

Lurrun-irudiak: ur tantek, nola nanoegituratu ditzakete polimero arrunten gainazalak?

*Itxasne Azpitarte, Leire Ruiz-Rubio**

Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea
(UPV/EHU)

* leire.ruiz@ehu.es

Jasoa: 2014-05-26

Onartua: 2014-10-08

Laburpena: Lan honetan, lurrun-irudien teknikaren bidezko abaraska itxurako gainazal polimeriko porotsuen eraketa aztertu da. Bere sinpletasunari esker, teknika hau matrize polimerikoetatik film porotsu eta homogeneoak lortzeko teknika oparoenen artekoa da. Gainazal hauek aplikazio potentzial ugari dituzte biosensore edo banaketa mintz bezala.

Hitz gakoak: Lurrun-Irudiak, polimero gainazalak.

Abstract: In this work the formation of porous honeycomb-structured polymeric surfaces by the Breath Figure technique have been studied. This is one of the most promising methods for the fabrication of homogeneous and highly porous films from polymeric matrixes. These surfaces have wide number of potential applications such as biosensors or membrane separation.

Keywords: Breath Figures, polymer surfaces.

1. SARRERA

Aire hezearekin kontaktuan dagoen gainazal hotz batean kondentsatzen diren ur tanta antolatuek sortzen duten egiturari, lurrun-irudia deritzo. Gainazala ez bada airearekin hezetzzen, lurruna gainazal hotz horretan kondentsatzen da ordenatutako ur tantak ematen ditu.

Lurrun-irudiekin eratu daitezkeen mintz polimeriko nano eta mikroporodunak, oso interesgarri bilakatu dira dauzkaten aplikazioengatik. Besteak beste baditugu gailu fotoelektronikoak, katalisia, zelulen haztea eta mikroerreaktore bezala erabiltzea. Hala ere, teknika honen aplikazio garran-

tzitsuena porodun mintzen eraketa da, bioteknologia, opto-elektronika eta ingeniari-tza arloetan dituzten aukera anitzengatik. [1]

Aplikazio hauetan erabiltzen diren material porodunak, orokorrean, fotolitografian oinarritutako prozesu luze eta garestiekin lortzen dira. Lurrun-irudiak erabiliz porodun mintz polimerikoak eratzeak abantaila handiak ditu beste metodoekin konparatuz. Izan ere, txantiloia eratzeko ur tantak erabiltzen dira, berez desagertzen direnak lurruntzean; bestalde, poroen tamaina kontrola daiteke baldintza egokiak aukeratuz. [2]

1.1. Testuinguru historikoa

Lurrun-irudiak 1911. urtean Lord Rayleighek aztertu zituen lehenengo aldiz[3,4], beiraz egindako gainazal garbi batean, sugar fin batetik igaro ondoren, hezetasuna nola kondentsatzen zen behatzean. Izan ere, ura leiar itxurako tanta ordenatuetan kondentsatzen zen gainazal gehientsuenean, baina sugarrak ukitutako zonaldean kondentsazioa film bezala agertzen zen. Horretaz gain, behin gainazala lehortzean, berriz ere ura bertan kondentsatzen bazen ur tantak leku berean kokatzen ziren.

Rayleighen ustez, sugarrak gainazaleko olio edo zikinkeria hidrofoboak garbitzen zituen, eta horrela beirak duen urarekiko afinitatea handitzen zuen. Hori dela eta, sugarraren zonaldean ura ahalik eta gainazal handiena estaliz kondentsatzen zen, film eran. Sugarrak eragin gabeko zonaldean aldiz, tanta txikiak eratzen ziren, urarekiko afinitate txikia dela eta.

Garai horretan Rayleighekin gutxitan ados zegoen Aitken matematikariaren ustez[5], lurrun-irudien zergatia beste bat zen. Onartzen zuen sugarraren eraginez beirak urarekiko duen afinitatea handitzen zuela, baina bazioen sugarra eratzeko erabilitako gasak utzitako ezpurutasunen ondorioz gertatzen zela aldaketa hau. Bere teoria frogatzeko, Aitkenek behatu zuen hautsez zikindutako leiho batean zonalde bat garbitu eta lurruna nola kondentsatzen zen. Espero zuen bezala, garbitu berri zegoen zonaldean, lurruna leiar itxurako tanta bezala kondentsatzen zen baina hautsez estalitako zonaldean lurrunak film irregularrak eratzen zituen.

Lurrun-irudien inguruan eztabaidatzen zebiltzala, konturatu ziren eguneroko bizitzan ere ohikoak direla lurrun-irudiak. Izan ere, txikitan guztiok idazten genuen gure izena leihoan, arnas-lurrunak sortutako kondentsazioaren gainean. Ondoren, lurruna desagertu arte itxaron eta berriro leihoaren gainean arnas eginda gure izena berragertzen zen. Gertakizun simple honen atzean, lurrun-irudien oinarri bera dago. Izan ere, bigarren aldiz arnastean lurruneko ur tantak ez dira modu berean kokatzen izena idatzi dugun lekuan, gure atzamarreko olioaren geratu baita.

Azkenean, bide ezberdinetatik ondorio bera lortu zuten, bai Rayleigh eta bai Aitkenek: gainazal bat eraldatuta ura desberdin kondentsatzen da

gainazal horretan, eta behin ur tantak gainazal batean kondentsatuta, hurrengo kondentsazioan ere toki berean kokatzen dira.

1.2. Lurrun-irudien bidezko gainazalen egituraketa

Gaur egun, lurrun-irudien eraketan oinarrituz, gainazal porotsuak sortzeko txantilo metodo bezala erabiltzen dira hezetasun handiko ingurunean kondentsatzen diren ur tanta ordenatuak. Metodo honen bitartez orden handiko film porotsuak edo abaraska egituradun filmak lortzen dira, disoluzio polimerikoaren tanta bat gainazal baten gainean jarriz gutxienez %50eko hezetasun erlatiboko atmosfera batean. Hau da, hain zuzen ere, lan honetan azalduko dena.

