

Cristina Berges Serrano

Materiales poliméricos con  
azobenceno para la grabación  
holográfica de volumen utilizando  
pulsos de luz

Departamento  
Física de la Materia Condensada

Director/es  
Alcalá Aranda, Rafael  
Sánchez Somolinos, Carlos

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

**MATERIALES POLIMÉRICOS CON AZOBENCENO  
PARA LA GRABACIÓN HOLOGRÁFICA DE  
VOLUMEN UTILIZANDO PULSOS DE LUZ**

Autor

**Cristina Berges Serrano**

Director/es

Alcalá Aranda, Rafael  
Sánchez Somolinos, Carlos

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Física de la Materia Condensada



---

**Materiales poliméricos con azobenceno para la grabación holográfica de volumen utilizando pulsos de luz**

---

**CRISTINA BERGES SERRANO**

**Directores de Tesis:**

**Rafael Alcalá Aranda**

**Carlos Sánchez Somolinos**





*A mis padres*

*A Pipo...*



# Acrónimos

<b>ARGET</b>	activador regenerado por transferencia de átomo
<b>ATR</b>	reflectancia total atenuada
<b>ATRP</b>	polimerización radicalaria por transferencia de átomo
<b>bis-MPA</b>	ácido 2,2-dihidroximetil propiónico
<b>CD</b>	<i>compact disc</i>
<b>CRP</b>	polimerización radicalaria controlada
<b>CuAAC</b>	cicloaddición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos catalizada por cobre(I)
<b>DEAD</b>	azodicarboxilato de dietilo
<b>DMF</b>	dimetilformamida
<b>DSC</b>	calorimetría diferencial de barrido
<b>DVD</b>	<i>digital versátil disc</i>
<b>FTIR</b>	espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<b>HSQC</b>	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
<b>IP</b>	Índice de polidispersidad
<b>m</b>	multiplete
<b>MMA</b>	metacrilato de metilo
<b><math>M_n</math></b>	peso molecular promedio en número
<b>MOP</b>	microscopio óptico de polarización
<b>NMP</b>	polimerización mediada por nitróxido
<b>PEG</b>	poli-(etilenglicol)
<b>PEMA</b>	poli-(metacrilato de etilo)
<b>PMA</b>	metacrilato de propargilo

<b>PMDETA</b>	N, N, N', N'', N'''-pentametildietilentriamina
<b>PMMA</b>	poli-(metacrilato de metilo)
<b>PPMA</b>	poli-(metacrilato de propargilo)
<b>PS</b>	poliestireno
<b>RAFT</b>	polimerización por transferencia de cadena reversible adición-fragmentación
<b>Rdto.</b>	rendimiento
<b>RMN</b>	resonancia magnética nuclear
<b>RT</b>	temperatura ambiente
<b>s</b>	singlete
<b>SEC</b>	cromatografía por exclusión de tamaños
<b>SET-LRP</b>	polimerización radicalaria viva por transferencia de electrón
<b>SmA</b>	mesofase esméctica A
<b>T<sub>g</sub></b>	temperatura de transición vítrea
<b>T<sub>i</sub></b>	temperatura de paso al isótropo
<b>TBAF</b>	fluoruro de tetrabutilamonio
<b>TEM</b>	microscopía electrónica de transmisión
<b>TGA</b>	análisis termogravimétrico
<b>TPP</b>	trifenilfosfina
<b>UV</b>	ultravioleta
<b>Vis</b>	visible

# Índice

<b>CAPÍTULO 1: Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. ANTECEDENTES .....	3
1.1.1. Fotoquímica del azobenceno .....	3
1.1.2. Aplicaciones de los sistemas basados en azobenceno .....	9
1.1.3. Polímeros con azobenceno para almacenamiento holográfico de información.....	11
1.1.3.1. Grabación holográfica .....	11
1.1.3.2. Materiales poliméricos para la grabación holográfica.....	17
1.2. ARQUITECTURAS POLIMÉRICAS CON UNIDADES AZOBENCENO: PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	22
1.2.1. Homopolímeros .....	23
1.2.2. Copolímeros.....	24
1.2.3. Mezclas poliméricas .....	27
1.2.4. Procedimientos sintéticos para la obtención de los copolímeros y sus precursores.....	30
1.2.4.1. Polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) .....	33
1.2.4.2. Acoplamiento entre azidas y alquinos catalizado por cobre (CuAAC).....	34
1.2.5. Técnicas generales de caracterización .....	36
1.2.6. Preparación de muestras en forma de películas delgadas y gruesas .....	38
1.2.7. Técnicas de caracterización de la anisotropía fotoinducida .....	40
1.2.8. Técnicas para la grabación holográfica de polarización.....	43
1.3. REFERENCIAS .....	46

---

<b>CAPÍTULO 2: Copolímeros bloque lineal-lineal PMMA-b-AzoPMMA y mezclas poliméricas con PMMA .....</b>	<b>55</b>
2.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y NOMENCLATURA .....	57
2.1.1. Objetivos.....	57
2.1.2. Materiales y nomenclatura.....	60
2.1.2.1. Copolímeros bloque.....	60
2.1.2.2. Mezclas poliméricas .....	63
2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	65
2.2.1. Propiedades térmicas y mesomorfas.....	65
2.2.2. Estudio morfológico .....	67
2.2.3. Fotoinducción de anisotropía en los copolímeros bloque y sus mezclas .....	72
2.2.3.1. Materiales .....	72
2.2.3.2. Medidas de birrefringencia .....	73
2.2.3.3. Medidas de dicroísmo lineal.....	76
2.2.4. Grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen en mezclas de PMMA y copolímero bloque .....	79
2.2.4.1. Preparación de películas gruesas .....	80
2.2.4.2. Estudio morfológico .....	81
2.2.4.3. Grabación y multiplexado de redes holográficas de polarización .....	82
2.3. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	86
2.4. REFERENCIAS .....	89

---

<b>CAPÍTULO 3: Copolímeros bloque azodendrítico-lineal, copolímeros dendronizados al azar y mezclas poliméricas.....</b>	<b>91</b>
3.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y NOMENCLATURA .....	93
3.1.1. Objetivos.....	93
3.1.2. Materiales y nomenclatura.....	96
3.1.2.1. Copolímeros bloque dendrítico-lineal .....	99
3.1.2.2. Copolímeros dendronizados al azar .....	100
3.1.2.3. Mezclas poliméricas .....	102
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	103
3.2.1. Síntesis y caracterización estructural de los copolímeros dendronizados al azar .....	104
3.2.2. Propiedades térmicas y mesomorfías.....	110
3.2.3. Estudio morfológico .....	112
3.2.4. Propiedades ópticas y fotoinducción de anisotropía óptica en los materiales azodendríticos .....	115
3.2.4.1. Materiales .....	115
3.2.4.2. Medidas de birrefringencia .....	117
3.2.4.3. Medidas de dicroísmo lineal.....	119
3.2.5. Grabación de redes holográficas de volumen en mezclas de copolímeros azodendríticos .....	123
3.3. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	125
3.4. PARTE EXPERIMENTAL.....	127
3.4.1. Materiales .....	127
3.4.2. Síntesis del precursor metacrílico lineal con grupos alquino dispuestos al azar .....	127
3.4.2.1. Síntesis y caracterización de PMMA-ran-PPMA-TMS ...	127
3.4.2.2. Síntesis y caracterización de PMMA-ran-PPMA .....	128
3.4.3. Síntesis de los copolímeros dendronizados al azar: PMMA-AzoD3y PMMA-AzoD1.5 .....	129

3.4.3.1. Síntesis y caracterización de PMMA-AzoD3 .....	129
3.4.3.2. Síntesis y caracterización de PMMA-AzoD1.5 .....	130
3.5. REFERENCIAS .....	131
<b>CAPÍTULO 4: Copolímeros bloque lineal-lineal PMMA-b-AzoPE y mezclas poliméricas .....</b>	<b>133</b>
4.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y NOMENCLATURA .....	135
4.1.1. Objetivos.....	135
4.1.2. Materiales y nomenclatura.....	137
4.1.2.1. Copolímeros bloque.....	137
4.1.2.2. Mezclas poliméricas .....	140
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	142
4.2.1. Síntesis y caracterización estructural de los copolímeros bloque .....	142
4.2.1.1. Síntesis y caracterización estructural del precursor de azopoliéster ( $N_3$ -PE $x$ - $N_3$ ) .....	143
4.2.1.2. Síntesis y caracterización estructural del precursor de PMMA funcionalizado con un grupo alquino terminal (PMMA40) .....	149
4.2.1.3. Síntesis y caracterización estructural de los copolímeros bloque (PMMA40-b-AzoPE5 y PMMA40-b-AzoPE10) .....	152
4.2.2. Propiedades térmicas y mesomorfas.....	156
4.2.3. Estudio morfológico .....	158
4.2.4. Fotoinducción de anisotropía en los copolímeros bloque y sus mezclas poliméricas.....	161
4.2.4.1. Medidas de birrefringencia y dicroísmo lineal .....	161
4.2.5. Grabación de redes holográficas y multiplexado en las diferentes mezclas poliméricas.....	164
4.2.5.1. Materiales .....	165
4.2.5.2. Estudio morfológico .....	166

---

4.2.5.3. Grabación de redes holográficas de polarización .....	167
4.2.5.4. Influencia de la luz roja y azul en la grabación de redes holográficas de polarización .....	171
4.2.5.5. Multiplexado de redes holográficas de polarización .....	176
4.3. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	178
4.4. PARTE EXPERIMENTAL .....	180
4.4.1. Materiales .....	181
4.4.2. Preparación de los bloques de azopoliéster .....	181
4.4.2.1. Síntesis y caracterización de <i>HO-PE<sub>x</sub>-OH</i> .....	182
4.4.2.2. Síntesis y caracterización de <i>Br-PE<sub>x</sub>-Br</i> .....	183
4.4.2.3. Síntesis y caracterización de <i>N<sub>3</sub>-PE<sub>x</sub>-N<sub>3</sub></i> .....	184
4.4.3. Preparación del bloque de PMMA .....	185
4.4.3.1. Síntesis y caracterización de TMS-PMMA40 .....	185
4.4.3.2. Síntesis y caracterización de PMMA40 .....	186
4.4.4. Preparación de los copolímeros bloque .....	186
4.4.4.1. Síntesis y caracterización de la resina Merrifield con grupos azida .....	187
4.4.4.2. Síntesis y caracterización de los copolímeros bloque PMMA40-b-AzoPE5 y PMMA40-b-AzoPE10 .....	187
4.5. REFERENCIAS .....	188
<b>Principales resultados y conclusiones finales .....</b>	<b>191</b>
<b>Apéndice: Resumen de los compuestos.....</b>	<b>197</b>



## Capítulo 1

# Introducción



## 1.1. ANTECEDENTES

Este primer apartado de antecedentes recoge una revisión de los aspectos más relevantes relativos a los polímeros con unidades azobenceno y, en particular, los relacionados con las propiedades fotoinducidas de los mismos, incluyendo la anisotropía óptica y la grabación holográfica.

### 1.1.1. Fotoquímica del azobenceno

A lo largo de las últimas décadas, las propiedades ópticas asociadas a la molécula de azobenceno han sido ampliamente investigadas. El interés surge de su capacidad para transformar reversiblemente las moléculas entre dos estados (isómeros *trans* y *cis* con espectros de absorción y propiedades físicas diferentes), mediante fotoexcitación a determinadas longitudes de onda.

La primera vez que se reportó en la literatura la generación de anisotropía óptica fotoinducida en las moléculas de azobenceno fue en 1957,<sup>1</sup> estudiando la influencia de la iluminación con luz polarizada en el colorante rojo congo (compuesto aromático con grupos azobenceno). La investigación en este campo se reactivó en los años 80, cuando Nikolova y colaboradores<sup>2</sup> introdujeron un nuevo material orgánico con azobenceno, el naranja de metilo disperso en poli-(vinil alcohol) y reportaron los primeros estudios de fotoinducción de birrefringencia y dicroísmo (conceptos que definiremos más adelante) a través de la irradiación con luz linealmente polarizada. Desde hace más de dos décadas, los azopolímeros y sus derivados han sido muy estudiados para diversas aplicaciones, dada la amplia fenomenología de sus unidades integrantes.<sup>3,4</sup> La presente investigación se centra en lo referente a su posible aplicación para el almacenamiento óptico de información.

La molécula de azobenceno presenta dos isómeros geométricos diferentes: el isómero *trans* (con forma alargada) y el isómero *cis* (con forma curvada), representados en la Figura 1.1, que pueden convertirse entre ellos de manera reversible.

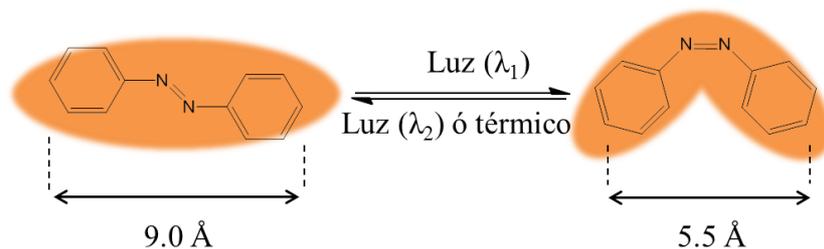


Figura 1.1. Isómeros *trans* (izquierda) y *cis* (derecha) de una molécula de azobenceno

La isomerización puede ser inducida con luz en el rango UV-vis en ambas direcciones, de *trans* a *cis* ( $\lambda_1$ ) y de *cis* a *trans* ( $\lambda_2$ ), mientras que el isómero *cis* también puede regresar al estado *trans*, que es el isómero termodinámicamente más estable, a través de una relajación térmica (Figura 1.1). Este proceso lleva asociadas modificaciones en el espectro de absorción óptica, así como en la estructura de cada isómero, lo que se refleja en el cambio de las dimensiones geométricas y en el momento dipolar de la molécula.<sup>5-7</sup>

En general, el isómero *trans* presenta dos bandas de absorción, una de ellas de menor intensidad en la región del visible que corresponde con la transición  $n-\pi^*$  y otra más intensa que se asigna a la transición  $\pi-\pi^*$  y que, en los compuestos estudiados en esta memoria, se sitúa en la región del UV cercano, tal y como se observa en la Figura 1.2. En el caso del isómero *cis*, la banda de absorción correspondiente a la transición  $\pi-\pi^*$  aparece a menores longitudes de onda y es menos intensa. Por el contrario, la banda asociada a la transición  $n-\pi^*$  se sitúa en longitudes de onda similares a la del isómero *trans* y con una mayor intensidad (Figura 1.2). Esto se debe a que la transición  $n-\pi^*$  está prohibida en el isómero *trans*, por su simetría fundamentalmente planar, mientras que está permitida en el isómero *cis* (no planar). El hecho de que la intensidad en el espectro del isómero *trans* no sea nula se asocia a distorsiones no planares de la molécula y a acoplamientos vibracionales.<sup>8</sup>

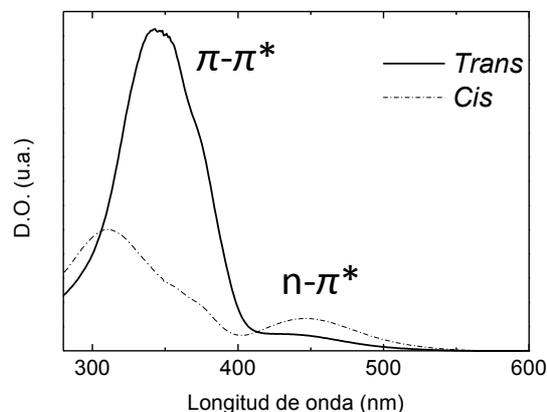


Figura 1.2. Espectros de absorción de un polímero que contiene unidades cianoazobenceno en su estructura, con una alta concentración de isómeros *trans* o *cis*.

Como veremos más adelante, cuando estas moléculas se irradian con luz de longitud de onda en la región del espectro en que ambos isómeros absorben, se producen sucesivos ciclos de isomerización *trans-cis-trans*, debido a la inestabilidad del isómero *cis* y a las conversiones *trans-cis* y *cis-trans* fotoinducidas. Además, como se expondrá a continuación, si la irradiación se lleva a cabo con luz linealmente polarizada, tiene lugar una orientación preferente de los isómeros *trans* que va acompañada de una anisotropía óptica. Todo esto unido a su capacidad para soportar muchos ciclos de isomerización hace que la molécula de azobenceno sea de gran interés en diferentes aplicaciones ópticas y en particular en el almacenamiento óptico de información.

Los distintos grupos sustituyentes que puede llevar la molécula de azobenceno (grupos dadores o aceptores de electrones) introducen cambios en las energías de los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  del isómero *trans*, y, consecuentemente dan lugar a una modificación en la posición de sus bandas de absorción. Por ello, suele introducirse una clasificación entre los distintos compuestos aromáticos azoicos en función de sus bandas de absorción. Rau definió tres grupos: los de tipo azobenceno, los de tipo aminoazobenceno y los de tipo pseudo-estilbena.<sup>9</sup>

Los compuestos azoicos de tipo azobenceno, muestran la transición  $n-\pi^*$  a menor energía que la  $\pi-\pi^*$ . Los compuestos estudiados en esta memoria son de este tipo y se han elegido por su estabilidad y por presentar una buena respuesta fotoinducida. En los llamados aminoazobenceno, se observa un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) de las bandas de absorción (en mayor medida de la banda asociada a la transición  $\pi-\pi^*$ ). Este hecho se traduce en que las bandas de absorción  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  aparecen muy cercanas en el espectro. Por último, en los compuestos aromáticos azoicos de tipo pseudo-estilbeno se produce un mayor desplazamiento batocrómico de la banda  $\pi-\pi^*$  pudiendo incluso llegar a invertirse la posición relativa de las dos bandas de absorción.

En cuanto al proceso por el que se produce la isomerización en la molécula de azobenceno y sus derivados, la explicación más apoyada es la que propone dos posibles mecanismos: rotación e inversión, dominando una u otra dependiendo de la molécula y de su naturaleza. Los dos mecanismos se representan esquemáticamente en la Figura 1.3.<sup>10</sup>

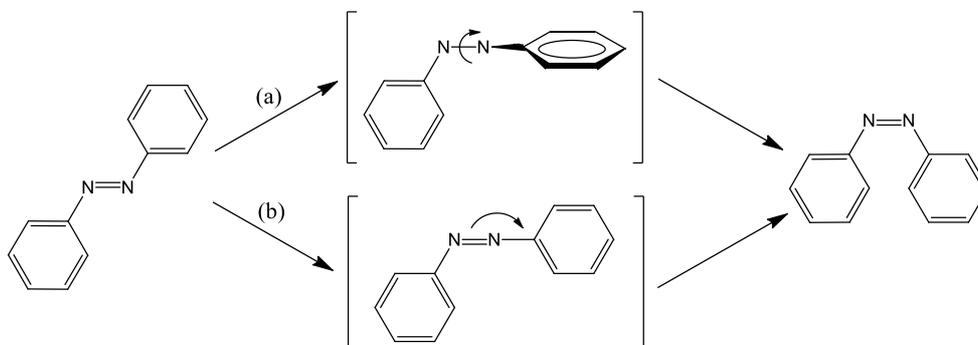


Figura 1.3. Mecanismos de rotación (a) e inversión (b) para la fotoisomerización *trans-cis* de la molécula de azobenceno.

El mecanismo de rotación tiene lugar a través de un giro alrededor del enlace entre los átomos de nitrógeno en el que uno de los anillos aromáticos sale fuera del plano de la molécula. En el mecanismo de inversión, el giro se produce dentro del plano de la molécula por parte de uno de los nitrógenos o de ambos, a través de un estado híbrido  $sp$ . El tipo de fotoisomerización que se produce depende del derivado de azobenceno y de la longitud de onda de la luz empleada en la fotoexcitación.

Generalmente, se considera que si la banda de excitación corresponde a la transición  $\pi-\pi^*$ , el mecanismo de isomerización puede ser tanto de inversión como de rotación, mientras que si la transición excitada es la  $n-\pi^*$ , el mecanismo dominante es el de inversión. En la isomerización térmica, el mecanismo de inversión es el dominante.<sup>9</sup>

Una de las consecuencias de los procesos de isomerización es el llamado efecto *Weigert*, que consiste en una orientación inducida de las moléculas de azobenceno mediante luz linealmente polarizada en la región UV-azul. En nuestro caso utilizaremos luz de longitud de onda de 488 nm, correspondiente a la banda de absorción asociada a la transición  $n-\pi^*$  en ambos isómeros. La probabilidad de absorción de la luz linealmente polarizada es proporcional al  $\cos^2 \theta$ , siendo  $\theta$  el ángulo que forman la dirección del dipolo de la transición  $n-\pi^*$  ( $\mu_{n-\pi^*}$ , esencialmente paralelo al eje largo de la molécula) y la de la polarización de la luz. En la Figura 1.4 se representan distintas orientaciones de una molécula de azobenceno y sus probabilidades de absorción para el isómero *trans*.

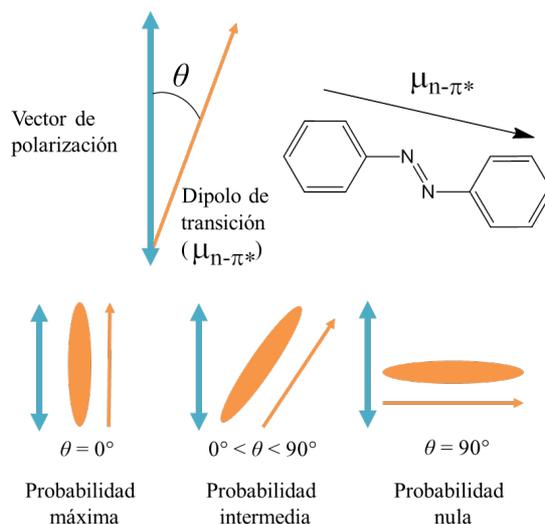


Figura 1.4. Probabilidad de absorción en función del ángulo  $\theta$  entre la dirección de polarización de la luz y el dipolo de transición  $\mu_{n-\pi^*}$  del isómero *trans*.

Si al comenzar la iluminación se tiene una distribución isotrópica de la orientación del isómero *trans*, las moléculas orientadas con su eje largo paralelo al vector de polarización ( $\theta = 0^\circ$ ) absorberán luz preferentemente. Estos isómeros,

después de sufrir una isomerización y pasar al estado *cis*, decaen de nuevo al estado *trans* con una orientación que puede ser diferente a la inicial. Mientras el eje largo de este último isómero forme un ángulo distinto de  $90^\circ$  con el vector de polarización de la luz, se seguirán produciendo sucesivos ciclos de isomerización *trans-cis-trans* (con probabilidad decreciente según aumente  $\theta$ ), hasta que las moléculas de azobenceno se orienten preferentemente con su eje largo perpendicular al vector de polarización de la luz ( $\theta = 90^\circ$ ), donde la probabilidad de absorber luz, y por tanto de que se produzca isomerización, es nula ( $\cos \theta = 0$ ).

De esta manera, tras múltiples ciclos de isomerización *trans-cis-trans* se genera una anisotropía en el material con una distribución preferente de los azobencenos con su eje largo en el plano perpendicular a la dirección de polarización de la luz incidente (Figura 1.5).

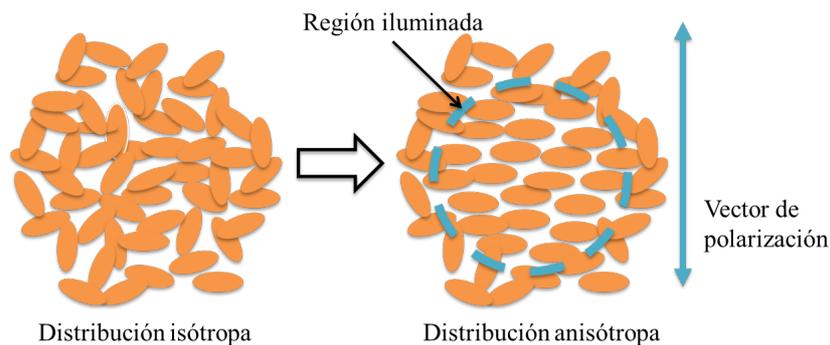


Figura 1.5. Generación de anisotropía fotoinducida en materiales con unidades azobenceno.

La anisotropía óptica se manifiesta en el índice de refracción, que presenta valores distintos en direcciones paralela ( $n_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $n_{\perp}$ ) a la de polarización de la luz de excitación. La diferencia entre esos índices ( $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$ ) se conoce como birrefringencia. Asimismo, la absorción óptica medida con luz linealmente polarizada paralela y perpendicular a la de excitación presenta valores diferentes, lo que se conoce como dicroísmo. La respuesta fotoinducida puede mejorarse si las interacciones entre las unidades azoicas se ven favorecidas, lo cual se ha conseguido utilizando materiales poliméricos con carácter cristal líquido.<sup>11</sup> Por otro lado, dado que el isómero *trans* presenta una forma alargada compatible con el orden mesomorfo,

se considera que actúa como una unidad promesógena, a diferencia del isómero *cis* con geometría curvada, por lo que la fotoisomerización puede modificar las propiedades cristal líquido del mismo. En particular, se ha comprobado que al producirse la isomerización *trans-cis* de los azobencenos en el material, la temperatura de transición desde la mesofase a la fase isotrópica se reduce.<sup>12</sup>

Un aspecto importante de algunos materiales con azobenceno, como los que se tratarán en esta memoria, en relación a la fotoinducción de anisotropía es que son medios regrabables que permiten regresar a la distribución isotrópica inicial de los azobencenos (mayoritariamente en estado *trans* orientados al azar) mediante la iluminación con luz despolarizada o circularmente polarizada.

### 1.1.2. Aplicaciones de los sistemas basados en azobenceno

Gracias a la isomerización fotoinducida que experimentan las unidades azobenceno, diversas características del material que contiene a este cromóforo pueden verse modificadas de forma reversible cuando es iluminado con luz, tales como la absorción óptica, el momento dipolar, el índice de refracción o la forma geométrica. Existen numerosas utilidades que pueden darse a materiales que contienen estas moléculas,<sup>10</sup> entre las que destacamos a continuación algunos ejemplos:

Como se ha comentado, el isómero *trans* actúa como unidad promesógena gracias a su forma alargada, mientras que el isómero *cis* se caracteriza por una geometría curvada y puede introducir distorsiones en el seno del cristal líquido. De esta forma, la fotoisomerización *trans-cis* de los azobencenos permite modificar las propiedades cristal líquido de los sistemas que contienen unidades azobenceno, provocando cambios en las temperaturas de transición de la mesofase o incluso induciendo la supresión de la misma produciéndose el paso al estado isotrópico.<sup>13,14</sup> También se ha demostrado que este movimiento a nivel molecular puede dar lugar a cambios en objetos macroscópicos inducidos reversiblemente por la luz visible y UV a través de isomerizaciones *trans-cis-trans*, obteniendo así materiales fotodeformables que pueden emplearse como actuadores fotomecánicos.<sup>15-18</sup>

Por otro lado, los sistemas monocapa con unidades azoicas se han utilizado como superficies comando capaces de producir un alineamiento fotoinducido de compuestos cristal líquido, tanto homeótropo (perpendicular a la superficie) como planar (paralelo a la superficie).<sup>19</sup>

La iluminación de películas poliméricas conteniendo azobenceno con un patrón de luz generado por interferencia de dos haces coherentes puede dar lugar a la formación de diferentes tipos de redes de difracción en el polímero. Estas redes producen cambios tanto en el volumen de la película como en su superficie. Las primeras, sirven para caracterizar la respuesta de las películas en relación con el almacenamiento holográfico de información y se comentan de forma detallada en el apartado siguiente. En cuanto a las redes de superficie, éstas dan lugar a una modulación del relieve superficial asociado a un transporte de material, lo que resulta en picos y valles dispuestos alternativamente.<sup>20,21</sup> Se han explorado diversas aplicaciones de las redes de relieve en el ámbito de la óptica. Algunos ejemplos pueden ser su utilización como elementos ópticos (polarizadores, filtros de longitudes de onda, etc...), como moldes para crear réplicas o como superficies comando para alinear cristales líquidos.<sup>22-25</sup>

Finalmente, la anisotropía óptica, consecuencia de orientaciones moleculares inducidas por luz polarizada, puede servir de base para el almacenamiento óptico de información.<sup>11</sup> A lo largo de esta memoria, vamos a presentar diferentes materiales poliméricos compuestos por unidades azoicas y los resultados relativos a su caracterización desde el punto de vista de sus propiedades ópticas fotoinducidas, con el objetivo de estudiar su posible utilización como medios de registro para el almacenamiento holográfico de información. Los fundamentos teóricos de esta aplicación, así como los requisitos que deben presentar estos materiales, se describen en los siguientes apartados.

### 1.1.3. Polímeros con azobenceno para almacenamiento holográfico de información

En las últimas décadas, la investigación relativa al almacenamiento óptico de información se ha dirigido hacia la mejora de los dispositivos convencionales (CD, DVD o Blu Ray), en los que la grabación y lectura de datos se realiza de forma secuencial “bit a bit”. Sin embargo, se ha señalado que una de las posibilidades para mejorar la capacidad de almacenamiento de datos y su velocidad de transferencia consiste en hacer uso de técnicas holográficas, lo que permite almacenar y recuperar los datos en forma de páginas bidimensionales de bits. Además, la holografía de volumen puede dar lugar a un aumento de varios órdenes de magnitud en la capacidad de almacenamiento, ya que todo el volumen de la muestra puede ser empleado para el registro de información, tal y como veremos a continuación. La búsqueda de materiales para este tipo de aplicación ha recibido gran atención en las últimas décadas.<sup>26,27</sup> A continuación, se describen los fundamentos de la grabación holográfica y se resumen los resultados más relevantes obtenidos hasta el momento con polímeros conteniendo unidades azobenceno.

#### 1.1.3.1. Grabación holográfica

En la grabación holográfica, la luz coherente proveniente de una fuente láser se divide en dos haces: el haz objeto, que contiene la información y el haz de referencia, que se utiliza para formar la figura de interferencia. Estos dos haces se superponen en el medio de registro creando un patrón de interferencia (de intensidad o de polarización de la luz), el cual introduce cambios en algunas características del material, como su absorción óptica o su índice de refracción. Este proceso supone el registro de un holograma en el medio. Si no se introduce ninguna información en el haz objeto, el holograma que se obtiene es una red de difracción. En la Figura 1.6 se muestra una representación esquemática de la generación de una red de difracción cuando interfieren dos haces de luz coherente en la película de azopolímero (el ángulo que forman los dos haces ( $2\theta$ ) y el espaciado de la red ( $\Lambda$ ) están relacionados, tal y como se mostrará más adelante).

