

Tesis Doctoral

Propiedades ópticas de nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono

Díaz Costanzo, Guadalupe

2013-12-30

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Díaz Costanzo, Guadalupe. (2013-12-30). Propiedades ópticas de nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Díaz Costanzo, Guadalupe. "Propiedades ópticas de nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2013-12-30.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Propiedades ópticas de nanocompuestos poliméricos
con nanotubos de carbono

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires (Área: Ciencias Físicas)

Por

Guadalupe Díaz Costanzo

Directoras del trabajo: Dra. Silvia Ledesma y Dra. Silvia Goyanes

Consejero de estudios: Dr. Claudio Iemmi

Lugar de trabajo: Laboratorio de Procesado de Imágenes, Departamento
de Física, FCEyN, UBA y Laboratorio de Polímeros y Materiales
Compuestos, Departamento de Física-IFIBA, FCEyN, UBA

5 de diciembre de 2013

Propiedades ópticas de nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono

Guadalupe Díaz Costanzo

Diciembre 2013

Resumen

Se han desarrollado y caracterizado nuevos materiales fotosensibles a partir de la incorporación de moléculas de colorante azobenceno en matrices poliméricas. Se estudió cómo la adición de una nanocarga, capaz de mejorar la resistencia a la rotura e incrementar el módulo elástico, modifica las propiedades ópticas del material. En particular, como colorante se empleó *Disperse Orange 3* (DO3) y como nanocarga se usaron nanotubos de carbono (CNTs). La familia de colorantes azobenceno se caracteriza por sufrir un proceso de fotoisomerización reversible, que permite inducir ópticamente distintos efectos como birrefringencia y modulación en el índice de refracción cuando se incorporan en un sistema material. La elección de los CNTs como nanocarga se basó en su estructura electrónica, que podría dar lugar a una interacción con los colorantes azobenceno ya que ambos poseen un sistema delocalizado de electrones π . Se evaluaron dos tipos de polímeros como matrices, un polímero termorrígido (resina epoxi) y un polímero termoplástico (ácido poliláctico) con el objeto de determinar cómo el tipo de estructura modifica la respuesta óptica del colorante. En ambos casos se estudiaron materiales con y sin CNTs. En la primera etapa de esta tesis se estudió la interacción entre nanotubos de carbono y moléculas azobenceno utilizando técnicas ópticas y espectroscópicas. Se determinaron las concentraciones CNTs/DO3 para obtener dispersiones en tetrahidrofurano y en cloroformo estables en el tiempo. Con ellas se desarrollaron los diferentes compuestos poliméricos los cuales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas, mecánicas y ópticas. Se encontró que la adición de CNTs en sistemas fotosensibles compuestos por polímero y colorante genera cambios en la respuesta óptica del nanocompuesto que se manifiestan de forma distinta dependiendo fuertemente de la conformación estructural de la matriz que constituye el material. Finalmente se grabaron figuras de interferencia en los diferentes materiales y se evaluó cómo la presencia de los CNTs afecta la eficiencia de difracción de las redes generadas. Este último punto demuestra las potenciales aplicaciones de los materiales desarrollados en el área de óptica y fotónica como dispositivos de almacenamiento óptico de la información.

Palabras clave: compuestos poliméricos fotosensibles, colorantes azobenceno, nanotubos de carbono, birrefringencia fotoinducida, grabado óptico de estructuras periódicas.

Abstract

New photosensitive materials fabricated by the addition of azobenzene dye molecules into polymeric matrixes have been developed and characterized. It was studied how the addition of a nanocharge, also capable of improving the strength at break and the elastic modulus, modify the optical properties of the material. Particularly, as an azobenzene dye it was used *Disperse Orange 3* (DO3) and carbon nanotubes (CNTs) as nanocharges. The family of azobenzene dyes are most known for undergoing a reversible photoisomerization process that allows photoinducing different effects such as birefringence and modulation of the index refraction when incorporated into a material system. The choice of CNTs as nanocharges finds its basis on their electronic structure that could let an interaction with the azobenzene dyes since both have a delocalized π electron system. Two kinds of polymers have been tested as matrixes, a thermorrigid polymer (epoxy resin) and a thermoplastic polymer (polylactic acid), with the aim of determining how the structure modifies the optical response of the dye. In both cases, materials with and without CNTs were studied. On the first stage of this thesis the interaction between carbon nanotubes and azobenzene molecules was studied using optical and spectroscopic techniques. Concentrations CNTs/DO3 were determined to obtain stable dispersions in tetrahydrofuran and chloroform. With these dispersions the polymeric compounds were developed and characterized by means of spectroscopic, mechanic and optical techniques. It was found that the addition of CNTs into photosensitive material systems made of polymers and azobenzene dyes produces changes in the optical response that revealed in different ways strongly depending on the structural conformation of the matrix of the material. At last, interference patterns were recorded on the different materials and it was evaluated how the presence of CNTs affects the efficiency of the recorded diffraction gratings. This last point demonstrates the potential applications of the developed materials in the area of optics and photonics as optical storage information devices.

Keywords: photosensitive polymeric compounds, azobenzene-dye, carbon nanotubes, photoinduced birefringence, photorecorded periodic patterns.

Índice general

1. Introducción	8
1.1. Motivación y objetivos	8
1.2. Características físico-químicas de los componentes empleados en el desarrollo de los nuevos materiales	10
1.2.1. Azobencenos	10
1.2.2. Nanotubos de carbono	14
1.2.3. Polímeros	17
1.2.4. Polímeros termoplásticos vs. polímeros termorrígidos	17
1.2.5. Polímeros fotosensibles: la adición de azobencenos en matrices poliméricas	22
1.2.6. Materiales nanocompuestos	23
1.3. Propiedades ópticas	24
1.3.1. Anisotropía óptica	24
1.3.2. Birrefringencia fotoinducida	26
1.3.3. Fotoblanqueo	30
1.3.4. Grabado óptico de redes en materiales con azobencenos	31
2. Métodos experimentales	33
2.1. Espectroscopía de absorción UV-vis	33
2.2. Espectroscopía infrarroja	35
2.3. Propiedades estructurales y morfológicas	36
2.3.1. Microscopía electrónica de barrido	36
2.3.2. Difracción de rayos X	36
2.3.3. Microscopía de fuerza atómica	37

2.4.	Análisis térmicos	38
2.4.1.	Termogravimetría	38
2.4.2.	Calorimetría diferencial de barrido	38
2.5.	Propiedades mecánicas	39
2.5.1.	Ensayo mecánico-dinámico	39
2.5.2.	Ensayo de tracción	40
3.	Dispersión de nanotubos de carbono con un colorante tipo azobenceno	42
3.1.	Motivación	42
3.2.	Funcionalización covalente y funcionalización no covalente	43
3.3.	Funcionalización con azobencenos	44
3.4.	Métodos experimentales	45
3.5.	Resultados y discusión	46
3.6.	Conclusiones	55
4.	Materiales compuestos termorrígidos con nanotubos de carbono y azobencenos	57
4.1.	Motivación	58
4.2.	Métodos experimentales	59
4.2.1.	Materiales	59
4.2.2.	Preparación de las muestras	59
4.2.3.	Caracterización	60
4.3.	Resultados y discusión	62
4.3.1.	Respuesta óptica de los materiales para potencia de escritura 30 mW	62
4.3.2.	Respuesta óptica de los materiales para potencia de escritura 70 mW	64
4.3.3.	El efecto de la temperatura en la respuesta óptica	75
4.4.	Conclusiones	76
5.	Materiales compuestos biodegradables conteniendo nanotubos de carbono y azobencenos	78
5.1.	Motivación	79

5.2. Métodos experimentales	79
5.2.1. Materiales	79
5.2.2. Preparación de las muestras	80
5.2.3. Caracterización	80
5.3. Resultados y discusión	81
5.4. Conclusiones	92
6. Estructuras periódicas en polímeros con azobencenos	94
6.1. Motivación	94
6.2. Modelo escalar de una red de difracción con modulación de altura e índice	97
6.3. Métodos experimentales	100
6.3.1. Tipos de muestras	100
6.3.2. Preparación de las muestras	101
6.3.3. Caracterización	101
6.4. Resultados y discusión	104
6.4.1. Grabado de redes en compuestos termorrígidos	104
6.4.2. Grabado de redes en compuestos termoplásticos	107
6.5. Conclusiones	108
7. Conclusiones y perspectivas	110

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y objetivos

En la vida tal como la conocemos existen distintos procesos iniciados por luz. Por ejemplo, el proceso de la visión animal es iniciado a partir del cambio conformacional fotoinducido de la proteína rodopsina y la fotosíntesis a partir de la transferencia electrónica de cadena iniciada por la absorción de luz de la clorofila. Los azobencenos y sus derivados, probablemente inspirados en los cambios conformacionales de sistemas retinales como la rodopsina, se encuentran entre los materiales sintéticos fotosensibles más estudiados. El proceso que caracteriza a este tipo de colorantes es la fotoisomerización reversible, que permite inducir distintos tipos de movimientos moleculares cuando se los incorpora en un sistema material. Entre los efectos que pueden ser fotoinducidos, se pueden mencionar la birrefringencia, la modulación en el índice de refracción y el transporte de masa que permite la generación de estructuras en relieve en compuestos con azobencenos [1]. La posibilidad de fotoinducir efectos tan diversos da lugar al estudio de sistemas materiales con azobencenos para diversas aplicaciones que incluyen almacenamiento y procesado óptico de la información [2], óptica difractiva [3] y fotomecánica [4]. Pese a la cantidad de estudios con los que se cuenta al día de la fecha, el mecanismo a través del cual se producen los movimientos fotoinducidos que dan lugar a efectos macroscópicos no está entendido y por lo tanto continua existiendo un gran interés en el estudio y desarrollo de materiales con azobencenos.

La reversibilidad del proceso de fotoisomerización es probablemente una de las características más relevantes que junto con la sensibilidad a la dirección de oscilación del campo eléctrico permite que los materiales que contienen azobencenos marquen una clara diferencia con respecto a los tradicionales *photoresist* o polímeros fotocurables, en los cuales no es posible revertir los cambios fotoinducidos ni se pueden establecer propiedades direccionales.

La capacidad de los materiales que contienen colorantes fotosensibles puede ser modificada por la presencia de nanocargas. Un tipo de nanocarga que podría interactuar con los azobencenos a través de sus nubes electrónicas π es la constituida por nanotubos de carbono. Esta interacción podría derivar en un cambio de las propiedades ópticas del material. Asimismo, la inclusión de nanotubos de carbono contribuirá a incrementar la dureza, desgaste y tensión a rotura del material e incluso podría otorgarle cierto grado de conductividad eléctrica.

Los objetivos de esta tesis son generar materiales poliméricos fotosensibles conteniendo colorantes derivados de azobencenos y nanotubos de carbono y estudiar sus propiedades ópticas. En particular, nos focalizamos en los movimientos fotoinducidos que surgen como consecuencia del proceso de fotoisomerización: birrefringencia fotoinducida y formación de estructuras periódicas.

La organización de este manuscrito es la siguiente: en el presente capítulo se explican los conceptos que se utilizarán a lo largo de la tesis y en el capítulo siguiente se mencionan las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar los materiales. El tercer capítulo se centra en el estudio de la interacción entre nanotubos de carbono de carbono y moléculas azobenceno. En los capítulos 4 y 5 se describe la metodología utilizada para desarrollar los nuevos materiales compuestos fotosensibles a partir de dos matrices poliméricas diferentes desde el punto de vista de su conformación molecular: una termorrígida y otra termoplástica. Además, en estos capítulos se discuten los resultados obtenidos para la caracterización de ambos materiales. En el capítulo 6 se muestran los primeros resultados obtenidos para la generación de estructuras periódicas en materiales fotosensibles con y sin nanotubos de carbono. Finalmente, en el último capítulo se exponen las conclusiones generales y las perspectivas del trabajo.

1.2. Características físico-químicas de los componentes empleados en el desarrollo de los nuevos materiales

1.2.1. Azobencenos

En 1876 el fisiólogo alemán Franz Christian Boll descubrió la rodopsina, la proteína que se encuentra en las células fotorreceptoras de la retina del ojo animal y eslabón número uno en la cadena de eventos que permiten la percepción de la luz. La molécula retinal es parte de la rodopsina y cuando el retinal absorbe luz de la longitud de onda adecuada cambia su geometría y este cambio reversible estructural inicia el complejo proceso de visión [5]. De todas las posibles versiones sintéticas de este tipo de moléculas que sufren cambios reversibles de su geometría a partir de su interacción con la luz, la familia de colorantes azobencenos es sin dudas, una de las más conocidas.

El azobenceno es un colorante, y por lo tanto tiene la capacidad de darle color a las sustancias en las que se agrega. Desde el punto de vista químico, el azobenceno es una molécula fotosensible formada por dos anillos fenilos unidos mediante un grupo azo ($-N=N-$) tal como se muestra en la figura 1.1a. El azobenceno puede ser modificado químicamente a través de la unión de distintos grupos terminales a los anillos fenilos. Esta modificación da lugar a toda una familia de moléculas fotosensibles cuyo núcleo estructural continua siendo el azobenceno. Es importante resaltar que a las moléculas colorantes derivadas del azobenceno se las conoce como azobencenos, colorantes del tipo azo ó azo colorantes. A lo largo de este trabajo, nos referiremos indistintamente a esta familia de moléculas de una u otra forma. La posibilidad de agrupar a los azobencenos independientemente de los grupos químicos terminales que posean se debe a que todos ellos son fotoisomerizables y este comportamiento puede explicarse y entenderse independientemente de estos grupos terminales.

Una de las características principales de los azobencenos viene dada por su respuesta a la luz que permite que la molécula se isomerice desde un estado termodinámicamente estable *trans* a un estado metaestable *cis*. Este proceso, cono-

1.2 Características físico-químicas de los componentes empleados en el desarrollo de los nuevos materiales

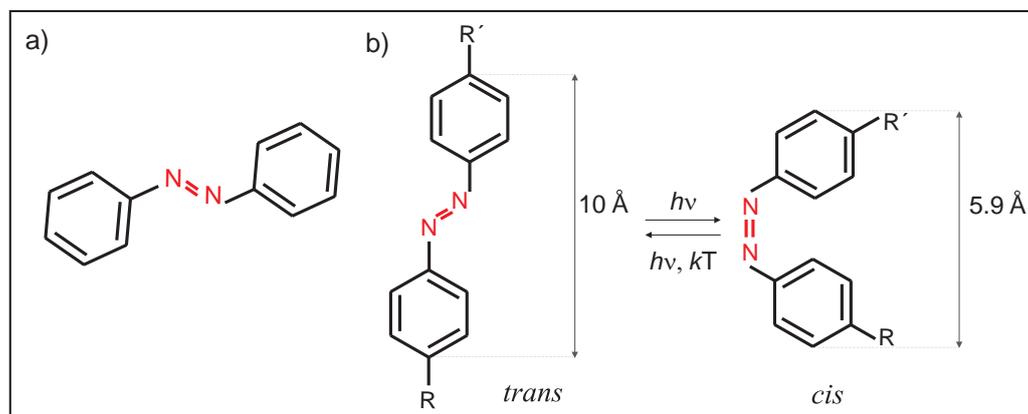


Figura 1.1: a) Estructura química del azobenceno; b) Isómeros *trans* y *cis* de una molécula tipo azobenceno.

cido como fotoisomerización, es reversible e involucra un cambio en la forma de la molécula. El estado energéticamente más favorable para los azobencenos es el estado que corresponde al isómero *trans* y corresponde a una forma alargada o extendida de la molécula. El estado *cis*, es un estado metaestable que se corresponde con una geometría más cerrada de las moléculas y desde el cual la molécula puede relajar térmicamente al estado *trans* (figura 1.1b). Este cambio en la forma de los azobencenos involucra transiciones electrónicas cuyas energías caen dentro del espectro de energías del ultravioleta-visible (UV-vis) y por lo tanto, la espectroscopía de absorción es una técnica fundamental para el estudio y caracterización de estas moléculas. En la espectroscopía UV-vis el compuesto se expone a radiación electromagnética (típicamente entre 200 nm y 800 nm) y como consecuencia absorbe ciertas longitudes de onda que son las que permiten la excitación de electrones desde un orbital molecular a otro de mayor energía. En particular, en compuestos orgánicos las transiciones electrónicas involucran electrones del tipo π , σ o n . A su vez, en compuestos insaturados como los azobencenos, debido a la presencia de dobles enlaces, el orbital π^* antiligante tiene menor energía y por lo tanto las transiciones que puede ser inducidas en el rango de energías UV-vis son $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. Las transiciones de electrones n se observan en compuestos que contienen oxígeno o nitrógeno y debido a que el orbital n tiene mayor energía que el orbital π , la transición $n-\pi^*$ se da a menores energías que la $\pi-\pi^*$. En los azobencenos, se observa una transición $n-\pi^*$ asociada al grupo azo. La transición electrónica más

importante en los azobencenos viene dada por la del sistema de electrones π . Las longitudes de onda para las cuales se produce esta transición puede ser modificada via las distintas sustituciones que se realicen en la molécula de azobenceno. Por ejemplo, en general se sintetizan moléculas con un grupo donador y otro aceptor en los extremos de los anillos (posiciones 4 y/ó 4') lo que genera una mayor delocalización de la nube electrónica π que se ve reflejado en un corrimiento de la banda de absorción (figura 1.2). Por esta razón, una posible clasificación de los azobencenos fue propuesta por Rau [6] considerando los espectros de absorción de las moléculas [7] como se muestra en la figura 1.2. Esta clasificación divide a toda la familia de azos en tres grupos: los tipo azobenceno, los amino-azobencenos y los pseudoestilbenos. En la figura 1.2a se muestran de arriba hacia abajo las estructuras moleculares de la molécula de azobenceno, de un amino-azobenceno particular (NHA) y de un pseudoestilbeno muy utilizado, *Dipperse Red 1* (DR1). Los espectros de absorción que se muestran en la figura 1.2b corresponden a cada uno de estos colorantes. Interpretando el espectro del azobenceno de izquierda a derecha, se observa una banda de absorción muy pronunciada que se debe a la transición π - π^* del grupo azo y otra banda mucho más débil que se debe a la transición n - π^* . Si la molécula de azobenceno se modifica con un grupo donador, como un grupo amino NH_2 , en el extremo del anillo (posición ortho- o para-) de la molécula entonces la nube electrónica π se delocaliza y esto produce que la transición π - π^* se corra hacia mayores longitudes de onda (menores energías). En la figura 1.2b el espectro del amino-azobenceno en color azul muestra este efecto. Puede notarse que en los amino-azobencenos las transiciones π - π^* y n - π^* se solapan parcialmente (alrededor de los 450 nm). El tercer tipo de azobencenos se conoce como pseudoestilbenos y son aquellos en los que mediante sustituciones de un grupo aceptor y otro donador en las posiciones 4 y 4' se obtiene la mayor delocalización de la nube electrónica. En estos casos, las transiciones π - π^* y n - π^* se solapan completamente.

Se debe notar también que para el rango de longitudes de onda que se muestra en la figura 1.2b los espectros del azobenceno y del amino-azobenceno tienen además una banda de absorción de menor intensidad que en caso del amino-azobenceno llega a verse que aparece alrededor de los 250 nm (para el azobenceno no se observa en este gráfico). Esta transición electrónica corresponde a una

1.2 Características físico-químicas de los componentes empleados en el desarrollo de los nuevos materiales

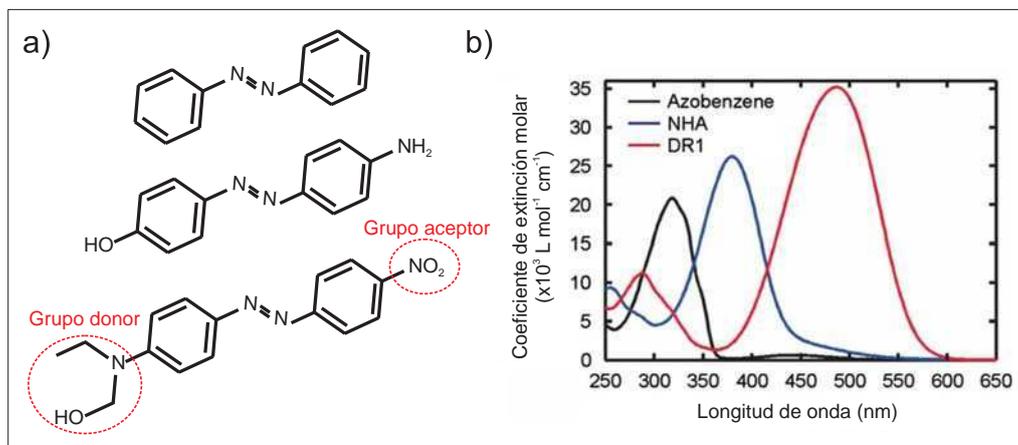


Figura 1.2: a) de arriba hacia abajo, ejemplos de las estructuras del azobenceno, un amino-azobenceno y un pseudoestilbena. b) Espectros de absorción de los tres tipos de moléculas azobencenos: azobenceno no sustituido (en negro), amino-azobenceno (en azul) y pseudoestilbena (en rojo). Extraído de [7].

transición electrónica $\pi-\pi^*$ del benceno [8]. Debido al rango de longitudes de onda que se muestra en la figura 1.2b no puede verse esta transición que, por supuesto, también se da para el azobenceno [8].

El espectro de absorción de cada tipo de molécula indica qué longitud de onda es la apropiada para fotoinducir estos cambios de geometría en la molécula: la banda de absorción principal en los azobencenos, la correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$, es la que muchas veces se denota como banda del isómero *trans*, ya que corresponde a la banda para la cual las moléculas en estado *trans* pueden absorber y pasar al estado *cis*. Por otra parte, la banda de absorción correspondiente a la transición $n-\pi^*$ es la que análogamente se conoce como banda del isómero *cis*. Como regla general, en los azobencenos es posible inducir el cambio desde un estado *trans* a uno *cis* con luz de una cierta longitud de onda y el cambio desde un estado *cis* a uno *trans* con otra longitud de onda. Sin embargo, como se muestra en la figura 1.2 para los pseudoestilbenos ambas transiciones electrónicas están superpuestas y por lo tanto, los sucesivos ciclos de fotoisomerización *trans-cis-trans* pueden inducirse con luz de una misma longitud de onda. En particular, una molécula del tipo pseudoestilbena derivada del azobenceno es el *Disperse Orange*

3 (DO3), con un grupo donador amino $-NH_2$ y un grupo aceptor nitro $-NO_2$ en las posiciones 4 y 4'. La estructura química del DO3 se muestra en la figura 1.3 por ser el colorante empleado en este trabajo de tesis.

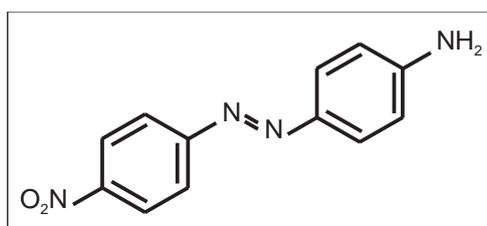


Figura 1.3: Estructura química del Disperse Orange 3

La isomerización de las moléculas de azobencenos desde un estado *trans* a un estado *cis* ó viceversa se realiza en escalas de tiempos de los picosegundos [9]. Sin embargo, dado que el isómero *trans* corresponde al estado de mínima energía, una molécula en estado *cis* también puede relajarse térmicamente al estado *trans* (además de alcanzar dicho estado por absorción de luz). Los tiempos típicos de las relajaciones térmicas dependen fuertemente del tipo de molécula de azobenceno y de su entorno y por lo tanto los tiempos de relajación térmica varían desde los milisegundos hasta las horas [7].

La posibilidad de inducir sucesivos estados *trans-cis-trans* con luz de una longitud de onda adecuada, permite fotoinducir un efecto óptico conocido como birrefringencia. En las secciones siguientes se hace hincapié en este fenómeno y también en cómo fotoinducirlo a partir del uso de colorantes azobencenos.

1.2.2. Nanotubos de carbono

El descubrimiento de los nanotubos de carbono se realizó hace poco más de dos décadas, en 1991, por Sumio Iijima [10]. Este permitió un sinnúmero de investigaciones vinculadas a estas estructuras cuasi-unidimensionales, mayormente conocidas por sus excepcionales propiedades mecánicas y eléctricas. Los nanotubos son cilindros huecos, formados por una hoja de grafito (grafeno) que se cierra en sus extremos, de la misma manera que uno plegaría una hoja de papel para formar un cilindro. Las dimensiones características de estas estructuras son de alrededor

1.2 Características físico-químicas de los componentes empleados en el desarrollo de los nuevos materiales

de pocos nanómetros de diámetro y su largo puede ser de hasta varios micrones. Este tipo de nanotubos, armados a partir de un único grafeno se conocen como nanotubos de pared simple. Existen también los nanotubos de paredes dobles, con dos grafenos cerrados y puestos uno concéntrico con otro. Análogamente, los nanotubos de paredes múltiples, se forman con varios cilindros de grafeno concéntricos y la distribución de sus diámetros suele variar desde pocos nanómetros a algunas decenas de nanómetros. En la figura 1.4 se muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de nanotubos de carbono de paredes múltiples.

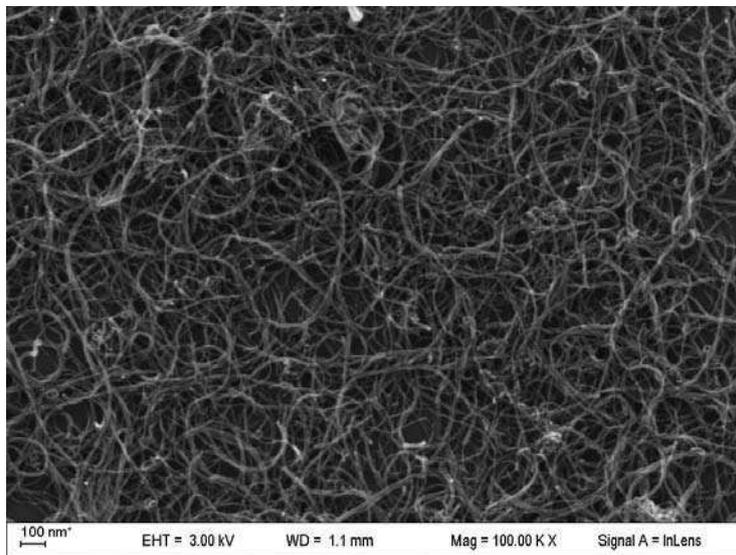


Figura 1.4: Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de nanotubos de carbono de paredes múltiples.

Al día de hoy se cuenta con una cantidad inmensa de trabajos que permiten conocer con detalle la física de los nanotubos de carbono. Asimismo, se avanzó en los procesos de síntesis y en el uso concreto de estas nanoestructuras para el desarrollo de materiales compuestos. Debido al volumen de información con que se cuenta, en esta parte nos vamos a centrar únicamente en aquellos aspectos que resulten más relevantes para la lectura y comprensión de este trabajo.

Muchas de las propiedades más notables de los nanotubos de carbono encuentran su origen en su estructura similar a la del grafeno. De las tres formas alotrópicas del carbono, el grafeno es una de ellas. El grafeno es una estructura bidimensional formada por una monocapa de átomos de carbono. En este mate-

rial, los átomos de carbono se disponen espacialmente en forma ordenada y regular formando un patrón hexagonal conocido por su forma como *panal de abejas*. En el grafeno, los átomos de carbono son del tipo sp^2 ya que los enlaces químicos se explican a través de orbitales híbridos sp^2 . La hibridación sp^2 de orbitales involucra la combinación de un orbital $2s$ y dos orbitales $2p$ lo que da lugar a tres orbitales sp^2 . Esta hibridación deja libre un orbital p_z para cada átomo de carbono que se orienta en la dirección perpendicular al plano del grafeno. Un esquema de los orbitales atómicos p_z y su orientación con respecto al plano del grafeno, puede verse en la figura 1.5. La combinación de los orbitales atómicos p_z da lugar a los orbitales moleculares π , que tienen la misma simetría que los orbitales p . De hecho, ambos tienen el mismo plano nodal, en donde los orbitales se anulan. El plano nodal es el plano en el cual están los núcleos atómicos. Los orbitales π son los que dan lugar a las interacciones de van der Waals que existen entre nanotubos de carbono. Los electrones que participan de los enlaces π se conocen como electrones π . La nube electrónica π no sólo permite la interacción entre nanotubos, si no también le confiere a los nanotubos la capacidad de interactuar con otros sistemas π . La relación de aspecto de los nanotubos de carbono, junto con lo fuerte de los enlaces sp^2 de los átomos de carbono, que son mucho más fuertes que los enlaces sp^3 del diamante, le otorgan a los nanotubos de carbono excepcionales propiedades mecánicas. Las predicciones teóricas, junto con la evidencia experimental, indican que los nanotubos de carbono tienen un módulo de Young de 1.2 TPa y una tensión de rotura de 50–200 GPa [11]. Esto convierte a los nanotubos de carbono en materiales cuya tensión es de 10 a 100 veces mayor a la del mejor acero, a una fracción considerable de su peso. Además de las excelentes propiedades mecánicas, los nanotubos de carbono se destacan por sus propiedades térmicas y eléctricas dependiendo de su quiralidad.

En el área de las ciencias de los materiales, los nanotubos de carbono han desempeñado un rol importantísimo desde su descubrimiento. Debido a sus excepcionales propiedades mecánicas, los nanotubos de carbono se convirtieron en los candidatos favoritos para el desarrollo de polímeros reforzados. En la literatura existen muchísimos artículos que demuestran este efecto entre los que se puede mencionar un trabajo muy reciente [12], en el que combinan el agregado de nanotubos de carbono y óxido de grafeno para el desarrollo de fibras poliméricas.

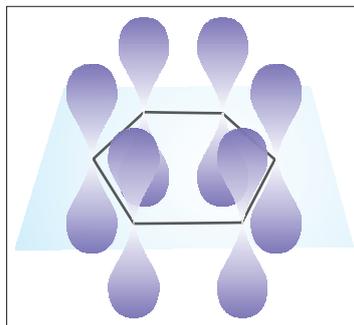


Figura 1.5: Esquema de los orbitales del tipo p_z .

Estas fibras poseen una dureza de 1000 J g^{-1} , superando ampliamente al Kevlar (78 J g^{-1}) que es una de las fibras sintéticas poliméricas más resistentes que cuenta con múltiples usos: desde chalecos antibalas hasta los parches de las baterías más modernas.

1.2.3. Polímeros

En el desarrollo de materiales fotosensibles con azobencenos, la elección del polímero matriz es de gran relevancia. Una condición importante es que el polímero matriz debe ser transparente a la luz visible. De esta manera, el color del material fotosensible es otorgado únicamente por el colorante azobenceno y por lo tanto las longitudes de onda que absorba el material quedan determinadas por las que absorbe el colorante. Desde un punto de vista práctico, es importante que el polímero matriz sea de fácil manipulación y alta disponibilidad. Teniendo en cuenta estos requisitos, en esta tesis se utilizaron dos matrices poliméricas distintas para la fabricación y caracterización de compuestos y nanocompuestos fotosensibles: una resina epoxi (DGEBA) y ácido poliláctico (PLA).

1.2.4. Polímeros termoplásticos vs. polímeros termorrígidos

En el propio cuerpo humano, o en un sinnúmero de objetos cotidianos encontramos polímeros naturales o sintéticos, respectivamente. Polímeros naturales son por ejemplo, las proteínas, el ADN y la celulosa. Los polímeros sintéticos consti-

tuyen al día de hoy una clase de materiales que pueden ser utilizados para un espectro inmenso de aplicaciones. Los polímeros o macromoléculas son moléculas de alto peso molecular cuya estructura esencialmente se compone de múltiples unidades repetitivas de moléculas de bajo peso molecular [13]. Especialmente en el caso de los polímeros sintéticos, una molécula puede considerarse una macromolécula o polímero, cuando la adición o remoción de una de sus unidades provoca cambios imperceptibles en las propiedades de la molécula. Esta última aclaración constituye una guía a la intuición y no es estrictamente válida en algunos casos.

Hoy en día existen múltiples áreas en las que se utilizan polímeros sintéticos debido a las distintas prestaciones que tienen: pueden ser livianos y resistentes como el Kevlar, pueden utilizarse para la liberación de fármacos en usos medicinales y pueden utilizarse en microelectrónica para realizar circuitos de pocos nanómetros. Desde telas hasta envoltorios de comestibles, los polímeros se consolidaron como uno de los materiales más utilizados. La importancia de estas macromoléculas se refleja en los seis premios Nobel de química y un premio Nobel de física a Pierre-Gilles de Gennes que recibieron distintos descubrimientos en el área de polímeros a lo largo de los últimos años.

De la variedad de usos y propiedades de los polímeros se desprenden las incontables maneras que existen para clasificarlos. Sin embargo, lo que resta de esta sección estará enfocado en una de las posibles clasificaciones que puede hacerse ya que para realizar este trabajo se utilizaron dos tipos de polímeros que difieren notablemente en sus características y propiedades: el ácido poliláctico, un polímero termoplástico; y una resina epoxi, un polímero termorrígido.

