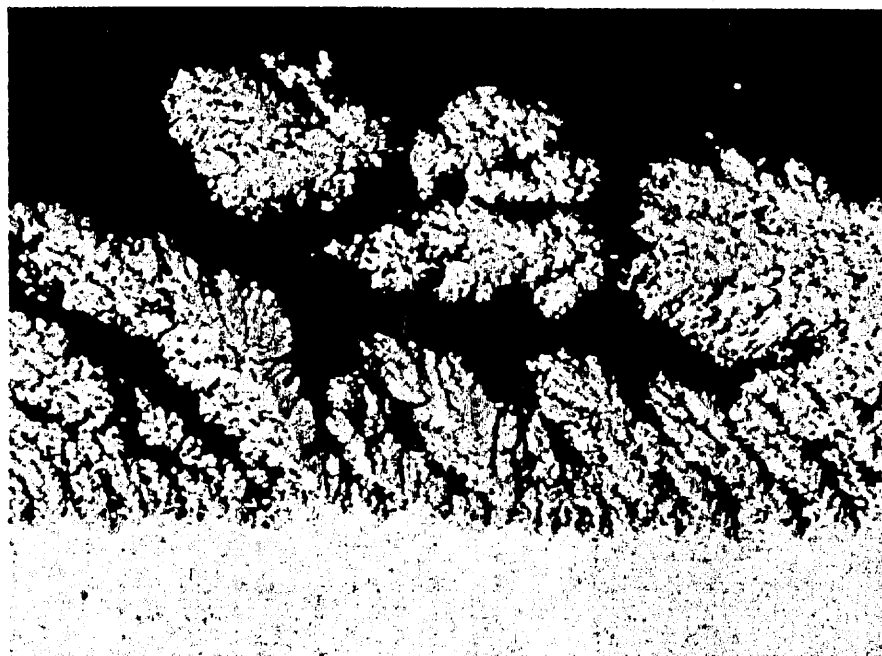
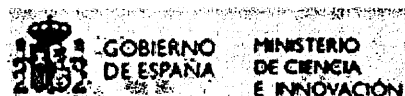


XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES



LIBRO DE RESÚMENES

Zaragoza, 23 a 25 de junio de 2010



© Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
Universidad de Zaragoza
2010

Edita: Universidad de Zaragoza
C/ Pedro Cerbuna, 12
50.009 Zaragoza

Coordinadores: Daniel Sola Martínez y María Antonieta Madre Sediles

ISBN: 978-84-92522-24-8
DL: Z-2235-10

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

Foto portada: Daniel Sola Martínez y José Ignacio Peña Torre



COMPARACIÓN ENTRE FOTOPOLÍMEROS EXPERIMENTALES: PVA/AA, BIOPHOTOPOL, PEA

M. Ortuño¹, S. Gallego¹, E. Fernández², C. García², R. Fuentes², I. Pascual²

¹Universidad de Alicante, Dpto. Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal
mos@ua.es

²Universidad de Alicante, Dpto. de Óptica, Farmacología y Anatomía

Resumen: Los sistemas fotopolimerizables son aquellos en los que tienen lugar reacciones de polimerización cuando son iluminados con luz de una determinada longitud de onda [1]. Los fotopolímeros pueden utilizarse como medio de registro holográfico dado que la polimerización inducida por la luz genera una microestructura en el material que sirve de soporte para la grabación de hologramas. Su formulación consta de un iniciador de la polimerización, un colorante sensibilizador y uno o varios monómeros polimerizables, en un disolvente o matriz polimérica que actúa de soporte.

En este trabajo se hace un estudio comparativo de diferentes materiales sensibles a la luz: El fotopolímero PVA/AA es un material estándar muy utilizado en investigación por su facilidad de preparación, versatilidad y buenas características holográficas [2]. El Biophotopol es un fotopolímero patentado que ha sido desarrollado por el Grupo de holografía y procesado óptico de la Universidad de Alicante, siendo el primer fotopolímero diseñado con criterios de compatibilidad medioambiental [3]. PEA es un fotopolímero de matriz hidrófoba desarrollado por el mismo grupo de investigación con el objetivo de servir de punto de partida para el desarrollo de materiales compuestos fotopolímero/cristal líquido.

