

AUTOENSAMBLADO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN INTERFASES POLÍMERO-AIRE

Roberto J. J. Williams

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA),
Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Av. J. B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina
(E-mail: williams@fi.mdp.edu.ar)

Resumen

El autoensamblado de nanopartículas (NPs) en interfases es un tema de gran interés científico y tecnológico por las aplicaciones potenciales de los materiales resultantes. En este trabajo se discuten resultados recientes obtenidos en nuestro grupo de investigación relativos al autoensamblado de NPs de oro en la interfaz polímero-aire, producido en el curso de una reacción de polimerización. Se parte de dispersiones estables de NPs de oro de 2 nm de diámetro promedio, estabilizadas con dodecanotiol, en dos precursores poliméricos: a) un monómero epoxi bifuncional basado en diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) que reacciona con dodecilamina (DA) originando un polímero lineal anfifílico, b) un monómero híbrido orgánico-inorgánico basado en una cadena orgánica con un grupo dodecilo pendiente y 2 grupos trimetoxisilano terminales, polimerizables por condensación hidrolítica. En ambos sistemas tiene lugar una segregación de las NPs de oro de la matriz polimérica durante la polimerización, seguida por la formación de cristales coloidales, el agregado de los mismos en estructuras micrométricas y el autoensamblado de estos agregados en la interfaz polímero-aire formando estructuras fractales. La percolación de estas estructuras puede dar propiedades de conducción eléctrica bi-dimensional generando películas poliméricas antiestáticas.

Palabras clave: autoensamblado, cristales coloidales, nanopartículas de oro, películas poliméricas.

Abstract

Self-assembly of gold nanoparticles in air-polymer interfaces. The self-assembly of nanoparticles (NPs) at interfaces is a subject of scientific and technological interest due to the potential applications of the resulting materials. In this paper, recent results obtained in our research group related to the self-assembly of gold NPs at the air-polymer interface in the course of a polymerization, are discussed. The starting formulations are stable dispersions of dodecanethiol-stabilized gold NPs with an average size of 2 nm, in two polymeric precursors: a) a bifunctional epoxy monomer based on diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) that reacts with dodecylamine leading to an amphiphilic linear polymer, b) an organic-inorganic hybrid monomer based on an organic chain with a pendant dodecyl group and two terminal trimethoxysilane groups that can be polymerized by hydrolytic condensation. In both systems, a segregation of gold NPs from the polymeric matrix takes place in the course of polymerization, followed by the formation of colloidal crystals, their aggregation into micrometric structures and the self-assembly of these aggregates in the air-polymer interface forming fractal structures. The percolation of these structures might give place to a bidimensional electric conduction leading to antistatic polymeric films.

Key words: self-assembly, colloidal crystals, gold nanoparticles, polymeric films.

Introducción

La organización de nanopartículas (NPs) en estructuras bi- o tridimensionales conduce a materiales con propiedades diferentes a aquellos resultantes de la simple dispersión uniforme de las NPs individuales [1-6]. Las interacciones colectivas de las NPs autoensambladas conducen a novedosas propiedades eléctricas [7,8], ópticas [9,10], y magnéticas [11-14]. Una de las estructuras que concitan mayor interés es la formada por redes percolantes de agregados de NPs bidimensionales en una interfaz apropiada [15-17].

Por ejemplo, pueden obtenerse recubrimientos antiestáticos con alta conductividad eléctrica y transparencia óptica a partir de la percolación de estructuras formadas por NPs de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), en una fina capa del polímero adyacente a la interfaz aire-polímero [15]; recubrimientos con superficies superhidrofóbicas pueden generarse produciendo una rugosidad superficial controlada mediante la percolación de agregados de NPs en la interfaz [18, 19].

En trabajos previos [16, 17] hemos analizado la formación de agregados de NPs en una interfaz polímero-aire. El objetivo del presente trabajo es analizar en forma comparativa estos resultados y discutir los procedimientos más adecuados para generar una estructura bidimensional percolante en la interfaz. La estrategia utilizada consiste en: a) lograr una dispersión estable de las NPs estabilizadas con un ligando orgánico en un solvente reactivo; b) producir la segregación de las NPs de la matriz polimérica en el curso de la reacción de polimerización y de la eventual evaporación de un co-solvente no reactivo (esta etapa corresponde a una separación de fases inducida por la polimerización [20, 21], eventualmente asistida por la evaporación del co-solvente no reactivo); c) analizar posibles procesos de coalescencia de las NPs y formación de cristales coloidales en la fase segregada; d) analizar el autoensamblado de las estructuras primarias formadas en distintos niveles jerárquicos en la interfaz polímero-aire.

En los ejemplos a considerar se utilizan NPs de Au de 2 nm de diámetro promedio, estabilizadas con ligandos de dodecanotiol. El grupo tiol se une a la superficie de las NPs de Au y la cadena alquílica (dodecilo) debe ser químicamente afín con el solvente reactivo. Debe, entonces, seleccionarse un solvente reactivo capaz de dispersar las NPs en forma estable. Se seleccionaron 2 solventes reactivos de distinta naturaleza. El primero se basó en mezclas estequiométricas de diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y dodecilamina (DA), cuyas estructuras se muestran en la Fig. 1. La reacción de DGEBA con DA (reacción epoxi-amina) produce un polímero lineal con cadenas dodecilo equiespaciadas en la cadena lineal. Este polímero es anfifílico porque consta de una cadena lineal polar (hidrofílica) y ramas de dodecilo hidrofóbicas, en una estructura tipo peine. La presencia de las cadenas de dodecilo permite lograr una dispersión estable de las NPs de Au estabilizadas con el mismo tipo de cadena, en los monómeros de partida. El segundo solvente reactivo es un silsesquioxano puenteado (SSO), cuya estructura química también se muestra en la Fig. 1. La síntesis de este monómero se ha reportado en un trabajo previo [22]. La presencia de grupos dodecilo en su estructura permite lograr compatibilidad inicial con las NPs de Au estabilizadas con la misma cadena orgánica. A diferencia del otro sistema, en este caso fue necesario agregar tetrahidrofurano (THF) como co-solvente no reactivo compatible tanto con las NPs como con el SSO. La polimerización tiene lugar por hidrólisis y condensación de los grupos

metoxisilano terminales generando un polímero tridimensional basado en uniones Si-O-Si. Se discutirán en forma comparativa los procesos de organización jerárquica de las NPs que ocurren en ambos sistemas.