Los *polímeros termoplásticos* son polímeros sólidos que se pueden moldear fácilmente mediante un tratamiento térmico apropiado que implica calentar el polímero más allá de una cierta temperatura. Cuando se enfría nuevamente el material, el polímero vuelve a su estado sólido. Esto permite que los termoplásticos puedan ser reutilizados. La razón por la que esto ocurre es que las fuerzas intermoleculares entre cadenas poliméricas son relativamente débiles, que pueden vencerse térmicamente. Debido a que las técnicas de procesamiento de este tipo de polímeros es relativamente sencilla, los termoplásticos son de gran utilidad en la industria. La principal limitación que tienen los termoplásticos viene dada justamente por el rango de temperaturas en el cual pueden utilizarse. Los termoplásticos son cadenas

lineales o ramificadas entre las cuales no existen interacciones covalentes.

Los *polímeros termorrígidos* también se conocen como *resinas* y su principal característica es la resistencia térmica y mecánica. Desde el punto de vista de la síntesis, las resinas son materiales más complejos que involucran la combinación y el entrecruzamiento irreversible de las cadenas poliméricas generando así una estructura de red. Para llevar a cabo dicho entrecruzamiento, las resinas se emplea un agente endurecedor o reticulante. Este proceso de reticulación, comúnmente denominado cura, inducido por calor o radiación o ambos, se establecen uniones químicas (uniones covalentes) que permiten el entrecruzamiento. Por esta razón, los termorrígidos son materiales muy estables que prácticamente no se ven afectados por variaciones térmicas hasta su punto de descomposición. Los pegamentos adhesivos que requieren la mezcla de dos componentes, por ejemplo, son termorrígidos.

A los efectos de tener una imagen que simplifique la comprensión de las diferentes estructuras poliméricas, en la figura 1.6 se muestran las arquitecturas de un polímero lineal (figura 1.6a), como el ácido poliláctico; y un polímero entrecruzado como la resina (figura 1.6b).

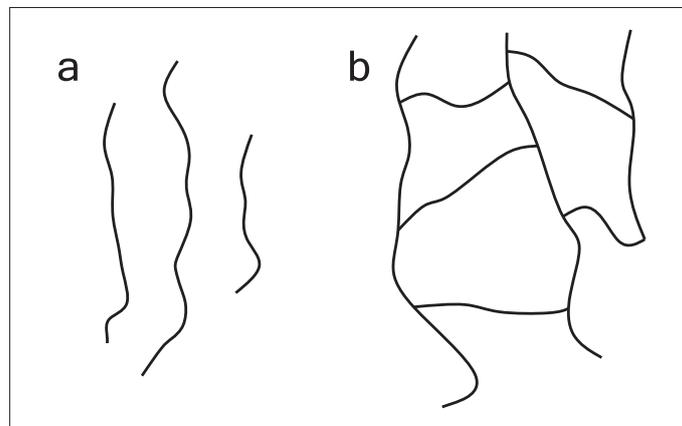


Figura 1.6: Esquemas de a) un polímero lineal y b) un polímero entrecruzado.

a) Resina epoxi

Las resinas epoxi son una clase particular de polímeros termorrígidos que deben su denominación a la presencia del grupo epoxi, un grupo funcional, que caracteriza el producto final. Este tipo de resinas tienen variadas aplicaciones y son de gran interés en la industria. En particular, son aplicados en diferentes tipos de

1.2 Características físico-químicas de los componentes empleados en el desarrollo de los nuevos materiales

materiales compuestos con aplicaciones estructurales. Un material compuesto es una estructura heterogénea formada por una fase continua llamada matriz y una discreta o carga. Esta puede ser partículas, fibras o tejidos (mallados de fibras).

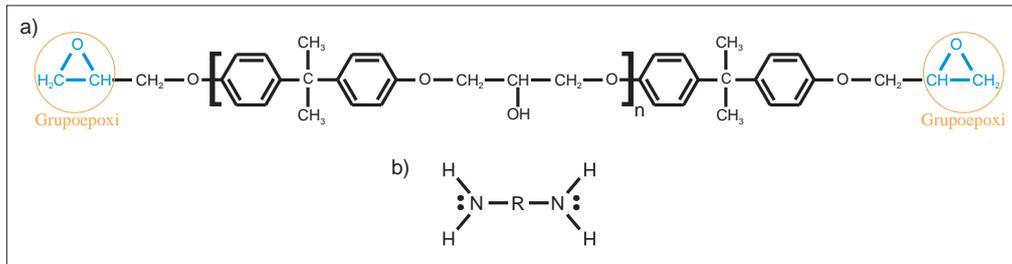


Figura 1.7: Estructuras moleculares del **a)** DGEBA y **b)** el endurecedor IPDA.

Las resina se compone de un polímero que endurece cuando se lo hace reaccionar con un endurecedor que comúnmente es una amina polifuncional. Los componentes que permiten el entrecruzamiento, y por lo tanto la formación de la red se suelen llamar *endurecedores* o *reticulantes*. Una de las resinas epoxi más comunes se obtiene a partir del uso del diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA). Uno de los reticulantes de fácil disponibilidad comercial es la diamina isophorone (IPDA). Las resinas epoxi que se utilizaron en este trabajo fueron realizadas utilizando DGEBA e IPDA. Las estructuras químicas del DGEBA y del IPDA se muestran en la figura 1.7.

La reacción entre el epoxi y el endurecedor se da a través de los grupos epoxi del DGEBA y las dos terminales amino del IPDA y se inicia como se muestra en la figura 1.8a. El entrecruzamiento se realiza mezclando de forma estequiométrica ambos componentes y realizando el curado a temperaturas mayores a 100 °C. La reacción completa para estequiometría 1 es la que se muestra en la figura 1.8b. Después del proceso de curado se obtiene un polímero termorrígido, que es un material reticulado.

b) *Ácido poliláctico*

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable, termoplástico, con cadenas lineales, sin grupos laterales que pertenece a la familia de los poliésteres y que es producido a partir de recursos renovables. Su resistencia y sus características de biodegradabilidad lo convierten en un material muy atractivo para la industria

1.2 Características físico-químicas de los componentes empleados en el desarrollo de los nuevos materiales

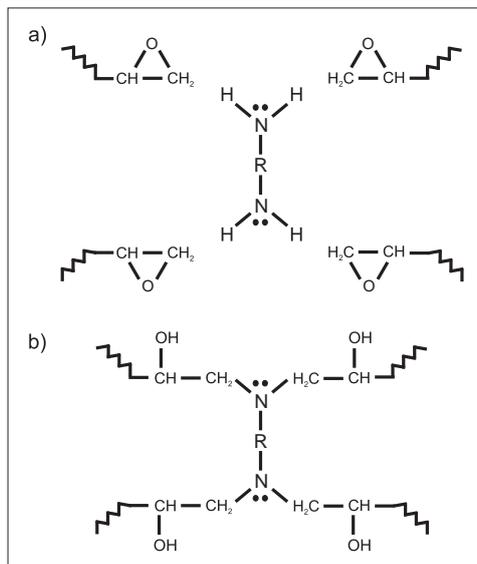


Figura 1.8: Reacción química entre la resina epoxi y el endurecedor a) los grupos epoxi y la diamina antes de reaccionar b) estructura de un elemento de la red ya formada, después de reticular.

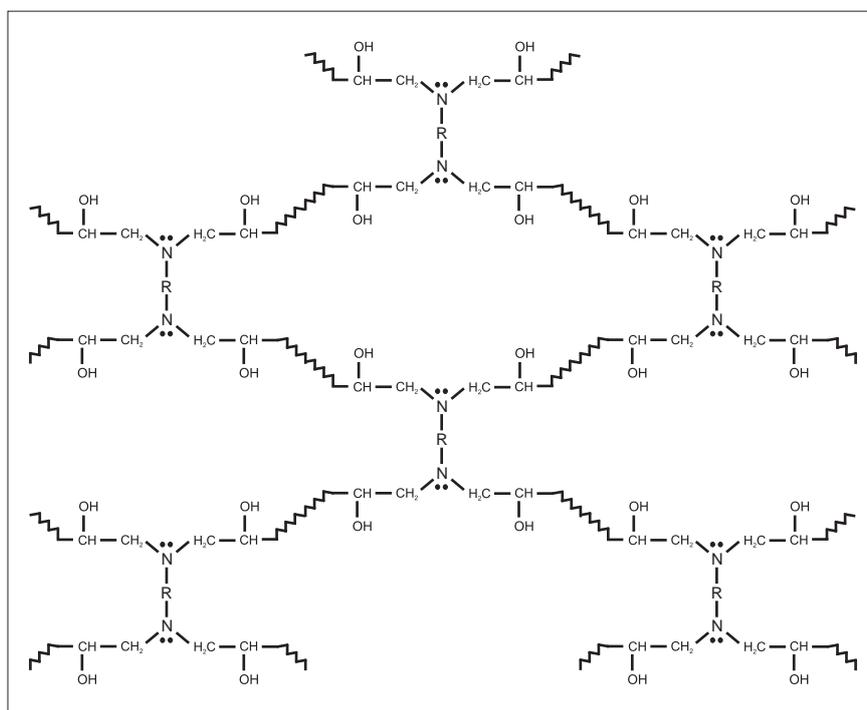


Figura 1.9: Estructura química de la red de resina epoxi DGEBA.

de *packaging*. El PLA puede producirse como película o fibra y en los últimos años se impuso como alternativa para reemplazar a polímeros sintéticos derivados del petróleo como el PET (tereftalato de polietileno) o el PVC (policloruro de vinilo) para producir envases de alta transparencia.

El PLA puede ser producido con distintas propiedades mayormente debido a que el ácido láctico (figura 1.10a) tiene dos centros asimétricos que dan lugar cadenas con distinta estereoregularidad. En efecto, la naturaleza quiral de la molécula de ácido láctico permite que haya dos enantiómeros que suelen identificarse con las letras D-, por dextrógiro, y L-, por levógiro. Las proporciones de las formas de L(-)-ácido láctico y D(+)-ácido láctico respresentan una característica de relevancia pues afectan muchas de las propiedades del PLA. Por ejemplo, el PLA puede ser amorfo o semicristalino dependiendo de su composición. La cristalinidad en particular queda determinada por las proporciones de las formas L- y D- y por su historia térmica.

Los homopolímeros de PLA que se va a usar en esta tesis están mayoritariamente compuestos por ácido L-láctico y tienen una temperatura de transición vítrea y de fusión de alrededor de 55 °C y 175 °C, respectivamente y son rígidos y transparentes. El peso molecular del PLA puede variar desde pocos miles hasta casi un millón según la síntesis. La estructura química del PLA está esquematizada en figura 1.10b.

1.2.5. Polímeros fotosensibles: la adición de azobencenos en matrices poliméricas

Desde el punto de vista del material fotosensible, y considerando la inmensa cantidad de combinaciones posibles entre azobencenos y polímeros, hay una primera clasificación que puede realizarse dependiendo de cómo se incorpora el colorante en la matriz: el azo puede ser parte de la cadena polimérica ó puede ser incorporado en el polímero a través de una mezcla física. La incorporación directa de los azobencenos en polímeros para la fabricación de sistemas tipo *guest-host*, como típicamente se los conoce, tiene la ventaja práctica que permite preparar los materiales de manera rápida y económica. Sin embargo, las concentraciones de colorante con las que se puede trabajar son limitadas, ya que las interacciones in-

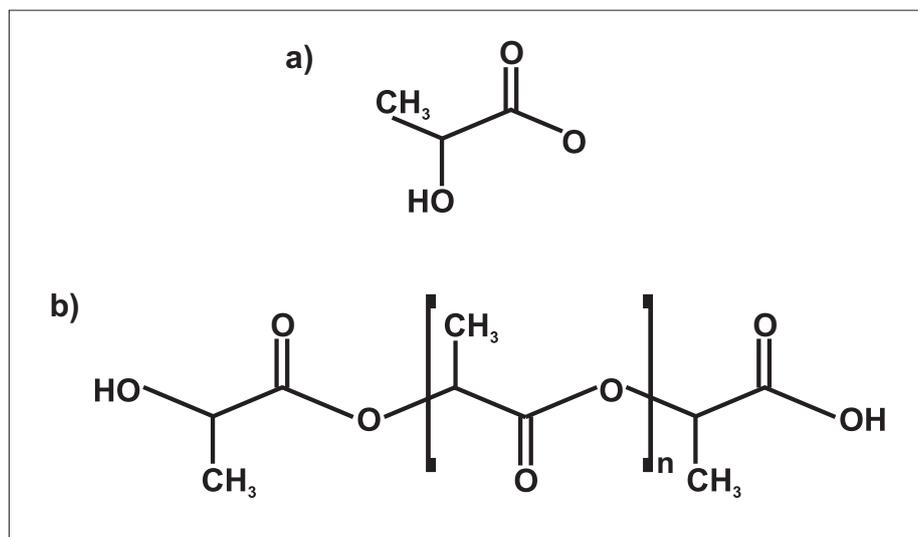


Figura 1.10: Estructuras moleculares de a) ácido láctico y b) ácido poliláctico.

termoleculares dipolo-dipolo de los colorantes podrían generar agregados. Además, en este tipo de sistemas la pérdida de birrefringencia por relajación suele ser alta. Por otra parte, los sistemas en los que los azobencenos forman parte de la cadena permiten trabajar a mayores concentraciones de colorante y a su vez, permiten que la estabilidad que se alcanza después de la relajación sea mayor. Sin embargo, desde el punto de vista de su manipulación, obtener polímeros en donde los azobencenos estén unidos covalentemente a la macromolécula involucra realizar la síntesis del material y esto es por supuesto una desventaja importante desde el punto de vista de la implementación práctica de este tipo de materiales. Debido a las ventajas de un sistema frente a otro, al día de hoy se continua trabajando con ambos tipos de materiales [14–19].

1.2.6. Materiales nanocompuestos

Un material compuesto es una estructura heterogénea que combina una matriz y una carga. La matriz constituye la fase continua y la carga es la fase dispersa. La clasificación de los materiales compuestos se realiza según el material que se utiliza como matriz: metal, cerámico o polímero. El prefijo nano- en el caso de los nanocompuestos, indica que las dimensiones características de la carga agregada

son nanométricas. Las nanocargas pueden clasificarse según sean fibras, partículas o láminas. Los nanotubos de carbono, en particular, son una carga de tipo fibra. Las propiedades de los nanocompuestos dependen de la matriz, la nanocarga y de las características de la interfase. La relación de aspecto de las nanocargas, o la relación que existe entre area superficial y volumen constituyen una característica fundamental de las nanocargas. En el caso de los nanotubos de carbono, la incorporación de este tipo de carga en una matriz polimérica, puede otorgarle al nanocompuesto propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas. Por otra parte, la adición de colorantes tipo azobenceno en una matriz polimérica además le otorgaría al nanocompuesto propiedades de fotosensibilidad en el rango de energía ultravioleta (UV) y visible (vis).

La combinación de azobencenos, nanotubos de carbono y matrices poliméricas se ha comenzado a explorar recientemente con aplicaciones en el área de materiales fotodeformables [20] y memorias ópticas [21]. En particular, en uno de esos trabajos se sugirió que los nanotubos de carbono eventualmente podrían mejorar la respuesta óptica del material híbrido cuando se lo compara con su material fotosensible matriz a temperatura ambiente [21]. En este trabajo [21], tanto en el material híbrido como en la matriz fotosensible los azobencenos están unidos covalentemente al polímero como cadenas laterales. Este tipo de sistemas es claramente más complejo de fabricar ya que incluye el trabajo de síntesis.

1.3. Propiedades ópticas

1.3.1. Anisotropía óptica

En el caso más general posible, la *anisotropía* describe una propiedad física que tiene una dependencia direccional; o dicho de otra forma, describe una propiedad que no es uniforme espacialmente. Contrariamente, la *isotropía*, implica que una propiedad es independiente de la dirección de observación. La naturaleza se manifiesta de manera anisótropa en diversas situaciones, y por eso en distintas áreas de las ciencias naturales la anisotropía puede ser referida a distintos fenómenos que ocurren a escalas muy distintas. En el área de materiales, se habla de materiales anisótropos cuando su disposición atómica y molecular es tal que algunas

de sus propiedades difieren según la dirección en la que se las estudia. Por ejemplo, materiales compuestos fabricados con alguna orientación preferencial a partir de la distribución del refuerzo empleado. Existen tantos *tipos de anisotropías* en materiales, como propiedades que puedan depender de la dirección (elasticidad, resistencia a la tracción, etc.). Cuando un material es anisótropo a la luz, se dice que presenta anisotropía óptica. En un material que presenta anisotropía óptica, las propiedades ópticas no son las mismas en todas las direcciones del material. Materiales como el cuarzo, la calcita y la turmalina son cristales anisótropos: la interacción de la luz con el material depende del ángulo de incidencia de la luz. La birrefringencia es sin dudas el caso más común de anisotropía óptica. Los materiales birrefringentes tienen un eje de simetría, eje óptico, que se distingue de todas las direcciones perpendiculares a él ya que la luz polarizada en esa dirección experimenta un índice de refracción distinto. La componente de polarización paralela al eje óptico tiene un índice de refracción n_e (extraordinario) y la componente de polarización perpendicular al eje óptico tiene un índice de refracción distinto n_o (ordinario). Se denomina birrefringencia a la diferencia $\Delta n = n_e - n_o$. La calcita es probablemente el ejemplo más conocido de material birrefringente y se caracteriza por tener una gran birrefringencia ya que sus índices de refracción son $n_o = 1.6584$ y $n_e = 1.4864$. Sin embargo, existen otros materiales ópticamente isótropos en los que es posible inducir cierto grado de birrefringencia. Un ejemplo de este tipo de materiales son aquellos que contienen azobencenos, en donde esta posibilidad se origina a partir de la reorientación de las moléculas de colorante en función de la dirección de polarización de la luz.

La luz que pasa a través de materiales birrefringentes experimenta dos índices de refracción distintos según la dirección con la que incide sobre el material. Un arreglo experimental para medir birrefringencia se muestra en la figura 6.1. El material birrefringente se ubica entre dos polarizados *cruzados*, es decir, con sus ejes de polarización perpendiculares. La dirección de polarización de cada uno se ilustra con una línea de puntos sobre cada polarizador. Luz blanca no polarizada incide desde la izquierda y se polariza linealmente luego de pasar por el polarizador lineal (P). Luego incide sobre la muestra birrefringente (M) donde sus componentes sufren un retardo espacial relativo igual a $\Delta n d$, donde Δn es la diferencia de los índices de refracción y d es el espesor de la muestra. Por último, la luz polarizada

incide sobre el segundo polarizador (analizador A) transmitiendo la componente de la luz en la dirección de su eje de polarización.

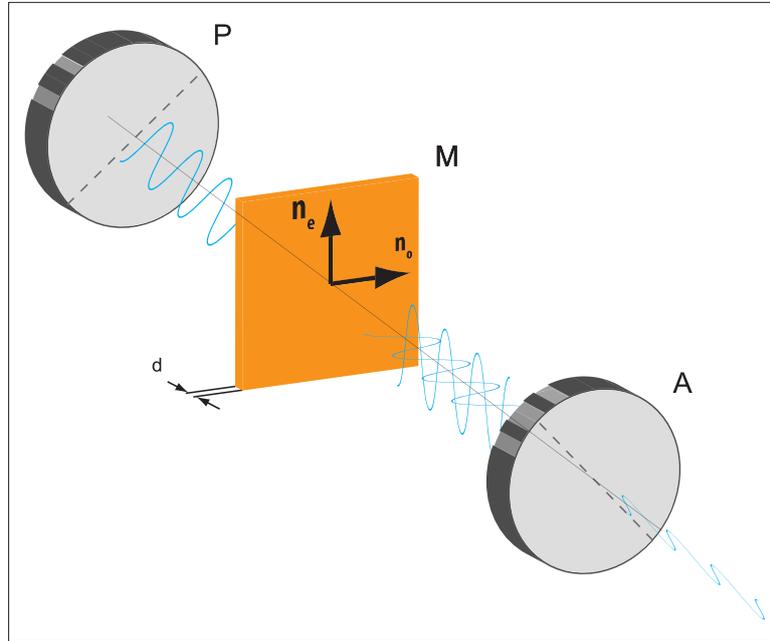


Figura 1.11: Arreglo experimental utilizado para medir birrefringencia.

La señal registrada por un fotodetector a la salida del arreglo permite derivar la birrefringencia, Δn , utilizando la siguiente expresión [22].

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda}\right) \quad (1.1)$$

donde I es la señal registrada durante la medición, I_0 es la señal registrada en una configuración tal que el polarizador y el analizador están paralelos (sin muestra en el medio), d es el espesor de las muestras y λ es la longitud de onda del láser.

1.3.2. Birrefringencia fotoinducida

La fotoisomerización es un proceso que involucra un cambio a escala molecular pero que a su vez da lugar a diversos efectos que pueden observarse a escala macroscópica cuando los azobencenos se incorporan en algún material matriz. En particular, la combinación de azobencenos y polímeros ha dado lugar a numerosas

investigaciones en el área de la fotónica debido al potencial de estos materiales en las áreas de almacenamiento y procesado óptico de la información [23], fotomecánica [4] ú óptica difractiva [3], por mencionar algunos ejemplos. En esta sección, nos centraremos especialmente en uno de estos efectos: la birrefringencia fotoinducida.

Cuando los azobencenos son irradiados con luz de la longitud de onda adecuada las moléculas realizan sucesivos ciclos de fotoisomerización. Si además la luz está linealmente polarizada, entonces es posible orientar a los azo a partir del siguiente efecto que se esquematiza en la figura 1.12. Inicialmente la molécula de azobenceno se encuentra en su estado termodinámicamente más estable *trans*. Siempre que el momento dipolar de la molécula en el estado *trans* tenga alguna componente en la dirección del campo eléctrico incidente, habrá absorción y la molécula pasará al estado *cis*. En particular, si el colorante es del tipo pseudoestilbena, entonces la misma longitud de onda incidente será la que induzca una isomerización *cis-trans* y como consecuencia, se producirán sucesivos procesos *trans-cis-trans*. Estos procesos ocurrirán hasta que la molécula (y por lo tanto el momento dipolar) se oriente en la dirección normal al campo eléctrico.

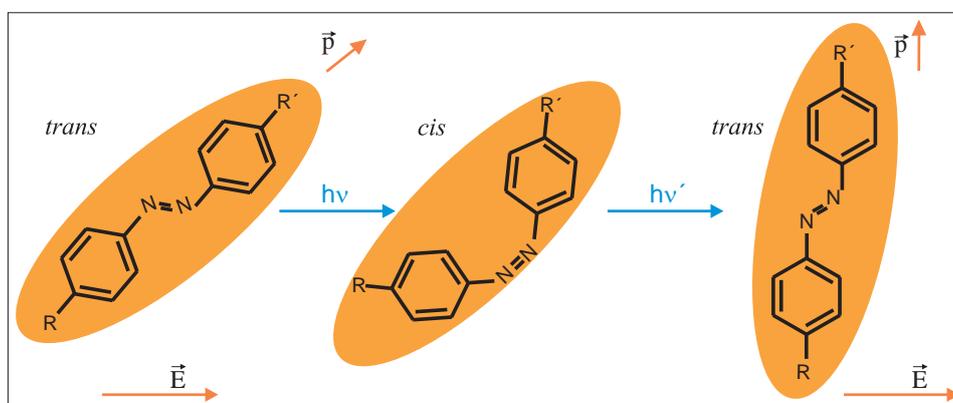


Figura 1.12: Esquema de la fotoisomerización *trans-cis-trans* que sufren los azobencenos cuando son irradiados con luz de la longitud de onda apropiada

Con esta imagen presente, ahora resulta más sencillo entender por qué es posible fotoinducir una cierta birrefringencia en un material que contiene azobencenos. En la figura 1.13 se representa esquemáticamente el efecto que ocurre a escala macroscópica. La figura 1.13a muestra un esquema de la orientación de las moléculas

las azobenceno en un material que no ha sido irradiado previamente y en donde las moléculas no tienen una orientación privilegiada porque están isotrópicamente distribuidas. En cambio, luego de exponer el material a la luz polarizada linealmente durante algún tiempo, se alcanza un estado estacionario en el cual los azos están alineados en la dirección normal al eje de polarización (figura 1.13b). Durante un proceso de medición de birrefringencia, el cambio de estado desde un estado en donde las moléculas están isotrópicamente distribuidas hasta uno en donde están alineadas se vería reflejado en el comportamiento de la transmitancia en función del tiempo de irradiación. Si la muestra se ubica entre polarizadores cruzados, entonces la transmitancia crecería desde un valor igual a cero hasta un valor asintótico respectivamente. Para hacer una caracterización óptica de los compuestos, es necesario estudiar su respuesta óptica. En general hay dos parámetros que caracterizan la respuesta óptica: el máximo nivel de birrefringencia fotoinducida y la velocidad a la cual se fotoinduce dicha birrefringencia.

Si una vez alcanzado el estado estacionario el material deja de exponerse a la luz linealmente polarizada, parte de las moléculas previamente orientadas perderán dicha orientación. Hay varios factores estructurales que modifican el porcentaje de pérdida de alineación de las moléculas [24]. Por otra parte, la orientación anisotrópica que genera una cierta birrefringencia en el material puede revertirse mediante dos métodos distintos: ópticamente ó térmicamente. El primero consiste en irradiar el material con luz circularmente polarizada [25] (figura 1.13c). La idea detrás de este proceso de *borrado* de la birrefringencia es la misma que permite generar una orientación privilegiada de las moléculas. El segundo método es de una naturaleza totalmente distinta, ya que consiste en llevar al material polimérico más allá de su temperatura de transición vítrea (T_g). Tanto en el proceso de fotoalineación ó *escritura* como en la relajación y el borrado de la birrefringencia no sólo son relevantes factores estructurales del material matriz, también hay factores externos como la temperatura de trabajo [26], intensidad del haz de escritura ó el espesor del material [27] que resultan relevantes. En líneas generales, un aumento en la concentración de colorante o en la potencia del haz de escritura darán como resultado una mayor respuesta óptica. Sin embargo, existen otros efectos para altas potencias de escritura que podrían limitar la respuesta del material. Por ejemplo, podría existir fotoblanqueo del colorante (como se explica en la siguiente sección)

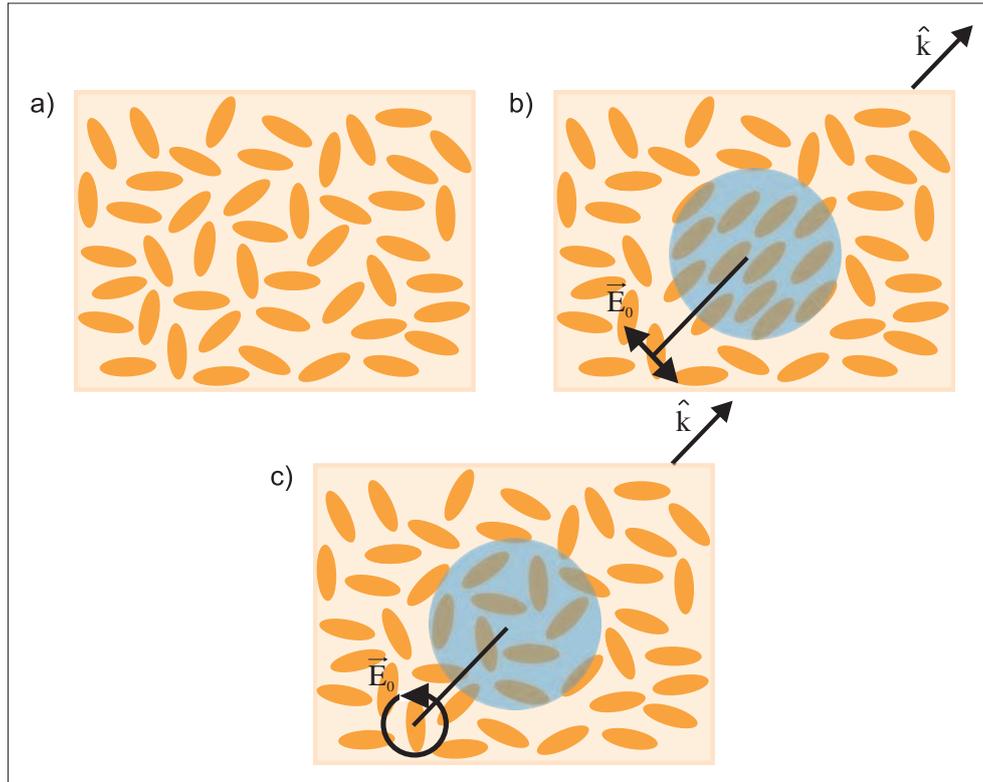


Figura 1.13: Esquema de la orientación de las moléculas de azobencenos en un material a) cuando no ha sido irradiado previamente; b) cuando se irradia con luz linealmente polarizada y c) cuando se irradia con luz circularmente polarizada.

o una respuesta anómala de la birrefringencia que no permite grabar información en el material [28].

Es pertinente mencionar que en la figura 1.13 los colores elegidos para representar el efecto de fotoalineación no fueron casuales. Como se mencionó anteriormente, en la mayor parte de esta tesis se trabajó con un azobenceno particular de tipo pseudoestilbena, *Disperse Orange 3*. Tal como su nombre en inglés lo indica, este colorante es naranja y por lo tanto absorbe en el azul (su espectro de absorción se analizará en detalle en el tercer capítulo).

1.3.3. Fotoblanqueo

De acuerdo con el glosario de términos usados en fotoquímica publicado por la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [29] el término *blanqueo* se refiere a la pérdida de intensidad de absorción o emisión. El *fotoblanqueo* es entonces el proceso por el cual se produce dicha pérdida por irradiar con luz un material. El fotoblanqueo es un proceso irreversible de mucha relevancia en diversas áreas. Las microscopías de fluorescencia sin dudas se ven directamente afectadas por este efecto ya que los fluoróforos que se combinan con los organismos que se pretende estudiar sufren de fotoblanqueo. Una vez que los fluoróforos dejan de emitir, la medición termina pues ya no es posible continuar capturando imágenes o detectar radiación alguna. Por lo tanto, el fotoblanqueo de las moléculas fluoróforas limita los tiempos de medición. En general, la pérdida de absorción o emisión puede controlarse reduciendo la intensidad con la que se irradia el material, o disminuyendo el tiempo de irradiación. Este último caso se aplicaría cuando la intensidad sea suficientemente baja como para no producir un fotoblanqueo instantáneo y cuando la disipación térmica del material sea pequeña.

En efecto, los azobencenos pueden sufrir fotoblanqueo [30, 31]. Para el pseudoestilbena *Disperse Red 1* (DR1), por ejemplo, se reportó una pérdida de la absorción característica de la banda de la transición π - π^* (figura 1.2). Si bien comúnmente se entiende que el fotoblanqueo de una molécula es un proceso que se desea evitar, un ejemplo en el cual se puede aprovechar la irreversibilidad del proceso es la fabricación de redes de índice de refracción que puedan ser utilizadas como guías de ondas [30]. Entre las variables que influyen en el fotoblanqueo de los azobencenos se encuentran la estructura del polímero matriz, la longitud de onda con que se irradia el material y la temperatura [31].

El color de los azobencenos se manifiesta en su espectro de absorción, a través de su banda asociada a la banda de la transición π - π^* . Dado que el colorante a medida que se fotoblanquea disminuye su absorción asociada a esta banda, eso implica que a medida que se fotoblanquea el colorante, el azobenceno pierde su color característico y pasa a ser más transparente. Sólo a los efectos de ejemplificar el proceso, la fotografía de la figura 1.14 muestra un material polimérico que contiene un azobenceno del tipo pseudoestilbena, *Disperse Orange 3*, el cual le da el color

naranja. La zona circular, amarillenta, casi transparente, corresponde a una zona que ha sido irradiada y fotoblanqueada.

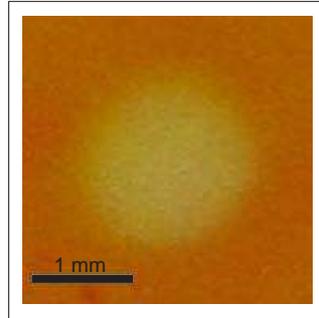


Figura 1.14: Fotografía de una muestra polimérica que contiene Disperse Orange 3. El área circular corresponde a una parte de la muestra que fue fotoblanqueada.