Utilizando montajes holográficos con diferentes láseres de registro y reconstrucción se graban redes de difracción en los fotopolímeros y posteriormente se reconstruyen los hologramas almacenados. Se realiza una evaluación comparativa de las características holográficas de los distintos materiales con el fin de determinar sus principales diferencias y similitudes. Los resultados obtenidos permiten delimitar posibles aplicaciones para cada uno de los materiales.

[1] R. A. Lessard, and G. Manivannan, "Holographic Recording Materials: an overview," in Holographic Materials, T. J. Trout, ed., Proc. SPIE 2405, 2-15 (1995).

[2] M. Ortuño, S. Gallego, C. García, I. Pascual, C. Neipp, and A. Beléndez, Phys. Scr. T118, (2005) 66-68.

[3] M. Ortuño, E. Fernández, S. Gallego, A. Beléndez, and I. Pascual, Opt. Express 15, (2007) 12425-12435.

COMPARACIÓN ENTRE FOTOPOLÍMEROS EXPERIMENTALES: PVA/AA, BIOPHOTOPOL, PEA

M. Ortuño¹, S. Gallego¹, E. Fernández², C. García², R. Fuentes², I. Pascual²

¹Universidad de Alicante, Dpto. Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal, mos@ua.es

²Universidad de Alicante, Dpto. de Óptica, Farmacología y Anatomía

Resumen: En este trabajo se hace un estudio comparativo de diferentes materiales sensibles a la luz: El fotopolímero PVA/AA es un material estándar muy utilizado en investigación por su facilidad de preparación, versatilidad y buenas características holográficas. El biophotopol es el primer fotopolímero diseñado con criterios de compatibilidad medioambiental. PEA es un fotopolímero de matriz hidrófoba desarrollado con el objetivo de servir de punto de partida para el desarrollo de materiales compuestos fotopolímero/cristal líquido.

Palabras clave: fotopolímero, material de registro holográfico, biophotopol, H-PDLC.

1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, los materiales fotopoliméricos son ampliamente utilizados en aplicaciones holográficas debido a sus excelentes propiedades entre las que destacan su buena sensibilidad energética y espectral, la facilidad de fabricación y su bajo coste [1].

Los sistemas fotopolimerizables son aquellos en los que tienen lugar reacciones de polimerización cuando son iluminados con luz de una determinada longitud de onda. Los fotopolímeros pueden utilizarse como medio de registro holográfico dado que la polimerización inducida por la luz genera una microestructura en el material que sirve de soporte para la grabación de hologramas. Su formulación básica consta de un iniciador radical de la reacción de polimerización, un colorante sensibilizador que interacciona con el iniciador y uno o varios monómeros polimerizables, en una matriz polimérica que actúa de soporte [2].

En este trabajo se hace un estudio comparativo de diferentes materiales fotopoliméricos sensibles a la luz: El fotopolímero PVA/AA es un material estándar muy utilizado en investigación por su facilidad de preparación, versatilidad y buenas características holográficas [3]. El Biophotopol es un fotopolímero patentado que ha sido desarrollado por el Grupo de holografía y procesado óptico de la Universidad de Alicante, siendo el primer fotopolímero diseñado con criterios de compatibilidad medioambiental [4]. PEA es un fotopolímero de matriz hidrófoba desarrollado por el mismo grupo de investigación con el objetivo de servir de punto de partida para el desarrollo de materiales compuestos fotopolímero/cristal líquido.

Utilizando montajes holográficos con diferentes láseres de registro (argón 514 nm, estado sólido 532 nm) y un láser de reconstrucción de He-Ne (632.8 nm) se registran redes de difracción no inclinadas en los fotopolímeros y posteriormente se reconstruyen los hologramas almacenados. Se realiza una evaluación comparativa de las características holográficas de los

distintos materiales con el fin de determinar sus principales diferencias y similitudes. Los resultados obtenidos permiten delimitar posibles aplicaciones para cada uno de los materiales.

