

Informe de Tareas y Resultados

Beca Entrenamiento para alumnos Universitarios (Octubre 2013 – Marzo 2014)

Marianela Victorel

Tema: *DESARROLLO DE GRABADOS DE RELIEVES SUPERFICIALES EN PELÍCULAS POLIMÉRICAS CON GRUPOS AZOBENCENO MEDIANTE FOTOINDUCCIÓN*

Objetivo General: Evaluar la respuesta óptica en materiales con grupos azobenceno

Objetivos Específicos: La presencia de grupos azobenceno en diversos polímeros conduce a diferentes tipos de fotorespuesta del material. Tales variantes son posibles gracias a las fotoisomerizaciones trans-cis de los grupos azobenceno. En este trabajo se desarrollaron sistemas poliméricos que posean grupos azobenceno y cadenas alquílicas. El objetivo es analizar cuál es el efecto de la formación de geles físicos en las propiedades ópticas de los materiales finales. Se sintetizaron oligómeros con dos aminas: una azoamina, cuya presencia aporta los grupos cromóforos necesarios para que el material final sea fotosensible, y una alquilamina, cuyas cadenas alquílicas permiten generar geles físicos que podrían jugar un papel importante en la respuesta óptica.

Experimental

Materiales:

- Monómero Epoxi: resina epoxi difuncional: diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA)
- Aminas: Dodecilamina (DA)
- Compuesto azo: Disperse Orange 3(DO3)

Preparación de muestras:

Se sintetizaron polímeros con distintas fracciones de los componentes:

Fracción 0.25 ($r=0.25$) contiene cada un equivalente de DGEBA: 0.25 equivalentes de DO3 y 0.75 equivalentes de DA.

Fracción 0.50 ($r=0.50$) contiene cada un equivalente de DGEBA: 0.50 equivalentes de DO3 y 0.50 equivalentes de DA.

Fracción 0.75 ($r=0.75$) contiene cada un equivalente de DGEBA: 0.75 equivalentes de DO3 y 0.25 equivalentes de DA.

La preparación de los mismos se lleva a cabo en un recipiente de silicona ya que es más fácil utilizar el polímero una vez preparado. La reacción entre DGEBA y DA ocurre a 100°C durante una hora en una estufa, se agita en dos ocasiones para homogeneizar. Luego se agrega el DO3 y se hace reaccionar a 180°C en la estufa, el tiempo de curado es distinto dependiendo la fracción a preparar: para $r=0.25$ el tratamiento es de 60 min, para $r=0.5$ es de 45 min y para $r=0.75$ es de 35 min. Estos tiempos aseguran que el sistema no entrecruce a través de reacciones de homopolimerización de los grupos epoxi.

Dependiendo el tipo de ensayo de caracterización a realizar se trató a estas muestras de distintas maneras.

Técnicas de caracterización:

Espectrofotometría UV-visible

Se prepararon films por spin coating a partir de soluciones en THF de las distintas composiciones sobre cubreobjetos y portaobjetos. Para cada fracción se prepararon 4 films soportados sobre: cubreobjetos y portaobjetos sin y con un tratamiento de 24hs a 60°C (en estufa). Los resultados se muestran a continuación, fig. 1:

