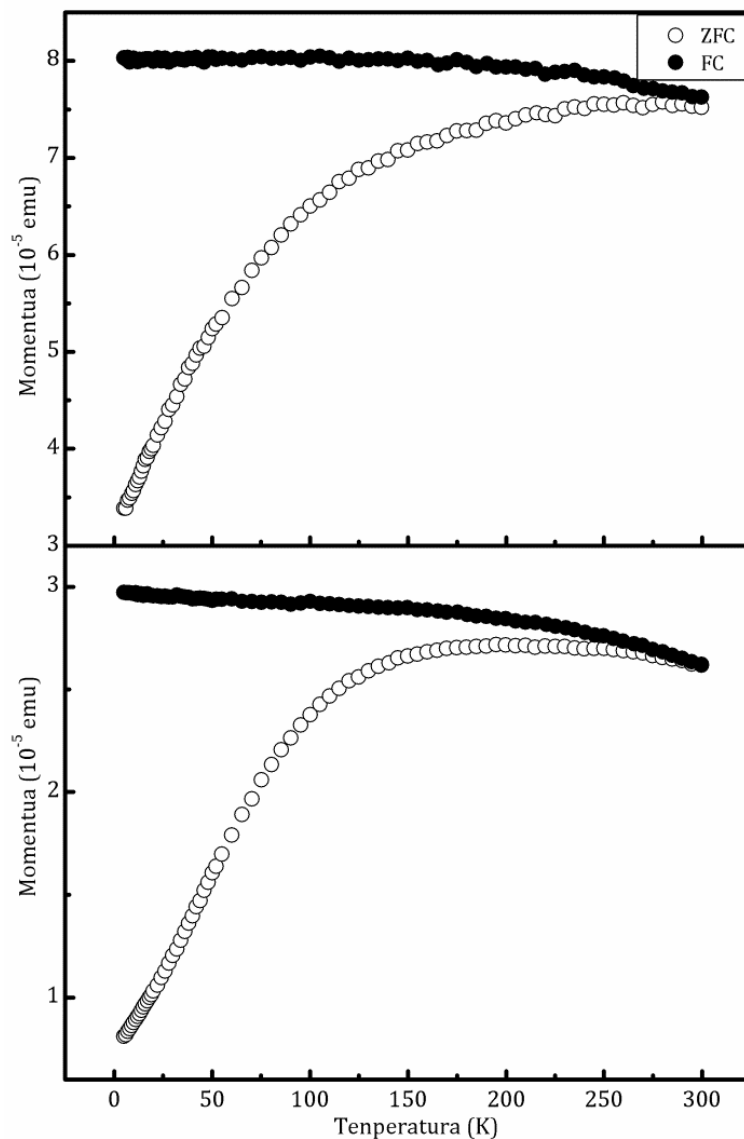
7.14 Irudiak. *Casting* bidez lorturiko, % 1 nanopartikula duen nanokonpositearen AFM irudiak A) SVA ondoren eta B) 48 orduz UV izpietan eduki ondoren, C) A eta B irudien gainjartzea

7.3.5. KARAKTERIZAZIO MAGNETIKOA

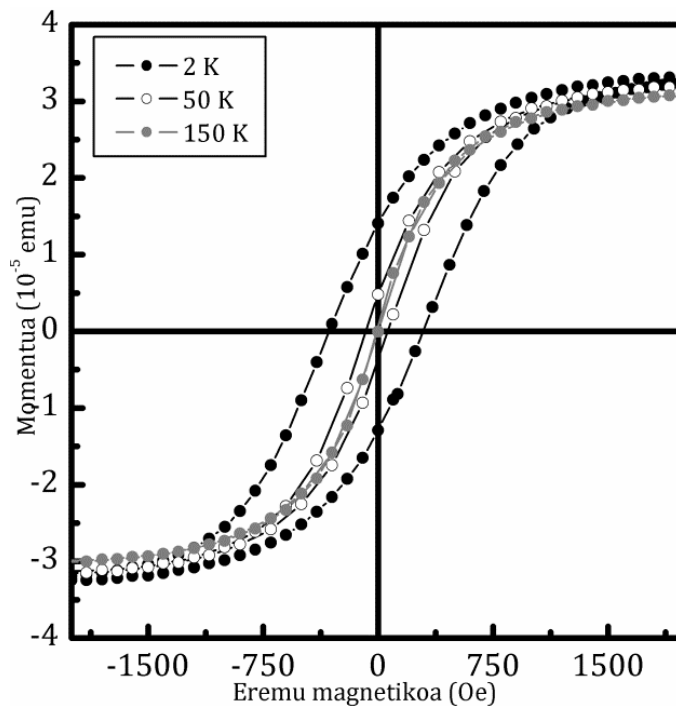
Nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei transferituak izan diren frogatzeko karakterizazio magnetikoa burutu da, bai ZFC/FC kurben eta M vs B neurketen bidez, SQUID magnetometro eta VSM ekipoak erabiliz, hurrenez hurren. 7.15 Irudian *casting* bidez lortutako % 2 eta 5 nanopartikua duten nanokonpositeen ZFC/FC kurbak ikus daitezke. Aurreko kapituluetan aurkeztutako nanokonposite filmek bezala, bi laginek portaera superparamagnetikoa dute giro tenperaturan, tenperatura baxuetan, aldiz, ferromagnetikoak direlarik (Zeng et al. 2006, Bean and Livingston 1959). T_B -aren azpitik, FC eta ZFC kurbak bereizi egiten dira, momentu magnetikoek domeinu bakarra dute, anisotropia bidez finkatua. T_B -aren gainetik, aldiz, termikoki desordenatuak ageri dira. % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeen emaitzak konparatuz gero, T_B nanopartikulen kontzentrazioarekin handitzen dela ikus daiteke. T_B nanopartikulen edota agregatuen tamainarekin erlaziona daitekeenez (2. kapituluko 2.4 atalean azaldu den Néel-Brown-en adierazpenetik eratorri daitekeen moduan), badirudi kontzentrazio altuagoetan nanopartikulen agregatu handiagoak lor daitezkeela. Hala eta guztiz ere, nanokonpositeen zati organikoa UV izpiekin kentzean ikusi den moduan, nanopartikulak ongi dispersatuak eta selektiboki kokatuak izan dira PMMA domeinuetan.