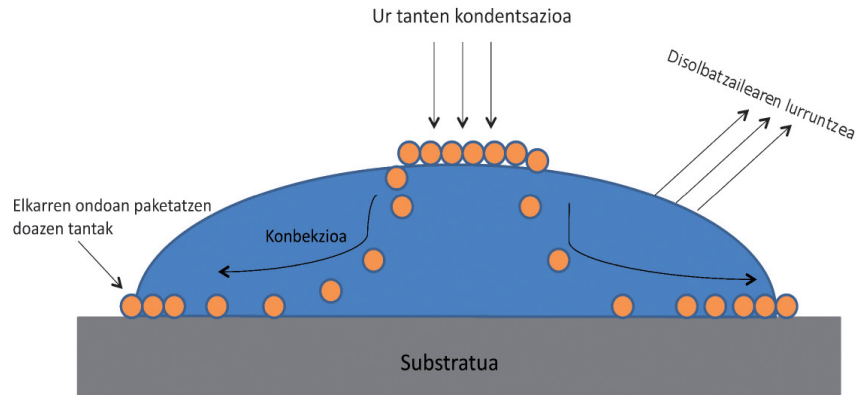
Lurrun-irudiak sortzen dituzten ur tanta kondentsatuak egonkorrak dira prozesuaren hasieratik, baina denborak aurrera egin ahala handituz doaz eta azkenik elkartu eta tanta handiagoak eta desordenatuak sortzen dituzte. Horrela, lurrun-irudien sorreran hiru fase bereiz daitezke: nukleazioa, kondentsazio osagarria eta tantak tamaina kritiko batera heldu eta elkartu arteko hazkundea. Hala ere, txantilo metodoa erabiltzean, gehitzen den polimeroa ur tanten inguruan kokatzen da, eta horrela tantak egonkortuta ekidin egiten da haien arteko elkartzea.

1994. urtean erabili ziren lurrun-irudiak txantilo bezala lehenengo aldiz. Lan horretan, François eta bere lankideak karbono disulfuroan disolbatutako poliestirenoan oinarritutako abaraska itxurako mintzak lortu zituzten[6]. Lehen argitalpen horretatik hona, teknika honen erabilera asko hazi da, beste teknika batzuekin konparatuz dituen abantailengatik.

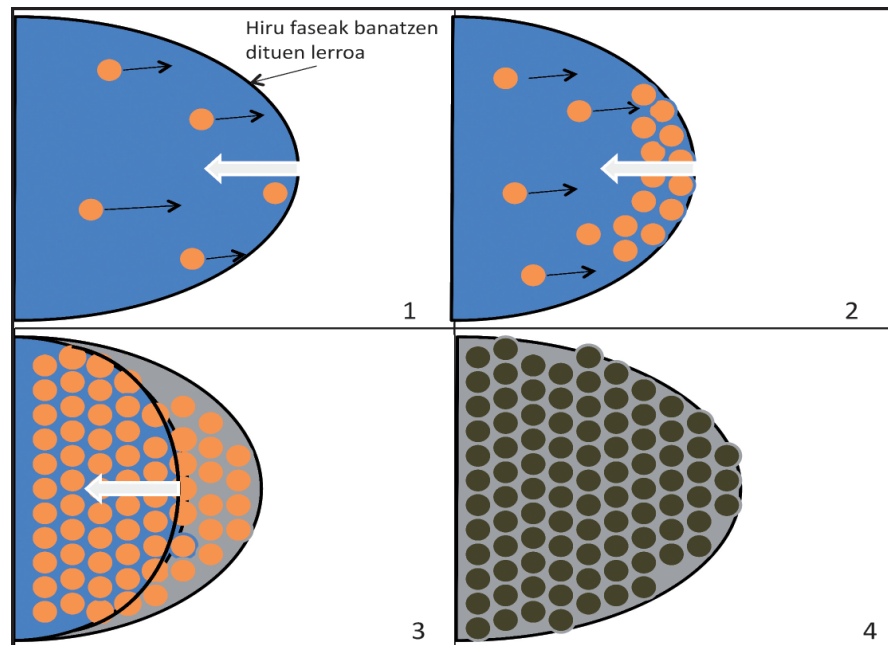
Ikerketa asko egin ondoren, azkenean ulertu dugu teknika honek nola egituratzen duen polimero baten gainazala (1. irudia).

Lehenengo etapan, disolbatzailearen lurruntze endotermikoa hasten da eta disoluzioaren tenperatura jaitsi egiten da. Ondorioz, hezetasun handiko ingurunea dugunez, ur tanta txikiak kondentsatzen dira disoluzioaren gainean. Ur tanta hauek termodinamikoki egonkorrak direnez, ez dira berriz lurruntzen eta, gainera, polimeroak ur tanten eta disolbatzailearen arteko gainazal tentsioa jaisten du, eta horrela ur tantak egonkortu egiten dira eta ez dira haien artean elkartzen. Ur tantak disoluzioaren barnean sar daitezke konbekzio bidez, edo bestela disoluzioaren gainazalean flotatzen geratzen dira (1.a irudia) [7]. Horrela, gero eta tanta gehiago kondentsatuz doaz eta elkarren ondoan hexagonalki paketatzen dira (1b-2 irudia). Disolbatzailea lurrunduz doan heinean, hiru faseak (disoluzioa, airea eta substratua) banatzen dituen lerroa paketatutako ur tanten multzoaren gainetik mugitzen da (1b-3 irudia), guztiz lurrundu arte. Azkenik, ur tantak lurrunduz, polimeroz egindako gainazal poroduna eskuratzen da (1b-4 irudia).

a)



b)



1. irudia. Gainazal polimeriko porotsuaren eraketaren faseak [7].

1.3. Lurrun-irudien bidez nanoantolatutako egiturak sortzeko teknikak

Aurretiaz azaldu bezala, François eta lankideak izan ziren abaraska itxurako gainazal polimerikoa lortu zuten lehenak 1994. urtean [4]. Geroztik aurrera, teknika ugari garatu dira lurrun-irudietan oinarritutakoak eta gainazal egituratuen eraketa kontrolatua lortzen dutenak. Teknika hauek, Françoisek garatutako teknika oinarritzkoaren aldakuntzak dira gehienak. Jarraian deskribatuko dira teknika hauetariko batzuk (2. irudia).

1.3.1. Oinarritzko teknika (Modu estatikoa)

Teknika honetan, disoluzio polimeriko bat jartzen da kontrolatutako hezetasuneko ingurunean (orokorrean %50 baino hezetasun erlatibo altuagoan) eta substratu solido baten gainean (2.a irudia) [6,8-10].