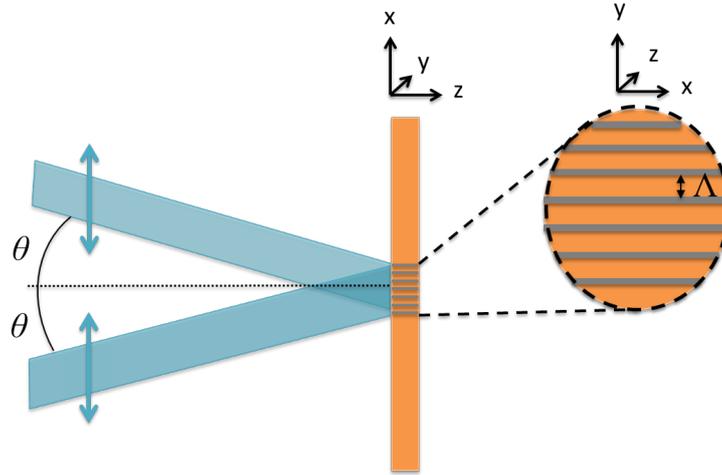


Figura 1.6. Representación esquemática de una red de difracción (en la zona ampliada puede verse el espaciamiento de dicha red ( $\Lambda$ )) como consecuencia de la interferencia creada por dos haces de luz coherente que inciden en la película de azopolímero con un ángulo  $2\theta$ .

Si los cambios producidos en dicho medio de registro se dan en la absorción óptica, la amplitud del haz de reconstrucción se modifica al atravesar el holograma (hologramas de amplitud). Si, por el contrario, los cambios se introducen en el índice de refracción o el espesor del medio de registro (o ambos a la vez), lo que se modifica es la fase del haz de reconstrucción (hologramas de fase). Los materiales que contienen azobenceno son compuestos sensibles tanto a la intensidad como a la polarización de la luz. Esto permite la grabación de redes de difracción por interferencia de haces con diferentes polarizaciones, que dan lugar a una modulación de la polarización de la luz de grabación sin variaciones en su intensidad. De esta forma, se introduce una modulación de la orientación de los azobencenos dando lugar a los llamados hologramas de polarización.

Por otra parte y en función del espesor del medio de registro, los hologramas pueden clasificarse en hologramas delgados y gruesos (de volumen). Se puede determinar un parámetro  $Q$  que viene determinado por la expresión:<sup>28</sup>

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2} \quad \text{Ec 1.1}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda en el aire del haz de reconstrucción,  $d$  es el espesor del holograma,  $n$  es el índice de refracción del medio de registro y  $\Lambda$  es el espaciado de las franjas, el cual viene dado por:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{esc}}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde  $\lambda_{esc}$  es la longitud de onda en el aire de los dos haces de escritura que interfieren y  $\theta$  es la mitad del ángulo que forman dichos haces entre sí.

En general, cuando  $Q \geq 10$  se considera que el holograma es grueso o de volumen, mientras que si  $Q < 10$ , nos encontramos en condiciones de holograma delgado.<sup>29</sup> En este último caso, estamos en lo que se denomina el régimen de *Raman-Nath*. En general, su característica principal es la aparición de varios órdenes de difracción al iluminar la red holográfica creada con el haz de lectura. En la Figura 1.7 se representan esquemáticamente los órdenes de difracción que se observan en una red holográfica creada en una película delgada.

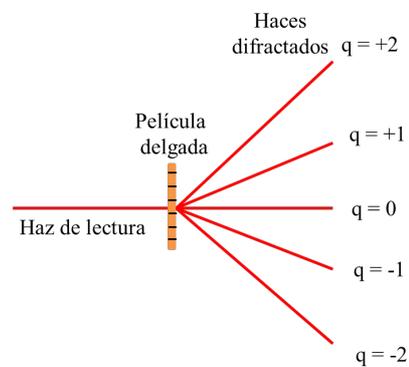


Figura 1.7. Órdenes de difracción que aparecen en una red holográfica delgada.

Ya se ha comentado que las redes holográficas de fase pueden generarse mediante una modulación periódica bien de la intensidad de la luz o bien de su polarización dando lugar a redes de intensidad o de polarización, respectivamente. Si los dos haces de luz coherente son linealmente polarizados con polarizaciones paralelas, se produce una modulación de la intensidad en el medio de grabación, lo que genera a su vez en los materiales con azobenceno la modulación del índice de

refracción. En redes delgadas con modulación sinusoidal del índice de refracción, la máxima eficiencia de difracción que se puede alcanzar es del 33.3 %.<sup>30</sup> Por el contrario, en las redes de polarización los dos haces que interfieren tienen polarizaciones ortogonales, que pueden ser lineales (s-p ó p-s) o bien circulares (dextrógiro y levógiro) y la máxima eficiencia de difracción puede alcanzar el 100%.<sup>30,31</sup> A lo largo de esta memoria, estudiaremos únicamente la generación de redes holográficas de polarización inscritas con dos haces circularmente polarizados debido a que pueden dar lugar a mayores eficiencias de difracción, por lo que seguidamente comentaremos las peculiaridades de este tipo de redes.

Cuando se utilizan dos haces circularmente polarizados con polarizaciones ortogonales, la intensidad es uniforme en toda el área de la interferencia y la luz que resulta es polarizada lineal en cada punto, con una modulación espacial de la polarización y del índice de refracción como se muestra en la Figura 1.8.<sup>30</sup>

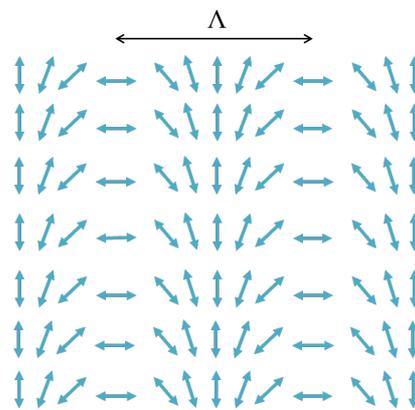


Figura 1.8. Esquema de la figura de interferencia creada mediante dos haces con polarizaciones circulares ortogonales (dextrógiro y levógiro).

En las redes delgadas de polarización, la intensidad difractada se reparte únicamente entre los órdenes  $q = 0$  (directo) y  $q = +1$  y  $-1$  (a diferencia de las redes de intensidad donde aparecen varios órdenes de magnitud  $q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Si se utiliza un haz de lectura circularmente polarizado (dextro o levo), solamente aparece uno de los órdenes  $q_{+1}$  o  $q_{-1}$  (si se lee con un haz con polarización levógira, el orden difractado que obtenemos será el dextrógiro).

Por otro lado, en los hologramas de volumen el haz difractado aparece cuando el haz incidente cumple la ley de *Bragg*, que viene dada por la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2 A \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 1.3}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda en el aire del haz de lectura,  $A$  es el espaciado de la red y  $\theta$  es la mitad del ángulo que forman los dos haces de escritura entre sí. En este caso, se observa únicamente un haz difractado (además del orden cero) cuando la dirección del haz incidente satisfaga dicha expresión, tal y como se muestra en la Figura 1.9.

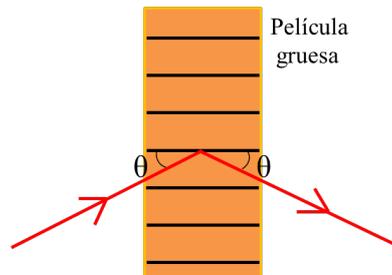


Figura 1.9. Representación esquemática de un haz de luz difractado cuando incide sobre una sucesión de planos.

En las redes de volumen únicamente se observa un máximo de difracción ya que la difracción se produce cuando la dirección de incidencia satisface la ley de *Bragg* (máximo de *Bragg*), pudiendo alcanzar una eficiencia de difracción del 100%.<sup>32</sup>

Un aspecto interesante de la holografía de volumen es que permite además incrementar la capacidad de almacenamiento de datos, gracias a que es posible grabar varios hologramas en la misma zona de la película a través de la técnica conocida como multiplexado. Existen diferentes técnicas (multiplexado angular o multiplexado peristrófico, entre otros).<sup>33</sup> En el caso del multiplexado angular, que es el que empleamos en nuestros estudios, la grabación se lleva a cabo girando la película alrededor de un eje perpendicular al plano de incidencia de los haces de grabación y cada uno de los hologramas puede después reconstruirse para diferentes ángulos de incidencia (girando de nuevo la película), tal y como se observa en la Figura 1.10.

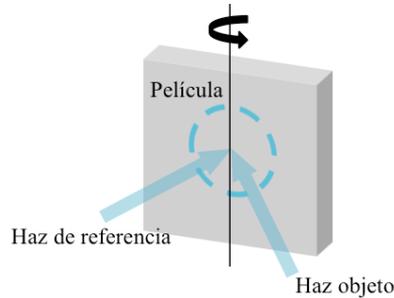


Figura 1.10. Método experimental de multiplexado angular.

Para que los hologramas puedan recuperarse de forma separada, un parámetro importante a tener en cuenta es la selectividad angular, que delimita la separación angular mínima que se han de distanciar los hologramas. En una medida de la evolución de la intensidad difractada en función del ángulo del haz de reconstrucción con la película (alrededor del máximo de difracción *Bragg*), la selectividad angular viene determinada por el intervalo de ángulos de incidencia para el que la intensidad difractada es igual o mayor que la mitad de la correspondiente al máximo. Dicho intervalo es menor cuanto mayor es el espesor de la película, es decir, a mayor espesor, máximos de difracción más estrechos y mayor selectividad angular.<sup>34</sup>

A la hora de hablar de redes de difracción resulta necesario introducir el concepto de la eficiencia de difracción ( $\eta$ ). Este parámetro se emplea para evaluar la respuesta del medio de inscripción de las redes holográficas (en nuestro caso polímeros fotoorientables con unidades azobenceno) y se define para cada orden de difracción ( $q$ ) como el cociente entre la intensidad de la luz difractada en ese orden ( $I_q$ ) y la intensidad de la luz incidente ( $I_0$ ):

$$\eta_q = \frac{I_q}{I_0} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Se considera que un valor de la eficiencia de difracción en las redes holográficas utilizadas en almacenamiento óptico de información ha de ser del orden de  $10^{-5}$  o mayor.<sup>35</sup>

Como ya se ha comentado, otro tipo de redes que pueden aparecer en estos materiales poliméricos con unidades azobenceno son las redes de superficie.<sup>36</sup> En el caso de la grabación de redes holográficas de volumen, estas redes no son deseables ya que son delgadas, lo que no permite alcanzar una alta selectividad angular, tal y como se comentará a continuación. Además, resultan difíciles de borrar incluso con tratamientos térmicos por encima de las temperaturas de transición a la fase isótropa, lo que les hace perjudiciales a la hora de conseguir materiales regrabables para el almacenamiento holográfico de información.<sup>37</sup> El origen de estas redes no se ha determinado claramente y en nuestro caso no nos afectan directamente, puesto que en los materiales con los que hemos trabajado no se han observado.

#### 1.1.3.2. Materiales poliméricos para la grabación holográfica

Uno de los aspectos decisivos en el desarrollo del almacenamiento holográfico de información es la búsqueda de materiales con unas propiedades adecuadas. Una buena calidad óptica (bajos niveles de difusión de la luz), alta sensibilidad (relación del cambio de índice con la potencia de grabación), grabación estable, alta velocidad de respuesta en la grabación, estabilidad térmica y ambiental y capacidad de lectura no destructiva son características de gran importancia en los materiales utilizados en la grabación holográfica. Además, en el caso de materiales regrabables, se requiere de resistencia a la fatiga durante los sucesivos ciclos de grabación y borrado.

En la década de los 60 aparecieron los primeros materiales inorgánicos fotorefractivos aplicados al almacenamiento holográfico de información, destacando especialmente los cristales de niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ).<sup>38,39</sup> En estos materiales es posible introducir cambios en su índice de refracción mediante luz, sin embargo, los hologramas presentan poca estabilidad debido a que el haz de lectura produce a su vez el borrado de una parte de la información. Además, la dificultad en el crecimiento de cristales de calidad óptica adecuada, así como en la preparación de la muestra, que contrastan con la procesabilidad de los materiales poliméricos, no ha facilitado su expansión como medio de registro. A lo largo de los años 90 se desarrollaron nuevos materiales orgánicos para el almacenamiento holográfico: polímeros

fotorrefractivos,<sup>40</sup> fotopolímeros<sup>41</sup> y polímeros fotocromicos.<sup>42,43</sup> Estos últimos materiales pueden emplearse para el desarrollo de sistemas regrabables y no necesitan de un tratamiento posterior a la grabación (como el revelado) ya que presentan una grabación dinámica, es decir, sus propiedades ópticas se modifican durante la grabación.

Los polímeros fotocromicos y, en particular, los azopolímeros fotoorientables conteniendo unidades azobenceno, fundamentalmente, de cadena lateral, son los que centrarán los estudios recogidos en la presente tesis, investigando diferentes estructuras químicas del polímero lineal (basados en PMMA, PEMA, PS y en poliésteres), así como diferentes arquitecturas poliméricas (lineales o dendríticas).

En las últimas décadas, se ha llevado a cabo una extensa investigación relativa a la aplicación de los azopolímeros para la fotoinducción de anisotropía óptica y la grabación holográfica.<sup>3,4,11,19,26,27,44-47</sup> En 1984, Nikolova y colaboradores reportaron por primera vez el uso de materiales con unidades azobenceno para aplicaciones ópticas en el ámbito de la holografía.<sup>2</sup> El material utilizado fue el naranja de metilo disperso en poli-(vinil alcohol) (sistemas huésped-anfitrión o *guest-host*) y los estudios realizados demostraron que la irradiación con un haz de luz circularmente polarizada permite borrar los datos almacenados en forma de hologramas.<sup>48</sup> El borrado con luz tiene lugar de forma rápida, produciendo una distribución al azar de la orientación de los azobencenos y, seguidamente, permite grabar otra red holográfica sin que se produzcan efectos de fatiga.<sup>49</sup>

Como se ha comentado, el carácter cristal líquido en el polímero permite obtener una mejor respuesta óptica fotoinducida, ya que el mesomorfismo favorece la orientación de las unidades mesógenas por efecto cooperativo. Dado que el isómero *trans* del azobenceno tiene carácter promesógeno, la presencia de espaciadores alquílicos de varios carbonos entre la cadena polimérica y las unidades azobenceno puede dar lugar a la formación de fases cristal líquido.<sup>11</sup> El primer homopolímero de este tipo con unidades azoicas de cadena lateral fue introducido por Wendorff y

colaboradores en 1987.<sup>50,51</sup> Estaba basado en cadenas de poliéster y con él se llevó a cabo la grabación holográfica de información de manera reversible.

A lo largo de los últimos años, varios grupos de investigación entre ellos el nuestro, han estudiado la respuesta fotoinducida de homopolímeros con diferentes estructuras químicas de la cadena lineal y con unidades azoicas de cadena lateral.<sup>12,52-59</sup> Muchos de estos homopolímeros presentaban un carácter cristal líquido. En particular, en el grupo se ha prestado especial atención a homopolímeros con cadenas de PMMA o de poliésteres, que son similares a algunos de los que se estudian en la presente memoria.

Entre los resultados obtenidos sobre la respuesta fotoinducida de estos homopolímeros azoicos que se relacionan de alguna forma con los estudios recogidos en la presente memoria, pueden señalarse los siguientes:

- El almacenamiento holográfico de redes estables con pulsos de luz del orden de nanosegundos.<sup>24,52</sup>
- La grabación de redes holográficas eficientes mediante procesos bifotónicos, donde la grabación se lleva a cabo con luz roja en películas irradiadas con un haz de luz azul.<sup>60-63</sup>
- La orientación de la cadena principal (efecto memoria), que puede tener lugar tanto en los homopolímeros de tipo metacrílicos como en los poliésteres.<sup>64-66</sup>
- La amplificación de la anisotropía óptica fotoinducida mediante el tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero (efecto termotrópico)<sup>56, 66-68</sup>

En estos homopolímeros cada unidad repetitiva porta un grupo azobenceno. Dado el elevado coeficiente de absorción de luz de dicha molécula en las longitudes de onda de grabación (en nuestro caso 488 nm), los estudios de generación de redes holográficas se han limitado a películas delgadas (alrededor de una micra de espesor). Sin embargo, estos homopolímeros azoicos no pueden emplearse en el caso de la

holografía de volumen, ya que esta técnica requiere películas gruesas (de varios centenares de micras) con una absorción adecuada para que puedan ser iluminadas en prácticamente todo su espesor. Es por eso que resulta necesario buscar estructuras poliméricas diferentes al homopolímero que permitan alcanzar una menor concentración de azobenceno.<sup>27,69</sup>

Una alternativa para diluir el contenido azoico son los copolímeros al azar, compuestos por unidades repetitivas conteniendo el cromóforo (por ejemplo las unidades azobenceno) junto con unidades que no absorben luz en las longitudes de onda de excitación.<sup>70</sup> Sin embargo, debido al bajo contenido de unidades azoicas, se pierden las interacciones cooperativas entre ellas, por lo que la respuesta fotoinducida resulta ser poco estable. Para solucionar este problema manteniendo un reducido contenido azoico, varios grupos han investigado la introducción de unidades promesógenas no absorbentes, como el tolano o el bifenilo entre otras, junto a los azobencenos.<sup>44,71,72</sup> De esta manera, es posible mejorar la estabilidad y alcanzar mayores valores de la anisotropía fotoinducida ya que la fotoorientación del cromóforo favorece una ordenación preferente de las unidades promesógenas en la misma dirección, aunque la respuesta suele ser más lenta que en el caso de los homopolímeros. Cabe destacar que el grupo de Ikeda y colaboradores<sup>71-73</sup> han preparado películas de 100  $\mu\text{m}$  de espesor de este tipo de materiales que muestran eficiencias de difracción de las redes holográficas hasta el 90% y con las que multiplexan hasta 55 redes estables. No obstante, los tiempos de grabación requeridos para obtener estos resultados son largos (del orden de un segundo o mayores). Además, el carácter cristal líquido que presenta este tipo de copolímeros al azar da lugar, en el caso de películas gruesas, a altos niveles de difusión de luz.

Otra posibilidad para reducir la absorción óptica de las películas gruesas al mismo tiempo que se mantienen las interacciones azo-azo que se daban en el homopolímero consiste en sintetizar copolímeros bloque, compuestos por un bloque fotoactivo y otro bloque mayoritario de unidades no absorbentes a la longitud de onda de la luz de grabación, como PMMA o PS. Como veremos más adelante, en este tipo de copolímeros los azobencenos quedan confinados en microdominios de diferentes

morfologías, dependiendo de su peso molecular y composición. De esta forma, el transporte de materia por la superficie de la película se ve limitado al estar los azobencenos rodeados de la matriz polimérica, lo que dificulta la formación de redes de superficie que, como ya se ha señalado, son perjudiciales para la grabación de redes holográficas con buena selectividad angular. Por otro lado, la difusión de luz que se produce en los copolímeros bloque puede ser baja, si los microdominios formados son de un tamaño menor que la longitud de onda del haz de lectura.

El grupo de Schmidt y colaboradores <sup>37,74,75</sup> ha reportado la generación de redes holográficas de volumen estables en películas de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, utilizando copolímeros bloque con un bloque formado por unidades tanto azoicas como promesógenas en diferentes proporciones, y un bloque de PS. Por otro lado, nuestro grupo ha sintetizado varios copolímeros bloque con distintos contenidos de azobenceno (hasta 7 %wt), compuestos por un bloque de unidades cianoazobenceno y otro bloque de PMMA. <sup>70</sup> Preparando películas de 20  $\mu\text{m}$  de espesor se grabaron redes holográficas de volumen con una selectividad angular de 4°, aunque utilizando tiempos de grabación de varios segundos.

Finalmente, se puede alcanzar una mayor reducción de la concentración de azobenceno presente en el polímero mediante la preparación de mezclas poliméricas. En el caso de que estén formadas por un copolímero bloque mezclado con un homopolímero de estructura química similar al bloque mayoritario no absorbente, se favorece la compatibilidad entre ambos. El almacenamiento de redes holográficas de volumen en este tipo de mezclas también ha sido investigado por Schmidt y colaboradores <sup>76,77</sup> y por nuestro grupo. <sup>78</sup> Los primeros reportaron una mezcla compuesta por un homopolímero de PS y un copolímero bloque, a su vez formado por un bloque de PS y otro bloque de poli-(hidroxietil metacrilato) funcionalizado al azar con azobencenos y con grupos promesógenos. Este material les permitió preparar películas gruesas de 1.1 mm de espesor, con la que multiplexaron hasta 80 hologramas estables con eficiencias del orden de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  y tiempos de grabación de varios segundos. En nuestro grupo, un estudio similar se llevó a cabo utilizando mezclas poliméricas formadas por un copolímero bloque azometacrílico y un homopolímero de

PMMA. En películas gruesas (500  $\mu\text{m}$ ) se multiplexaron 20 redes holográficas obteniendo valores de la eficiencia de difracción superiores a  $10^{-5}$  y reduciendo los tiempos de grabación hasta los 100 ms.

## 1.2. ARQUITECTURAS POLIMÉRICAS CON UNIDADES AZOBENCENO: PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En la segunda parte de este capítulo, se muestran las diferentes estructuras que hemos estudiado en los materiales poliméricos formados por unidades azoicas, describiendo además las estrategias sintéticas de preparación y las técnicas de caracterización de los mismos.

En muchas de las aplicaciones basadas en la fotoisomerización *trans-cis-trans* de las unidades azobenceno, éstas se encuentran formando parte de una matriz de naturaleza polimérica. Existe una gran variedad de sistemas poliméricos que están formados por unidades azobenceno en su estructura. Dichas unidades pueden estar incorporadas de diferentes formas, tales como sistemas huésped-anfitrión (*guest-host*)<sup>79</sup>, sistemas con unión supramolecular del cromóforo a la cadena principal<sup>80</sup> o sistemas con unión covalente. Estos últimos pueden dividirse a su vez en sistemas entrecruzados<sup>81,82</sup> o sistemas sin entrecruzar, los cuales son los únicos que consideraremos a lo largo de esta tesis. En la literatura se encuentran ejemplos de los estudios relativos a las propiedades fotoinducidas de azopolímeros no entrecruzados con diversas arquitecturas químicas.<sup>50,83-86</sup> Los sistemas poliméricos a los que hemos dedicado nuestra investigación son homopolímeros de cadena lateral, copolímeros dendronizados al azar, copolímeros bloque lineal-lineal y dendrítico-lineal y mezclas poliméricas, los cuales se representan de forma esquemática en la Figura 1.11.

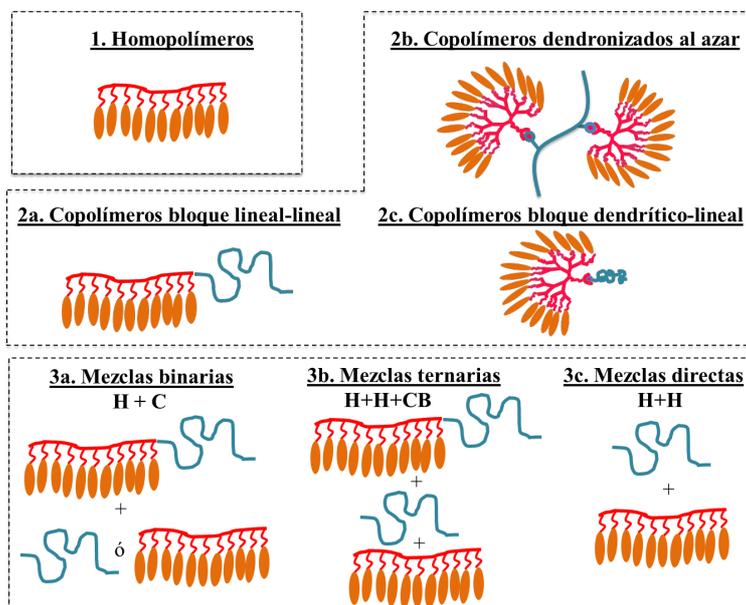


Figura 1.11. Representación esquemática de los tipos de azopolímeros no entrecruzados utilizados en esta memoria. (H = Homopolímero, C = Copolímeros, CB = Copolímero bloque). En las mezclas binarias (3a), se han utilizado los tres tipos de copolímeros sintetizados (C): copolímeros bloque (2a y 2c) y copolímeros al azar (2b), pero únicamente se ha representado el copolímero bloque lineal-lineal a modo de ejemplo.

### 1.2.1. Homopolímeros

Ya se ha comentado que la presente tesis está dedicada principalmente al estudio de polímeros con azobenceno para holografía de volumen. En dichos materiales el contenido azoico tiene que ser bajo para que sea posible fabricar películas gruesas con una adecuada absorción óptica. Los homopolímeros de cadena lateral que hemos sintetizado se han utilizado con el fin de preparar a partir de ellos otros materiales poliméricos con azobenceno, particularmente copolímeros y mezclas poliméricas.

En los últimos años, nuestro grupo ha estudiado en profundidad homopolímeros azoicos de diferente naturaleza química para aplicaciones ópticas. Entre ellos destacan, por un lado, los homopolímeros basados en cadenas lineales azometacrílicas con diferentes sustituyentes en posición 4' del anillo aromático (CN o OCH<sub>3</sub>) y diferentes longitudes de los espaciadores alquílicos que separan las unidades

azoicas de la cadena principal. Sustituyentes de tipo ciano (CN), que proporcionan buena estabilidad al cromóforo y espaciadores de 6 carbonos de longitud, que confieren propiedades cristal líquido al polímero, se han propuesto como materiales que muestran buenas propiedades ópticas, de acuerdo con la experiencia adquirida a lo largo de los años en el grupo.<sup>87</sup> Por otro lado, también se han estudiado diversos homopolímeros basados en poliésteres conteniendo azobenceno. Entre los distintos espaciadores alquílicos tanto en la cadena principal, como entre ésta y el cromóforo (4, 8, 10, 12, etc...) y los distintos sustituyentes de la unidad azoica (CN, OCH<sub>3</sub>, H o Cl), se han elegido cadenas de 6 y 4 carbonos, respectivamente, y sustituyentes de tipo CN. De nuevo esta selección viene motivada por los estudios realizados previamente con estos materiales en nuestro grupo.<sup>55,88</sup>

### 1.2.2. Copolímeros

La preparación de copolímeros es una forma de reducir la concentración de azobenceno presente en los homopolímeros azoicos, ya que pueden contener mayoritariamente unidades no absorbentes en las longitudes de onda de trabajo. En el caso de los copolímeros al azar, la disminución del contenido de azobenceno puede reducir las interacciones cooperativas entre las unidades azoicas, lo que se traduce, en general, en una peor respuesta fotoinducida en comparación con la que muestran los copolímeros bloque que, como se detalla a continuación, presentan dominios de azobenceno segregados dentro de la matriz polimérica. Este hecho ha sido estudiado anteriormente, tanto por nuestro grupo de investigación como por otros grupos.<sup>70,89-91</sup> Por este motivo, la mayoría de copolímeros que se han sintetizado para los estudios que hemos llevado a cabo son copolímeros bloque, a excepción de los copolímeros dendronizados al azar (véase la Figura 1.11, 2a, 2b y 2c).

Los copolímeros bloque que contienen un bloque azoico permiten reducir el contenido de cromóforo a la vez que se mantienen las interacciones entre las unidades azo, ya que éstos quedan confinados en microdominios como consecuencia de la repulsión mutua entre los bloques constituyentes. Estos materiales resultan especialmente interesantes debido a que permiten combinar su respuesta a la luz a

través de la fotoisomerización reversible *trans-cis* de los azobencenos con la microsegregación de fases. A su vez, en ellos se evita la macrosegregación de fases gracias a la conexión química entre sus bloques.

La aparición de microdominios en los copolímeros bloque AB se rige principalmente por tres factores: el grado de polimerización  $N$ , el parámetro de repulsión de Flory-Huggins ( $\chi$ ) y la fracción de volumen de cada bloque  $f_A$  y  $f_B$ .<sup>92,93</sup>

El número de unidades repetitivas que forman el polímero (grado de polimerización,  $N$ ) está relacionado con el tamaño de los microdominios. Por su parte, la repulsión mutua entre bloques es el resultado de una incompatibilidad química, que se expresa mediante el parámetro  $\chi$ . En función de los valores de la fracción de volumen y del producto  $\chi N$ , la microsegregación presenta diferentes fases. Como ejemplo, la Figura 1.12 muestra un diagrama de fases de copolímeros bloque simétricos lineal-lineal.<sup>94,95</sup>

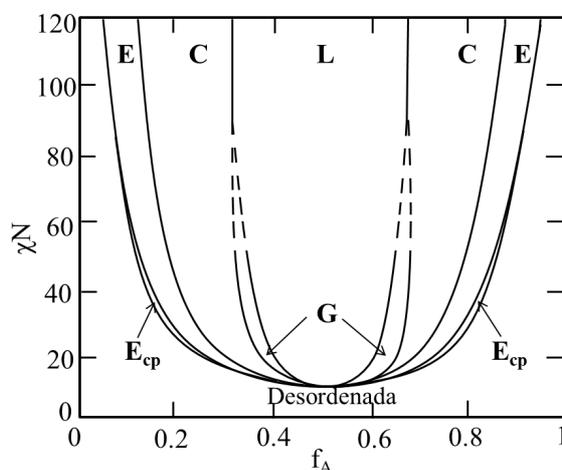


Figura 1.12. Diagrama de fases teórico para un copolímero dibloque simétrico lineal-lineal.  $E_{cp}$  = esférica con empaquetamiento compacto, E = esférica con empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo, C = cilíndrica, G = giroide bicontinua, L = lamelar, C = cilíndrica. (Adaptado de: Referencia 95).

Como puede verse, existe una región del diagrama en la que no se produce microsegregación y se observa una fase desordenada para valores de  $\chi N$  suficientemente bajos y cualquier fracción de volumen ( $f$ ). Conforme se incrementa

$\chi N$ , la fase desordenada aparece cuando  $f$  toma valores cercanos a 0 o a 1. En cambio, para valores de  $f$  intermedios y un  $\chi N$  mayor que un determinado valor, aparecen diferentes fases microsegregadas, como pueden ser la esférica, la cilíndrica, la giroide o la lamelar.