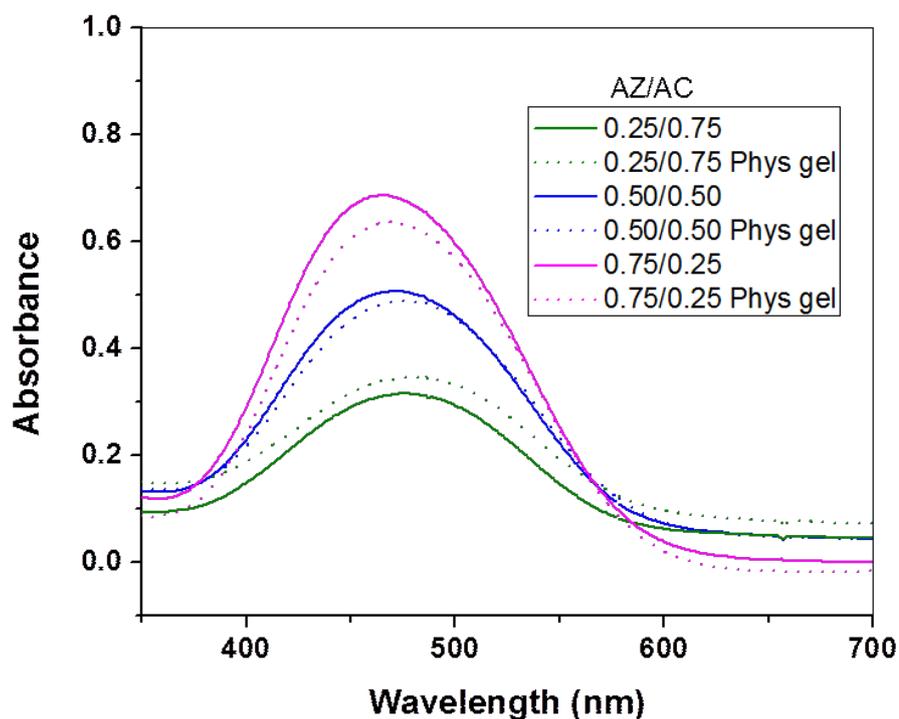


Fig.1. Espectrofotometría UV-visible de films preparados con distintos r , y soportados en distintos sustratos.

En la fig 1 se incorporó el sistema formado solamente por DGEBA/DO3 con el objeto de comparar el comportamiento espectroscópico cuando en el medio existen cadenas alquílicas capaces de ordenarse. Se observa que los sistemas con tratamiento térmico (líneas punteadas), muestran espectros similares a aquellos que no tienen (líneas llenas), si bien existe un pequeño corrimiento del máximo de absorción de los grupos azobenceno. Las longitudes de onda de absorción máxima para cada sistema se tabulan en la tabla 1, a continuación.

Sistema	Longitud de máxima absorción (nm)
DO ₃	443
TPAZO	485
R=0.25 sin TT	478
R=0.25 con TT	483
R=0.5 sin TT	473
R=0.5 con TT	479
R=0.75 sin TT	471
R=0.75 con TT	475

Tabla 1. Máximo del pico de absorción de los grupos azobenceno en función de la composición del sistema y el ordenamiento de las cadenas alquílicas.

De la tabla con resultados se observa que el sistema que no tiene DA, TPAZO, es el que absorbe a mayor longitud de onda. Para el sistema sintetizado con las dos aminas, se observa que a medida que aumenta el contenido de grupos azobenceno, el sistema absorbe a menor longitud de onda (r=0.75, 471 nm; r=0.5, 473 nm; r=0.25, 478 nm).

Los tratamientos térmicos aumentan en 5-6 nm la longitud de onda de absorción. Este comportamiento indicaría una interacción entre los grupos azobenceno y los nanodominios de cadenas alquílicas ordenadas.

Fracción de gel

El objetivo de este experimento es verificar la formación de geles físicos por entrecruzamiento de cadenas alquílicas durante el tratamiento térmico. Para ello, se evaluó el porcentaje de gel para cada composición con el tiempo del tratamiento térmico. Para cada composición se pesaron seis muestras y se sometió cada una a distintos tiempos a 60°C. Una vez realizado el tratamiento se las pesó y se las sumergió en THF durante 24 hs. Luego, se separó el sólido no disuelto del THF y se dejó evaporar el tiempo suficiente para eliminar restos del solvente. Una vez terminado este proceso se midió el peso final. Así se armaron curvas de fracción de gel en función del tiempo de tratamiento térmico para los distintos r . Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 2.