VSM bidez histeresi kurbak ere neurtu dira tenperatura desberdinetan, 2, 50 eta 150 K-etan, 7.16 Irudian, % 5 nanopartikula duen nanokonpositearekin lortutako emaitzak ikus daitezke. T_B azpitik M vs B kurba histeretikoa da, honen gainetik, aldiz, ez histeretikoa. 2 K-etan neurtutako kurban 300 Oe-tako koertzibitatea eta $1,5 \cdot 10^{-5}$ emu inguruko erremanentzia lortzen dira, T_B -ren gainetik, ordea, bai koertzibitatea eta erremanentzia zero bihurtzen dira. Honek nanokonpositeen portaera superparamagnetikoa baieztatzen du (Schulz et al. 2010, Xu et al. 2009). Portaera superparamagnetiko hau nanokonposite film guztietan antzeman da,

nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei ongi transferitu zaizkiela ikusiz, nahiz eta nanopartikulen gainazalak eraldatuak izan.



7.15 Irudia. 100 Oe-tan lortutako ZFC/FC kurbak pisuan % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeetan



7.16 Irudia. M vs B kurbak 2, 50 eta 150 K-etan % 5 nanopartikula dituen nanokonpositearentzat

7.4. ONDORIOAK

Kapitulu honetan *grafting from* teknika nanopartikulak eraldatzeko metodo egokia dela ikusi da, nanopartikulen eta kopolimeroaren blokeetako baten arteko bateragarritasuna hobetzen duelarik, hauek nahi den domeinuan (PMMA domeinua kasu honetan) selektiboki barreiatzea ahalbidetuz, nanoegituratutako nanokonposite hibrido organiko/inorganikoak lortuz. PMMA *brush*-ak 0,8 kate/nm²-tako txertatze dentsitatearekin nanopartikulen gainazalean haztea lortu da. Blokeen arteko erlazio desberdina duten tratamendu desberdinez tratatutako bi PI-*b*-PMMA kopolimero, aztertu ondoren, $f_{PI} = 0,52$ eta $f_{PMMA} = 0,48$ duen kopolimeroa aukeratu da nanokonposite filmen prestaketarako, nanoegitura gehiago lortzeko aukera ematen baitu. Nanopartikulen gainazala *grafting from* bidez eraldatzeak nanopartikulak kopolimeroan zehar ongi barreiatzea ahalbidetu du, PMMA domeinuetan selektiboki kokatuz. Morfologia aldaketak disolbatzaile lurrin bidez eta nanopartikulak gehituz ikusi dira. *Casting* bidez lortutako

nanokonpositeetan nanopartikulak kontzentrazio baxuan gehitzeak lamelen orientazioa aldatzea eragin du, kontzentrazio altuetan gehitzeak zilindro batzuk sortzea eragin duelarik. SVA tratamendua jaso duten nanokonpositeen kasuan kopolimeroaren nanoegitura mantendu egiten da % 2-ko nanopartikula kontzentrazio arte, nanopartikula kontzentrazio altuenean desordenaturiko morfologia lortzen delarik. Ongi dispersaturiko nanopartikulen kokatze selektiboa PMMA domeinuetan nanokonpositeen zati organikoa UV izpien irradiazioz kenduz baieztatu da. Gainera, neurketa magnetikoen bidez nanokonpositeen propietate magnetikoak baieztatu dira, nanopartikuletatik nanokonpositeetara transferituak izan direla baieztatuz.

7.5. ERREFERENTZIAK

Advincula R., Ruehe J., Brittain W. and Caster K., Polymer Brushes. Eds. VCH Wiley, Weinheim, **2004**

Bartholome C., Beyou E., Bourgeat-Lami E., Chaumont P. and Zydowicz N., Nitroxide-Mediated Polymerizations from Silica Nanoparticle Surfaces: "Graft from" Polymerization of Styrene Using a Triethoxysilyl-Terminated Alkoxyamine Initiator. *Macromolecules* **2003**, 36, 7946-7952

Bean C.P. and Livingston J.D., Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, S120

Deshmukh R.D., Buxton G.A., Clarke N. and Composto R.J., Nanoscale Block Copolymer Templates Decorated by Nanoparticle Arrays. *Macromolecules* **2007**, 40, 6316-6324

Esposito L.H., Ramos J.A., Mondragon I. and Kortaberria G., Nanostructured Thermosetting Epoxy Systems Modified with Poly(isoprene-*b*-methyl methacrylate) Diblock Copolymer and Polyisoprene-Grafted Carbon Nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, Doi: 10.1002/APP.38782

Ferreira P.G., Ajdari A. and Leibler L., Scaling Law for Entropic Effects at Interfaces between Grafted Layers and Polymer Melts *Macromolecules* **1998**, 31, 3994-4003

García I., Tercjak A., Gutierrez J., Rueda L. and Mondragon I., Nanostructuring via Solvent Vapor Exposure of Poly(2-vinyl pyridine-*b*-methyl methacrylate) Nanocomposites Using Modified Magnetic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14343-14347

García I., Zafeiropoulos N.E., Janke A., Tercjak A., Eceiza A., Stamm M. and Mondragon I., Functionalization of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with Poly(methyl methacrylate) Brushes Via Grafting-From Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 925-932

Gutierrez J., Tercjak A., Garcia I. and Mondragon I., The effect of thermal and vapor annealing treatments on the self-assembly of TiO₂/PS-*b*-PMMA nanocomposites generated via the sol-gel process. *Nanotechnology* **2009**, 20, 225603 (9pp)

Hanley K.J., Lodge T.P. and Huang C.-I., Phase Behavior of a Block Copolymer in Solvents of Varying Selectivity. *Macromolecules* **2000**, 33, 5918-5931

Hehn M., Hiller W., Wagner T., Thiel J. and Pasch H., Molar Mass and Microstructure Analysis of PI-*b*-PMMA Copolymers by SEC-NMR. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 401-410

Huang W.H., Chen P.Y. and Tung S.H., Effects of annealing solvents on the morphology of block copolymer-based supramolecular thin films. *Macromolecules* **2012**, 45, 1562-1569

Iatrou H. and Hadjichristidis N., Synthesis of a model 3-miktoarm star terpolymer. *Macromolecules* **1992**, 25, 4649-4651

Jain P., Dai J., Baker G.L. and Bruening M.L., Rapid Synthesis of Functional Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of an Acidic Monomer. *Macromolecules* **2008**, 41, 8413-8417

Lan Q., Francis L.F. and Bates F.S., Silica Nanoparticle Dispersions in Homopolymer Versus