Este diagrama de fases teórico calculado para copolímeros bloque simétricos lineal-lineal representa las diferentes fases que pueden presentarse. Sin embargo, en muchas ocasiones se trabaja con estructuras diferentes como las dendríticas, copolímeros bloque no simétricos o copolímeros bloque con unidades promesógenas.<sup>96,97</sup> Por ello, en la práctica el diagrama de fases puede ser más complejo. En nuestro caso, se han observado principalmente microestructuras lamelar y esférica desordenada, junto con estructuras intermedias entre ambas. En la Figura 3.13 se muestra como ejemplo un esquema de las morfologías esférica y lamelar que pueden observarse en copolímeros bloque con unidades azobenceno de cadena lateral.

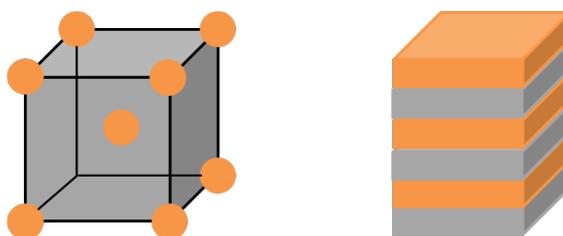


Figura 1.13. Representación esquemática de la morfología esférica (izquierda) y lamelar (derecha) en la que la parte naranja corresponde con el bloque azoico y la gris con la matriz polimérica.

Uno de los aspectos que resulta interesante para nuestro estudio, en lo que se refiere a copolímeros bloque con azobencenos, es el conocer la influencia de la morfología en la fotoactividad del grupo azobenceno. Se ha demostrado que el hecho de que el bloque azoico quede confinado en microdominios, a diferencia de lo que ocurre en el homopolímero, puede influir en la orientación fotoinducida dentro de dichos dominios.<sup>75,98-102</sup> La fotoisomerización y la consecuente fotoorientación o transición de fase pueden tener lugar en los microdominios,<sup>91,102,103</sup> pero, generalmente, se observa que ambos procesos se producen en menor medida que en los homopolímeros, donde los azobencenos no están microsegregados y forman una

fase continua.<sup>99,100,104</sup> Se ha observado que, para una misma morfología, el mayor tamaño de los microdominios hace que disminuya la relación superficie volumen y la influencia del confinamiento se reduzca, por lo que puede obtenerse una mejor respuesta fotoinducida.<sup>105</sup> Por otro lado, la segregación en dominios producida en los copolímeros bloque puede dar lugar a películas con altos niveles de difusión de la luz, en función de la relación entre el tamaño de los dominios y la longitud de onda del haz de lectura. Si el tamaño de los dominios (del orden de decenas de nm) es mucho menor que la longitud de onda del haz de lectura (en nuestro caso 633 nm) utilizado en las medidas ópticas, los niveles de la difusión de la luz que muestra la película son bajos.

### 1.2.3. Mezclas poliméricas

Como se ha comentado, otra forma de diluir el contenido de azobenceno en el material consiste en preparar mezclas de dos o más polímeros. En las mezclas entre un copolímero bloque AB y un homopolímero A existe una competencia entre la macrosegregación y la microsegregación de fases del copolímero bloque.<sup>93,106</sup> El efecto predominante depende principalmente de la longitud de las cadenas de los polímeros y viene determinado por el parámetro  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{N_{Ah}}{N_{AcB}} \quad \text{Ec. 1.5}$$

siendo  $N_{Ah}$  el grado de polimerización del homopolímero A y  $N_{AcB}$  el grado de polimerización del componente A en el copolímero bloque AB. En función de  $N_{Ah}$  y  $N_{AcB}$  el parámetro  $\alpha$  puede adquirir valores menores, similares o mayores que la unidad. En la Figura 1.14 se ilustran esquemáticamente como ejemplo las tres situaciones que pueden darse en función del valor de  $\alpha$  en mezclas poliméricas formadas por un copolímero bloque AB y un homopolímero A, en el caso de que el copolímero bloque AB se disponga formando una microestructura lamelar.

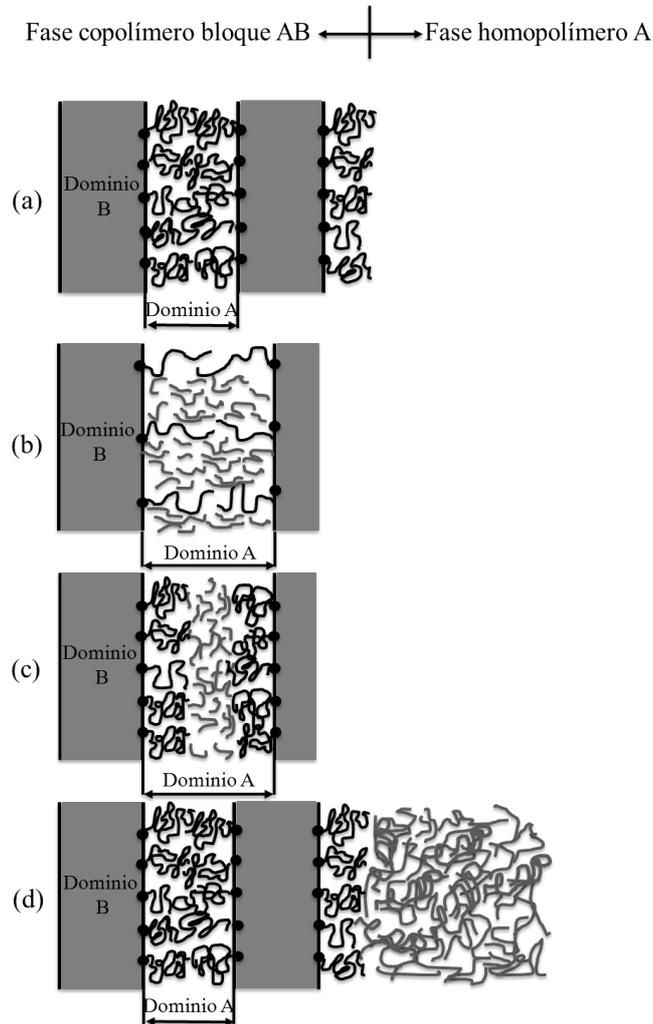


Figura 1.14. Diagrama esquemático que muestra un copolímero bloque AB con morfología lamelar (a) y las posibles estructuras de las mezclas poliméricas entre el copolímero bloque AB y un homopolímero A cuando  $\alpha < 1$  (b),  $\alpha \sim 1$  (c) y  $\alpha > 1$  (d). (Adaptado de: Referencia 106).

Esta regla establece que si  $\alpha < 1$  o  $N_{Ah} < N_{AcB}$  (Figura 1.14 (b)), el homopolímero tiende a solubilizarse en el dominio A del copolímero microsegregado por interpenetración de las cadenas poliméricas, lo que puede dar lugar a un cambio en la morfología, como se comentará más adelante. Esta situación se ha denominado de “brocha húmeda” (*wet brush*). Por otro lado, si  $\alpha \sim 1$  o  $N_{AcB} \sim N_{Ah}$  (Figura 1.14 (c)), la interpenetración entre las cadenas del copolímero bloque se reduce y el homopolímero se localiza selectivamente en el centro de los microdominios de A, por lo que la interfase no se modifica significativamente y lo que ocurre es el aumento de la

distancia de los microdominios de B. Este es el llamado régimen de brocha seca (*dry brush*). Finalmente, si  $\alpha > 1$  o  $N_{Ah} > N_{AcB}$  (Figura 4.14 (d)), se impide la solubilización del homopolímero entre los microdominios del copolímero bloque dado el elevado tamaño de sus cadenas y predominantemente se produce una segregación de fases a escala macroscópica.

En el caso particular de que las mezclas poliméricas se preparen con un homopolímero A de menor grado de polimerización que el del bloque A del copolímero AB ( $\alpha < 1$ ) y dicho copolímero bloque forme una microestructura lamelar, (véase el Capítulo 2) tiene lugar preferentemente un cambio en la morfología, de lamelar a cilíndrica o esférica,<sup>93</sup> tal y como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.15.

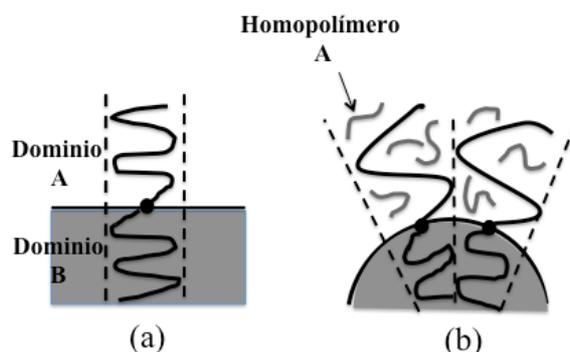


Figura 1.15. Representación esquemática de la adición de un homopolímero A (gris) de menor grado de polimerización que el bloque A del copolímero bloque (negro). (a) Copolímero bloque AB original, (b) Preferentemente, se forma una interfase curvada que favorece un empaquetamiento uniforme. (Adaptado de: Referencia 92)

Los diferentes tipos de mezclas que se han preparado durante la realización de la presente memoria se representaron esquemáticamente en la Figura 1.11 (3a, 3b y 3c): mezclas binarias, ternarias y directas, respectivamente. Dentro de las mezclas binarias se han preparado dos tipos. Las primeras se componen de un homopolímero correspondiente con el bloque no azoico (que no absorbe luz en las longitudes de onda de trabajo) junto con los copolímeros bloque o copolímeros al azar, con el fin de diluir el contenido de azobenceno presente en los mismos. Con ellas se ha investigado la influencia del peso molecular del homopolímero en la microestructura final de la

mezcla (véase el Capítulo 2) y se ha llevado a cabo el estudio de la anisotropía fotoinducida en películas delgadas y la grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen en películas gruesas (Capítulos 2 y 3). El otro tipo de mezclas binarias han consistido en un copolímero bloque al que se le añade un homopolímero que contiene unidades azobenceno de cadena lateral, similar al bloque azoico del copolímero. Estas mezclas suponen la única excepción al planteamiento de reducir la concentración de azobenceno en los compuestos finales que se han preparado para la presente investigación. De esta manera, se pretende estudiar posibles cambios en la microestructura del copolímero bloque que puedan mejorar las propiedades fotoinducidas del mismo (Capítulo 4).

Por otro lado, las mezclas ternarias constan de un copolímero bloque y dos homopolímeros (similares a los bloques azoico y no azoico del copolímero), mientras que las mezclas directas se componen de un homopolímero azoico junto con otro no azoico. En ambas mezclas se ha reducido de manera significativa el contenido azoico y se han preparado películas gruesas para la grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen (Capítulo 4).

El objetivo final que se persigue a la hora de investigar el multiplexado de redes de volumen en estos materiales consiste en reducir los tiempos de grabación de dichas redes, así como la densidad de energía utilizada, manteniendo valores de la eficiencia de difracción superiores a  $10^{-5}$  y la estabilidad de las redes grabadas.

#### **1.2.4. Procedimientos sintéticos para la obtención de los copolímeros y sus precursores**

A lo largo de este apartado, se describen brevemente los procedimientos sintéticos empleados para la preparación de los diferentes compuestos que se expondrán en los sucesivos capítulos de esta memoria. En particular, la síntesis de los copolímeros al azar y de los copolímeros bloque se ha llevado a cabo principalmente a través de una reacción de acoplamiento directo entre los bloques precursores con grupos complementarios, en nuestro caso haciendo uso de la química “*click*”. También

se ha utilizado la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) para sintetizar uno de los copolímeros bloque estudiados. A su vez, los homopolímeros metacrílicos utilizados como precursores de los copolímeros mencionados, así como los que se emplean para preparar algunas de las mezclas, se han obtenido a través de una polimerización ATRP. Además, en el caso de los homopolímeros basados en poliésteres, a los que se dedica el Capítulo 4 de la memoria, se ha utilizado una reacción de policondensación para sintetizar tanto los bloques azoicos precursores de los copolímeros bloque, como los homopolímeros utilizados en la preparación de diversas mezclas poliméricas. Dado que esta reacción únicamente se utiliza en dicho capítulo, será allí donde se comentará más detalladamente.

Existen diferentes tipos de polimerizaciones para la obtención de copolímeros bloque con unidades azobenceno de cadena lateral. Entre ellas podemos señalar la polimerización secuencial de monómeros (polimerización aniónica y polimerización radicalaria controlada), reacciones de post-funcionalización y acoplamiento directo entre bloques.<sup>97,107</sup>

En las últimas décadas, las tradicionales polimerizaciones aniónicas caracterizadas por las exigentes condiciones en cuanto a la pureza de reactivos y disolventes y las bajas temperaturas de reacción,<sup>108</sup> se han ido sustituyendo por las nuevas técnicas de polimerización radicalaria controlada viva (CRP, del inglés *Controlled Radical Polymerization*) que no requieren condiciones tan estrictas, son muy versátiles y permiten además ejercer un elevado control sobre el grado de polimerización y la polidispersidad de los compuestos finales. Los ejemplos más habituales de CRP son la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP),<sup>109,110</sup> la polimerización por transferencia de cadena reversible adición-fragmentación (RAFT)<sup>102,111-113</sup> y la polimerización mediada por nitróxido (NMP).<sup>114</sup>

Por otro lado, las reacciones de post-funcionalización consisten en la modificación química de uno de los segmentos del copolímero bloque previamente sintetizado. De esta forma, es posible cambiar las propiedades del polímero de partida

o introducir nuevos grupos funcionales, por ejemplo unidades mesógenas, sin una modificación importante de la distribución de pesos moleculares.<sup>74,75,115</sup> Algunos ejemplos de reacciones que se han utilizado para introducir grupos azobenceno en diferentes polímeros pueden ser el acoplamiento azoico, la reacción de cicloadición 1,3-dipolar o la alquilación de Williamson.<sup>116-118</sup>

Otro método que permite obtener copolímeros bloque azoicos con estructuras bien definidas consiste en el acoplamiento directo de los bloques previamente sintetizados. Desde el año 2001, cuando fue acuñado el término de *Click Chemistry* por Sharpless,<sup>119</sup> esta reacción ha resultado muy eficaz para llevar a cabo el acoplamiento de macromoléculas con elevados rendimientos y selectividad. Además, las condiciones de reacción no son especialmente exigentes y se tolera una gran diversidad de reactivos. En la actualidad, el tipo de reacción “*click*” más popular es la cicloadición 1,3-dipolar entre grupos azida y alquino, originalmente introducida por Huisgen.<sup>120</sup> Los grupos de Meldal y colaboradores<sup>121</sup> y Sharpless y colaboradores<sup>122</sup> describieron prácticamente al mismo tiempo la síntesis de 1,2,3-triazoles catalizada por cobre(I), denominada CuAAC (del inglés *copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*). El interés que esta reacción ha suscitado entre la comunidad científica en los últimos años surge del hecho de que la presencia de cobre acelera la reacción y la hace regioselectiva (obteniéndose el regioisómero 1,4 de forma exclusiva<sup>122</sup>). Además, tiene lugar en condiciones suaves de reacción, por ejemplo en medio acuoso, y tanto las azidas como los alquinos exhiben una gran estabilidad frente a la mayoría de las condiciones experimentales que se pueden encontrar en un medio orgánico o biológico.<sup>123</sup>

A continuación se describen con más detalle las técnicas de polimerización empleadas en la presente memoria para la preparación de algunos de los homopolímeros y copolímeros estudiados, como son la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) y el acoplamiento entre azidas y alquinos catalizado por cobre (CuAAC).

## 1.2.4.1. Polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP)

La polimerización ATRP fue introducida en 1995 por Sawamoto<sup>124</sup> y colaboradores y Matyjaszewski<sup>125</sup> y colaboradores de forma independiente. El proceso de polimerización en el que se basa la ATRP consiste en el equilibrio dinámico y reversible entre la especie radicalaria involucrada en el crecimiento del polímero y una especie en estado latente. En la Figura 1.16 se muestra esquemáticamente su mecanismo.

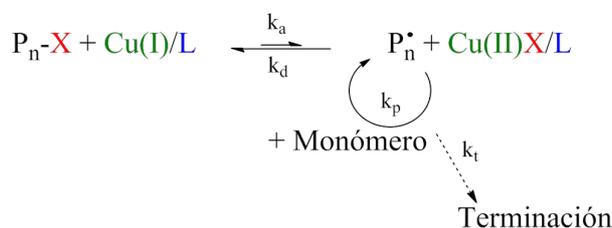


Figura 1.16. Mecanismo de reacción de ATRP para obtener un polímero  $P_n$  ( $k_a$ ,  $k_d$ ,  $k_p$  y  $k_t$  se corresponden a las constantes cinéticas de activación, desactivación, propagación y terminación, respectivamente).

Para llevar a cabo la reacción se requieren varios componentes: un halogenuro de alquilo como iniciador, un metal en su estado de oxidación más bajo (en nuestro caso el Cu (I)) y un ligando como agente acomplejante. El complejo metálico que se forma actúa como un agente reversible de transferencia de átomo entre las cadenas activas y las latentes (el equilibrio termodinámico está siempre desplazado hacia las últimas). De esta forma, la concentración de especies activas se mantiene baja y se minimizan procesos bimoleculares de terminación (por combinación de radicales  $P^\bullet$ - $P^\bullet$  o por desproporción). Por otro lado, el intercambio entre cadenas activas y latentes debe ser muy rápido, permitiendo de este modo que todas las cadenas crezcan al mismo tiempo y se obtenga una distribución estrecha de pesos moleculares.

En este tipo de polimerizaciones, el orden de polimerización de los monómeros, la clase de iniciador para la primera polimerización y el tipo de sistema catalítico resultan de gran importancia. Los monómeros derivados estirénicos, metacrilatos, acrilatos, acrilonitrilos y acrilamidas son comúnmente los más utilizados.<sup>126,127</sup> En general, como iniciador se emplean haluros alquílicos con

sustituyentes de tipo arilo, carbonilo o alilo. Los complejos de metales de transición más exitosos son los basados en cobre debido al bajo coste y a su gran versatilidad. También pueden emplearse complejos de paladio, níquel, hierro o rutenio, entre otros.<sup>128,129</sup> Como ligandos, los más comunes son los derivados nitrogenados, tales como los de tipo amina, bipyridina o los ligandos de Haddleton.<sup>130</sup> En el caso de la preparación de copolímeros bloque azoicos vía ATRP, la polimerización se lleva a cabo en dos pasos, en primer lugar, la obtención de un macroiniciador halogenado, y seguidamente, otra polimerización ATRP que da lugar al copolímero bloque. Suele emplearse el monómero no azoico en primer lugar ya que este presenta mayor reactividad y no se produce pérdida del halogenuro terminal del macroiniciador.<sup>89,131</sup> En la literatura, se encuentran numerosos ejemplos de copolímeros bloque lineales de tipo AB obtenidos por ATRP<sup>70,89,132-136</sup>, aunque también existen ejemplos de otras arquitecturas como los copolímeros tribloque ABA<sup>131,137</sup> y ABC.<sup>138,139</sup>

Recientemente, se han introducido variantes en las polimerizaciones ATRP que utilizan cobre(I) como sistema catalítico, por ejemplo la polimerización ATRP de catalizador regenerado por transferencia de electrón, denominada ARGET (*activators regenerated by electron transfer*) ATRP o la polimerización radicalaria viva por transferencia de un solo electrón, SET-LRP (*single electron transfer living radical polymerization*), que tienen como objetivo mantener activo el sistema catalítico durante la polimerización.<sup>140</sup>

#### 1.2.4.2. Acoplamiento entre azidas y alquinos catalizado por cobre (CuAAC)

El acoplamiento entre azidas y alquinos catalizado por cobre(I) se ha consolidado como un método de gran utilidad para obtener una amplia gama de compuestos en el ámbito de la Ciencia de Materiales.<sup>141</sup> La reacción de CuAAC consiste en la formación de un heterociclo de cinco miembros de gran estabilidad a partir de distintos reactivos insaturados, tal y como se observa en la Figura 1.17.

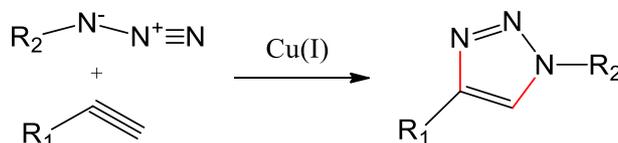


Figura 1.17. Esquema de la reacción de formación de enlaces carbono-heteroátomo que tiene lugar en la CuAAC (los nuevos enlaces se marcan en color rojo).

En el trabajo de Sharpless y colaboradores<sup>122</sup> se describe la CuAAC en agua y la utilización de ascorbato de sodio y sulfato de cobre (II) para regenerar *in situ* el cobre(I) que actúa de catalizador. Cuando la reacción se lleva a cabo en disolventes orgánicos (muy habitual en la síntesis de polímeros), el cobre(I) suele añadirse en forma de sales, como CuI, CuBr, CuBr·PPh<sub>3</sub> o [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]. Además, se emplea un exceso molar de ciertas bases nitrogenadas (trietilamina, diisopropiletilamina, piridina o PMDETA, entre otras) que ayuda a la estabilización del estado de oxidación +1 del cobre y favorece la formación del complejo Cu(I)-acetiluro, lo que acelera la reacción.<sup>122</sup>

La CuAAC se ha empleado en la síntesis de diversas clases de macromoléculas, así como en la funcionalización de superficies, de cadenas lineales de polímeros o en la modificación selectiva de sus grupos terminales. En el año 2004, el trabajo de Hawker, Sharpless y colaboradores fue el primero en demostrar la utilidad de esta técnica sintética en el ámbito de la Ciencia de Materiales, donde reportaron la síntesis convergente de dendrímeros mediante CuAAC.<sup>142</sup> El grupo de van Hest y colaboradores<sup>143</sup> emplearon por primera vez la CuAAC para preparar copolímeros bloque del tipo PMMA-b-PEG, PS-b-PEG, PMMA-b-PS y PEG-b-PS-b-PEG, por acoplamiento directo de los homopolímeros previamente sintetizados. Posteriormente, otros grupos de investigación han utilizado esta técnica de síntesis y han obtenido una gran variedad de arquitecturas poliméricas para diferentes ámbitos de aplicación.<sup>144-147</sup> La combinación de las técnicas de ATRP y *click chemistry* ha resultado ser una estrategia adecuada para la obtención de copolímeros bloque con estructuras bien definidas que contienen unidades azobenceno.<sup>143,148-153</sup> En nuestro grupo de investigación se han utilizado dichas reacciones de forma complementaria para llevar a cabo la síntesis de copolímeros bloque dendrítico-lineal con cadenas de

PMMA y PEG,<sup>154,155</sup> tal y como se comentará en el capítulo dedicado a arquitecturas poliméricas dendríticas (Capítulo 3).

### 1.2.5. Técnicas generales de caracterización

A continuación se presentan las distintas técnicas utilizadas en la caracterización de los polímeros sintetizados, así como de sus precursores. Únicamente en los casos en que un equipo se empleó tanto en Zaragoza como durante la estancia en Copenhague (en la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU)) se describen por separado los detalles de cada uno. El resto corresponden a las medidas realizadas en Zaragoza.

**Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR);** realizada en un equipo Nicolet Avatar 360 FT-IR (en Zaragoza) y en un Perkin Elmer Spectrum One (en la DTU) utilizando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Los espectros se registraron en rangos de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  con 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución y 32 scans.

**Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN);** realizada en el espectrómetro Bruker (400 MHz en Zaragoza y 300 MHz en la DTU) a temperatura ambiente utilizando  $\text{CDCl}_3$  (adquirido en *Aldrich*) como disolvente.

**Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC);** se realizó, por una parte, en nuestra Universidad utilizando un equipo Waters e2695 Alliance de cromatografía en fase líquida utilizando un detector de *light scattering* evaporativo Waters 2424 y un detector de ultravioleta (UV) Waters 2998 PDA, empleando dos columnas Ultrastyrigel®, HR 4 y HR 2 de Waters, con un tamaño de poro de 500 y  $10^4$  Å. Las medidas se llevaron a cabo usando THF como disolvente y con una velocidad de flujo de 1 mL/min, utilizando patrones de PMMA o de PS en la calibración. La cromatografía preparativa de exclusión por tamaños se llevó a cabo en una bomba Waters 600 y un detector Waters 2998 PDA empleando dos columnas Ultrastyrigel®, 19 x 300 mm, con un tamaño de poro de 500 y  $10^4$  Å. Las medidas se llevaron a cabo en THF con un flujo de 6 mL/min.

Por otro lado, en la DTU esta técnica se realizó en un cromatógrafo Viscotek GPCmax VE-2001 equipado con un triple detector Viscotek TriSEC Model 302 (detector de índice de refracción (RI), viscosímetro y detector láser de *light scattering* (LS) con una longitud de onda de la luz de 670 nm y midiendo a ángulos de 90° y 7°) y un detector Knauer K-2501 de ultravioleta (UV) utilizando dos columnas *PLgel mixed-D* (adquiridas en *Polymer Laboratories*). Las muestras se eluyen en THF a temperatura ambiente (1 mL/min). Los pesos moleculares se calcularon empleando el detector de LS y estándares de PS (adquiridos en *Polymer Laboratories*).

**Termogravimetría (TGA);** realizada en el Servicio de Análisis Térmico del CEQMA en un equipo TA Instruments Q5000IR bajo atmósfera de nitrógeno utilizando de 5 a 10 mg de muestra. Se han empleado cápsulas abiertas de platino: una sirve de referencia y la otra aloja la muestra (3-5 mg). Se ha trabajado en condiciones dinámicas, con un programa de calentamiento en atmósfera inerte (nitrógeno) desde 40°C hasta 600°C a una velocidad de 10°C/min. A la temperatura de 600°C, se introduce atmósfera oxidante (aire), se mantiene 5 min a esa temperatura y posteriormente se calienta hasta 750°C en atmósfera oxidante a una velocidad de 10°C/min.

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC);** realizada en el Servicio de Análisis Térmico del CEQMA en el equipo TA Instruments DSC-Q2000 bajo atmósfera de nitrógeno, empleando cápsulas de aluminio selladas en las que se introduce la muestra en polvo (de 2 a 5 mg). Se han empleado dos cápsulas: una vacía que sirve de referencia y otra con la muestra (2–5 mg). Los aparatos se han calibrado con indio ( $T_f = 156.61^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 28.71 \text{ J/g}$ ). Las velocidades de barrido empleadas en cada caso se indican en el texto. En todos ellos, las temperaturas de transición vítreas ( $T_g$ ) se determinan como el punto medio que se obtiene en el salto de capacidad calorífica sobre la línea base y las temperaturas de transición del estado cristalino a la mesofase ( $T_m$ ) y desde la mesofase al estado isótropo ( $T_i$ ) se leen en el máximo de los picos correspondientes.

**Microscopía óptica de polarización (POM);** realizada en un microscopio de polarización Nikon Eclipse 80i equipado con una platina calefactora Linkam THMS600. Las microfotografías se han realizado con una cámara Nikon DS-Fi1.

**Ultramicrotomía;** realizada en ultramicrotomo Leica (modelo EM UC6) equipado con una cuchilla de diamante (Diatome ultra 35°). Los cortes realizados (de alrededor de 100 nm) se recogen utilizando rejillas de cobre colocándolos sobre la cara de las rejillas que presenta un depósito de carbono (el lado más oscuro) y, finalmente, se tiñen con RuO<sub>4</sub> (adquirido de *PolySciences* y empleado sin purificación previa).

**Microscopía de transmisión electrónica (TEM);** realizada en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza en el equipo JEOL-2000 FXIII operando a 200 kV (observación de muestras a temperatura ambiente).

**Perfilometría;** realizada en un perfilómetro DEKTAK 3ST de Veeco.

**Espectroscopia UV-Vis-IR;** realizada en un espectrofotómetro Varian Cary 500 equipado con una lámpara de tungsteno halógena como fuente de luz para longitudes de onda mayores que 350 nm y una lámpara de arco de deuterio para longitudes de onda menores.

#### **1.2.6. Preparación de muestras en forma de películas delgadas y gruesas**

Las películas delgadas utilizadas en los experimentos de birrefringencia y dicroísmo se preparan en forma de películas delgadas sobre sustratos de vidrio de dimensiones 1x1.5 cm<sup>2</sup>.

Los sustratos han de ser convenientemente limpiados antes de preparar las películas. Para ello se lleva a cabo un protocolo de limpieza que consiste en introducir los vidrios en una cubeta llena de agua con jabón y sumergir dicha cubeta en un baño con ultrasonidos durante 10 min. A continuación se reemplaza la solución jabonosa por agua destilada y se vuelve a aplicar ultrasonidos otros 10 min. Para finalizar, el

agua destilada se sustituye por etanol, se somete a ultrasonidos durante otros 10 min y los sustratos de vidrio resultantes se secan con aire comprimido.

Los métodos más usuales para la preparación de películas delgadas son el *spin coating* y el *casting*. El *spin coating* se lleva a cabo depositando una disolución concentrada del polímero sobre un sustrato mientras éste gira a una velocidad controlada, lo que hace que se evapore el disolvente rápidamente. El método de preparación por evaporación libre (*casting*) consiste en depositar una disolución del polímero en cuestión sobre el sustrato y dejar que se evapore lentamente a temperatura ambiente. La calidad de las películas depende del peso molecular del polímero mayoritario que forma el copolímero bloque o la mezcla polimérica, así como del contenido de azobenceno presente. El principal inconveniente de utilizar el método de *spin coating* frente al *casting* es que se necesita una mayor cantidad de material, por lo que todas las películas que se van a presentar en esta memoria se han preparado por *casting*. Se ha utilizado diclorometano como disolvente y, en general, se han obtenido películas de buena calidad.

Las películas delgadas empleadas en los estudios de birrefringencia y dicroísmo tienen espesores entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . La densidad óptica resultante en las longitudes de onda donde la absorción es máxima (350-370 nm) es alrededor de 1 en todos los casos (densidades ópticas cercanas a 0 o superiores a 3 pueden dar lugar a mayores errores en las medidas). Es por ello que los espesores van en función del contenido de azobenceno de las muestras, de tal manera que los compuestos con un menor contenido requieren de un mayor espesor para mantener la densidad óptica en los valores apropiados.

Por otro lado, las películas gruesas que se emplean en los estudios de grabación de redes holográficas de volumen se preparan por fusión en un horno y posterior prensado del material. Para evitar la formación de burbujas en el seno de la película, la mezcla polimérica en polvo (unos 50 mg) se somete a vacío dentro del horno durante aproximadamente una hora y seguidamente se incrementa la

temperatura hasta los 200°C manteniendo el vacío. Una vez fundido el material, se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente y se obtiene un pellet cilíndrico de un espesor aproximadamente de 1 mm en nuestro caso. Posteriormente, un fragmento de este cilindro se coloca entre dos sustratos de vidrio separados por espaciadores del tamaño deseado y se presiona en una placa calefactora a 200°C para realizar el prensado. De esta forma, se han preparado películas gruesas de hasta 500  $\mu\text{m}$  de espesor.