1.3.2. Aire-fluxu bidezko eraketa (Modu dinamikoa)

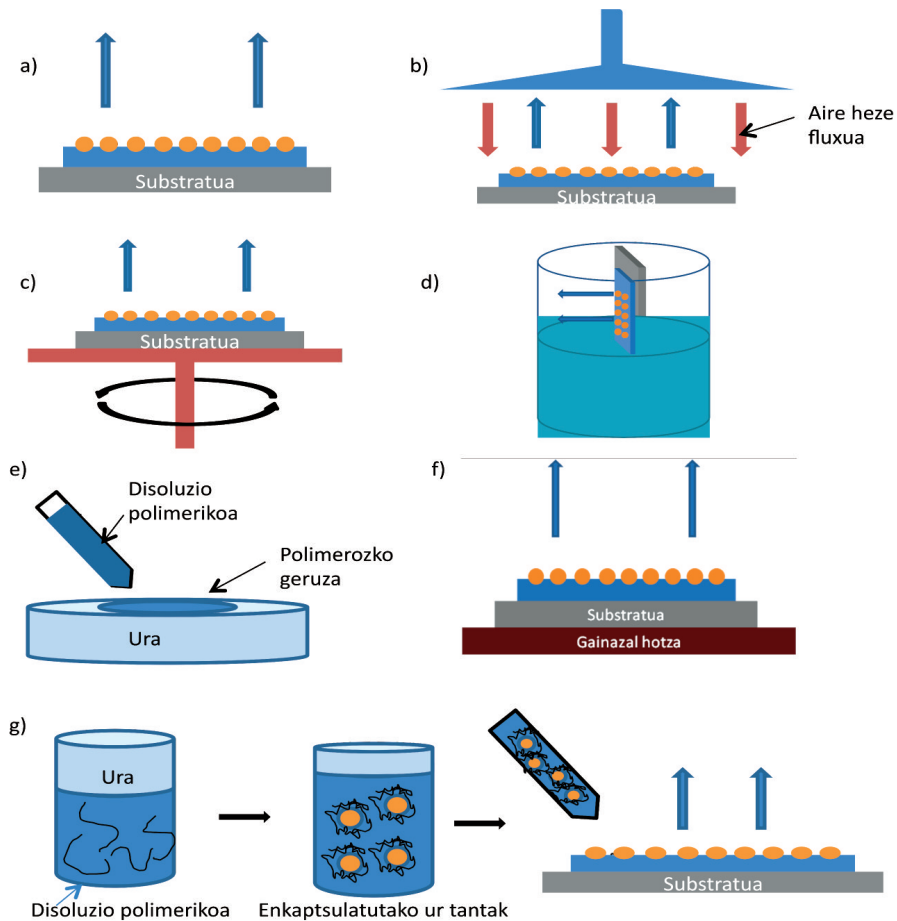
Teknika honetan, disoluzio polimeriko bat substratu solido baten gainean jartzen da, baina aire hezearekin kontaktuan egonda, disolbatzailea berehala lurruntzen da. Aire-fluxuak, disoluzio polimerikoaren eta gainazalaren arteko tenperatura-gradienteak handitzen du, eta horrela ur tanten kondentsazioa faboratzen da. Horretaz gain, fluxu jarraituak egitura ordenatua goen sorrera faboratzen du (2.b irudia). [11]

1.3.3. Spin-coating

Metodo honek lodiera uniformeko gainazalak sortzea ahalbidetzen du. Spin-coating izeneko ganbaran ur beroa gehituz, ur tantak kondentsatzeko beharrezkoa den hezetasuna lortzen da. Biraketa-abiadurak polimeroaren gainazalean eratuko den lurrun-irudia baldintzatuko du. Abiadura handietan gainazalak poro homogeenak erakusten ditu, baina poroaren tamaina aldiz, txikia izango da. Bestalde, abiadura lar txikia denean, poroaren tamaina handiagoa izango da baina lurrunketa motel doa eta gora egiten du bat egiten duten tanten kopuruak (2.c irudia). [12,13]

1.3.4. Murgilketa bidezko estalketa (Dip-coating)

Murgilketa bidezko estalketa ere mota honetako egiturak lortzeko erabili izan da [14,15]. Kasu honetan, substratua disoluzioan bertikalki murgiltzen denez, lurrun-irudien eraketa mekanismoa ezberdina da. Hala ere, teknika honek eragozpen handiak ditu. Izan ere, indar interfasiak behar bezain handiak izan behar dira gainazalaren gainean batetik film polimerikoa eta bestetik ur tantak geratzeko (2.d irudia).



2. irudia. Lurrun-irudiak lortzeko teknika ezberdinen eskemak. a) Oinarritzeko teknika, b) aire fluxu bidezko eraketa, c) spin-coating, d) murgilketa bidezko estalketa, e) uretan isurtzen, f) gainazal hotz baten gaineko banaketa, g) emultsioa.

1.3.5. Uretan isurtzen

Aurreko tekniketan ez bezala, teknika honetan ez da substratu solidorik erabiltzen. Ur-aire interfasea substratu bezala erabil daiteke egitura hauen eraketan. [9,11] Teknika honen bidez lortutako gainazalen lodiera eta azalera, hedatutako disoluzioaren bolumenarekin eta uraren tenperaturarekin kontrolatzen dira (2.e irudia).

1.3.6. Gainazal hotz baten gaineko banaketa

Teknika hau oinarritzko teknikaren aldakuntza bat da. Prozedura hone-tan, kondentsazioa hobetu egiten da disoluzioaren eta substratuaren tenpe-ratura kontrolatuz. Substratua gainazal hotz baten gainean kokatzen da, giro temperatura azpitik dagoen gainazal batean. [12,13] Temperatura baxu horrek kondentsazioa eta disoluzioaren biskositatea faboratzen ditu (2.f irudia).

1.3.7. Emultsioa

Ur-olio sistema baten bitartez ere lurrun-irudiak sortu ahal dira. Kasu honetan, ura zuzenean sartzen da disoluzio polimerikoan. Sistema soni-katuz homogeneousatu eta ondoren substratu baten gainean kokatzen da (2.g irudia). [14,15]

1.4. Lurrun-irudien eraketari eragiten dioten faktoreak

Abaraska itxura duten egitura hauen eraketa, inguruneko baldintzek (hezetasuna, temperatura...) eta erabilitako polimero eta disolbatzaileak bal-dintzatzen dute. Horrela, garrantzi handia du hezetasuna, disolbatzailea, polimero/disolbatzaile elkarrekintzak, kontzentrazioa, temperatura eta po-limeroaren egitura eta pisu molekularra bezalako faktoreak kontrolatzeak. Izan ere, faktore horiek, aukera eskaintzen dute egituraren kalitatea, poro-tamaina, poroen arteko distantzia eta mintzaren lodiera optimizatzeko.