- Block Copolymer. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2007**, 45, 2284-2299
- Li H., Gu W., Zhang Y., Russel T.P. and Coughlin E.B., Synthesis of Semicrystalline/Fluorinated Side-Chain Crystalline Block Copolymers and Their Bulk and Thin Film Nanoordering. *Macromolecules* **2013**, 46, 3737-3745
- Liu D., Chen Y., Zhang N. and He X., Controlled Grafting of Polymer Brushes on Poly(vinylidene fluoride) Films by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 3704-3712
- Lo C.-T., Lee B., Pol V.G., Dietz Rago N.L., Seifert S., Winans R.E. and Thiyagarajan P., Effect of Molecular Properties of Block Copolymers and Nanoparticles on the Morphology of Self-Assembled Bulk Nanocomposites. *Macromolecules* **2007**, 40, 8302-8310
- Lopes S.I.C., Gonçalves da Silva A.M.P.S., Brogueira P., Piçarra S. and Martinho J.M.G., Interfacial Behavior of Poly(isoprene-*b*-methyl methacrylate) Diblock Copolymers and their Blends with Polystyrene at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2007**, 23, 9310-9319
- Martin T.M. and Young D.M., Correlation of the glass transition temperature of plasticized PVC using a lattice fluid model. *Polymer* **2003**, 44, 4747-4754
- Marutani E., Yamamoto S., Ninjbadgar T., Tjii Y., Fukuda T. and Takano M., Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles. *Polymer* **2004**, 45, 2231-2235
- Ohno K., Morinaga T., Koh K., Tsujii Y. and Fukuda T., Synthesis of Monodisperse Silica Particles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38, 2137-2142
- Park S., Kim B., Xu J., Hofmann T., Ocko B.M. and Russell T.P., Lateral ordering of cylindrical microdomains under solvent vapor. *Macromolecules* **2009**, 42, 1278-1284
- Peng J., Knoll W., Park C. and Kim D.H., Two-Dimensional Arrays of Strings of TiO₂ Nanoparticles via Cooperative Block Copolymer Self-Assembly. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1200-1202
- Porto L.C., Aissou K., Giacomelli C., Baron T., Rochas C., Pignot-Paintrand I., Armes S.P., Lewis A.L., Soldi V. and Borsali R., Nanostructured Films Made from Zwitterionic Phosphorylcholine Diblock Copolymer Systems. *Macromolecules* **2011**, 44, 2240-2244
- Qin S., Qin D., Ford W.T., Resasco D.E. and Herrera J.E., Polymer Brushes on Single-Walled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization of *n*-Butyl Methacrylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 170-176
- Schatz C. and Lecommandoux S., Polysaccharide-containing block copolymers: synthesis, properties and applications of an emerging family of glycoconjugates. *Macromol Rapid Commun* **2010**, 31, 1664-1684
- Schillén K., Yekta A., Ni S., Farinha J.P.S. and Winnik M.A., Characterization of Polyisoprene-*b*-Poly(methyl methacrylate) Diblock Copolymer Micelles in Acetonitrile. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9090-9103
- Schulz L., Schirmacher W, Omran A., Shah V.R., Böni P., Petry W. and Müller-Buschbaum P., Elastic torsion effects in magnetic nanoparticle diblock-copolymer structures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 346008 (6pp)

Shanmugaraj A.M., Choi W.S. and Ryu S.H., Synthesis of Well-Defined Polymer Brushes on the Surface of Zinc Antimonate Nanoparticles Through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2010**, 48, 5092-5099

Sun X.-Y., Yu S.-S., Wan J.-Q. and Chen K.-Z., Facile graft of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) onto Fe₃O₄ nanoparticles by ATRP: Synthesis, properties, and biocompatibility. *J Biomed Mater Res Part A* **2013**, 101A, 607-612

Tcherkasskaya O., Ni S. and Winnik M.A., Energy Transfer Studies of Binary Block Copolymer Blends. 1. Effect of Composition on the Interface Area per Chain and the Lamellar Size. *Macromolecules* **1997**, 30, 2623-2632

Wang J. and Matyjaszewski K., Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules* **1995**, 28, 7901-7910

Xu C., Ohno K., Ladmira V. and Composto R.J., Dispersion of polymer grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers. *Polymer* **2008**, 49, 3568-3577

Xu C., Ohno K., Ladmira V., Milkie D.E., Kikkawa J.M. and Composto R.J., Simultaneous Block Copolymer and Magnetic Nanoparticle Assembly in Nanocomposite Films. *Macromolecules* **2009**, 42, 1219-1228

Ye P., Dong H., Zhong M. and Matyjaszewski K., Synthesis of Binary Polymer Brushes via Two-Step Reverse Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2011**, 44, 2253-2260

Yoo M., Kim S., Jang S.G., Choi S.-H., Yang H., Kramer E.J., Lee W.B., Kim B.J. and Bang J., Controlling the Orientation of Block Copolymer Thin Films using Thermally-Stable Gold Nanoparticles with Tuned Surface Chemistry. *Macromolecules* **2011**, 44, 9356-9365

Zeng H., Black C.T., Sandstrom R.L., Rice P.M., Murray C.B. and Sun S., Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays. *Physical Reviv B* **2006**, 73, 020402(R)

Zhao Y., Saijo K., Takenaka M., Koizumi S. and Hashimoto T., Order-Disorder Transition of Nanocomposites: Pd Nanoparticles in Polystyrene-*block*-Polyisoprene Microdomain Templates. *Macromolecules* **2009**, 42, 5272-5277

Litina K., Miriouni A., Gournis D., Karakassides M.A., Georgiou N., Klontzas E., Ntoukas E. and Avgeropoulos A., Nanocomposites of polystyrene-*b*-polyisoprene copolymer with layered silicates and carbon nanotubes. *European Polymer Journal* **2006**, 42, 2098-2107

Porto L.C., Aissou K., Giacomelli C., Baron T., Rochas C., Pignot-Paintrand I., Armes S.P., Lewis A.L., Soldi V. and Borsali R., Nanostructured Films Made from Zwitterionic Phosphorylcholine Diblock Copolymer Systems. *Macromolecules* **2011**, 44, 2240-2244

Li H., Gu W., Li L., Zhang Y., Russell T.P. and Coughlin E.B., Synthesis of Semicrystalline/Fluorinated Side-Chain Crystalline Block Copolymers and Their Bulk and Thin Film Nanoordering. *Macromolecules* **2013**, 46, 3737-3745

8. kapitulua

ONDORIOAK, ETORKIZUNEKO LANAK ETA ARGITALPENAK

8.1. ONDORIO OROKORRAK

Tesi honetan burututako ikerketa lanetik eratorri daitezkeen ondorio nagusiak laburbilduko dira hurrengo lerroetan.

Maghemitazko nanopartikulen gainazalak metodo desberdinak erabiliz, eta polimero *brush* desberdinak txertatuz eraldatuak izan dira. Lehenik, PMMA-*b*-PCL kopolimero *brush*-ak nanopartikulen gainazalari txertatu zaizkio *grafting to* metodoaz; ondoren, nanopartikulen gainazalak PS eta PMMA *brush*-ekin eraldatu dira *grafting through* metodoarekin; eta azkenik, nanopartikulen gainazalak PMMA *brush*-ekin eraldatu dira *grafting from* metodoa erabiliz. Hiru metodoek erakutsi dute nanopartikulak eraldatzeko baliagarritasuna, baina beraien artean diferentzia batzuk ere topatu dira.

