

MATERIALES POLIMÉRICOS FOTOSENSIBLES MICRO Y NANO-ESTRUCTURADOS PARA ALMACENAMIENTO ÓPTICO

Antonela Orofino, Ileana Zucchi, María J. Galante, Patricia Oyanguren

*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA),
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) – Consejo Nacional de
Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET),
J. B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina.
E-mail: aorofino@fi.mdp.edu.ar*

Introducción.

Polímeros modificados con grupos azobenceno (azo-polímeros de aquí en adelante) y copolímeros dibloque (CDB) representan dos campos activos de investigación [1]. En el caso de los primeros, la fotoisomerización reversible trans-cis-trans del grupo azobenceno es el centro de interés para la obtención de polímeros que respondan a un estímulo, en este caso, la luz. Para los últimos, la morfología resultante de la microseparación de fases y las estructuras auto-ensambladas organizadas que se obtienen, tanto en estado sólido como en solución, han atraído mucha atención. Es de esperar que al combinar las características principales de los azo-polímeros y de los copolímeros dibloque se obtengan interesantes sistemas con propiedades mejoradas. Este trabajo se focaliza en materiales poliméricos que contienen disperse orange 3, DO3, donde los movimientos inducidos del cromóforo por fotoisomerización repetida generan una anisotropía permanente, que puede medirse como birrefringencia o dicroísmo.

En uno de los sistemas analizados, el estudio se centra en la respuesta óptica de redes poliméricas modificadas con compuestos que introducen cadenas alquílicas, conteniendo DO3. Se discute cuál es la influencia de la naturaleza de las moléculas orgánicas vecinas y del grado de unión de las mismas con la matriz sobre la reorientación de los grupos azo, lo que afecta directamente las propiedades ópticas del material y sus potenciales aplicaciones en dispositivos ópticos. El otro material fotosensible estudiado presenta características muy interesantes a nivel nanométrico. Para esto, se introducen selectivamente compuestos conteniendo DO3 en uno de los bloques de un copolímero dibloque (CDB) trabajando con interacciones preferenciales (o afinidades). El sistema resultante muestra una transmisión eficiente de la luz incidente (sin dispersión de la misma) y propiedades ópticas mejoradas con respecto al sistema "guest-host".

Materiales y Métodos.

Un cromóforo de tipo push-pull, Disperse Orange-3 (DO3, Aldrich), fue seleccionado como molécula fotosensible. El monómero epoxi bifuncional basado en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, Der 332, Fluka) empleado posee un peso equivalente por mol de grupos epoxi igual a 174 g mol^{-1} . La diamina alifática utilizada como agente de entrecruzamiento fue m-xililendiamina (MXDA, Aldrich). Para la incorporación de cadenas alquílicas, se seleccionó el sólido cristalino ácido palmítico (AP, Aldrich), que fue utilizado tal como fue recibido. El copolímero dibloque asimétrico comercial poliestireno-b-polimetilmetacrilato (PS-b-PMMA), con una fracción volumétrica de bloque de PMMA igual a 0.29 ($M_n = 67,100$, $PDI = 1.09$), así como sus bloques por separado con similares características, PS ($M_n = 45,000$, $PDI = 1.05$) y PMMA ($M_n =$

21,500, PDI = 1.4), fueron comprados a Polymer Source y utilizados sin purificación previa.

Las estructuras químicas de los reactivos se muestran en la Figura 1.