1.4.1. Hezetasuna

Hezetasuna faktore garrantzitsuenetarikoa da irudi hauen eraketan. Orokorrean, gutxienez %50eko hezetasun erlatiboa beharrezkoa da kon-dentsazioa egokia izateko. Horrela, zenbat eta hezetasun handiagoa izan, hainbat eta poro-tamaina handiagoa lortu ohi da. [7,16]

1.4.2. Kontzentrazioa

Egindako ikerkuntza batzuek kontzentrazioa masa frakzioan adieraz-ten dute, ez kontzentrazio molarrean, eta ondorioz, zaila da ikerkuntza ez-berdinen emaitzak elkarrekin aldaratzea. Poroen tamaina kontzentrazioa-rekin nola aldatzen den behatzen bada, zenbat eta kontzentrazio txikiagoa, orduan eta poro tamaina handiagoa izango da. Poroen tamainak hurrengo ekuazioa betetzen du:

$$PS = \frac{k}{c'}$$

non PS poroen tamaina den, k konstante bat eta c kontzentrazioa. [17,18] Hala ere, kasu batzuetan ez da kontzentrazioarekiko aldaketarik nabaritzen edo aldaketa oso txikia da.

1.4.3. *Disolbatzailea*

Disolbatzaile ezpolarrak eta oso lurrunkorrek dira poro erregularrak lortzeko egokienak. Hona hemen lurrun-irudiak lortzeko erabili diren disolbatzaileetako batzuk: karbono disulfuroa, diklorometanoa, kloroformoa, bentzenoa, toluenoa eta tetrahidrofuranoa. [19]

Disolbatzailearen lurrunkortasuna faktore garrantzitsua da; izan ere, zenbat eta lurrunkorragoa orduan eta txikiagoa izango da poroaren tamaina. Bestalde, lurrunkortasuna apalagoa bada, ur molekula gehiagoren kondentsazioa ahalbidetuko da, eta ondorioz, poro-tamaina handiagoa lortuko da.

1.4.4. *Temperatura*

Disoluzioari ezartzen zaion tenperaturak zuzen baldintzatu ditu disolbatzailearen lurruntze-prozesua, uraren kondentsazioa, eta ondorioz lurrun-irudien eraketaren prozesu osoa. [20,21] Orokorrean, zenbat eta tenperatura baxuagoa, disolbatzailearen tenperatura orduan eta txikiagoa izango da ondorioz, tamaina handiagoko tantak kondentsatuko dira kondentsatuz eta horrela, poroaren tamaina handiagoa lortuko da. [19]

1.4.5. *Polimeroa*

Polimeroaren izaera izango da faktore erabakigarriena gainazal hauen eraketan. Horrela, eragin handia izan dezakete polimeroaren pisu molekularrak, adarkatze graduak, bukaerako taldeek edo polisakabanatzeak, bai poro tamainaren gainean baita ur tanten egonkortzean ere. Lurrun-irudien eraketan hainbat polimero erabili dira, egokienak aukeratzeko asmotan. Hurrengo taulan (1. taula), helburu honetarako erabili diren polimero mota batzuk bildu dira.

1. taula. 1. Lurrun-irudiak sortzeko erabili diren polimero motak.

Polimero mota	Adibideak	Erreferentzia
Polimero eroaleak	Polianilina (PANI)/polikarbonatoa (PC) Polianilina (PANI)/polisulfona sulfonatua (SPS)	[22,23]
Argia igortzen duten polimeroak	Polibinilidifenolkinolina	[24]
Kopolimero anfilikoak	Poliázido laktiko-ko-glikolidikoa (PLGA)	[25]
Polimero hidrofobokoak	Polietilen oxidoa(PEO)	[26]
Biodegradagarriak	Poli ϵ -kapolaktona (PCL) Zelulosa	[27,28]
Organometalikoak	Ziklobutadieno (ziklopentadienil)-kobalto-poli(p-feniletlenoa)-rekin (PPE)	[29]

1.5. Lurrun-irudien eraketa polimero arruntak erabiliz: Polimetilmetakrilatoa eta poliestirenoa

Gainazalak oinarizko teknikaren bidez eratu ziren. Kontzentrazio ezberdinetako (10, 20, 30, 40, 50 eta 60 mg/mL) disoluzioak prestatu ziren, $M_w = 250.000$ g/mol zen polimetilmetakrilatoaren eta $M_w = 300.000$ g/mol zen poliestirenoaren bidez, tetrahidrofuranoa (THF) eta kloroformoa (CHCl_3) disolbatzaile bezala erabiliz. Disoluzioak beiraz egindako substratu baten gainean jarri ziren ganbara itxi batean, giro-tenperaturan eta hezetasun erlatibo ezberdinetan. Hezetasun erlatiboaren kontrola NaCl-zko, KCl-zko eta KNO_3 -zko disoluzio urtsu saturatuen bidez egin zen, hurrenez hurren %70-73, %80 eta %90,-ko hezetasun erlatiboak lortzeko. Behin gainazalak eratauta, ekortze-mikroskopia elektronikoaren (SEM) bidez aztertu ziren.

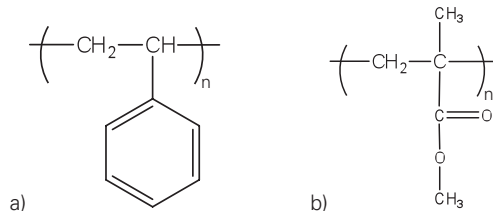
THF eta kloroformo disolbatzaileen aukeraketa, ezaugarri batzuen konbinazioaren ondorioz egin zen: bapore-presioa, dentsitatea, uretan duen disolbagarritasuna eta irakite-tenperatura. 2. taulan bildu dira erabilitako disolbatzaileen datuak.

2. taula. Erabilitako disolbatzaileen datuak [30].

	THF	Kloroformoa
Dentsitatea ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,89	1,48
Bapore-presioa (KPa)	21,6	21,3
Disolbagarritasuna uretan ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Nahasgarria	8,2
Irakite-tenperatura ($^{\circ}\text{C}$)	65	61

Uretan duen disolbagarritasun baxuagatik eta dentsitate handiagogatik, kloroformoa THFrekin konparatuta, lurrun-irudiak eratzeko disolbatzaile hobea izango litzateke.

Lan honetan aztertu da disolbatzaileak, kontzentrazioak eta hezetasunak nola eragiten dioten polimero arrunten lurrun-irudien eraketari. Erabili diren polimeroak poliestirenoa (PS) eta polimetilmetakrilatoa (PMMA) dira. Beraien egiturak 3. irudian ageri dira.