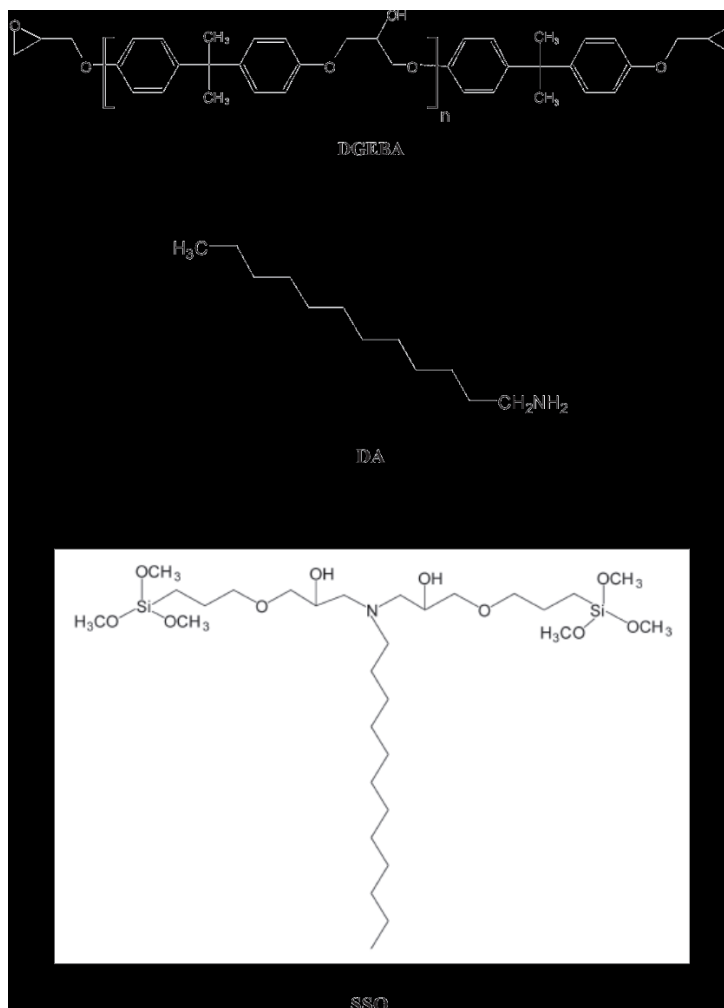


Fig. 1. Estructura química de los solventes reactivos seleccionados.

Parte experimental

Material

Las NPs de Au de 2 nm de diámetro promedio, estabilizadas con cadenas de dodecanotiol, se sintetizaron con el método de Brust-Schiffrin [16,17,23]. Se utilizó un monómero diepoxidado comercial basado en diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Dow), con una masa equivalente de grupos epoxi de 174.3 g/mol ($n = 0.03$ en la estructura química mostrada en la Fig. 1). La dodecilamina (DA, Aldrich 98 wt %) es un sólido cristalino con una temperatura de fusión próxima a los 28 °C. El método de síntesis del SSO (Fig. 1) ha sido reportado previamente [22].

Síntesis de la película polimérica basada en DGEBA-DA y NPs de Au

Las NPs de Au se dispersaron en THF en una concentración de 3.5 mg/ml. A esta solución se le agregó DA en una proporción tal que la

concentración de NPs de Au en el material final sea igual a 0.15 % p/p. Luego se evaporó el THF con un calentamiento suave y se agregó una cantidad estequiométrica de DGEBA respecto a DA, homogeneizando la solución por calentamiento a 100 °C. La polimerización se efectuó en moldes de silicona calentando a 100 °C durante 14 h. El espesor de las películas resultantes fue de 1.8 mm.

Síntesis de la película polimérica basada en SSO y NPs de Au

Se utilizó una solución 0.1 M del SSO en THF y cantidades variables de NPs de Au, entre 0.15% y 1% p/p respecto al SSO, obteniendo dispersiones estables. La condensación hidrolítica de los grupos trimetoxisilano se efectuó a 18 °C, por agregado de una solución de ácido fórmico de modo de obtener las siguientes relaciones molares: HCOOH/Si = 0.01 y H₂O/Si = 3. La polimerización se efectuó en recipientes de poliacetal con una cubierta de vidrio no hermética, que permitió controlar la velocidad de evaporación de solvente. Películas de aproximadamente 0.5 mm de espesor fueron obtenidas en 2 semanas (velocidad normal de evaporación del solvente) o 4 semanas (velocidad lenta de evaporación del solvente).

Técnicas de caracterización

Distintas técnicas fueron empleadas para caracterizar las morfologías producidas. Espectros de difracción de Rayos X (XRD) se obtuvieron usando equipos Philips PW1710 y Siemens D5005 (en modo de incidencia rasante), y la radiación K α del Cu. Espectros de dispersión de Rayos X de bajo ángulo (SAXS) se obtuvieron usando una cámara con un pequeño orificio (Molecular Metrology SAXS System), anexada a un generador de un haz de Rayos X microenfocado (Osmic MicroMax 0.02). La cámara fue equipada con un detector tipo Gabriel y el rango de valores del módulo del vector de dispersión, $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$, fue de 0.007-1.1 Å⁻¹ (λ es la longitud de onda de los Rayos X y 2θ es el ángulo de dispersión).

También se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando un equipo Tecnai G2 Spirit, y un equipo Jeol JEM-2010. TEM de alta resolución (HRTEM) se realizó empleando un equipo Jeol JEM-3010. Secciones ultradelgadas de 50 nm de espesor fueron obtenidas cortando las muestras con un ultramicrotomo a temperatura ambiente.

La interfaz aire-polímero y superficies de fractura (cortes transversales de las películas poliméricas), se observaron usando microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un equipo Jeol JSM-6460LV y un equipo Zeiss DSM 982 Gemini. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) se realizó empleando un equipo Zeiss Supra 40.

La banda plasmónica de la dispersión de NPs de Au en THF fue registrada con un espectrofotómetro UV-1601 PC-Shimadzu. El mismo equipo fue utilizado para determinar la posición de la banda plasmónica de las NPs de Au en la matriz DGEBA-DA luego de la reacción de polimerización.

Resultados

Morfologías producidas en la película polimérica basada en DGEBA-DA y NPs de Au

La Fig. 2 muestra el espectro SAXS del polímero lineal resultante de la reacción de DGEBA y DA en ausencia de NPs de Au. Se observa un pico ancho con un máximo situado a $q = 0.265 \text{ \AA}^{-1}$, correspondiente a una longitud característica, $d = 2\pi/q = 2.4 \text{ nm}$. Esta distancia corresponde a una asociación cola-cola de las cadenas de dodecilo con una conformación trans-gauche [16]. La asociación de cadenas dodecilo conduce a la formación de un gel físico termorreversible [16].

La Fig. 3 muestra el espectro SAXS del polímero conteniendo las NPs de Au. Superpuesto al pico ancho producido por las asociaciones cola-cola de las cadenas de dodecilo de la matriz polimérica, se observa una serie de picos resultantes de la presencia de una fase cristalina atribuida a cristales coloidales producidos por el autoensamblado de NPs de Au. Como las NPs de Au son también cristalinas, el cristal coloidal es un cristal formado por cristales. La ubicación de los picos de dispersión del cristal coloidal corresponde a una red tridimensional hexagonal compacta de esferas (hcp), donde los picos esperados en unidades de q_0 deben estar ubicados a distancias: 1, 1.06, 1.13, 1.46, 1.73, 1.88, 2,...[24]. Tomando $q_0 = 0.106 \text{ \AA}^{-1}$, se obtiene la siguiente serie de picos esperados (en \AA^{-1}): 0.106, 0.112, 0.120, 0.155, 0.183, 0.199, 0.212, que