Grafting to metodoarekin txertatze dentsitate baxuak lortu dira. Txertatze dentsitate baxu hau dela eta, nanopartikulak nagusiki nanoegituratutako kopolimeroaren domeinu desberdinen arteko interfaseetan kokatu dira. Gainera, nanopartikulek agregatu txikiak eratzeko joera dute eraldatze prozesuan, zenbait nanopartikula inguratzen direlarik polimero geruza batez. Hala eta guztiz ere, nanopartikulen dispersio ona lortu da, agregatuen tamainak domeinuena baino txikiagoa izaten jarraitzen baitu.

Grafting through metodoak duen eragozpenetako bat txertatze dentsitatea ezin dela kalkulatu da, polimero *brush*-ak ezin baitira bereizi. Hala ere, nanopartikulen gainazala bai PS eta baita PMMA *brush*-ekin eraldatzeko metodo egokia dela ikusi da. Nahiz eta nanopartikulen agregatu txikiak agertu blokeko kopolimeroan zehar dispersatutakoan, orokorrean dispersio ona lortu da. Are gehiago, nanopartikulak blokeko kopolimeroan aukeratutako domeinuan kokatzea lortu da.

Grafting from metodoaz ere nanopartikulen gainazalak PMMA *brush*-ekin modu egokian eraldatu dira. Metodo honek txertatze dentsitatea kalkulatzea ahalbidetzen du, nanopartikulen gainazaletik hazi diren polimero kateak bereziak izan daitezkeelako. Gainera, *grafting to* metodoarekin konparatuz gero txertatze dentsitate altuagoak lortu dira. Polimerizazio baldintzak txertatze dentsitate baxuak lortzeko aukeratu dira, nanopartikulen PMMA domeinuetan kokatzea erraztu aldera.

Lan honetan zehar kopolimero matrize desberdinak erabili dira. Honek blokezko kopolimeroak nanoegituratzeko metodo desberdinak aztertzea ahalbidetu du, prozesatze baldintza edota disolbatzaileak aldatuz blokezko kopolimeroen nanoegiturak egokituz. Esate baterako, blokeen arteko bateraezintasun handia duten kopolimeroen kasuan (PI-*b*-PMMA adibidez), *casting* metodoa, tratamendu gehiagorik gabe, nahikoa izan da morfologia lamelarra lortzeko. Bestalde, bai *annealing* termikoa eta baita SVA erabiliz ere blokezko kopolimero nanoegituratuak lortu dira. Alde batetik, *annealing* termiko bidez PS-*b*-PCL kopolimeroarekin morfologia lamelarra lortu da. Bestetik, SVA tratamenduarekin PS-*b*-P4VP kopolimeroa nanoegituratzea lortu da, hexagonalki pilatutako eta lerrokatutako morfologiak lortuz dioxano lurrinetan (PS blokearekiko selektiboa) mantendutakoan. PS-*b*-PMMA kopolimeroa ere nanoegituratu da azetona lurrinetan (PMMA blokearekiko selektiboa) edukitakoan morfologia lamelarra lortuz. PMMA-*rekiko* selektiboa den disolbatzaile bera erabili da PI-*b*-PMMA kopolimeroa nanoegitura lamelarra hexagonalki pilatutako nanoegituran bilakatzeko. ABC motako SBM triblokezko kopolimeroaren kasuan morfologia lamelarra lortu da *casting* bidez, tratamendu gehiagoren beharrik gabe.

Blokezko kopolimeroari nanopartikulak gehitzerakoan ikusi da morfologia aldaketa bat eman daitekeela, batez ere nanopartikulak domeinuetako batean selektiboki kokatuak izan badira. Nanopartikulak domeinuetako batean kokatzeak domeinu honen puztea eragiten du, blokeen arteko bolumen erlazioa aldatuz,

honek morfologia aldaketa ekar dezakeelarik. Nanopartikulak gehitzeak blokeen arteko interakzioetan, edota kopolimero eta substratuaren artekoetan ere, eragin dezake, morfologia aldaketa eraginez edota nanoegituraren orientazioa aldatuz.

Amaitzeko, nanopartikulen propietate magnetikoak nanokonpositeei transferituak izan direla frogatu da nanokonposite guztientzat, nahiz eta nanopartikulen gainazala polimero *brush*-ekin eraldatu. Nanokonpositeek nanopartikulen portaera superparamagnetikoa erakutsi dute, aurrez aipaturiko aplikazio potentzialetarako egokiak izan daitezkeela erakutsiz.

8.2. ETORKIZUNEKO LANAK

Ikerketa lan honekin jarraitzeko ondorengo ikerketa lerroak proposatzen dira:

- Nanokonpositeei propietate desberdinak, konduktibitate elektrikoa esaterako, emango dizkien nanopartikulekin, eta lan honetan erabilitako metodoak jarraituz, nanokonpositeen prestaketa eta karakterizazioa
- Ereku magnetikoak erabiliz blokeko kopolimeroen domeinuen orientazioa; honetarako nanopartikula magnetikoen propietate magnetikoez baliatuz, hauek blokeko kopolimeroen domeinuetan kokatuta daudelarik
- Propietate magnetikoak dituzten nanoegituratutako sistema termogogorren prestaketa, epoxi matrizea blokeko kopolimerorekin nanoegituratuz eta patroi hauetan nanopartikula magnetikoak dispertsatuz

8.3. ARGITALPEN ETA KONFERENTZIAK

Tesi honetan burututako lanak jarraian aipatzen diren artikulua eta konferentzia zientifikoetara ekarpen hauek eragin ditu.