1.3.4. Grabado óptico de redes en materiales con azobencenos

A los efectos de aplicar este tipo de materiales en óptica y fotónica, es necesario estudiar la posibilidad de realizar registros de información en las muestras producidas. En este sentido, el primer paso es estudiar cómo se crean en el material estructuras periódicas ya que estas son la base para sintetizar una función arbitraria. Para lograr este estudio, se expone la muestra a una figura de interferencia de franjas (de una longitud de onda en la banda de absorción del material) en donde existe una modulación espacial de la intensidad y/o de la polarización. De esta manera se inscribe una red periódica cuyo período coincide con el de la figura de interferencia. La exposición de un material fotosensible que contiene azobencenos a dicha figura de interferencia genera una modulación en el índice de refracción del material. Más aún, se ha reportado que el proceso de inscripción óptica de redes no se limita únicamente a una modulación en el índice sino que también está asociado a un transporte de masa que genera una red de volumen [32,33]. Este fenómeno en la literatura se menciona como *Surface Relief Gratings* (SRGs), sin embargo, dado que la generación de estructuras en relieve no se limita únicamente a una geometría de redes, un artículo reciente [7] sugiere referirse a este fenómeno como generación

de estructuras con luz (tomado del vocablo inglés *Photo-patterning*). Los materiales con azobencenos permiten la generación de estructuras con una modulación de la superficie que involucra un desplazamiento de las cadenas poliméricas del orden de varios nanómetros que típicamente se estudia a través de microscopía de fuerza atómica (AFM). Al día de hoy aún no se conoce exactamente el mecanismo que permite esta generación de estructuras por luz pese a que existen varios trabajos en la literatura [34–37] en donde se proponen distintos modelos teóricos que explican la generación de estructuras por luz en materiales poliméricos con azobencenos. Es importante mencionar que en casi la totalidad de los casos, los trabajos reportados en el área se realizaron utilizando materiales en los cuales los colorantes azobencenos están anclados químicamente al material matriz. El proceso de inscripción ó grabado óptico de redes se realiza en general a temperatura ambiente, donde la película fotosensible se encuentra varios grados por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero y puede realizarse con intensidades de luz moderadas, que no superan los 100 ó 150 mW/cm².

Es importante resaltar que la formación de estructuras periódicas en polímeros con azobencenos depende fuertemente de la polarización del campo eléctrico incidente. No sólo la modulación en amplitud es un parámetro que influye en la eficiencia final de la red generada, si no también la modulación en polarización [38]. Esto quiere decir que aún para arreglos experimentales en los que no exista un figura de interferencia de franjas de intensidad pero en donde haya modulación de la polarización puede inscribirse una red.

La existencia de las redes inscritas ópticamente puede testearse midiendo la eficiencia de difracción de la red. Más aún, puede monitorearse el proceso completo de grabado de redes mediante mediciones de la respuesta temporal de la eficiencia de difracción. En este trabajo de tesis, se evaluará el proceso de inscripción de redes en todos los materiales y nanocompuestos fotosensibles desarrollados. Además, se presentan imágenes de AFM que evidencian una baja modulación en altura.

Capítulo 2

Métodos experimentales

En este capítulo se presentan brevemente los métodos y montajes experimentales utilizados para caracterizar los materiales a lo largo del trabajo de tesis.

2.1. Espectroscopía de absorción UV-vis

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica espectroscópica que mide la absorción o la transmitancia de la radiación electromagnética incidente sobre una dada muestra en función de la longitud de onda. La intensidad de la radiación electromagnética absorbida por la muestra para cada longitud de onda constituye el espectro de absorción que se obtiene luego de la medición. Debido al rango de energías del espectro ultravioleta-visible, esta técnica permite observar las transiciones electrónicas de los compuestos. Es decir, que el compuesto o molécula es excitado promocionando sus electrones a niveles de energía mayor. Las posibles transiciones electrónicas se esquematizan en la figura 2.1. En compuestos orgánicos las transiciones electrónicas involucran electrones del tipo π , σ o n . Y para el caso de compuestos con dobles enlaces como los colorantes tipo azobencenos, tal como se explicó en el capítulo anterior, se producen tres transiciones electrónicas: dos transiciones del tipo π - π^* y una transición electrónica n - π^* .

Las frecuencias para las que hay absorción así como las intensidades relativas de esas bandas, dependen de la estructura electrónica y molecular de la muestra.

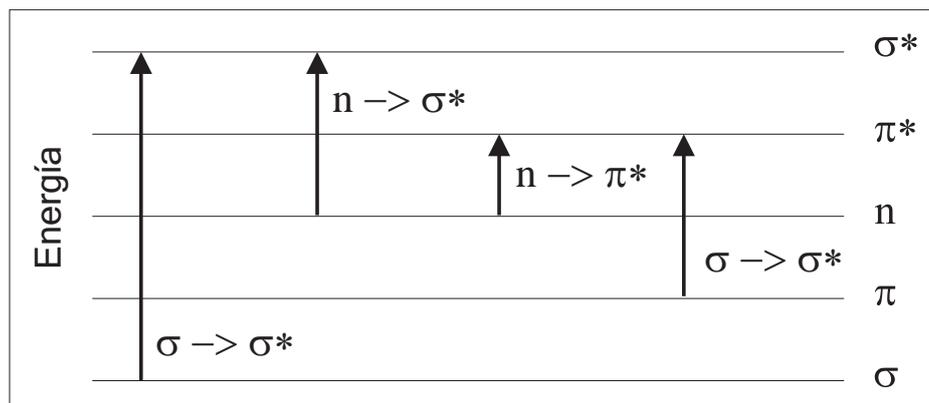


Figura 2.1: Transiciones electrónicas de los electrones σ , π y n . La separación entre los niveles de energía es sólo esquemática.

La concentración del compuesto determina la intensidad con la que se observan las transiciones electrónicas y dentro de un cierto rango de concentraciones, la absorción aumenta linealmente con la concentración del compuesto. Cuando se estudian muestras que contienen más de un compuesto que absorbe, el análisis del espectro es más complejo, y en general se requiere contrastar los resultados con los espectros de referencia de los compuestos separadamente hechos en idénticas condiciones de concentración y utilizando el mismo solvente (si se miden soluciones o dispersiones).

Para esta tesis, todas las mediciones se realizaron en solución a temperatura ambiente y utilizando cubetas de cuarzo. En todos los casos se realizaron las mediciones utilizando un espectrofotómetro Agilent 8453 (resolución: 1 nm) cuyo rango de longitudes de onda puede variar entre 190 y 1100 nm.

Cuando se realizan mediciones espectroscópicas es necesario contrarrestar los resultados obtenidos con un blanco o fondo. En los casos de espectroscopía UV-vis, cuando se trabaja con soluciones o dispersiones, el fondo en general corresponde al espectro obtenido para el solvente utilizado para preparar las muestras. Además, la medición del fondo permite evaluar si existen impurezas en el solvente que adicionen absorción espuria que pudiera afectar la medición de las muestras. La absorción por el solvente puede ser nula a los fines prácticos (excepto en longitudes de onda cercanas a 200 nm) dependiendo de su calidad y pureza. En esta tesis, se utilizaron solventes de alta pureza (grado HPLC) para evitar absorciones adicionales.

2.2. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una técnica muy utilizada en química que permite obtener el espectro de absorción infrarrojo de una muestra. Este tipo de espectroscopía trabaja con energías que van desde el infrarrojo cercano hasta el lejano. La absorción de estas energías en un compuesto típicamente puede generar la rotación de moléculas y asimismo la vibración de grupos funcionales de las moléculas. Por esta razón, esta técnica puede utilizarse para identificar la presencia de una cierta molécula o de impurezas. Al día de hoy, se utiliza la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Un espectrómetro FT-IR colecta todas las longitudes de onda simultáneamente: en primer lugar colecta un interferograma de la señal de la muestra y luego realiza la transformada de Fourier del interferograma para finalmente obtener el espectro. En particular, la espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR) facilita la preparación de muestras a medir permitiendo obtener más sencillamente los espectros de sólidos y líquidos. Para esto se utiliza un accesorio que consta de un cristal de alto índice de refracción. La medición se realiza a través de la detección de cambios que sufre un haz infrarrojo que realiza reflexión total interna en el cristal cuando éste se pone en contacto con la muestra.

Se realizaron ensayos de espectroscopía FT-IR por ATR (Nicolet 8700) de todos los materiales fotosensibles de matriz polimérica biodegradable. Los espectros fueron registrados promediando 512 barridos (cantidad de veces que se irradia la muestra) en el rango de números de onda de 4000-525 cm^{-1} ($\approx 1,2 \cdot 10^{14}$ - $\approx 1,6 \cdot 10^{13}$ Hz). Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente. El fondo se realizó a partir del espectro del aire, inmediatamente antes de realizar las mediciones de las muestras. La diferencia con el espectro de fondo es realizada automáticamente por el equipo de medición.

2.3. Propiedades estructurales y morfológicas

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza electrones altamente energéticos como fuente y por lo tanto esto permite resolver estructuras mucho más pequeñas que la microscopía óptica. La longitud de onda asociada de los electrones puede modificarse a partir del voltaje que se les aplica permitiendo así obtener imágenes de la superficie de las muestras con una resolución de pocos nanómetros.

Los efectos del DO3 en la morfología de los nanotubos de carbono se evaluaron mediante microscopía SEM (Zeiss LEO 982 GEMINI). La preparación de cada muestra se realizó depositando una cantidad controlada de la dispersión con nanotubos de carbono sobre sustratos de silicio colocados en los soportes adecuados para el microscopio. Debido a que la cámara del microscopio está en vacío, se dejó evaporar el solvente antes de realizar las mediciones.

2.3.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X permite determinar la estructura atómica y molecular de las partes cristalinas de un material sólido. Los átomos o moléculas dispuestos en arreglos cristalinos difractan los rayos X en direcciones específicas dependiendo de su estructura cristalina. Debido a que muchos materiales pueden formar cristales, esta técnica es de utilidad para el estudio de diversos materiales: proteínas, semiconductores o polímeros. Si bien la gran mayoría de los polímeros son amorfos, algunos, como el PLA son semicristalinos y por lo tanto la existencia de zonas cristalinas puede evidenciarse mediante esta técnica.

Para el estudio del patrón de difracción de rayos X se empleó un difractómetro Siemens D500 (línea $K\alpha$ del Cu) con paso angular de 0.02° . La radiación dispersada fue detectada en un rango de 10° a 40° a una velocidad de $0.6^\circ/\text{minuto}$. Las muestras fueron cortadas en rectángulos de 10 mm x 20 mm y colocadas en el equipo cuidadosamente, asegurando que las mismas se mantengan paralelas al plano de apoyo.

2.3.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) es una microscopía de barrido, en la que se utiliza como sensor un fleje con una punta afilada que interacciona con la muestra. La interacción entre la punta y la muestra puede ser de distinto tipo, como electrostático o magnético. Los cambios en la magnitud de interacción punta-muestra al realizar el barrido, son transducidos en una señal eléctrica, según la flexión del fleje. La técnica más extendida para medir la flexión del sensor es, detectar cambios de inclinación de la reflexión de un láser que se hace incidir sobre el fleje. A partir de la señal eléctrica registrada se puede reconstruir una imagen con información topográfica de la muestra. La resolución típica de la microscopía AFM es del orden del nanómetro, pudiendo alcanzar resolución atómica.

El microscopio de fuerza atómica tiene dos modos de operación principales, el modo de contacto y el modo intermitente. En el modo contacto la separación entre la punta y la muestra es inferior al nanómetro, y la magnitud que se mide es la flexión del fleje. En el modo intermitente, el sensor es puesto a oscilar, evitando el contacto permanente con la muestra, y la magnitud sensada es la amplitud de oscilación. El modo de operación intermitente es utilizado en muestras que pueden resultar dañadas en el modo de contacto.

La microscopía AFM dio origen a modos de operación en los que se miden propiedades como la fuerza de fricción, fuerzas magnéticas, corrientes eléctricas, entre otras. En estos casos la muestra puede ser topográficamente plana, y sin embargo puede presentar contraste cuando se mide alguna de las magnitudes nombradas.

En este trabajo se inscribieron ópticamente estructuras periódicas de franjas sobre los materiales fotosensibles desarrollados. Para evaluar si dicha inscripción además de modular el índice de refracción genera una modulación en la altura del material por transporte de masa, se utilizó la técnica de AFM. Para esto se expusieron las muestras fotosensibles a una figura de interferencia de la longitud de onda que absorbe el colorante azobenceno en condiciones de potencia y polarización incidente controlada según cada caso. El área expuesta fue marcada apropiadamente y luego las muestras fueron llevadas al microscopio sin otro

tratamiento adicional. Las imágenes fueron adquiridas en el modo intermitente.

2.4. Análisis térmicos

2.4.1. Termogravimetría

La termogravimetría es un análisis térmico muy utilizado en el área de polímeros en el cual se expone el material a una velocidad de calentamiento constante para determinar por ejemplo si existe vaporización, absorción o descomposición de un compuesto. En particular, un ensayo de termogravimetría en un compuesto polimérico permite detectar la presencia de solvente a través de observar el cambio de masa de la muestra como función de la temperatura. De existir un remanente de solvente en los compuestos, se perdería algún porcentaje de masa a medida que se calienta el material.

La estabilidad térmica de los materiales fue analizada utilizando un equipo para termogravimetría (DTA-TGA 60 Shimadzu). Las mediciones se realizaron en un rango de temperaturas entre 30 °C y 200 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min.

2.4.2. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta fundamental para el análisis de polímeros, nanomateriales y fármacos que permite extraer información sobre cambios de fase y en particular permite determinar la temperatura de transición vítrea en el caso de polímeros. La técnica de DSC es sencilla y consiste en evaluar el calor necesario que hay que entregarle a una muestra con respecto a una muestra de referencia (o simplemente la misma platina vacía) para que ambas se calienten siguiendo una misma rampa de temperatura a presión constante. El principio físico que subyace en esta experiencia es que cuando una muestra realiza una transición de fase, existe un cierto flujo de calor necesario para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Entonces, para realizar este ensayo térmico se coloca una masa conocida de la muestra en la platina para muestras que se enfría o se calienta a una velocidad de enfriamiento o calentamiento constante

y los cambios en la capacidad calorífica del material se registran como cambios en el flujo de calor. La capacidad calorífica a presión constante (C_p) puede escribirse como $C_p = (\frac{dQ}{dT})_p = (\frac{dH}{dT})_p$ donde Q es el calor, T la temperatura y H la entalpía. Por otra parte, la velocidad de calentamiento es $\Delta T/t$ donde t es el tiempo. Por lo tanto, puede escribirse $C_p = \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT}$. De aquí se desprende cómo un cambio en la capacidad calorífica C_p se evidenciará como un cambio en el flujo de entalpía y por lo tanto en la línea de base en el termograma de flujo de entalpía vs. temperatura. En particular, la transformación de fase entre el estado vítreo y el estado tipo goma que ocurre en los polímeros amorfos o en las regiones amorfas de polímeros semicristalinos, involucra un cambio en C_p y por lo tanto la temperatura a la cual ocurre dicha transición puede determinarse a partir de ensayos de DSC. Debido a que el C_p no cambia abruptamente para una dada temperatura durante la transición de fase si no que lo hace durante un rango de temperaturas, típicamente se utiliza la temperatura media de ese rango como medida de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material.

La T_g de los materiales de matriz polimérica biodegradable se determinó utilizando DSC (DSC-60 Shimadzu) a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.5. Propiedades mecánicas

2.5.1. Ensayo mecánico-dinámico

El análisis mecánico-dinámico es una herramienta muy utilizada en el área de polímeros que permite estudiar su comportamiento viscoelástico. El principio básico de funcionamiento de esta técnica consiste en aplicar una fuerza oscilatoria (σ) sobre el material y registrar su deformación (ϵ). Para un material perfectamente elástico, estas dos cantidades estarían en fase. Sin embargo, para los polímeros viscoelásticos existe un defasaje (δ) entre la fuerza aplicada y la deformación que permite extraer información importante sobre su comportamiento viscoelástico. Las expresiones para σ y ϵ pueden escribirse explícitamente como: $\sigma = \sigma_0 \sin(t\omega + \delta)$ y $\epsilon = \epsilon_0 \sin(t\omega)$ donde ω es la frecuencia de la fuerza aplicada sobre el material y t el tiempo. El cociente entre la fuerza y la deformación permite obtener los módulos de almacenamiento (E') y de pérdida (E'') del material que se definen

como $E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos(\delta)$ y $E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin(\delta)$, respectivamente. Finalmente, la expresión para la tangente de pérdida $\text{Tan}(\delta)$ se define como E'/E'' . Al variar la temperatura de la muestra, cambian los módulos y a partir de ello es posible obtener $\text{Tan}(\delta)$ como función de la temperatura. En particular, a la temperatura de transición entre el estado vítreo y el estado elástico (Tg) del polímero el módulo de almacenamiento E' decrece y el módulo de pérdida E'' aumenta reflejándose este comportamiento como un pico prominente en la $\text{Tan}(\delta)$ para la temperatura de transición.

Los ensayos se realizaron en todos los materiales de matriz de PLA usando un analizador dinámico-mecánico (DMTA IV Rheometrics) en el modo de tensión rectangular a 1 Hz, para un rango de temperaturas de 25 °C a 90 °C y a una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹. Las temperaturas de transición vítrea (Tg) de los materiales se determinaron como el máximo valor de la curva de la tangente de pérdida obtenida ($\text{Tan } \delta$).

2.5.2. Ensayo de tracción

Realizar un ensayo de tracción sobre un material consiste en someter dicho material a una tensión controlada hasta provocar su rotura. Este ensayo permite medir la resistencia de un material a una fuerza creciente que varía muy lentamente. A partir de este tipo de ensayo es posible obtener una curva de tensión-deformación. La tensión σ se calcula como el cociente entre la fuerza a la que se somete la muestra y su área transversal. Mientras que la deformación ϵ de la muestra es una cantidad adimensional que se define como la razón entre la variación de la longitud de la muestra y su longitud inicial.

Los ensayos de tracción se realizaron sobre los compuestos fotosensibles de matriz de PLA utilizando una máquina universal de ensayos Instron siguiendo la norma ASTM D 882-91 método estándar. Se obtuvo una misma geometría para todas las muestras a partir de la utilización de un molde con la forma de probeta adecuada según la norma (figura 2.2). Las dimensiones de la parte rectangular de la muestra (a y b en la figura 2.2) fueron 5 y 10 mm, respectivamente, con un espesor de 0.075 mm. La velocidad de deformación que se empleo es 1.25 x 10⁻⁴ 1/s. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

La resistencia a la tracción fue expresada en MPa y se calculó dividiendo la

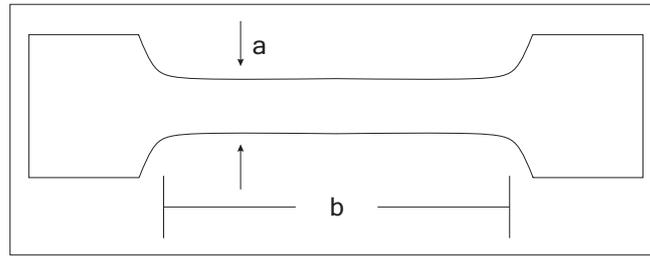


Figura 2.2: Forma de la probeta utilizada para obtener las geometrías adecuadas de los materiales para los ensayos de tracción.

carga máxima (N) sobre el área inicial de la sección transversal (m^2) de la muestra. La elongación a rotura se calculó como la relación entre la longitud final en el punto de rotura de la muestra con su longitud inicial y se expresó como un porcentaje. Las pruebas de resistencia a la tracción y elongación a la rotura se repitieron cinco veces para cada tipo de película, obteniéndose resultados repetitivos.

Capítulo 3

Dispersión de nanotubos de carbono con un colorante tipo azobenceno

El objetivo de esta parte del trabajo de tesis es mostrar que la adición de un colorante tipo azobenceno, Disperse Orange 3 (DO3), en dispersiones de nanotubos de carbono de paredes múltiples en diferentes solventes orgánicos evita la formación de agregados de nanotubos dando lugar a dispersiones estables por varios días. Los experimentos de espectroscopía de absorción muestran una interacción entre nanotubos y moléculas de colorante lo que permitiría explicar la estabilidad observada de las dispersiones. Los solventes que se utilizaron fueron THF y cloroformo ya que el DGEBA y el PLA son solubles en ellos respectivamente y son los dos materiales matrices que se van a usar para fabricar los materiales nanocompuestos.

*Los resultados de esta investigación constituyeron el primer trabajo científico publicado: *Stable Solutions of Multiwalled Carbon Nanotubes Using an Azobenzene Dye* [39].*

3.1. Motivación

Muchas veces cuando se habla de las múltiples propiedades de los nanotubos de carbono, no se pone el énfasis adecuado en mencionar que la excepcionalidad de

dichas propiedades, que se deben en gran parte a las dimensiones características de los nanotubos, se pueden explotar sólo si los nanotubos de carbono están bien dispersos. La estructura cuasi-unidimensional con que se asocia a los nanotubos de carbono obviamente se pierde cuando los nanotubos se aglutinan o están agregados. Los nanotubos de carbono tienden a agregarse debido a la nube electrónica π que poseen como consecuencia de su estructura molecular impidiendo una buena dispersión. Con el objetivo de evitar dicha agregación, en esta parte del trabajo evaluamos la eficiencia del DO3 como dispersante de nanotubos de carbono.

3.2. Funcionalización covalente y funcionalización no covalente

Debido a la dificultad para obtener dispersiones estables de nanotubos de carbono, un recurso muy utilizado es la funcionalización. Funcionalizar, en general, hace referencia a la modificación de una superficie, en este caso a las paredes externas de los nanotubos. La funcionalización puede realizarse de forma covalente o de forma no covalente. La funcionalización covalente, como su nombre lo indica, requiere de la unión covalente de un compuesto a la superficie de los nanotubos. Sin embargo, este tipo de funcionalización deteriora las propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas de los nanotubos ya que rompe la unidimensionalidad de estas nanoestructuras convirtiéndose en una desventaja a la hora de las aplicaciones. En cambio, la funcionalización no covalente, modifica en menor medida sus propiedades intrínsecas [40] y es más amistoso con el medio ambiente y evita los riesgos que tiene trabajar con ácido para el operador. Existen diversas maneras de funcionalizar de forma no covalente nanotubos de carbono. *Polymer wrapping* es un vocablo del inglés que se usa en español para hablar de funcionalización no covalente de nanotubos a través del envolvimiento de los tubos con polímeros [41]. También se pueden utilizar surfactantes biocompatibles [42], o se pueden encapsular a los nanotubos a través de arreglos supramoleculares de moléculas más pequeñas [43]. De cualquier manera, más allá de qué tipo de compuesto se utilice o cómo sea el procedimiento para llevarlo a cabo, todas estas formas de funcionalización no covalente tienen como base común la utilización de la estructura

molecular sp^2 de los nanotubos de carbono que en efecto, puede entenderse como un sistema π extendido. Esta característica de los nanotubos de carbono permite pensar en la posibilidad de realizar funcionalizaciones no covalentes con otros sistemas electrónicos π .

3.3. Funcionalización con azobencenos

Retomando la idea de la funcionalización no covalente, moléculas con anillos aromáticos como benceno o antraceno pueden interactuar con la superficie externa de los nanotubos de carbono a través de interacciones del tipo π - π . Al momento de realizar este trabajo de tesis, la literatura científica contaba con un intento exitoso de dispersión de nanotubos de carbono de paredes simples utilizando un colorante diazo comercialmente conocido como Congo Red [44]. La funcionalización no covalente de nanotubos de carbono con Congo Red permitió obtener dispersiones de MWCNTs en agua. Sin embargo, este tratamiento se realizó empleado nanotubos de paredes simples los cuales fueron sometidos a un reflujo de ácido nítrico y posterior tratamiento de ácido clorhídrico, lo cual genera grupos laterales en las paredes de los nanotubos y además no es amistoso con el medio ambiente. Por lo tanto, resulta interesante aplicar una técnica similar pero sin realizarle ningún tipo de tratamiento químico a los nanotubos y además, es importante evaluar estos efectos en nanotubos de paredes múltiples dado que estos son los más utilizados en el desarrollo de materiales debido a que resultan más económicos.

El *Dipense Orange 3* es un colorante del tipo azobenceno y tal como se introdujo en la sección *Azobencenos*, es un colorante del tipo pseudoestilbeno. Sus grupos terminales son el grupo nitro, NO_2 (aceptor de electrones), y el grupo amino, NH_2 (dador de electrones). Debido a los anillos aromáticos de la molécula, este sistema π podría interactuar con los nanotubos de carbono a través de interacciones del tipo π - π y esto podría ayudar a obtener dispersiones de nanotubos estables. Una de las aplicaciones de los nanotubos es su adición en diversas matrices poliméricas ya sea para obtener un material con incremento en sus propiedades mecánicas y de acuerdo al porcentaje de nanotubos, con posibilidad de obtener un compuesto con conductividades eléctricas suficientes como para generar un material para blindajes electrostáticos. En particular, la incorporación de nanotubos de carbono en

resinas epoxi es de interés para obtener algún grado de conductividad, sin modificar sus propiedades mecánicas. Uno de los solventes orgánicos más utilizado para la preparación de resinas epoxi es el tetrahidrofurano (THF). Mientras que en el caso del PLA se suele utilizar cloroformo. El DO3 es altamente soluble en ambos solventes THF y cloroformo. Además, el hecho que el DO3 tenga un grupo terminal amino, podría resultar conveniente para el proceso de reticulación de la resina epoxi o bien para que interactue con el grupo éster del PLA. Investigar el potencial de colorantes azobencenos como dispersantes de nanotubos de carbono abre las puertas a múltiples aplicaciones que resultan de utilidad en la fabricación de dispositivos ópticos conteniendo nanotubos.

3.4. Métodos experimentales

Para este estudio el solvente empleado fue THF. Una vez concluido el mismo, se evaluaron las ventajas de emplear DO3 para la dispersión de nanotubos de carbono en cloroformo. En todas las muestras se utilizaron nanotubos de paredes múltiples (MWCNTs) de NANOCYL (NC3100). Estos miden aproximadamente 1.5 μm de largo y 20-40 nm de diámetro según las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Cuando se reciben los MWCNTs, estos están totalmente aglutinados y tienen apariencia de polvo color negro. Antes de ser utilizados, los nanotubos se trataron para remover la humedad que tienden a absorber. Para esto, fueron secados en un horno de vacío a 120° C por 3 h y luego permanecieron en vacío a temperatura ambiente hasta el momento de su uso. Este primer paso es muy importante ya que previene el posterior aglutinado de nanotubos. Como se mencionó anteriormente, el colorante azobenceno que se utilizó fue DO3 y su estructura molecular se muestra en la figura 1.3. El DO3 (Sigma-Aldrich) tiene la apariencia de polvo granulado, de un color naranja muy oscuro y fue utilizado tal como se recibió, sin ningún tipo de tratamiento adicional. Para todas las muestras se utilizó THF de grado analítico HPLC (Sintorgan).

Para evaluar la efectividad del DO3 como dispersante de los nanotubos se fabricaron cuatro tipos de muestras: (1) muestras en donde se agregó únicamente DO3 disuelto en THF a diferentes concentraciones (muestras de referencia); (2) muestras en las que se agregó una cantidad fija de MWCNTs 6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ a cada

muestra de referencia; (3) muestras en las que se agregó una cantidad fija diferente de MWCNTs $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ a cada muestra de referencia; y (4) muestras en las que se agregaron cantidades fijas de nanotubos de carbono en THF únicamente (6 y $10 \mu\text{g}/\text{mL}$). Las concentraciones de DO3 para las muestras de referencia fueron $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,$ y $12 \mu\text{g}/\text{mL}$. Las muestras con MWCNTs fueron sonicadas por cuatro períodos de 15 min cada uno. Para asegurar que los resultados fueran repetibles, se realizaron tres sets de cada tipo de muestras (muestras de referencia y con nanotubos). Una evaluación cualitativa de la estabilidad de las dispersiones con MWCNTs se realizó mediante un seguimiento constante de las muestras a través de imágenes capturadas a distintos tiempos utilizando una cámara fotográfica comercial Sony DSC-W120. La estabilidad de todas las muestras se siguió por al menos 45 días.

Las interacciones entre los nanotubos de carbono y el DO3 fueron estudiadas a partir de la comparación de los espectros de absorción UV-vis de las muestras con MWCNTs y DO3 con aquellos de las muestras de referencia. Los efectos del DO3 en la morfología de los nanotubos de carbono se evaluaron mediante microscopía SEM.

3.5. Resultados y discusión

La estabilidad de las dispersiones con MWCNTs (6 y $10 \mu\text{g}/\text{mL}$) para las diferentes concentraciones de DO3 se siguió cualitativamente por varios días. A partir de la observación directa, se encontraron dos comportamientos distintos dependientes de la concentración de DO3: un comportamiento para bajas concentraciones de DO3 y otro para concentraciones altas. Para concentraciones bajas de DO3, los nanotubos de carbono continúan agregándose aunque de manera distinta a como lo hacen si estuvieran en THF únicamente. Para mayores concentraciones de DO3 no se observó agregación. En particular, para concentraciones de DO3 mayores a $4 \mu\text{g}/\text{mL}$ no se observó agregación por al menos 45 días en las muestras con $6 \mu\text{g}/\text{mL}$ de MWCNTs. A partir de esta observación, es posible pensar que la obtención de una dispersión efectiva de MWCNTs se debería a que los nanotubos interactúan con una cierta cantidad de moléculas de DO3. Más aún, este efecto podría ser atribuido a interacciones del tipo π - π entre los nanotubos de carbono y

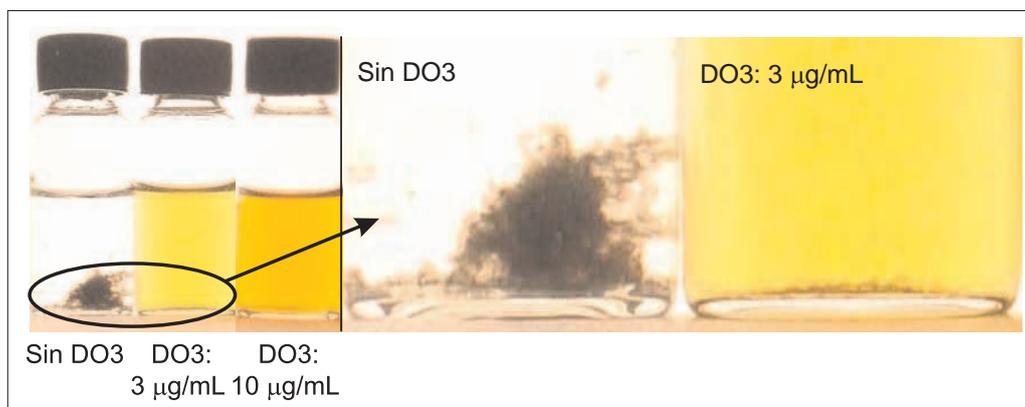


Figura 3.1: Muestras con MWCNTs ($6 \mu\text{g/mL}$). De izquierda a derecha: MWCNTs en THF, MWCNT en THF y DO3, $3 \mu\text{g/mL}$, y MWCNT en THF y DO3, $10 \mu\text{g/mL}$.

las moléculas de DO3.

Para ejemplificar este comportamiento, se muestra en la figura 3.1 una imagen capturada 45 días después de la preparación de las muestras (MWCNTs $6 \mu\text{g/mL}$). Para mostrar con más detalle cómo se observaron los distintos tipos de agregación de MWCNTs a medida que se aumentaba la concentración de DO3, en la figura 3.1 también se presenta una imagen aumentada del área de interés. Es importante resaltar que aún para una concentración baja de DO3, $3 \mu\text{g/mL}$, se observa un cambio significativo en la forma de agregación. Cuando los nanotubos de carbono se encuentran en THF, se aglutinan formando agregados grandes que decantan en las primeras horas luego de preparar la muestra. En contraposición, cuando se agrega DO3 en bajas concentraciones, la agregación ocurre pero de manera distinta: los nanotubos se agregan de manera compacta y luego decantan, como si fueran *pequeñas piedritas*. Esto sugiere la existencia de interacciones entre las moléculas de DO3 y los MWCNTs. Se obtuvieron resultados similares para concentraciones de MWCNTs igual a $10 \mu\text{g/mL}$. Los grandes agregados se formaban durante las primeras horas cuando los MWCNTs se incorporaban en THF. Para concentraciones bajas de DO3 (entre 1 y $5 \mu\text{g/mL}$) existía un cierto grado de agregación y el estado de no agregación se observaba para concentraciones de DO3 superiores a $6 \mu\text{g/mL}$.

Los espectros de absorción UV-vis para las muestras de referencia se muestran

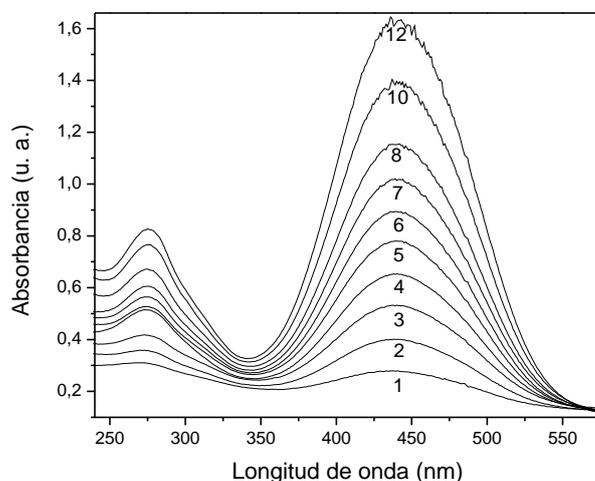


Figura 3.2: Espectros de absorción de las muestras de referencia para distintas concentraciones de DO3. Los números al lado de cada curva señalan la concentración de DO3 en $\mu\text{g/mL}$.

en la figura 3.2. Para todas las concentraciones de DO3 se observan dos bandas, una centrada alrededor de 276 nm y otra alrededor de 443 nm. Como se mencionó en la sección *Fotoquímica de los azobencenos*, en el espectro de energías del UV-vis ocurren tres transiciones electrónicas: la transición a menores longitudes de onda, que corresponde con la transición $\pi-\pi^*$ de los anillos bencenos y las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ que corresponden al grupo azo del colorante. Pero debido a la estructura molecular del DO3 (azo del tipo pseudoestilbeno), que cuenta en sus terminales con un grupo amino (dador de electrones) y un grupo nitro (aceptor de electrones), la transición fuerte $\pi-\pi^*$ se traslada hacia menores energías, solapando la débil transición $n-\pi^*$. Por esta razón, aparecen sólo dos bandas de absorción en el espectro UV-vis pese a que ocurren tres transiciones electrónicas. La banda centrada alrededor de 443 nm es la que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo y se asocia al isómero *trans*.