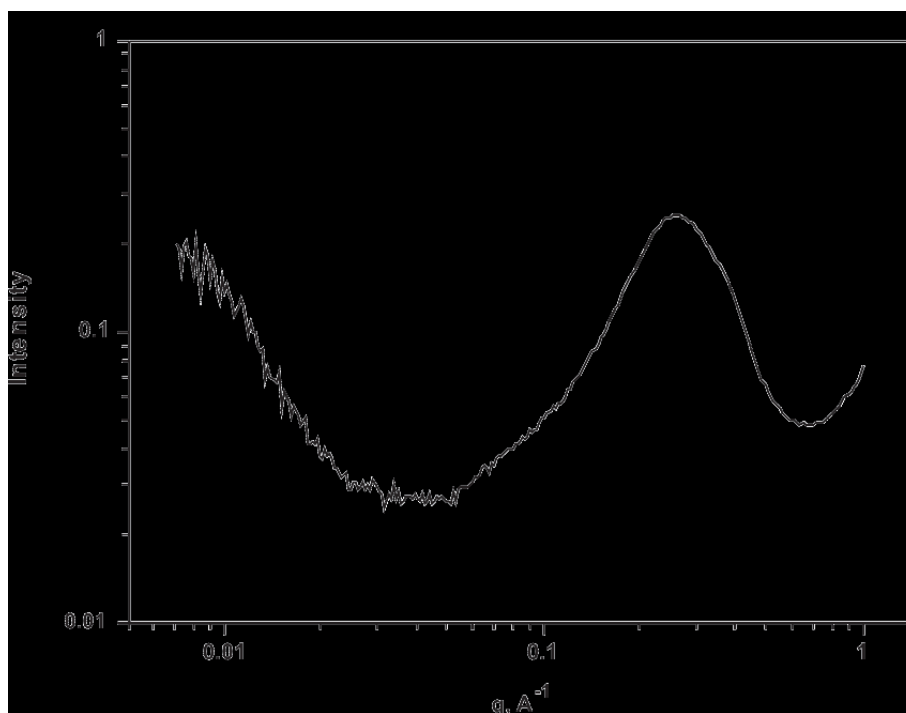


Fig. 2. Espectro SAXS del polímero lineal DGEBA-DA sin NPs de Au.

concuera casi exactamente con los valores experimentales (los tres primeros picos están superpuestos). Para la red hexagonal, el primer pico permitido está relacionado con la distancia centro-centro entre partículas (a) por la expresión: $q_0 = 4\pi/(31/2a)$, de donde resulta $a = 6.84$ nm. La distancia de los ligandos dodecilo compactados entre 2 NPs de Au en un cristal coloidal puede estimarse igual a 1.6 nm [25]. De modo que el diámetro de una NP de Au en el cristal coloidal puede estimarse como $D = 6.84$ nm $-$ 1.6 nm = 5.24 nm. Considerando que en la distribución inicial de NPs no había NPs de este tamaño, resulta evidente que el proceso de cristalización fue precedido por un proceso de coalescencia.

La presencia de cristales coloidales formados por NPs de Au cristalinas fue confirmada por TEM y HRTEM. La Fig. 4 muestra una imagen TEM de un cristal coloidal de aproximadamente 100 nm de diámetro. La individualidad de las NPs fue preservada en virtud de la presencia de las cadenas estabilizantes de dodecanotiol. El tamaño de las NPs de Au que integran el cristal coloidal está en el rango de los 5-6 nm en concordancia con los valores determinados a partir del espectro SAXS. Los cristales coloidales mostraron una distribución de tamaños comprendida entre las decenas y las centenas de nm. La Fig. 5 muestra una imagen de HRTEM donde se observan NPs de Au individuales que no se autoesamblaron en cristales coloidales. En todas las NPs se observan los planos cristalinos del Au. Se observan NPs de tamaños iniciales (1-3 nm) y otras de diámetros mayores generadas por coalescencia de las partículas iniciales.

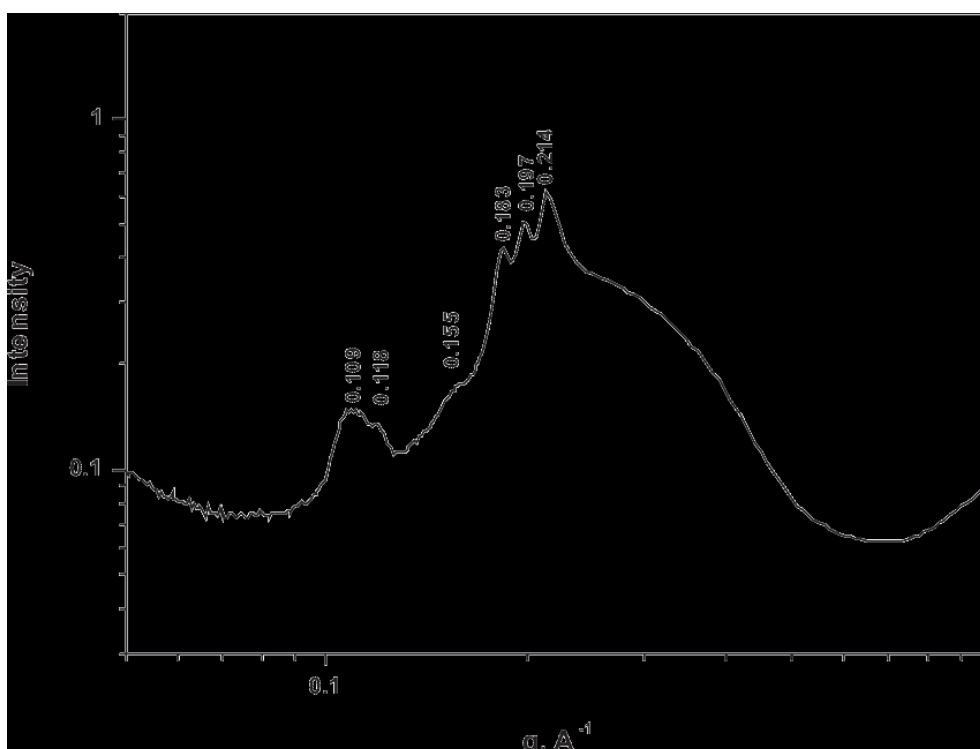


Fig. 3. Espectro SAXS del polímero DGEBA-DA conteniendo NPs de Au.

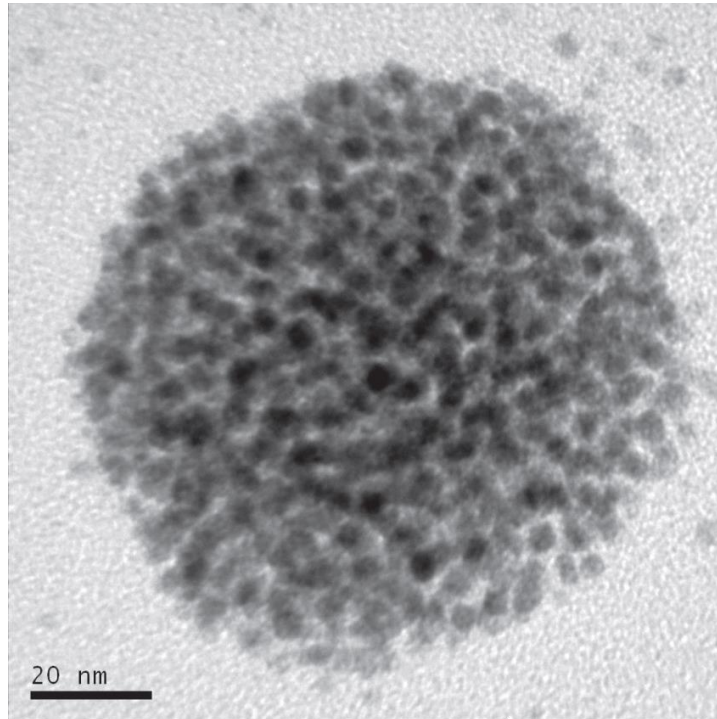


Fig. 4. Cristal coloidal formado por el autoensamblado de NPs de Au de 5-6 nm de diámetro.