8.3.1. ARGITALPENAK

Barandiaran I., Katsigiannopoulos D., Grana E., Avgeropoulos A., Eceiza A. and Kortaberria G., PI-*b*-PMMA diblock copolymers: nanostructure development in thin films and nanostructuring of thermosetting epoxy system. *Colloid and Polymer Science* **2013**, 291, 2173-2180

Barandiaran I., Cappelletti A., Strumia M., Eceiza A. and Kortaberria G., Generation of nanocomposites based on (PMMA-*b*-PCL)-grafted Fe₂O₃ nanoparticles and PS-*b*-PCL block copolymer. *European Polymer Journal* **2014**, 58, 226-232. 14/07/2014

Barandiaran I. and Kortaberria G., Selective placement of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles into the lamellar nanostructure of PS-*b*-PMMA diblock copolymer. *European Polymer Journal* **2015**, 68, 57-67

Barandiaran I. and Kortaberria G., Synthesis and characterization of nanostructured PS-*b*-P4VP/Fe₂O₃ thin films with magnetic properties prepared by solvent vapor annealing. *RSC Advances* **2015**, 5, 95840-95846

Barandiaran I., Grana E., Katsigiannopoulos D., Avgeropoulos A. and Kortaberria G., Nanocomposites based on nanostructured PI-*b*-PMMA copolymer and selectively placed PMMA-modified magnetic nanoparticles: Morphological and magnetic characterization. *European Polymer Journal* **2016**, 75, 514-524

Barandiaran I. and Kortaberria G., Hybrid organic/inorganic nanocomposites with magnetic properties based on nanostructured SBM triblock copolymer and selectively placed magnetic nanoparticles. *European Polymer Journal*, *Under revision*

Posocco P., Mohammed Y., **Barandiaran I.**, Laurini E., Sweyer M., Baldini G., Fermeglia M., Galder Kortaberria G. and Pricl S., Combined mesoscale/experimental study of selective placement of magnetic nanoparticles in diblock copolymer films via solvent vapour annealing. *The Journal of Physical Chemistry, Part C*, *Under revision*

8.3.2. KONFERENTZIAK

Barandiaran I, Eceiza A. and Kortaberria G., PI-*b*-PMMA diblock copolymers: Nanostructure development in thin films and nanostructuring of epoxy thermosetting systems. **Poster**, ImagineNano 2013, Bilbao (Spain), 04/2013

Barandiaran I, Cappelletti A., Strumia M. and Kortaberria G., Fe₂O₃ magnetic nanoparticle modification with PMMA-*b*-PCL copolymer, and nanoparticle dispersion into PS-*b*-PCL block copolymer. **Poster**, NanoPortugal 2014, Porto (Portugal), 02/2014

Barandiaran I, Cappelletti A., Strumia M. and Kortaberria G., PS-*b*-PCL blokeko kopolimeroan eta Fe₂O₃ nanopartikuletan oinarrituriko nanokonpositeen prestaketa eta karakterizazioa. **Oral communication**, II Materialen Zientzia eta Teknologia Kongresua, Donostia (Spain), 07/2014

Barandiaran I, Cappelletti A., Strumia M. and Kortaberria G., Generation of nanocomposites based on block copolymer and Fe₂O₃ nanoparticles modified by grafting to method with PMMA-*b*-PCL copolymer. **Oral communication**, International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, Portoroz (Slovenia), 09/2014

Posocco P., Mohammed Y., **Barandiaran I**, Laurini E., Sweyer M., Baldini G., Fermeglia M., Galder Kortaberria G. and Pricl S., Thinking small is not easy: an attempt to disperse magnetic nanoparticles in lamellar PS-*b*-PMMA block copolymer. **Poster**, EUROFILLER 2015, Montpellier (France), 04/2015

Barandiaran I. and Kortaberria G., Selective placement of surface-modified magnetic nanoparticles on nanostructures generated by self-assembly of a PS-*b*-PMMA diblock copolymer. **Oral communication**, 2nd International Conference on Chemical and Environmental Sciences, Istanbul (Turkey), 05/2015

Kortaberria G. and **Barandiaran I**, Nanocomposites Based on Block Copolymer Templates and Nanoparticles with Polymeric Brushes. **Oral communication**, The 31st International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY, Jeju (Republic of Korea), 06/2015

Barandiaran I. and Kortaberria G., PI-*b*-PMMA and iron oxide nanoparticle based nanocomposite preparation and morphological changes. **Poster**, 12th

International Conference on Materials Chemistry, York (United Kingdom), 07/2015

Barandiaran I. and Kortaberria G., Selective placement of magnetic Fe_2O_3 nanoparticles into the lamellar nanostructure of PS-*b*-PMMA diblock copolymer. **Oral communication**, 1st French-Spanish Joint Congress for Young Researchers in Polymers, Donostia (Spain), 09/2015

Posocco P., Mohammed Y., **Barandiaran I.**, Laurini E., Sweyer M., Baldini G., Fermeglia M., Galder Kortaberria G. and Pricl S. Still looking for the magic spot: dispersing modified nanoparticles into lamellar PS-*b*-PMMA diblock copolymer by vapor solvent annealing. **Poster**, 15th Aiche Conference, Salt Lake City (USA), 11/2015

Barandiaran I. and Kortaberria G., Selective placement of magnetic nanoparticles on nanostructures generated by self-assembly of PS-*b*-PMMA diblock copolymer. Magnetic characterization. **Poster**, 14th Pacific Polymer Conference, Kauai, Hawaii (USA), 12/2015

Apendizea

1. ESKEMEN ZERRENDA

- 3.1 Eskema** A) APTS, B) *Cl*-PMMA-*b*-PCL eta C) PS-*b*-PCL kopolimeroaren egitura kimikoak
- 3.2 Eskema** APTS silanizazio erreakzioa
- 3.3 Eskema** PMMA-*b*-PCL kopolimeroaren txertatze erreakzioa *grafting to* bidez
- 4.1 Eskema** A) MPTS, B) estireno monomero eta C) PS-*b*-P4VP kopolimeroaren egitura kimikoak
- 4.2 Eskema** Nanopartikulen eraldatze prozedura
- 4.3 Eskema** SQUID magnetometroaren funtzionamendua
- 4.4 Eskema** Agregatuen eraketa posiblea *grafting through* prozesuan
- 5.1 Eskema** A) MPTS, B) MMA monomero eta C) PS-*b*-PMMA kopolimeroaren egitura kimikoak
- 5.2 Eskema** Nanopartikulen eraldatze prozedura
- 6.1 Eskema** SBM kopolimeroaren egitura kimikoa
- 6.2 Eskema** Eraturako nanoegitura lamelarraren errepresentazio eskematikoa
- 7.1 Eskema** A) CTCS, B) MMA monomero eta C) PI-*b*-PMMA kopolimeroaren egitura kimikoak
- 7.2 Eskema** Nanopartikulen eraldatze prozedura