Con el objetivo de analizar cómo las interacciones entre MWCNTs y las moléculas de DO3 influyen sobre el espectro UV-vis del DO3, se consideran en principio dos posibilidades: o bien la interacción entre MWCNTs y DO3 se daba a través del grupo azo, o bien a través de los anillos benceno del DO3 ($\pi-\pi$ *stacking*). De

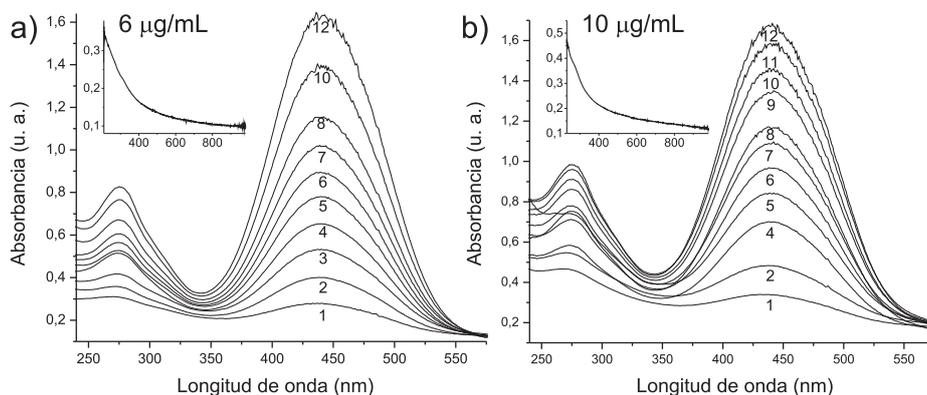


Figura 3.3: Espectros UV-vis con distintas concentraciones de DO3 para los dos sets de muestras que contienen una cantidad fija de MWCNTs a) 6 $\mu\text{g/mL}$ y b) 10 $\mu\text{g/mL}$. Los números que señalan cada espectro, indican la concentración de DO3 en $\mu\text{g/mL}$. Los recuadros de a) y b) son los espectros de los MWCNTs en THF para 6 $\mu\text{g/mL}$ y 10 $\mu\text{g/mL}$ respectivamente.

existir una interacción del tipo π - π , se esperarían modificaciones en la región de la banda π - π^* del DO3.

En la figura 3.3a y b se muestran los espectros de absorción de las muestras que contienen 6 y 10 $\mu\text{g/mL}$ de MWCNTs, respectivamente. De abajo hacia arriba, las curvas corresponden a concentraciones de DO3 iguales a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 y 12 $\mu\text{g/mL}$ para las muestras con 6 $\mu\text{g/mL}$ de MWCNTs (figura 3.3a) y 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 para las muestras con 10 $\mu\text{g/mL}$ de MWCNTs (figura 3.3b). Los recuadros dentro de cada figura muestran los típicos espectros que se obtienen para muestras de MWCNTs en THF en las respectivas concentraciones, 6 y 10 $\mu\text{g/mL}$ de MWCNTs. Como se puede ver, no existen bandas de absorción en el rango UV-vis para los nanotubos de carbono.

Los valores de energía de la absorción de los plasmones π de superficie de los MWCNTs ocurre para energías alrededor de los 4.5 eV (≈ 274 nm), en el rango UV [45]. El hecho de que no se observen bandas de absorción en el espectro de nanotubos en THF es una consecuencia de su agregación. Considerando que una mayor superficie de los nanotubos lleva a un aumento en la absorción, se puede esperar que una dispersión más eficiente se vea reflejada también como un aumento en la absorción (para energías cercanas a los 4.5 eV).

En la figura 3.4 se graficaron los máximos de absorción de las bandas centradas

en 443 nm en función de la concentración de DO3 para las distintas muestras. Los espectros de absorción de las muestras con nanotubos de carbono se corrigieron según la propia absorción de los nanotubos. Es decir, a los espectros de las muestras con DO3 y MWCNTs se les sustrajo la absorción correspondiente de los nanotubos en THF (recuadros en la figura 3.3). Los máximos de absorción en 443 nm de las muestras de referencia crecen linealmente con la concentración, lo que indica que para este rango de concentraciones es válida la ley de Beer-Lambert. Asimismo, para las muestras que contienen nanotubos no se observaron cambios notables en la absorción a 443 nm, aunque aparecen unas desviaciones pequeñas para las concentraciones más altas de DO3. Esto podría atribuirse a las bandas de absorción que tienen los nanotubos de carbono en esas longitudes de onda [46, 47]. Estas bandas, que están presentes únicamente cuando los nanotubos se encuentran bien dispersos, podrían eventualmente causar un incremento en la absorción alrededor de 443 nm para las mayores concentraciones de DO3. De hecho, las concentraciones de DO3 a partir de las cuales se observa un ligero aumento en la absorción en 443 nm, coinciden con aquellas para las cuales se observó una dispersión eficiente.

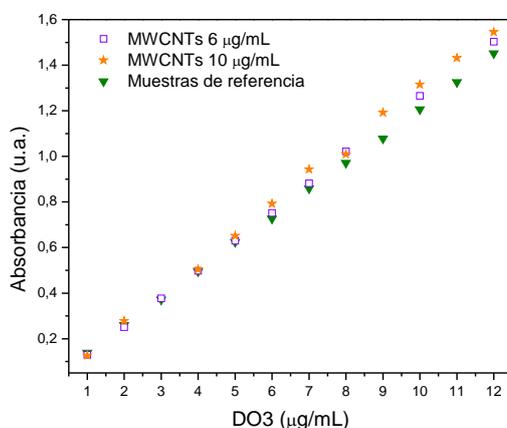


Figura 3.4: Absorbancia en 443 nm para las muestras de referencia y las muestras con 6 y 10 µg/mL de MWCNTs (Los espectros de las muestras con MWCNT fueron corregidos por la absorción de los MWCNTs).

En la figura 3.5 se muestra la absorción en 276 nm para las muestras de referencia y para las muestras que contienen nanotubos (6 y 10 µg/mL en figura 3.5a

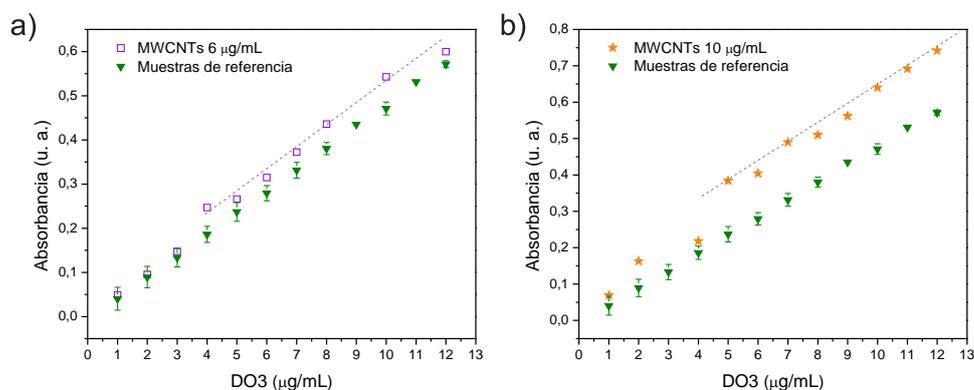


Figura 3.5: Absorbancia en 276 nm a) para las muestras de referencia; b) para las muestras con 6 $\mu\text{g/mL}$ de MWCNTs; c) para las muestras con 10 $\mu\text{g/mL}$ de MWCNTs (Los espectros de las muestras con MWCNT fueron corregidos por la absorción de los MWCNTs).

y b respectivamente). En este caso la absorbancia de las muestras que contienen MWCNTs también se corrigió según la absorción de los nanotubos en THF. En la absorción en 276 nm la influencia de los nanotubos de carbono es evidente ya que para ambas concentraciones de MWCNTs exploradas, la absorción aumentó con respecto a las muestras de referencia. Es importante resaltar que para ambas concentraciones de MWCNTs los resultados de la absorción en 276 nm son similares y presentan dos características notables. En primer lugar, existe una concentración de DO3 a partir de la cual la absorción en 276 nm aumenta manteniendo un crecimiento lineal. En segundo lugar, el desplazamiento de la absorción corresponde a una cantidad fija, más allá del error estadístico en ambos casos. En las muestras con nanotubos de carbono (6 $\mu\text{g/mL}$) para concentraciones de DO3 menores a 4 $\mu\text{g/mL}$ prácticamente no existen diferencias entre las muestras de referencia y las que contienen MWCNTs. Sin embargo, para concentraciones de DO3 a partir de 5 $\mu\text{g/mL}$ las diferencias en la absorción son de alrededor de 10 %. Este valor está más allá del 3 % considerado por la dispersión estadística de las distintas series de las muestras de referencia.

Este efecto es más evidente aún para las muestras de mayor concentración de MWCNTs, 10 $\mu\text{g/mL}$. En este caso el aumento de absorción se observa para concentraciones de DO3 mayores a 5 $\mu\text{g/mL}$. A este punto es relevante mencionar

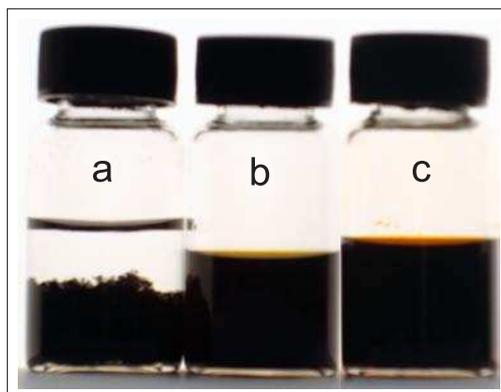


Figura 3.6: Muestras de MWCNTs 48 h horas después de su preparación: (a) MWCNTs, 0.1 mg/mL, en THF; (b) MWCNTs, 0.1 mg/mL, con DO3 en una relación en peso DO3/MWCNT = 2; (c) MWCNT, 1 mg/mL, con DO3 en una relación en peso DO3/MWCNT = 2

que la concentración para la cual se produce un aumento en la absorción depende de la concentración de MWCNTs, ya que cuando la concentración de MWCNTs es igual a $6 \mu\text{g/mL}$, el *quiebre* en la absorción se produce en $4 \mu\text{g/mL}$. Además, en este caso la diferencia en absorción es mucho mayor: para muestras con concentraciones de DO3 mayores a $5 \mu\text{g/mL}$, las diferencias en absorción son del 30%. En la figura 3.5, las líneas rectas graficadas están puestas a los efectos de clarificar los efectos encontrados.

Con el objetivo de avanzar en el estudio de las soluciones de MWCNTs con DO3 en THF, se evaluó también la estabilidad de soluciones con mayores concentraciones de nanotubos para ver si el efecto del DO3 podía ser extendido a mayores concentraciones. De acuerdo con las observaciones previas, se encontró que se obtienen soluciones estables de MWCNTs con DO3 más allá de una cierta relación en peso DO3/MWCNT. Las observaciones se ejemplifican en la figura 3.6 en donde se muestran tres muestras luego de 48 h de su preparación. De izquierda a derecha las muestras contienen: (a) 0.1 mg/mL de MWCNTs en THF; (b) 0.1 mg/mL de MWCNTs y DO3/MWCNT=2; (c) 1 mg/mL de MWCNTs y DO3/MWCNT=2. Cuando los nanotubos están en THF únicamente, la formación de aglutinamientos de nanotubos se observan en las primeras horas de su preparación. Por el contrario, las figuras b) y c) muestra la estabilidad de las soluciones para concentraciones de DO3 tales que la relación en peso de DO3/MWCNT es igual a 2. Este he-

cho muestra la eficiencia de DO3 como dispersante de nanotubos de carbono de paredes múltiples hasta concentraciones de MWCNTs iguales a 1 mg/mL. Es importante resaltar que tener concentraciones estables de MWCNTs de 1 mg/mL implica la posibilidad de utilizar DO3 como agente dispersante para el desarrollo de nanomateriales.

Cuando se comparan los resultados por espectroscopía UV-vis y la observación directa de las muestras, existe una muy buena correlación para las concentraciones más altas de DO3. A bajas concentraciones de DO3, las interacciones de DO3 con MWCNTs se ponen de manifiesto en la forma en la que se agregan los nanotubos. Sin embargo, estas interacciones no son lo suficientemente fuertes como para ser distinguidas por espectroscopía UV-vis. A medida que aumenta la concentración de colorante, las interacciones entre DO3 y MWCNTs comienzan a ser mayores debido a que los MWCNTs están más dispersos (el área superficial de los nanotubos aumenta). Como se mencionó, los MWCNTs tienen una absorción alrededor de 4.5 eV (≈ 274 nm) asociada a los plasmones de superficie y esta absorción aumenta a medida que los MWCNTs están más dispersos ya que el área superficial es mayor. Por lo tanto, estos resultados son conclusivos y revelan que existe una interacción π - π entre los anillos benceno de las moléculas de DO3 y las paredes de MWCNTs que se revela a partir de un aumento en la absorción alrededor de 4.5 eV. Más aún, estas interacciones conducen a dispersiones de nanotubos de carbono que se mantienen estables por días.

En la figura 3.7 se muestran micrografías SEM para evidenciar la eficiencia de la funcionalización no covalente de los nanotubos de carbono con DO3 a través de cambios morfológicos en los nanotubos. Las micrografías de la figura 3.7 corresponden a muestras de MWCNTs con y sin DO3. Las figura a) y c) corresponde a nanotubos de carbono sin DO3 con dos aumentos distintos $100000\times$ y $300000\times$, respectivamente. La b) y d) corresponde a una muestra que contiene DO3 y MWCNTs en una relación en peso $\text{DO3/MWCNT}=2$ con dos aumentos distintos $100000\times$ y $300000\times$, respectivamente. Para poder comparar las micrografías adecuadamente, se depositó un volumen controlado de cada muestra en sustratos de silicio.

A partir de la figura 3.7 se puede ver un claro cambio en la morfología de los MWCNTs cuando se agrega DO3. En particular, cuando se comparan las micro-

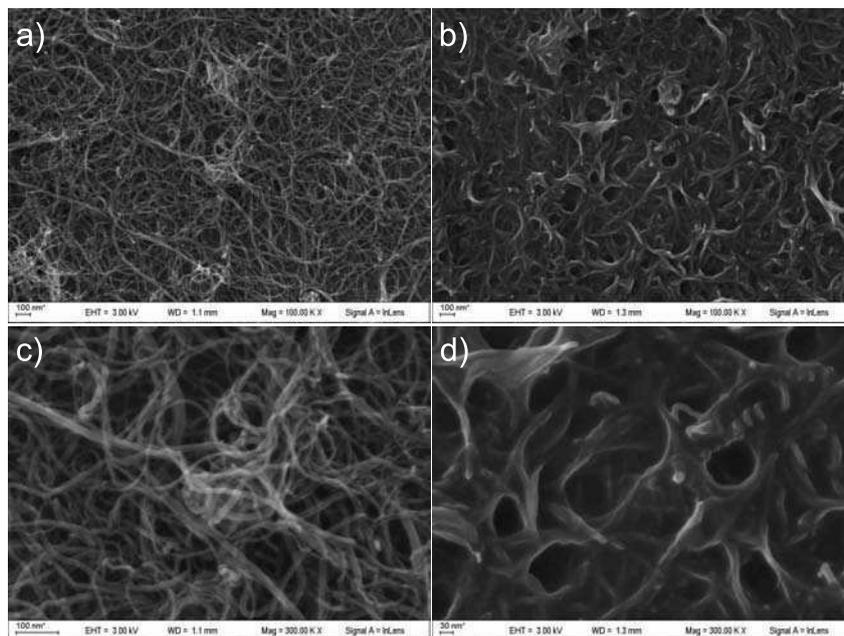


Figura 3.7: Micrografías SEM de dos muestras representativas: a,c) MWCNT en THF con un aumento de $100000x$ y $300000x$, respectivamente; b,d) MWCNT con DO3 en una relación de peso de DO3/MWCNTs igual a 2 con aumentos de $100000x$ y $300000x$, respectivamente.

grafías a y b, se puede ver que el DO3 cubre la totalidad de los MWCNTs. Más aún, las micrografías muestran que los nanotubos de carbono son envueltos por el DO3, sugiriendo una adecuada funcionalización no covalente de la superficie de los MWCNTs [48]. Las micrografías c) y d) son un aumento de las a) y b) respectivamente. En estas imágenes, los cambios en la morfología de los MWCNTs resultan más fácil de observar. Considerando que el DO3 es soluble en THF, es de esperar que una buena dispersión de MWCNTs también exista. Es necesario notar que las micrografías SEM dependen de cómo se prepara la muestra y por lo tanto no pueden utilizarse como evidencia concluyente de la efectividad del DO3 como dispersante. Los resultados experimentales que evidencian la eficiencia de DO3 como dispersante de nanotubos de carbono son sustentados por la figura 3.1 y la figura 3.6 y los espectros de absorción UV-vis.

Una vez evaluadas las muestras preparadas a partir de la utilización THF, se procedió a evaluar el uso de DO3 para mejorar la dispersión y estabilidad

de los nanotubos de carbono en cloroformo repitiéndose los mismo estudios. Los resultados indican que el azobenceno DO3 puede utilizarse como dispersante de nanotubos de carbono en cloroformo también. En la figura 3.8 se muestra una imagen tomada luego de 45 días de la preparación de las muestras. Ambas muestras contienen MWCNTs ($6 \mu\text{g}/\text{mL}$) en cloroformo y una de ellas contiene además DO3 ($6 \mu\text{g}/\text{mL}$). El uso de DO3 también condujo a dispersiones estables de MWCNTs para concentraciones de DO3 a partir de $6 \mu\text{g}/\text{mL}$.

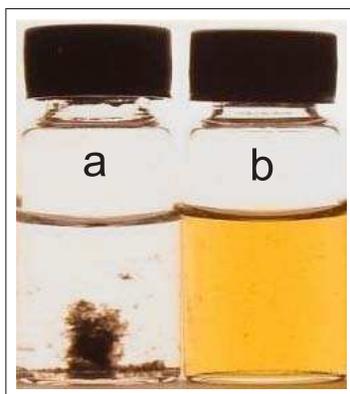


Figura 3.8: Muestras con MWCNTs ($6 \mu\text{g}/\text{mL}$). a) MWCNTs en cloroformo; y b) MWCNTs en cloroformo y DO3 $6 \mu\text{g}/\text{mL}$.

3.6. Conclusiones

En este trabajo se investigaron las interacciones entre un derivado del azobenceno, DO3, y nanotubos de carbono. Se lograron obtener dispersiones estables de MWCNTs y DO3 en THF y en cloroformo por al menos 45 días utilizando relaciones de peso de DO3/MWCNT mayores a dos tercios. Los resultados obtenidos a partir de los espectros de absorción UV-vis indicaron que existen interacciones entre los nanotubos de carbono y las moléculas de DO3. Estas interacciones se manifiestan como aumentos de la banda de absorción alrededor de 276 nm asociada al anillo benceno de las moléculas de DO3. Este hecho sugiere una funcionalización no covalente exitosa de los MWCNT debido a interacciones π - π con las moléculas de DO3. Contrariamente a los cambios en la banda de absorción asociada al anillo benceno, las transiciones electrónicas asociadas al grupo azo no se

vieron modificadas. Teniendo en cuenta todos estos resultados, podemos concluir que las interacciones π - π que existen entre las moléculas de DO3 y los MWCNT son lo suficientemente fuertes como para producir dispersiones de nanotubos que permanecen estables por varios días.

Capítulo 4

Materiales compuestos termorrígidos con nanotubos de carbono y azobencenos

Esta parte del trabajo de tesis se centra en fabricación y caracterización óptica de dos materiales fotosensibles conteniendo DO3 como colorante y resina epoxi como material matriz. En particular, se fabricó un nuevo tipo de material fotosensible conteniendo DO3, resina epoxi y nanotubos de carbono y se estudió como la inclusión de estos modifica la respuesta óptica del material base. Se encontró que la respuesta óptica de ambos materiales depende de la potencia del láser de escritura y por lo tanto los resultados deben analizarse según la potencia de radiación utilizada. A baja potencia se observa que la birrefringencia inducida crece con el tiempo hasta un valor asintótico. Cuando se apaga el láser de escritura, se produce una disminución de la birrefringencia y al hacer incidir nuevamente dicho láser en el mismo lugar de la muestra se recupera el valor de birrefringencia obtenido como valor final del ciclo anterior. En cambio, para potencias del haz de escritura suficientemente altas, se observa una disminución tanto en la velocidad de escritura como en el valor final de birrefringencia. La pérdida progresiva de la respuesta óptica observada en estos materiales se relaciona con los efectos de fotoblanqueo que sufre el colorante. La adición de nanotubos de carbono en el compuesto produce sólo una disminución en la velocidad de ordenamiento, en el caso de un haz

de escritura de baja potencia. En el caso de potencias mayores que un dado umbral, este efecto se ve en el primer ciclo de escritura y no en los sucesivos como consecuencia de que la adición de nanotubos previene el fotoblanqueo.

4.1. Motivación

Las resinas epoxi se encuentran entre los materiales termorrígidos más empleados como recubrimientos. Hay antecedentes en la literatura que muestran que mediante la combinación de estas resinas transparentes con diferentes tipos de colorantes azobencenos pueden utilizarse como memorias ópticas [49, 50]. Sin embargo, uno de los problemas de este tipo de termorrígidos es su fragilidad y es por eso que usualmente se le incorporan nanocargas, en particular nanotubos de carbono, para mejorar su respuesta mecánica. Como se demostró en el capítulo previo, los nanotubos de carbono interactúan con un colorante del tipo azobenceno y por lo tanto, es esperable que la inclusión de los mismos modifique la respuesta óptica del nanocompuesto con respecto a la resina fotosensible que contiene colorante únicamente.

Típicamente los materiales fotosensibles que se fabrican con la intención de explorar la generación de estructuras periódicas se realizan anclando covalentemente las moléculas azobenceno a las cadenas poliméricas. Esto es debido a que la eficiencia de dichas redes es mayor cuando la modulación se genera en la superficie además de en el índice de refracción. Usualmente esto ocurre porque la fotoisomerización del colorante puede generar transporte de masa en la matriz polimérica. Desde el punto de vista práctico, los colorantes azobencenos pueden ser fácilmente incorporados en la matriz polimérica mediante mezcla directa (sistema *guest-host*). Es esperable que aún una interacción no covalente entre el colorante y el polímero genere un pequeño transporte de masa. En particular, el azobenceno DO3 contiene un grupo terminal amino que podría interactuar con el grupo epoxi en el caso de usar una resina epoxi como matriz, o con el grupo éster si se utiliza PLA. Según nuestro conocimiento, los efectos de la adición de nanotubos de carbono en sistemas materiales del tipo polímero/azo (*guest-host*) no han sido reportados. Más aún, no hay investigaciones que reporten el efecto de la temperatura en la respuesta óptica en materiales que contienen MWCNTs.

4.2. Métodos experimentales

4.2.1. Materiales

Se empleó un DGEBA LY 556 como epoxi e IPDA HY 2962 como endurecedor. Ambos productos fueron provistos por Ciba Geigy. Los dos reactivos se conservaron en frío (4 °C) hasta su uso. El colorante derivado del azobenceno que se utilizó es *Disperse Orange 3* (Sigma-Aldrich) y fue utilizado sin ningún tratamiento adicional. Los nanocompuestos se fabricaron con nanotubos de carbono de paredes múltiples (Nanocyl NC3100). Los nanotubos se secaron en horno de vacío a 120 °C durante 3 h para remover la humedad adsorbida y se mantuvieron en vacío a temperatura ambiente hasta ser utilizados. Como solvente se utilizó tetrahidrofurano (Biopack).

4.2.2. Preparación de las muestras

Se prepararon dos tipos de materiales: compuestos de resina epoxi y DO3 (epoxi/DO3) y nanocompuestos de resina epoxi con DO3 y MWCNTs (epoxi/DO3/MWCNTs). Para ambos compuestos se utilizó una relación estequiométrica de amina-epoxi igual a 1. La fabricación de los compuestos se realizó de la siguiente forma: se disolvieron 0.05 g de DO3 en 1 mL de THF y se incorporaron 0.8 g de DGEBA. Luego se mezcló por 5 min a temperatura ambiente mediante agitación mecánica a 1 Hz. Luego, se adicionó el endurecedor y se mezcló manualmente por otros 5 min de forma de no introducir aire en la mezcla. Inmediatamente después se prepararon las películas de los compuestos epoxi/DO3 por la técnica de *spin-coating* depositando un volumen controlado de material sobre un cubreobjeto. Estos fueron previamente desengrasados mediante una primera sonicación en acetona y una segunda en alcohol. Los compuestos de epoxi/DO3 se almacenaron a temperatura ambiente por 20 h de modo que el solvente evapore lentamente y no se generen burbujas y luego se secaron a 120 °C por 3 h en un horno convencional, que permite el flujo de aire. Los nanocompuestos epoxi/DO3/MWCNTs se realizaron de la misma manera que los compuestos epoxi/DO3 excepto que en este caso se sonicaron 0.002 g de MWCNTs junto con el DO3 en THF durante 30 min para obtener una dispersión estable de MWCNTs. Inmediatamente después,

esta dispersión se incorporó al DGEBA con el fin de asegurar que los MWCNTs se incorporaron bien dispersos. Los pasos siguientes fueron los mismos que se utilizaron para los compuestos epoxi/DO3. Luego de estos procesos, se obtuvieron compuestos epoxi/DO3 con una concentración de DO3 igual a 5 wt % y nanocompuestos epoxi/DO3/MWCNTs con una concentración de DO3 igual a 5 wt % y 0.2 wt % de nanotubos de carbono.

4.2.3. Caracterización

El grado de anisotropía óptica fotoinducida se estudió en todos los compuestos y nanocompuestos fotosensibles fabricados a partir de mediciones de transmitancia en función del tiempo. La figura 4.1 muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar estas mediciones. A la hora de seleccionar un láser para fotoinducir anisotropía, es necesario considerar las longitudes de onda de absorción del colorante. En este caso, se utilizó un láser de estado sólido que emite en 473 nm polarizado linealmente (láser de escritura). La potencia del láser de escritura se podía controlar mediante el uso de un filtro neutro de intensidad variable. La respuesta óptica de la muestra se mide utilizando un segundo láser (láser de lectura) cuya longitud de onda de emisión está fuera del rango de absorción del material y por lo tanto se transmite. Como láser de lectura se utilizó un láser de He-Ne (633 nm) en una configuración tal que su incidencia sea normal a la muestra M. La configuración necesaria para medir anisotropía óptica requiere colocar la muestra entre dos polarizadores lineales cruzados (P1 y A, respectivamente), es decir, dispuestos con sus ejes de polarización de forma perpendicular uno con otro. La señal del He-Ne se colecta con un fotodetector FD1 delante del cual se colocó un filtro rojo FR, para evitar medir señal proveniente del láser de escritura. La polarización del láser de escritura se controló con un polarizador P2 de manera que el ángulo entre P1 y P2 fuera el adecuado para maximizar la señal del He-Ne. Debido a que las moléculas de colorante se orientan en la dirección normal al eje de polarización del láser de escritura, la mayor señal del láser de lectura corresponde a la situación en la que las moléculas se orientan a 45 °C de P1 y A. La intensidad del láser de lectura se monitoreó durante todas las mediciones desviando con un semiespejo SE un haz hacia un segundo fotodetector FD2. Es posible realizar un

borrado óptico de la anisotropía fotoinducida incidiendo con luz circularmente polarizada sobre el material. Para tales efectos, se colocaba una lámina retardadora de cuarto de onda $L/4$ después del polarizador lineal P2.

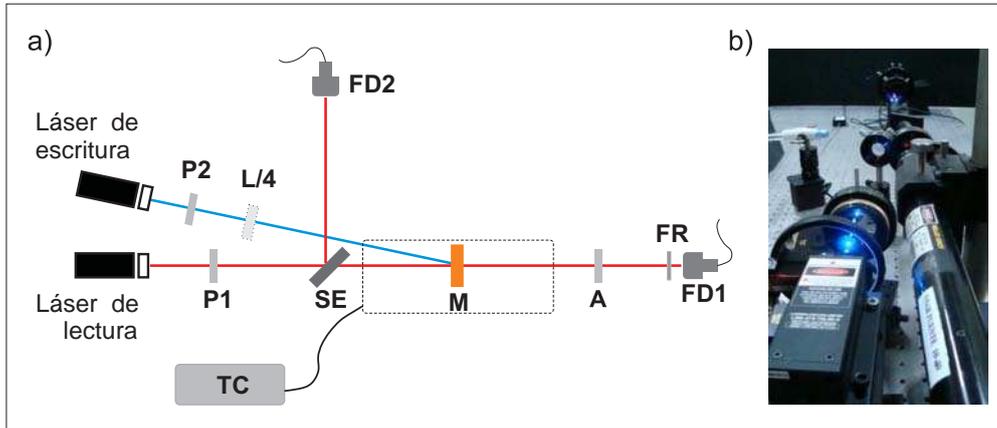


Figura 4.1: a) Esquema del dispositivo experimental utilizado para fotoinducir birrefringencia en los compuestos: P1, P2 y A, polarizadores; $L/4$, lámina de cuarto de onda; SE, semiespejo; M, muestra; FR filtro rojo; FD1 y FD2 fotodetectores; TC, controlador de temperatura. b) Imagen del dispositivo óptico armado.

Las mediciones se realizaron todas a temperatura ambiente excepto en los casos en los que se evaluaron los efectos de la temperatura en la anisotropía fotoinducida. En esos casos, la temperatura de los materiales se controló con un horno tubular que en la figura 4.1 se graficó en línea de puntos. El eje del horno cilíndrico fue ubicado en la dirección del eje óptico. Las muestras se colocaron dentro del horno con un soporte para muestras especialmente diseñado para ese propósito. El *plateau* del horno es de 5 cm lo que garantiza la estabilidad térmica de las muestras. Los experimentos para inducir anisotropía óptica se realizaron a distintas temperaturas dependiendo el caso: desde 20 °C hasta 85 °C. La temperatura se determinó con variaciones menores a 1 °C usando un controlador de temperaturas (TC).

Los ensayos para medir la respuesta óptica descritos en este capítulo se realizaron exponiendo los materiales (epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs) a dos potencias de escritura distintas: 30 y 70 mW/cm^2 . La potencia de 30 mW fue elegida como representativa del comportamiento a bajas potencias. Se verificó en este caso que podían realizarse al menos 7 ciclos de escritura y borrado sucesivos (por 50 min

y 5 min respectivamente) sin modificar el valor final de birrefringencia. A los fines de evaluar la repetitividad de los resultados, estas mediciones fueron hechas sobre tres muestras de epoxi/DO3 y tres muestras de epoxi/DO3/MWCNTs. Además, se verificó la homogeneidad de cada muestra al repetir las mediciones de su respuesta óptica sobre tres puntos de cada muestra. Las curvas que se muestran corresponden a una medición representativa de los diferentes ciclos. Por otra parte, con una intensidad del láser de escritura igual a 70 mW (representativa de altas potencias) se realizaron siete ciclos sucesivos de escritura y borrado de birrefringencia sobre una misma área de la muestra. Cada uno de los siete ciclos de escritura y borrado incluyó 55 min de escritura y 5 min de borrado y fueron realizados uno inmediatamente después de otro.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Respuesta óptica de los materiales para potencia de escritura 30 mW

La figura 4.2 muestra dos curvas representativas de la respuesta óptica en función de tiempo correspondientes a epoxi/DO3 (naranja) y epoxi/DO3/MWCNTs (azul). En el instante inicial la muestra está ubicada entre polarizadores cruzados y no se registra intensidad del láser de lectura. Como ya se ha explicado en la introducción, esto es debido a que las moléculas están distribuidas en forma isotrópica. A medida que transcurre el tiempo e incide de forma continua el láser de escritura, se comienza a inducir birrefringencia como consecuencia de un alineamiento de las moléculas de colorante en la dirección normal al eje de polarización del campo. Como resultado de monitorear el láser de lectura, se observa un aumento de la intensidad transmitida hasta los primeros 20 min de cada curva medida. A los 20 min se obtura el láser de escritura obteniéndose una disminución progresiva de la birrefringencia a causa de que se pierde parcialmente por agitación térmica de las moléculas. A los 25 min se vuelve a exponer la muestra al láser de escritura y el valor de intensidad que da cuenta de la anisotropía óptica fotoinducida aumenta nuevamente partiendo del valor final obtenido antes de obturar el laser. En la figura 4.2 se grafica la anisotropía inducida en función del tiempo para los sistemas

epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs. Esta forma de presentar los resultados permite evidenciar simultáneamente dos aspectos que deben ser notados. Por un lado, se pueden comparar los valores absolutos de las respuestas ópticas: la respuesta del nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs es menor ($\approx 50\%$) a la obtenida para epoxi/DO3. Por otro lado, se evidencia que la velocidad a la que se fotoinduce la anisotropía en el nanocompuesto también es menor. Con respecto a la primera observación, un menor valor de anisotropía fotoinducida en el nanocompuesto indica que hay una menor cantidad de moléculas azobenceno que se fotoisomerizan aportando a la señal final. Este hecho, podría explicarse considerando que las moléculas en las vecindades de los nanotubos de carbono se ven impedidas para la fotoisomerización. Por otra parte, una menor velocidad de crecimiento en la respuesta óptica para el nanocompuesto puede deberse al impedimento estérico que generan los nanotubos de carbono. Debido a las dimensiones características de esta nanocarga, la distribución de volúmenes libres necesarios para la fotoisomerización de las moléculas azobenceno se ven afectados [51, 52].