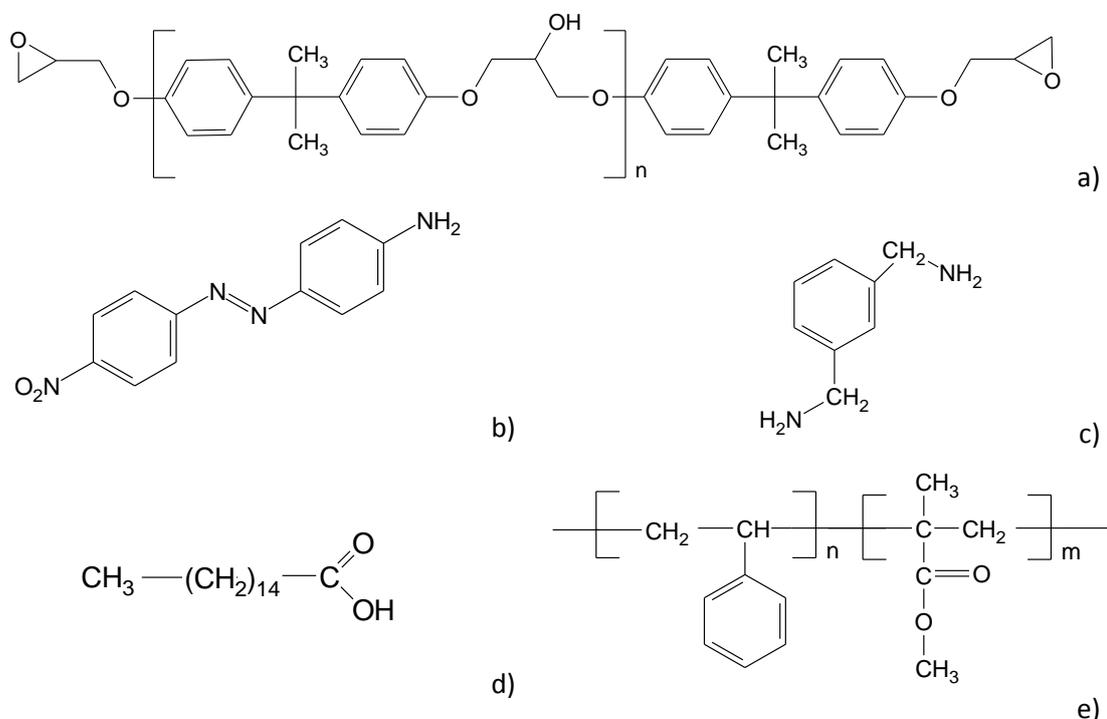


Figura 1. Estructura química de los materiales utilizados: a) monómero epoxi basado en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), $n = 0.03$, b) molécula fotosensible, disperse orange 3 (DO3), c) agente entrecruzante, m-xilendiamina (MXDA), d) ácido palmítico (AP), e) copolímero dibloque PS-b-PMMA.

Un termoplástico epoxi-azo (TAZ) fue sintetizado mediante la reacción en masa de DO3 y DGEBA en una relación estequiométrica amina/epoxi igual a 0.5, para obtener productos de reacción con grupos epoxi en los extremos de las cadenas [2]. Determinadas cantidades de AP, DGEBA y trifetilfosfina como catalizador se hicieron reaccionar a 90 °C, para la síntesis de precursores epoxi-ácido. En función de la relación molar de grupos epoxi a grupos carboxilo empleada los precursores fueron llamados AP4 ($r = 4$), AP2 ($r = 2$) y AP1 ($r = 1$).

Se sintetizaron series de azopolímeros entrecruzados basados en epoxi conteniendo el mismo porcentaje de AP (proveniente de los distintos precursores) y un 5% de colorante azo, (proveniente del TAZ; introduciendo un 20% en peso en todos los casos). Determinadas cantidades de los distintos precursores AP y TAZ fueron mezclados con DGEBA y curados con MXDA, utilizando una relación estequiométrica de epoxi a amino-hidrógenos igual a 1. La reacción de curado de las mezclas reactivas fue llevada a cabo a 100 °C por 6 horas.

Por otro lado, se prepararon sistemas "guest-host" entre el cromóforo (DO3) y el copolímero dibloque, mediante mezcla directa de sus componentes, y también se evaluó la mezcla entre el termoplástico azo (TAZ) y el copolímero. Para lograr el autoensamblado del sistema, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico a

190 °C por una hora. Asimismo, se evaluó la solubilidad del colorante en los bloques constitutivos del copolímero por separado, para conocer las afinidades químicas en el sistema.

Resultados y Discusión.

La birrefringencia fotoinducida (Δn) de los materiales resultantes fue determinada utilizando un dispositivo experimental previamente descrito [3]. La Figura 2 muestra la evolución de la birrefringencia fotoinducida en el tiempo para las redes modificadas con 20% de AP y las morfologías correspondientes. La respuesta óptica, más específicamente la birrefringencia remanente, es una consecuencia directa de las morfologías generadas y de que la cristalización puede ocurrir. Cuando el precursor epoxi-ácido no se encuentra unido covalentemente a la matriz, como es el caso de AP1 que contiene un 87% del producto de reacción esterificado disustituido, puede cristalizar fácilmente. Los materiales modificados con AP4 presentan una respuesta óptica completamente distinta. La señal decae casi completamente, mostrando un comportamiento que puede ser de gran importancia para el desarrollo de interruptores ópticos. En este caso, las cadenas alquílicas permanecen disueltas en la matriz siendo incapaces de cristalizar. Este comportamiento observado probablemente esté relacionado a una importante disminución en la temperatura de transición vítrea de la red, causado por la reducción de la densidad de entrecruzamiento durante el curado. Los materiales modificados con AP2 presentan un comportamiento intermedio entre las redes modificadas con AP1 y AP4.