2. TAULEN ZERRENDA

7.1 Taula PI-*b*-PMMA kopolimeroen ezaugarriak

3. IRUDIEN ZERRENDA

- 2.1 Irudia** Nanoteknologiaren interdiziplinartasuna
- 2.2 Irudia** Kopolimeroen arkitektura desberdinak
- 2.3 Irudia** Diblokezko kopolimeroen morfologiak bolumen-frakzioaren arabera ({Wu et al. 2015}. Copyright {2015} American Chemical Society-aren baimenarekin egokitua)
- 2.4 Irudia** Magnetitaren eta maghemitaren erregimen magnetikoak tamainaren arabera (superparamagnetikoa, domeinu bakarrekua, multi-domeiukoa) (Estelrich et al. 2015)
- 2.5 Irudia** *Brush* polimerikoen arkitektura desberdinak
- 2.6 Irudia** *Brush* polimerikoak txertatzeko teknika desberdinak
- 3.1 Irudia** AFM-aren modelo eskematikoa
- 3.2 Irudia** Fe₂O₃ burdin oxidozko nanopartikulen Mössbauer espektroskopia
- 3.3 Irudia** Burdin oxidozko nanopartikulen XRD patroiak
- 3.4 Irudia** Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-*b*-PCL kopolimeroa txertatuta duten nanopartikulen FTIR espektroa
- 3.5 Irudia** Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-*b*-PCL kopolimeroa txertatuta duten nanopartikulen TGA termogramak
- 3.6 Irudia** Gainazala eraldatu gabe eta eraldatuta duten Fe₂O₃ nanopartikulen TEM irudiak
- 3.7 Irudia** PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroaren AFM fase irudiak, A) *spin-coating* ondoren, eta *annealing* termikoz B) 80 °C, C) 100 °C eta D) 120 °C-tan tratatuak izan ondoren
- 3.8 Irudia** PS-*b*-PCL/Fe₂O₃-*g*-(PMMA-*b*-PCL) nanokonpositeen AFM fase irudiak *annealing*-a tenperatura desberdinekin eta nanopartikula kontzentrazio desberdinekin, A) 100 °C eta % 2, B) 100 °C eta % 5, C) 120 °C eta % 2, eta D) 120 °C eta % 5

3.9 Irudia	PS- <i>b</i> -PCL/Fe ₂ O ₃ nanokonpositeen AFM fase irudiak % 5 nanopartikularekin
3.10 Irudia	Fe ₂ O ₃ - <i>g</i> -(PMMA- <i>b</i> -PCL)-en tamaina distribuzioa 120 °C-tan tratatuak izan diren nanokonpositeen kasuan: A) % 2-ko eta B) % 5-eko nanopartikula kontzentrazioekin
4.1 Irudia	Silanizatutako eta PS bidez eraldatutako nanopartikulen FTIR espektroak
4.2 Irudia	Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PS bidez eraldatutako termogramak
4.3 Irudia	<i>Spin-coating</i> bidez lortutako PS- <i>b</i> -P4VP-ren film meheen AFM altura (A) eta fase (B) irudiak
4.4 Irudia	24 orduz dioxano lurrinetan edukitako A) blokezko kopolimeroaren, B) % 1 eta C) % 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altura (1) eta fase (2) irudiak
4.5 Irudia	48 orduz dioxano lurrinetan edukitako A) blokezko kopolimeroaren, B) % 1 eta C) % 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM altura (1) eta fase (2) irudiak
4.6 Irudia	48 orduz dioxano lurrinetan egondako A) kopolimero, B) % 1 nanopartikula duen nanokonposite eta 6 orduz UV izpien irradiaziopean egondako C) kopolimero eta D) % 1 nanopartikula duen nanokonpositearen AFM fase (1) eta 3D altuera (2) irudiak
4.7 Irudia	100 Oe-tan lortutako ZFC/FC makurrak % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeentzat
4.8 Irudia	M vs B makurrak 2, 100 eta 300 K-etan % 5 nanopartikula dituen nanokonpositearentzat
5.1 Irudia	PS- <i>b</i> -PMMA kopolimero film meheen AFM altuera (A) eta fase (B) irudiak
5.2 Irudia	PS- <i>b</i> -PMMA kopolimeroaren TEM irudia
5.3 Irudia	A) % 1, B) % 2 eta C) % 5 silanizatutako nanopartikula dituzten nanokonposite film meheen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak, azetona lurrinetan 16 orduz eduki ondoren
5.4 Irudia	Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA-z eraldatutako nanopartikulen FTIR espektroak

- 5.5 Irudia** Nanopartikula soilen, silanizatutako eta PMMA bidez eraldatutako nanopartikulen TGA termogramak
- 5.6 Irudia** A) % 2 eta B) % 5 PMMA-z eraldatutako nanopartikula duten nanokonposite film meheen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak, azetona lurrinetan 16 orduz eduki ondoren
- 5.7 Irudia** Pisan % 2 A) nanopartikula soil, B) silanizatutako eta C) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonposite film meheen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak, azetona lurrinetan 16 orduz eduki ondoren
- 5.8 Irudia** A) Blokezko kopolimero, B) % 2 silanizatutako nanopartikula eta PMMA bidez eraldatutako C) %2 eta D) % 5 nanopartikula duten nanokonposite film meheen 3D-tako AFM altuera irudiak, azetona lurrinetan 16 orduz eduki ondoren
- 5.9 Irudia** A) PS-*b*-PMMA kopolimeroaren eta pisan % 2 B) silanizatutako eta C) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositen AFM altuera eta profil irudiak
- 5.10 Irudia** Pisan % 5 PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duen nanokonpositearen degradazio termiko ondorengo fase irudia
- 5.11 Irudia** 100 Oe-tan lortutako ZFC/FC makurrak % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeetan
- 5.12 Irudia** Pisan % 5 nanopartikula dituen nanokonpositari dagozkion M vs B kurbak 2 eta 150 K-etan
- 6.1 Irudia** SBM film meheen AFM altuera (A) eta fase (B) irudiak
- 6.2 Irudia** SBM film meheen AFM altuera (A) eta fase (B) irudiak, dagozkien profilekin
- 6.3 Irudia** Pisan A) % 1, B) 2 eta C) 5 PS bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositen AFM altuera (1) eta fase (B) irudiak
- 6.4 Irudia** Pisan A) % 1, B) 2 eta C) 5 PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositen AFM altuera (1) eta fase (B) irudiak
- 6.5 Irudia** Pisan % 5 A) PS eta B) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositen AFM altuera (1) eta fase (2) irudiak
- 6.6 Irudia** Pisan A) % 1 eta B) % 5 nanopartikula soil dituzten nanokonpositen AFM altuera (1) eta fase (B) irudiak