### 1.2.7. Técnicas de caracterización de la anisotropía fotoinducida

Ya se ha comentado que la irradiación con luz linealmente polarizada genera en materiales con azobenceno una orientación preferente de las unidades azoicas de azobenceno (isómero *trans*) en un plano perpendicular a la dirección de polarización de la luz incidente, debido a los sucesivos ciclos de isomerización *trans-cis-trans*. Esto da lugar a una anisotropía del índice de refracción que puede cuantificarse a través de medidas de birrefringencia ( $\Delta n$ ). Para realizar dichas medidas se ha utilizado el montaje experimental esquematizado en la Figura 1.18.

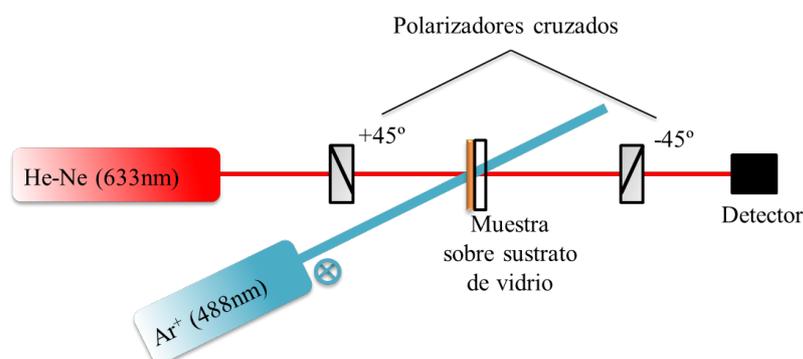


Figura 1.18. Montaje experimental para las medidas de birrefringencia fotoinducida.

En los experimentos, la película se coloca entre polarizadores cruzados y se irradia con luz de 488 nm polarizada verticalmente que proviene de un láser de  $\text{Ar}^+$ . A esa longitud de onda absorben tanto los isómeros *cis* como los *trans* del azobenceno. La iluminación genera una población preferente de los azobencenos en el plano horizontal. Los polarizadores se colocan con sus direcciones de transmisión a  $\pm 45^\circ$  de

la dirección vertical y se mide la luz transmitida a través del sistema polarizador-muestra-polarizador con un detector de Si. La intensidad de luz transmitida ( $I$ ) para este sistema viene dada por la expresión:<sup>156</sup>

$$I = I_0 \text{sen}^2 [(\pi d |\Delta n|) / \lambda] \quad \text{Ec. 1.5}$$

donde  $I_0$  representa la intensidad transmitida entre polarizadores paralelos en ausencia de anisotropía,  $d$  es el espesor de la muestra,  $|\Delta n|$  es el módulo de la birrefringencia (diferencia de índices de refracción entre las direcciones horizontal y vertical en el plano de la película) y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz de medida (633 nm). Los experimentos se han realizado a temperatura ambiente y a partir de esta ecuación es posible determinar el valor absoluto de la birrefringencia.

Por otra parte, la fotoorientación de las unidades azobenceno da lugar a una diferencia entre la absorción óptica de luz polarizada paralela y perpendicular a la dirección de polarización de la luz de excitación. Esta diferencia se denomina dicroísmo lineal. En nuestro caso las medidas se han realizado en la banda de absorción de los azobencenos centrada alrededor de 370 nm que corresponde con la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del isómero *trans*. Para las medidas de dicroísmo lineal se ha empleado el sistema experimental que se muestra en la Figura 1.19. Los experimentos se realizan en un espectrofotómetro de doble haz intercalando un polarizador lineal entre el haz de medida y la muestra.

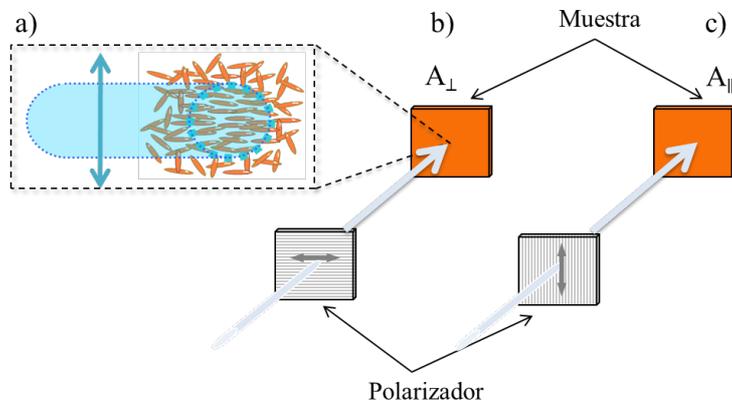


Figura 1.19. Montaje experimental para las medidas de dicroísmo lineal tras irradiar la muestra con luz linealmente polarizada de 488 nm (a) indicando las dos configuraciones de medida utilizadas en el espectrofotómetro: situando el polarizador en la dirección perpendicular (b) o paralela (c) a la dirección de polarización de la luz de excitación.

Después de iluminar la muestra con luz linealmente polarizada de 488 nm (Figura 1.19 (a)) se realizan dos medidas de la absorción óptica colocando el polarizador perpendicular (b) o paralelo (c) a la dirección de polarización de la luz que ha inducido anteriormente la fotoorientación, dando lugar a absorciones que denominamos  $A_{\perp}$  y  $A_{\parallel}$ , respectivamente.

Con el objetivo de cuantificar el grado de orientación en el plano alcanzado por las moléculas azobenceno después de la irradiación, se define un parámetro de orden en el plano:<sup>156</sup>

$$\eta = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (A_{\perp} + A_{\parallel}) \quad \text{Ec. 1.6}$$

siendo  $A_{\perp}$  la absorción óptica en el plano perpendicular al de la polarización de la luz de grabación y  $A_{\parallel}$  la absorción en el plano paralelo. Un parámetro de orden  $\eta = 0$  correspondería con una muestra en la que las unidades azoicas están desordenadas, mientras que, si todos los azobencenos estuvieran situados en el plano perpendicular, obtendríamos un valor de  $\eta = 1$ .

### 1.2.8. Grabación de redes holográficas de polarización

Para llevar a cabo las medidas de difracción en redes holográficas gruesas de polarización hemos utilizado el montaje experimental que se muestra en la Fig. 1.20.

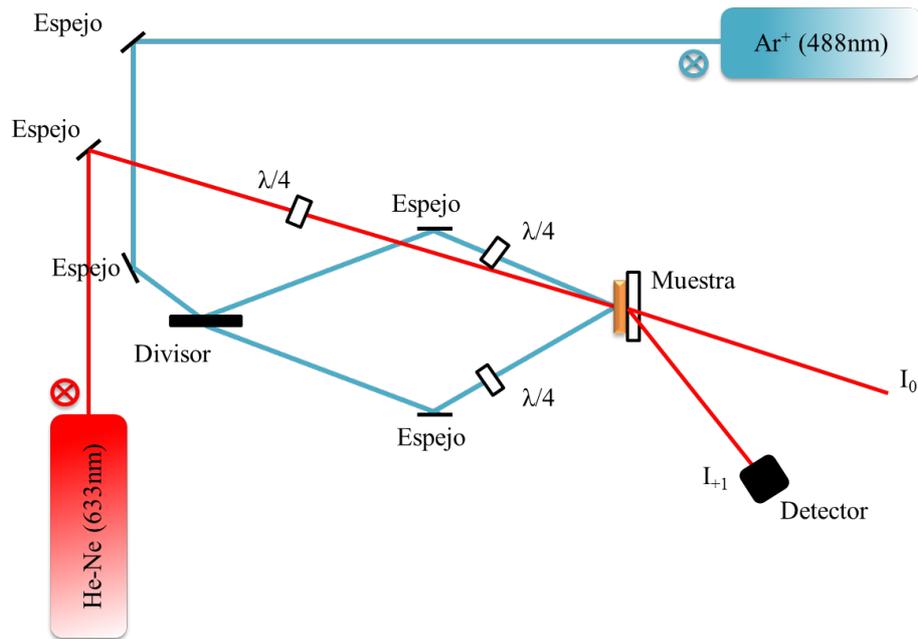


Figura 1.20. Montaje experimental para la grabación y caracterización de las redes de polarización.

Las películas son irradiadas con dos haces de luz de 488 nm procedentes de un láser de  $\text{Ar}^+$  que, mediante unas láminas  $\lambda/4$  en 488 nm, se polarizan circularmente con polarizaciones opuestas que crean el patrón de interferencia. Los pulsos de luz se consiguen mediante un obturador electro-mecánico (Uniblitz LS6) que permite obtener pulsos con una duración mínima de 2 ms. Como se ha señalado, el espaciado de la red ( $\Lambda$ ) depende del ángulo que forman los dos haces que crean la interferencia (Ec. 1.2). En nuestro caso, el ángulo que forma cada haz incidente con la normal es de  $6^\circ$ , lo que da lugar a un espaciado de red de  $2,5 \mu\text{m}$  aproximadamente. Esto ha permitido comparar con los resultados obtenidos hasta el momento en similares condiciones experimentales. Las eficiencias de difracción de las redes holográficas grabadas se miden utilizando un haz circularmente polarizado procedente de un láser de He-Ne (633 nm) que incide en condiciones de ángulo *Bragg*.

La selectividad angular de una red de volumen, que representa el rango de ángulos de incidencia para el que se observa luz difractada, se determina girando el soporte donde se encuentra la película alrededor del eje perpendicular al plano de incidencia de los haces de grabación y midiendo la intensidad difractada en función del ángulo de giro. La selectividad se define como la anchura del pico difractado medida en la mitad de la altura del mismo.

Los experimentos de multiplexado de redes se llevan a cabo irradiando con pulsos de luz a intervalos de tiempo definidos mientras se gira la película del mismo modo que el en el párrafo anterior. Cada uno de los hologramas registrados puede recuperarse de forma separada para diferentes ángulos de incidencia (girando de nuevo el soporte de la película).

Para concluir este capítulo, se resume brevemente la estructura seguida en el desarrollo de esta tesis y los contenidos que se tratarán en cada uno de los diferentes capítulos.

En el **Capítulo 2**, se describen los copolímeros bloque lineal-lineal azometacrílicos con estructura PMMA-b- AzoPMMA y sus mezclas poliméricas, todas ellas preparadas con homopolímeros de PMMA de diferentes pesos moleculares. También se muestra la caracterización de todos estos compuestos desde el punto de vista de sus propiedades ópticas fotoinducidas en películas delgadas y el estudio de la generación y el multiplexado de redes holográficas de volumen en películas gruesas de algunas de las mezclas.

Seguidamente, en el **Capítulo 3** se exponen los estudios ópticos relativos a los copolímeros bloque azodendrítico-lineal con tres tipos de cadena lineal (PS, PEMA y PMMA) y un dendrón conteniendo 16 unidades azoicas en la periferia situado en el extremo final de dicha cadena. Además, se presentan los resultados correspondientes a la respuesta fotoinducida en copolímeros dendronizados al azar basados en una cadena lineal de PMMA y azodendrones similares a los anteriores. También se describen los

estudios realizados en mezclas poliméricas preparadas con algunos de los compuestos anteriores y los correspondientes homopolímeros. Para finalizar este capítulo, se reportan los estudios llevados a cabo en películas gruesas de dichas mezclas relativos a la grabación de redes holográficas de volumen.

A continuación, el **Capítulo 4** engloba los materiales poliméricos basados en cadenas de azopoliésteres, en el cual se muestran copolímeros bloque lineal-lineal sintetizados con estructura PMMA-b-AzoPE, que se han caracterizado desde el punto de vista de su respuesta óptica fotoinducida. A partir de uno de ellos, se preparan varias mezclas poliméricas con un homopolímero de azopoliéster, con las que se estudia la fotoinducción de anisotropía óptica en películas delgadas. Para llevar a cabo la generación y multiplexado de redes holográficas de volumen se utilizan películas gruesas de otras mezclas poliméricas preparadas con homopolímeros de PMMA. Además, se presentan los resultados obtenidos sobre la influencia de la luz roja y azul en los valores finales y en la estabilidad de la eficiencia de difracción de las redes grabadas en estos materiales.

Finalmente, el último apartado muestra un resumen de los principales resultados obtenidos en el estudio y se presentan las conclusiones finales del trabajo realizado. En el Apéndice, se recoge un resumen de los compuestos utilizados a lo largo de la memoria.

## 1.3. REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> A. Teitel, *Naturwissenschaften* **1957**, 44, 370-371.
- <sup>2</sup> T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **1984**, 23, 4309-4312.
- <sup>3</sup> A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139-4175.
- <sup>4</sup> S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Monatsh. Chem.* **2001**, 132, 43-51.
- <sup>5</sup> J. J. De Lang, J. M. Robertson, I. Woodward, *Proc. R. Soc. London, Sect. A* **1939**, 171, 398-410.
- <sup>6</sup> G. C. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 409-413.
- <sup>7</sup> M. Sato, T. Kinoshita, A. Takizawa, Y. Tsujita, *Macromolecules* **1988**, 21, 1612-1616.
- <sup>8</sup> H. Rau, *Photochromic Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam **1990**, p 165.
- <sup>9</sup> H. Rau, *Photochemistry and Photophysics*, Ed. J. K. Rabek, CRC, Boca Raton **1990**, Vol. 2, p 119.
- <sup>10</sup> Y. Zhao, T. Ikeda, *Smart Light-Responsive Materials*, Wiley-Interscience, **2009**.
- <sup>11</sup> T. Bieringer, *Photoaddressable polymers*, in *Holographic Data Storage*, H. J. Coufal, D. Psaltis, G. T. Sincerbox (Springer, New York **2000**), p. 209.
- <sup>12</sup> T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, 268, 1873-1875.
- <sup>13</sup> T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2037-2057.
- <sup>14</sup> M. Hasegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shinono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2764-2769.
- <sup>15</sup> Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- <sup>16</sup> G. N. Mol, K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1155.
- <sup>17</sup> T. J. White, N. Tabiryan, V. P. Tondiglia, S. Serak, V. Grozhik, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *Soft Matter*, **2008**, 4, 1796-1798.
- <sup>18</sup> C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 677-682.
- <sup>19</sup> K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847-1873.

- 
- <sup>20</sup> P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 136-168.
- <sup>21</sup> D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 1166-1168.
- <sup>22</sup> K. G. Yager, C. J. Barret, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* **2001**, 5, 487-494.
- <sup>23</sup> S. K. Tripathy, N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, J. Kumar, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 570-574.
- <sup>24</sup> P. S. Ramanujam, M. Pedersen, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3227-3229.
- <sup>25</sup> S. Noel, E. Batalla, P. Rochon, *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 865-867.
- <sup>26</sup> A. S. Matharu, S. Jeeva, P. S. Ramanujam, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1868-1880.
- <sup>27</sup> S. Hvilsted, C. Sánchez, R. Alcalá, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 6641-6648.
- <sup>28</sup> W. R. Klein, B. D. Cook, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **1967**, SU-14, 123-134.
- <sup>29</sup> R. J. Collier, C. b. Burckhardt, L. H. Lin, *Optical Holography*, (Academic Press, Orlando, **1971**) Cap. 9.
- <sup>30</sup> L. Nikolova, T. Todorov, *Optica Acta* **1984**, 31, 579-588.
- <sup>31</sup> L. Nikolova, T. Todorov, M. Imanov, F. Andruzzi, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Appl. Opt.* **1996**, 35, 3835-3840.
- <sup>32</sup> T. Huang, K. H. Wagner, *J. Opt. Soc. Am. A.* **1993**, 10, 2, 306-315.
- <sup>33</sup> J. H. Hong, I. McMichael, T. Y. Chang, W. Christian, E. G. Paek, *Opt. Engine.* **1995**, 34, 8, 2193-2203.
- <sup>34</sup> G. Barbastathis, D. Psaltis, *Volume Holographic Multiplexing Methods*, in *Holographic Data Storage*, H. J. Coufal, D. Psaltis, G. T. Sincerbox (Springer, New York **2000**), p. 33.
- <sup>35</sup> J. Ashley, M. P. Bernal, G. W. Burr, H. Coufal, H. Guenther, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, B. Marcus, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox, *IBM J. Res. Develop.* **2000**, 44, 341-368.
- <sup>36</sup> N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1941-1955.
- <sup>37</sup> M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, C. Frenz, H. W. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1722-1727.

- 
- <sup>38</sup> A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. Ballman, H. J. Levinstein, K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 72-74.
- <sup>39</sup> F. S. Chen, J. T. LaMacchia, D. B. Fraser, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 223-225.
- <sup>40</sup> W. E. Moerner, A. M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 127-155.
- <sup>41</sup> T. J. Trout, J. J. Schmieg, W. J. Gambogi, A. M. Weber, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 15, 1219-1224.
- <sup>42</sup> S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1777-1788.
- <sup>43</sup> G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817-1845.
- <sup>44</sup> R. Hagen, T. Bieringer, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 23, 1805-1810
- <sup>45</sup> A. Shishido, *Polym. J.* **2010**, 42, 525-533.
- <sup>46</sup> V. P. Shibaev, *Polym. Sci. A* **2009**, 51, 11-12, 1131-1193.
- <sup>47</sup> H. Yu, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2149-2180.
- <sup>48</sup> T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **1984**, 23, 4588-4591.
- <sup>49</sup> A. Natansohn, S. Xie, P. Rochon, *Macromolecules* **1992**, 25, 5531-5532.
- <sup>50</sup> M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1987**, 8, 59-63.
- <sup>51</sup> M. Eich, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1987**, 8, 467-471.
- <sup>52</sup> F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 204706 1-204706 7.
- <sup>53</sup> M. Pedersen, *Tesis Doctoral*, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Técnica de Dinamarca, Enero **1997**.
- <sup>54</sup> M. Pedersen, S. Hvilsted, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, *Macromol. Symp.* **1999**, 137, 115-127.
- <sup>55</sup> F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. V. Collados, S. Hvilsted, M. Strange, *Polymer* **2004**, 45, 6003-6012.
- <sup>56</sup> I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffman, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3454-3462.

- 
- <sup>57</sup> S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kullinna, H. W. Siesler, P. S. Ramanujam, *Macromolecules* **1995**, 28, 2172-2183.
- <sup>58</sup> P. S. Ramanujam, C. Holme, S. Hvilsted, M. Pedersen, F. Andruzzi, M. Paci, E. L. Tassi, P. Magagnini, U. Hoffman, I. Zebger, H. W. Siesler, *Polym. Adv. Techn.* **1996**, 7, 768-776.
- <sup>59</sup> F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 201914 1-201914 3.
- <sup>60</sup> P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, F. Andruzzi, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 10, 1041-1043.
- <sup>61</sup> C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 25, 3944-3946.
- <sup>62</sup> C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 1440-1442.
- <sup>63</sup> C. Sánchez, R. Cases, R. Alcalá, A. López, M. Quintanilla, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 5299-5306.
- <sup>64</sup> M. Han, M. Kidowaki, K. Ichimura, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2001**, 34, 4256-4262.
- <sup>65</sup> C. Kullinna, S. Hvilsted, C. Hendann, H. W. Siesler, P. S. Ramanujam, *Macromolecules* **1998**, 31, 2141-2151.
- <sup>66</sup> M. Kidowaki, T. Fujiwara, S. Morino, K. Ichimura, J. Stumpe, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 11, 1377-1379.
- <sup>67</sup> I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2003**, 36, 9373-9382.
- <sup>68</sup> J. Minabe, K. Kawano, Y. Nishikata, *Appl. Opt.* **2002**, 41, 4, 700-706.
- <sup>69</sup> H. Audorff, K. Krefer, R. Walker, D. Haarer, L. Kador, H. -W. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, 228, 59-121.
- <sup>70</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 3292-3300.
- <sup>71</sup> M. Ishiguro, D. Sato, A. Shishido, T. Ikeda, *Langmuir* **2007**, 23, 332-338.
- <sup>72</sup> A. Saishoji, D. Sato, A. Shishido, T. Ikeda, *Langmuir* **2007**, 23, 320-326.
- <sup>73</sup> A. Shishido, M. Ishiguro, T. Ikeda, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 9, 1146-1147.

- 
- <sup>74</sup> M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, C. Frenz, H. W. Schmidt, *Proc. SPIE*, **2005**, 5939, 593908 1-593908 10.
- <sup>75</sup> C. Frenz, A. Fuchs, H. W. Schmidt, U. Theissen, D. Haarer, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1246-1258.
- <sup>76</sup> T. Breiner, K. Kreger, R. Hagen, M. Häckel, L. Kador, A. H. E. Müller, E. J. Kramer, H. W. Schmidt, *Macromolecules* **2007**, 40, 2100-2108.
- <sup>77</sup> M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, H. W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 227-231.
- <sup>78</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 72-78.
- <sup>79</sup> F. L. Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 2654-2662.
- <sup>80</sup> T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1989**, 22, 3818-3819.
- <sup>81</sup> Y. Yu, T. Maeda, J. Mamiya, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 881-883.
- <sup>82</sup> N. Kawatsuki, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 548-554.
- <sup>83</sup> Y. Wu, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **2001**, 34, 7822-7828.
- <sup>84</sup> B. Mu, R. Shen, P. Liu, *Synth. Met.* **2008**, 158, 732-738.
- <sup>85</sup> Z. Shi, H. Lu, Z. Chen, R. Cheng, D. Chen, *Polymer* **2012**, 53, 359-369.
- <sup>86</sup> C. -A. Yang, G. Wang, H. Xie, Q. Wang, H. Zhang, E. Chen, Q. Zhou, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 1149-1159.
- <sup>87</sup> P. Forcén, *Tesis Doctoral*, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Zaragoza, Octubre **2007**.
- <sup>88</sup> C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 4454-4460.
- <sup>89</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, J. Loos, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2007**, 45, 1899-1910.
- <sup>90</sup> Y. Naka, H. Yu, A. Shishido, T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, 498, 118-130.
- <sup>91</sup> H. Yu, Y. Naka, A. Shishido, T. Ikeda, *Macromolecules* **2008**, 42, 7959-7966.
- <sup>92</sup> G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 501-550.

- 
- <sup>93</sup> I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- <sup>94</sup> A. K. Khandpur, S. Föster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, 28, 8796-8806.
- <sup>95</sup> M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 28, 1091-1098.
- <sup>96</sup> C. Román, H. R. Fischer, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, 32, 5525-5531.
- <sup>97</sup> M. Walther, H. Finkelmann, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 951-979.
- <sup>98</sup> Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, T. Iyoda, *Macromolecules* **2002**, 35, 3739-3747.
- <sup>99</sup> L. Cui, Y. Zhao, *Macromolecules* **2003**, 36, 8246-8256.
- <sup>100</sup> X. Tong, L. Cui, Y. Zhao, *Macromolecules* **2004**, 37, 3101-3112.
- <sup>101</sup> H. Yu, S. Asaoka, A. Shishido, T. Iyoda, T. Ikeda, *Small* **2007**, 3, 768-771.
- <sup>102</sup> Y. Zhao, B. Qi, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2008**, 41, 3823-3831.
- <sup>103</sup> Y. Zhao, J. He, *Soft Matter*, **2009**, 5, 2686-2693.
- <sup>104</sup> J. -M. Schumers, C. -A. Fustin, J. -F. Gohy, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 18, 1588-1607.
- <sup>105</sup> Z. Komiya, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1993**, 26, 1387-1392.
- <sup>106</sup> H. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromolecules* **1991**, 24, 240-251.
- <sup>107</sup> H. Yu, T. Kobayashi, *Molecules* **2010**, 15, 570-603.
- <sup>108</sup> R. Bohnert, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 689-700.
- <sup>109</sup> M. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
- <sup>110</sup> M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689-3745.
- <sup>111</sup> M. Benaglia, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6914-6915.
- <sup>112</sup> J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. P. Le, C. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562.

- 
- <sup>113</sup> Y. Zhang, Z. Cheng, X. Chen, W. Zhang, J. Wu, J. Zhu, X. Zhu, *Macromolecules* **2007**, 40, 4809-4817.
- <sup>114</sup> J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 63-235.
- <sup>115</sup> X. Wang, J. Yin, X. Wang, *Polymer*, **2011**, 52, 3344-3356.
- <sup>116</sup> X. Wang, J. Kumar, S. Tripathy, L. Li, J. Chen, S. Marturunkakul, *Macromolecules* **1997**, 30, 219-225.
- <sup>117</sup> Q. Zeng, Z. Li, Z. Li, C. Ye, J. Qin, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2007**, 40, 5634-5637.
- <sup>118</sup> E. Chiellini, G. Galli, M. C. Bignozzi, S. A. Angeloni, M. Fagnani, M. Lau, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3187-3196.
- <sup>119</sup> H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.
- <sup>120</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 10, 565-632.
- <sup>121</sup> C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057-3064.
- <sup>122</sup> V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596-2599.
- <sup>123</sup> L. V. Lee, M. L. Mitchell, S. -J. Huang, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, C. -H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9588-9589.
- <sup>124</sup> M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723.
- <sup>125</sup> J. -S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614-5615.
- <sup>126</sup> M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689-3745.
- <sup>127</sup> V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 337-377.
- <sup>128</sup> P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome, *Macromolecules* **1997**, 30, 7631-7633.
- <sup>129</sup> T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1996**, 29, 1070-1072.

- 
- <sup>130</sup> D. M. Haddleton, M. C. Crossman, B. H. Dana, D. J. Duncalf, A. M. Heming, D. Kukulj, A. J. Shooter, *Macromolecules* **1999**, 32, 2110-2119.
- <sup>131</sup> W. Deng, P. -A. Albouy, E. Lacaze, P. Keller, X. Wang, M. -H. Li, *Macromolecules* **2008**, 41, 2459-2466.
- <sup>132</sup> L. Cui, Y. Zhao, A. Yavrian, T. Galstian, *Macromolecules* **2003**, 36, 8246-8252.
- <sup>133</sup> G. Wang, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2004**, 37, 8911-8917.
- <sup>134</sup> H. Yu, Y. Naka, A. Shishido, T. Ikeda, *Macromolecules* **2008**, 41, 7959-7966.
- <sup>135</sup> Q. Bo, X. Tong, Y. Zhao, Y. Zhao, *Macromolecules* **2008**, 41, 3562-3570.
- <sup>136</sup> S. Gimeno, P. Forcén, L. Oriol, M. Piñol, C. Sánchez, F. J Rodríguez, R. Alcalá, K. Jankova, S. Hvilsted, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 262-271.
- <sup>137</sup> L. Cui, X. Tong, X. Yan, G. Liu, Y. Zhao, *Macromolecules* **2004**, 37, 7097-7104.
- <sup>138</sup> H. Yu, S. Asaoka, A. Shishido, T. Iyoda, T. Ikeda, *Small* **2007**, 3, 768-771.
- <sup>139</sup> X. He, W. Sun, D. Yan, M. Xie, Y. Zhang, *J. Polym. Sci, Part A Polym. Chem.* **2008**, 46, 4442-4450.
- <sup>140</sup> N. Ayres, *Polym. Rev.* **2011**, 51, 138-162.
- <sup>141</sup> C. J. Hawker, K. K. Wooley, *Science* **2005**, 309, 1200-1204.
- <sup>142</sup> P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3928-3932.
- <sup>143</sup> J. C. Opsteen, J. M. C. van Hest, *Chem. Commun.* **2005**, 57-59.
- <sup>144</sup> I. Javakhishvili, W. H. Binder, S. Tanner, S. Hvilsted, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 506-513.
- <sup>145</sup> J. U. Lind, T. S. Hansen, A. E. Daugaard, S. Hvilsted, T. L. Andresen, N. B. Larsen, *Macromolecules* **2011**, 44, 495-501.
- <sup>146</sup> I. C. Reynhout, J. J. M. L. Cornelissen, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2327-2332.
- <sup>147</sup> X. Fan, B. Huang, G. Wang, J. Huang, *Macromolecules* **2012**, 45, 3779-3786.
- <sup>148</sup> D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1369-1380.

<sup>149</sup> J. A. Opsteen, J. M. C. van Hest, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 2913-2924.

<sup>150</sup> X. He, C. Gao, W. Sun, W. Huang, S. Lin, D. Yan, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* 2013, 51, 1040-1050.

<sup>151</sup> N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 3558-3561.

<sup>152</sup> P. L. Golas, N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 6451-6457.

<sup>153</sup> F. Yao, L. -Q. Xu, G. -D. Fu, B. -P. Lin, *Polym. Int.* **2012**, 61, 749-759.

<sup>154</sup> J. del Barrio, L. Oriol, R. Alcalá, C. Sánchez, *Macromolecules* **2009**, 42, 5752-5760.

<sup>155</sup> J. del Barrio, L. Oriol, R. Alcalá, C. Sánchez, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 1538-1550.

<sup>156</sup> C. Sánchez, *Tesis Doctoral*, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza, **Septiembre 2001**.

## Capítulo 2

Copolímeros bloque lineal-lineal  
PMMA-b- AzoPMMA y mezclas  
poliméricas con PMMA.



## 2.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y NOMENCLATURA

### 2.1.1. Objetivos

El punto de partida del presente capítulo han sido los estudios realizados por nuestro grupo hasta el comienzo de esta tesis en el campo de los azopolímeros de cadena lateral basados en cadenas lineales de PMMA.

En trabajos previos del grupo,<sup>1-5</sup> se prepararon copolímeros bloque lineal-lineal basados en bloques de PMMA y de PMMA con unidades azobenceno de cadena lateral (AzoPMMA) con las unidades azobenceno separadas de la cadena principal por espaciadores alifáticos flexibles. Eran sintetizados mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), lo que permitía tener un elevado control sobre el grado de polimerización así como obtener polímeros con un bajo índice de polidispersidad.<sup>6</sup> Algunos de estos copolímeros bloque permitieron una dilución del contenido de azobenceno de hasta 5 veces (20 %wt de la unidad repetitiva azometacrílica) con respecto al homopolímero original (100 %wt de la unidad azometacrílica), manteniendo, sin embargo, las propiedades ópticas fotoinducidas del mismo. Este hecho se relacionó con la microestructura que presentaban, la cual consistía en una morfología lamelar del bloque azoico dentro de la matriz de PMMA. Por el contrario, en los copolímeros al azar, donde no se produce microsegregación de fases, o en otros copolímeros bloque (con un menor contenido del mesógeno) que muestran una morfología esférica, la fotoorientación alcanzada resultaba ser menor, lo cual se asoció a la disminución de las interacciones azo-azo en relación al homopolímero y al pequeño tamaño de las esferas, respectivamente.