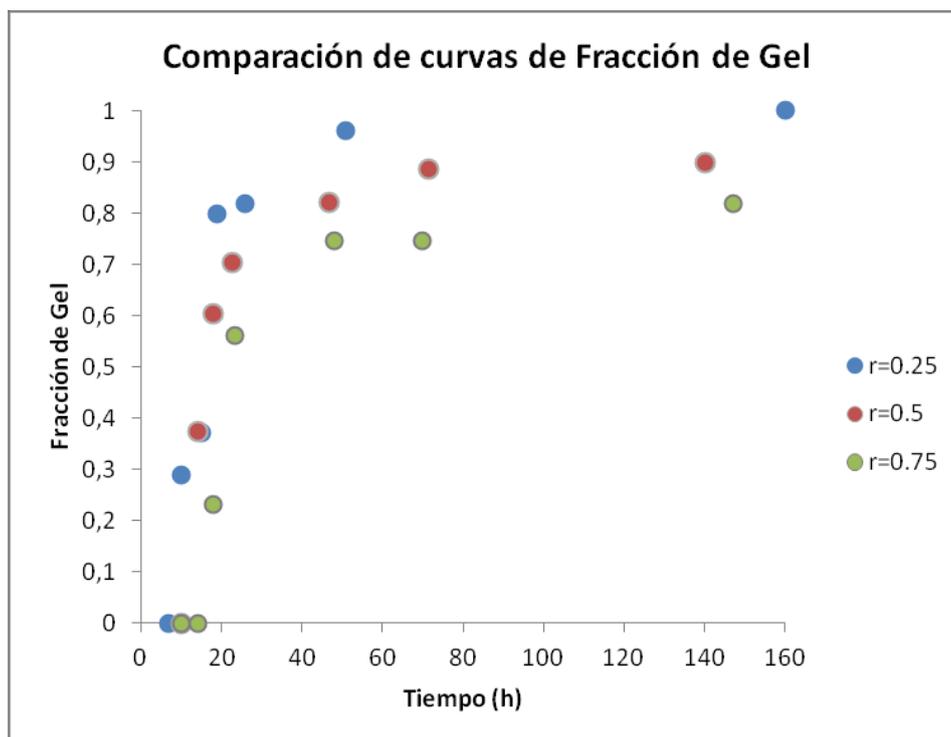


Fig. 2. Fracción de gel de las distintas composiciones en función del tiempo a 60°C.

Se observa que la fracción de gel es mayor cuanto mayor es el tiempo de permanencia a la temperatura dada, y también para menores fracciones de compuesto azo en el polímero. Este último hecho es comprensible, cuanto menor es r mayor es el contenido de cadenas alquílicas, y mayor es el porcentaje de material gelado en el tiempo. De todos modos, vale la pena destacar que para un $r = 0.75$, el contenido de DA (0.25) es suficiente para promover entrecruzamientos físicos y lograr que el sistema gele.

Propiedades ópticas - Birrefringencia

Se prepararon films por spin coating del sistema sobre cubreobjetos. Uno de cada fracción de DO_3 fue sometido a un tratamiento térmico 60°C . Una vez finalizado el tratamiento se los sometió a una prueba de birrefringencia donde se observaron las zonas de escritura, relajación y borrado para cada muestra. Los resultados se muestran en las figuras 4, 5 y 6 y en la figura 3 se observa un esquema del equipo utilizado para obtenerlos. El mismo cuenta con un láser de escritura y uno de lectura, polarizadores que se ubican cruzados y una lámina de cuarto de onda que se utiliza para la etapa de borrado.

Se observa que aumenta no solo la birrefringencia remanente sino también la máxima birrefringencia alcanzada. Esto indicaría que las cadenas alquílicas ordenadas contribuyen a la birrefringencia lograda por orientación de los grupos azobenceno.