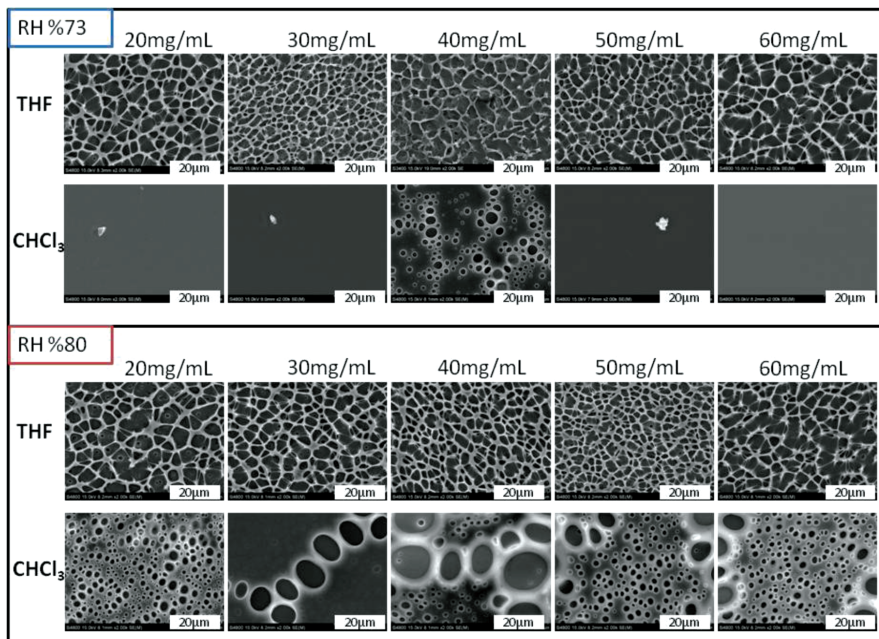
3. irudia. (a) Poliestirenoaren eta (b) polimetilmetakrilatoaren egitura.

1.5.1. Polimetilmetakrilatoz eratutako lurrun-irudiak

PMMA linealaz film porotsuak eratzeko 20, 30, 40, 50 eta 60 mg/mL-ko kontzentrazioan disoluzioak erabili dira THF-an eta kloroformoan. Gainazal hauen eraketan disolbatzaileak duen eraginaren azterketa %73ko eta %80ko hezetasun erlatiboko ingurune kontrolatuan egin da. 4. irudian bildu dira azterketa horretarako erabili diren gainazalen SEM irudiak.

Disolbatzaile bezala THF erabiliz lortutako gainazalek uniformetasun handia erakusten dute, gainazal osoan zehar poroak eratzten baitituzte bai %73ko baita %80ko hezetasun erlatiboan ere. 60 mg/mL-ko kontzentrazioan koaleszentzia handia gertatzen dela ikus daiteke, eta hezetasun bietan mintzaren itxura galdu egiten da; horrek esan nahi du film polimerikoaren eraketan uraren kondentsazio handia gertatu dela.

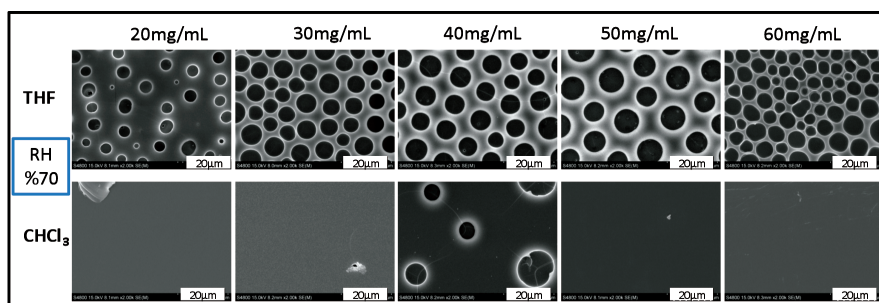
Bestalde, disolbatzaile bezala kloroformoa erabilita, ikus daiteke hezetasun baxuenean (%73) kontzentrazioa 40 mg/mL denean bakarrik eratzten direla poroak. Lortu diren poroak THFtan lortutakoetatik bereizten dira, kasu honetan zirkularrak izan arren ez direlako uniformeeki gainazalean banatzen. Hezetasun altuagoan (%80) poro gehiago daude. 50 eta 60 mg/mL kontzentrazioekin lortu diren filmek tamaina txikiagoko poroak dituzten eta nahiko uniformeak diren zonaldeak erakusten dituzte.



4. irudia. Kontzentrazio ezberdineko PMMA-zko gainazalen SEM irudiak, THF eta kloroformoan eta %73 eta %80ko hezetasun erlatiboan.

1.5.2. Poliestirenoz eratutako lurrun-irudiak

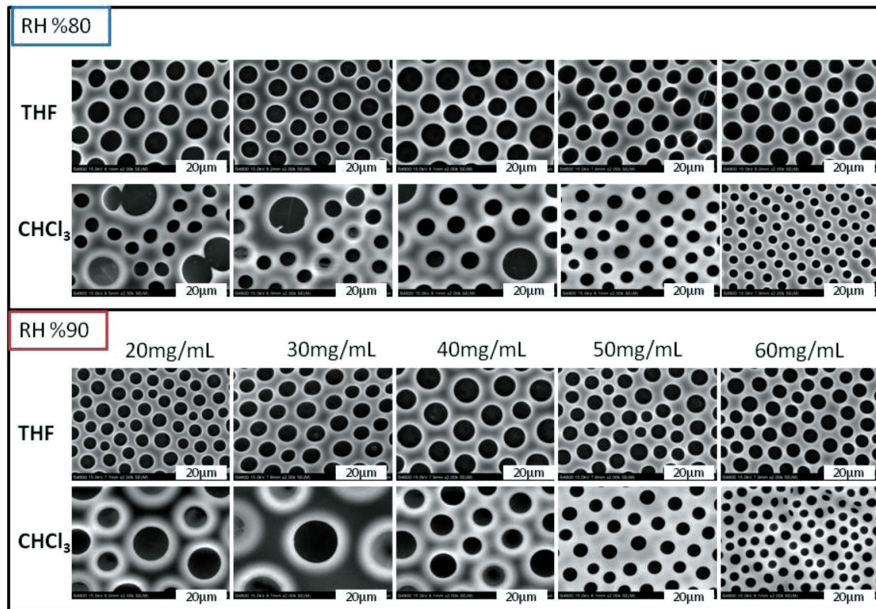
Poliestirenoaren kasuan, %70-ko hezetasun erlatiboan lortutako filmek PMMA-rekin lortutakoen portaera berdina erakusten dute (5. irudia). THF disolbatzailea erabiltzen denean, ikus daiteke poro gutxi eta irregularrak sortzen direla kontzentrazio baxuena den 20 mg/mL horretan. Kontzentrazioa handitzen doan neurrian poroen kantitatea eta erregularatasuna ere handitzen doaz, 60 mg/mL-ko kontzentrazioa heldu arte; hor, poro kantitate handia egon arren, poroak ez dira erregularrak. Disolbatzaile bezala kloroformoa erabilia, 40 mg/mL-ko kontzentrazioan bakarrik lortu dira poro batzuk.