- 6.7 Irudia** SBM kopolimeroaren eta nanokonpositeen DSC termogramak
- 6.8 Irudia** Pisan A) % 1 eta B) % 5 PS bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen ZFC/FC makurrak 100 Oe-tan
- 6.9 Irudia** Pisan A) % 1 eta B) % 5 PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen ZFC/FC makurrak 100 Oe-tan
- 6.10 Irudia** Pisan % 5 A) PS eta B) PMMA bidez eraldatutako nanopartikula duten nanokonpositeen M vs B makurrak 2, 225 eta 300 K-etan
- 7.1 Irudia** Silanizaturiko eta PMMA bidez eraldatutako nanopartikulen FTIR espektroak
- 7.2 Irudia** Nanopartikula soil, silanizatu eta PMMA bidez eraldatutakoen TGA termogramak
- 7.3 Irudia** *Casting* bidez lortutako A) 52/48 eta B) 22/78 blokezko kopolimero film meheen AFM fase irudiak
- 7.4 Irudia** 120 °C-tan ordu batez tratatutako 52/48 kopolimero film meheen AFM fase irudiak handitze desberdinarekin
- 7.5 Irudia** 130 °C-tan 4 orduz tratatutako 22/78 kopolimero film meheen AFM fase irudia
- 7.6 Irudia** Azetona baporetan A) 16 eta B) 96 orduz edukitako 52/48 kopolimero film meheen AFM fase irudiak
- 7.7 Irudia** Azetona lurrinetan 4 orduz edukitako 22/78 kopolimero film meheen AFM fase irudiak
- 7.8 Irudia** PI-*b*-PMMA blokezko kopolimeroaren TEM irudia
- 7.9 Irudia** SAXS neurketekin lortutako emaitzak tratatu gabeko eta SVA bidez trataturiko kopolimeroarentzat
- 7.10 Irudia** *Casting* bidez prestatutako, pisan A) % 0,1, B) 1, C) 2 eta D) 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM fase irudiak
- 7.11 Irudia** Azetona baporetan 96 orduz mantendutako, A) % 0,1, B) 1, C) 2 eta D) 5 nanopartikula duten nanokonpositeen AFM fase irudiak
- 7.12 Irudia** UV izpitan A) 0, B) 6 eta C) 48 orduz edukitako kopolimeroaren AFM fase, 3D altuera eta profil irudiak

- 7.13 Irudia** Pisuan % 1 nanopartikula duen nanokonposita UV izpitan 48 orduz eduki ondorengo AFM (A) fase eta (B) 3D altuera irudiak
- 7.14 Irudia** *Casting* bidez lorturiko, % 1 nanopartikula duen nanokonpositaren AFM irudiak A) SVA ondoren eta B) 48 orduz UV izpitan eduki ondoren, C) A eta B irudien gainjartzea
- 7.15 Irudia** 100 Oe-tan lortutako ZFC/FC makurrak pisuan % 2 eta 5 nanopartikula duten nanokonpositeetan
- 7.16 Irudia** M vs B makurrak 2, 50 eta 150 K-etan % 5 nanopartikula dituen nanokonpositearentzat

4. EKUAZIOEN ZERRENDA

2.1 Ekuazioa

$$\chi \approx 0,34 + \frac{V}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2$$

2.2 Ekuazioa

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}}$$

2.3 Ekuazioa

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{k_B T}\right)$$

4.1 Ekuazioa

$$silanoa(mol/m^2) = \frac{\frac{\Delta m_{120-750}}{100 - \Delta m_{120-750}} \cdot 100 - \Delta m_{OH120-750}}{PM_{MPTS} \cdot SSA \cdot 100}$$

5. LABURDUREN ZERRENDA

1D	Dimentsio bakarra
2D	Bi dimentsio
3D	Hiru dimentsio
⁵⁷Fe	Burdinaren 57 isotopoa
AB	A eta B blokeez osatutako diblokezko kopolimero lineala
ABA	A eta B blokeez osatutako triblokezko kopolimero lineala
ABC	A, B eta C blokeez osatutako triblokezko kopolimero lineala
AFM	Indar atomikozko mikroskopia
Ag	Zilarra
AIBN	2,2'-azobisisobutironitriloa
APTS	3-aminopropil trietoxisilanoa
ATRP	Atomoen transferentzia bidezko polimerizazio erradikalariora
Au	Urrea
B	Aplikaturiko eremu magnetikoa
BaTiO₃	Bario titanatoa
BBCP	<i>Brush</i> motako blokezko kopolimeroa
BCC	Gorputzean zentratutako egitura kubikoa
BCP	Blokezko kopolimeroa
Bi	Bismutoa
Bip	Bipiridina
BSM	Polibutadieno- <i>b</i> -poliestireno- <i>b</i> -poli(metil metakrilatoa)

BSV	Polibutadieno- <i>b</i> -poliestireno- <i>b</i> -poli(2-binil piridina)
CaH₂	Kaltzio hidruroa
CdSe	Kadmio seleniuroa
Cl-PMMA-<i>b</i>-PCL	Amaieran kloro talde bat duen poli(metil metakrilato)- <i>b</i> -poli(ε-kaprolaktona)
CM	Kontaktu modua
Co	Kobaltoa
CoFe₂O₄	Kobalto ferrita
CoPt₃	Kobalto platinoa
CRP	Kontrolatutako erradikal bidezko polimerizazioa
CTCS	2-(4-klorosulfonilfenil) etiltri-klorosilano
CuBr	Kobre (I) bromuroa
CuBr₂	Kobre (II) bromuroa
DC	Korronte zuzena
DCM	Diklorometanoa
DMF	Dimetilformamida
DSC	Ekorketa bidezko kalorimetria diferentziala
FC	Eremu magnetikoa aplikatuz hoztea
Fe	Burdina
Fe²⁺	Burdin dibalentea
Fe₂O₃-<i>g</i>-(PMMA-<i>b</i>-PCL)	PMMA- <i>b</i> -PCL txertatuta duen burdin oxidozko nanopartikulak
Fe³⁺	Burdin tribalentea
Fe₃O₄	Magnetita

FeO	Wüstita
FePt	Burdin platinoa
FTIR	Fourier-en transformatuaren infragorri espektroskopia
GPC	Gel inpregnazio kromatografia
HF	Hidrogeno fluoruroa
In	Indioa
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MgFe₂O₄	Magnesio ferrita
MnFe₂O₄	Manganeso ferrita
MNP	Nanopartikula magnetikoa
mPEO-SH	Tiol amaiera duen poli(etilen glikol) metil eterra
MPTS	3-metakriloxipropil trimetoxisilanoa
MRI	Erresonantzia magnetiko bidezko irudikatzea
MWCNT	Horma anitzeko karbonozko nanotutuak
N₂	Nitrogenoa
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -butil litioa
NMP	Nitroxido bidezko polimerizazioa
NP	Nanopartikula
ODT	Orden desorden trantsizioa
OFETs	Eremu-efektuko transitoreak
-OH	Hidroxilo taldea
P(PEGMA)-<i>co</i>-PNIPAAm	Poli(etilen glikol) monometakrilato eta N-isopropilakrilamida monomeroa