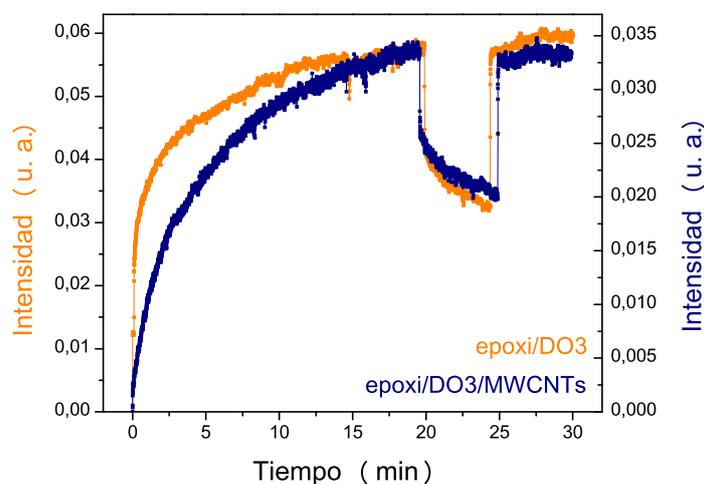


Figura 4.2: Curvas de la anisotropía fotoinducida para: epoxi/DO3 (en naranja) y epoxi/DO3/MWCNTs (en azul).

A partir de los resultados obtenidos, hay otros aspectos que también deben remarcarse como el porcentaje de pérdida de alineación durante el proceso de relajación, definido como la proporción que decae la intensidad transmitida al obturar

el láser de escritura con respecto a la máxima intensidad alcanzada durante el proceso de escritura. En ambos materiales, la proporción de moléculas que pierden el ordenamiento previamente fotoinducido coincide. Este hecho, repetible en todas las mediciones realizadas, no se contrapone con la interpretación realizada para explicar que el valor de anisotropía inducida es menor para el nanocompuesto. Es decir, que la incorporación de nanotubos de carbono en un polímero fotosensible de resina epoxi y DO3 reduciría la cantidad efectiva de moléculas de colorante disponibles para la fotoisomerización. No obstante, es esperable que del total de moléculas que alineadas o reordenadas como consecuencia de la fotoisomerización, el porcentaje de anisotropía perdido por relajación sea el mismo. Por último, es interesante notar que luego del proceso de relajación, la respuesta en ambos materiales puede recuperarse rápidamente recuperándose el valor previo de la respuesta.

4.3.2. Respuesta óptica de los materiales para potencia de escritura 70 mW

La figura 4.3 muestra las curvas de birrefringencia fotoinducida normalizadas para epoxi/DO3 (figura 4.3a) y para epoxi/DO3/MWCNTs (figura 4.3b) utilizando una potencia de escritura igual a 70 mW. Para ambos compuestos, se realizaron de forma sucesiva siete ciclos en donde primero se expuso el material para que se induzca una cierta birrefringencia y luego se borró con luz circularmente polarizada durante 5 min. Este proceso se realizó 7 veces consecutivamente a los fines de asegurar que las mediciones se realizaban siempre sobre una misma área de la muestra. Con el objetivo de que las curvas reflejen claramente la tendencia obtenida, se graficaron sólo los ciclos 1, 3 y 7 correspondientes a epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs (figura 4.3a y b respectivamente). Existen varias observaciones que pueden hacerse sobre los resultados que se muestran en la figura 4.3. En primer lugar, en ambos compuestos el valor final de birrefringencia inducida decrece con los ciclos sucesivos. Este resultado indica que durante cada ciclo hay moléculas de colorante que pierden su respuesta óptica. En segundo lugar, la velocidad a la que se induce la birrefringencia cambia con el número de ciclo para cada material: por ejemplo, el ciclo 1 para el nanocompuesto es más lento que los ciclos 3 a 7. En tercer lugar, puede notarse que las curvas de birrefringencia que co-

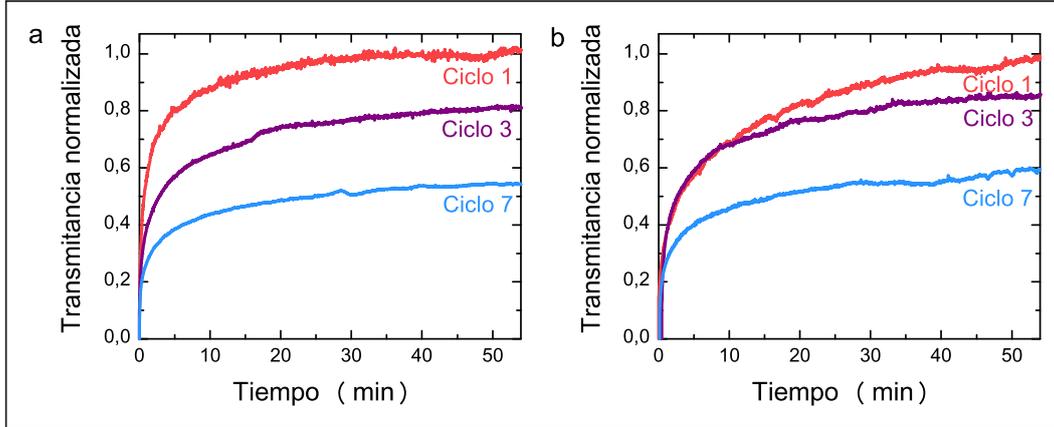


Figura 4.3: Curvas de la anisotropía fotoinducida para: (a) epoxi/DO3 y (b) epoxi/DO3/MWCNTs.

responden a los ciclos 1 de cada compuesto (epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs) tienen formas distintas.

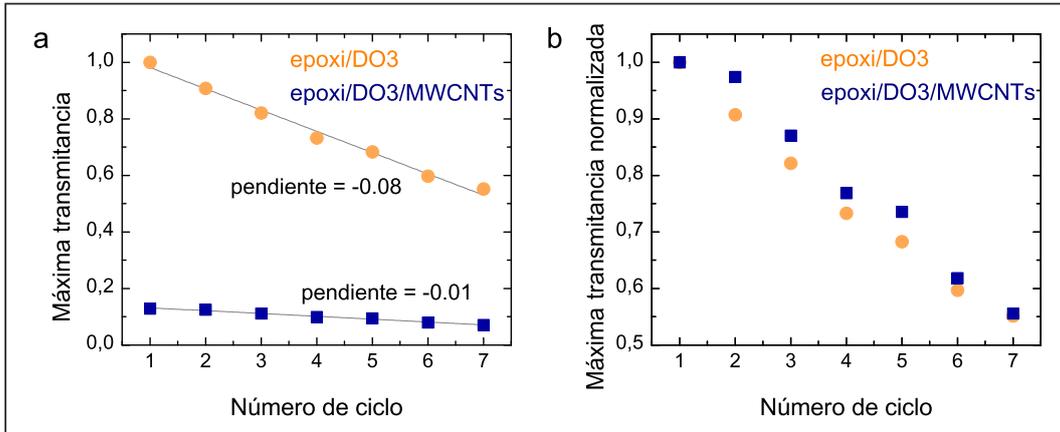


Figura 4.4: Máximos valores de birrefringencia alcanzados para los sucesivos ciclos para epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs. Las líneas continuas corresponden al ajuste lineal de los datos.

Con el objetivo de profundizar el análisis de los resultados, en la figura 4.4 se representan de dos maneras distintas los resultados obtenidos para los sucesivos ciclos de birrefringencia en ambos compuestos. La figura 4.4 muestra la máxima transmitancia alcanzada en función del número de ciclo para ambos compuestos: epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs. De esta forma también se pone de manifiesto

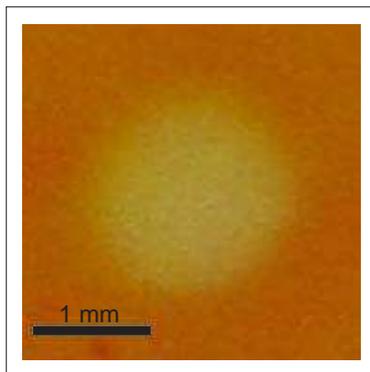


Figura 4.5: Imagen ilustrativa del efecto de fotoblanqueo observado en una muestra de epoxy/DO3 (473 nm; 8 h; 70 mW).

el hecho que existe una cantidad de moléculas de colorante que dejan de participar de la respuesta óptica conforme se realizan los ciclos de las mediciones. Además, dado que se graficaron los resultados absolutos, sin normalizar, se puede observar que los máximos niveles de transmitancia alcanzada para el nanocompuesto epoxy/DO3/MWCNTs son mucho menores que para epoxy/DO3. En particular, comparando el ciclo 1 de cada compuesto, resulta que la respuesta del nanocompuesto epoxy/DO3/MWCNTs es un 87 % menor que para epoxy/DO3.

El efecto en el cual se pierde progresivamente la cantidad de moléculas de colorante que aportan a la respuesta óptica final, puede estar relacionado con los cambios morfológicos observados en ambos compuestos. En la figura 4.5 se muestra una imagen de una muestra de epoxy/DO3 para ilustrar los efectos encontrados en ambos compuestos luego de exponerlos al láser de escritura (473 nm). Esta imagen fue tomada luego de irradiar la muestra durante 8 h (70 mW/cm^2). La forma circular del área fotoblanqueada (diámetro $\approx 2 \text{ mm}$) se corresponde con la forma circular del haz láser. Es importante mencionar que dichos efectos pueden verse sobre los materiales a simple vista luego de los primeros diez minutos de exposición. Sin embargo, como se analizará más adelante, el área blanqueada aumenta con el tiempo de exposición y por lo tanto se eligió esta imagen para que el efecto sea más evidente.

Para realizar un análisis adecuado de los resultados es necesario tener presentes las observaciones hechas hasta el momento:

(1) La exposición de los compuestos al haz de lectura conlleva cambios de mor-

fología en ambos compuestos (figura 4.5).

(2) El máximo nivel de birrefringencia alcanzado para el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs es varias veces menor que el alcanzado para epoxi/DO3 (figura 4.4).

(3) La velocidad a la que se induce birrefringencia en cada material varía con el número de ciclo (es decir, depende del tiempo que estuvo irradiada la muestra); y además difiere para ambos materiales entre sí (figura 4.3).

Las subsecciones siguientes desarrollan separadamente las posibles causas que permitirían explicar los resultados descritos en los puntos (1), (2) y (3). El orden elegido para tratar los tres aspectos pretende simplificar la lectura de los resultados.

El fotoblanqueo como causa de la disminución progresiva de la birrefringencia

A partir de los resultados mostrados en la figura 4.3 y la figura 4.4 se ve claramente que la respuesta óptica disminuye con el número de ciclo. Este hecho se puede relacionar con la cantidad de moléculas de colorante que pueden fotoisomerizar: menor es la respuesta óptica alcanzada, menor la cantidad de moléculas de colorante disponibles. Simultáneamente, se observan efectos de fotoblanqueo en ambos compuestos como ya se mencionó. Muy sugerentemente, este cambio morfológico lleva a pensar que el fotoblanqueo podría ser la causa de la pérdida progresiva de respuesta óptica. Sin embargo, para hacer esta afirmación es necesario evaluar si existe una correlación entre el tamaño del área fotoblanqueada y la cantidad de moléculas que dejan de estar activas para fotoisomerizar calculada a partir de los resultados experimentales de las curvas de transmitancia.

En la figura 4.6 se muestra un gráfico típico de la transmitancia de un área fotoblanqueada en un compuesto de epoxi/DO3 (120 min). Para cuantificar la cantidad de moléculas que sufrieron fotoblanqueo se analizaron los perfiles de intensidad de las imágenes de las áreas fotoblanqueadas. Dichos perfiles de intensidad pueden ser ajustados por funciones gaussianas tal como se ve en la figura figura 4.7. La figura 4.7 muestra dos perfiles de intensidad junto con sus ajustes gaussianos co-

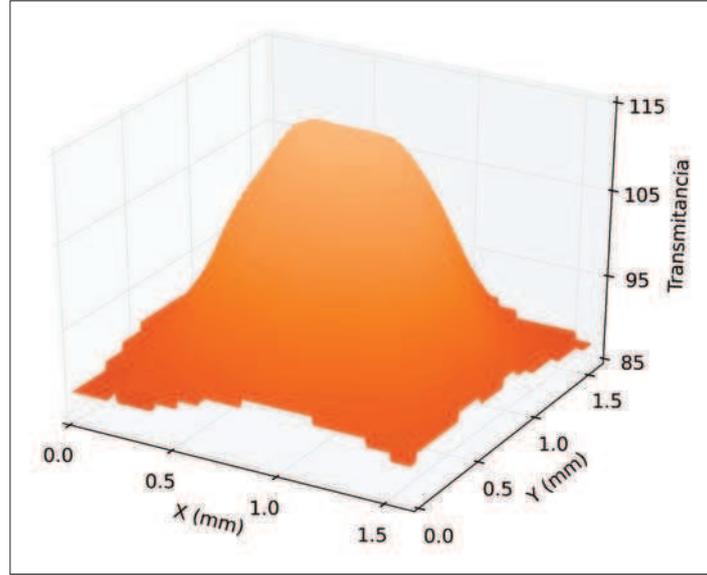


Figura 4.6: Mapa de intensidad de una imagen correspondiente a un área fotoblanqueada para epoxi/DO3 irradiado 120 min.

respondientes luego de exponer los compuestos al haz de escritura (473 nm; 70 mW). Los perfiles de intensidad corresponden al compuesto epoxi/DO3 durante 120 min de exposición (figura 4.7a) y al compuesto epoxi/DO3 durante 8 h de exposición (figura 4.7b). Vale la pena aclarar que en la figura 4.7b el ajuste gaussiano no es tan bueno como en la figura 4.7a. Este efecto se observó en todos los perfiles de intensidad que corresponden a áreas fotoblanqueadas por tiempos mayores a 3 h y la razón se debe a posibles efectos no lineales que pueden aparecer para tiempos largos de exposición. Sin embargo, se utilizó la función gaussiana en todos los casos para contar con un criterio que permita cuantificar sistemáticamente las áreas fotoblanqueadas.

Considerando este modelo, la transmitancia en función de la coordenada radial r se escribe como:

$$t(r) = A \exp\left(\frac{-(r - r_m)^2}{2\sigma^2}\right) + B \quad (4.1)$$

El parámetro A , que indica la altura de la campana de la función gaussiana aumenta para áreas fotoblanqueadas que han estado expuestas un tiempo mayor (figura 4.7a y b). Es decir, cuanto mayor es el tiempo de exposición, mayor resulta

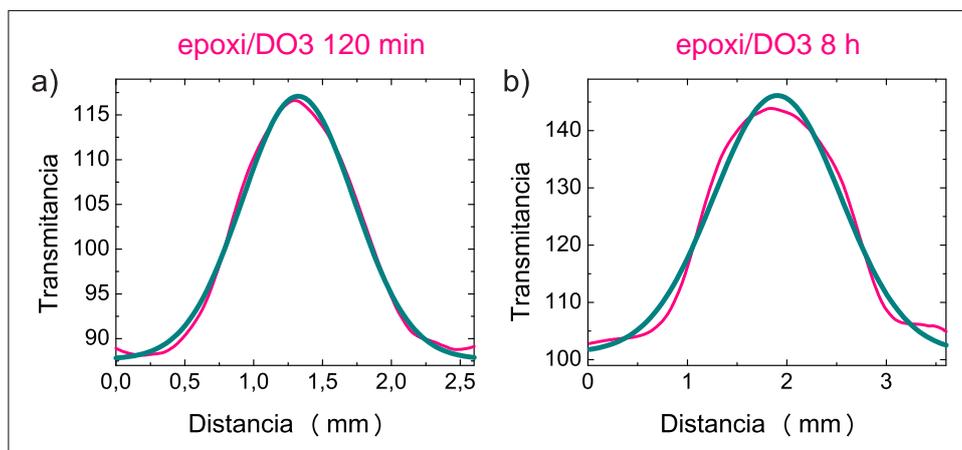


Figura 4.7: Perfiles de intensidad (rosa) y ajustes gaussianos (verde) de las áreas fotoblanqueadas para (a) epoxi/DO3 irradiado 120 min y (b) epoxi/DO3 irradiado 8 h.

el alto de la gaussiana que ajusta dicho perfil indicando que un mayor número de moléculas de colorante han sido blanqueadas.

Para correlacionar el tamaño del área fotoblanqueada y la cantidad de moléculas de DO3 que dejan de estar activas se propone un cálculo sencillo: estimar la cantidad N de moléculas de colorante expuestas a la radiación que no sufrieron fotoblanqueo a partir de las imágenes de distintas áreas fotoblanqueadas. Es decir, N representa la cantidad de moléculas que luego de la exposición a la luz continúan activas ya que no se han blanqueado. Por lo tanto, N puede calcularse como la diferencia entre las moléculas expuestas a la radiación (N_{exp}) y las moléculas que se fotoblanquearon (N_{fb}). El cálculo de las moléculas expuestas a la radiación pueden estimarse muy sencillamente a partir de la geometría del haz láser: para un haz que incide normalmente a la muestra, la cantidad de moléculas irradiadas en la superficie es proporcional al área del círculo que ilumina el haz. Es decir, si la densidad de moléculas por unidad de superficie en el compuesto fotosensible es δ , entonces la cantidad de moléculas expuestas es $\pi R^2 \delta$. Donde debido al perfil gaussiano del haz láser es pertinente tomar como valor de $R = 2\sigma$ donde σ es la desviación standard de la gaussiana que describe el perfil del haz.

Para el cálculo de la cantidad de moléculas fotoblanqueadas N_{fb} es necesario realizar dos suposiciones. En primer lugar, la densidad de moléculas fotoblan-

queadas es una función lineal de la función transmitancia $t(r)$: $\delta_{fb} = at(r) + b$ ($a > 0$). En segundo lugar, cuando la transmitancia es máxima, entonces la densidad de moléculas por unidad de superficie que podrían ser fotoblanqueadas debe tomar un valor máximo δ_{max} y por lo tanto es razonable suponer que δ_{max} coincida con la densidad total de moléculas expuestas δ . Esta última hipótesis representa una de las dos condiciones necesarias para obtener la expresión completa de δ_{fb} . La otra condición se desprende de pedir que $\delta_{fb} = 0$ para la mínima transmisión. Dado que la función transmitancia está representada por una función gaussiana, la transmisión mínima corresponde al valor B de la ecuación (4.1). Resolviendo el sistema de ecuaciones y utilizando la expresión para $t(r)$ de la ecuación (4.1), sólo resta realizar la integral bidimensional de δ_{fb} para obtener N_{fb} . Esta integral resulta ser $\delta 2\pi\sigma_{fb}^2$. En este caso, σ_{fb} es la desviación standard de la función gaussiana que mejor ajusta la transmitancia de cada perfil fotoblanqueado. Es decir, hay un valor de σ_{fb} por cada área fotoblanqueada en el compuesto.

En resumen, para calcular la cantidad N de moléculas de colorante expuestas a la radiación que no sufrieron fotoblanqueo hay que calcular la diferencia entre la cantidad de moléculas expuestas a la radiación: $\pi(2\sigma)^2\delta$, y las que fueron fotoblanqueadas: $\delta 2\pi\sigma_{fb}^2$. Esta diferencia puede escribirse como:

$$N = 2\pi\delta(2\sigma^2 - \sigma_{fb}^2)$$

Si existe una correlación entre la cantidad de moléculas no fotoblanqueadas y el máximo nivel de birrefringencia inducido entonces debe cumplirse:

$$(2\sigma^2 - (\sigma_j)_{fb}^2) = a_{ji} (2\sigma^2 - (\sigma_i)_{fb}^2)$$

Donde $((\sigma_{i,j})_{fb})$ es la desviación estándar de la distribución gaussiana que ajusta el perfil de intensidad del área fotoblanqueada en el ciclo i , j respectivamente. La constante a_{ji} es la constante de proporcionalidad entre el máximo nivel de birrefringencia alcanzado en el ciclo i y el j que surge de los resultados de la figura 4.3 (o bien la figura 4.4). Por ejemplo, esta expresión para los ciclos 1 y 7 es tal que $a_{ji} = a_{7,1} = 0,55$ lo cual coincide con la relación entre el valor máximo de birrefringencia alcanzado entre el ciclo 7 y el 1. De las imágenes de las área fotoblanqueadas pueden calcularse $(\sigma_7)_{fb}^2 = 0,33 \text{ mm}^2$ y $(\sigma_1)_{fb}^2 = 0,15 \text{ mm}^2$ y de las especificaciones

del láser, $\sigma_{exp}^2 = 0,75^2 \text{ mm}^2$. Con estos valores, se verifica la igualdad. Este cálculo se realizó para las distintas áreas fotoblanqueadas y su correspondiente valor de máxima respuesta óptica y en todos los casos se verificó que se cumplen las igualdades, por lo que se puede establecer que existe una correlación entre el tamaño de las áreas blanqueadas y la pérdida de respuesta óptica. Un estudio similar se realizó para la muestra con nanotubos de carbono obteniéndose una correlación entre el tamaño del área blanqueada y la respuesta óptica como en el caso anterior.

Efecto de la adición de nanotubos de carbono: máximo nivel de birrefringencia

Los máximos valores de transmitancia alcanzados durante los experimentos de birrefringencia para los 7 ciclos se muestran en la figura 4.4 para cada compuesto. El hecho que el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs alcance un valor menor sugiere que en este material hay una menor cantidad de moléculas de DO3 disponibles para fotoisomerizar debido al π - π *stacking* entre los nanotubos y el DO3. Este efecto se hace evidente en el fenómeno de fotoblanqueo ya que en el caso del compuesto epoxi/DO3 el fotoblanqueo es mayor que en el caso del nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs en donde hay menos colorante disponible.

La figura 4.8 muestra dos perfiles de intensidad junto con sus ajustes gaussianos correspondientes luego de exponer los compuestos al haz de escritura (473 nm; 70 mW). Los perfiles de intensidad corresponden a áreas fotoblanqueadas de: el compuesto epoxi/DO3 irradiado 8 h (figura 4.8a) y el nanocompuesto epoxi/DO3/-MWCNTs irradiado 8 h (figura 4.8a). Los ajustes gaussianos de los perfiles de intensidad (figura 4.8) indican que el parámetro A (altura de la función gaussiana, ecuación (4.1)) para el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs es un 22 % menor que para el compuesto epoxi/DO3. Este resultado sugiere que en el nanocompuesto hay menos moléculas de DO3 que se fotoblanquean.

Sin embargo, asumiendo que en la fotoisomerización participan todas las moléculas de colorante disponibles, los resultados de la respuesta óptica indican que en el nanocompuesto hay un 87 % menos de moléculas disponibles para fotoisomerizar que en el caso de epoxi/DO3 (figura 4.4). La razón de esta diferencia puede estar en el comportamiento del colorante frente a la radiación electromagnética a la que

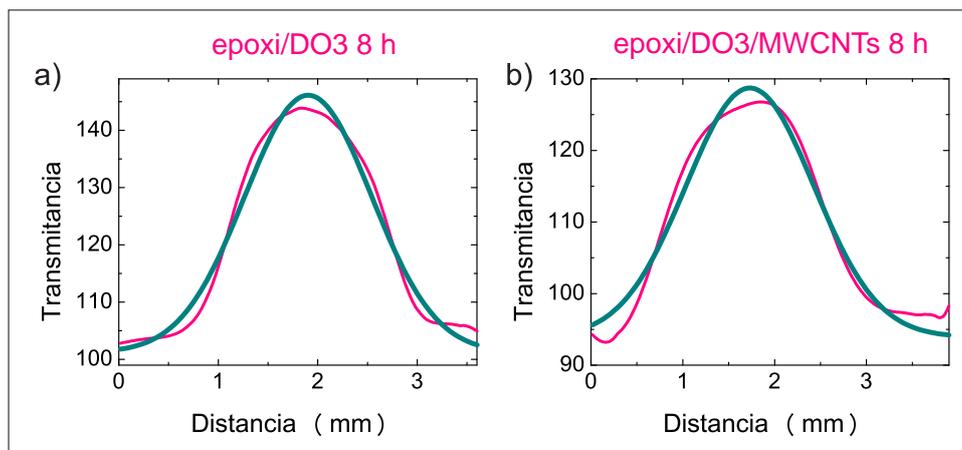


Figura 4.8: Perfiles de intensidad (rosa) y ajustes gaussianos (verde) de las áreas fotoblanqueadas para (a) epoxi/DO3 irradiado 8 h y (b) epoxi/DO3/MWCNTs irradiado 8 h.

se exponen los compuestos. La potencia del láser permitiría que algunas de las moléculas de DO3 que inicialmente estaban en las vecindades de los nanotubos, queden disponibles para participar de la fotoisomerización luego de ser expuestas a la radiación. Una posible explicación de este fenómeno es que la interacción π - π entre MWCNTs y moléculas de DO3 es una interacción débil con lo cual es probable que la radiación induzca una ruptura de ese enlace. De las moléculas de colorante desprendidas, una proporción de estas moléculas sufrirán un proceso de fotoblanqueo. En definitiva, en el nanocompuesto existen tres procesos: la fotoisomerización de las moléculas de colorante disponibles, el fotoblanqueo de moléculas de colorante y además, el desprendimiento de las moléculas de colorante de las paredes de los nanotubos por la acción del láser incidente.

Por otra parte, si la exposición del nanocompuesto al haz de escritura permite la ruptura del enlace π - π entre nanotubos y moléculas de DO3 entonces se esperaría un aumento en el número de moléculas de colorante disponibles a medida que pase el tiempo de exposición. Sin embargo, el proceso de fotoblanqueo compite disminuyendo la cantidad de moléculas disponibles para fotoisomerizar. El resultado de estos dos efectos, se visualiza en una pendiente más suave en el caso del nanocompuesto (figura 4.4). Es decir, el desprendimiento progresivo de moléculas de DO3 de las vecindades de los nanotubos a medida que se irradia el material

aporta a la cantidad final de moléculas de colorante activas para fotoisomerizar.

Efecto de la adición de nanotubos de carbono: velocidad a la que se alcanza la máxima birrefringencia

Tal como se mencionó anteriormente, de la figura 4.3 puede verse que la velocidad de crecimiento de la transmitancia es distinta cuando se comparan: **(a)** ciclos de escritura sucesivos de un mismo compuesto y **(b)** el ciclo 1 de epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs.

Para cuantificar dicha velocidad, es posible ajustar la señal transmitida, S , según la función biexponencial:

$$S = A_0 [1 - \exp(-t/\tau_r)] + B_0 [1 - \exp(-t/\tau_l)] + C_0 \quad (4.2)$$

De acuerdo con esta expresión, A_0 y B_0 son factores de peso; $\tau_{r,l}$ representan los tiempos característicos asociados a dos procesos, uno rápido y uno lento respectivamente y C_0 es el valor asintótico al cual llega la señal.

(a) *Velocidad de ciclos sucesivos para cada compuesto.*

Como la región donde están visibles los cambios de la respuesta óptica está limitada por tiempos donde no domina ni el fenómeno rápido ni el lento (figura 4.3), entonces no es claro que el comportamiento global esté bien descrito únicamente por las constantes τ_r y τ_l . En su lugar, comparamos los tiempos a los que se alcanza un determinado porcentaje del valor asintótico de la birrefringencia. Para cada ciclo se tomaron los valores de tiempo t para el cual la respuesta óptica alcanza el 90 % de su valor asintótico. Este análisis se puede realizar para los 7 ciclos en cada compuesto: epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs.

En el caso del compuesto epoxi/DO3 se encontró que el ciclo número 1 es el más rápido, alcanzándose el 90 % de la señal asintótica en un tiempo $t_1=12$ min. Para el ciclo siguiente ese tiempo aumenta ($t_2=14$ min) hasta mantenerse constante (≈ 22 min) para los ciclos 3 a 7. Este resultado podría explicarse si se considera que inicialmente hay una concentración de moléculas de colorante en donde la interacción entre cromóforos es relevante. Las moléculas de DO3 tienen un momento dipolar cuya magnitud cambia según la molécula se encuentre en una u otra conformación (*trans* o *cis*). El campo eléctrico de cada dipolo afecta los alrededores induciendo

la fotoalineación de moléculas adyacentes. Más aún, ocurren cambios locales del volumen libre cuando las moléculas se alinean y eso aumenta la movilidad de las moléculas vecinas. Simultáneamente al efecto de fotoalineación, ocurre un efecto de fotoblanqueado que disminuye la densidad de moléculas de colorante activas en la zona iluminada. El fotoblanqueado modifica los entornos de las moléculas de colorante disminuyendo los efectos locales entre moléculas vecinas. Finalmente, se alcanza una densidad de moléculas de colorante más allá de la cual la velocidad de crecimiento de la señal es constante.

Para el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs se obtuvo una tendencia distinta para los tiempos necesarios para alcanzar el 90 % del valor asintótico respuesta óptica. Contrariamente a lo obtenido para el compuesto epoxi/DO3, para el nanocompuesto el ciclo 1 es el ciclo más lento ($t_1=31$ min). Esto es esperable al ver la curva para la respuesta óptica del ciclo 1 en la figura 4.3 es la única que no alcanza el valor asintótico. Los ciclos siguientes presentan tiempos más cortos que no varían entre sí (≈ 23 min). Una posible explicación para esta tendencia en la disminución del tiempo de crecimiento de la respuesta óptica puede darse a partir del fenómeno de desprendimiento de moléculas de colorante por acción de la luz. Sería esperable que si la exposición del nanocompuesto a la radiación electromagnética permite la ruptura del enlace π - π entre nanotubos y moléculas de DO3 entonces éstas estarían disponibles después de ser irradiadas. Dicho de otro modo, inicialmente, las moléculas de colorante en los entornos de los nanotubos de carbono se verían afectadas para la fotoisomerización y durante la exposición a la luz se llevaría a cabo el desprendimiento de alguna de ellas, reflejándose como un aumento de la velocidad de crecimiento de las respuestas ópticas de los ciclos 2 al 7.

(b) *Comparación de la velocidad de los ciclos 1 para cada compuesto.*

De la figura 4.3 puede verse que la velocidad a la cual se fotoinduce birrefringencia en el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs es menor que para el compuesto epoxi/DO3. Según al análisis de la velocidad de la respuesta óptica, y tal como se mencionó en los dos últimos párrafos, los tiempos en los que la respuesta óptica alcanza el 90 % del valor asintótico son 12 min y 31 min para el compuesto epoxi/DO3 y para el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs, respectivamente. El hecho que se obtengan velocidades menores para el nanocompuesto, se debe esen-

cialmente al impedimento estérico introducido por los nanotubos de carbono que por sus dimensiones características, generarán un impedimento estérico considerable en el material. En particular, la adición de estas nanoestructuras modifica el material afectando el entorno de las moléculas de colorante y por lo tanto, el comportamiento temporal de la respuesta óptica del compuesto.

4.3.3. El efecto de la temperatura en la respuesta óptica

Durante los últimos dos apartados se incluyó una explicación plausible de los resultados en la cual se supone un desprendimiento de moléculas de DO3 de los entornos de los nanotubos como consecuencia de la exposición a la luz. Esta explicación se sustenta por la naturaleza débil de la interacción π - π entre MWCNTs y moléculas de colorante, que a energías moderadas podría perderse. Para evaluar si se pueden activar las moléculas que están en las proximidades de los nanotubos de carbono se propone calentar la muestra y medir su respuesta óptica. A una dada temperatura se mostró que al irradiar la muestra en dos ciclos sucesivos, en el segundo ciclo, el valor de la máxima respuesta óptica disminuye una proporción importante con respecto al primer ciclo. Si después del primer ciclo, se pueden activar térmicamente moléculas que antes no habían participado de la fotoisomerización, se apreciaría un segundo ciclo con una mayor respuesta óptica que en el caso anterior.