5. irudia. *PS*-z lortutako gainazalak, %70ko hezetasunean, kontzentrazio ezberdinetan eta THF eta kloroformoan.

Hala ere, hezetasun erlatibo altuagoetan egindako saioetan, hau da %80 eta %90eko hezetasunetan lortutako gainazalek, %70ko hezetasun erlatiboan lortutakoekin baino poro tamaina eta homogeneousun handiagoa erakusten dute (6. irudia). Disolbatzaile bezala THF erabilia, gainazal guztiek poro tamaina berdintsuak eta homogeneousoak erakusten dituzte. Bestalde, kloroformoa erabiliz lortutako gainazal guztiek erakusten dituzte lurrun-irudiak. Kontzentrazio baxuetan, ondo eratzen dira bai forma, baita tamaina heterogeneodun gainazalak ere. *PS*-ren kontzentrazioa 50 eta 60 mg/mL-koa denean aldiz, poro tamaina txikiko eta homogeneousun handiko gainazalak lortu dira.

PS-zko gainazalean gertatzen den lurrun-irudien eraketa hezetasun eta kontzentrazio baldintza ezberdinetan aztertu ondoren, disolbatzaile bakoitzerako poro tamaina eta erregularatasuna aztertu dira gainazal optimoetan. Horrela, ImageJ programaren bidez, aipatutako sistemen poro-tamainaren banaketa lortu da. THFtan lortutako emaitzak 7. irudian bildu dira, eta kloroformoan lortutakoak aldiz, 8. irudian ageri dira. Disolbatzaile bezala THF erabiliz lortutako gainazalean, aukeratutako kontzentrazioak 30 eta 40 mg/mL izan dira aztertutako ingurune guztietan, hau



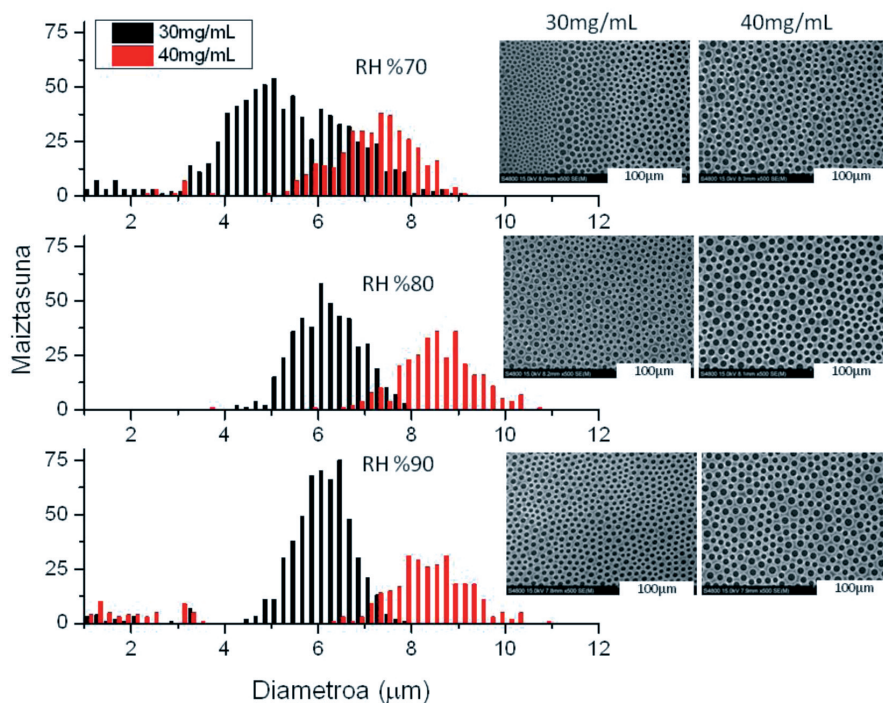
6. irudia. Kontzentrazio ezberdineko *PS*-zko gainazalen SEM irudiak, THF eta kloroformoan eta %80 eta %90eko hezetasun erlatiboan.

da, %70, %80 eta %90eko hezetasun erlatiboetan. Kloroformoaren kasuan aldiz, aukeratutako kontzentrazioak 50 eta 60 mg/mL izan dira, %80 eta %90eko hezetasun erlatiboetan.

7. irudian ikus daitekeenez, %90eko hezetasun erlatiboan eta 30 mg/mL-ko kontzentrazioarekin lortutako gainazala da poro gehien eta homogeneoenak erakusten dituen. Gainazal horretan poro-tamaina 6 μm ingurukoa da.

THFtan lortutako poro tamainen banaketak (7. irudia) kloroformoan lortutakoekin konparatzen baditugu (8. irudia), azken honetan poro-tamaina nabarmenki txikitzen dela ikus dezakegu, kasu guztietan 6 μm baino txikiagoa izanik. Kloroformoa disolbatzaile bezala erabiltzean, poro-tamainaren banaketa estuena 60 mg/mL-ko kontzentrazioarekin eta %80ko hezetasun erlatiboan lortu da. Gainazal honetan 3,5 μm inguruko poro-tamaina dagoela ikusi da.

Lan honetan erabilitako bi polimeroekin lortutako emaitzak elkarrekin aldaratuz, *PS*-rekin lortutako gainazal porotsuak, *PMMA*-rekin lortutakoak baino askoz erregularragoak direla ikus daiteke. Emaitza hau polimeroen egitura kontuan hartuz azal daiteke. Izan ere, *PS*-ak izaera ezpolarragoa du,

