



# XII CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES

---

# XII CONGRESO IBEROAMERICANO DE MATERIALES

Universidad de Alicante | 30 y 31 de Mayo y 1 de Junio de 2012

ISBN: 978-84-695-3316-1

 Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

 UIMA  
UNIVERSITAT IBEROAMERICANA  
DE MATERIALES

socio  mat

 GENERALITAT  
VALENCIANA  
CONSELLERIA D'INSTRUCCIO,  
FORMACIÓ I OCUPACIÓ



# INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO DE FOTOPOLÍMEROS H-PDLC EN LAS CARACTERÍSTICAS DE ELEMENTOS ÓPTICOS HOLOGRÁFICOS

*M. Riquelme<sup>1</sup>, M. Ortuño<sup>1,2</sup>, A. Márquez<sup>1,2</sup>, S. Gallego<sup>1,2</sup>, I. Pascual<sup>1,3</sup>, A. Beléndez<sup>1,2</sup>*

1 Instituto Universitario de Física Aplicada a las Ciencias y las Tecnologías, Universidad de Alicante, Apdo. 99, 03080 Alicante, marina.riquelme@ua.es

2 Dpto. Física, Ing. de Sistemas y T<sup>a</sup> de la Señal, Universidad de Alicante

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

**Resumen:** En este trabajo se estudia el proceso de envejecimiento de un fotopolímero H-PDLC que incorpora el cristal líquido nemático licristal® BL038. Se registran redes de difracción no inclinadas mediante un montaje holográfico con un láser de estado sólido emitiendo a  $\lambda = 532$  nm para el registro y un láser He-Ne de reconstrucción a 632.8 nm. El fotopolímero se somete a dos procesos de envejecimiento, uno basado en el tiempo de almacenamiento y otro que usa un proceso térmico acelerado. Se evalúa la influencia del envejecimiento del fotopolímero en los principales parámetros holográficos de los hologramas registrados.

**Palabras clave:** H-PDLC, fotopolímero, material de registro holográfico, envejecimiento del fotopolímero.

## 1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, los materiales fotopoliméricos son ampliamente empleados en aplicaciones holográficas debido a sus excelentes propiedades de sensibilidad energética y espectral, fácil fabricación, coste asequible y compatibilidad medioambiental [1].

En el presente trabajo se utiliza un fotopolímero tipo H-PDLC “holographic polymer-dispersed liquid crystal” que está basado en el monómero multifuncional penta/hexa acrilato de dipentaeritritol al que se le incorporan moléculas de cristal líquido. Este tipo de materiales permite generar dispositivos electroópticos sintonizables en un solo paso y de forma rápida [2,3].

Se registran redes de difracción no inclinadas con un montaje holográfico que incorpora un láser de estado sólido Nd:YAG sintonizado a 532 nm y un láser de reconstrucción de He-Ne a 632.8 nm. Se estudian las características del proceso de registro y reconstrucción de las redes para composiciones de fotopolímero recién preparadas y para otras sometidas a dos procesos de envejecimiento diferentes. En el primero la disolución se guarda en la oscuridad durante un tiempo prolongado, simulando una situación habitual de almacenamiento de la disolución de fotopolímero sin control de temperatura. En el segundo, la disolución se somete a un envejecimiento acelerado mediante un proceso térmico en el que se aumenta progresivamente su temperatura. En ambos procesos ocurren fenómenos de “envejecimiento” cuyo resultado final reduce las concentraciones de los componentes activos del fotopolímero: monómero, colorante e iniciador.

Los resultados obtenidos permiten establecer conclusiones sobre la forma en la que el envejecimiento de las disoluciones fotopoliméricas afecta a los principales parámetros holográficos.

## 2. EXPERIMENTAL.

### 2.1. Preparación del fotopolímero

El fotopolímero está constituido por penta/hexa acrilato de dipentaeritritol (DPHPA) como monómero polimerizable y N-vinil pirrolidona (NVP) como entrecruzante. Se incorpora el colorante eosina de etilo (YEt) que es sensible a la luz del láser de registro y el iniciador N-fenilglicina (NPG). Se añade ácido octanoico (OA) para prevenir la separación de fases [4].

Se utiliza el cristal líquido nemático licristal® BL038 de la empresa Merck, constituido por una mezcla de cianobifenilos que se diferencian en la longitud de la cadena alquílica [5].

La composición del fotopolímero con los porcentajes de cada componente se incluye en la Tabla 1. Las concentraciones de los componentes son diferentes en los dos experimentos para optimizar los resultados, pero el comportamiento es similar.

Tabla 1. Concentraciones (%) de los componentes del fotopolímero en los experimentos 1 y 2.

componente	Conc. (%) experimento 1	Conc. (%) experimento 2
DPHPA	45.7	46.1
BL038	27.6	27.9
NPG	1.4	1.4
NVP	17.7	15.6
YEt	0.5	0.1
OA	7.0	8.9

Durante la elaboración del material se utiliza un agitador magnético para la adición de los componentes.