2. EXPERIMENTAL.

El fotopolímero PVA/AA se compone de eosina amarillenta (YE) como colorante sensibilizador, trietanolamina (TEA) como iniciador radical, acrilamida (AA) como monómero polimerizable y poli(alcohol vinílico) como polímero soporte (PVA). Mediante un agitador magnético de laboratorio y bajo luz roja, a la que el colorante YE no es sensible, se prepara una disolución que se deposita directamente sobre una placa de vidrio (espesor $<300 \mu\text{m}$) o en moldes circulares de poliestireno (espesor $>300 \mu\text{m}$). Las disoluciones depositadas se guardan en la oscuridad ($T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$, humedad relativa= 45%) y tras una evaporación parcial del agua contenida en la disolución de partida, el material forma una película plástica flexible que el caso de un espesor $>300 \mu\text{m}$ se extrae del molde, se corta y se pega, sin necesidad de adhesivo, a un vidrio de $6.5 \times 6.5 \text{ cm}^2$. El espesor de la capa de fotopolímero se mide mediante ultrasonidos o micrómetro. Las capas quedan así preparadas para el registro holográfico, que se efectúa inmediatamente [2].

Se preparan dos capas de fotopolímero una de $90 \mu\text{m}$ de espesor (PVA/AA 90) y otra de $800 \mu\text{m}$ (PVA/AA 800). Las concentraciones de los componentes en la disolución de partida antes de la evaporación son las siguientes. Fotopolímero PVA/AA 90: PVA= 6.75% m/v, YE= $2.44 \times 10^{-4} \text{ M}$, AA= 0.45 M, TEA= 0.20 M. Fotopolímero PVA/AA 800: PVA= 13.3 % m/v, YE= $9.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, AA= 0.34 M, TEA= 0.15 M.

El fotopolímero biophotopol contiene acrilato sódico (AONa) como monómero, monofosfato de 5' riboflavina (PRF) como colorante y el entrecruzante 1,2 dihidroxietilen-bis-acrilamida. Se prepara una capa de fotopolímero de $1100 \mu\text{m}$ según el procedimiento

comentado anteriormente [4]. Las concentraciones de los componentes en la disolución de partida, antes de la evaporación son: AONa= 0.34 M, PRF= 1.0×10^{-3} M, TEA= 9.2×10^{-3} M, PVA= 13.40 % m/v, DHEBA= 6.4×10^{-3} M.

El fotopolímero PEA se compone de penta/hexa acrilato de dipentaeritritol (DPHPA) como monómero polimerizable y N-vinil pirrolidona (NVP) como entrecruzante. El sistema fotoiniciador lo forman el colorante eosina de etilo (YEt) y el iniciador de radicales libres N-metil dietanolamina (NMDETA). El cristal líquido nemático licristal® BL087 de la empresa Merck, que es una mezcla de cianobifenilos que se diferencian en la longitud de la cadena alifática, imparte características dinámicas al material [5]. Se realiza una mezcla de los componentes mediante un agitador magnético, requiriendo etapas de calefacción de la disolución a 40 °C junto con la utilización de un baño ultrasónico con el fin de obtener una mezcla homogénea evitando la separación de fases. La composición de la disolución en porcentaje en peso es la siguiente: DPHPA= 54.84%, NMDETA= 15.18%, NVP 3.82%, YEt 0.37%. BL087= 25.80%.

La disolución (50 μ L) se sitúa entre dos vidrios conductores, utilizando microesferas huecas de vidrio de un tamaño máximo de 13 μ m de diámetro para evitar el contacto de las superficies conductoras de ambos vidrios.

El dispositivo experimental utilizado para la fotopolimerización y el registro de las redes holográficas se representa en la Figura 1. El haz láser de registro (514 nm) se divide en dos haces secundarios mediante un divisor de haz, con una relación de intensidades 1:1, mediante un filtrado espacial y un sistema de lentes, diafragmas y espejos, se consiguen dos haces colimados que inciden sobre la placa de material de registro con un ángulo $\theta = 16.8^\circ$ respecto a la normal a la placa. La frecuencia espacial obtenida en estas condiciones es de 1125 líneas/mm de acuerdo con la ley de Bragg. La intensidad total de registro es de 5 mW/cm², la intensidad transmitida y difractada se monitoriza en tiempo real mediante un láser de lectura de He-Ne (633 nm, longitud de onda a la que el fotopolímero no es sensible) situado en ángulo de Bragg ($\theta' = 20.8^\circ$) con la normal a la placa. El rendimiento en difracción (RD) se calcula como la relación de la intensidad del haz difractado respecto a la intensidad incidente. Para el láser de registro de 532 nm, $\theta = 16^\circ$, $\theta' = 19^\circ$, frecuencia espacial= 1036 líneas/mm.