Por otro lado, se utilizó el copolímero bloque mencionado en primer lugar para preparar mezclas poliméricas con PMMA de peso molecular similar al del bloque de PMMA en dicho copolímero, dando lugar a mezclas con contenidos de azobenceno de hasta el 1 %wt.<sup>4,6</sup> A partir de las medidas de microscopía de transmisión electrónica (TEM) se comprobó que conforme aumentaba la cantidad de PMMA en la mezcla, la microestructura se iba modificando de lamelar (20 %wt y 18 %wt de

unidad azometacrílica) a esférica (7 %wt, 3 %wt y 1 %wt), pasando por situaciones intermedias en las que las lamelas se acortaban (13 %wt y 10 %wt). En la mezcla de menor contenido azoico se llevaron a cabo estudios de la anisotropía fotoinducida, que resultó ser menor que la del homopolímero original, lo cual se asoció al cambio observado en la morfología (de lamelar en el PMMA16-b-AzoPMMA6 a esférica en la mezcla del 1 %wt de la unidad azometacrílica). Además, con este material se prepararon películas gruesas de 500  $\mu\text{m}$  de espesor con una densidad óptica de aproximadamente 1 en 488 nm. En ellas se grabaron y multiplexaron redes holográficas de volumen utilizando pulsos de luz de 488 nm reduciendo la duración del pulso hasta los 100 ms. Cabe destacar que el peso molecular del PMMA empleado en la preparación de estas mezclas ( $M_n$  menor que 30000 g/mol) daba lugar a películas que se fragmentaban con facilidad.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, en este capítulo hemos investigado otra forma diferente de las arriba citadas para disminuir el contenido azoico en los copolímeros bloque conteniendo PMMA y AzoPMMA. Consiste en aumentar el grado de polimerización del bloque de PMMA en el copolímero, lo que además nos permite obtener películas de menor fragilidad que las preparadas con PMMA de pesos moleculares más bajos. Por otro lado, tratando de obtener una fracción de volumen del bloque azoico suficiente y alcanzar así una microsegregación de fases, se pretende sintetizar dicho bloque con un mayor peso molecular que los obtenidos anteriormente en el grupo. De esta manera, se espera que el tamaño de los microdominios de azobenceno aumente y, por tanto, que la influencia que tiene el confinamiento en dominios de las unidades fotosensibles sobre su comportamiento fotoinducido se reduzca.<sup>7,8</sup> En definitiva, se busca investigar la dependencia de la respuesta óptica fotoinducida con el peso molecular y con la microestructura del copolímero bloque.

Este copolímero bloque (al igual que el otro copolímero que ha servido de comparación en el presente capítulo) fue preparado en el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros por la Dr. Nélida Gimeno. Su síntesis se llevó a cabo mediante una

cicloaddición 1,3-dipolar de Huisgen entre grupos alquino y azida catalizada por cobre (CuAAC, del inglés “*copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition*”) que constituye uno de los tipos de reacción “*click*” más extendido.<sup>9</sup> Se propuso combinar esta reacción de acoplamiento con la polimerización ATRP, que permite sintetizar los bloques precursores por separado (PMMA y AzoPMMA) con bajos índices de polidispersidad (menores que 1.2).

El principal objetivo del estudio es comparar dos copolímeros bloque con distintos pesos moleculares, contenidos de azobenceno y microestructuras, así como varias mezclas poliméricas preparadas a partir de ellos, y evaluar sus propiedades ópticas para ser utilizados en aplicaciones relacionadas con la grabación holográfica de información.

Las etapas que se plantean para desarrollar este capítulo son las siguientes:

- Caracterización de los copolímeros bloque desde el punto de vista de su microestructura (TEM) y su anisotropía óptica fotoinducida (en términos de birrefringencia y dicroísmo) en películas delgadas.
- Preparación de mezclas poliméricas a partir de estos copolímeros bloque y homopolímeros de PMMA de diferentes pesos moleculares, conteniendo finalmente distintos porcentajes de azobenceno. Estudio de su microestructura y sus propiedades fotoinducidas en películas delgadas.
- Preparación de películas gruesas (500  $\mu\text{m}$ ) a partir de las mezclas con menores contenidos azoicos para la grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen con pulsos de luz de 488 nm.

### 2.1.2. Materiales y nomenclatura

En este apartado se detallan los compuestos poliméricos estudiados (los copolímeros bloque y las mezclas poliméricas) y la nomenclatura utilizada en todos ellos.

#### 2.1.2.1. Copolímeros bloque

Como ya se ha comentado, los copolímeros bloque investigados fueron sintetizados anteriormente al comienzo de esta tesis en el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros. A continuación se resumen los métodos empleados en la síntesis química, que ya han sido reportados previamente.<sup>6,10</sup>

Los dos copolímeros bloque que se plantean poseen la misma estructura química, un bloque mayoritario de PMMA y un bloque azometacrílico, cuyas unidades azobenceno están separadas de la cadena metacrílica principal por cadenas alifáticas. La ruta sintética empleada para obtener cada uno de ellos, así como el peso molecular, son las principales diferencias entre ambos. En la Figura 2.1 se representa de manera esquemática las dos estrategias sintéticas utilizadas para dar lugar a copolímeros bloque PMMA-*b*-PMMAAzo de cadena lateral con distintos pesos moleculares.

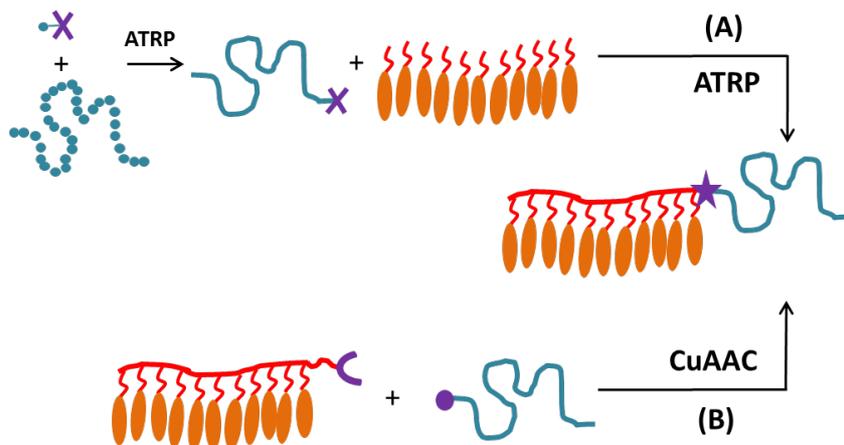


Figura 2.1. Representación esquemática de las dos estrategias utilizadas para la preparación de copolímeros bloque PMMA-*b*-AzoPMMA de cadena lateral.

Por un lado, el copolímero bloque **PMMA16-b-AzoPMMA6** (ruta A en la Figura 2.1) se sintetizó por ATRP secuencial partiendo de un bloque de PMMA terminado en Br que actúa de macroiniciador (a su vez obtenido por ATRP) y del monómero azoico. Esta estrategia ha permitido anteriormente en el grupo sintetizar de forma eficiente copolímeros bloque con diferentes contenidos azoicos.<sup>2</sup> Sin embargo, estos copolímeros bloque resultaban tener pesos moleculares menores que  $\bar{M}_n = 30000$  g/mol, lo que puede asociarse a la baja reactividad del monómero azoico para hacer crecer el bloque a partir de un macroiniciador de PMMA de peso molecular mayor que aproximadamente 25000 g/mol.<sup>6</sup>

Con el objeto de preparar copolímeros bloque de mayores pesos moleculares, se plantea utilizar una ruta sintética alternativa para obtener el copolímero bloque **PMMA80-b-AzoPMMA12** (ruta B en la Figura 2.1). Consiste en que ambos bloques son preparados por separado por ATRP conteniendo grupos funcionales terminales complementarios para finalmente ser acoplados mediante una reacción CuAAC. Este tipo de estrategia combinada resulta ser muy versátil y efectiva a la hora de sintetizar copolímeros bloque con estructuras bien definidas (índices de polidispersidad menores que 1.2) y que pueden ser obtenidos a partir de monómeros de diversas clases. En la literatura, aparecen trabajos en los que se combinan polimerizaciones radicalarias controladas (incluyendo ATRP) con reacciones de tipo “click” para obtener copolímeros bloque.<sup>11-21</sup>

La Figura 2.2 representa la estructura química de los copolímeros bloque PMMA16-b-AzoPMMA6 y PMMA80-b-AzoPMMA12. En su nomenclatura, los números representan el peso molecular promedio de cada bloque en kDa.

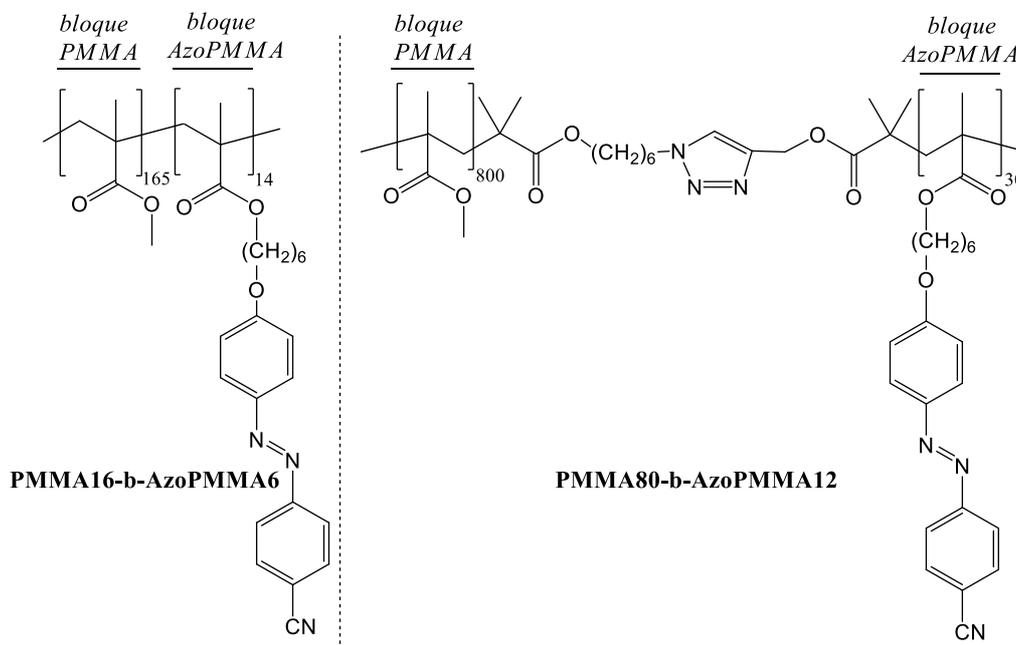


Figura 2.2. Estructura química y nomenclatura de los dos copolímeros bloque.

En la Tabla 2.1 se resumen los valores de los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ), índices de polidispersidad (IP) y contenidos de la unidad azobenceno (%wt) para los dos copolímeros bloque, así como el peso molecular promedio del bloque precursor de PMMA.

	$M_n$ (g/mol) <sup>a</sup>	IP	$M_n$ (g/mol) bloque PMMA	%wt AZO <sub>unidad</sub> <sup>b</sup>
<b>PMMA16-<i>b</i>-AzoPMMA6</b>	22000	1.09	16000	14
<b>PMMA80-<i>b</i>-AzoPMMA12</b>	92000	1.07	80000	7

<sup>a</sup>Calculado a partir del porcentaje molar de azobenceno obtenido del espectro de RMN-<sup>1</sup>H y el  $M_n$  del bloque de PMMA, que se determina por SEC utilizando estándares de PMMA.

<sup>b</sup>Calculado considerando el cromóforo como la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno.

Tabla 2.1. Pesos moleculares, índices de polidispersidad y porcentajes de azobenceno en peso de los copolímeros bloque.

El %wt de azobenceno se han calculado considerando la unidad azobenceno como únicamente la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno con  $M_n = 222$  g/mol (%wt AZO<sub>unidad</sub>).

### 2.1.2.2. Mezclas poliméricas

Anteriormente, se ha comentado que la preparación de mezclas poliméricas es otra manera de disminuir el contenido azoico en polímeros fotoorientables para aplicaciones en el campo del almacenamiento óptico de información.

Los dos copolímeros bloque planteados, que contienen unidades de azobenceno de cadena lateral, han servido para preparar distintas mezclas poliméricas binarias (copolímero bloque + homopolímero). Se ha utilizado PMMA como homopolímero (que no absorbe luz a las longitudes de onda de trabajo), ya que posee la misma estructura química que el bloque metacrílico en los copolímeros bloque. El contenido de la unidad azobenceno final se ha diluido hasta el 1.7 %wt para los estudios de anisotropía fotoinducida y hasta el 0.3%wt en el caso de la grabación holográfica de redes de volumen.

Es conocido que en esta clase de mezclas poliméricas, el tipo de homopolímero utilizado, así como su peso molecular, tienen una gran influencia en la microestructura observada del polímero final. De esta forma, cuando el grado de polimerización del homopolímero de PMMA es menor o similar que el del bloque de PMMA en el copolímero, el homopolímero es capaz de solubilizarse en cierto grado entre los dominios del bloque modificando así la microestructura existente. Sin embargo, cuando el grado de polimerización del homopolímero es mayor que el del bloque se espera obtener una segregación de fases a escala macroscópica.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se han preparado mezclas poliméricas con el PMMA16-b-AzoPMMA6 y PMMA de pesos moleculares menor, similar y mayor que el bloque de PMMA ( $M_n = 16000$  g/mol) en el copolímero, para estudiar su influencia en la microestructura y respuesta óptica fotoinducida de dicho copolímero bloque. Por su parte, se hizo lo mismo con el PMMA80-b-AzoPMMA12, cuyo bloque de PMMA tiene un peso molecular de 80000.

La forma de preparar estas mezclas poliméricas es disolver las correspondientes cantidades de los dos componentes (el copolímero bloque y el

PMMA) en diclorometano (unos 10 mL). La disolución se filtra (utilizando filtros de membrana de PTFE de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro) y se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante al menos 24 h.

	Copolímero bloque	$M_n$ (g/mol) homopolímero PMMA	%wt AZO <sub>unidad</sub>
<b>M1</b>	PMMA16-b-AzoPMMA6	11000	7
<b>M2</b>	PMMA16-b-AzoPMMA6	11000	1.7
<b>M3</b>	PMMA16-b-AzoPMMA6	16000	1.7
<b>M5</b>	PMMA16-b-AzoPMMA6	27000	1.7
<b>M5</b>	PMMA80-b-AzoPMMA12	72000	1.7
<b>M6</b>	PMMA80-b-AzoPMMA12	91000	1.7
<b>M7</b>	PMMA80-b-AzoPMMA12	140000	1.7
<b>M8</b>	PMMA80-b-AzoPMMA12	72000	1
<b>M9</b>	PMMA80-b-AzoPMMA12	72000	0.5
<b>M10</b>	PMMA80-b-AzoPMMA12	72000	0.3

Tabla 2.2. Características de las mezclas poliméricas utilizadas en el estudio: el copolímero bloque y homopolímero de PMMA con el que se preparan y el contenido de azobenceno (%wt) final de las mezclas poliméricas.

En la Tabla 2.2 se resumen la nomenclatura de las mezclas poliméricas utilizadas en los estudios de anisotropía fotoinducida y grabación de redes holográficas de volumen, así como el copolímero bloque con el que se preparan y el contenido final de azobenceno (%wt). Todos los homopolímeros de PMMA son estándares comerciales con índices de polidispersidad cercanos a 1. Para designar a las mezclas poliméricas tanto en este capítulo como en los sucesivos utilizaremos el código **M $x$** , siendo  $x$  números correlativos desde 1 hasta 18 y la información relativa a los componentes de la mezcla y sus proporciones en la misma se recogen en las tablas correspondientes recogidas al final de la memoria (véase el Apéndice: Resumen de los compuestos).

## 2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los siguientes apartados se describe la caracterización térmica de los materiales poliméricos mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por su parte, la microscopía óptica de polarización (MOP) ha permitido estudiar los comportamientos cristal líquido en los copolímeros bloque sintetizados. Asimismo, se presenta el estudio morfológico de los materiales basado en la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y finalmente, se ha investigado la anisotropía óptica fotoinducida en películas delgadas, así como la generación de redes holográficas de volumen en películas gruesas.

### 2.2.1. Propiedades térmicas y mesomorfas

La estabilidad térmica de los compuestos preparados se estudió por análisis termogravimétrico (TGA) y todos ellos presentaban temperaturas de descomposición por encima de 200°C.

Asimismo, se han investigado las transiciones de fase de los dos copolímeros bloque y sus mezclas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos con las mezclas que contienen un contenido azoico menor que el 1.7%wt no se recogen en la presente memoria ya que únicamente fue posible identificar la transición vítrea correspondiente al componente mayoritario (PMMA). La determinación de las transiciones se ha realizado tal y como se describió en el Capítulo 1 (apartado 2.5). Los experimentos han consistido en 3 ciclos de calentamiento y enfriamiento consecutivos a una velocidad de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 200°C.

Tal y como se reportó anteriormente,<sup>5</sup> el termograma del compuesto PMMA16-b-AzoPMMA6 (véase la Figura 2.9) presenta dos transiciones de fase en el segundo ciclo de calentamiento, como consecuencia de los dos bloques inmiscibles que lo forman. Una transición vítrea ( $T_g$ ) a 117°C que corresponde con el bloque de PMMA y una transición mesofase-líquido isotropo ( $T_i$ ) a 154°C correspondiente al bloque mesógeno. Las medidas de MOP muestran texturas birrefringentes poco

definidas y la transición a la fase isotrópica (desaparición de las texturas) tiene lugar de forma progresiva en torno a 145-155°C. A través de estudios de difracción de rayos X se confirma su carácter cristal líquido asignándole una fase esméctica A (SmA). 5

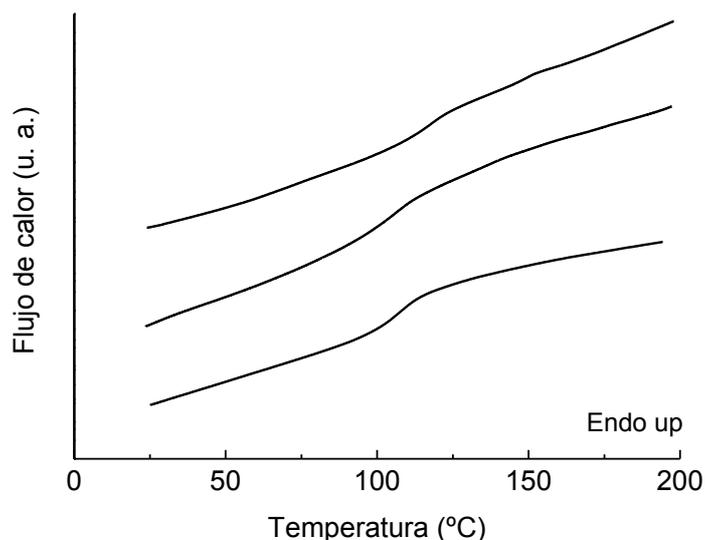


Figura 2.9. Curvas de calentamiento correspondientes al segundo barrido de DSC con velocidad de 10°C/min de PMMA16-*b*-AzoPMMA6, M1 y M2 (desde arriba hacia abajo).

Por otro lado, las mezclas (M1 y M2) que se han preparado con este bloque presentan la transición vítrea correspondiente al PMMA en torno a 105°C en ambos casos. En el caso de la mezcla de mayor contenido azoico, el pico de transición a la fase isotrópica aparece como una transición ancha y poco definida en torno a 140°C, mientras que en la M2 no se observa. Esto puede estar relacionado con el bajo contenido mesogénico presente en estos compuestos. La Figura 2.9 representa las curvas de DSC correspondientes al PMMA16-*b*-AzoPMMA6, la M1 y la M2 en su segundo ciclo de calentamiento a 10°C/min.

Por su parte, el PMMA80-*b*-AzoPMMA12 presenta un comportamiento termotrópico similar al del PMMA16-*b*-AzoPMMA6 ya que ambos pertenecen a la misma familia de copolímeros bloque metacrílicos con unidades cianoazobenceno: una  $T_g$  en torno a 125°C y una  $T_i$  a 155°C. Al igual que sucedía en los compuestos anteriores, la M5 (con un contenido azoico del 1.7 %wt) únicamente muestra la  $T_g$

alrededor de 125°C. En la Figura 2.10 se representa la curva de calentamiento del PMMA80-b-AzoPMMA12 y la M5, que corresponden al segundo barrido realizado con una velocidad de 10°C/min. Los resultados relativos al resto de mezclas poliméricas preparadas con este copolímero bloque (M8, M9 y M10) no se han incluido dado que, por su bajo contenido azoico, presentan curvas similares a la M5.

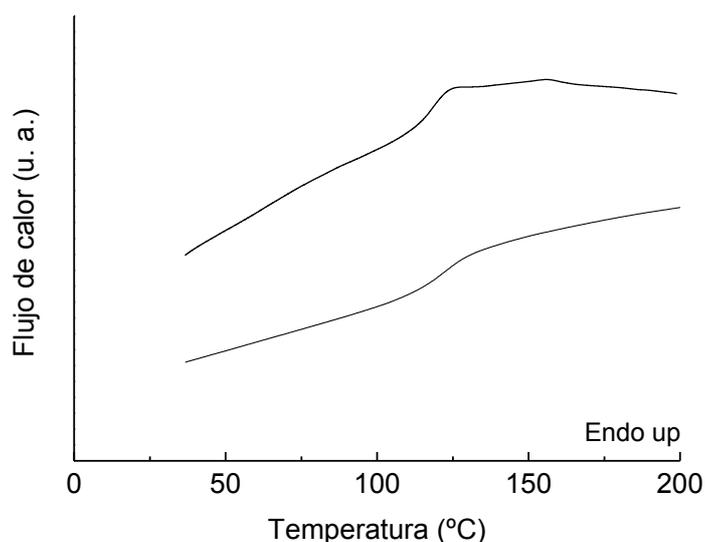


Figura 2.10. Curva de calentamiento correspondiente al segundo barrido de DSC con velocidad de 10°C/min del PMMA80-b-AzoPMMA12 (arriba) y de la M5 (abajo).

Los estudios de MOP llevados a cabo con este copolímero bloque revelan una desaparición progresiva de las texturas birrefringentes entre 145°C y 155°C correspondiente con la transición a la fase isotrópica del bloque mesogénico, lo cual está de acuerdo con lo observado en DSC. Se trata de texturas poco definidas por lo que no se ha podido determinar la fase cristal líquido.

### 2.2.2. Estudio morfológico

Es conocido que los copolímeros bloque de tipo A-B muestran una segregación de fases a escala nanométrica, con dominios que adquieren distintas morfologías (esférica, cilíndrica, lamelar, etc) dentro de la matriz polimérica. Como ya se ha comentado en el primer capítulo, la segregación de fases y la microestructura desarrollada dependen fundamentalmente de dos factores: del producto  $\chi N$  (grado de

incompatibilidad), donde  $\chi$  es el parámetro de Flory-Huggins y  $N$  es el grado de polimerización del copolímero bloque, y de la fracción de volumen ( $f$ ) del bloque azoico (en nuestro caso puede considerarse similar a la fracción en peso).<sup>22</sup> Además, al tratarse de sistemas de copolímeros bloque cristal líquido/isótropo, el diagrama de fases puede verse modificado en comparación con el que presentan los copolímeros bloque isótropo/isótropo, ya que las fuerzas elásticas introducidas con el bloque cristal líquido pueden influir en el confinamiento y modificar el tipo de morfología. De esta manera, en ocasiones se ha encontrado que una morfología cilíndrica no es favorable en esta clase de sistemas y conforme la concentración del bloque cristal líquido en el copolímero se incrementa, se produce el cambio de una morfología esférica a lamelar.<sup>23</sup> Asimismo, las mezclas poliméricas también desarrollan una segregación de fases, pero en ellas existe una continua competencia entre la macro y la microsegregación. Es por ello que el peso molecular de homopolímero utilizado para prepararlas puede jugar un importante papel (véase el capítulo de Introducción).

En el caso de copolímeros bloque conteniendo unidades azobenceno se ha visto que existe una relación entre la microestructura y la respuesta óptica fotoinducida, lo cual ha sido investigada en trabajos anteriores del grupo.<sup>4,5</sup>

La morfología de los copolímeros bloque y de las distintas mezclas se ha estudiado por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Dado que los materiales poliméricos a estudiar están compuestos por elementos de similar número atómico, el contraste de la imagen que se observa por esta técnica entre los distintos componentes no es suficiente para que sean visibles. Por ello es necesario realizar una tinción adecuada de los mismos que facilite el contraste. Esta tinción se ha realizado utilizando los vapores de un óxido de metal pesado, el rutenio ( $\text{RuO}_4$ ),<sup>24</sup> que se fija preferentemente al bloque de azobenceno del copolímero bloque y permite obtener el contraste requerido.

Para preparar las muestras del PMMA16-b-AzoPMMA6 y sus mezclas se han moldeado unos miligramos del material a 180°C durante 2 min hasta conseguir una

preforma rectangular de un milímetro de espesor aproximadamente. Después de enfriar rápidamente esta preforma hasta temperatura ambiente sobre un plato de aluminio, se somete a un *annealing* térmico de 1 h a 140°C y se enfría de nuevo rápidamente. Con estos tratamientos se favorece la microsegregación de fases. En el caso del PMMA80-b-AzoPMMA12 y sus mezclas, la preparación de preformas a 180°C resulta más complicado debido a la elevada viscosidad de los polímeros de PMMA de alto peso molecular. Además, se comprobó que la microestructura asociada a la segregación de bloques se observaba claramente sin necesidad del *annealing* térmico a alta temperatura. Por ello, la preforma se prepara moldeando el material a partir de disoluciones muy concentradas en diclorometano, mientras el disolvente se evapora a temperatura ambiente sobre un sustrato de vidrio. Después de dejar evaporar por completo el disolvente durante un día, se realiza el *annealing* térmico a 140°C durante 1 h y se enfría rápidamente a temperatura ambiente. Este tratamiento es análogo al que se lleva a cabo antes de los estudios ópticos que se verán más adelante, ya que a esta temperatura la información registrada puede ser borrada. Seguidamente, se realizan cortes por ultramicrotomo de las preformas preparadas por ambos métodos, con espesores de unos 100 nm, que se depositan sobre rejillas de cobre cubiertas por carbono. Como se ha comentado en el párrafo anterior, para favorecer el contraste de fases en las muestras, se utilizan los vapores de una disolución acuosa de RuO<sub>4</sub> durante 45 min.

En las fotografías de TEM mostradas en la Figura 2.11 se observan regiones negras que corresponden al azobenceno teñido con RuO<sub>4</sub> sobre la matriz de PMMA que aparece en color más claro. De acuerdo con el comportamiento de fases esperado para los copolímeros bloque dependiendo de su grado de polimerización (N) y su contenido azoico (f), el PMMA16-b-AzoPMMA6 muestra una microestructura de tipo lamelar ( $M_n = 22000$  g/mol, N = 180 y un contenido de azobenceno de 14 %wt), mientras que en el caso del PMMA80-b-AzoPMMA12 la microestructura observada es de tipo esférico con diámetros de las esferas entre 25 y 30 nm aproximadamente ( $M_n = 92000$  g/mol, N = 830 y un contenido azoico de 7 %wt). El aumento del grado de polimerización del copolímero bloque, así como la disminución de la fracción en

peso de azobenceno son compatibles con el desplazamiento en el diagrama de fases hacia una morfología esférica (ver capítulo de Introducción).

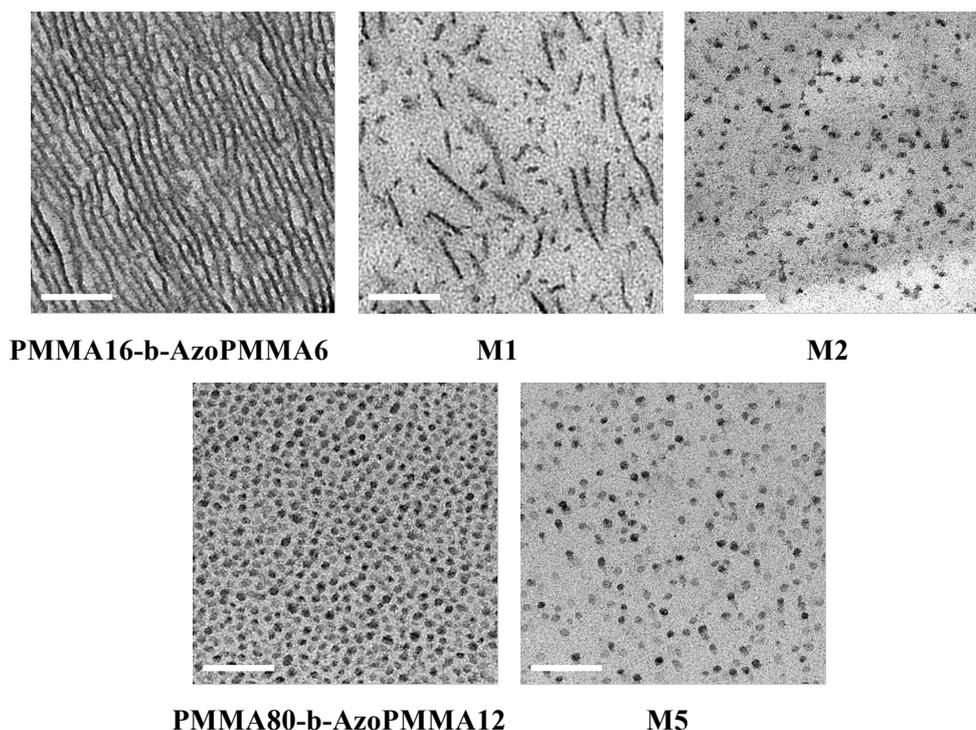


Figura 2.11. Imágenes de TEM de los dos copolímeros bloque y sus mezclas poliméricas. Las muestras se tiñeron con vapores de RuO<sub>4</sub> durante 45 min. El tamaño de la barra blanca es de 200 nm.

Esta morfología ayuda a una mejor calidad óptica de las películas gruesas ya que las esferas dan lugar a una menor difusión de la luz en comparación con la microestructura lamelar. Además, cuando los azobencenos se confinan en microestructuras separadas como la esférica (a diferencia de la morfología continua lamelar) se dificulta en mayor medida la formación de redes de superficie,<sup>25</sup> que resultan perjudiciales cuando el material polimérico se emplea para la grabación de redes holográficas de volumen, tal y como se comentó anteriormente.

