

Tesista: Antonela Orofino
Ingeniera química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Síntesis de materiales epoxi foto-anisotrópicos para almacenamiento óptico reversible”

Director de tesis: Dra. Patricia Oyanguren

Co-director: Dra. María José Galante

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 27 de marzo de 2015

Jurados:

Dr. Pedro Francisco Aramendia (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires)

Dra. Cecilia Inés Álvarez Igarzabal (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba)

Dr. Walter Schroeder (Facultad de Ingeniería - UNMDP)

Resumen

El objetivo general de esta tesis es desarrollar azo-polímeros basados en resinas epoxi capaces de responder al estímulo de la luz y modificar sus propiedades a través de la foto-isomerización y foto-orientación de los grupos azobenceno presentes.

En base a la síntesis y caracterización de materiales epoxi entrecruzados modificados con un colorante azoico, se buscará desarrollar sistemas con potencial aplicación en el campo de la óptica y la fotónica, específicamente para funcionar como interruptores ópticos o como dispositivos de memoria para almacenamiento de información óptica, que presenten buena capacidad de respuesta y estabilidad a largo plazo. Mediante la aplicación de diferentes estrategias de síntesis y modificación, se evalúa la influencia de las estructuras generadas sobre las propiedades ópticas del material final, con el objetivo de desarrollar sistemas de fácil procesamiento con potencial aplicación tecnológica.

El tema se aborda a partir de los distintos tipos de movimiento que se generan en un material polimérico como resultado del proceso de isomerización fotoquímica reversible del azobenceno, desde reorientaciones de los cromóforos a nivel molecular, pasando por interacciones a nivel de dominios en la nanoescala, hasta movimientos macroscópicos masivos del polímero.

En primer lugar, se llevará adelante una síntesis sencilla de redes epoxi modificadas con azocompuestos. Se completará el análisis con estudios cinéticos, de degradación termooxidativa, y con mediciones de birrefringencia fotoinducida, junto con la influencia de la temperatura sobre este fenómeno. A continuación, se estudiará el efecto del agregado de especies capaces de formar una fase cristalina, con el fin de amplificar la birrefringencia

óptica mediante la reorientación cooperativa de otros grupos no fotoactivos por “simpatía” con respecto a los azocromóforos utilizados.

Con respecto al siguiente tipo de movimiento, al nivel de dominios, se analizará si es posible generar una orientación promedio más efectiva que en los polímeros amorfos, debido a que la cantidad de material que se mueve es mayor. Se trabajará con la incorporación de azocompuestos en un sistema autoensamblado de copolímeros dibloque, haciendo uso del efecto del confinamiento en los nanodominios del copolímero en la búsqueda de una mejora en la estabilidad de la birrefringencia fotoinducida.

Por otro lado, se plantea la obtención de dispositivos ópticos de tipo PDLC (cristales líquidos dispersos en polímeros) modificados con grupos azobenceno disueltos en la fase cristal líquido. En este caso la intención es lograr la transición opaco-transparente de la película mediante la aplicación con luz polarizada de una determinada longitud de onda que genere la activación de los grupos azo, lo que representa un dispositivo completamente óptico. Finalmente, en el movimiento fotoinducido que se da a nivel macroscópico, se desea generar movimientos masivos del material polimérico, a través del grabado de relieves superficiales en las películas de los materiales sintetizados en la primera parte de la tesis. La obtención de estos patrones en redes entrecruzadas de alta Tg podría resultar sumamente novedoso.

Abstract

The main objective of this thesis is to develop azo-polymers based on epoxy resins, with the ability to respond to the stimulus of light and thus modify their properties through the photoisomerization and photo-orientation of the azobenzene groups.

Starting from the synthesis and characterization of crosslinked epoxy materials modified with an azo dye, the development of systems with potential application in the field of optics and photonics is pursued, specifically to act as optical switches or memory devices for optical information storage, bearing good response and long-term stability. By the application of different strategies of synthesis and modification, the influence of the generated structures on the optical properties of the final material is evaluated, in order to obtain easy-to-process systems with potential technological application.

The subject is presented from the point of view of the different types of motions generated in a polymeric material as a result of the reversible photochemical isomerization of azobenzene chromophores, which can range from reorientation at the molecular level, through interactions at the domains (nanoscale) level, to massive macroscopic polymer motion.

First, it will be carried out a simple synthesis of azo-modified epoxy networks. The analysis will be completed with kinetic studies, thermooxidative degradation evaluation, and photoinduced birefringence measurements, along with the influence of temperature over this phenomenon.

Subsequently, the effect of the addition of species capable of forming a crystalline phase in order to amplify the optical birefringence by cooperative reorientation of other non photoactive groups by "sympathy" with respect to the azochromophores will be studied.

Regarding the next scale motion, at the domains level, it will be examined whether it is possible to generate a more effective orientation than in amorphous polymers, as the amount of material involved is greater. The incorporation of azo compounds in a self-assembled diblock copolymer system will be explored, using the confinement effect of the nanosized domains to improve stability of the photoinduced birefringence.

Furthermore, optical PDLC (polymer dispersed liquid crystals) devices modified with azobenzene groups dissolved in the liquid crystal phase will be developed. In this case the intention is to achieve the transition of the films (opaque/transparent) by applying polarized light of a given wavelength, which results in an all-optical device. Finally, as regards to the photoinduced motion that occurs at the macroscopic level, it is desired to generate massive motion of the polymeric material through the inscription of surface relief gratings in films of the materials synthesized in the first part of the thesis. Obtaining these patterns in high T_g , crosslinked networks can be extremely innovative.