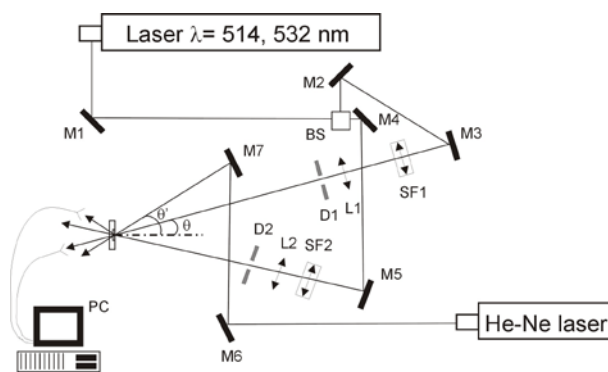


Figura 1. Montaje holográfico. BS: divisor de haz, SFi: filtro espacial, Li: lente, Di: diafragma, Mi: espejo, PC: captura de datos.

3. RESULTADOS.

En la Figura 2 se representan los espectros de transmisión de los fotopolímeros. El espectro del fotopolímero PEA corresponde a una capa de fotopolímero sin cristal líquido.

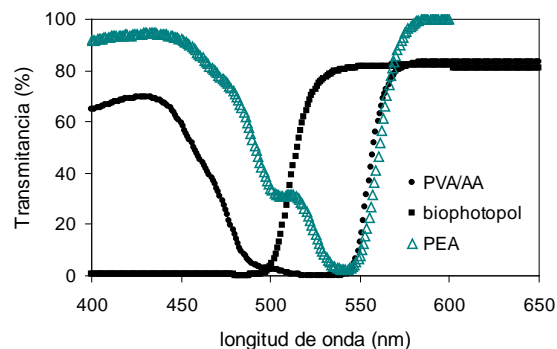


Figura 2. Espectros de los fotopolímeros.

Se aprecia el diferente rango de absorción para cada material dependiendo fundamentalmente de las características del colorante utilizado, ya que los demás componentes tienen una influencia pequeña en la longitud de onda a la que se obtiene la máxima absorción. El fotopolímero PVA/AA y el PEA, pese a tratarse de polímeros con diferente matriz, presentan una zona común a 540 nm donde la transmisión es mínima (máxima absorción de luz), debido a la similitud entre los colorantes YE e YEt. El fotopolímero PVA/AA y el biophotopol también tienen una zona común de mínima transmisión alrededor de los 500 nm.

Teniendo en cuenta estas características se utilizará un láser de registro de 514 nm para el biophotopol y los fotopolímeros PVA/AA, mientras que para el fotopolímero PEA se utilizará un láser de 532 nm.

En la Figura 3 se representa el rendimiento en difracción frente a la exposición energética durante la fase de registro para cada fotopolímero.

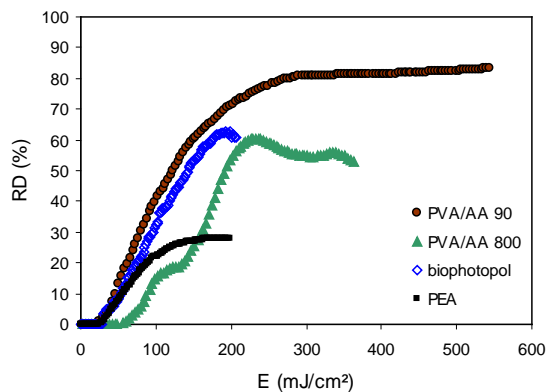


Figura 3. Rendimiento de difracción frente a la exposición energética durante la fase de registro.

El fotopolímero PEA es el que menor rendimiento en difracción máximo obtiene $RD_{max} = 28\%$ debido a que el espesor de capa es de tan solo $13 \mu\text{m}$. El espesor efectivo de la red de difracción generada (d) es uno de los parámetros que contribuyen al valor de RD obtenido, de acuerdo con la ecuación de Kogelnik (1), válida para redes de volumen y fase.

$$\eta(t) = \frac{I_D}{I_0} = \Gamma \text{sen}^2 \frac{\pi n_1(t)d}{\lambda' \cos \theta_i'} \quad (1)$$

Expresión en la que $\eta(t)$ es el rendimiento en difracción RD en tanto por uno, $n_1(t)$ es la modulación de índice en la zona de máxima intensidad luminosa, Γ es un factor que considera las pérdidas de luz por absorción, dispersión y reflexión. θ_i' es el ángulo que forma el haz de reconstrucción con la normal al medio de registro, medido en el interior del material. Se calcula a través de la ley de Snell de la refracción. λ' es la longitud de onda del haz de reconstrucción [6].