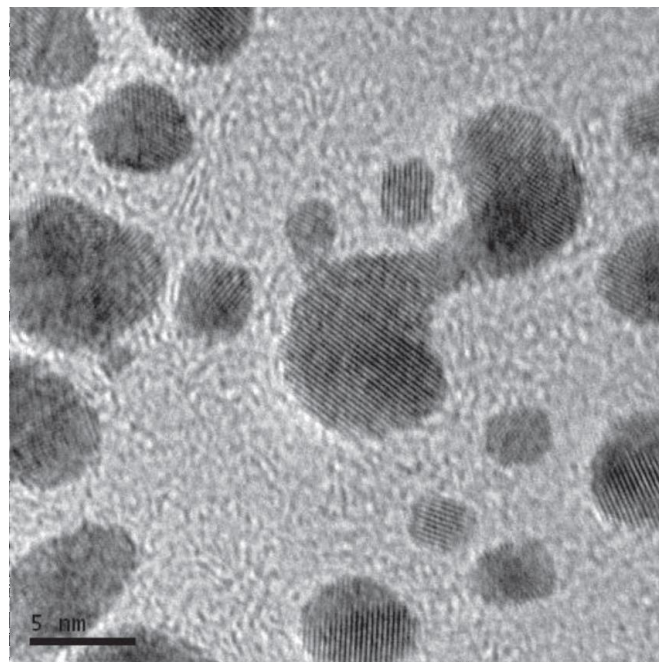


Fig. 5. Imagen obtenida por HRTEM donde se observan NPs de Au individuales que no se autoensamblaron en cristales coloidales. En todas las NPs se observan los planos cristalinos del Au. Se observan NPs de tamaños iniciales (1-3 nm) y otras de diámetros mayores generadas por coalescencia de las partículas iniciales.

El agregado de NPs de Au en cristales coloidales produce una mayor intensidad y un corrimiento hacia el rojo de la banda plasmónica (Fig. 6). La mayor intensidad es el resultado del aumento del diámetro de las NPs [26-28]. El corrimiento hacia el rojo proviene de la formación de agregados de NPs [29].

Los cristales coloidales tienden a migrar hacia la interfaz aire-polímero por razones que serán discutidas en la próxima sección. En la interfaz se produce un nuevo proceso de agregación de los cristales en partículas micrométricas, que a su vez se asocian en estructuras fractales bidimensionales (Fig. 7).

Morfologías producidas en la película polimérica basada en SSO y NPs de Au

La Fig. 8 muestra el espectro de difracción de Rayos X en la región de bajos ángulos, del polímero formado por condensación hidrolítica del SSO. El pico ancho con un máximo a $2\theta = 2.686^\circ$ corresponde a un valor de $q = 0.191 \text{ \AA}^{-1}$ y a un valor de la distancia característica, $d = 2\pi/q = 3.3 \text{ nm}$. Esta distancia característica corresponde a una asociación cola-cola de cadenas de dodecilo totalmente extendidas (conformación todo trans) [22], que se diferencia de la conformación mixta trans-gauche obtenida en el sistema DGEBA-DA.

La Fig. 9 muestra un difractograma de Rayos X en la región de bajos ángulos del material conteniendo 0-7 % p/p de NPs de Au, obtenido luego de 2 semanas de

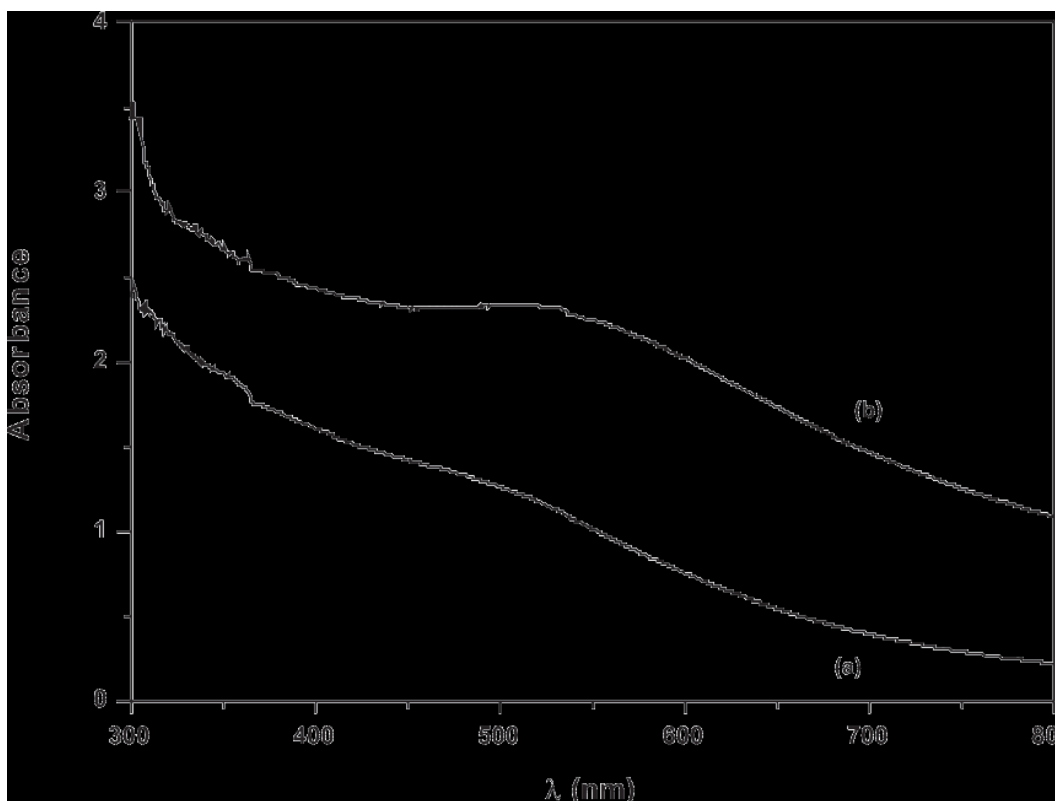


Fig. 6. (a) banda plasmónica de la dispersión de las NPs de Au iniciales en THF; (b) banda plasmónica de las NPs de Au en el polímero formado por reacción de DGEBA y DA.

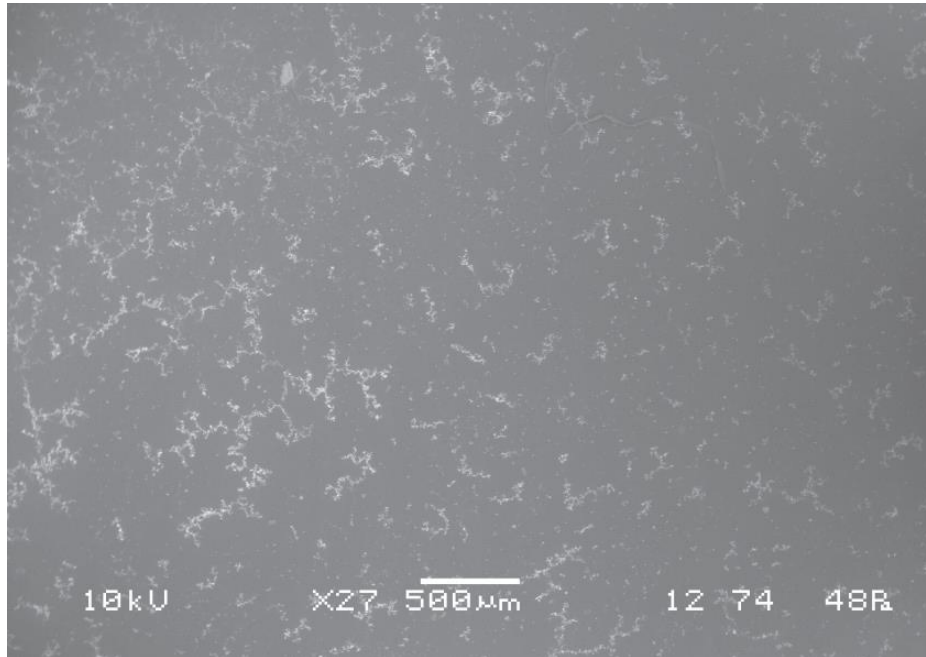


Fig. 7. Imagen SEM de la interfaz aire-polímero mostrando estructuras fractales de agregados de NPs de Au con diferentes estructuras jerárquicas en el polímero formado por reacción de DGEBA con DA.