La figura 4.9 muestra la respuesta óptica de dos ciclos ópticos realizados sucesivamente sobre una misma área del nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs. La primera medición se realizó a 25 °C. Una vez finalizada la medición, se elevó la temperatura hasta 85 °C. Cuando transcurrió el tiempo necesario para asegurar la estabilidad térmica de la muestra, se comenzó con la medición del segundo ciclo. Cada ciclo incluye un proceso de escritura, uno de relajación y uno de borrado con luz circularmente polarizada que se realizaron durante 60 min, 5 min y 5 min, respectivamente. Como se puede ver de la figura 4.9 los ciclos a 25 °C y 85 °C presentan un comportamiento similar. Más precisamente, un ajuste biexponencial de los procesos de escritura resulta en un mismo valor asintótico para ambos indicando que no hay pérdida de la respuesta óptica. El hecho que la respuesta óptica no disminuya entre uno y otro ciclo indica que la temperatura permitió la fotoi-

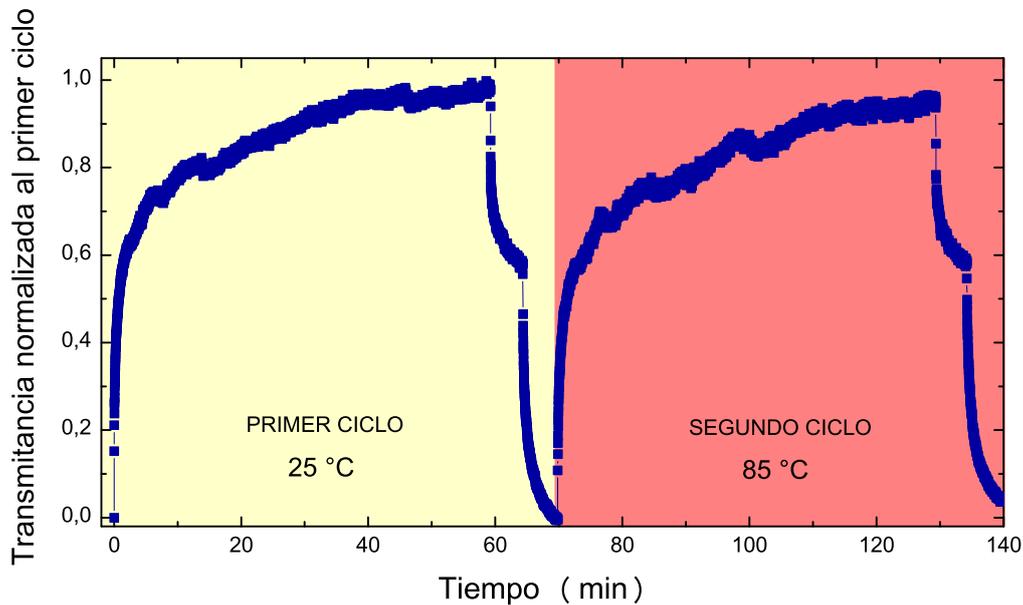


Figura 4.9: Respuesta óptica del nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs: el primer ciclo se realizó a 25 °C y el segundo a 85 °C.

somerización de moléculas de DO3 que a temperatura ambiente no isomerizan. Este resultado permite afirmar que existen moléculas de colorante que pueden ser activadas térmicamente conduciendo a una respuesta óptica mayor. Debido a la atracción electrostática entre MWCNTs y moléculas de DO3, y considerando que la interacción π - π es una interacción débil, es pertinente pensar que sean las moléculas de DO3 de los entornos de los nanotubos las que pueden ser activadas por temperatura.

4.4. Conclusiones

Se sintetizaron satisfactoriamente compuestos fotosensibles de resina epoxi con DO3 (epoxi/DO3) y nanocompuestos de resina epoxi con DO3 y nanotubos de carbono (epoxi/DO3/MWCNTs) y se estudió su respuesta óptica. La respuesta óptica se estudió en dos condiciones: baja potencia y potencia mayor que un cierto umbral para el cual se comenzaban a observar efectos de fotoblanqueo. Para la menor intensidad de radiación se observó que los materiales tienen una respuesta

típica de los materiales conteniendo azobencenos. Es decir, en ambos materiales es posible fotoinducir birrefringencia, que se pierde parcialmente cuando se obtura el láser de escritura y luego el material puede re-escribirse. La adición de nanotubos de carbono disminuyó la respuesta óptica (tanto el máximo nivel de birrefringencia alcanzado como la velocidad para inducir dicha birrefringencia) con respecto al material fotosensible epoxi/DO3. Para una potencia de radiación mayor (70 mW), la disminución progresiva de la respuesta óptica en ambos tipos de compuestos (epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs) coincide con cambios morfológicos en la coloración de los materiales (fotoblanqueo) que pueden ser observados a simple vista. Más aún, se estableció que existe una correlación entre el tamaño de las áreas fotoblanqueadas y la pérdida de respuesta óptica. Si bien los efectos de fotoblanqueo se observaron en ambos compuestos, la pérdida de respuesta óptica entre ciclos ópticos consecutivos en el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs se realiza de forma suave, evidenciando que la adición de nanotubos de carbono disminuye la cantidad de moléculas que sufren fotoblanqueo entre ciclos sucesivos. Una explicación plausible de este fenómeno se realizó teniendo en cuenta la interacción que existe entre nanotubos de carbono y moléculas de colorante y la posibilidad de su ruptura a través de intensidades altas de radiación (70 mW/cm^2). Para evaluar si existen moléculas de colorante en las vecindades de los nanotubos de carbono que estén impedidas de fotoisomerizar se realizó una medición a mayor temperatura y se la contrastó con una medición anterior a temperatura ambiente: dado que no se registró pérdida de la respuesta óptica se evidenció que es posible activar moléculas térmicamente que aporten al valor final de la respuesta óptica.

Capítulo 5

Materiales compuestos biodegradables conteniendo nanotubos de carbono y azobencenos

El objetivo de esta parte de la tesis es mostrar que la adición de una cantidad pequeña de nanotubos de carbono en un polímero fotosensible fabricado con ácido poliláctico y Disperse Orange 3 mejora la respuesta óptica del material en un amplio rango de temperaturas. La mejora de la respuesta óptica se refleja como un aumento en el grado de anisotropía óptica fotoinducida y como un aumento de la velocidad a la cual se induce dicho efecto.

*En este quinto capítulo de la tesis se muestra el primer estudio experimental de la respuesta óptica en materiales compuestos: polímeros biodegradables/azo. Esta parte del trabajo condujo al artículo enviado a publicar recientemente a una revista internacional *Enhancement of the optical response in a biodegradable polymer/azo-dye film by the addition of carbon nanotubes.**

5.1. Motivación

La motivación de esta parte de la tesis consiste en evaluar la respuesta óptica de materiales fotosensibles cuya matriz polimérica es un polímero termoplástico como el PLA. El PLA no sólo es un polímero transparente si no que además resulta muy atractivo para trabajar ya que es de fácil manipulación, alta disponibilidad y tiene la particularidad de ser biodegradable. Estas características convierten al PLA en un material matriz sumamente interesante para explorar las posibilidades de desarrollar materiales fotosensibles que se adecuen a las tendencias internacionales que incentivan el uso de materiales amigables con el medio ambiente.

5.2. Métodos experimentales

Se prepararon dos tipos distintos de materiales de matriz polimérica y azo colorante: uno con ácido poliláctico y el azo colorante DO3 (PLA/DO3) y otro con ácido poliláctico, DO3 y nanotubos de carbono (PLA/DO3/MWCNTs).

5.2.1. Materiales

El polímero matriz utilizado en este estudio es ácido poliláctico en todos los casos. El PLA se recibió en pequeños aglomerados (*pellets*) cuya composición contiene 10 % de la forma D- y 90 % de la forma L- (Shenzhen Bright China Industrial Co. Ltd, China). Los pesos moleculares promedios en peso y en número del PLA son $67.600 \text{ g.mol}^{-1}$ y $49.900 \text{ g.mol}^{-1}$, respectivamente. El colorante DO3 se utilizó tal como fue recibido, sin tratamientos adicionales (Sigma-Aldrich). Los nanotubos de paredes múltiples (Nanocyl NC3100) son los mismos que se utilizaron para el estudio reportado en el capítulo anterior. Como en esa oportunidad, los MWCNTs se secaron en horno de vacío a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h y se dejaron en vacío a temperatura ambiente hasta su utilización. Como solvente se utilizó cloroformo (Biopack, Argentina) ya que tanto el DO3 como el PLA son solubles en él y porque también es posible obtener dispersiones estables de MWCNTs en una solución DO3/cloroformo.

5.2.2. Preparación de las muestras

PLA/DO3. Se prepararon muestras conteniendo 0,25 wt % de DO3. Para ello 0,0025 g de DO3 se dispersaron en 50 mL de cloroformo utilizando un sonicador de batea. Después de 60 min se agregó 1 g de PLA a la solución y la sonicación continuó por otros 60 min. Inmediatamente después, la solución final se colocó en platos *Petri* de vidrio de base plana. El material se dejó secar por 24 h a temperatura ambiente. Por último, las muestras se secaron en un horno de vacío a 40 °C por dos días y luego a 60 °C por 24 h.

PLA/DO3/MWCNTs. Para la fabricación de estos nanocompuestos se utilizó un protocolo similar al descrito previamente. La única diferencia es que en este caso, se agregaron 0,0005 g de MWCNTs junto con 0,0025 g de DO3 en 50 mL de cloroformo. Se continuó con la sonicación durante 60 min y luego se continuó con el mismo proceso utilizado para la fabricación de PLA/DO3.

Matriz de PLA. Un material de PLA únicamente sin DO3 ni MWCNT se preparó siguiendo el mismo protocolo incluyendo el proceso de secado. la matriz de PLA es una película transparente y no es fotosensible ya que no contiene colorante. Sin embargo, la matriz de PLA fue preparada a los efectos de evaluar cambios en las propiedades físicas introducidas por la adición de DO3 y MWCNTs.

El espesor de todos los materiales, medidos con calibre digital, es $(75 \pm 5) \mu\text{m}$.

La remoción completa de solvente residual de las muestras fue confirmada a través de ensayos de termogravimetría.

5.2.3. Caracterización

La temperatura de transición vítrea de PLA/DO3, PLA/DO3/MWCNTs y la matriz de PLA se determinó por ensayos mecánicos-dinámicos y asimismo por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La cristalinidad de los tres materiales se evaluó mediante ensayos de difracción de rayos X. Se determinaron las curvas de tensión-deformación de los materiales utilizando una máquina Instron para ensayos de tracción. Se realizaron ensayos de espectroscopía infrarroja y de espectroscopía UV-vis de todos los materiales.

Los experimentos para inducir anisotropía óptica se realizaron a distintas temperaturas utilizando un dispositivo experimental como el que se muestra en la

figura 4.1 del capítulo anterior. Cada medición comenzaba luego de 15 min de la estabilización de la temperatura. La temperatura se varió en pasos de 5 °C entre 20 y 75 °C para PLA/DO3 y desde 20 °C a 45 °C para el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs. Para temperaturas cercanas a la Tg de cada material la agitación térmica es más relevante y compite con el proceso de fotoalineación de los azobencenos. En particular, más allá de la Tg, los niveles de anisotropía óptica alcanzados decrecen notablemente. Para cada temperatura, las muestras se irradiaron con el láser de escritura durante 1.5 h. Luego de 1.5 h de fotoinducir anisotropía, el láser de escritura se bloqueó y se continuaron las mediciones durante otros 30 min para evaluar la pérdida de alineación por relajación. En todos los casos, la potencia de escritura se fijó en 1 mW.

5.3. Resultados y discusión

En la figura 5.1 se muestra la curva de la tangente de pérdida, $\tan \delta$, en función de la temperatura para la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs. Para la matriz de PLA, la Tg es de 54 ± 1 °C, para PLA/DO3 es de 59 ± 1 °C (aumentó 5 °C) y para PLA/DO3/MWCNTs 40 ± 1 °C. Es sabido que un aumento en la Tg de un material implica un menor volumen libre siempre que no haya reacciones químicas laterales, como por ejemplo, por entrecruzamiento químico. Las diferencias en las temperaturas de transición vítrea entre la matriz de PLA y PLA/DO3 pueden explicarse en términos de la densidad de empaquetamiento de las moléculas de DO3 en el polímero. Según está reportado en la literatura [53], el grupo amino del DO3 podría interactuar con el grupo éster del PLA, dando lugar a interacciones entre el DO3 y el PLA. Por lo tanto, la adición de DO3 en el PLA podría generar un arreglo más compacto, reduciendo el volumen libre y produciendo un aumento en la Tg del PLA/DO3 con respecto a la matriz de PLA.

En el caso del nanocompuesto, PLA/DO3/MWCNTs, la adición de MWCNTs introduce dos procesos distintos. Uno de ellos es el efecto estérico que generan los nanotubos de carbono en las cadenas poliméricas y que naturalmente puede asociarse con un incremento del volumen libre (disminución de la Tg en el material). El otro proceso está asociado a la interacción π - π entre los MWCNTs y las moléculas de DO3 [39]. El resultado de esta interacción conduce a un organización diferente

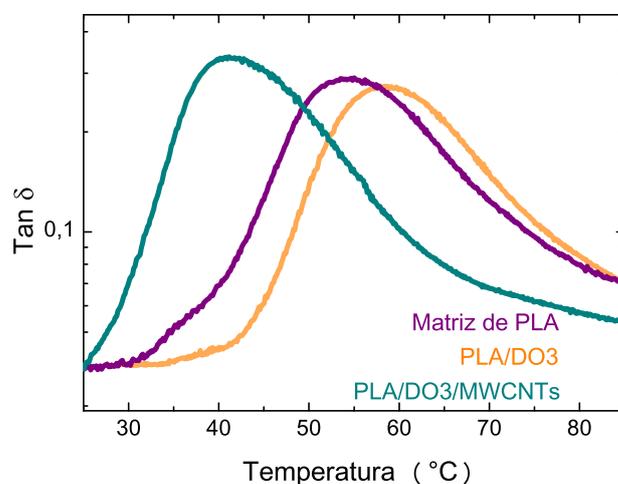


Figura 5.1: Tangente de pérdida en función de la temperatura para la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs.

de las moléculas de colorante en los huecos de volumen libre como consecuencia del método de preparación del nanocompuesto. Debido a la funcionalización no covalente de los MWCNTs es esperable que una menor cantidad de moléculas de DO3 estén disponibles para interactuar con el PLA. Por lo tanto, este segundo proceso también conduciría a una disminución de la Tg con respecto a la matriz de PLA.

Las diferencias relativas entre las Tg de los tres materiales (matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs) que se obtuvieron por análisis dinámico se confirmaron por DSC (figura 5.2). La determinación de la Tg usando DSC se realiza trazando las líneas de base y uniendo ambas líneas con una tercera línea que sigue la pendiente de la bajada en la ordenada. La Tg se determina como el valor medio entre las dos temperaturas correspondientes a las intersecciones de las líneas de base con la línea de bajada. Los valores de la Tg para cada uno de los tres materiales sigue la misma tendencia que la obtenida por la caracterización dinámica: la Tg de PLA/DO3 es mayor a la de la matriz de PLA (por alrededor de 5 °C) y la Tg de nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs es mucho menor que la obtenida para los otros materiales. Ambos métodos experimentales arrojaron diferencias relativas entre las Tg de cada material que son comparables. Sin embargo, los valores exactos

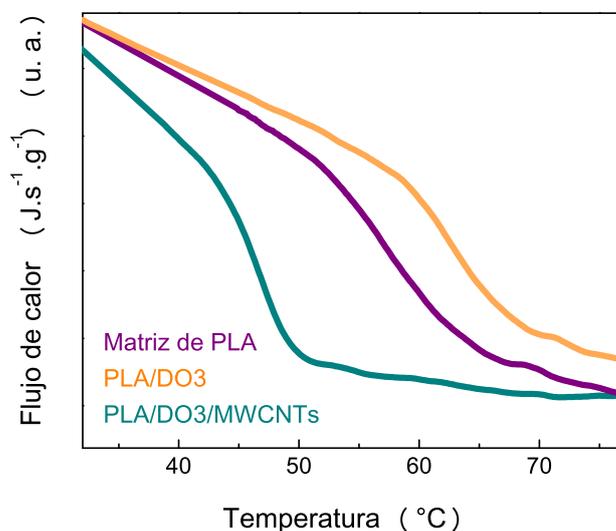


Figura 5.2: Curvas de DSC para la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs.

de la T_g que se obtienen por ambos métodos no coinciden. Los valores de las T_g que se obtienen por DSC son mayores que los que se obtienen con DMTA. Debido a que la determinación de la T_g de un material depende fuertemente de la velocidad de calentamiento, las diferencias encontradas para los valores exactos de las T_g puede deberse a que las velocidades de calentamiento fueron muy distintas para cada experimento: $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ usando DSC y $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ usando DMTA.

En la figura 5.3 se muestran las curvas de tensión-deformación para la matriz de PLA, PLA/DO3 y el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs. Como se observa de los resultados, la matriz de PLA tiene un comportamiento frágil, ya que no sufre deformación plástica significativa. El agregado de DO3 implica una mayor ductilidad. Sin embargo, el resultado más significativo de este ensayo se observa para el nanocompuesto mostrando un aumento notorio de la deformación plástica. Este comportamiento, entendido como un aumento de la ductilidad del compuesto puede deberse a la posibilidad de una mayor movilidad de las cadenas poliméricas; ya que la T_g del nanocompuesto está pocos grados por encima de la temperatura ambiente (figura 5.1). Es importante resaltar que los materiales dúctiles presentan una ventaja práctica que los vuelve más atractivos para procesos industriales ya

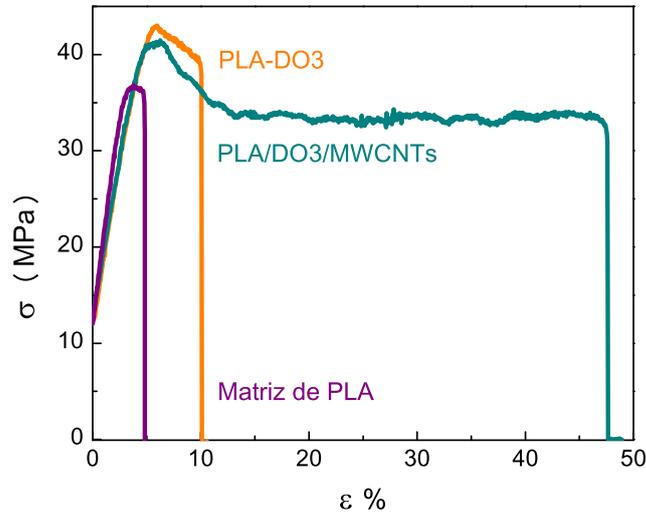


Figura 5.3: Curvas de tensión-deformación para la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs.

que soportan métodos de fabricación plástica.

La estructura cristalina del PLA puede adoptar tres formas distintas según su proceso de fabricación: α , β y γ . La forma α constituye el polimorfo más común y corresponde a una estructura ortorrómbica [54, 55] mientras que la forma β corresponde a una estructura trigonal [56]. En la literatura se encuentran reportados picos α para ángulos de $16,7^\circ$ y $19,2^\circ$ y un pico β para un ángulo de $30,9^\circ$ [57]. En la figura 5.4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la matriz de PLA, del compuesto PLA/DO3 y del nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs. En el patrón de difracción de la matriz de PLA se observan dos picos de difracción muy pequeños que se asocian con las estructuras cristalinas α y β [57]. Un resultado distinto se obtuvo para el compuesto fotosensible PLA/DO3 en cuyo patrón de difracción mostró sólo picos de difracción correspondientes a la forma α . Este resultado indica que la presencia del colorante impide el arreglo de las cadenas en la forma β . En contraposición, el patrón de difracción del nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs presenta el pico asociado a la forma β ($30,9^\circ$). Estos resultados sugieren que la inclusión de nanotubos de carbono podría interpretarse como una *reversión* en las modificaciones introducidas por el DO3. Este efecto de

reversión puede interpretarse a partir de la π - π entre MWCNTs y DO3.

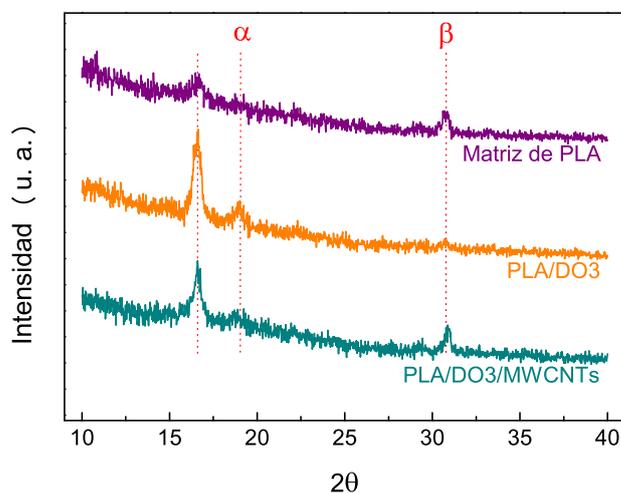


Figura 5.4: Patrones de la difracción de rayos X para la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs.

Los resultados del ensayo de DMTA sugieren que la adición de DO3 en PLA reduce el valor medio en la distribución de huecos de volumen libre. Por lo tanto, podría esperarse que el efecto de agregar DO3 al PLA afecte de alguna manera las vibraciones características del PLA. Sin embargo, la situación es muy distinta cuando se agregan MWCNTs ya que no hay fundamento fisicoquímico por el cual los nanotubos interactúen con el PLA. Cuando se adicionan MWCNTs hay una nueva distribución de las cadenas de PLA. Primero, la interacción π - π entre MWCNTs y DO3 prevalece disminuyendo las interacciones entre DO3 y PLA. Segundo, los nanotubos aumentan el volumen libre del PLA. Por lo tanto, la adición de nanotubos de carbono podría revertir los cambios producidos en los modos de vibración del PLA originados por la inclusión de DO3. Esta idea es sustentada por los ensayos de espectroscopía IR.

La figura 5.5 muestra cuatro regiones del espectro IR de manera de visualizar los cambios más significativos que fueron introducidos por la adición de DO3 o por la adición simultánea de DO3 y MWCNTs en PLA. Para cada región se muestran los espectros de la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs. En todos los casos se graficó la transmitancia en función del número de onda. La figura 5.5a

muestra el espectro en el rango 1320-1270 cm^{-1} . La banda alrededor de 1300 cm^{-1} en la matriz de PLA está asociada a la flexión (*bending*) del grupo CH [58]. En el espectro de PLA/DO3 esta banda asociada al bending del grupo CH se ve angostada y además aparece una nueva banda alrededor de 1294 cm^{-1} . Esta nueva banda en PLA/DO3 se puede asignar al modo de estiramiento del grupo C-N de la terminal C-NH₂ de la molécula de DO3 [59]. Teniendo en cuenta que el grupo amino, NH₂, del DO3 puede interactuar con el grupo éster del PLA [53], podría esperarse que la región alrededor de las frecuencias correspondientes a la vibración del grupo carbonilo (C=O) en el espectro de la matriz de PLA se modifique. Este efecto se muestra en la figura 5.5b. Como puede verse, la matriz de PLA tiene una banda alrededor de 1750 cm^{-1} que es asignada al C=O y que se ve modificada en el espectro de PLA/DO3. Además, la adición de DO3 en la matriz de PLA también modifica la banda alrededor de 1452 cm^{-1} asignada al bending asimétrico del grupo metilo del PLA (figura 5.5c). En el caso de PLA/DO3 esta banda se angosta en comparación con la matriz de PLA y además pierde un hombro alrededor de 1460 cm^{-1} . Por último, la figura 5.5d muestra el espectro IR en el rango 800-600 cm^{-1} . La banda más ancha, alrededor de 700 cm^{-1} , es asignada al bending fuera del plano del carbonilo del PLA y se ve fuertemente afectada por la adición de DO3. Probablemente esto se deba a la fuerte absorción del DO3 en 690 cm^{-1} (asignada al bending del C=C-H) [60]. Como se ve en la figura 5.5 el espectro de PLA/DO3/MWCNTs no difiere sustancialmente del espectro de la matriz de PLA. Este resultado sugiere que la adición simultánea de DO3 y MWCNTs revertiría los efectos inducidos por el agregado de DO3 únicamente. Más aún, el hecho que las bandas de DO3 no se observen para PLA/DO3/MWCNTs sugiere que la interacción DO3-MWCNTs limita los modos de vibración intrínsecos del colorante.

Como se explicó en el capítulo anterior, la interacción entre DO3 y MWCNTs puede evidenciarse mediante espectroscopía UV-vis. En la figura 5.6 se muestran los espectros de absorción de la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs. Como puede verse, el espectro de PLA tiene una banda de absorción en el UV que propia del polímero. Dicha absorción está alrededor de 231 nm y como es esperable, aparece en todos los espectros. En los espectros de PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs aparecen dos nuevas bandas de absorción: una alrededor del 273 nm y

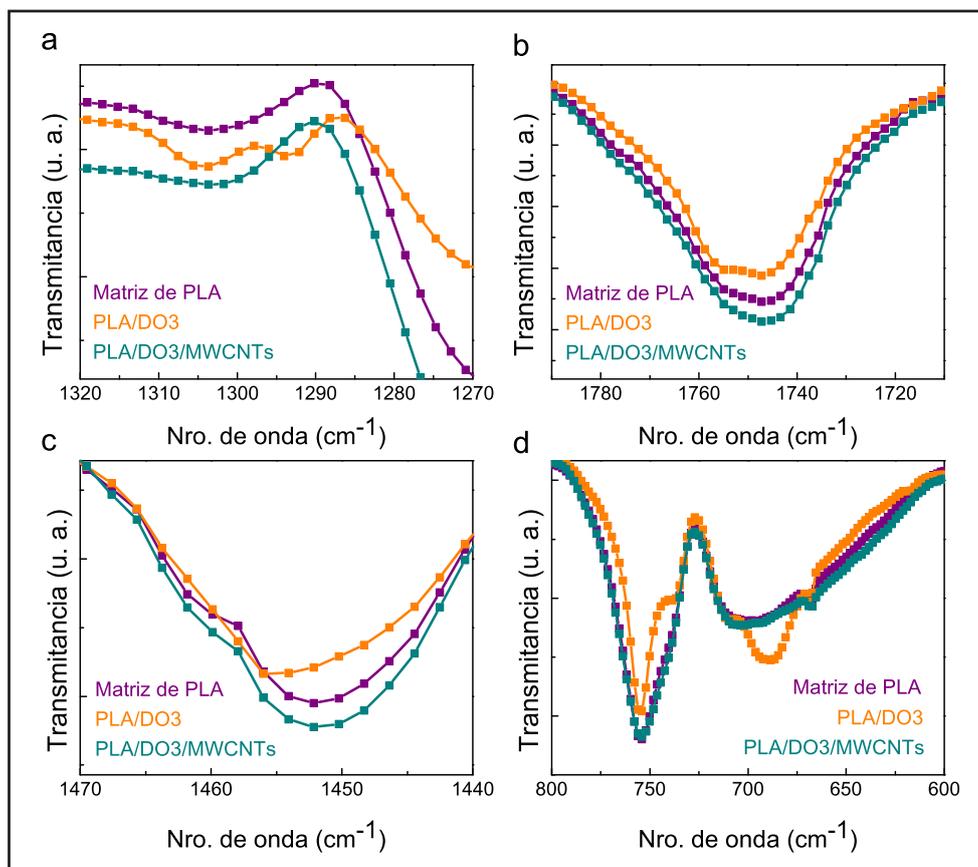


Figura 5.5: Espectros IR para la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs: (a) de 1320 a 1270 cm^{-1} (b) de 1790 a 1710 cm^{-1} (c) de 1470 a 1440 cm^{-1} y (d) de 800 a 600 cm^{-1} .

otra más ancha alrededor de 428 nm. Ambas bandas son características del espectro de DO3: la banda a menores longitudes de onda corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ asociada a los anillos benceno mientras que la banda en 428 nm corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ más fuerte asociada al grupo azo [39]. Debe notarse que la intensidad relativa de la banda en 273 nm con respecto a la banda en 428 nm es menor para PLA/DO3/MWCNTs. El hecho de que esta banda disminuya sugiere que hay moléculas de colorante para las cuales la transición electrónica $\pi-\pi^*$ está inactiva. Considerando el proceso de fabricación de los nanocompuestos y el PLA/DO3, es razonable esperar una disminución de dicha transición para aquellas moléculas de colorante que interactúan via $\pi-\pi$ *stacking* con los nanotubos de carbono.

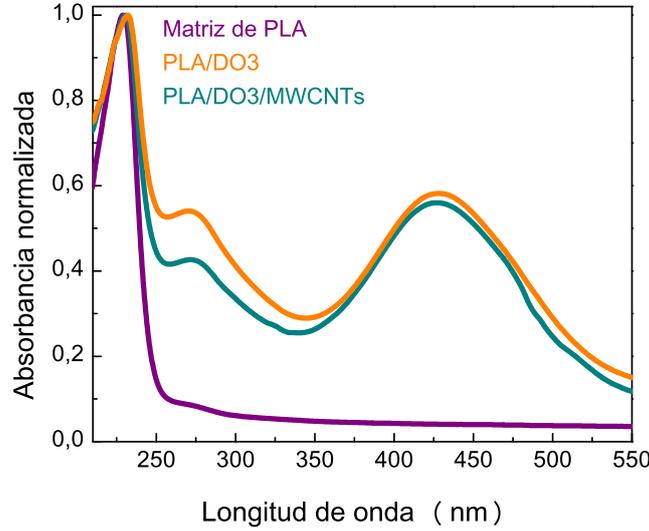


Figura 5.6: Espectro de absorción UV-vis para la matriz de PLA, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs.

Las sucesivas configuraciones *trans-cis-trans* pueden ser fotoinducidas cuando se irradia el material con luz de la longitud de onda adecuada. Si la luz está linealmente polarizada, todas las moléculas que tengan alguna componente de su momento dipolar en la dirección del eje de polarización de la luz van a sufrir fotoisomerización. Como consecuencia, luego de exponer una película con algún colorante azobenceno a la luz linealmente polarizada, habrá una acumulación gradual de moléculas en el estado *trans* con su momento dipolar en la dirección normal al campo eléctrico. De esta manera se puede fotoinducir un cierto grado de anisotropía óptica en el material. Cuando se deja de exponer el material a la luz, existe un proceso de relajación térmica por el cual se pierde parte de la anisotropía óptica alcanzada. La anisotropía óptica, Δn , se derivó de la siguiente expresión [22]:

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda}\right) \quad (5.1)$$

donde I es la señal registrada durante la medición, I_0 es la señal en una configuración tal que el polarizador y el analizador están paralelos (sin muestra en el medio), d es el espesor de las muestras y λ es la longitud de onda del láser de

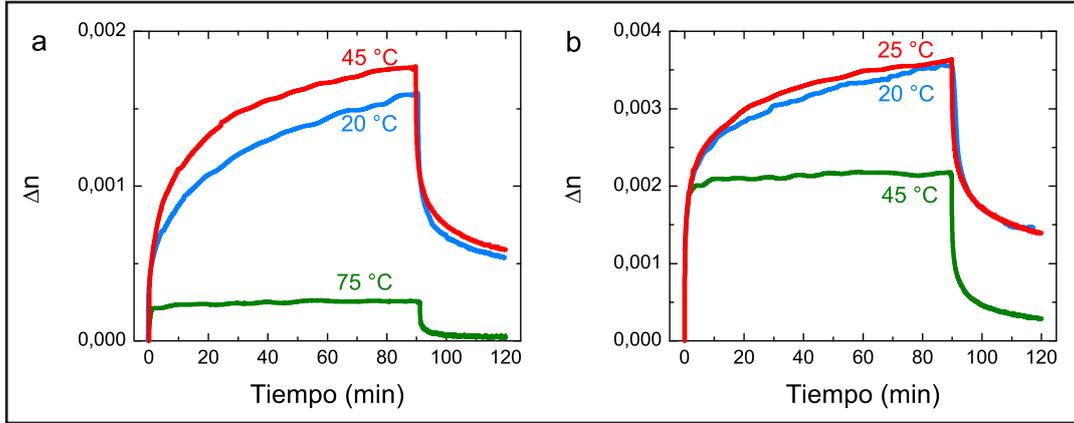


Figura 5.7: Curvas de la anisotropía fotoinducida a diferentes temperaturas para: (a) PLA/DO3 20 °C, 45 °C y 75 °C y (b) PLA/DO3/MWCNTs 20 °C, 25 °C y 45 °C.

lectura.

La figura 5.7 muestra las curvas de anisotropía óptica que se obtuvieron a distintas temperaturas para PLA/DO3 (figura 5.7a) y PLA/DO3/MWCNTs (figura 5.7b). En ambos casos se muestra la respuesta de la anisotropía óptica a tres temperaturas distintas: la curva a la menor temperatura medida (20 °C), la curva a la cual se obtuvo mayor respuesta y la curva a la máxima temperatura de medición, más allá de la cual no se detectó anisotropía óptica. En todas las mediciones, la medición comenzó cuando se encendió el láser de escritura. El tiempo de exposición al láser de escritura se mantuvo fijo en todas las mediciones con el objeto de evitar parámetros extras que interfieran con el análisis de los resultados. Luego de 90 minutos de exposición, el láser de escritura se obturó pero se continuó registrando la transmitancia del láser de lectura, para monitorear la relajación.