P2VP-<i>b</i>-PMMA	Poli(2-binil piridina)- <i>b</i> -poli(metil metakrilato)
P4VP	Poli(4-binil piridina)-
PAA	Poli(azido akrilikoa)
PAA-<i>b</i>-PEDOT	Poli(azido akriliko)- <i>b</i> -poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
Pb	Beruna
PbTe	Berun telurioa
PCA	Poli(azido karboxiliko)
PCL	Poli(ϵ -kaprolaktona)
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiopfeno)
PEGMA	Poli(etilen glikol) monometakrilatoa
PEO	Poli(etileno oxido)
PEP-<i>b</i>-PEO-<i>b</i>-PHMA	Poli(etileno- <i>alt</i> -propileno- <i>b</i> -etileno oxido- <i>b-n</i> -hexil metakrilato)
PI	Poliisopreno
PI-<i>b</i>-PMMA	Poliisopreno- <i>b</i> -poli(metil metakrilato)
PMMA	Poli(metil metakrilato)
PMMA-<i>b</i>-P2VP	Poli(metil metakrilato)- <i>b</i> -poli(2-binil piridina)
PMMA-<i>b</i>-PS	Poli(metil metakrilato)- <i>b</i> -poliestireno
<i>Pn</i>BA	Poli(<i>n</i> -butil akrilato)
POSS	Silseskioxanozko oligomero poliedrikoak
PPE	Poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno eter)
PPMS	Propietate fisikoak neurtzeko sistema
PS	Poliestirenoa

PS-<i>b</i>-P2VP	Poliestireno- <i>b</i> -poli(2-binil piridina)
PS-<i>b</i>-P4VP	Poliestireno- <i>b</i> -poli(4-binil piridina)
PS-<i>b</i>-PAA	Poliestireno- <i>b</i> -poli(azido akrilikoa)
PS-<i>b</i>-PCL	Poliestireno- <i>b</i> -poli(ϵ -kaprolaktona)
PS-<i>b</i>-PEO	Poliestireno- <i>b</i> -poli(etileno oxidoa)
PS-<i>b</i>-PLLA	Poliestireno- <i>b</i> -poli(<i>L</i> -lactidoa)
PS-<i>b</i>-PMMA	Poliestireno- <i>b</i> -poli(metil metakrilatoa)
PS-<i>b</i>-PNIPAM	Poliestireno- <i>b</i> -poli(N-isopropilakrilamida)
PS-<i>b</i>-QP4VP	PS- <i>b</i> -kuaternarizatutako P4VP
RAFT	Adizio-zatikatzeko kate transferentzia itzulgarria
RF	Erradio frekuentzia
RIPS	Erreakzioak eragindako fase bereizketa
SAN	Poliestireno- <i>co</i> -poliakrilonitriloa
SAXS	Angulu txikiko X izpien difusioa
SBM	Poliestireno- <i>b</i> -polibutadieno- <i>b</i> -poli(metil metakrilato)
SBS	Poliestireno- <i>b</i> -polibutadieno- <i>b</i> -poliestireno
SBT	Poliestireno- <i>b</i> -polibutadieno- <i>b</i> -poli(<i>tert</i> -butil metakrilato)
SBV	Poliestireno- <i>b</i> -polibutadieno- <i>b</i> -poli(2-binil piridina)
SEBM	Poliestireno- <i>b</i> -poli(etileno- <i>co</i> -butileno)- <i>b</i> -poli(metil metakrilato)
<i>sec</i>-BuLi	<i>sec</i> -butil litio
SEC-NMR	Tamainaren arabera bereizteko kromatografia-erresonantzia magnetiko nuklearra
SFM	Indar mikroskopikoen eskaneatzea

Si	Silizioa
SIS	Poliestireno- <i>b</i> -poliisopreno- <i>b</i> -poliestireno
Sn	Eztainua
SQUID	Interferentzia kuantiko supereroale bidezko gailua
SSA	Gainazalaren azalera espezifikoa
SVA	Disolbatzaileen bapore bidezko <i>annealing</i> -a
SWCNT	Horma bakarreko karbonozko nanotutua
TEM	Transmisio mikroskopia elektronikoa
TGA	Analisi termograbitmetrikoa
THF	Tetrahidrofuranoa
TiO₂	Titanio dioxidoa
TM	<i>Tapping</i> modua
UV	Ultra-morea
VSM	Lagin bibratzaile bidezko magnetometroa
XRD	X izpien difrakzioa
ZFC	Eremu magnetikorik aplikatu gabe hoztea
α-Fe₂O₃	Hematita
β-Fe₂O₃	β fasea duen burdin oxidoa
γ-Fe₂O₃	Maghemita
ε-Fe₂O₃	ε fasea duen burdin oxidoa
ISO	Poliisopreno- <i>b</i> -poliestireno- <i>b</i> -poli(etileno oxidoa)

6. SINBOLOEN ZERRENDA

A	Truke konstantea
D_c	Partikula esferikoen diametroa
E	Partikulako anisotropia magnetikoen energia
E_{coh}	Kohesio energia
E_{dw}	Domeinu hormaren energia
f	Kopolimeroaren konposizioa
f_{PCL}	Poli(ε-kaprolaktona) frakzioa
f_{PMMA}	Poli(metil metakrilato) frakzioa
f_{PS}	Poliestireno frakzioa
H_c	Koertzibitatea
k_B	Boltzmann-en konstantea
K_{eff}	Anisotropia konstantea
l	Domeinu lamelarren lodiera
M	Momentu magnetikoa
M_n	Zenbakian bat az besteko pisu molekularra
M_R	Erremanentzia
M_s	Saturazio magnetizazioa
M_w	Bataz besteko pisu molekularra pisan
N	Polimerizazio maila
PM_{MPTS}	MPTS-ren pisu molekularra
T	Tenperatura

T_B	Blokeo tenperatura
T_g	Beira trantsizio tenperatura
V	Bolumena
δ	Solubilitate parametroa
ΔE_{MS}	Energia magnetostatikoa
ΔH_v	Lurrintze entalpia
$\Delta m_{120-750}$	120 eta 750 °C arteko masa galera
$\Delta m_{OH120-750}$	120 eta 750 °C arteko masa galera nanopartikula soilen kasuan
θ	Ardatzen arteko angelua
μ_0	Hutsunearen iragazkortasuna
τ	Erlaxazio denbora
χ	Flory Huggins interakzio parametroa
χ_{P4VP}	P4VP-ren Flory Huggins interakzio parametroa
χ_{PI}	PI-ren Flory Huggins interakzio parametroa
χ_{PMMA}	PMMA-ren Flory Huggins interakzio parametroa
$\chi_{PMMA/PB}$	PMMA eta PB-ren arteko Flory Huggins interakzio parametroa
$\chi_{PMMA/PS}$	PMMA eta PS-ren arteko Flory Huggins interakzio parametroa
χ_{PS}	PS-ren Flory Huggins interakzio parametroa
$\chi_{PS/PB}$	PS eta PB-ren arteko Flory Huggins interakzio parametroa