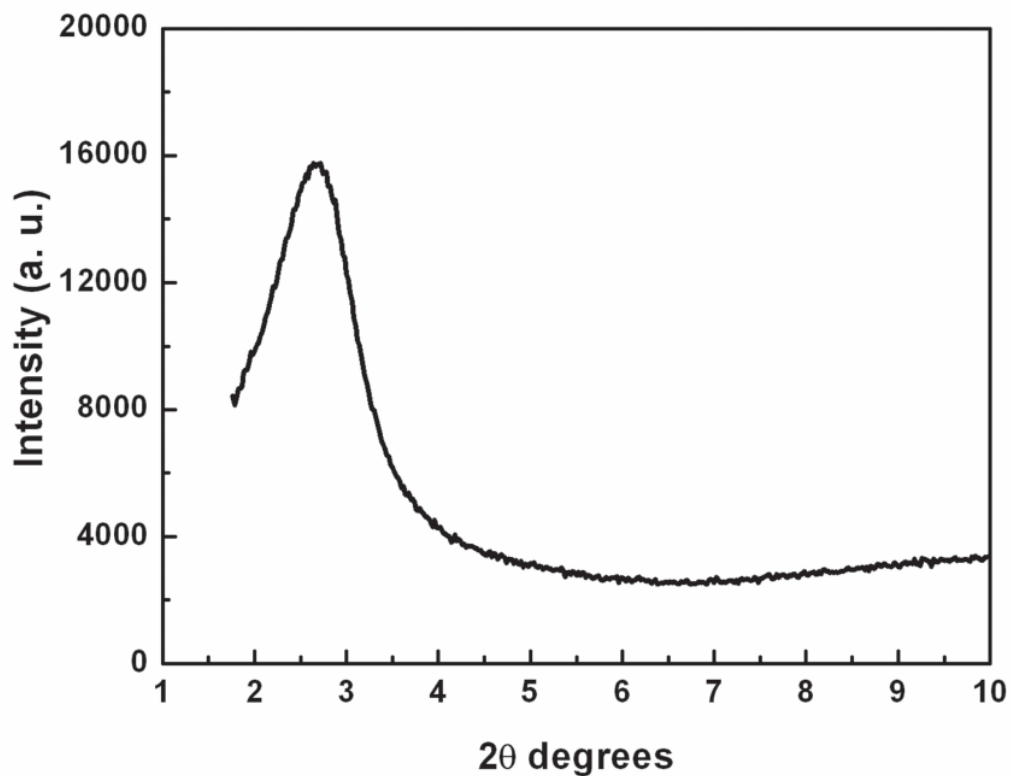


Fig. 8. Espectro de difracción de Rayos X en la región de bajos ángulos, del polímero formado por condensación hidrolítica del SSO sin NPs de Au.

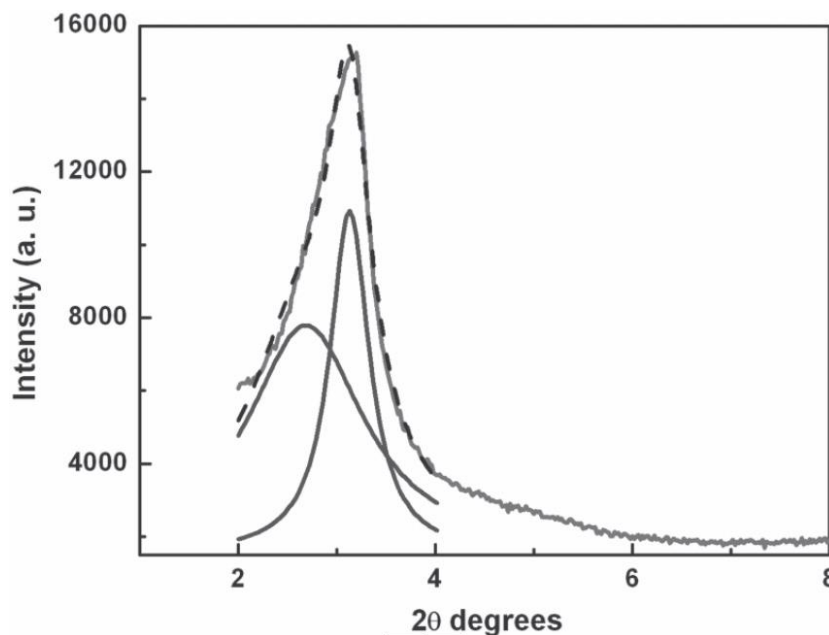


Fig. 9. Espectro de difracción de Rayos X en la región de bajos ángulos, del polímero formado por condensación hidrolítica del SSO durante 2 semanas, en presencia de 0.7 % p/p de NPs de Au.

condensación hidrolítica. El pico asimétrico presente a bajos ángulos fue deconvolucionado en 2 picos Lorentzianos: un pico ancho con un máximo a $2q = 2.686^\circ$ y un pico más angosto con un máximo a $2q = 3.126^\circ$. El primero está ubicado exactamente en la posición del pico observado para el SSO puro por lo que puede ser asignado a asociaciones cola-cola de los grupos dodecilo del SSO en conformación totalmente extendida. El segundo pico representa un orden local en los agregados de NPs segregadas de la solución. Como se discutirá en la próxima sección, para una red cristalina formada por NPs de Au de aproximadamente 2 nm de diámetro se espera un cristal coloidal estructurado como una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [25]. Asignando el pico de dispersión observado a $2q = 3.126^\circ$ a la primera reflexión permitida (110) en la estructura bcc, puede calcularse la distancia centro-centro entre partículas vecinas mediante: $D = (3/2)1/2l/(2\text{sen}q) = 3.46 \text{ nm}$ ($l = 0.154 \text{ nm}$ es la radiación $K\alpha$ del Cu) [25]. Restando la distancia ocupada por los ligandos orgánicos compactados entre 2 partículas = 1.6 nm [25], se obtiene un diámetro de partícula de 1.86 nm, muy próximo al promedio del valor experimental. Esto indica que en este sistema no ha habido una coalescencia de las NPs de Au.

Cristales coloidales fueron observados en imágenes obtenidas por HRTEM. A modo de ejemplo, la Fig. 10 muestra un cristal coloidal de aproximadamente 20 nm de diámetro, aislado en el interior de la matriz polimérica. Diámetros típicos de los cristales coloidales variaron en el rango de 10 nm a 30 nm.