Como puede verse de la figura 5.7 la anisotropía óptica depende fuertemente de la temperatura. Además, la presencia de MWCNTs modifica la velocidad a la que crece la anisotropía óptica así como el máximo grado de anisotropía alcanzado. Con el objetivo de cuantificar esta velocidad de crecimiento, se puede ajustar una función biexponencial [61]:

$$\Delta n = A [1 - \exp(-k_r t)] + B [1 - \exp(-k_l t)] \quad (5.2)$$

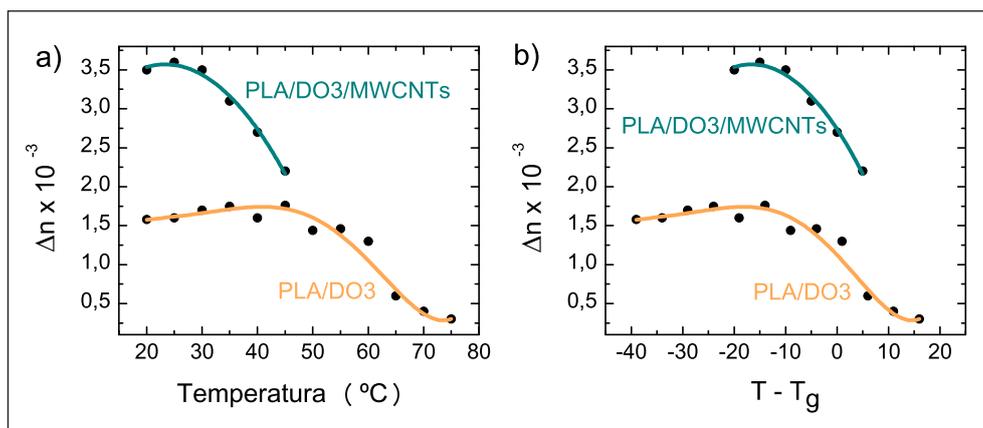


Figura 5.8: Dependencia con la temperatura de la anisotropía óptica alcanzada después de 90 min de irradiación. Las curvas superiores corresponden a los nanocompuestos PLA/DO3/MWCNTs y las inferiores a PLA/DO3. Las líneas sólidas están sólo como guías de la tendencia. (a) Anisotropía óptica vs. temperatura (b) Anisotropía óptica vs. la diferencia de temperaturas con respecto a la T_g de cada material.

donde la variable t es el tiempo de irradiación, y A y B son las amplitudes relacionadas a dos procesos distintos caracterizados por las constantes k_r y k_l respectivamente. El proceso *rápido*, de constante k_r , está relacionado a la fotoalineación de las moléculas de colorante y el proceso *lento*, caracterizado por la constante k_l , está relacionado al arreglo de las cadenas poliméricas. Cuando se comparan las curvas de anisotropía para una dada temperatura, los resultados indican que la adición de MWCNTs acelera la alineación de las moléculas de DO3 [21]. En particular, a la temperatura en donde cada material presenta el mayor nivel de anisotropía, la constante k_r para PLA/DO3/MWCNTs ($0,74 \text{ min}^{-1}$) es dos veces mayor a la obtenida para PLA/DO3 ($0,37 \text{ min}^{-1}$).

En la figura 5.8a se muestran los máximos niveles de anisotropía óptica alcanzados como función de la temperatura para ambos materiales: PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs. En muchos casos, varias propiedades de polímeros y su dependencia con la temperatura suelen expresarse en función de la diferencia de temperaturas entre la temperatura del experimento y la T_g del material. Por esta razón, en la figura 5.8b el máximo nivel de anisotropía óptica se graficaron en función de la diferencia de temperaturas $T - T_g$.

Como puede verse en la figura 5.8 PLA/DO3 muestra dos comportamientos distintos en el rango de temperaturas explorado: la anisotropía óptica crece hasta llegar a un máximo valor y luego decrece. Esto puede entenderse si se considera que existen dos procesos competitivos que están involucrados en la fotoisomerización de azobencenos dentro de una matriz polimérica. Por un lado, los procesos sucesivos de fotoisomerización conducen a la alineación de las moléculas de colorante. Por otro lado, la relajación térmica genera el efecto opuesto, ya que conduce a la desalineación de las moléculas [62]. Estos dos efectos explican el hecho de que exista un valor máximo de anisotropía óptica fotoinducida para una temperatura de trabajo de 45 °C.

Es sabido que se necesita de un mínimo volumen libre *local* para que el proceso de fotoisomerización pueda ocurrir [51,52]. A medida que la temperatura aumenta desde 25 °C a 45 °C el volumen en el cual las moléculas de colorante se fotoisomerizan también crece hasta alcanzar una distribución de volúmenes libres en donde el grado de anisotropía óptica se maximiza. Después de los 45 °C el volumen de PLA/DO3 crece drásticamente ya que su Tg está alrededor de 59 °C (cerca de la Tg la distribución de volúmenes libres crece drásticamente para cualquier material) y por lo tanto las moléculas de DO3 tienen mayor movilidad. Además, la agitación térmica aumenta y algún grado de anisotropía óptica se pierde. En consecuencia, la agitación térmica domina sobre el proceso de alineación de las moléculas de DO3 para temperaturas mayores a 45 °C en PLA/DO3.

Para el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs el comportamiento de la anisotropía óptica fotoinducida como función de la temperatura tiene un aspecto común con el de PLA/DO3 ya que presenta una respuesta máxima para un dado valor de temperatura. Este comportamiento puede explicarse considerando la existencia de los dos procesos competitivos ya mencionados. Además, los resultados pueden compararse considerando la Tg de cada material. Como se muestra en la figura 5.8b el máximo valor de anisotropía óptica se obtuvo 15 °C por debajo de la Tg de cada material. Otro aspecto en común, es que la anisotropía óptica decrece para temperaturas más allá de la Tg de cada material.

Cuando se comparan las curvas para ambos materiales fotosensibles en la figura 5.8 puede verse que el nivel de anisotropía óptica alcanzado para el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs es mayor que el obtenido para PLA/DO3 para to-

do el rango de temperaturas estudiado. En particular, la adición de MWCNTs provocó un aumento de la anisotropía óptica a temperatura ambiente del 100 %. Para PLA/DO3/MWCNTs la explicación de su mayor grado de anisotropía fotoinducida puede ser interpretada como una combinación de dos efectos. Por un lado, debido a la estructura electrónica DO3 y MWCNTs interactúan via π - π [39]. Esta interacción mantendría a las moléculas de DO3 en las cercanías de los MWCNTs evitando que estén confinadas en los huecos de volumen libre y en consecuencia cambiando la densidad de empaquetamiento de las moléculas de DO3 [21]. Por otra parte, la presencia de los nanotubos generan un impedimento estérico cambiando el arreglo de las cadenas de PLA y generando una distribución de volúmenes libres de valor medio mayor. Esto último puede relacionarse al hecho que el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs tiene una menor Tg con respecto a PLA/DO3 permitiendo que las moléculas de colorante aumenten su movilidad. Como consecuencia, se obtiene un incremento en la anisotropía óptica y en su velocidad de crecimiento (tal como se mencionó en la descripción de la figura 5.7). Otro punto que debe ser remarcado sobre los resultados de la figura 5.8 es que el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs alcanza su máximo nivel de anisotropía a temperatura ambiente.

5.4. Conclusiones

La respuesta óptica y mecánica de una matriz biodegradable (PLA) conteniendo un colorante azobenceno (DO3) puede ser notablemente aumentada por la adición de una pequeña cantidad de nanotubos de carbono. Para la respuesta óptica, este comportamiento se observa para todo el rango de temperaturas estudiado y en particular, a temperatura ambiente, la anisotropía óptica para el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs fue un 100 % mayor que la obtenida para el material sin nanotubos de carbono. En ambos materiales, PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs, las temperaturas a las cuales se obtuvo el mayor nivel de anisotropía óptica están 15 °C por debajo de sus respectivas temperaturas de transición vítrea. Más aún, cuando se comparan entre sí las curvas de anisotropía la velocidad de crecimiento para el material que contienen MWCNTs es dos veces mayor a la obtenida para el material que no contiene nanotubos. Estos resultados fueron discutidos

considerando las interacciones entre DO3, MWCNTs y PLA y la densidad de empaquetamiento de las moléculas de colorante en las cadenas poliméricas. Debido al aumento de la anisotropía óptica, su velocidad de crecimiento y su resistencia mecánica, el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs se convierte en un material interesante para el futuro desarrollo de materiales fotónicos biodegradables.

Capítulo 6

Estructuras periódicas en polímeros con azobencenos

En este capítulo de la tesis se muestran los resultados preliminares obtenidos sobre el grabado óptico de estructuras periódicas en compuestos fotosensibles que contienen azobencenos. Los materiales estudiados incluyen tanto aquellos fabricados con resina epoxi como material matriz, como aquellos fabricados con PLA. En todos los materiales fue posible inscribir ópticamente estructuras con período de algunos micrones cuya formación pudo ser monitoreada a partir de la medición de la eficiencia de difracción en función del tiempo de la red generada. Los resultados obtenidos permiten afirmar que los materiales fabricados son adecuados para realizar registros ópticos de información.

6.1. Motivación

Desde su descubrimiento [32,33], la posibilidad de inscribir estructuras periódicas generadas ópticamente en materiales poliméricos con azobencenos motivó el estudio de este tipo de compuestos para diversas aplicaciones. Originalmente, se exploró el uso de los materiales como filtros espectrales [63] y guía de ondas [64] pero en la actualidad, las implementaciones más innovadoras involucran el moldeo de materiales por contacto o nanofabricación [65,66], técnicas que apuntan a imponerse por sobre la tradicional y costosa litografía electrónica. Pese a la ex-

tensa investigación que se realizó en este tipo de materiales, es aún un desafío encontrar aquellos que presenten una mejor respuesta óptica para ser utilizados como memorias ópticas.

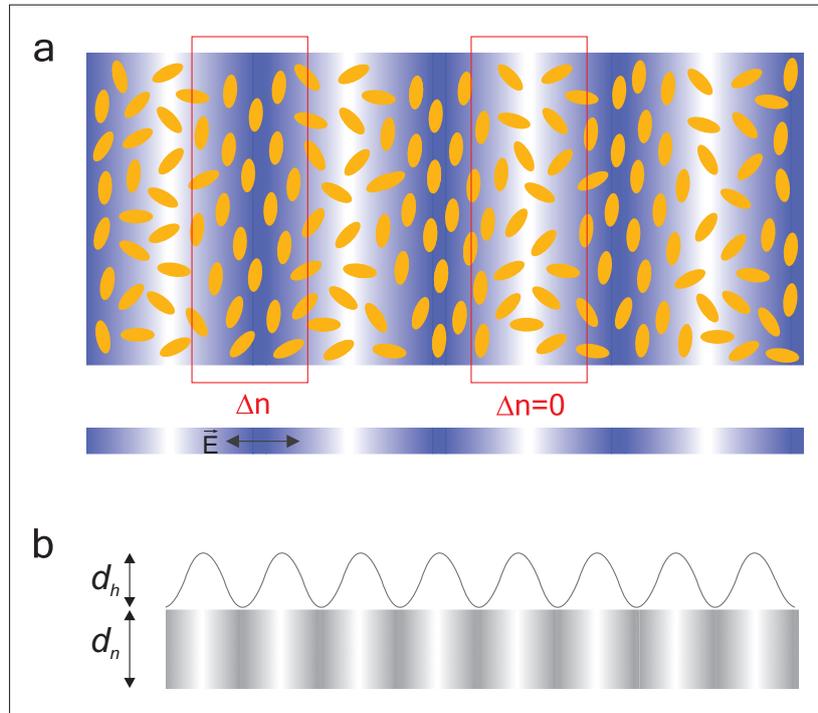


Figura 6.1: a) Esquema de la vista superior de la modulación fotoinducida del índice de refracción para una figura de interferencia incidente con polarización p . b) Esquema de la vista lateral de una estructura inscripta ópticamente: la estructura final puede considerarse como una red de modulación de superficie superpuesta en una red de modulación de índice de refracción.

En general, en este tipo de materiales el proceso de formación de estructuras periódicas mediante el grabado de figuras de interferencia es una consecuencia de la fotoisomerización de los colorantes azobenceno en las zonas donde la interferencia es máxima. Por un lado, como es dable esperar, la diferencia de intensidades en la figura de interferencia produce una modulación en el índice de refracción del material. Por otra parte, ha sido reportada la presencia de transporte de masa sobre la superficie del material lo cual produce un relieve de superficie (Surface Relief Gratings) [67]. Este fenómeno da como resultado un incremento en la eficiencia de difracción de las redes de modulación de índice. Si bien aún no está claro cuál es el

grado de contribución de ambos tipos de modulación se pueden considerar algunos modelos para explicar ambas contribuciones [67, 68]. En el caso de la modulación de índice pueden identificarse tres factores: la realineación de las moléculas (efecto dominante en el cambio de índice) [67], el cambio de índice en el polímero matriz por estiramiento de las cadenas [68] y una mayor concentración de moléculas en el estado *cis* en las zonas iluminadas [69]. El efecto de transporte de masa depende de varios factores además del tipo de material que se esté iluminando. Entre ellos caben mencionar la polarización de la luz incidente y el gradiente de intensidades. En efecto, en general cuando sobre un material fotosensible conteniendo azobencenos incide luz linealmente polarizada se produce un efecto de transporte de masa en la dirección de oscilación del campo eléctrico [70]. Por otra parte, se ha mostrado que debe haber gradiente de intensidades para que la modulación sea máxima [71]. En la figura 6.1 se muestran esquemáticamente los dos efectos mencionados (modulación de índice y modulación de altura) para este tipo de materiales. En la figura 6.1a está representada la vista superior de una red de modulación de índice de refracción por realineación de las moléculas de colorante por acción del campo. En este caso el esquema corresponde a una polarización incidente de normal a las franjas de interferencia tal como lo indica la figura. La intensidad de la figura de interferencia está representada en una escala de colores que varía entre el blanco (intensidad nula) y el azul (intensidad máxima). En las regiones iluminadas se fotoinduce en el material un ordenamiento de las moléculas ($\Delta n \neq 0$) mientras que las zonas alrededor de los mínimos de interferencia no presentan reorientación ($\Delta n = 0$). Ambas regiones están remarcadas con contornos rojos. En la figura 6.1b se esquematiza un modelo simplificado de la vista lateral de una red fotoinducida. Por un lado, existe una red de modulación de índice de refracción (de altura constante d_n) y por otro una red por modulación de superficie a través del transporte de masa (cuya altura máxima es denotada como d_h). La modulación en superficie por transporte de masa fue extensamente reportada en materiales en los cuales los colorantes azobencenos están anclados químicamente a las cadenas del polímero obteniéndose modulaciones del orden de los micrones. Sin embargo, en los trabajos en los que el colorante está mezclado físicamente al polímero matriz la modulación en superficie es más baja, aún en las condiciones de polarización que se suponen óptimas [72, 73]. Por ejemplo, Gao *et al.* obtuvieron

una modulación de 312 nm en un material en cual existen una interacción no covalente por puente de hidrógeno entre el colorante y el polímero [72] mientras que Priimagi *et al.* más reciente obtuvieron una modulación de casi 500 nm [73].

Quizás una de las características más interesantes del grabado de estructuras periódicas es que su existencia y evolución pueden ser monitoreadas *in situ* a tiempo real a partir de la medición en función del tiempo de la eficiencia de difracción de la red que se inscribe. Esta medición se realiza usando un segundo láser (cuya longitud de onda no sea absorbida por el colorante azobenceno) y en nuestro caso este fue el método utilizado para evaluar la formación de estructuras periódicas.

6.2. Modelo escalar de una red de difracción con modulación de altura e índice

En este apartado se describirá un modelo muy simplificado para describir las estructuras inscriptas que permite realizar una evaluación del orden de magnitud de los parámetros involucrados. Para este modelo escalar se supone que existe una modulación periódica de altura del material y del índice de refracción y no se considera modulación de amplitud, lo cual representa una primera aproximación al problema que supone despreciable posibles efectos de fotoblanqueo del colorante. Se considera que la muestra se divide (artificialmente) en dos regiones. La región cercana al cubreobjetos donde domina la modulación de índice y la región más externa del material donde domina la modulación de altura. En la primera de las zonas se realiza la hipótesis de que la altura del material es aproximadamente uniforme y que el efecto de modulación está regido en forma dominante por la realineación de las moléculas que generan la birrefringencia inducida. Si bien existen otros efectos que modifican el índice, como ya ha sido mencionado, la mayor variación de índice está generada por el fenómeno de fotoisomerización. En la segunda zona se plantea como hipótesis que el efecto dominante es la modulación de altura y que se puede considerar que el índice de refracción del material no varía apreciablemente. Esto es sostenible porque las diferencias en modulación del índice de refracción dentro del material son mucho menores a las diferencias que existen entre el índice medio del material y el índice de refracción del aire, por lo que tiene

6.2 Modelo escalar de una red de difracción con modulación de altura e índice

sentido considerar un índice efectivo del medio como el valor medio entre estos dos. Con estas consideraciones se propone como modelo una red plana descrita por una función de transmisión unidimensional $f(x)$, donde la modulación se hace presente únicamente en la fase.

El modelo simplificado de una red de difracción de frecuencia f_0 en la dirección x , con modulación de índice y modulación de altura que se propone puede ser representado siguiente función de transmitancia:

$$f(x) = e^{i\frac{2\pi}{\lambda}[\Delta n d_n + d_h n_{eff}]} \cos(2\pi f_0 x) \quad (6.1)$$

siendo λ la longitud de onda del láser (633 nm en este caso), Δn la birrefringencia del material, d_n es una altura constante donde sólo hay modulación de índice, d_h es la amplitud de la modulación de altura (figura 6.1b) y n_{eff} es un índice de refracción efectivo entre el polímero y el aire que puede estimarse como $\frac{n_{pol} + n_{aire}}{2}$. Cada uno de los términos en el exponente representa la contribución de cada proceso respectivamente: modulación de índice de refracción y modulación de la altura del material. Para facilitar la notación, es conveniente definir un parámetro $A = \frac{2\pi}{\lambda} [\Delta n d_n + d_h n_{eff}]$ que es el factor que acompaña al $\cos(2\pi f_0 x)$. El factor $\cos(2\pi f_0 x)$ en la función transmitancia equivale a suponer que existe una transferencia lineal de la figura de interferencia tanto a la modulación de índice como a la modulación de altura del material. Un modelo más completo podría considerar el desarrollo de Fourier de la función periódica transferida. Sin embargo, en la bibliografía, los modelos propuestos, aceptan como válida, esta primera aproximación [67, 68].

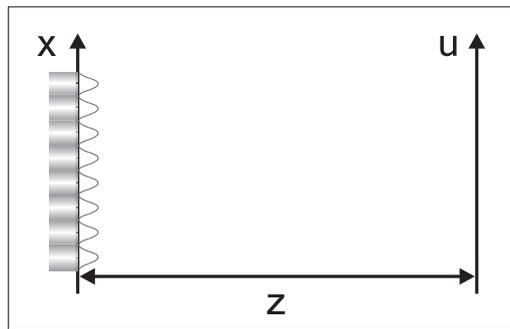


Figura 6.2: Coordenadas utilizadas para el modelo.

Supongamos que se observa el campo lejano difractado por dicha red a distancia z sobre un plano caracterizado por la coordenada u tal como indica la figura 6.2.

Desarrollando $f(x)$ en términos de las funciones de Bessel se puede encontrar el campo difractado como la transformada de Fourier de $f(x)$

$$E(u) \propto \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(A) e^{i(n\frac{\pi}{2})} \delta\left(\frac{2\pi u}{\lambda z} - n f_0\right) \quad (6.2)$$

siendo J_n la función de Bessel de n -ésimo orden y δ la función delta de Dirac.

Los distintos órdenes de difracción se obtienen seleccionando el valor para n . El cálculo de la eficiencia de difracción que se utilizará para evaluar la formación de las redes sobre los materiales requiere conocer la intensidad que llega al orden uno de difracción y al orden cero. Por lo tanto, según este modelo, para el primer orden difractado la intensidad $I_1(u)$ es $I_1(u) \propto J_1^2(A)$ y análogamente para el orden cero es $I_0(u) \propto J_0^2(A)$.

Con lo cual, la eficiencia de difracción η resulta

$$\eta(A) = \frac{J_1^2(A)}{J_0^2(A)} \quad (6.3)$$

Para analizar más detalladamente el resultado, es necesario evaluar las funciones de Bessel y a su vez evaluar cuáles son las contribuciones dentro del parámetro A compuesto por dos términos: uno asociado a la red de índice ($\Delta n d_n$) y otro relacionado a la modulación en altura ($d_h n_{eff}$). Tal como se aprecia en la figura 6.3, una eficiencia de 100 % se obtiene para un valor de modulación de aproximadamente 1,4. Midiendo la birrefringencia fotoinducida de ambos tipos de compuestos tal como se describió en los capítulos anteriores, se puede hacer una estimación de la contribución de la modulación de índice. Un valor típico de la birrefringencia medida es del orden de $\Delta n = 0,002$ (para todos los materiales compuestos realizados por *spin coating*) y los espesores típicos de las muestras son del orden de $5 \mu\text{m}$. Con estos valores, se obtiene que la modulación de índice aporta un valor de aproximadamente 0,2. Así se puede estimar que de existir solo esta contribución, el orden de magnitud de la eficiencia del orden uno debería ser menor que el 0,5 %. Como será mostrado en los siguientes apartados, los resultados medidos se mantienen dentro de esos valores, mostrando que de existir una modulación

de altura, ésta es extremadamente baja.

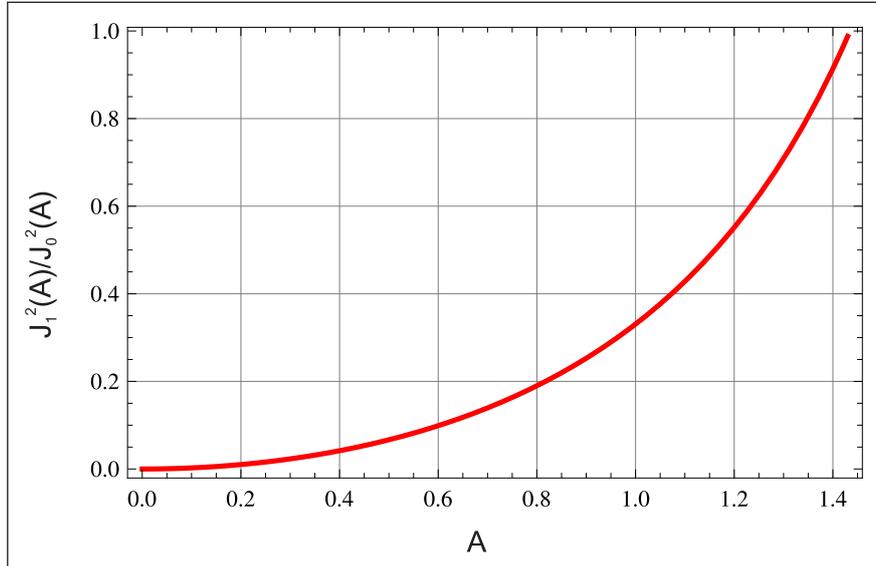


Figura 6.3: Eficiencia de difracción en función del parámetro A . El parámetro A incluye un término de fase por modulación de índice y un término de fase por la modulación de altura de la red.

6.3. Métodos experimentales

6.3.1. Tipos de muestras

Para el grabado óptico de estructuras periódicas se utilizaron tanto muestras fabricadas con resina epoxi como material matriz (epoxi/DO3 y epoxi/DO3/-MWCNTs), como muestras con PLA (PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs). Los materiales fotosensibles hechos con resina epoxi son idénticos en su preparación a los reportados en el capítulo 4 de esta tesis. Sin embargo, los materiales realizados con PLA como material matriz se fabricaron de un modo diverso. Dado que la temperatura de transición vítrea de los materiales realizados con matriz de PLA es baja (entre 40 °C y 59 °C), un calentamiento del material generado por radiación luminosa por encima de la temperatura ambiente, podría provocar una gran movilidad que contrarreste el efecto de grabado. Es necesario por tanto recurrir a una especie de anclaje a un material rígido que restrinja el movimiento.

Una forma de lograr esto es depositando una capa del material sobre un vidrio. Por esta razón, los materiales hechos con PLA que se mencionan en este capítulo se fabricaron por la técnica de *spin-coating* tal como se detalla a continuación.

6.3.2. Preparación de las muestras

PLA/DO3. Se prepararon muestras conteniendo 20 wt % de DO3 con respecto al polímero. Para ello 0,20 g de DO3 se dispersaron en 50 mL de cloroformo utilizando un sonicador de batea. Después de 60 min se agregó 1 g de PLA a la solución y la sonicación continuó por otros 60 min. Inmediatamente después se prepararon las películas de los compuestos PLA/DO3 por la técnica de *spin-coating* depositando un volumen controlado del material sobre un cubreobjeto. Estos fueron previamente desengrasados mediante una primera sonicación en acetona y una segunda en alcohol. Las muestras se secaron en un horno de vacío a 40 °C por 24 h.

PLA/DO3/MWCNTs. Para la fabricación de estos nanocompuestos se utilizó un protocolo similar al descrito previamente. La única diferencia es que en este caso, se agregaron 0,05 g de MWCNTs junto con 0,20 g de DO3 en 50 mL de cloroformo. Luego se continuó con el mismo proceso utilizado para la fabricación de PLA/DO3.

El espesor de las muestras (tanto las de matriz epoxi como las de matriz de PLA) fue estimado por diferencia con el sustrato a partir de distintas mediciones sobre una misma muestra con un calibre digital (resolución 1 μm).

En todos los casos, los materiales utilizados corresponden a los fabricantes y/o proveedores ya mencionados en los capítulos anteriores.

6.3.3. Caracterización

La figura de interferencia a la cual se expusieron los materiales fue generada por un interferómetro de Lloyd utilizando un láser de estado sólido con emisión en el azul (473 nm). El esquema completo del dispositivo experimental puede verse en la figura 6.4. En este interferómetro por división de frente de ondas, interfieren dos haces: uno proveniente de la fuente en forma directa y otro proveniente de la reflexión por un espejo (haces señalados con los números 1 y 2 respectivamente en

la figura 6.4). Los rayos que inciden sobre el espejo (con un ángulo θ) se reflejan e interfieren con aquellos que inciden directamente sobre la muestra. En el dispositivo utilizado, la potencia de emisión del láser puede ser controlada a partir de un filtro variable continuo (F) ubicado delante del mismo. El haz es filtrado espacialmente usando un objetivo de microscopio de 10 X (O) y un *pinhole* de 20 μm (PH). El haz divergente que se obtiene luego del pinhole es colimado usando una lente (L) que se ubica a una distancia del pinhole igual a su distancia focal. El haz colimado tiene un diámetro de 1 cm aproximadamente, e incide parcialmente sobre el espejo (E) y parcialmente sobre la muestra (M) luego de pasar por un polarizador (P2). El polarizador P2 está señalado con línea de puntos para indicar que su eje de polarización era variable según el experimento. Se evaluaron dos polarizaciones de inscripción distintas para el azul: paralela al plano de incidencia (polarización s) y normal al plano de incidencia (polarización p). Tanto el espejo como la muestra están montados sobre un soporte metálico diseñado especialmente para este fin y permite ubicar tanto al espejo como a la muestra de forma normal uno con otro (figura 6.5) [74]. La ventaja de utilizar un interferómetro de Lloyd sobre otras configuraciones consiste en la estabilidad mecánica que ofrece ya que requiere un número reducido de elementos ópticos. Además, permite variar el período de la figura de interferencia de manera sencilla ya que el soporte metálico que sostiene al espejo y a la muestra es montado sobre un posicionador angular permitiendo rotar el soporte y así variar el ángulo θ de incidencia.

Como se mencionó anteriormente, la formación de las redes fue monitoreada a partir de medición en función del tiempo de la eficiencia de difracción. Para realizar estas mediciones, se utilizó un láser de He-Ne (633 nm) tal como se muestra en la figura 6.4. El haz está polarizado linealmente y su eje de polarización fue especialmente fijado a 45° de la vertical (mediante un polarizador P1). De esta manera, con el láser de lectura a 45° de la vertical, la contribución a la eficiencia de difracción por modulación de índice resulta equivalente para ambas polarizaciones de inscripción (s y p). Una forma de estimar la eficiencia de difracción de una red es calcular el cociente entre el primer orden difractado y el orden cero. Para esto se ubicaron dos fotodetectores (FD) en las posiciones del orden cero y del primer orden difractado. Delante de los fotodetectores se colocó un filtro rojo (FR) que evita que la luz proveniente del haz de escritura sea detectada.

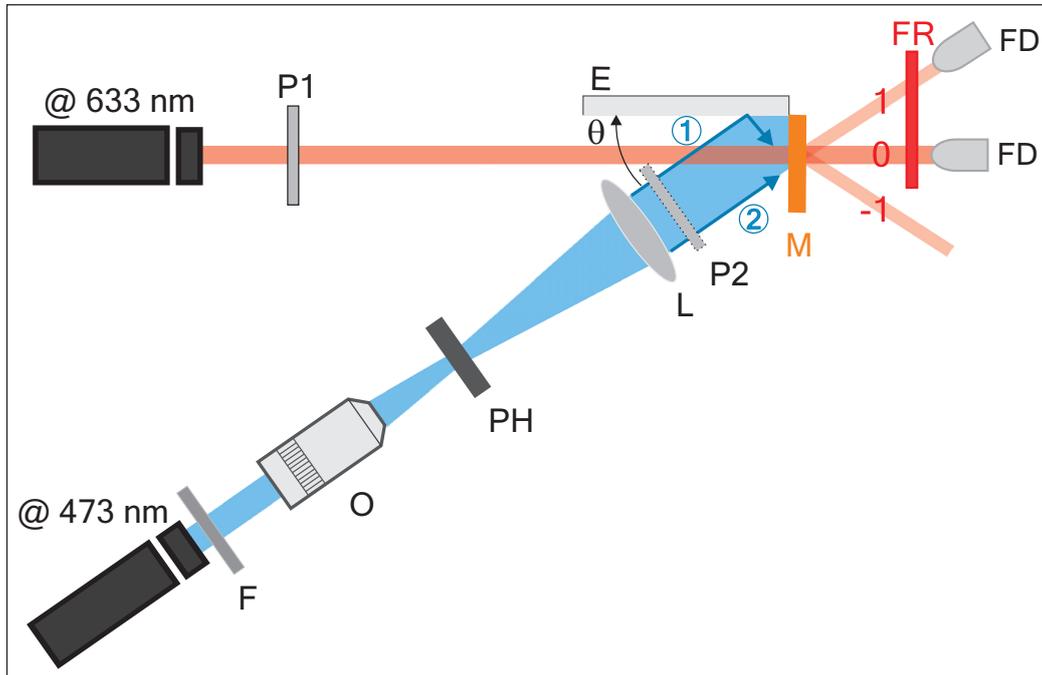


Figura 6.4: Esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar la inscripción óptica de las redes en los materiales.

El registro óptico de las redes de matriz de resina epoxi se realizó exponiendo el material a la figura de interferencia durante 1800 s. En ese instante, se obtuvo el láser de escritura durante 400 s para poder evaluar la relajación del material. Luego, se continuó con la inscripción de la red hasta completar los 2400 s de la medición total. En todos los casos, el grabado óptico de redes de las muestras de resina epoxi se realizó utilizando una potencia incidente igual a 18 mW para evitar efectos de fotoblanqueo. Asimismo, se evaluaron las inscripciones con dos polarizaciones distintas para la luz incidente polarizada.

Las mediciones de la eficiencia de difracción en los compuestos de matriz termoplástica se realizaron durante 600 s inscribiendo la red durante los primeros 400 s y evaluando la relajación del material durante los últimos 200 s. Los experimentos se realizaron para la luz incidente polarizada en dos polarizaciones distintas a una potencia igual a $950 \mu\text{W}$. Si bien en este caso no se observan efectos de fotoblanqueo para bajas potencias, para potencias mayores a 1 mW aparecen efectos anómalos en la respuesta óptica que no permiten inscribir información como

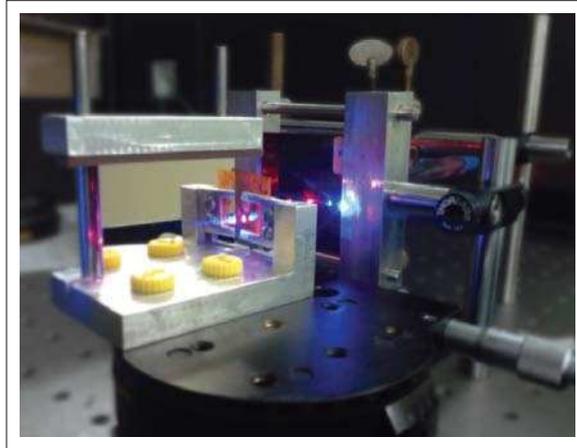


Figura 6.5: Fotografía del soporte metálico diseñado especialmente para el montaje simultáneo del espejo y las muestras. En color negro, se observa el posicionador angular sobre el cual está montado el soporte metálico.

los mencionados en el capítulo 1. Por esta razón, aunque la respuesta esperada es baja, no se puede utilizar una potencia mayor en la escritura.