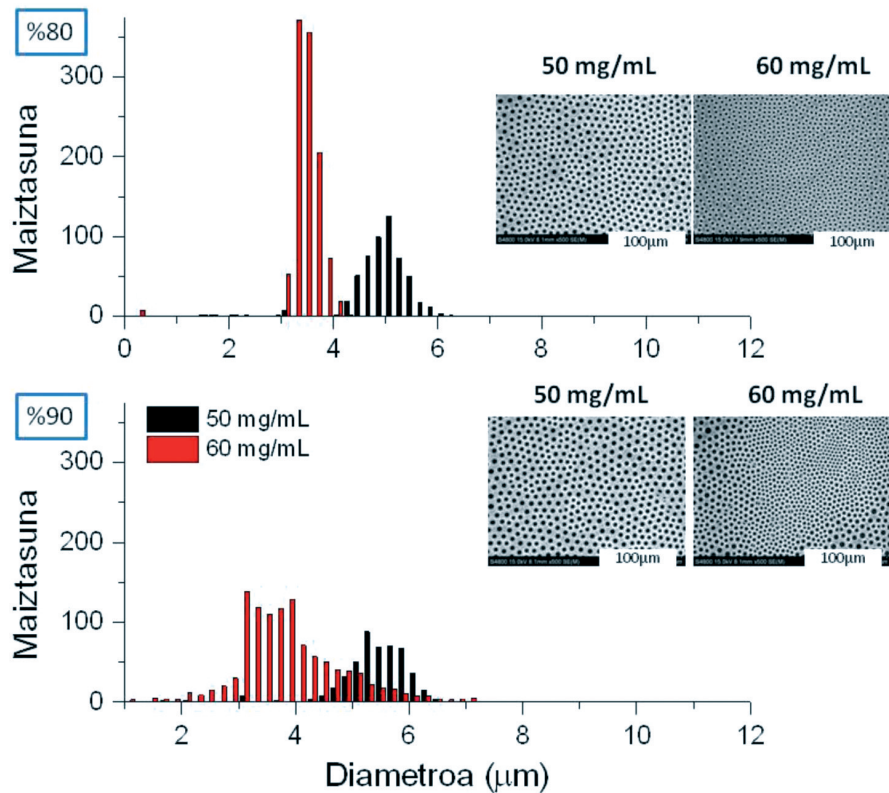


7. irudia. THF-tan lortutako PS gainazalen SEM irudiak eta poro-tamainaren banaketa, kontzentrazio eta hezetasun erlatibo ezberdinetan.

eraztun aromatikoa dela eta. Horrela, polimeroaren disoluzio gainean ur tantak kondentsatzean, urarekiko afinitate gutxiago erakusten duen PS-ak hobeto egonkortzen ditu tantak, ur tanten eta disolbatzailearen artean uniformeki kokatuz.

Erabilitako disolbatzaileekin emaitza berdintsuak lortu dira, bai PS-arekin baita PMMA-rekin. Izan ere, THFrekin egindako saioetan kloroformoarekin egindakoetan baino poro banaketa erregular eta uniformeagoa lortu da. Izan ere, THF lurrunkorragoa izanik, disoluzioaren temperatura azkarrago jaisten da ur tantak bakarka kondentsatu eta egonkortzeko. Kloroformoa geldoago lurruntzean aldiz, ur tantak elkartu eta poro handiak eta sakabanatuak erazten dira.

Kok Hou Wong eta taldekideek batetik eta bestetik François et al.-ek, hurrenez hurren poliestireno-b-polidimetilacrilamidan [31] eta izar-poliestirenoan[6], ikusi zuten karbono disulfuroa (CS_2) disolbatzaile bezala erabiliz abaraska itxurako gainazal oso erregularrak lortzen direla, honen bapore-presio altuagatik (39,3 KPa). Hala ere, disolbatzaile hau arriskutsua



8. irudia. Kloroformotan lortutako *PS* gainazalen SEM irudiak eta poro-tamainaren banaketa, kontzentrazio eta hezetasun erlatibo ezberdinetan.

eta garestia izateaz gain giza osasunarentzat kaltegarria dela frogatu da. Horregatik, lan honetan, disolbatzaile seguruago eta merkeagoa den THF-rekin gainazal porotsu erregularrak lor daitezkeela frogatu da.

Hezetasunak poroen tamainan izan duen eragina *PS*-ren kasuan bakarrik aztertu ahal izan da, *PMMA*-ren kasuan lortutako poroen itxura irregularra dela eta. Horrela, teorikoki auresan bezala, ikusi da hezetasun handiagoko atmosferan lortutako poroak handiagoak direla, baina lortutako poro tamainaren banaketa nahiko zabala da kasu batzuetan. Horretaz gain, ikus daiteke hezetasunak eragin handiagoa duela poro-tamainan kontzentrazio txikietan kontzentrazio handietan baino .

Lan honetan lorturiko emaitzei eta aurretiaz egindako ikerketei esker hezetasunak poro tamainan duen eragina hobeto ezagutzen dugu. Juan Peng eta lankideek hezetasunak poro-tamainan eragiten duen aldaketa az-

tertu zuten, PS-a erabiliz kloroformoan. Horrela ikusi zuten, poro txikiak ($2\ \mu\text{m}$ -koak) %45eko hezetasunarekin lortzen zirela eta poro handiak ($5\ \mu\text{m}$ -koak) %90eko hezetasunarekin. [16]

Azkenik, kontzentrazioak poro-tamainan duen eraginari dagokionez, bi egoera aipa-daitezke. Alde batetik, kontzentrazio handieneko disoluzioen kasuan (50 eta 60 mg/mL), kontzentrazioa handitzen doan neurrian poroen tamaina txikitzen doa, teorikoki auresandakoarekin bat eginez. Bestalde, kontzentrazio baxuetan (30 eta 40 mg/mL) kontrako joera behatu da, hau da, poro-tamaina kontzentrazioarekin batera handitu da.

Lan honetan, frogatu da PS eta PMMA bezala merkatuko polimero arruntak erabiliz eskala nanometrikoko porodun gainazalak eratu daitezkeela. Egitura porotsudun gainazal hauen berezko garrantzi eta interesaz gain, lan honetan azaldutako fabrikazio-teknika sinpleak garrantzia handia izan dezake etorkizunerako ikerketetan. Izan ere, orain arte hain neketsua den gainazalen egituratzea, disolbatzaile merke eta garbiaz, errepikagarritasun altuko baldintzetan eta oinarriko ekipamenduaz egin daitezkeela ikusi da.

2. ONDORIOAK

Azaldu den bezala, lurrun-irudien teknikak nanoegituratutako gainazalen eraketa ahalbidetzen du, merkatuko polimetilmetakrilatoa eta poliestirenoa bezalako polimeroetan, disolbatzailearen, kontzentrazioaren eta hezetasun erlatiboaren arabera topografia ezberdinak lortzen direlarik. Horrela, ikerketa honek ahalbidetzen du mintz funtzionalizatu eta espezifikoaren garapenerako oinarria finkatzea. Teknikaren sinpletasunari esker, merkatuan har ditzakeen aplikazioak asko dira. Horretaz gain, gainazal ezberdinak optimizatu ondoren, hauen konbinazioek kopolimero dibloke nahasgarriekin, selektiboki glukosak edo kutsatzaile organikoak harrapa ditzaketen gainazal edo mintzak gara daitezke.