El fotopolímero PVA/AA 90 (capa de $90 \mu\text{m}$ de espesor) consigue el mayor valor de $RD_{max} = 80\%$. Su mayor espesor de capa respecto a PEA ($90 \mu\text{m}$ frente a $13 \mu\text{m}$) permite compensar la menor modulación de índice conseguida por la acrilamida respecto del acrilato polifuncional DHPA del fotopolímero PEA.

El fotopolímero PVA/AA 800, con un espesor de capa muy superior ($800 \mu\text{m}$), consigue un $RD_{max} = 60\%$, inferior al 80% obtenido para el mismo tipo de fotopolímero PVA/AA 90, debido a las mayores pérdidas de luz por absorción, reflexión y difusión (menor valor del parámetro Γ ecuación 1) por su gran espesor.

El biophotopol, en una capa de $1100 \mu\text{m}$, consigue un $RD_{max} = 62\%$ similar al obtenido con PVA/AA 800, lo que indica que este material puede sustituir a los fotopolímeros derivados de acrilamida con la ventaja de su mayor compatibilidad medioambiental.

4. CONCLUSIÓN.

Se ha ofrecido una visión genérica del comportamiento de diferentes fotopolímeros desarrollados por el Grupo de holografía y procesado óptico de la Universidad de Alicante. Los resultados obtenidos permiten delimitar el rango de aplicaciones de los distintos materiales. El fotopolímero PVA/AA es un material de gran versatilidad y buenas prestaciones que permite la fabricación de capas fotosensibles dentro de un amplio rango de espesor. Las capas de menor espesor $90 \mu\text{m}$ pueden utilizarse como material de registro holográfico en estudios de holografía consiguiendo un rendimiento en difracción máximo cercano al límite teórico del 100% . También pueden tener aplicación en estudios relacionados con fotopolimerización en fase sólida. El mismo material en capas de gran espesor ($900 \mu\text{m}$) consigue un RD_{max} aceptable con la ventaja de la obtención de redes con un espesor efectivo mayor. Esto resulta de gran interés para la aplicación de memorias holográficas, en la que resulta fundamental conseguir una densidad de almacenamiento elevada.

El biophotopol permite obtener capas de gran espesor, de forma similar al fotopolímero PVA/AA, obteniendo un resultado comparable, de manera puede sustituir a los fotopolímeros PVA/AA en muchas aplicaciones con la ventaja de su mayor compatibilidad medioambiental.

El fotopolímero PEA, es el que menor RD_{max} permite obtener, si bien con un espesor de capa muy pequeño, inferior al resto de materiales, lo que posibilita su uso en aplicaciones dinámicas en las que la intensidad del campo eléctrico aplicado depende del espesor. Su característica de fase hidrófoba, al contrario que los otros fotopolímeros que son hidrófilos le confiere una mayor resistencia a los cambios en las condiciones ambientales y menor conductividad eléctrica, parámetro de interés en la aplicación de un campo eléctrico para orientar las moléculas de cristal líquido.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos FIS2008-05856-C02-01 y FIS2008-05856-C02-02.

REFERENCIAS.

- [1] M. Ortuño, C. Neipp, S. Gallego, A. Beléndez, Opt. Express 17 (2009) 13193-13201.
- [2] M. Ortuño, S. Gallego, C. García, C. Neipp, I. Pascual, Appl. Optics 42 (2003) 7008-7012.
- [3] M. Ortuño, S. Gallego, C. García, I. Pascual, C. Neipp, and A. Beléndez, Phys. Scr. T118 (2005) 66-68.
- [4] M. Ortuño, E. Fernández, S. Gallego, A. Beléndez, and I. Pascual, Opt. Express 15 (2007) 12425-12435.
- [5] V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, R. L. Sutherland, Opt. Lett. 20 (1995) 1325.
- [6] H. Kogelnik, Bell Sys. Technol. J. 48 (1969) 2909.