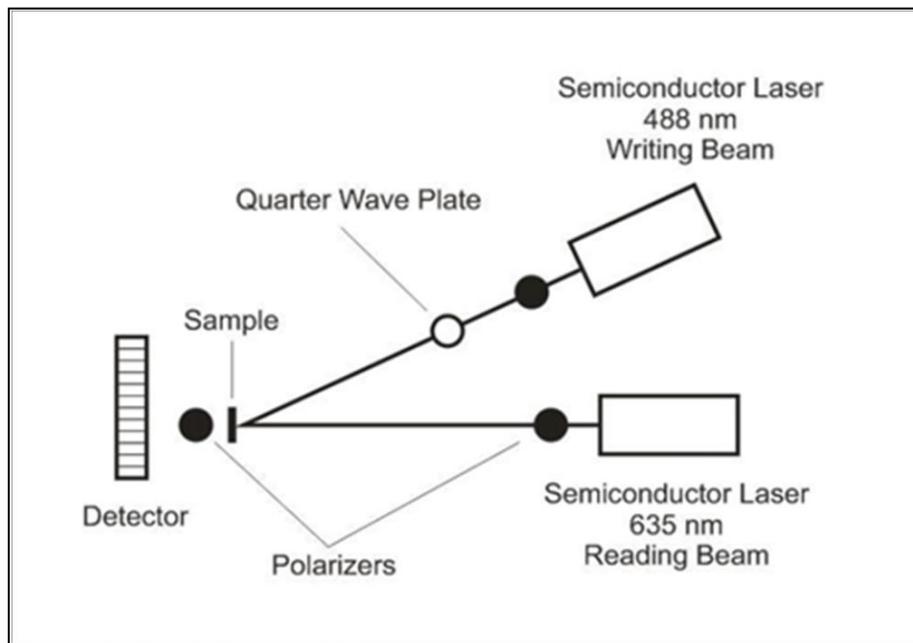


Fig 3 Esquema del equipo utilizado para las pruebas de birrefringencia

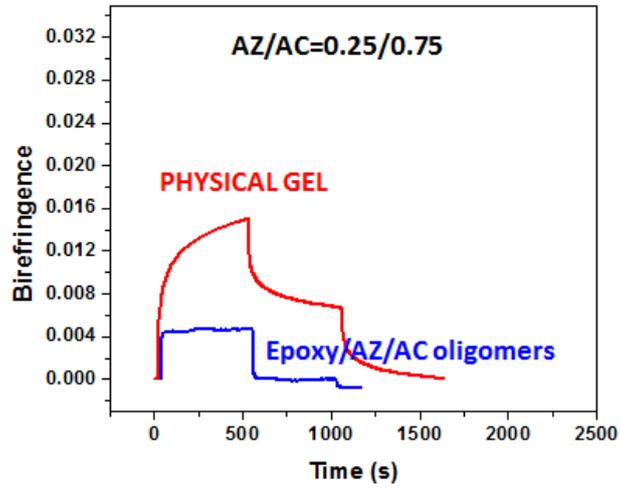


Fig 4 Curvas de Birrefringencia para muestras $r=0.25$

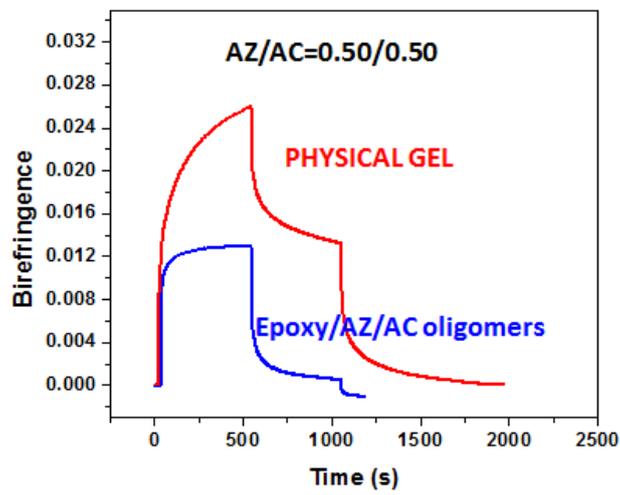


Fig 5 Curvas de Birrefringencia para muestras $r=0.50$

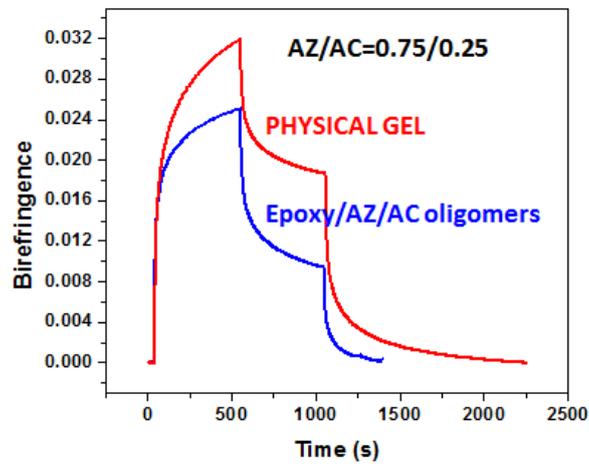


Fig 6 Curvas de Birrefringencia para muestras $r=0.75$

Temperatura de transición vítrea (T_g)

Se prepararon seis cápsulas para DSC de cada r y a cada una se le realizó un tratamiento a 60°C con distintos tiempos. Se pudo graficar la T_g en función de las horas de tratamiento en la figura 7.