6.4. Resultados y discusión

6.4.1. Grabado de redes en compuestos termorrígidos

En la figura 6.6 a y b se muestran curvas representativas de la eficiencia de difracción en función del tiempo para epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs respectivamente para una potencia incidente igual a 18 mW y polarizaciones s y p . Las redes se inscribieron con luz incidente en dos polarizaciones ortogonales (s perpendicular y p paralela al plano de incidencia). La razón de esto es que de existir modulación en altura ésta sería mucho más evidente en polarización p para nuestra configuración, es decir cuando el campo incidente esté polarizado en dirección perpendicular a las franjas de interferencia [70]. Tal como se evidencia de los resultados, en ambos tipos de materiales, con y sin nanotubos de carbono, fue posible inscribir redes ópticamente. Para todos los casos, para un tiempo inicial la eficiencia de difracción es cero ya que no hay ninguna red grabada en el material. A medida que transcurre la medición, la red comienza a grabarse y aumenta la efi-

ciencia. En todas las mediciones realizadas, la eficiencia de difracción obtenida para epoxi/DO3 siempre fue mayor que la obtenida para epoxi/DO3/MWCNTs (\approx cinco veces menor). Este resultado es esperable considerando las curvas mostradas en el tercer capítulo de esta tesis, en donde se evidencia que la respuesta óptica para el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs es siempre menor que para epoxi/DO3 tanto en valor absoluto como en velocidad de escritura crecimiento. Sin embargo, hay que resaltar que en este caso la eficiencia de difracción para el nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs alcanza un valor asintótico durante el tiempo de la medición mientras que eso no ocurre para epoxi/DO3 lo cual indica que la velocidad a la que se establece la red en el nanocompuesto es mayor. Esto podría deberse justamente a que existe una menor cantidad de moléculas de colorante disponibles (las cuales a través de la fotoisomerización permiten la formación de la red). Además, en el caso de que existiera transporte de masa, es de esperar que por la presencia de los nanotubos de carbono y el tamaño característico de los mismos, el transporte de cadenas poliméricas se viera limitado o impedido. En todos los casos se observa que la eficiencia es apenas mayor con polarización p que con polarización s lo cual podría estar en acuerdo con la posible formación de una red de superficie [70]. Sin embargo, estas diferencias no son concluyentes para afirmar que se está produciendo una modulación de altura.

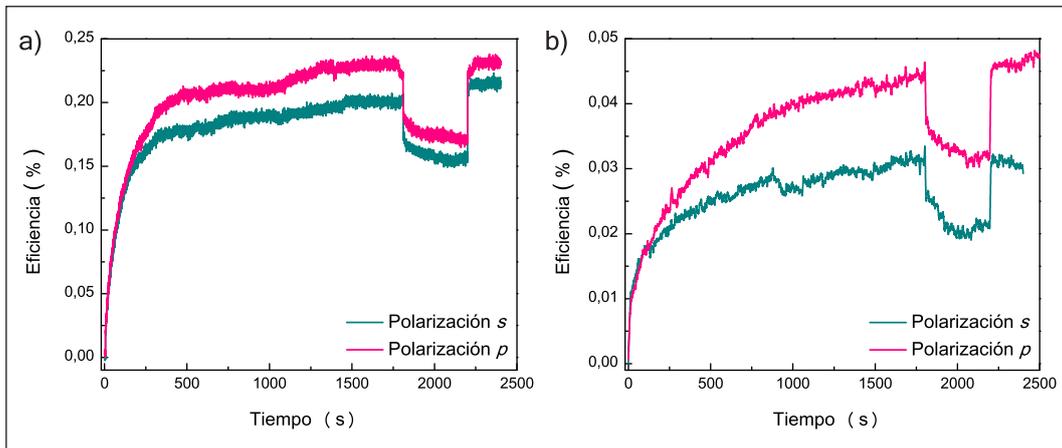


Figura 6.6: Eficiencia de difracción en función del tiempo para redes grabadas ópticamente en a) epoxi/DO3 y b) epoxi/DO3/MWCNTs.

Cabe señalar que aunque la eficiencia medida es más baja que la esperada,

los valores se mantienen en el mismo orden de magnitud que los predichos por el modelo simplificado.

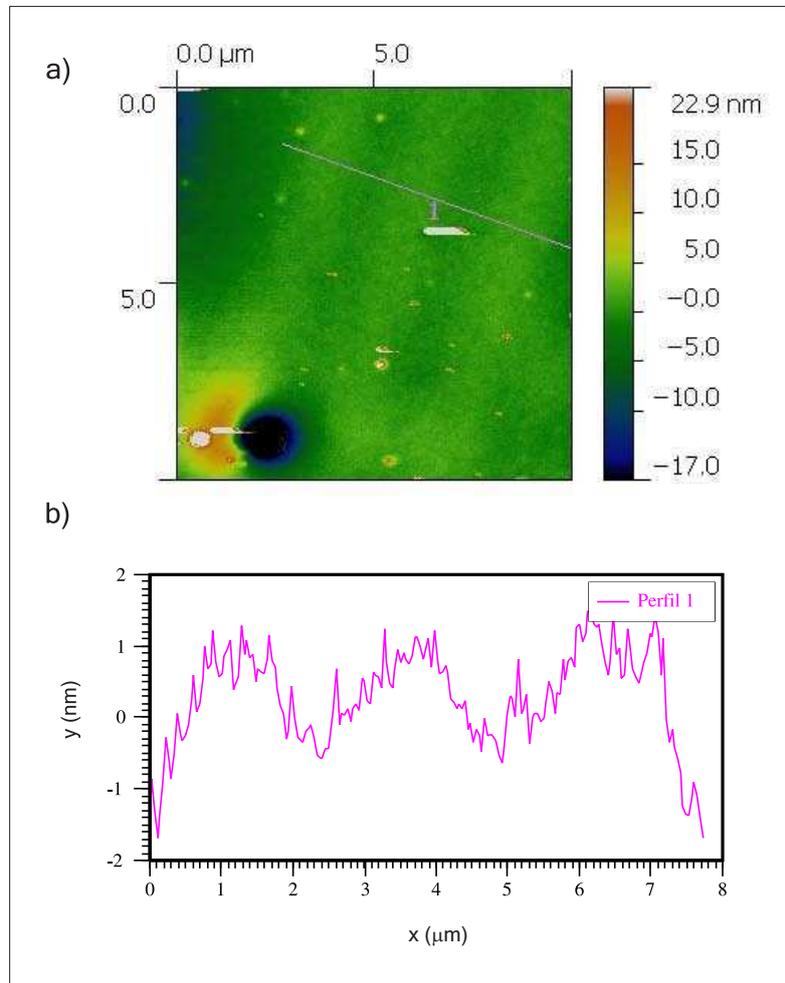


Figura 6.7: a) Imagen por AFM de epoxi/DO3 y b) perfil de alturas de la imagen por AFM que se corresponde con la línea 1 marcada en a).

Es importante remarcar que al obturar el láser de escritura, si bien disminuye la eficiencia de difracción por relajación, existe un remanente en ambos materiales (epoxi/DO3 y epoxi/DO3/MWCNTs). En el caso de epoxi/DO3, dicho remanente es ligeramente mayor al 75 % para ambas polarizaciones evaluadas mientras que en el caso de epoxi/DO3/MWCNTs es del 65 %. Teniendo en cuenta los resultados de birrefringencia típicos obtenidos para estos materiales (figura 4.2) en donde la birrefringencia remanente es del orden de 60 %, este resultado podría sugerir que

sumada a la modulación de índice, existe cierto transporte de masa, al menos para epoxi/DO3. El efecto residual presente en las muestras, posibilitaría el grabado del material con preservación en el tiempo de la información registrada.

Para corroborar si existe transporte de masa se tomaron imágenes de microscopía de fuerza atómica. En la figura 6.7a se incluye la imagen de un área de $10\ \mu\text{m}$ x $10\ \mu\text{m}$ de una muestra de epoxi/DO3 en donde se observan surcos correspondientes a una modulación de altura del material. En la figura 6.7b se muestra un perfil de alturas que corresponde a la línea marcada como 1 en la imagen anterior. Aquí se aprecia que la modulación en superficie es muy pequeña, del orden de los 2 nm y contribuye a la eficiencia de difracción con un término aproximadamente 4 veces menor que el de modulación de índice. Por esta razón, se concluye que en los materiales estudiados, la modulación dominante es la modulación de índice y no la de altura. Para la muestra epoxi/DO3/MWCNTs no fue posible encontrar red de superficie. En parte, se trata de muestras más rugosas por lo cual se dificulta su observación por AFM. Por otra parte, como se dijo, es muy posible que la inclusión de nanotubos limite el transporte de cadenas poliméricas necesario para generar modulación en altura.

6.4.2. Grabado de redes en compuestos termoplásticos

En la figura 6.8 a y b se muestran dos curvas representativas de la eficiencia de difracción en función del tiempo para PLA/DO3 y PLA/DO3/MWCNTs para una potencia incidente igual a $950\ \mu\text{W}$. Nuevamente se observa que se han podido inscribir redes, en ambos tipos de materiales, con y sin nanotubos de carbono. Para el tiempo inicial, la eficiencia de difracción es cero y a medida que transcurre la medición, cuando la red comienza a grabarse se evidencia un aumento en la eficiencia. En este tipo de materiales, la eficiencia de difracción obtenida para el nanocompuesto PLA/DO3/MWCNTs fue siempre mayor que la obtenida para PLA/DO3. Este resultado es consecuente con los resultados obtenidos para la respuesta óptica mostrados en el capítulo 4. En cuanto a la eficiencia para las distintas polarizaciones, los resultados muestran valores que no son los esperados si hubiera modulación de altura, aunque no se puede tomar como concluyente esta afirmación porque todas las eficiencias tienen valores muy bajos. Dado que en este

material la T_g es más cercana a la temperatura ambiente, como ya se explicó, es muy posible que el movimiento generado por efectos térmicos contrarreste de alguna manera los efectos de transporte de masa y no sea posible modular la altura (pese al anclaje del material en el cubreobjeto). Esto se haría evidente en una eficiencia baja, al menos a temperatura ambiente. Estas muestras se analizaron por completitud con el microscopio AFM pero no fue posible observar estructuras periódicas si bien las muestras no poseían una rugosidad apreciable que pudiera afectar la medición. Este resultado era en parte esperado, ya que a diferencia de las redes de matriz epoxi, al apagar el láser de escritura la eficiencia vuelve a cero, borrándose así la memoria de lo anteriormente grabado. Eventualmente a futuro se podría explorar si es posible aumentar la eficiencia de difracción a través del enfriamiento del material durante el proceso de grabado óptico.

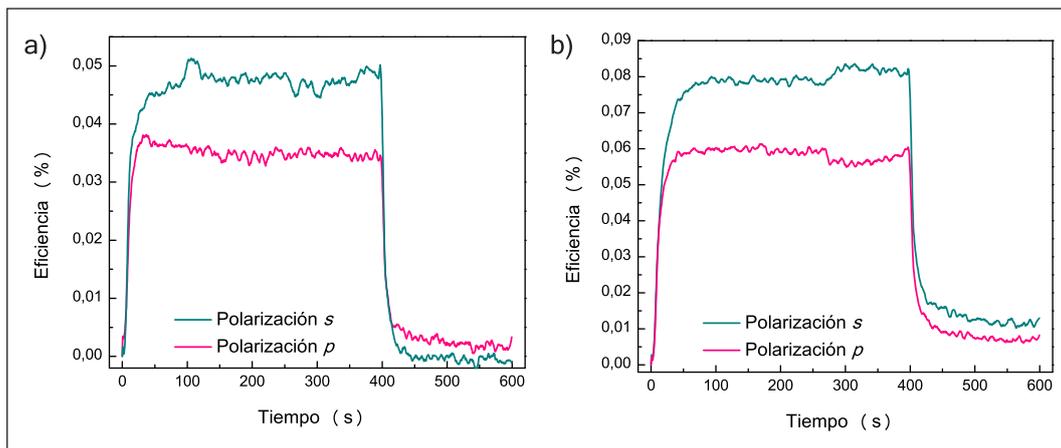


Figura 6.8: Eficiencia de difracción en función del tiempo para redes grabadas ópticamente en a) PLA/DO3 y b) PLA/DO3/MWCNTs.

6.5. Conclusiones

Tanto los compuestos de matriz de resina epoxi como aquellos de matriz de PLA permiten ser registrados ópticamente. Dicho registro se evidencia a partir de la eficiencia de difracción que se mide durante la inscripción óptica de una red generada por exposición de los compuestos a una figura de franjas de interferencia. Como es esperable, la respuesta de los materiales depende fuertemente

de la matriz polimérica que los compone. En particular, pensando en aplicaciones como memorias ópticas, es importante remarcar que los compuestos de matriz termorrígida conservan un remanente de la eficiencia de difracción cuando se apaga el láser mientras que los compuestos de PLA pierden la eficiencia en los primeros segundos posteriores al apagado del láser. El estudio topográfico de la muestra por AFM revela que existe una baja modulación de altura del orden de unos pocos nanómetros. Con este mismo material, se podrían explorar distintas configuraciones de polarización para el grabado de las redes que optimicen la modulación de altura. Esto requeriría nuevas arquitecturas experimentales que permitan variar en forma independiente cada haz que interviene en el grabado de las figuras de interferencia. Con respecto al nanocompuesto epoxi/DO3/MWCNTs, los resultados obtenidos se correlacionan con los resultados mostrados en el capítulo 4 de esta tesis, en donde la respuesta óptica del nanocompuesto es menor y más lenta.

En cuanto a los materiales con matriz de PLA, en todos los casos los nanocompuestos de PLA/DO3/MWCNTs presentaron una respuesta mayor que aquellos sin nanotubos. Asimismo se observa una pérdida total de la eficiencia de difracción al obturar el láser. Adicionalmente, no fue posible encontrar modulación en altura mediante AFM. Esto sugeriría que estos materiales, si bien soportan el registro óptico, no generarían una red con permanencia temporal ya sea por transporte de masa o por modulación de índice. La T_g en estos materiales es más baja, por lo cual el movimiento térmico podría contrarrestar la modulación de altura a temperatura ambiente. Estos mismos efectos térmicos podrían también disminuir la modulación en el índice de refracción. Teniendo en cuenta que la adición de nanotubos de carbono incrementa la respuesta del material, podrían explorarse dispositivos experimentales en donde la inscripción óptica pueda realizarse a menores temperaturas. Del mismo modo, una vez inscritas las muestras, éstas deberían conservarse a baja temperatura, aún durante una eventual medición de su topografía.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

En esta tesis se ha llevado a cabo el desarrollo experimental y la caracterización de polímeros fotosensibles (polímero + azo-colorante) y nanocompuestos fotosensibles (polímero + azo-colorante + nanotubos de carbono) para estudiar su potencial implementación como dispositivos de almacenamiento óptico de la información. Los materiales fotosensibles desarrollados pueden agruparse según el tipo de polímero matriz que los compone: aquellos cuya matriz polimérica es termorrígida como la resina epoxi y aquellos en los que su matriz polimérica es termoplástica como el PLA. Se estudió el efecto de agregar una nanocarga como los nanotubos de carbono en los materiales para evaluar cómo su agregado modificaba la respuesta óptica de los materiales. La primera parte de esta tesis, se centró en el estudio de la interacción π - π entre nanotubos de carbono de paredes múltiples y el azo-colorante *Disperse Orange 3*, revelada a partir de mediciones espectroscópicas. Dicha interacción permitió obtener dispersiones estables de nanotubos de carbono en los solventes orgánicos que se utilizaron luego para la fabricación de materiales.

Tanto en los polímeros fotosensibles como en los nanocompuestos de matriz termorrígida fue posible fotoinducir una respuesta óptica que es otorgada por el colorante azobenceno para intensidades bajas del láser de escritura. El efecto de adicionar nanotubos de carbono en este tipo de materiales disminuye la cantidad efectiva de moléculas disponibles para la fotoisomerización con las que interactúan a través de π *stacking*. Para intensidades altas del láser de escritura, se observaron en los materiales efectos de fotoblanqueo del colorante. La adición de nanotubos

de carbono en el polímero fotosensible condujo a una disminución de estos efectos de fotoblanqueo. Los resultados de esta parte de la tesis pueden explicarse en términos de las interacciones que existen entre nanotubos de carbono y moléculas de colorante.

Por otra parte, el estudio de la respuesta óptica en polímeros fotosensibles y nanocompuestos de matriz de PLA permite reportar que la adición de una pequeña cantidad de nanotubos en estos materiales genera un aumento de la respuesta óptica que existe para todo el rango de temperaturas para el que se estudió la respuesta. Estos resultados se interpretaron en función de las interacciones entre moléculas de colorante, nanotubos de carbono y matriz de PLA.

Por último, se evidenció la grabación óptica de estructuras periódicas en todos los materiales fotosensibles desarrollados para esta tesis. Los resultados obtenidos hasta el momento indican que la posibilidad de inscribir estructuras periódicas en estos materiales permitiría realizar registros ópticos de información. Mediante el estudio topográfico de las muestras por AFM es posible concluir que el material fotosensible fabricado con resina epoxi y DO3 no sólo sufre modulación en el índice de refracción sino que también puede ser modulado en altura. La estabilidad de la red inscrita ópticamente permite grabar el material preservando la información registrada. En síntesis, esta tesis presenta un trabajo de desarrollo, caracterización e implementación de materiales fotosensibles para aplicaciones de óptica y fotónica.

Bibliografía

- [1] A. Natansohn, P. Rochon, Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4139–4176.
- [2] S. Hvilsted, C. Sánchez, R. Alcalá, The volume holographic optical storage potential in azobenzene containing polymers, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6641–6648.
- [3] T. Alasaarela, D. Zheng, L. Huang, A. Priimagi, B. Bai, A. Tervonen, S. Honkanen, M. Kuittinen, J. Turunen, Single-layer one-dimensional nonpolarizing guided-mode resonance filters under normal incidence, *J. Opt. Lett.* 36 (2011) 2411–2413.
- [4] C. J. Barrett, J. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials, *Soft Matter* 3 (2007) 1249–1261.
- [5] R. Schoenlein, L. Peteanu, R. Mathies, C. Shank, The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin, *Science* 254 (1991) 412–415.
- [6] H. Rau, *Photochemistry and photo-physics, vol 2: Photoisomerization of azobenzenes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1977.
- [7] Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi, C. J. Barrett, Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications, *Polym. Bull.* 69 (2012) 967–1006.
- [8] X. Xingsheng, M. Hai, W. Pei, L. Zhongcheng, Z. Qijin, Multi-photon-absorption-induced birefringent grating in azobenzene-doped polymethyl methacrylate optical fibre, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4 (2002) L5–L7.

- [9] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, R. E. Hester, J. N. Moore, Femtosecond time-resolved UV–Visible Absorption spectroscopy of trans-azobenzene in solution, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13338–13341.
- [10] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [11] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4502–4505.
- [12] M. K. Shin, B. Lee, S. H. Kim, J. A. Lee, G. M. Spinks, S. Gambhir, G. G. Wallace, M. E. Kozlov, R. H. Baughman, S. J. Kim, Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes, *Nat. Commun.* 3 (2012) 650.
- [13] M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, IUPAC Compendium of Chemical Terminology Gold Book (Version 2.3.2), IUPAC, North Carolina, 2012.
- [14] A. B. Orofino, M. F. Camezzana, M. J. Galante, P. A. Oyanguren, I. A. Zucchi, Effects of block copolymer self-assembly on optical anisotropy in azobenzene-containing PS-b-PMMA films, *Nanotechnology* 23 (2012) 115604.
- [15] L. M. Sáiz, A. B. Orofino, M. M. Ruzzo, G. F. Arenas, P. A. Oyanguren, M. J. Galante, Controlling mobility and birefringence of azo chromophores in epoxy polymers, *Polym. Int.* 60 (2012) 1053–1059.
- [16] L. M. Sáiz, P. A. Oyanguren, M. J. Galante, Polyurethane–epoxy based azopolymers: Influence of chemical structure over photoinduced birefringence, *React. Funct. Polym.* 72 (2012) 478–485.
- [17] J. Vapaavuori, A. Priimagi, M. Kaivola, Photoinduced surface-relief gratings in films of supramolecular polymer–bisazobenzene complexes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5260–5264.
- [18] J. E. Koskela, J. Vapaavuori, J. Hautala, A. Priimagi, C. F. J. Faul, M. Kaivola, R. H.A.Ras, Surface-Relief Gratings and Stable Birefringence Inscribed Using Light of Broad Spectral Range in Supramolecular Polymer-Bisazobenzene Complexes, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116 (2012) 2363–2370.

- [19] A. Kravchenkoa, A. Shevchenkoa, P. Grahna, V. Ovchinnikovb, M. Kaivola, Photolithographic periodic patterning of gold using azobenzene- functionalized polymers, *Thin Solid Films* 540 (2013) 162–167.
- [20] X. Sun, W. Wang, L. Qiu, W. Guo, Y. Yu, H. Peng, Unusual Reversible Photomechanical Actuation in Polymer/Nanotube Composites, *Angew. Chem.* 51 (2012) 8520 –8524.
- [21] C. Vijayakumar, B. Balan, M. J. Kim, M. Takeuchi, Unusual Reversible Photomechanical Actuation in Polymer/Nanotube Composites, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4533–4539.
- [22] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics - 6th edition*, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 1980.
- [23] Y. Hu, Z. Zhang, Y. Chen, Q. Zhang, W. Huang, Two-photon-induced polarization-multiplexed and multilevel storage in photoisomeric copolymer film, *Opt. Lett.* 35 (2010) 46–48.
- [24] C. Cojocariu, P. Rochon, Light-induced motions in azobenzene- containing polymers, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1479–1497.
- [25] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene], *Macromolecules* 25 (1992) 2268.
- [26] E. Mohajerani, N. H. Nataj, Studying the temperature dependence of the laser induced birefringence in azo dye doped polymer film, *Optical Materials* 29 (2007) 1408–1415.
- [27] P. Rochon, D. Bissonnette, A. Natansohn, S. Xie, Azo polymers for reversible optical storage. Ill. Effect of film thickness on net phase retardation and writing speed, *Appl. Opt.* 32 (1993) 7277–7280.
- [28] D. López, F. Rodríguez, C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, Unusual photo-induced behaviour in a side chain liquid crystalline azo-polyester, *European Polymer Journal* 42 (2006) 3294–3302.

- [29] S. E. Braslavsky, Glossary of term used in photochemistry (3rd edition), *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 293–465.
- [30] A. Galvan-Gonzalez, M. Canva, G. I. Stegeman, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, K. P. Chan, T. C. Kowalczyk, H. S. Lackritz, Photodegradation of azobenzene nonlinear optical chromophores: the influence of structure and environment Adriana), *J. Opt. Soc. Am. B* 17 (2000) 1992–2000.
- [31] T. Hattori, T. Shibata, S. Onodera, T. Kaino, Fabrication of refractive index grating into azo-dye-containing polymer films by irreversible photoinduced bleaching, *J. Appl. Phys.* 79 (2007) 293–465.
- [32] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1995) 136–138.
- [33] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer film, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1166–1168.
- [34] M. Saphiannikova, D. Neher, Thermodynamic theory of light-induced material transport in amorphous azobenzene polymer films, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19428–19436.
- [35] M. L. Juan, J. Plain, R. Bachelot, P. Royer, S. K. Gray, G. P. Wiederrecht, Multiscale Model for Photoinduced Molecular Motion in Azo Polymers, *ACS Nano* 3 (2009) 1573–1579.
- [36] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy, Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2096–2098.
- [37] F. Fabbri, D. Garrot, K. Lahlil, J. P. Boilot, Y. Lassailly, J. Peretti, Evidence of Two Distinct Mechanisms Driving Photoinduced Matter Motion in Thin Films Containing Azobenzene Derivatives, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 1363–1367.

- [38] F. Fabbri, Y. Lassailly, S. Monaco, K. Lahlil, J. P. Boilot, J. Peretti, Kinetics of photoinduced matter transport driven by intensity and polarization in thin films containing azobenzene, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 115440.
- [39] G. D. Costanzo, S. Ledesma, I. Mondragon, S. Goyanes, Stable Solutions of Multiwalled Carbon Nanotubes Using an Azobenzene Dye, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14347–14352.
- [40] F. Tournus, S. Latil, M. I. Heggie, J. C. Charlier, Pi-stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 75431–5.
- [41] W. Yi, A. M. Q. Chu, A. P. S. M. L. Colon, M. Meador, Y. Pang, Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by a pi-Conjugated Polymer: The Role of Polymer Conformation-Controlled Size Selectivity, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 12263–9.
- [42] J. P. Piret, S. Detriche, R. Vigneron, S. Vankoningslooans, S. Rolin, J. H. MejiaMendoza, B. Masereelans, S. Lucas, J. Delhalle, F. Luizi, C. Saout, O. Toussaint, Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in biocompatible dispersants, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 75–82.
- [43] P. Angelikopoulos, A. Gromov, A. Leen, O. Nerushev, H. Bock, E. E. B. Campbell, Dispersing Individual Single-Wall Carbon Nanotubes in Aqueous Surfactant Solutions below the cmc, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2–9.
- [44] C. Hu, Z. Chen, A. Shen, X. Shen, J. Lin, S. Hu, Water-soluble single-walled carbon nanotubes via non covalent functionalization by rigid, planar and conjugated diazo dye, *Carbon* 44 (2010) 428–434.
- [45] E. Lidorikis, A. C. Ferrari, Photonics with Multiwall Carbon Nanotube Array, *ACS Nano* 3 (2009) 1238–1248.
- [46] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. H. R. B. Weisman, R. E. Smalley, Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* 297 (2002) 593–596.

- [47] S. Goyanes, G. R. Rubiolo, A. Salazar, A. Jimeno, M. A. Corcuera, I. Mondragon, Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 412–41.
- [48] A. Jimeno, S. Goyanes, A. Eceiza, G. Kortaberria, I. Mondragon, M. A. Corcuera, Effects of Amine Molecular Structure on Carbon Nanotubes Functionalization, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 6222–6227.
- [49] R. Fernández, I. Mondragon, M. J. Galante, P. A. Oyanguren, Bonding and molecular environment effects on photoorientation in epoxy-based polymers having azobenzene units, *European Polymer Journal* 45 (2009) 788–794.
- [50] R. Fernández, J. A. Ramos, L. Espósito, A. Tercjak, I. Mondragon, Reversible Optical Storage Properties of Nanostructured Epoxy-Based Thermosets Modified with Azobenzene Units, *Macromolecules* 44 (2011) 9738–9746.
- [51] F. Dall’Agnol, J. R. Silva, S. C. Zílio, O. N. Oliveira, J. A. Giacometti, Temperature Dependence of Photoinduced Birefringence in Polystyrene Doped with Disperse Red-1, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 948–951.
- [52] F. F. Dall’Agnol, O. N. O. Jr, J. A. Giacometti, Influence from the Free Volume on the Photoinduced Birefringence in Azocompound-Containing Polymers, *Macromol.* 39 (2006) 4914–4919.
- [53] K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, K. Ohta, Local environment dependence of photoinduced anisotropy observed in azo-dye-doped polymer films, *Polymer* 41 (2000) 3235–3242.
- [54] S. Sasaki, T. Asakura, Helix Distortion and Crystal Structure of the alpha-Form of Poly (l-lactide), *Macromolecules* 36 (2003) 8385–8390.
- [55] C. Aleman, B. Lotz, J. Puiggali, Crystal structure of the alpha-form of poly (l-lactide), *Macromolecules* 34 (2001) 4795–4801.
- [56] J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara, B. Lotz, The frustrated structure of poly (L-lactide), *Polymer* 41 (2000) 8921–8930.

- [57] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan, K. Takahashi, Crystallization behavior of poly(l-lactic acid), *Polymer* 47 (2006) 7554–7563.
- [58] R. Auras, L. Lim, S. Selke, H. Tsuji, *Poly(lactic acid): Processing and Applications*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2010.
- [59] R. Fernández, I. Mondragon, P. A. Oyanguren, M. J. Galante, Synthesis and characterization of epoxy polymers containing azobenzene groups that exhibit optical birefringence, *Reactive and Functional Polymers* 68 (2008) 70–76.
- [60] R. J. Jeng, C. C. Chang, C. P. Chen, C. T. Chen, W. C. Su, Thermally stable crosslinked NLO materials based on maleimides, *Polymer* 44 (2003) 143–155.
- [61] M. S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups, *Macromolecules* 28 (1995) 6124–6127.
- [62] C. Cojocariu, P. Rochon, Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1479–1497.
- [63] P. Rochon, A. Natansohn, C. L. Callender, L. Robitaille, Guided mode resonance filters using polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1008–1010.
- [64] J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C. L. Callender, L. Robitaille, Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene containing polymers for coupling light into slab waveguides, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3318 – 3320.
- [65] A. Kravchenko, A. Shevchenko, V. Ovchinnikov, A. Priimagi, M. Kaivola, Optical Interference Lithography Using Azobenzene- Functionalized Polymers for Micro- and Nanopatterning of Silicon, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4174–4177.
- [66] S. Lee, H. S. Kang, J.-K. Park, Directional Photofluidization Lithography: Micro/Nanostructural Evolution by Photofluidic Motions of Azobenzene Materials, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2069–2103.

- [67] A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, A. Miniewicz, E. Schab-Balcerzak, Polarization Dependence of Holographic Grating Recording in Azobenzene-Functionalized Polymers Monitored by Visible and Infrared Light, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 9751–9760.
- [68] A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, Surface relief grating in azo-polymer obtained for s-s polarization configuration of the writing beams, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 193301.
- [69] Y. Zhao, T. I. Ed., *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [70] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams, S. K. Tripathy, Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1817–1819.
- [71] D. Y. Kim, T. S. Lee, S. K. Tripathy, X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, Photofabrication of surface relief gratings on azobenzene polymer films, *Macromolecular symposia* 116 (1997) 127–134.
- [72] J. Gao, Y. He, F. Liu, X. Zhang, Z. Wang, X. Wang, Azobenzene-Containing Supramolecular Side-Chain Polymer Films for Laser-Induced Surface Relief Gratings, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3877–3881.
- [73] A. Priimagi, K. Lindfors, M. Kaivola, P. Rochon, Efficient Surface-Relief Gratings in Hydrogen-Bonded Polymer-Azobenzene Complexes, *ACS appl. mat. interf.* 1 (2009) 1183–1189.
- [74] M. Bordenave, D. Galante, Síntesis y caracterización de redes en relieve en películas poliméricas fotosensibles, Laboratorio 6 y 7, Laboratorio de Procesado de Imágenes, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Agradecimientos

Me pone muy feliz escribir estas líneas para poder agradecer a las personas con las que compartí estos últimos años de trabajo.

A mis directoras de tesis, Silvia Ledesma y Silvia Goyanes, les agradezco a ambas por haberme dado la posibilidad de trabajar con ustedes. Valoro muchísimo los esfuerzos que han hecho para poder trabajar juntas en un tema interdisciplinario, combinando balanceadamente *un poco y un poco* y tomando los riesgos que eso implicaba. Les agradezco también la presencia cotidiana durante estos años y la dedicación por haber estado detrás de cada detalle y cada experimento. Un poco por fuera del trabajo de tesis, pero no por eso menos importante para mí, le agradezco a Silvia Ledesma las infinitas charlas sobre política departamental y universitaria que son parte integral de mi educación, y hoy me siento orgullosa de haber tenido la posibilidad de *ver* mucho más.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la tenacidad de Laura Ribba, quien supo encontrar cómo combinar PLA, DO3 y nanotubos de carbono. Martín Bordenave y Damián Galante, gracias a ustedes chicos por haber trabajado tanto en un año fundamental de aprendizaje para mí también (gracias por los buenos momentos también). Gracias a Nicolás Ponieman y Javier Cambiasso por este año de trabajo en el laboratorio. No puedo dejar de mencionar especialmente a Javi con quien conté incondicionalmente sobre todo en estos últimos tiempos haciendo pruebas, midiendo y re-midiendo. Le agradezco a Matías Barella por haber estado siempre tan dispuesto a ayudarme en el trabajo de todos los días y en particular en este último año por solucionar imprevistos de último momento.

No podría dejar de agradecerle a Claudio Iemmi quien de forma más indirecta también estuvo durante gran parte del trabajo. Fue un gusto para mí haber compartido con él algunos viajes y tantas sobremesas, en donde su sentido del humor no ocupaba un lugar menor.

Gabriela Capeluto y Lorena Rebón, para ustedes un agradecimiento especial,

por las incontables anécdotas, complicidades y risas compartidas.

Compartí muchos buenos momentos durante estos años con mucha gente de los laboratorios y por eso elijo mencionarlos cronológicamente: Diego Francisco, Lucía Famá, Marcos Daniel Vozer Felisberto, Miguel Varga, Quimey Pears Stefano. Gracias.

También agradezco mucho a los todos *los labos 6 y 7* que pasaron por el laboratorio, con quienes supimos pasar grandes momentos.

Este trabajo de tesis incluyó el uso de varios servicios adicionales de microscopía y trabajo de taller para el armado de piezas específicas, por lo cual agradezco también a todo el personal de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA que hizo posible que se realizaran los trabajos en tiempo y forma.

En un plano más íntimo, le quiero agradecer toda mi familia... Estuvieron siempre, siguiendo y apoyando cada uno de mis pasos. Gracias a todos!

Gracias a mi amor, Martín. No me salen las palabras para escribir cuánto agradezco tu amor incondicional, tu paciencia y tu bondad. Me hacés muy feliz.

Guadalupe Díaz Costanzo
Buenos Aires, 5 de diciembre de 2013