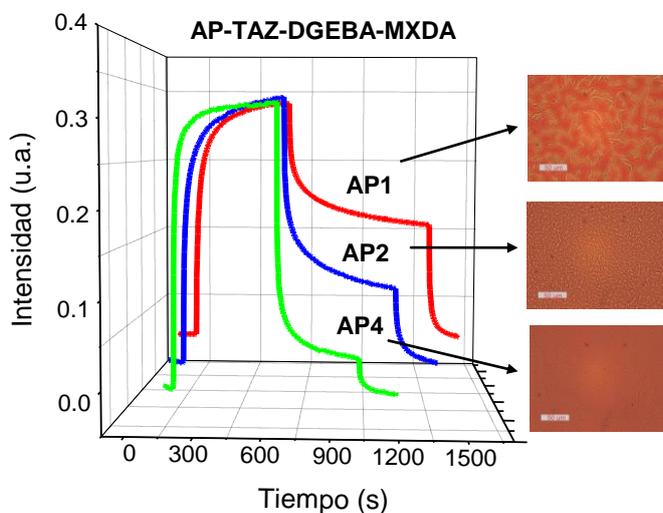


Figura 2. Secuencias de escritura, relajación y borrado en el sistema AP-TAZ-DGEBA-MXDA con: PA1, PA2 y PA4. Las fotos a la derecha de las curvas muestran micrografías de las redes poliméricas resultantes.

Para hacer una comparación cualitativa sencilla de la evolución de la anisotropía fotoinducida (Δn) en el tiempo para los diferentes materiales bajo estudio, en la Figura 3 se muestran los valores normalizados con respecto al máximo valor alcanzado: Δn_{\max} . De estos resultados se puede concluir que el tiempo de respuesta para la fotoisomerización del azobenceno en la nanoestructura del copolímero dibloque es

cuantitativamente similar a la del TAZ, lo que es muy deseable en términos de velocidad de escritura. Además, se aprecia un efecto favorable del confinamiento, que produce un incremento en la birrefringencia remanente, probablemente debido a una restricción de la movilidad del grupo azo causado por interacciones con las paredes de los nanodominios, que hacen más lento el proceso de relajación de las moléculas. Esta mejora en la anisotropía remanente es muy importante por ser el requerimiento principal en aplicaciones de almacenamiento de datos.

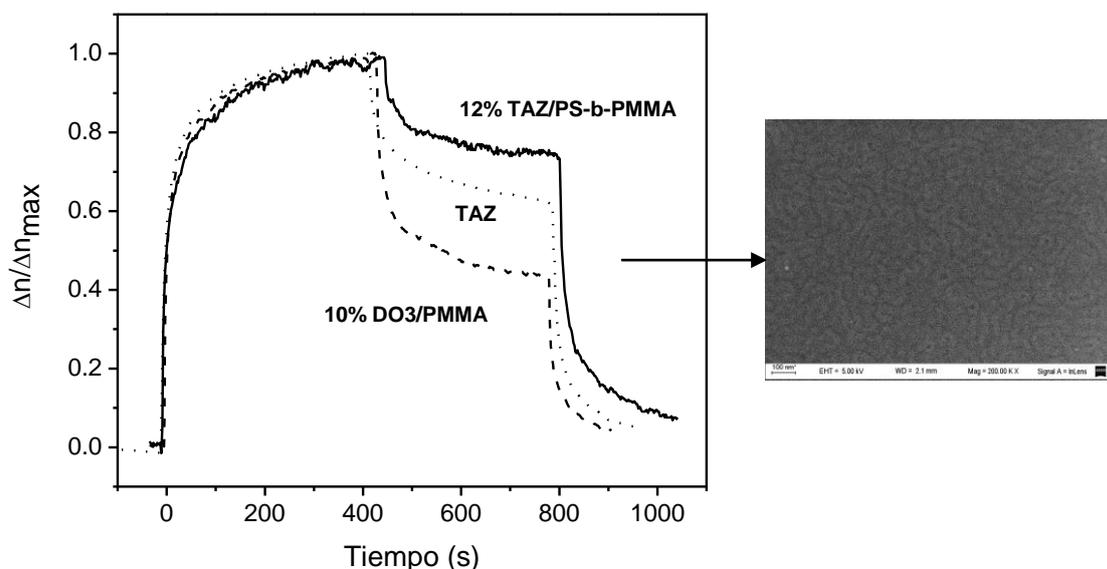


Figura 3. Evolución de la anisotropía Δn normalizada a su valor máximo Δn_{max} en función del tiempo. En el "inset" a la derecha de las curvas se muestra una imagen SEM del copolímero PS-b-PMMA modificado con 12 % en peso de TAZ.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), el Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT).

Referencias

1. M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3348.
2. R. Fernández, I. Mondragon, P. A. Oyanguren, M. J. Galante, *React. Func. Polym.* **2008**, 68, 70.
3. L. M. Sáiz, A. B. Orofino, M. M. Ruzzo, G. Arenas, P. A. Oyanguren, M. J. Galante, *Polym. Int.* **2011**, 60 (7), 1053.