Como en el sistema anterior, se observaron aglomerados de cristales coloidales en la superficie polimérica. La concentración superficial y estructura de los agregados coloidales dependió fuertemente de la velocidad de evaporación del solvente. La Fig. 11 muestra imágenes SEM obtenidas con distinto grado de magnificación, de la interfaz aire-polímero para un SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au obtenido por evaporación lenta del solvente. Se observa una distribución relativamente uniforme de partículas esféricas de aproximadamente 1 μm de diámetro. Se observa también una fracción menor de partículas más pequeñas y un principio de asociación entre partículas formando asociaciones de pocas partículas. Por lo tanto, en forma análoga al sistema

anterior, los pequeños cristales coloidales se asocian originando micropartículas como estructura primaria, no observándose asociaciones de muchas partículas.

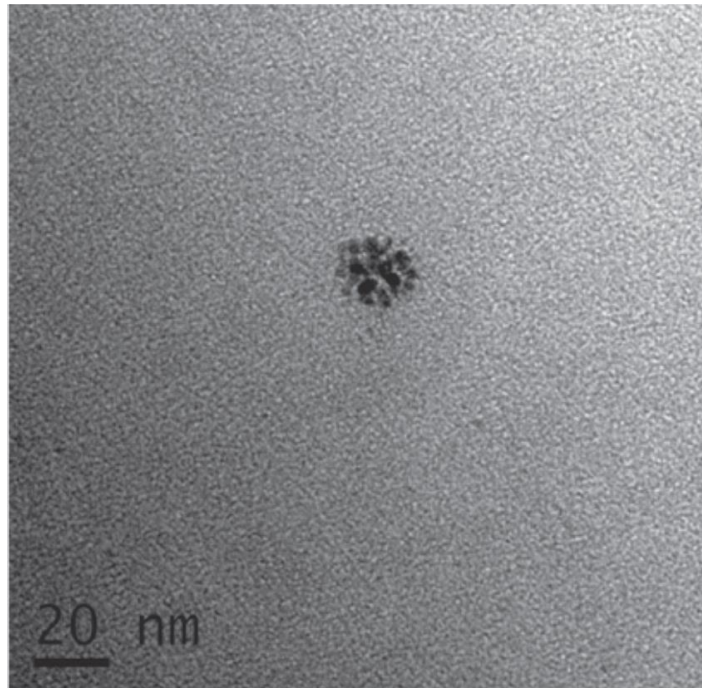


Fig. 10. Imagen obtenida por HRTEM de un cristal coloidal en la matriz de SSO conteniendo 0.11% p/p de NPs de Au.

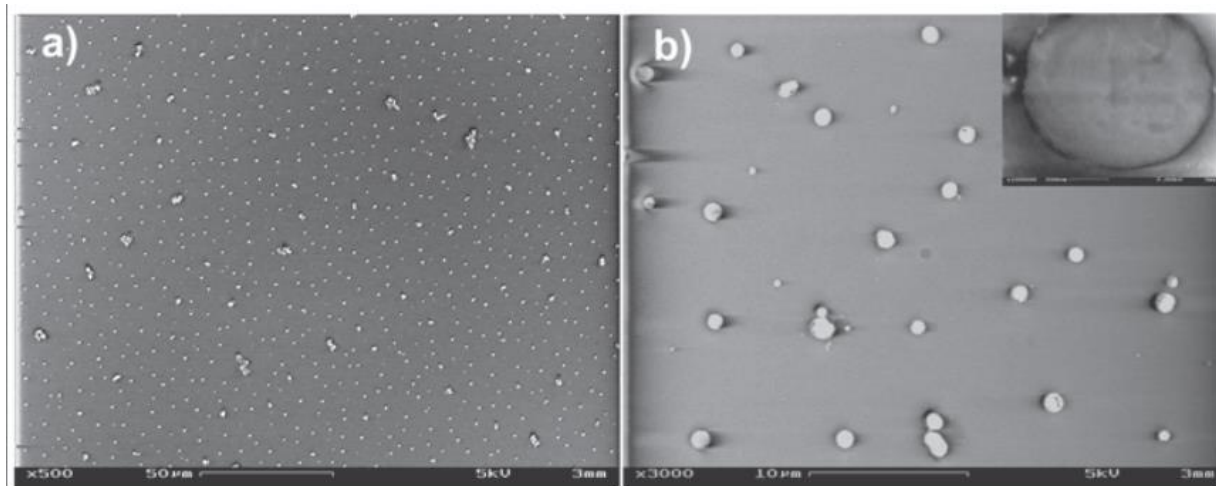


Fig. 11. Imágenes SEM de la interfaz aire-polímero de una película de SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au, obtenida por evaporación lenta del solvente (4 semanas).

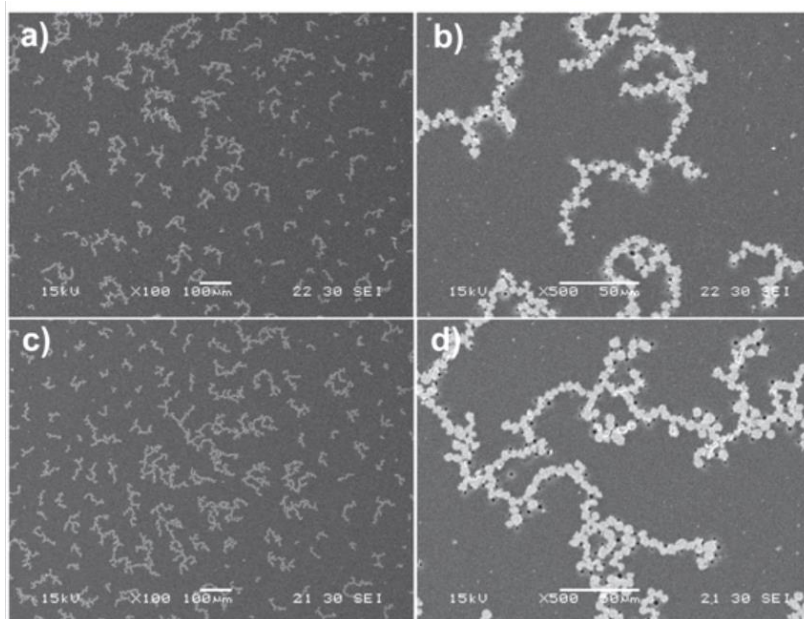


Fig. 12. Imágenes SEM de la interfaz aire-polímero de una película de SSO conteniendo NPs de Au, formada por evaporación rápida del solvente (2 semanas); las imágenes a) y b) corresponden a un sistema conteniendo 0.3% p/p de NPs de Au y las c) y d) a un sistema conteniendo 0.5% de NPs de Au.

La situación cambia radicalmente cuando la velocidad de evaporación del solvente es más rápida (películas formadas en 2 semanas). La Fig. 12 muestra imágenes SEM de la interfaz aire-polímero de una película de SSO conteniendo NPs de Au, formada por evaporación rápida del solvente (2 semanas); las imágenes a) y b) corresponden a un sistema conteniendo 0.3% p/p de NPs de Au y las c) y d) a un sistema conteniendo 0.5% de NPs de Au. Se observan agregados fractales de partículas esféricas de diámetros aproximados de 5 nm para el sistema conteniendo 0.3% p/p de NPs de Au, y de 8 nm para el sistema con 0.5% de NPs de Au.

La Fig. 13 muestra una micropartícula de 1.5 μm de diámetro presente en la superficie de el SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au, obtenido por evaporación lenta del solvente. La micropartícula posee una cubierta compacta, presumiblemente constituida por el SSO condensado. En su interior se observa una aglomeración de cristales coloidales de unos 20-30 nm de diámetro. Esto indica que las micropartículas primarias presentes en la superficie resultan del agregado de cristales coloidales.