Por otro lado, en la figura también se muestran las fotografías correspondientes a las mezclas de ambos copolímeros bloque. Tal y como se esperaba, la dilución del contenido de azobenceno en el PMMA16-*b*-AzoPMMA6 (que muestra

una microestructura lamelar) con un homopolímero de PMMA de menor peso molecular ( $M_n = 11000$  g/mol) que el del bloque de PMMA en el copolímero, produce un cambio en la microestructura. En la M1 se observa que los dominios se han roto y son de tipo gusano (*worm-like*).<sup>26</sup> Si la dilución se continúa hasta el 1.7%wt de azobenceno, aparece una morfología esférica con un tamaño medio de las esferas de 15-20 nm. Estos resultados son compatibles con los obtenidos anteriormente en el grupo.<sup>6</sup> Por el contrario, el PMMA80-b-AzoPMMA12, que ya desarrolla una morfología esférica asociada a la segregación de bloques, mantiene su microestructura cuando se diluye su contenido azoico hasta 4 veces en la M5, dando lugar en todos los casos a esferas de un tamaño de 25 a 30 nm. Se ha comprobado que el peso molecular del PMMA utilizado para preparar estas mezclas (72000, 91000 y 140000 g/mol) no influye en su microestructura y tampoco en sus propiedades ópticas fotoinducidas, que veremos a continuación, por lo que únicamente se mostrarán los resultados obtenidos con un PMMA de  $M_n = 72000$  g/mol (M5).

Finalmente, también se estudiaron por TEM las mezclas preparadas a partir del PMMA16-b-AzoPMMA6 con homopolímeros de PMMA de pesos moleculares similar y mayor que el del bloque de PMMA en el copolímero M3 y M4 ( $M_n = 16000$  g/mol y  $M_n = 27000$  g/mol, respectivamente). La fotografía de TEM correspondiente a la M3 (preparada mezclando el PMMA16-b-AzoPMMA6 con PMMA de  $M_n = 16000$  g/mol alcanzando un contenido final de azobenceno del 1.7%wt) se muestra en la Figura 2.12.

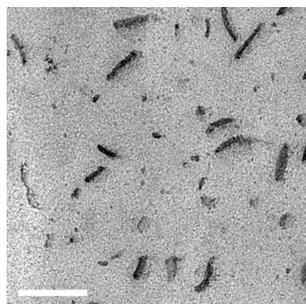


Figura 2.12. Imagen de TEM de la M3 teñida con vapores de  $\text{RuO}_4$  durante 45 min. El tamaño de la barra blanca es de 200 nm.

Como se comentó en el primer capítulo, en este caso se esperaba la solubilización parcial del homopolímero en los dominios de PMMA del bloque, produciendo un aumento de la distancia entre las lamelas. Sin embargo, en la fotografía se observa la ruptura de las lamelas y las propiedades ópticas fotoinducidas que mostró eran peores que las del copolímero bloque original. Por tanto, no se mostrarán más resultados de esta mezcla a lo largo del capítulo. Lo mismo sucede con la M4, cuyos estudios de TEM no dieron resultados homogéneos, probablemente debido a una macrosegregación de fases. Además, la respuesta fotoinducida era inferior a la del copolímero bloque, por lo que no se incluirá en los estudios ópticos fotoinducidos.

### **2.2.3. Fotoinducción de anisotropía en los copolímeros bloque y sus mezclas**

Ya se ha comentado que la irradiación con luz linealmente polarizada con determinadas longitudes de onda genera en estos materiales una población de moléculas *trans* de azobenceno con su eje largo mayoritariamente orientado en el plano perpendicular a la dirección de la polarización de la luz incidente, debido a los sucesivos ciclos de isomerización *trans-cis-trans*.

A lo largo de este apartado se describen los resultados obtenidos en la fotoinducción de anisotropía óptica en los materiales expuestos anteriormente. Dicha anisotropía se ha cuantificado llevando a cabo medidas de birrefringencia y dicroísmo lineal en películas delgadas tanto de los copolímeros bloque, como de sus mezclas poliméricas.

#### **2.2.3.1. Materiales**

Los compuestos que han servido para el estudio óptico de la anisotropía fotoinducida son los dos copolímeros bloque PMMA16-b-AzoPMMA6 y PMMA80-b-AzoPMMA12 y sus mezclas poliméricas M1, M2 y M5.

Las muestras utilizadas para las medidas de birrefringencia y dicroísmo se han preparado por *casting*, en forma de películas delgadas sobre un sustrato de vidrio, tal y como se ha explicado en el primer capítulo de esta memoria.

Los tratamientos térmicos a los cuales se han sometido las películas previamente a realizar los experimentos son similares a los que se usaron para las medidas de TEM y varían en función del tipo de material. En el caso del PMMA16-b-AzoPMMA6 y sus mezclas, las películas se someten a un primer *annealing* de 2 min a 180°C. Después de enfriarlas rápidamente hasta temperatura ambiente, se les hace otro *annealing* térmico de 1 h a 140°C y de nuevo se enfrían rápidamente a temperatura ambiente. Este último tratamiento permite borrar la información previamente grabada y realizar nuevas medidas de anisotropía fotoinducida, partiendo cada una de las veces desde situaciones iniciales similares. Las películas del PMMA80-b-AzoPMMA12 y de sus mezclas se sometieron únicamente a *annealings* térmicos de 1 h a 140°C, lo que también permitía el borrado de la información.

Se han empleado un espectrofotómetro UV-vis para las medidas de absorción óptica y un perfilómetro de contacto para medir los espesores de las películas, al igual que en los sucesivos capítulos. Los detalles técnicos de estos aparatos y el montaje experimental utilizado en las medidas de anisotropía fotoinducida se recogieron en el capítulo de Introducción. A continuación se detallan los resultados obtenidos en el estudio óptico de dichos materiales.

#### 2.2.3.2. Medidas de birrefringencia

Para la medida del valor absoluto de la birrefringencia fotoinducida  $|\Delta n|$  las películas delgadas se someten a irradiación con luz linealmente polarizada de 488 nm y 300 mW/cm<sup>2</sup> de densidad de potencia (procedente del láser de Ar<sup>+</sup>) durante 30 min a temperatura ambiente (RT). Como haz de lectura se emplea un haz monocromático de 633 nm procedente de un láser de He-Ne (1 mW/cm<sup>2</sup>), que se ha comprobado que no tiene influencia en la fotoinducción de anisotropía en este tipo de materiales (véase el

montaje experimental en el apartado 1.2.7. del Capítulo 1). Transcurrido ese tiempo, se interrumpe el haz de luz que induce la birrefringencia y se mantienen las películas bajo iluminación con el haz de lectura durante 10 min. Los valores de  $|\Delta n|$  se calculan mediante la ecuación 1.5 (apartado 1.2.7 del Capítulo 1) a partir de las intensidades medidas durante la irradiación y el tiempo bajo iluminación con el haz rojo de lectura. La evolución de  $|\Delta n|$  con el tiempo en estas condiciones se recoge en la Figura 2.13 para los compuestos PMMA16-b-AzoPMMA6, M1 y M2 y en la Figura 2.14 para el PMMA80-b-AzoPMMA12 y la M5.

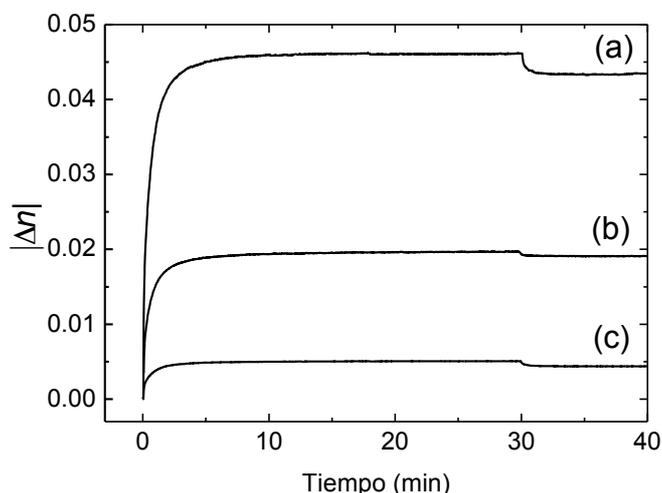


Figura 2.13. Evolución de  $|\Delta n|$  con el tiempo al irradiar con luz linealmente polarizada (488 nm) de (a) PMMA16-b-AzoPMMA6, (b) M1, (c) M2.

Como se puede observar en ambas figuras, la birrefringencia crece al irradiar con luz linealmente polarizada (488 nm), como consecuencia de los sucesivos ciclos *trans-cis-trans*, hasta que alcanza un valor de saturación. En todos los casos, la birrefringencia permanece prácticamente estable cuando se corta el haz de 488 nm, bajando ligeramente hasta que vuelve a estabilizarse. Esta disminución de  $|\Delta n|$  puede asociarse a la relajación térmica de los isómeros *cis* al estado *trans*, que pueden caer con una orientación al azar.

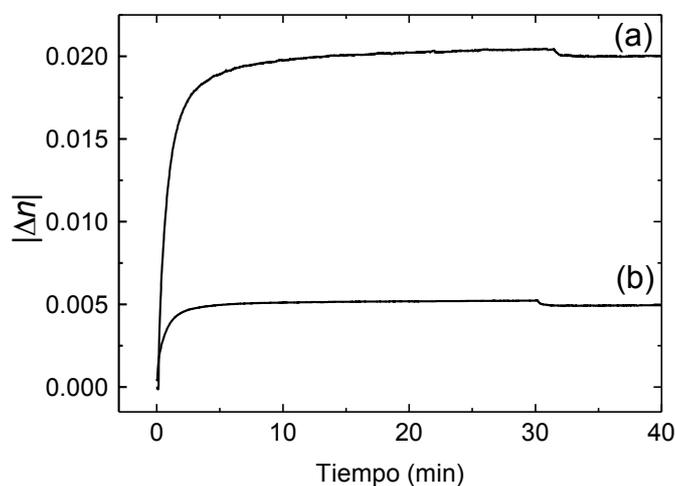


Figura 2.14. Evolución de  $|\Delta n|$  con el tiempo al irradiar con luz linealmente polarizada (488 nm) de (a) PMMA80-b-AzoPMMA12 y (b) M5.

Es conocido que el módulo de la birrefringencia  $|\Delta n|$  es proporcional al contenido de unidades azobenceno en el polímero (en este caso, responsables de la anisotropía generada), tal y como se observa en ambas figuras. Con objeto de eliminar esta dependencia y poder establecer de manera más clara una comparación cuantitativa entre los distintos valores de equilibrio de la  $|\Delta n|$ , se define la birrefringencia normalizada al contenido azoico ( $|\Delta n|_{N^*}$ ) a partir de la fórmula  $|\Delta n|_{N^*} = |\Delta n| \times (100/z)$ , donde  $z$  corresponde con el contenido azoico calculado teniendo en cuenta únicamente la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno (%wt AZO<sub>unidad</sub> en la Tabla 2.3).

En las mezclas poliméricas del PMMA16-b-AzoPMMA6, que contienen un 7 %wt de azobenceno (M1) y un 1.7 %wt (M2), los valores finales de  $|\Delta n|_{N^*}$  (0.27 y 0.25, respectivamente) indican que tiene lugar una menor fotoorientación de los cromóforos en comparación con lo que sucede en el copolímero bloque, con un contenido azoico del 14 %wt y una birrefringencia normalizada de 0.31. Sin embargo, en el caso del PMMA80-b-AzoPMMA12, la  $|\Delta n|_{N^*}$  resulta similar a la que se alcanza en su mezcla polimérica (M5), siendo 0.29 en ambos casos, lo que significa que esta mezcla permite reducir el contenido de azobenceno hasta 4 veces, al mismo tiempo

que mantiene unas propiedades ópticas fotoinducidas similares a las del copolímero bloque con el que fue preparada. Además, se ha comprobado que las mezclas de menor contenido azoico (M8, M9 y M10) muestran una evolución de la birrefringencia similar a la mezcla M5, con valores de la  $|\Delta n|_{N^*}$  que también alcanzan 0.29.

### 2.2.3.3. Medidas de dicroísmo lineal

La orientación fotoinducida alcanzada por los azobencenos también se ha estudiado a partir de las medidas de dicroísmo lineal. Los resultados para las diferentes películas se dan en las Figuras 2.15 y 2.16.

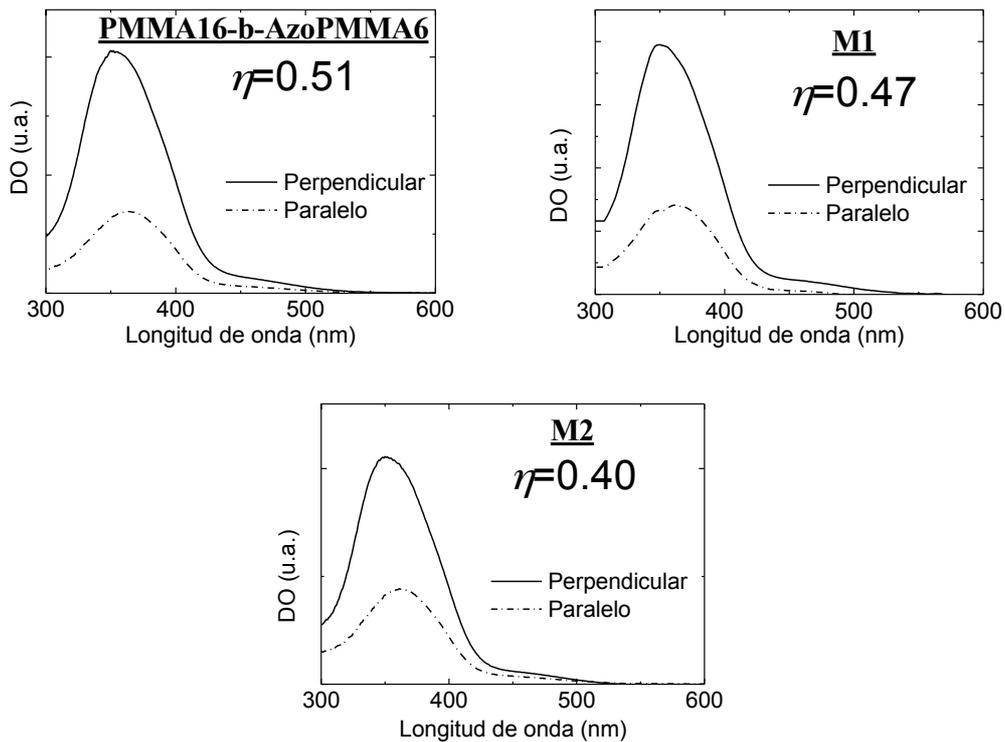


Figura 2.15 Medidas de dicroísmo lineal y parámetro de orden inducido en las películas del PMMA16-b-AzoPMMA6 y sus mezclas tras irradiarlas con luz linealmente polarizada de 488 nm ( $300 \text{ mW/cm}^2$ ) a RT y dejarlas en oscuridad durante 10 min.

Una vez que las películas son irradiadas durante 30 min con el láser de 488 nm linealmente polarizado y dejadas en oscuridad durante 10 min, se miden las

absorciones ópticas con luz linealmente polarizada paralela ( $A_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $A_{\perp}$ ) a la dirección de polarización de la luz de excitación de 488 nm. A partir de estos espectros, se miden las absorciones ópticas en el máximo de la banda y se obtienen los valores del parámetro de orden en el plano ( $\eta$ ) haciendo uso de la ecuación 1.6 del primer capítulo.

En las gráficas de absorción óptica representadas en la Figura 2.15, se observa una disminución paulatina en el parámetro de orden de los materiales derivadas del PMMA16-b-AzoPMMA6 ( $\eta = 0.51$ ) cuando el contenido azoico se reduce hasta el 1.7 %wt ( $\eta = 0.47$  en M1 y  $\eta = 0.40$  en M2). Por su parte, el PMMA80-b-AzoPMMA12 mantiene un alto parámetro de orden ( $\eta = 0.51$ ) a pesar de haber reducido su contenido azoico hasta la mitad en relación al PMMA16-b-AzoPMMA6 (Figura 2.16).

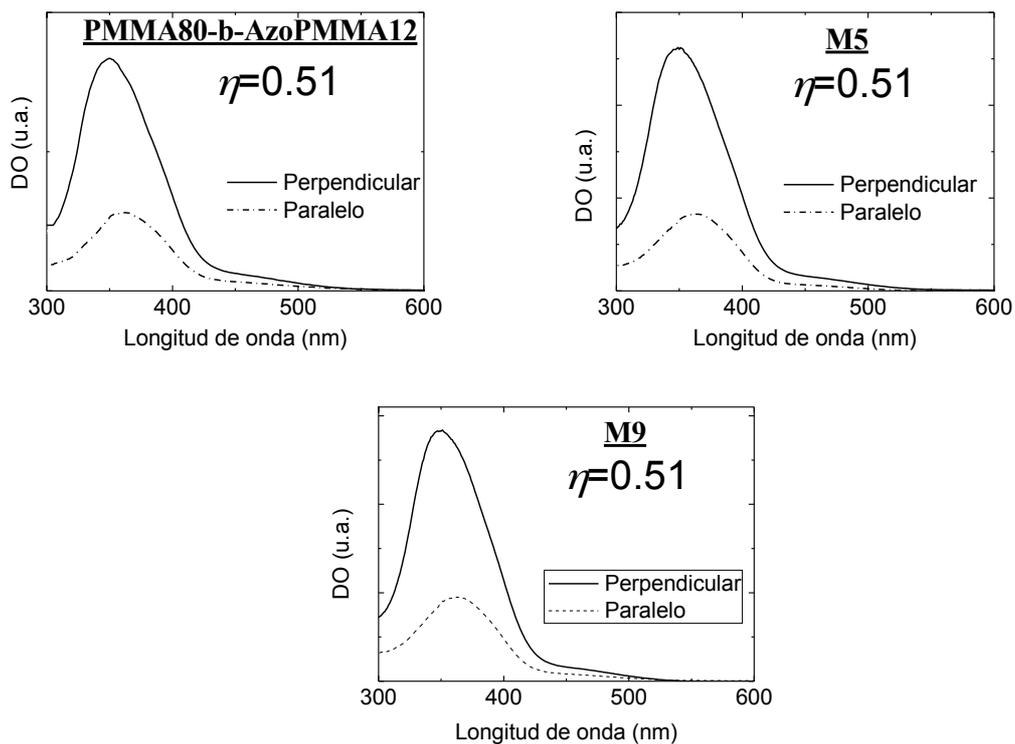


Figura 2.16 Medidas de dicroísmo lineal y parámetro de orden inducido en las películas del PMMA80-b-AzoPMMA12 y M5 tras irradiar con luz linealmente polarizada de 488 nm ( $300 \text{ mW/cm}^2$ ) a RT y dejarlas en oscuridad durante 10 min.

Además, las mezclas preparadas con este copolímero con el objetivo de seguir disminuyendo el contenido azoico hasta un 0.3 %wt (M8, M9 y M10) también muestran un parámetro de orden de 0.51. En la Figura 2.16 se representan a modo de ejemplo las bandas de absorción óptica correspondientes a las mezclas M5 y M9. Este valor del parámetro de orden es similar al que se alcanzaba en el homopolímero azometacrílico original ( $\eta = 0.53$ ).<sup>2</sup>

En la Tabla 2.3 se recoge un resumen de los resultados obtenidos en las medidas de birrefringencia, parámetro de orden y microestructura de los copolímeros bloque (PMMA16-b-AzoPMMA6 y PMMA80-b-AzoPMMA12) y las mezclas preparadas a partir de estos (M1, M2, M5 y M9).

	%wt AZO <sub>unidad</sub> (z)	$ \Delta n _{N^*}$ <sup>a</sup>	$\eta$	Microestructura
<b>PMMA16-b-AzoPMMA6</b>	14	0.31	0.51	Lamelar
<b>M1</b>	7	0.27	0.47	<i>Worm-like</i>
<b>M2</b>	1.7	0.25	0.40	Esférica
<b>PMMA80-b-AzoPMMA12</b>	7	0.29	0.51	Esférica
<b>M5</b>	1.7	0.29	0.51	Esférica
<b>M9</b>	0.5	0.29	0.51	Esférica

<sup>a</sup>Birrefringencia normalizada al contenido de azobenceno unidad en %wt contabilizado como la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno (z) calculada a partir de la fórmula  $|\Delta n|_{N^*} = |\Delta n| \times (100/z)$ .

Tabla 2.3. Contenido de azobenceno (%wt), birrefringencia normalizada ( $|\Delta n|_{N^*}$ ), parámetro de orden ( $\eta$ ) y microestructura de los copolímeros bloque y sus mezclas poliméricas.

A la vista de estos resultados, podemos concluir que, en el caso del PMMA16-b-AzoPMMA6, las mezclas presentan una disminución de la respuesta óptica fotoinducida al reducir el contenido de azobenceno. En cambio, las mezclas preparadas con el PMMA80-b-AzoPMMA12 (M5, m8, M9 y M10) alcanzan una orientación fotoinducida similar a la de su copolímero bloque, mostrando valores altos de birrefringencia y parámetro de orden. Estas diferencias se asocian al cambio de microestructura observado en TEM, que introduce un mayor confinamiento si se trata

microestructura observado en TEM, que introduce un mayor confinamiento si se trata de una morfología esférica (M2), en comparación con la lamelar (PMMA16-b-AzoPMMA6). Por el contrario, el PMMA80-b-AzoPMMA12, que ya muestra una morfología esférica, no cambia su microestructura de manera sustancial al preparar las mezclas, siendo también esférica en todas ellas (únicamente disminuye la concentración de esferas por verse reducido el contenido de azobenceno). Además, si el contenido azoico se reduce en mayor medida hasta un 0.3 %wt, los valores de  $|\Delta n|_{N^*}$  y  $\eta$  se mantienen.

El hecho de que las propiedades ópticas fotoinducidas de las dos mezclas con contenidos azoicos del 1.7 %wt (M2 y M5) sean diferentes, puede deberse al tamaño de las esferas, que resulta ser mayor en la M5 (25-30 nm) que en la M2 (15- 20 nm). Esto hace que la relación superficie/volumen sea menor para la mezcla M5, lo que puede favorecer una mayor ordenación al irradiar con luz linealmente polarizada de 488 nm.

Teniendo en cuenta estos resultados, los estudios de grabación de redes holográficas de volumen en películas gruesas que se expondrán a continuación, se han llevado a cabo utilizando el PMMA80-b-AzoPMMA12, ya que permite diluir su contenido azoico mediante la preparación de mezclas, a la vez que se mantiene una buena respuesta óptica fotoinducida, similar a la del PMMA80-b-AzoPMMA12. Además, las películas preparadas con este copolímero y con sus mezclas presentan buena calidad óptica y estabilidad a lo largo de los sucesivos ciclos de grabado y borrado.

#### **2.2.4. Grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen en mezclas de PMMA y copolímero bloque**

Tal y como se ha comentado anteriormente en el capítulo de Introducción, una de las posibilidades exploradas en los últimos años para mejorar la capacidad de almacenamiento de los dispositivos electrónicos, así como la velocidad de transferencia de los datos, es la holografía de volumen. A lo largo de este apartado,

vamos a reportar los resultados obtenidos en la generación y multiplexado de redes holográficas de volumen en mezclas poliméricas de PMMA y copolímero bloque con pulsos de luz de 488 nm, utilizando diferentes densidades de potencia y duraciones de los pulsos.

En un trabajo previo publicado por nuestro grupo,<sup>4</sup> se utilizaron películas gruesas (500  $\mu\text{m}$ ) de mezclas formadas por un copolímero bloque azometacrílico (similar al PMMA16-b-AzoPMMA6) y un homopolímero de PMMA (con un contenido final de azobenceno similar al de la M9) para investigar tanto la fotoinducción de anisotropía óptica como la grabación de redes holográficas de polarización. Esta mezcla alcanzaba una anisotropía óptica fotoinducida inferior a la que exhibía el copolímero bloque del que estaba compuesta (posiblemente debido a problemas de confinamiento, como ya se ha comentado en el apartado anterior). Haciendo uso de pulsos de grabación (488 nm) de 100 ms y una densidad de energía de 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , fue posible multiplexar hasta 20 redes holográficas con eficiencias del orden de  $10^{-5}$ . Los intentos que se realizaron con esta mezcla para disminuir la energía del pulso de grabación, así como su duración, dieron como resultado valores de la eficiencia de difracción menores que  $10^{-5}$ .

En el presente trabajo, hemos estudiado la generación y multiplexado de redes holográficas de polarización con pulsos de luz de 488 nm en películas gruesas. Dado que la M5 no mostraba una disminución en su respuesta fotoinducida, a pesar de presentar una microestructura esférica, se han utilizado mezclas de este material con objeto de mejorar las características de la grabación reportadas anteriormente, en cuanto a energía y duración del pulso y eficiencias de difracción de las redes registradas. La cantidad de unidad azobenceno en la M5 (1.7 %wt) es demasiado alta para que las películas gruesas tengan una absorción apropiada en la longitud de onda de grabación, por lo que las películas gruesas utilizadas han sido las preparadas con las mezclas M8, M9 y M10, reduciendo el contenido azoico hasta un 0.3 %wt.

#### 2.2.4.1. Preparación de películas gruesas

Las muestras utilizadas en el estudio son películas gruesas de 500  $\mu\text{m}$  de espesor de las mezclas del PMMA80-B-AZOPMMA12: M8, M9 y M10. La densidad óptica en las longitudes de onda de irradiación (488 nm) de las distintas películas que se emplearán es en torno a 2, 1 y 0.5 respectivamente, según el contenido de azobenceno de cada muestra.

Las películas de la M8 presentan una absorción de luz demasiado alta en la longitud de onda de grabación como para que la mayor parte del volumen pueda ser utilizado en el registro holográfico de información. Por otro lado, las películas de la M10, que poseen una absorción de luz adecuada, dan lugar a valores de eficiencias de difracción menores que los que se obtienen con la M9. Como consecuencia, para el estudio de grabación de redes holográficas de volumen con pulsos de luz en este tipo de materiales utilizaremos las películas de la M9, que ofrecen un buen compromiso entre la penetración de la luz a su través y las eficiencias de difracción que se alcanzan.

La forma de preparar las películas gruesas se ha detallado en el primer capítulo de esta memoria. Previamente a realizar los experimentos de grabación de redes holográficas de polarización, las muestras no se someten a ningún *annealing* térmico adicional.

#### 2.2.4.2. Estudio morfológico

El estudio de la microestructura de la M9 se lleva a cabo por TEM. Para preparar las muestras se emplean películas gruesas obtenidas de igual forma que las que se utilizan en los estudios de grabación de redes holográficas, sin tratamientos térmicos adicionales (ver Capítulo 1). A partir de un trozo de la película gruesa se realizan cortes por ultramicrotomo de espesores de unos 100 nm, que seguidamente se tiñen con los vapores de una disolución de  $\text{RuO}_4$  durante 45 min. En la Figura 2.17 se muestra la fotografía de TEM correspondiente a la M9.

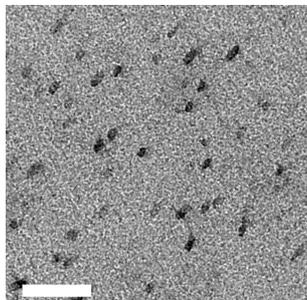


Figura 2.17. Imagen de TEM correspondiente a la M9. La barra blanca representa un tamaño de 200 nm.

Al igual que en el PMMA80-*b*-AzoPMMA12 y la M5, en este caso también se observa una morfología esférica con un diámetro medio de los dominios de azobenceno de 25 a 30 nm. La principal diferencia que encontramos es que la concentración de esferas es más pequeña dado el menor contenido de azobenceno.

#### 2.2.4.3. Grabación y multiplexado de redes holográficas de polarización

La fotoinducción de una mayor anisotropía en un medio fotoorientable implica, en general, una mayor eficiencia en la grabación de redes holográficas.<sup>27</sup> Teniendo esto en cuenta, se ha llevado a cabo la generación de redes holográficas de volumen en películas gruesas de la mezcla M9, la cual combina una adecuada absorción de luz y una buena calidad óptica.

Dado el espesor del medio en el que se registran las redes holográficas (500  $\mu\text{m}$ ) y el espaciado de dichas redes ( $\Lambda = 2.5 \mu\text{m}$ , que viene determinado por el ángulo que forman los dos haces de luz incidentes, según la ecuación 1.2 del primer capítulo), el valor del parámetro  $Q$  resulta ser bastante mayor que 10, lo que indica que nos encontramos en régimen de Bragg y que los hologramas grabados se consideran hologramas de volumen (únicamente se observa un máximo de difracción). Para llevar a cabo el registro de las redes holográficas de polarización se empleó el montaje experimental utilizado detallado en el Capítulo 1. Durante los experimentos, las películas se irradian con dos haces de luz de 488 nm circularmente polarizados ortogonales entre sí y se mide la intensidad difractada en el máximo de difracción con

el láser de 633 nm, también polarizado circularmente, que en este caso se ha comprobado que no tiene influencia sobre la grabación. Para obtener la eficiencia de difracción de cada red, esta intensidad se compara con la intensidad del haz de 633 nm cuando no hay ninguna red inscrita y toda la luz se transmite a través de la película sin ser difractada, según la expresión representada en el primer capítulo (Ec. 1.4).

En primer lugar, hemos comparado la eficiencia de una sola red grabada con dos densidades de potencia de luz y duraciones del pulso diferentes pero manteniendo una densidad de energía en ambos casos de  $50 \text{ mJ/cm}^2$  en cada haz (calculada como el producto del tiempo de iluminación y la intensidad de la luz).