Se observa que la misma aumenta a medida que el tratamiento térmico es de mayor duración. También se obtuvieron sistemas con más de una T_g . Se agregan al gráfico los valores de las T_g para el sistema sin Dodecilamina.

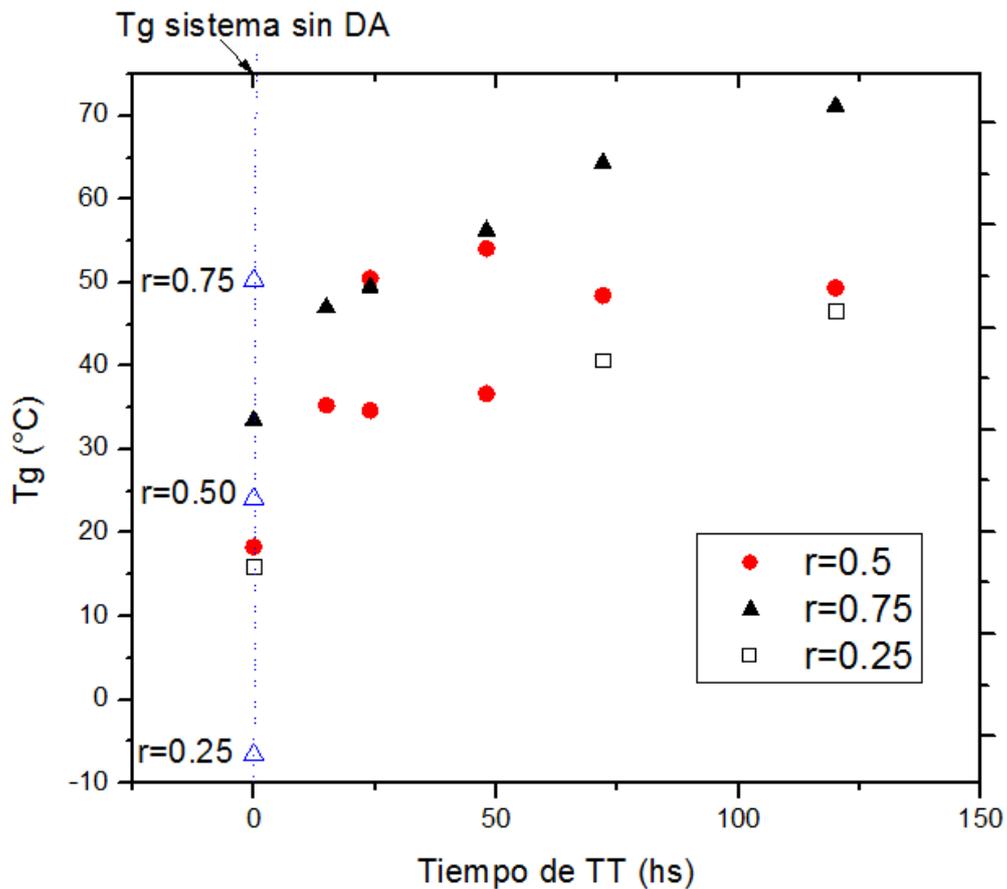


Fig. 7 T_g de las distintas composiciones en función del tiempo de tratamiento térmico

Conclusiones

Se pudo llevar a cabo el objetivo de evaluar la respuesta óptica en materiales con grupos azobenceno a partir de las siguientes caracterizaciones:

- Espectrofotometría UV-visible
- Fracción de Gel
- Propiedades ópticas – Birrefringencia
- T_g a distintos tiempos de tratamiento térmico