En la próxima sección se discuten los factores que afectan los distintos niveles de organización jerárquica de las NPs de Au, observados en ambos sistemas.

Discusión

La dispersión de NPs de distinto tipo estabilizadas con cadenas alquílicas (grupos dodecilo en el presente trabajo), requiere usar solventes compatibles con las mismas. En este trabajo se seleccionaron dos solventes reactivos: DGEBA-DA y un SSO puentado, ambos conteniendo grupos dodecilo en su estructura. La estrategia resultó adecuada permitiendo formar dispersiones estables de NPs de Au en esos solventes. En el caso de DGEBA-DA la solución se formó calentando a la temperatura de polimerización (100 $^{\circ}\text{C}$). De este modo, la reacción de polimerización se efectuó sin agregado de solventes. Por el contrario, en el caso del SSO puentado fue necesario el agregado de THF como solvente. En este caso la reacción de polimerización

(condensación hidrolítica) se llevó a cabo en presencia de solvente a temperatura ambiente.

En ambos sistemas se produjo la segregación de las NPs de Au de la matriz polimérica en el curso de la polimerización. El origen primario de esta separación de fases es la disminución de la contribución entrópica a la energía libre de mezcla, producida por el aumento del tamaño promedio del solvente reactivo (formación de un polímero) [20]. Factores adicionales que contribuyen a la separación de fases son las asociaciones cola-cola de grupos dodecilo entre cadenas del polímero y la evaporación del solvente en el caso del SSO puenteado.

Una vez que las nanopartículas primarias forman una fase secundaria en la matriz polimérica, tiene lugar un proceso de cristalización precedido o no por un proceso de coalescencia de las NPs. El proceso de coalescencia controlada de NPs de Au en solución ha sido descrito en la literatura [26, 30]. Básicamente este proceso requiere una estrategia de calentamiento que produce una desorción parcial de las cadenas orgánicas que estabilizan las NPs, seguida de la coalescencia de los núcleos desnudos y la re-adsorción de las cadenas orgánicas para estabilizar las NPs generadas. Este proceso requiere una concentración elevada de las NPs en solución, hecho que en nuestro caso se cumple al producir una fase separada rica en NPs. Además se requiere la presencia de cadenas hidrofóbicas en el solvente para estabilizar transitoriamente los núcleos desnudos de las NPs, condición que se cumple con los monómeros de partida seleccionados. Empleando este procedimiento, NPs de Au estabilizadas con dodecanotiol con un diámetro promedio de 2.0 nm (80% de la población en el rango de 1.5 – 2.5 nm), fueron convertidas en una población con un diámetro promedio de 5.2 nm (90% de la población con diámetros en el rango de 5.7-6.7 nm) [26]. La coalescencia produce una mayor uniformidad en los tamaños de las NPs lo que facilita la formación de cristales coloidales. En nuestros sistemas sólo se observó coalescencia en el sistema polimerizado a 100 °C (DGEBA-DA) y no se observó en el sistema polimerizado a temperatura ambiente, en consonancia con la necesidad de una etapa de calentamiento para producir la desorción de los ligandos orgánicos estabilizantes de las NPs. Es interesante remarcar que para el sistema DGEBA-DA la distribución inicial de NPs de Au de 2 nm de diámetro promedio, fue reconvertida a una distribución con un diámetro promedio de partícula (presente en los cristales coloidales) de 5.24 nm. Existe una coincidencia notable entre los valores obtenidos produciendo la coalescencia en solución o en el curso de una polimerización. Probablemente, el tamaño de 5.2 nm para el núcleo de las NPs corresponda a un número de átomos de Au que permite lograr una partícula quasi-esférica relativamente estable.

Producida o no la coalescencia, en ambos sistemas se observa la formación de cristales coloidales por el ordenamiento de las NPs en redes cristalinas. El tipo de red producida depende del valor del siguiente parámetro: $c = 2L/D_{\text{núcleo}}$, donde L es el tamaño del ligando orgánico en conformación todo-trans (totalmente extendido) y $D_{\text{núcleo}}$ es el diámetro del núcleo metálico [25]. Para cadenas de dodecilo el valor de L = 1.6 nm. Para las NPs presentes en el sistema DGEBA-DA, luego de la coalescencia, el valor de $c = 0.61$. Para las NPs presentes en el SSO, el valor de $c = 1.6$. Para bajos valores de c se espera la formación de una red hexagonal (hcp), en concordancia con lo observado experimentalmente. Al aumentar el valor de c la red hexagonal da paso a una red cúbica centrada en las caras (fcc) y luego a una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [25]. La formación de la red bcc para el sistema de mayor valor de c está de acuerdo con esta tendencia.

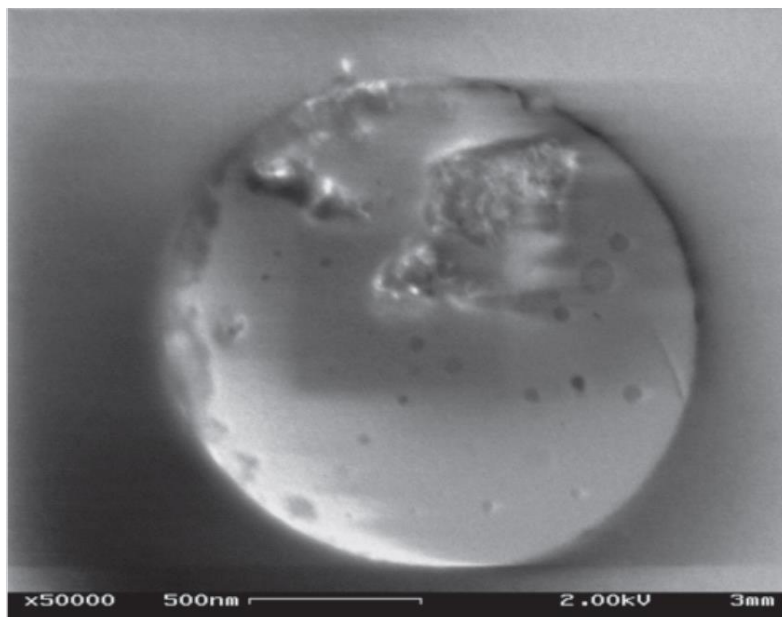


Fig. 13. Micropartícula de 1.5 µm de diámetro presente en la superficie del SSO conteniendo 0.7% p/p de NPs de Au, obtenido por evaporación lenta del solvente; en su interior se observa una aglomeración de cristales coloidales de unos 20-30 nm de diámetro.

Una gran fracción de los cristales coloidales formados migra hacia la interfaz aire-polímero, disminuyendo la energía libre del sistema. La cuantificación de la disminución de la energía libre está descrita por la siguiente ecuación [31]:

$$\Delta E = - (\pi r^2 / \gamma_{\text{aire-P}}) [\gamma_{\text{aire-P}} - (\gamma_{\text{CC-P}} - \gamma_{\text{aire-CC}})]^2 \quad (1)$$

En la ec. (1), ΔE representa el cambio de energía libre del sistema, r es el radio de los cristales coloidales, γ representa la energía interfacial y los subíndices P y CC representan al polímero y al cristal coloidal, respectivamente. Obsérvese que la disminución de energía libre se incrementa con el cuadrado del radio del cristal coloidal.