Las condiciones experimentales utilizadas para cada inscripción han sido:  $5 \text{ W/cm}^2$  y una duración del pulso de 10 ms, por un lado; y  $500 \text{ mW/cm}^2$  con 100 ms de duración, por otro. Estas últimas condiciones han servido como punto de partida para comparar con los resultados obtenidos anteriormente en el grupo utilizando el mismo tipo de mezclas de un copolímero bloque PMMA-b-AzoPMMA de menor peso molecular con un homopolímero de PMMA.<sup>4</sup>

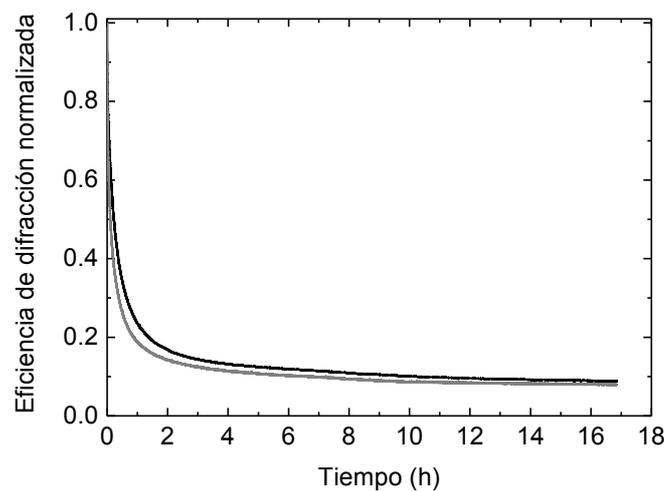


Figura 2.18. Evolución con el tiempo de la eficiencia de difracción normalizada de una red grabada en la M9 ( $500 \mu\text{m}$ ) con dos condiciones experimentales diferentes de potencia y tiempo del pulso:  $500 \text{ mW/cm}^2$  y 100 ms (negro);  $5 \text{ W/cm}^2$  y 10 ms (gris).

En la Figura 2.18 se muestra la evolución de la eficiencia de difracción normalizada tras el pulso de luz en la M9 utilizando diferentes densidades de potencia de los haces de registro holográfico y duraciones del pulso (500 mW/cm<sup>2</sup> cada haz y pulso de 100 ms y 5 W/cm<sup>2</sup> cada haz y pulso de 10 ms) pero manteniendo una densidad de energía constante de 50 mJ/cm<sup>2</sup>. Como puede observarse, la eficiencia de difracción inicial que se alcanza con la grabación resulta inestable cuando empleamos pulsos de luz cortos, tanto para 100 ms como para 10 ms. Sin embargo, aproximadamente un 10% de la eficiencia permanece estable incluso después de varios días en oscuridad. En el caso de utilizar los 500 mW/cm<sup>2</sup> de potencia y un pulso de 100 ms, la eficiencia de difracción cuando se alcanza el equilibrio es de  $3 \times 10^{-4}$ , mientras que, cuando se utilizan pulsos de 5 W/cm<sup>2</sup> y 10 ms, se alcanza una eficiencia de difracción menor ( $1.5 \times 10^{-4}$ ). Los valores máximos de la eficiencia inmediatamente después del pulso son de  $3.5 \times 10^{-3}$  y  $1.8 \times 10^{-3}$ , respectivamente.

Se ha estudiado también la capacidad de estos materiales para registrar varios hologramas en el mismo volumen. Para ello, se han multiplexado 20 redes de difracción en películas de la M9 (500 μm) utilizando las mismas condiciones de potencia y tiempo del pulso que en el experimento anterior, manteniendo la densidad de energía de 50 mJ/cm<sup>2</sup>. El objetivo es alcanzar valores de eficiencia estables, del orden de  $10^{-5}$ , con la menor densidad de potencia posible y con pulsos de 10 ms, lo cual significaría reducir la duración del pulso un orden de magnitud en comparación a los valores que habíamos obtenido hasta el momento en el multiplexado de redes holográficas en este tipo de materiales. <sup>4</sup>

El multiplexado angular se ha llevado a cabo haciendo interferir en la película los dos haces ortogonales polarizados circularmente (488 nm) girando la muestra alrededor del eje perpendicular al plano de la luz incidente, tal y como se detalló en el primer capítulo de esta memoria. En la Figura 2.19 se muestran los valores de eficiencia de equilibrio (después de 16 horas) de las 20 redes grabadas en las dos condiciones de irradiación.

En las gráficas se observa que las eficiencias de difracción de las redes grabadas en último lugar (en la gráfica las representadas a la derecha) son mayores que las de las primeras redes grabadas, al igual que ocurre en experimentos de este tipo previamente reportados.<sup>4,28</sup> Este efecto se asocia al blanqueo que producen las sucesivas redes grabadas sobre las que han sido anteriormente inscritas.

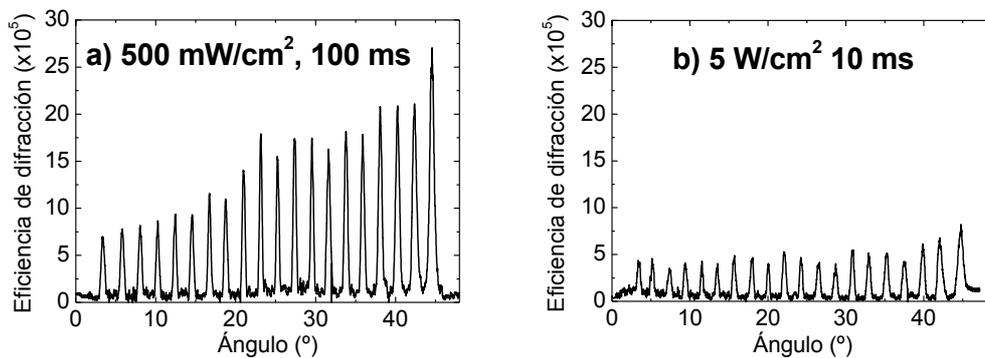


Figura 2.19. Valores de equilibrio de la eficiencia de difracción de 20 redes de polarización multiplexadas en la M9 (500  $\mu\text{m}$ ) en las condiciones de grabación de a) 500  $\text{mW}/\text{cm}^2$  de densidad de potencia y 100 ms de duración del pulso y b) 5  $\text{W}/\text{cm}^2$  y 10 ms.

Las eficiencias de difracción que se logran en las 20 redes multiplexadas difieren entre sí, a pesar de mantener una densidad de energía constante de 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  en las dos grabaciones. Los experimentos muestran que se alcanzan valores más altos de eficiencia cuando la duración del pulso es mayor (100 ms), llegando a  $7 \times 10^{-5}$  en la primera red grabada. En cambio, si las redes de polarización se graban con pulsos de 10 ms y 5  $\text{W}/\text{cm}^2$ , los valores que se obtienen superan los  $3.5 \times 10^{-5}$  en todas las redes. Se ha comprobado que estas eficiencias son estables durante varios días. Estos resultados mejoran los obtenidos previamente por el grupo utilizando películas gruesas de mezclas similares que contenían un copolímero bloque PMMA-b-AzoPMMA de menor peso molecular. En estos sistemas el tiempo más corto del pulso holográfico empleado fue de 100 ms y la densidad de energía de 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , obteniendo unos valores de la eficiencia de difracción de las 20 redes multiplexadas en torno a  $10^{-5}$ .

Finalmente, hemos estudiado la selectividad angular de una red de polarización *Bragg* inducida por un pulso de luz, una vez estabilizada su eficiencia de difracción. Para ello la muestra se rota alrededor del eje perpendicular al plano incidente de la luz de 488 nm, tal y como se describió anteriormente (véase el Capítulo 1). En la Figura 2.20 se representa la eficiencia de difracción normalizada al variar el ángulo de rotación alrededor del máximo de difracción *Bragg*. Se comprueba que el valor obtenido está en torno a  $0.5^\circ$  para las dos condiciones de irradiación (en la figura se muestra la evolución obtenida con  $500 \text{ mW/cm}^2$  y 100 ms como ejemplo).

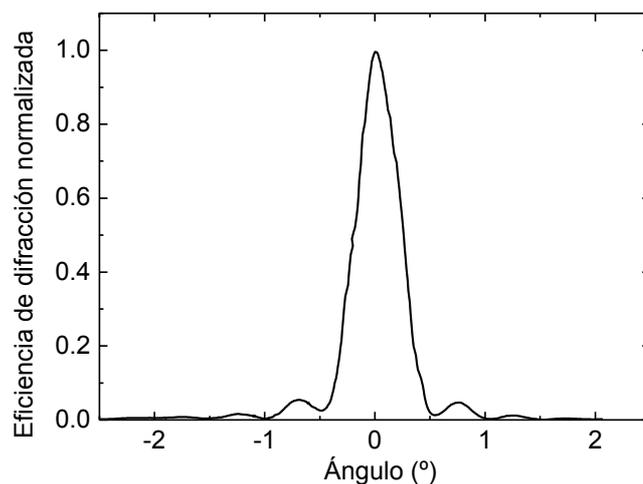


Figura 2.20. Selectividad angular de una red holográfica de polarización grabada en películas de  $500 \mu\text{m}$  de espesor de la M9.

### 2.3. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este apartado se van a describir los resultados más importantes obtenidos a lo largo del capítulo y se finalizará con las conclusiones del trabajo realizado.

Los resultados más destacables son los siguientes:

- La microestructura observada por TEM en dos copolímeros bloque PMMA-b-AzoPMMA sintetizados previamente en el grupo resulta ser lamelar en el de menor peso molecular y mayor contenido azoico, mientras que aparecen dominios esféricos cuando se incrementa el peso

molecular y se reduce el contenido azoico. La microestructura esférica permite mejorar la calidad óptica de las películas en comparación con la morfología lamelar.

- A partir de los copolímeros bloque anteriores se han preparado mezclas poliméricas (M1, M2, M5) con homopolímeros de PMMA de distintos pesos moleculares. Se ha demostrado que en el caso del PMMA16-b-AzoPMMA6, cuando el PMMA utilizado para preparar las mezclas tiene un peso molecular menor que el del bloque de PMMA en el copolímero, se produce una modificación de la microestructura por interpenetración del homopolímero en las cadenas del bloque (de lamelar en el PMMA16-b-AzoPMMA6 a esférica en la M2). En cambio, la morfología de las mezclas del PMMA80-b-AzoPMMA12 no muestra una dependencia con el peso molecular del homopolímero, y tampoco con el contenido final de azobenceno, sino que en todos los casos estudiados la microestructura sigue siendo esférica (M5 y M9).
- Se ha llevado a cabo el estudio de la fotoinducción de anisotropía en películas delgadas de estos materiales. El PMMA80-b-AzoPMMA12, a pesar de su reducido contenido azoico y de mostrar una microestructura esférica (fase discontinua), presenta un comportamiento óptico fotoinducido muy similar al del PMMA16-b-AzoPMMA6. La disminución de los valores de birrefringencia y dicroísmo en las mezclas del PMMA16-b-AzoPMMA6 en comparación con los valores alcanzados por el copolímero bloque, se asocia al cambio de microestructura, mientras que dicha disminución no se observa en las mezclas del PMMA80-b-AzoPMMA12. La razón por la cual los compuestos M2 y M5 presentan un comportamiento distinto en cuanto al grado de orientación de las moléculas de azobenceno, se relaciona con el tamaño de los microdominios esféricos, siendo mayores en ésta última mezcla (25-30 nm).

- Se han preparado películas gruesas de 500  $\mu\text{m}$  de las mezclas del PMMA80-b-AzoPMMA12 (M8, M9 y M10) para investigar la grabación de redes holográficas de volumen con pulsos de luz de 488 nm. La M9 ha permitido reducir la duración del pulso hasta 10 ms y multiplexar 20 redes de polarización estables con densidades de energía de 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  en cada haz, alcanzando valores de eficiencia de difracción mayores que  $3 \times 10^{-5}$  en todos los casos.

Finalmente podemos concluir que los copolímeros bloque que contienen un menor porcentaje azoico pero, al mismo tiempo, un peso molecular del bloque azoico mayor, mantienen en gran medida las propiedades ópticas que mostraba el homopolímero original. Además, los microdominios esféricos que se observan al preparar mezclas poliméricas y reducir el contenido de azo, mantienen a su vez una respuesta óptica fotoinducida adecuada. Cabe destacar la sustancial mejora en la calidad de las películas cuando son preparadas con polímeros metacrílicos de pesos moleculares mayores que 30000 g/mol. En cuanto a la grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen en películas gruesas de las mezclas del PMMA80-b-AzoPMMA12, hemos logrado reducir la duración del pulso de luz en un orden de magnitud (hasta 10 ms) con respecto a lo publicado en la literatura, al mismo tiempo que se han obtenido valores de la eficiencia de difracción mayores que  $10^{-5}$ .

## 2.4. REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 3292-3300.
- <sup>2</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, J. Loos, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 1899-1910.
- <sup>3</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, R. Alcalá, K. Jankova, S. Hvilsted, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 123111.
- <sup>4</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 72-78.
- <sup>5</sup> S. Gimeno, P. Forcén, L. Oriol, M. Piñol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, K. Jankova, S. Hvilsted, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 262-271.
- <sup>6</sup> P. Forcén, *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, **Octubre 2007**
- <sup>7</sup> J. –M. Schumers, C. –A. Fustin, J. –F. Gohy, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1588-1607.
- <sup>8</sup> Z. Komiya, R. Schrock, *Macromolecules* **1993**, 26, 1387-1392.
- <sup>9</sup> J. –F. Lutz *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1018-1025.
- <sup>10</sup> C. Berges, N. Gimeno, L. Oriol, M. Piñol, P. Forcén, C. Sánchez, R. Alcalá, *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 613-620.
- <sup>11</sup> P. L. Golas, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1338-1354.
- <sup>12</sup> J. del Barrio, L. Oriol, R. Alcalá, C. Sánchez, *Macromolecules* **2009**, 42, 5752-5760.
- <sup>13</sup> J. del Barrio, L. Oriol, R. Alcalá, C. Sánchez, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 1538-1550.
- <sup>14</sup> E. Blasco, J. del Barrio, M. Piñol, L. Oriol, C. Berges, C. Sánchez, R. Alcalá, *Polymer* **2012**, 53, 4604-4613.
- <sup>15</sup> M. Degirmenci, S. Alter, N. Genli, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 1575-1581.
- <sup>16</sup> A. Krieg, C. R. Becer, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 176-191.

- <sup>17</sup> D. Han, X. Tong, Y. Zhao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 4198-4205.
- <sup>18</sup> M. Urien, H. Erothu, E. Cloutet, R. C. Hiorns, L. Vignau, H. Cramail, *Macromolecules* **2008**, 41, 7033-7040.
- <sup>19</sup> S. O. Kyeremateng, E. Amado, A. Blume, J. Kressler, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1140-1146.
- <sup>20</sup> J. Opsteen, J. van Hest, *Chem. Commun.* **2005**, 57-59.
- <sup>21</sup> N. Tsarevsky, B. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 3558-3561.
- <sup>22</sup> I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- <sup>23</sup> M. Walther, H. Finkelmann, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 951-979.
- <sup>24</sup> J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, P. R. Couchman, *Macromolecules* **1983**, 16, 589-598.
- <sup>25</sup> H. Yu, Y. Naka, A. Shishido, T. Ikeda, *Macromolecules* **2008**, 41, 7959-7966.
- <sup>26</sup> H. Yu, A. Shishido, T. Iyoda, T. Ikeda, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 927-931.
- <sup>27</sup> L. Nikolova, T. Todorov, *Opt. Acta* **1984**, 31, 5, 579-588.
- <sup>28</sup> M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, H. Schmidt, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 227-231.

### Capítulo 3

Copolímeros bloque azodendrítico-  
lineal, copolímeros dendronizados al  
azar y sus mezclas poliméricas.



### 3.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y NOMENCLATURA

#### 3.1.1. **Objetivos**

Continuando con la búsqueda de nuevos materiales para aplicaciones ópticas en el ámbito de la grabación holográfica de volumen, en este capítulo se estudiarán distintos copolímeros y mezclas basados en azodendrones. Las arquitecturas poliméricas dendríticas que contienen un azodendrón unido a una cadena polimérica no absorbente son una alternativa a las estructuras convencionales de copolímeros bloque lineal-lineal anteriormente descritas. Esta unidad dendrítica otorga al polímero un alto grado de control sobre el número de cromóforos que lo constituyen, así como sobre el tamaño y estructura de dichas unidades fotosensibles. Generalmente, los azobencenos se sitúan en la periferia del dendrón, aunque también existen ejemplos donde aparecen en el punto focal o en el interior del mismo.<sup>1-6</sup>

En general, existen diferentes arquitecturas híbridas que combinan polímeros lineales con dendrones,<sup>7</sup> como pueden ser polímeros con estructuras dendrítico-lineal<sup>4</sup> o polímeros dendronizados.<sup>5</sup> En este capítulo, hemos estudiado distintos materiales con estas dos posibles arquitecturas, en particular copolímeros bloque dendrítico-lineal y copolímeros dendronizados al azar (Figura 3.1). En todos los casos se han utilizado dendrones de cuarta generación funcionalizados con 16 unidades azoicas situadas en la periferia, representados en naranja en la figura, y cadenas poliméricas lineales representadas en color azul. El principal objetivo del presente capítulo es el estudio de la respuesta óptica fotoinducida en estos dos tipos de copolímeros, así como en mezclas poliméricas de los mismos.

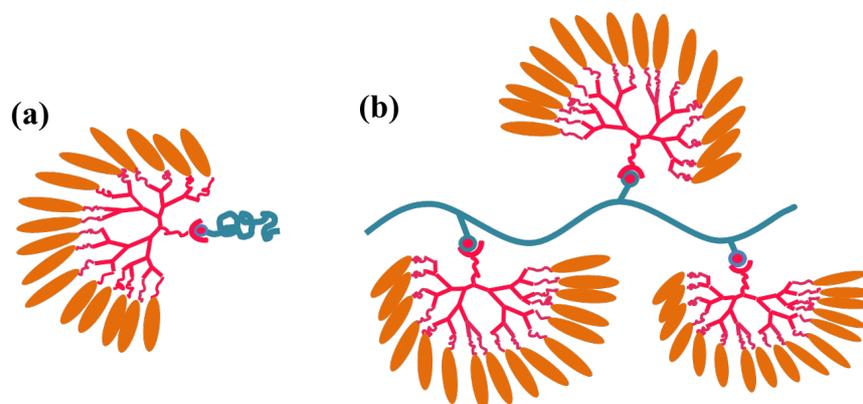


Figura 3.1. Representación esquemática de diferentes estructuras que pueden presentar los azodendrones unidos a cadenas poliméricas lineales (a) copolímeros bloque dendrítico-lineal y (b) copolímeros dendronizados al azar.

En trabajos recientes del grupo,<sup>8,9</sup> se sintetizaron dos series de copolímeros bloque fotoactivos con estructura dendrítico-lineal. La preparación de los mismos se llevó a cabo por acoplamiento CuAAC de segmentos lineales de poli-(etilenglicol) (PEG) y PMMA con las primeras cuatro generaciones (hasta 16 cromóforos) de un poliéster dendrítico alifático (basado en el ácido 2,2-di(hidroximetil)propiónico o bis-MPA) funcionalizado con unidades 4'-cianoazobenceno. Se estudiaron dos longitudes distintas del espaciador entre la estructura dendrítica de poliéster y cada azobenceno terminal: cadenas alifáticas de 5 carbonos o de 10. Las películas preparadas con los materiales de cadena corta mostraron un menor grado de orientación al ser iluminadas con luz linealmente polarizada de 488 nm. Además, se vio que el aumento en el número de cromóforos en el dendrón (de 2 unidades en la primera generación (G1) a 16 unidades en la cuarta generación (G4)) permite alcanzar un mayor ordenamiento fotoinducido de las unidades *trans* azobenceno. El uso de una cadena lineal de PEG, en lugar de PMMA, en la familia de copolímeros bloque dendrítico-lineal dio lugar a altos valores del parámetro de orden (mejores que los obtenidos con PMMA). No obstante, las películas preparadas con esos compuestos presentan una mala calidad óptica debido a la tendencia a cristalizar del PEG, lo que limita su utilización para el estudio de las propiedades ópticas fotoinducidas.<sup>8</sup>

Teniendo en cuenta estos resultados, hemos planteado el estudio de las propiedades ópticas fotoinducidas en copolímeros bloque formados por un bloque lineal de PMMA, de poli-(estireno) (PS) o de poli-(metacrilato de etilo) (PEMA) y otro bloque dendrítico con 16 unidades azobenceno periféricas, separadas del resto del dendrón por un espaciador alquílico de 10 carbonos de longitud. De esta forma, se pretende estudiar la influencia de la cadena lineal sobre las propiedades fotoinducidas de los copolímeros bloque dendrítico-lineal. Los basados en PMMA, que ya fueron estudiados previamente, se han incluido en esta memoria para establecer comparaciones con los demás compuestos.

A lo largo del capítulo, también se presentan copolímeros dendronizados formados por una cadena metacrílica lineal con los azodendrones dispuestos al azar a lo largo de la misma. La estructura química de los azodendrones es idéntica a la comentada en el párrafo anterior. Con objeto de reducir el contenido de cromóforo en el copolímero y de poder estudiar el comportamiento óptico fotoinducido de los azobencenos cuando éstos se encuentran en dendrones aislados, se han introducido bajas concentraciones de azodendrón en la cadena metacrílica, tal y como se comentará más adelante.

A pesar de que, tanto los copolímeros bloque dendrítico-lineal como los copolímeros dendronizados al azar, son compuestos en los que el azobenceno se encuentra en concentraciones bajas, la absorción óptica de los mismos continúa siendo elevada (debido al elevado coeficiente de extinción de la molécula de azobenceno). Por ello, se han preparado varias mezclas a partir de los compuestos que mostraban una mejor respuesta óptica fotoinducida, con homopolímeros similares a la cadena lineal del copolímero.

Los objetivos específicos que se plantean en este capítulo son los siguientes:

- Estudio de las propiedades ópticas fotoinducidas de una familia de copolímeros bloque dendrítico-lineal (previamente sintetizados en el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros) constituidos por el azodendrón

acoplado a un extremo de la cadena polimérica lineal de PMMA, PS o PEMA.

- Síntesis y caracterización de nuevos copolímeros dendronizados compuestos por una cadena metacrílica lineal y azodendrones isomilares a los anteriores dispuestos al azar. Estudio de sus propiedades ópticas fotoinducidas.
- Preparación de mezclas poliméricas a partir de algunos de estos compuestos para investigar su comportamiento en la grabación de redes holográficas de volumen en películas gruesas (del orden de 500  $\mu\text{m}$ ).

### **3.1.2. Materiales y nomenclatura**

En general, pueden utilizarse diversas estrategias sintéticas para la preparación de distintos copolímeros dendríticos tales como:

- a) Uso de dendrones funcionalizados como macroiniciadores para el crecimiento de la cadena polimérica.<sup>10,13</sup>
- b) Crecimiento divergente del dendrón a partir de la cadena polimérica preformada.<sup>4,14,15</sup>
- c) Acoplamiento de cadena polimérica y dendrón sintetizados previamente por separado.<sup>16-18</sup>

En el caso de los copolímeros bloque dendrítico-lineal, en este trabajo se optó por la tercera estrategia, el acoplamiento directo entre los dos componentes, ya que ofrece un elevado control sobre el peso molecular y la polidispersidad de los bloques constituyentes. Las otras dos alternativas sintéticas tienen las desventajas de que cada compuesto sintetizado implica un proceso de polimerización, lo que puede ir acompañado de problemas de reproducibilidad (opción a) y de que el número de reacciones que tienen que darse para aumentar cada generación de dendrón es elevado, lo que generalmente deriva en la presencia de defectos en el bloque dendrítico (opción

b). El acoplamiento entre los dendrones y la cadena polimérica lineal, previamente sintetizados, se realizó vía cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos, conocida como cicloadición de Huisgen, catalizada por cobre(I) (CuAAC), representada esquemáticamente en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Representación esquemática de la estrategia sintética utilizada para la preparación de copolímeros bloque dendrítico-lineal: el acoplamiento directo de los bloques (cadena polimérica lineal representada en azul y dendrón azoico representado por el triángulo naranja).

Ya se ha comentado que este tipo de reacción “*click chemistry*” facilita el acceso a arquitecturas poliméricas complejas con estructuras bien definidas. Además, permite incorporar funcionalidad en sistemas poliméricos, todo ello con altos rendimientos y condiciones de reacción poco exigentes.<sup>1,2,19,20</sup> Anteriormente en nuestro grupo, se han sintetizado distintos copolímeros bloque dendrítico-lineal con unidades azoicas en la periferia del dendrón (G1, G2, G3 y G4) mediante una reacción CuAAC.<sup>8,9</sup> Otros grupos han reportado la síntesis de estructuras similares a través de este acoplamiento directo entre grupos alquino y azida pero incluyendo dendrones que no portan unidades fotosensibles.<sup>21</sup> Este tipo de estructuras que incluyen azodendrones conteniendo hasta 16 azobencenos en la periferia también se han obtenido a partir de otras aproximaciones sintéticas.<sup>4</sup>

Por otro lado, para la preparación de los copolímeros dendronizados al azar también se ha elegido la estrategia comentada de acoplamiento CuAAC entre los constituyentes precursores previamente funcionalizados, dada su alta eficiencia (opción c). En la Figura 3.3 se muestra esquemáticamente la ruta seguida para sintetizar los copolímeros con azodendrones de cadena lateral.



Figura 3.3. Representación esquemática de la estrategia sintética utilizada para la preparación de copolímeros dendronizados al azar: el acoplamiento directo de los precursores (cadena polimérica lineal representada en azul y dendrón azoico representado por el triángulo naranja).

En la literatura, no se han encontrado estudios realizados en polímeros dendronizados que portan 16 grupos azobenceno (G4) en la periferia sintetizados a través de una reacción CuAAC. Recientemente, se ha reportado un trabajo en el que se prepara este tipo de materiales pero en ese caso utilizan la estrategia de crecimiento divergente del dendrón (opción b) debido a que se trata de dendrones de primera y segunda generación y no se reporta el estudio de las propiedades fotoinducidas de dichos materiales.<sup>5</sup>

En definitiva, el trabajo que se plantea puede dividirse en las siguientes etapas:

- En primer lugar, síntesis y caracterización de dos copolímeros dendronizados al azar con dos concentraciones de azobenceno diferentes. Para su preparación, por un lado se sintetiza una cadena lineal metacrílica que contiene grupos alquino dispuestos al azar a lo largo de la misma y, por otro lado, se utilizan los azodendrones con 16 unidades fotosensibles en la periferia y un grupo azida en el punto focal previamente sintetizados en el grupo. Finalmente se lleva a cabo el acoplamiento por CuAAC entre los componentes del copolímero.
- En segundo lugar, estudio de la morfología de estos copolímeros, de los copolímeros bloque dendrítico-lineal y de sus mezclas.

- A continuación, preparación de películas delgadas de los materiales anteriores y estudio de la fotoinducción de anisotropía óptica bajo irradiación continua con luz de 488 nm.
- Finalmente, estudio de la generación de redes holográficas de polarización en películas gruesas de 500  $\mu\text{m}$  de espesor de algunas de las mezclas preparadas con los compuestos anteriores.

En los siguientes apartados, vamos a describir la nomenclatura utilizada en cada serie de compuestos. Además, se citarán las rutas sintéticas empleadas en cada serie y se mostrarán las estructuras químicas de los compuestos.

#### 3.1.2.1. Copolímeros bloque dendrítico-lineal

La familia de compuestos con estructura dendrítico-lineal que contienen el azodendrón unido a diferentes cadenas poliméricas lineales (PS, PEMA y PMMA), así como el precursor dendrítico (también utilizado para la síntesis de los copolímeros dendronizados al azar) fueron sintetizados por Eva Blasco en el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros y los detalles de su síntesis se han recogido en la referencia 22.

El bloque de azobenceno consiste en un dendrón de cuarta generación, que está basado en un poliéster alifático derivado del ácido 2,2-di(hidroximetil)propiónico (bis-MPA) funcionalizado con unidades 4'-cianoazobenceno en posiciones terminales y con un grupo azida en el punto focal (AzoD). Los espaciadores alquílicos que separan a los cromóforos de la estructura dendrítica y los que se introducen entre la azida y el dendrón proporcionan flexibilidad a la matriz dendrítica, lo que puede facilitar la reorganización de las unidades mesógenas.

Los bloques lineales consisten en homopolímeros de PS, PEMA y PMMA con dos pesos moleculares promedio ( $M_n$ ) de aproximadamente 10000 g/mol y 20000 g/mol. Todos ellos se han preparado por ATRP obteniéndose índices de polidispersidad menores que 1.2 y contienen un grupo alquino en el extremo de la

cadena, necesario para llevar a cabo la formación del copolímero bloque mediante CuAAC.

La estructura química de los distintos copolímeros bloque dendrítico-lineal (PS10-b-AzoD, PS20-b-AzoD, PEMA10-b-AzoD, PEMA20-b-AzoD, PMMA10-b-AzoD y PMMA20-b-AzoD) se representan en la Figura 3.4. En su nomenclatura, los números representan el peso molecular promedio aproximado de la cadena lineal de PS, PEMA o PMMA en kDa.

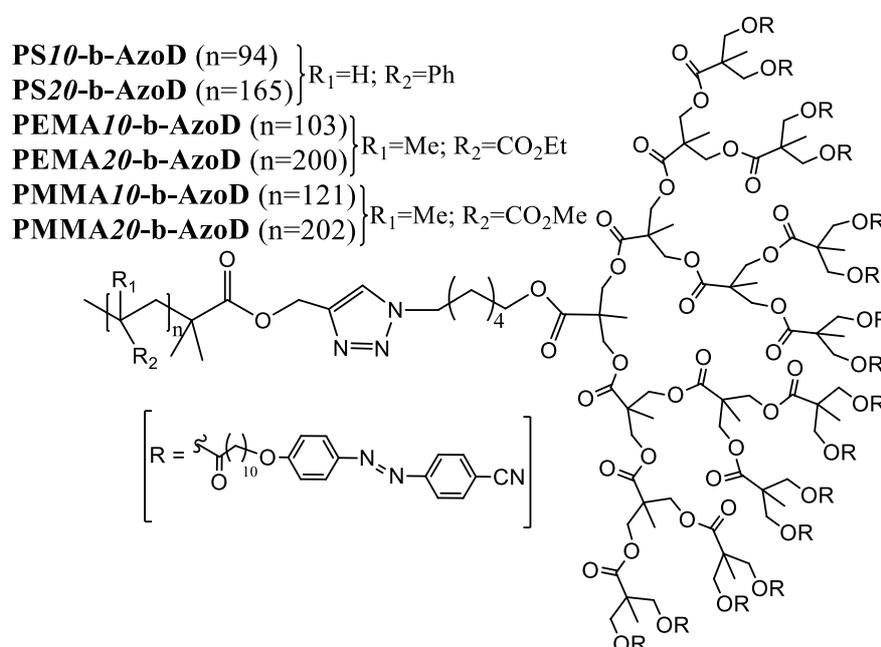


Figura 3.4. Estructura química de los copolímeros bloque dendrítico-lineal.