3. BIBLIOGRAFIA

- [1] HERNÁNDEZ-GUERRERO M. eta STENZEL M.H. 2012. «Honeycomb structured polymer films via breath figures». *Polymer Chemistry* **3**, 563-577.
- [2] BUNZ U.H.F. 2006. «Breath Figures as a Dynamic Templating Method for Polymers and Nanomaterials». *Advanced Materials* **18**, 973-89.
- [3] RAYLEIGH L. 1911. «Breath Figures». *Nature* **86**, 416-417.
- [4] RAYLEIGH L. 1912. «Breath Figures». *Nature* **90**, 436-438.
- [5] AITKEN J. 1913. «Breath Figures». *Nature* **90**, 619-621.
- [6] WIDAWSKI G., RAWISO M. eta FRANCOIS B. 1994. «Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films». *Nature* **369**, 387-389.

- [7] MARUYAMA N., KOITO T., NISHIDA J., SAWADAISHI T., CIEREN X., IJIRO K., KARTHAUS O. eta SHIMOMURA M. 1998. «Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates». *Thin Solid Films* **327-329**, 854-856.
- [8] SANZ DE LEÓN A., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ J. eta CORTAJARENA A.L. 2013. «Honeycomb patterned surfaces functionalized with polypeptide sequences for recognition and selective bacterial adhesion». *Biomaterials* **34**, 1453-1460.
- [9] DE LEÓN A.S., DEL CAMPO A., FERNÁNDEZ-GARCÍA M., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ J. eta MUÑOZ-BONILLA A. 2012. «Hierarchically structured multifunctional porous interfaces through water templated self-assembly of ternary systems». *Langmuir* **28**, 9778-9787.
- [10] DONG W., ZHOU Y., YAN D., MAI Y., HE L. eta JIN C. 2009. «Honeycomb-structured microporous films made from hyperbranched polymers by the breath figure method». *Langmuir* **25**, 173-178.
- [11] SRINIVASARAO M., COLLINGS D., PHILIPS A. eta Patel S. 2001. «Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film». *Science* **292**, 79-83.
- [12] YABU H., TANAKA M., IJIRO K. eta SHIMOMURA M. 2003. «Preparation of Honeycomb-Patterned Polyimide Films by Self-Organization». *Langmuir* **19**, 6297-6300.
- [13] MUÑOZ-BONILLA A., IBARBOURE E., PAPON E. eta RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ J. 2009. «Engineering Polymer Surfaces with Variable Chemistry and Topography». *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* **47**, 2262-2271.
- [14] ROSZOL L., LAWSON T., KONCZ V., NOSZTICZIUS Z., WITTMANN M. eta SARKADI T. 2010. «Micropatterned polyvinyl butyral membrane for acid-base diodes». *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 13718-13725.
- [15] HIWATARI K., SERIZAWA T., SETO F., KISHIDA A., MURAOKA Y. eta AKASHI M. 2001. «Graft Copolymers Having Hydrophobic Backbone and Hydrophilic Branches XXXIV. Fabrication and Control of Honeycomb Structure Prepared from Amphiphilic Graft Copolymers». *Polymer Journal* **33**, 669-675.
- [16] PENG J., HAN Y., YANG Y. eta LI B. 2004. «The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating». *Polymer* **45**, 447-452.
- [17] HAN X., TIAN Y., WANG L. eta XIAO C. 2008. «Formation of honeycomb films based on a soluble polyimide synthesized from 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]hexafluoropropane dianhydride and 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane». *Journal of Applied Polymer Science* **107**, 618-623.
- [18] CHEN J.-Z., ZHAO Q.-L., LU H.-C., HUANG J., CAO S.-K. eta MA Z. 2010. «Polymethylene- b-polystyrene diblock copolymer: Synthesis, property, and application». *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* **48**, 1894-1900.

- [19] BORMASHENKO E., BALTER S. eta AURBACH D. 2012. «On the Nature of the Breath Figures Self-Assembly in Evaporated Polymer Solutions: Revisiting Physical Factors Governing the Patterning». *Macromolecular Chemistry and Physics* **213**, 1742-1747.
- [20] ZHAO B., ZHANG J., WU H., WANG X. eta LI C. 2007. «Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template». *Thin Solid Films* **515**, 3629-3634.
- [21] ANGUS S.D. eta DAVIS T.P. 2002. «Polymer Surface Design and Infomatics: Facile Microscopy/Image Analysis Techniques for Self-Organizing Microporous Polymer Film Characterization». *Langmuir* **18**, 9547-9553.
- [22] LU Y., REN Y., WANG L., WANG X. eta LI C. 2009. «Template synthesis of conducting polyaniline composites based on honeycomb ordered polycarbonate film». *Polymer* **50**, 2035-2039.
- [23] LU Y., WANG L., ZHAO B., XIAO G., REN Y. eta WANG X. 2008. «Fabrication of conducting polyaniline composite film using honeycomb ordered sulfonated polysulfone film as template». *Thin Solid Films* **516**, 6365-70.
- [24] BARNER-KOWOLLIK C., DALTON H., DAVIS T.P. eta STENZEL M.H. 2003. «Nano- and micro-engineering of ordered porous blue-light-emitting films by templating well-defined organic polymers around condensing water droplets». *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 3664-3668.
- [25] ZHAO X., CAI Q., SHI G., SHI Y. eta CHEN G. 2003. «Formation of ordered microporous films with water as templates from poly (D,L-lactic-co-glycolic acid) solution». *Journal of Applied Polymer Science* **90**, 1846-1850.
- [26] TIAN Y., JIAO Q., DING H., SHI Y. eta LIU B. 2006. «The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films». *Polymer* **47**, 3866-3873.
- [27] NISHIKAWA T., NONOMURA M., ARAI K., HAYASHI J., SAWADAISHI T. eta NISHIURA Y. 2003. «Micropatterns Based on Deformation of a Viscoelastic Honeycomb Mesh». *Langmuir* **19**, 6193-6201.
- [28] LIU W., LIU R., LI Y., WANG W., MA L. eta WU M. 2009. «Self-organized ordered microporous thin films from grafting copolymers». *Polymer* **50**, 2716-2726.
- [29] ENGLERT B.C., SCHOLZ S., LEECH P.J., SRINIVASARAO M. eta BUNZ U.H.F. 2005. «Templated ceramic microstructures by using the breath-figure method». *Chemistry* **11**, 995-1000.
- [30] LIDE D.R. 2003 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition. Taylor & Francis, Boca Ratón.
- [31] WONG K.H., HERNANDEZ-GUERRERO M., GRANVILLE A.M., DAVIS T.P., BARNER-KOWOLLIK C. eta STENZEL M.H. 2006. «Water-assisted formation of honeycomb structured porous films». *Journal of Porous Materials* **13**, 213-223.