La homogeneización de las fases se consigue mediante un baño ultrasónico con un tiempo de acción de 20 minutos, que permite conseguir una mezcla completa de los componentes previniendo la aparición de microburbujas de aire.

## 2.2. Configuración de los experimentos

Para estudiar el fenómeno de envejecimiento y su influencia en las propiedades del fotopolímero, se realizan dos experimentos. En el primer experimento se fuerza un envejecimiento de la disolución (Tabla 1, experimento 1) ocasionado por un tiempo de almacenamiento prolongado de 6 meses en oscuridad, a una temperatura ambiente variable (10-30 °C). En el segundo, se promueve la polimerización parcial de la disolución (Tabla 1, experimento 2) por efecto térmico, sometiendo la muestra a un aumento de la temperatura (20-53 °C) en un corto intervalo de tiempo.

En el experimento 1 se registran redes de difracción en capas de fotopolímero con la disolución recién preparada y con otra que ha sido almacenada 6 meses.

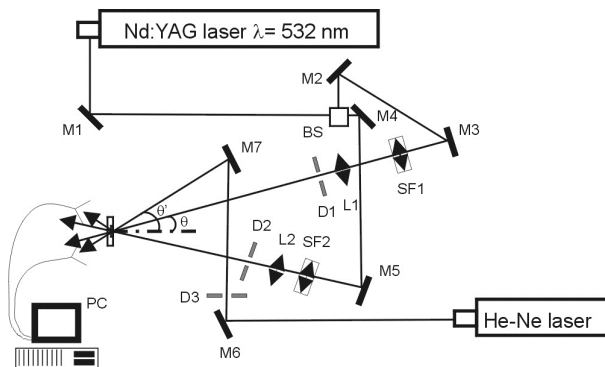
En el experimento 2 se aumenta la temperatura de la disolución recién preparada mediante un baño de agua. La temperatura de la disolución se mide directamente con un termómetro de alcohol.

## 2.3. Preparación de placas y exposición

El procedimiento de preparación de las placas y exposición al láser es análogo para los dos experimentos. Antes de realizar la exposición al láser, las disoluciones se calientan a 40°C durante unos minutos y se introducen entre dos vidrios por capilaridad, asegurando que todas las muestras son depositadas y expuestas a la misma temperatura. Se depositan 37µl de disolución entre dos láminas de vidrio de 1 mm de espesor recubiertas de ITO, conformando una capa líquida mediante microesferas de 13µm de diámetro que actúan como espaciadores. Las placas se someten a una presión de  $9.5 \times 10^4$  Pa durante 5 minutos para acelerar la formación de la capa líquida entre los dos vidrios.

El dispositivo experimental utilizado para el registro y reconstrucción de las redes holográficas se presenta en la Figura 1. El haz láser emitido por el láser Nd:YAG,  $\lambda = 532$  nm, es colimado y filtrado con ayuda de un sistema de lentes, diafragmas y espejos. Así mismo, atraviesa un divisor de haz por el que emergen dos haces secundarios guardando relación 1:1. Estos inciden sobre la placa formando un ángulo  $\theta = 16^\circ$  respecto de su normal. La frecuencia espacial es de 1036 líneas/mm de acuerdo con la ley de Bragg. La intensidad total de registro es de  $8 \text{ mW/cm}^2$ . La reconstrucción se realiza mediante un haz láser de He-Ne,  $\lambda = 632.8$  nm, incidiendo en ángulo de Bragg ( $\theta' = 19.1^\circ$ ). El fotopolímero no es sensible a esta longitud de onda, por lo que durante la reconstrucción no se altera la grabación realizada. Mediante una tarjeta de adquisición

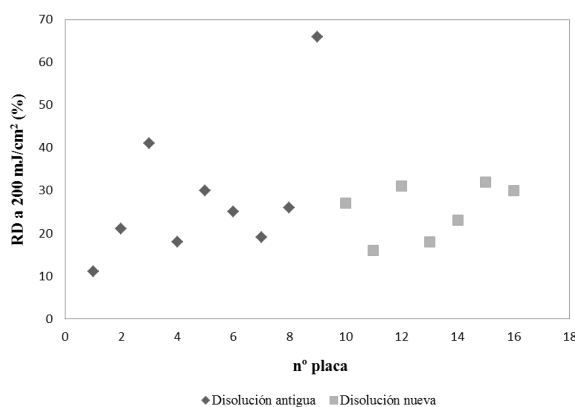
de datos digitalizamos los valores de intensidad difractada y transmitida. La relación entre la intensidad del haz difractado respecto a la intensidad incidente proporciona el rendimiento en difracción.