El siguiente proceso es el agregado de los cristales coloidales que migraron hacia la interfaz, formando partículas compactas de tamaño micrométrico. El agregado de partículas coloidales sigue leyes universales que presentan 2 regímenes extremos [32]: agregación coloidal limitada por reacción (RLCA) y agregación coloidal limitada por difusión (DCLA). RLCA tiene lugar en presencia de una pequeña fuerza repulsiva entre las partículas coloidales, de modo que la velocidad de agregación está limitada por el tiempo necesario para que 2 partículas superen la barrera repulsiva por agitación térmica. DCLA ocurre en ausencia de fuerzas repulsivas entre las partículas que se agregan, de modo que la velocidad de agregación de 2 partículas está limitada por el tiempo necesario para que 2 partículas se encuentren por difusión. La estructura de los agregados formados en ambos regímenes es fractal. RLCA forma partículas compactas mientras que DCLA conduce a agregados abiertos [32].

En los sistemas analizados en este trabajo ocurren ambos tipos de agregación coloidal por un proceso en serie. Los cristales coloidales que migraron hacia la interfaz se aglomeran por un proceso RLCA conduciendo a micropartículas compactas recubiertas por el polímero. Estas micropartículas se aglomeran luego por un proceso DCLA conduciendo a las estructuras fractales abiertas con las que culmina el proceso de agregación jerárquica de las NPs de Au.

Conclusiones

Se analizaron los procesos involucrados en el autoensamblado de NPs de Au para generar estructuras fractales en interfaces polímero-aire. La secuencia de procesos involucra: a) la separación de fases inducida por polimerización, autoasociación de cadenas dodecilo y evaporación del solvente (cuando la polimerización se lleva a cabo en solución); b) la eventual coalescencia de las NPs segregadas (cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas altas); c) la cristalización de las NPs formando cristales coloidales de diámetros comprendidos entre las decenas y las centenas de nm; d) la migración de los cristales coloidales hacia la interfaz polímero-aire; e) la aglomeración de los cristales coloidales por un proceso RCLA, formando micropartículas compactas; f) la aglomeración de las micropartículas compactas formando estructuras fractales abiertas por un proceso DCLA (morfología final observada).

El control de algunas de las etapas descritas permitiría obtener morfologías deseadas para distintas aplicaciones (por ejemplo, percolación de la estructura fractal bidimensional para generar películas poliméricas antiestáticas). Un ejemplo de este control se ilustró cambiando la velocidad de evaporación del solvente en las películas basadas en el SSO. Para velocidad de evaporación lenta se obtuvo una baja concentración de micropartículas en la interfaz, con lo que el proceso terminó en la anteúltima etapa (RCLA). Para velocidad de evaporación rápida se observó una alta migración de cristales coloidales hacia la interfaz conduciendo a micropartículas de mayor tamaño y la formación de estructuras fractales abiertas por el mecanismo DCLA. La diferencia de comportamientos podría ser atribuida a diferencias en la conversión en la reacción de polimerización en el momento en que se produce la separación de fases (primera etapa del proceso). En el sistema de evaporación lenta del solvente, las NPs continúan en una solución estable hasta mayores avances en la reacción de polimerización. Cuando ocurre la separación de fases y se forman cristales coloidales, éstos encuentran un medio muy viscoso (por el mayor grado de conversión en la formación de la estructura polimérica) que dificulta la migración hacia la interfaz. De este modo, pueden determinarse las morfologías finales presentes en la interfaz controlando la velocidad de evaporación del solvente.

Referencias

- [1] A. P. Alivisatos, *Science* 271, 933 (1996).
- [2] M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 105, 3358 (2001).
- [3] L. M. Liz-Marzán & P. V. Kamat, Eds., *Nanoscale Materials*, Kluwer, Boston, 2003.
- [4] M. P. Pileni, Ed., *Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures*, Wiley VCH, Weinheim, 2005.
- [5] R. Shenhar, T. B. Norsten & V. M. Rotello, *Adv. Mater.* 17, 657 (2005).
- [6] R. A. Vaia & J. F. Maguire, *Chem. Mater.* 19, 2736 (2007).
- [7] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs & J. R. Heath, *Science* 277, 1978 (1998).
- [8] G. R. Wang, L. Wang, Q. Rendeng, J. Wang, J. Luo & C. Zhong, *J. Mater. Chem.* 17, 457 (2007).
- [9] S. Srivastava, B. L. Frankamp & V. M. Rotello, *Chem. Mater.* 17, 487 (2005).
- [10] D. I. Uhlénhaut, P. Smith & W. Caseri, *Adv. Mater.* 18, 1653 (2006).
- [11] J. L. Dormann, D. Fiorani & E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98, 283 (1997).
- [12] M. El-Hilo, K. O'Grady & R. W. Chantrell, *J. Magn. Mater.* 114, 295 (1992).

- [13] C. E. Hoppe, F. Rivadulla, J. Vidal-Vidal, M. A. López-Quintela & J. Rivas, J. Nanosci. Nanotech. 8, 2883 (2008).
- [14] C. E. Hoppe, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, M. C. Buján, J. Rivas, D. Serantes & D. Baldomir, J. Phys. Chem. C 112, 13099 (2008).
- [15] A. Wakabayashi, Y. Sasakawa, D. Dobashi, & T. Yamamoto, Langmuir 22, 9260 (2006).
- [16] I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, M. J. Galante, R. J. J. Williams, M. A. López-Quintela, L. Matějka, M. Slouf & J. Pleštil, Macromolecules 41, 4895 (2008).
- [17] M. L. Gómez, C. E. Hoppe, I. A. Zucchi, R. J. J. Williams, M. I. Giannotti & M. A. López-Quintela, Langmuir 25, 1210 (2009).
- [18] F. Shi, Z. Wang & X. Zhang, Adv. Mater. 17, 1005 (2005).
- [19] G. A. Baker & D. S. Moore, Anal. Bioanal. Chem. 382, 1751 (2005).
- [20] R. J. J. Williams, B. A. Rozenberg & J. P. Pascault, Adv. Polym. Sci. 128, 95 (1997).
- [21] E. R. Soulé, J. Borrajo & R. J. J. Williams, Macromolecules 40, 8082 (2007).
- [22] H. E. Romeo, M. A. Fanovich, R. J. J. Williams, L. Matějka, J. Pleštil & J. Brus, Macromolecules 40, 1435 (2007).
- [23] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin & R. Whyman, Chem. Commun. 801 (1994).
- [24] S. S. Soni, G. Brotons, M. Belour, T. Narayanan & A. Gibaud, J. Phys. Chem. B 110, 15157 (2006).
- [25] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez & A. Wilkinson, Acc. Chem Res. 32, 397 (1999).
- [26] M. M. Maye, W. Zheng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly & C. J. Zhong, Langmuir 16, 490 (2000).
- [27] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans & R. W. Murray, Langmuir 14, 17 (1998).
- [28] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar & R. L. Whetten, J. Phys. Chem. B 101, 3706 (1997).
- [29] I. Hussain, Z. Wang, A. I. Cooper & M. Brust, Langmuir 22, 2938 (2006).
- [30] M. M. Maye & C. J. Zhong, J. Mater. Chem. 10, 1895 (2000).
- [31] S. Dubinsky, A. Petukhova, I. Gourevich & E. Kumacheva, Chem. Commun. 46, 2578 (2010).
- [32] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein & P. Meakin, Nature 339, 360 (1989).

Manuscrito recibido el 25 de junio de 2010.

Acceptado el 10 de agosto de 2010.