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

## 3.- RESULTADOS.

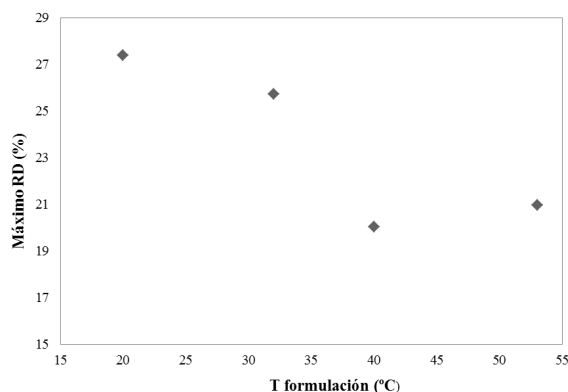
En la Figura 2 se presenta el rendimiento en difracción a una exposición de  $200 \text{ mJ/cm}^2$  para placas que contienen disolución antigua sometida a un almacenamiento de 6 meses y disolución nueva, recién preparada (Tabla 1, experimento 1).



**Figura 2.** Rendimiento en difracción a una exposición de  $200 \text{ mJ/cm}^2$  para placas preparadas con disolución antigua y nueva.

Se obtiene un gráfico de dispersión en el que ambas disoluciones exhiben una tendencia similar, oscilando en un rango comprendido entre 10 y 30% en cuanto a eficiencia difractiva. Aparecen muestras con propensión ligeramente distinta que corresponden a la disolución antigua. Los resultados indican que el almacenamiento prolongado de la disolución del fotopolímero, en condiciones adecuadas de oscuridad y a temperatura ambiente, no cambia significativamente los valores del rendimiento en difracción (RD) de los hologramas aunque pueden obtenerse resultados puntuales con cierta desviación respecto del valor medio, atribuibles a la alteración de los componentes de la formulación por efecto del almacenamiento prolongado.

En el experimento 2 se examina el comportamiento mostrado al exponer la disolución a cambios de temperatura.



**Figura 3.** Máximo rendimiento en difracción registrado para distintas temperaturas de la disolución de fotopolímero.

Como puede observarse en la Figura 3, el máximo rendimiento en difracción registrado disminuye desde el 27% al 20% conforme aumenta la temperatura de la disolución 20-53 °C. Este efecto se atribuye a una polimerización parcial de la mezcla iniciada por efecto térmico, que ocasiona una pérdida en la capacidad de fotopolimerización durante la posterior exposición holográfica.

#### 4.- CONCLUSIÓN.

El almacenamiento durante 6 meses de la disolución fotopolimerizable H-PDLC en condiciones adecuadas de oscuridad y con una amplia oscilación de la temperatura ambiente (10-30 °C), no altera significativamente el comportamiento holográfico de las placas preparadas con el fotopolímero. En cambio, sí puede introducir una dispersión en los valores del máximo RD obtenido en una serie de registros. Este resultado se puede atribuir a procesos de envejecimiento que tienen lugar en la disolución durante el almacenamiento y son consecuencia de reacciones catalizadas por oxígeno, reacciones entre los componentes activos inducidas térmicamente, etc.

Por otra parte, se observa que el envejecimiento acelerado de la disolución mediante aumento progresivo de la temperatura, hasta un valor máximo por encima de la temperatura ambiente habitual (20-53 °C), produce una disminución en los valores máximos de RD. Esto es consecuencia de un envejecimiento de la disolución al igual que en el caso anterior, pero más intenso y rápido. El resultado se puede atribuir a las reacciones que se producen entre los componentes activos, que disminuyen su concentración, y a la polimerización parcial del monómero ocasionada por el tratamiento térmico.

Cabe destacar que es posible almacenar la disolución de fotopolímero durante un tiempo prolongado en condiciones adecuadas de oscuridad, con envase cerrado herméticamente para prevenir la entrada de oxígeno, sin necesidad de controlar la temperatura, si bien se deben evitar elevaciones súbitas de temperatura que son las que aceleran el envejecimiento de la disolución.

#### 5.- AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos FIS2011-29803-C02-01, FIS2011-29803-C02-02) y la Generalitat Valenciana (proyecto PROMETEO 2011/021).

#### 6.- REFERENCIAS

- [1] M. Ortuño, E. Fernández, S. Gallego, A. Beléndez, I. Pascual, "New photopolymer holographic recording material with sustainable design" *Opt. Express* 15, 12425-12435 (2007).
- [2] T. J. Bunning, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, "Holographic polymer-dispersed liquid crystals (H-PDLCs)" *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 83-115 (2000).
- [3] M. Ortuño, A. Márquez, S. Gallego, E. Fernández, M. L. Álvarez, D. Méndez, A. Beléndez, "Materiales tipo H-PDLC para aplicaciones dinámicas" PO-097 XI Congreso Nacional de Materiales, Zaragoza (2010).
- [4] Yan Jun Liu, Bin Zhang, Yu Jia, KeShu Xu, "Improvement of the diffraction properties in holographic polymer dispersed liquid crystal bragg gratings" *Opt. Commun.* 218, 27-32 (2003).
- [5] [www.merck-chemicals.com/lcd-emerging-technologies/](http://www.merck-chemicals.com/lcd-emerging-technologies/)