### 3.1.2.2. Copolímeros dendronizados al azar

El otro grupo de compuestos dendríticos que hemos estudiado consiste en cadenas lineales formadas por un copolímero al azar de PMMA y poli (metacrilato de propargilo) (PPMA). Los triples enlaces de estas últimas unidades reaccionan parcialmente con los azodendrones funcionalizados con un grupo azida, quedando éstos dispuestos como sustituyentes de la cadena polimérica. Este tipo de arquitectura dendrítica con unidades fotosensibles en la periferia se plantea con la idea de reducir

el contenido azoico (ya que se introducen bajas concentraciones de azodendrón en la cadena polimérica) y de estudiar si los azobencenos situados en dendrones aislados exhiben un comportamiento fotoinducido adecuado para las aplicaciones que buscamos. La cadena lineal que se emplea en la preparación de estos materiales es un polímero metacrílico con un peso molecular relativamente alto ( $M_n$  determinado por SEC de alrededor de 100000 g/mol) con el objeto de que los dendrones introducidos puedan situarse separados entre sí a lo largo de la cadena. Además, se han preparado copolímeros con dos concentraciones diferentes de azodendrones para investigar la influencia de este parámetro en las propiedades ópticas fotoinducidas.

Como ya se ha comentado, estos copolímeros se sintetizan de manera similar a los dendrítico-lineal, por reacción CuAAC entre los precursores preformados que se han funcionalizado con grupos azida y alquino. Por un lado, el azodendrón con un grupo azida en el punto focal utilizado (**AzoD**) es el mismo que se empleó en la síntesis de los copolímeros bloque dendrítico-lineal con objeto de establecer comparaciones.<sup>22</sup> Por otro lado, la cadena polimérica lineal (**PMMA-ran-PPMA**) se trata a su vez de un copolímero al azar formado mayoritariamente por unidades de metacrilato de metilo junto con unidades de metacrilato de propargilo (que portan un triple enlace). Su estructura química se muestra en la Figura 3.5.

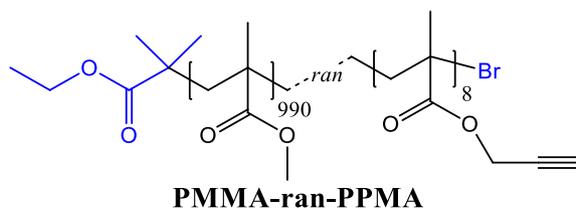


Figura 3.5. Estructura química de la cadena polimérica metacrílica utilizada para la preparación del copolímero con azodendrones de cadena lateral.

Finalmente, la reacción “click” de acoplamiento entre los grupos azida y alquino da lugar a los copolímeros **PMMA-AzoD3** y **PMMA-AzoD1.5**, donde los números representan el número de dendrones promedio por cadena lineal de PMMA-ran-PPMA. Los grupos alquino que no han sido sustituidos por azodendrones se hacen reaccionar con bencil azida para evitar reacciones posteriores no deseadas del grupo alquino. La estructura química de los copolímeros resultantes se representa en la

Figura 3.6, donde el subíndice  $p$  es el número de dendrones promedio incorporados a la cadena metacrílica y  $m$  es el número de grupos alquino sustituidos por bencil azidas.

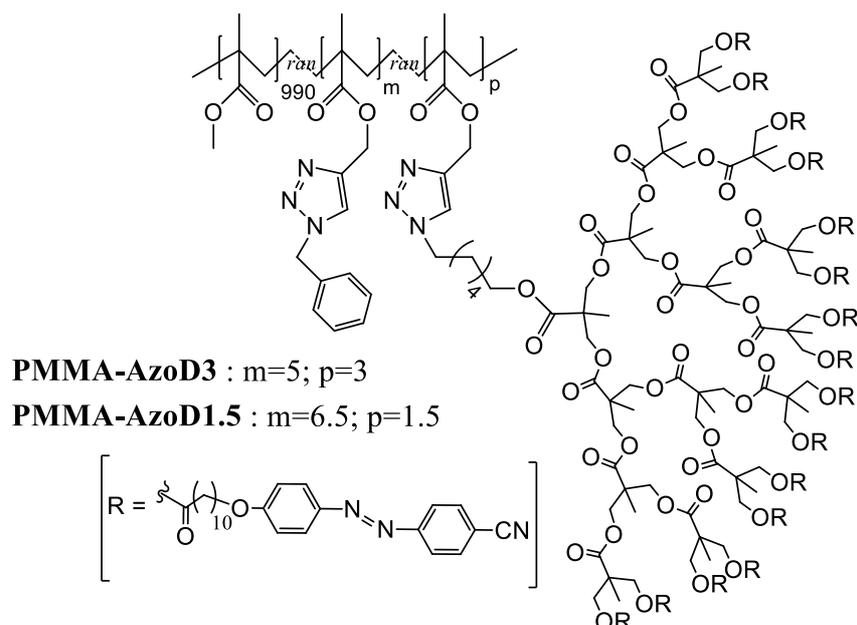


Figura 3.6. Estructura química de los copolímeros dendronizados al azar PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5.

### 3.1.2.3. Mezclas poliméricas

Se han preparado tres mezclas poliméricas con las que se realizará el estudio de su microestructura, sus propiedades ópticas fotoinducida y la grabación de redes holográficas de volumen: **M11**, **M12** y **M13**. La elección de los copolímeros dendrítico-lineal y al azar con los que se han preparado dichas mezclas (PMMA20-b-AzoD, PEMA10-b-AzoD y PMMA-AzoD1.5) se ha realizado en función de sus resultados en el estudio de la fotoinducción de anisotropía óptica, como se verá más tarde en el capítulo.

Estos copolímeros se mezclan con homopolímeros similares a las cadenas lineales que conforman cada compuesto para favorecer la compatibilidad de los componentes, lo que permite reducir el contenido de azobenceno en las mezclas finales. Los homopolímeros de PMMA empleados son estándares comerciales,

mientras que el PEMA es el mismo bloque lineal que se empleó en la síntesis del copolímero bloque correspondiente. En todas ellas el contenido final de azobenceno es del 0.5 %wt (contabilizando únicamente la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno). En la Tabla 3.1 se resumen las características más relevantes de las mezclas utilizadas.

	<b>Copolímero</b>	<b>%wt AZO<sub>unidad</sub></b>	<b>Homopolímero</b>	<b>M<sub>n</sub> (g/mol) Homopolímero</b>
<b>M11</b>	PMMA20-b-AzoD	0.5	PMMA	20000
<b>M12</b>	PEMA10-b-AzoD	0.5	PEMA	12000
<b>M13</b>	PMMA-AzoD1.5	0.5	PMMA	91000

Tabla 3.1. Nomenclatura y contenido final de azobenceno (%wt) de las mezclas preparadas a partir de los copolímeros bloque dendrítico-lineal y el copolímero dendronizado al azar, así como el tipo de homopolímero utilizado y su peso molecular promedio ( $M_n$ ).

Del mismo modo que se llevó a cabo en el capítulo anterior, la forma de preparar estas mezclas consiste en disolver las correspondientes cantidades de los dos componentes (el copolímero y el homopolímero) en diclorometano (alrededor de 10 mL). La disolución se filtra (utilizando filtros de membrana de PTFE de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro) y se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante al menos 24 h.

### 3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

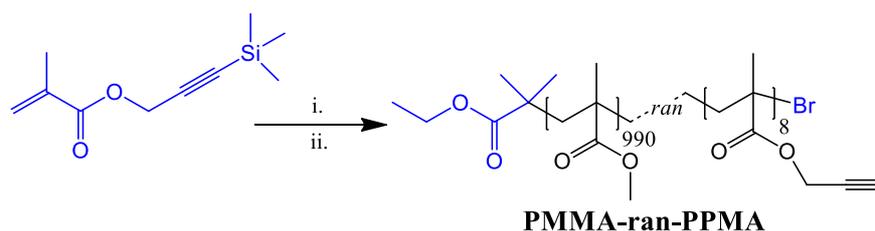
A lo largo de este apartado, se describirán las rutas sintéticas empleadas para la preparación de los copolímeros dendronizados al azar y su caracterización estructural (véase también el apartado 3.4 correspondiente a la parte experimental al final del capítulo). Seguidamente, se recogerá la caracterización de estos materiales desde el punto de vista de sus propiedades térmicas y mesomórficas. La caracterización de la estructura química y de las propiedades térmicas del precursor azoico y de los copolímeros bloque ha sido previamente realizada.<sup>22</sup> También hemos llevado a cabo el estudio morfológico de los distintos copolímeros y de sus mezclas. Para finalizar, se presentarán los resultados relativos al estudio de la anisotropía óptica

fotoinducida en los compuestos anteriores y a la generación de redes holográficas de volumen en películas gruesas de algunas de las mezclas poliméricas.

### **3.2.1. Síntesis y caracterización estructural de los copolímeros dendronizados al azar**

Los copolímeros dendronizados al azar se han sintetizado por acoplamiento directo mediante una reacción CuAAC entre el copolímero PMMA-ran-PPMA y dos concentraciones del azodendrón (AzoD) que porta un grupo azida en el punto focal. Los detalles de la síntesis y caracterización química de ambos copolímeros, así como del precursor de PMMA, se recogen en la parte experimental de este capítulo (la síntesis del precursor azodendrítico no se incluye en la presente memoria debido a que fue preparado con anterioridad en el grupo, como ya se ha comentado).<sup>22</sup>

En primer lugar, se prepara el copolímero al azar (PMMA-ran-PPMA-TMS en el apartado 3.4.2.1 de la parte experimental) compuesto por unidades repetitivas de metacrilato de metilo (MMA) y por unidades de metacrilato de propargilo (PMA) que contiene el grupo alquino protegido con trimetilsililo (TMS). La síntesis se llevó a cabo por ATRP utilizando  $\alpha$ -bromoisobutirato de etilo como iniciador en presencia de CuBr y PMDETA a 90°C. La proporción de monómeros que se ha utilizado en la reacción ha sido 1:100 (PMA: MMA). El último paso de la síntesis de este precursor consistió en la desprotección del triple enlace mediante la eliminación del grupo trimetilsililo con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en THF, para dar lugar al compuesto PMMA-ran-PPMA. En la Figura 3.7 se representa esquemáticamente la preparación de este copolímero que contiene varios grupos alquino dispuestos al azar a lo largo de la cadena.



Reactivos y condiciones: (i) MMA, 2-bromoisobutirato de etilo (iniciador), Cu(I)Br, PMDETA, 90 °C; (ii) TBAF, THF, RT

Figura 3.7. Procedimiento sintético para la preparación de la cadena metacrílica lineal (PMMA-ran-PPMA), precursor de los copolímeros dendronizados al azar.

Se ha comprobado mediante las técnicas de FTIR y RMN-<sup>1</sup>H que los espectros del precursor lineal metacrílico están de acuerdo con las estructuras químicas propuestas. Los resultados obtenidos también se recogen en la parte experimental al final de este capítulo.

La Figura 3.8 recoge los espectros RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos PMMA-ran-PPMA-TMS (a) y PMMA-ran-PPMA (b). Las señales correspondientes al disolvente CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7.2$  ppm) y a restos de agua ( $\delta = 1.6$  ppm) y de grasa de vacío presentes ( $\delta = 0.02$  ppm) se señalan con una cruz.

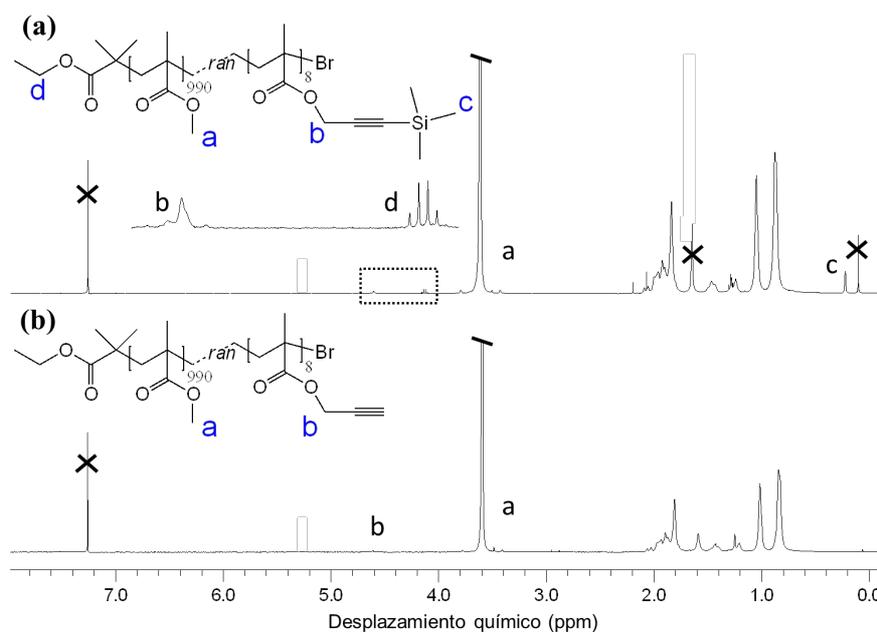


Figura 3.8. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> correspondiente al precursor PMMA-ran-PPMA.

A partir de la integración relativa de la señal de los 9 protones metílicos del grupo TMS (-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) que aparece a 0.18 ppm (etiquetados como *c* en la Figura 3.8 (a)) en relación a la señal de los 3 protones del grupo metilo de las unidades metacrílicas sin funcionalizar (-OCH<sub>3</sub>) a 3.59 ppm (etiquetados como *a*), se confirma que una unidad repetitiva de cada 100 corresponde a la unidad metacrílica portando grupo alquino. Teniendo en cuenta esta proporción, así como el peso molecular obtenido por SEC ( $M_n = 85600$  g/mol), se deduce que cada cadena metacrílica final contiene 8 grupos alquino en promedio.

Los estudios de RMN-<sup>1</sup>H también permiten confirmar que la desprotección del alquino ha tenido lugar en el compuesto PMMA-ran-PPMA después de la reacción con TBAF, ya que se observa la desaparición de la señal correspondiente a los 9 protones metílicos del grupo TMS que aparecía a 0.18 ppm en PMMA-ran-PPMA-TMS. Tras la reacción de desprotección, no se observa señal alguna en esa zona del espectro (véase la Figura 3.8 (b)).

Finalmente, el acoplamiento entre la cadena lineal PMMA-ran-PPMA, que contiene grupos alquino distribuidos al azar a lo largo de la misma y el azodendrón, funcionalizado con un grupo azida en el punto focal, se realizó por medio de una reacción CuAAC en presencia de CuBr y PMDETA en DMF. Se llevaron a cabo dos reacciones utilizando distinto porcentaje de azodendrón. La cantidad de azodendrón para introducir en la mezcla se calculó en función del contenido final de azobenceno deseado. En estos materiales, se buscó que este contenido fuera bajo (en torno a un 14 %wt y un 7 %wt de la unidad azobenceno) para una mejor comparación con los compuestos estudiados en el Capítulo 2. Por ello, se utilizó un número de azodendrones menor (5.8 y 2.4 en promedio, respectivamente) que el de grupos reactivos presentes en la cadena lineal (8 grupos alquino en promedio). Para evitar reacciones de acoplamiento no deseadas entre grupos acetilénicos residuales, éstos se hicieron reaccionar con bencil azida mediante una segunda reacción “click” análoga a la anterior. En la Figura 3.9 se muestra esquemáticamente la ruta sintética empleada

para la obtención de los copolímeros dendronizados al azar PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5.

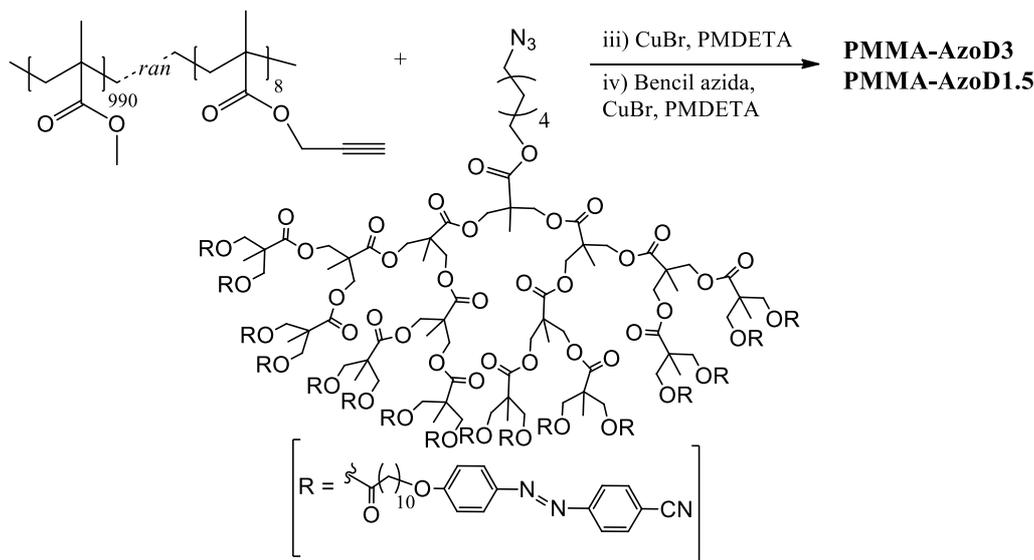


Figura 3.9. Ruta sintética para la preparación de los copolímeros dendronizados al azar PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5, cuya estructura química se ha representado en la Figura 3.6.

En ambos casos se observó una pequeña concentración residual de azodendrón que había quedado sin reaccionar con el PMMA-ran-PPMA, lo que indica que la reacción CuAAC fue incompleta. Por este motivo, tuvo que llevarse a cabo una purificación mediante SEC preparativo para aislar los copolímeros finales.

Tras llevar a cabo dicha purificación, la técnica de SEC ha servido para confirmar que el azodendrón residual se ha eliminado por completo y que los copolímeros dendronizados al azar se han aislado satisfactoriamente, ya que los cromatogramas de éstos no muestran picos coincidentes con el del dendrón. Además, ha permitido obtener los pesos moleculares promedio y estudiar la eficacia de la reacción “click” entre los azodendrones y el PMMA-ran-PPMA. De esta manera, se observa que las señales correspondientes a los copolímeros dendríticos aparecen a volúmenes de elución menores respecto a sus precursores (AzoD y PMMA-ran-PPMA) y, por tanto, presentan un mayor peso molecular promedio que la cadena

metacrílica lineal, lo que confirma la formación del correspondiente copolímero dendronizado. La Figura 3.10 recoge dichos cromatogramas junto con aquellos correspondientes a los compuestos de partida.

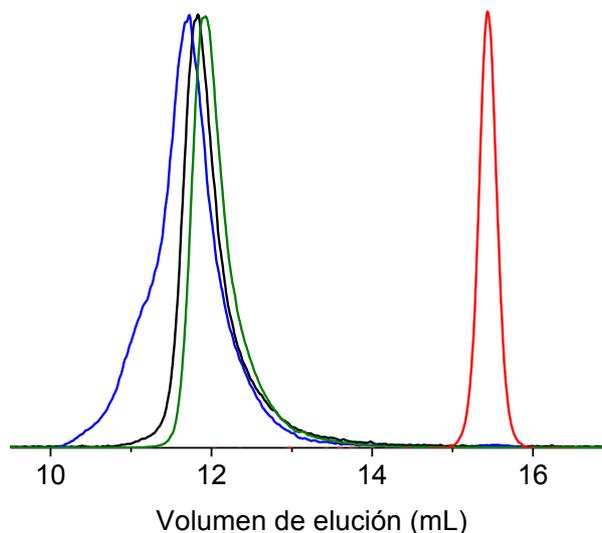


Figura 3.10. Cromatogramas de los copolímeros dendronizados al azar PMMA-AzoD3 (azul) y PMMA-AzoD1.5 (negro) y de sus precursores AzoD (verde) y PMMA-ran-PPMA (rojo).

En el caso del copolímero dendronizado PMMA-AzoD3, se observa un hombro a bajos volúmenes de retención, que puede estar asociado con posibles interacciones de las especies presentes con la columna utilizada. En cualquier caso, realizar experimentos adicionales en esta dirección no ha sido de interés en nuestro caso para los estudios posteriores que llevamos a cabo.

Por otra parte, las técnicas de FTIR y RMN-<sup>1</sup>H de los copolímeros dendronizados al azar están de acuerdo con las estructuras químicas propuestas de los mismos. Los resultados obtenidos se recogen en la parte experimental al final de este capítulo. Por un lado, los espectros de FTIR muestran el pico correspondiente al grupo ciano (CN) del azobenceno en torno a 2228 cm<sup>-1</sup>. Por otro lado, en los espectros RMN-<sup>1</sup>H se observan las señales que corresponden con los protones aromáticos del azobenceno que aparecen entre 7 y 8 ppm. En la Figura 3.11 se muestra como ejemplo el espectro de RMN-<sup>1</sup>H y la estructura química del PMMA-AzoD1.5. En ella, las

señales marcadas con una cruz corresponden al disolvente  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7.2$  ppm) y agua presentes ( $\delta = 1.6$  ppm).

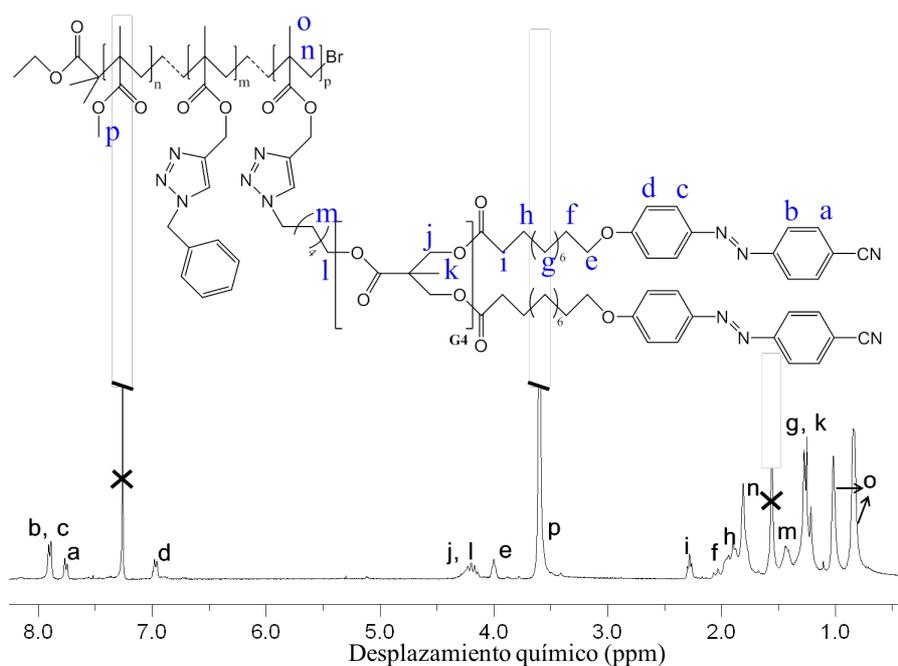


Figura 3.11. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  correspondiente al copolímero PMMA-AzoD1.5.

A partir de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  es posible calcular el número promedio de dendrones por cadena de PMMA introducidos durante el acoplamiento, por integración de las señales de los protones aromáticos del azobenceno que aparecen alrededor de 7 ppm (etiquetados como *d* en la Figura 3.11) comparándolas con las correspondientes a los protones  $-\text{COOCH}_3$  de la cadena de PMMA que aparecen a 3.60 ppm (etiquetados como *p*), siendo finalmente 3 y 1.5 dendrones en promedio para PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5, respectivamente. De esta manera pueden obtenerse también las concentraciones de azobenceno en ambos copolímeros (contabilizando únicamente la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno), que resultan ser de 8 %wt y 4 %wt.

A modo de resumen, en la Tabla 3.2 se presentan algunas de las características de los compuestos pertenecientes a las dos familias de copolímeros dendríticos que hemos estudiado, por un lado, los copolímeros bloque dendrítico-lineal y por otro

lado, los copolímeros dendronizados al azar. En ella se recogen los pesos moleculares promedio de los diferentes copolímeros ( $M_n$ ) y sus índices de polidispersidad (IP) obtenidos por SEC. También se muestran el número de unidades dendríticas AzoD por cadena lineal (obtenidas por  $^1\text{H-RMN}$  en el caso de los copolímeros dendronizados PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5) y el porcentaje en peso de la unidad azoica (%wt AZO<sub>unidad</sub>) calculado a partir del número de dendrones en el copolímero y del  $M_n$  de éste.

	$M_n^a$ (g/mol)	IP <sup>a</sup>	Unidades AzoD por cadena lineal	%wt AZO <sub>unidad</sub> <sup>b</sup>
<b>PS10-b-AzoD</b>	16700	1.08	1	21
<b>PS20-b-AzoD</b>	23500	1.08	1	15
<b>PEMA10-b-AzoD</b>	20900	1.14	1	17
<b>PEMA20-b-AzoD</b>	32400	1.19	1	11
<b>PMMA10-b-AzoD</b>	16200	1.08	1	22
<b>PMMA20-b-AzoD</b>	27900	1.09	1	13
<b>PMMA-AzoD3</b>	139000	1.24	3	8
<b>PMMA-AzoD1.5</b>	118000	1.14	1.5	4

<sup>a</sup>Determinado por SEC utilizando THF como disolvente y patrones de PS para los polímeros de PS y patrones de PMMA para el resto.

<sup>b</sup>Calculado teniendo en cuenta la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno, a partir del número de dendrones en el copolímero (obtenido por  $^1\text{H-RMN}$  en el caso de los copolímeros dendronizados al azar) y el  $M_n$  del copolímero obtenido por SEC.

Tabla 3.2. Pesos moleculares promedio ( $M_n$ ), índices de polidispersidad (IP) y contenido de azobenceno (%wt AZO<sub>unidad</sub>) para los copolímeros dendríticos estudiados.

### 3.2.2. Propiedades térmicas y mesomorfas

Las propiedades térmicas y mesomorfas de las dos familias de copolímeros azodendríticos y de sus precursores se han investigado por termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica de polarización (MOP).

Los resultados más relevantes de los copolímeros bloque dendrítico-lineal en cuanto a estabilidad térmica, transiciones térmicas y comportamiento mesomórfico se recogen en la Tabla 3.3 y son los reportados en la referencia 22.

	TGA <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> 1	T <sub>g</sub> 2	T <sub>i</sub>	ΔH <sub>i</sub>
<b>PS10-b-AzoD</b>	392	34	102	134	1.9
<b>PS20-b-AzoD</b>	393	34	102	141	1.4
<b>PEMA10-b-AzoD</b>	326	33	70	134	3.8
<b>PEMA20-b-AzoD</b>	317	33	76	133	2.6
<b>PMMA10-b-AzoD</b>	341	32	115 <sup>b</sup>	135 <sup>b</sup>	3.5 <sup>b</sup>
<b>PMMA20-b-AzoD</b>	354	36	115 <sup>b</sup>	135 <sup>b</sup>	2.5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Temperaturas calculadas en el punto de onset de las curvas termogravimétricas.

<sup>b</sup>Estos datos no pueden ser calculados con precisión porque T<sub>i</sub> se superpone con T<sub>g</sub> 2.

Tabla 3.3. Análisis termogravimétrico (TGA), temperaturas de transición y entalpías determinados por DSC (segundo ciclo de calentamiento a 10°C/min) de los copolímeros bloque dendrítico-lineal. Las temperaturas se dan en °C y las entalpías de transición en J/g.

En cuanto a los copolímeros dendronizados al azar y sus precursores, todos ellos presentan temperaturas de descomposición superiores a los 300°C y no se detecta la pérdida de volátiles a temperaturas inferiores. Los estudios de DSC han consistido en 3 ciclos de calentamiento y enfriamiento a 10°C/min. En la Tabla 3.4 se muestran las temperaturas y entalpías de transición correspondientes al segundo barrido de calentamiento. Tal como se ha reportado anteriormente,<sup>22</sup> el azodendrón presenta una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) a 22°C y una temperatura de paso al isotrópico (T<sub>i</sub>) de 141°C. Sin embargo, en las curvas de los copolímeros dendronizados al azar sintetizados (PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5) únicamente se detecta la transición vítrea correspondiente a la parte de PMMA a una temperatura de 125°C aproximadamente, sin observarse en ningún caso las que se derivan del azodendrón. Este hecho puede asociarse a la baja concentración de los grupos mesógenos presentes en estos compuestos (8 y 4 %wt, respectivamente).

	TGA <sup>a</sup>	T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>	T <sub>i</sub>	ΔH <sub>i</sub>
<b>AzoD</b>	313	22	-	141	9.7
<b>PMMA-ran-PPMA</b>	390	-	127	-	-
<b>PMMA-AzoD3</b>	354	-	125	-	-
<b>PMMA-AzoD1.5</b>	357	-	125	-	-

<sup>a</sup>Temperaturas calculadas en el punto de onset de las curvas termogravimétricas.

Tabla 3.4. Análisis termogravimétrico (TGA) y datos térmicos y termodinámicos determinados por DSC (segundo ciclo de calentamiento a 10°C/min) para las transiciones de fase de los copolímeros dendronizados al azar, así como de sus precursores. Las temperaturas se dan en °C y las entalpías de transición en J/g.

Los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades térmicas de las mezclas poliméricas no se han recogido en la presente memoria debido a que, por su bajo contenido azoico (0.5%wt) solamente se observa una transición vítrea, que corresponde con el componente mayoritario en cada caso (PMMA y PEMA).

Las propiedades mesomorfas de los dos copolímeros dendronizados al azar se han estudiado por microscopía óptica de polarización (MOP). En ambos casos se observa comportamiento cristal líquido, detectándose la transición al estado isotrópico por desaparición de la textura de manera progresiva a temperaturas entre 125 y 135°C. Las texturas que se observan son poco definidas, por lo que no ha sido posible definir la fase cristal líquido.

### 3.2.3. Estudio morfológico

Las estructuras generadas por la separación de fases a nivel microscópico, tanto en los copolímeros bloque dendrítico-lineal como en los copolímeros dendronizados al azar y en las mezclas, se ha investigado por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Todas las muestras se han preparado como preformas rectangulares de aproximadamente un 1 mm de espesor, fabricadas por calentamiento del polvo a 180°C durante 10 min. Después de enfriarlas rápidamente hasta temperatura ambiente, se someten a un *annealing* térmico de 1 h a 140°C y se enfrían de nuevo rápidamente (se ha comprobado que tiempos de *annealing* mayores que 1 h

no introducen cambios significativos en las microestructuras y tampoco en las propiedades fotoinducidas). Finalmente, se realizan cortes por ultramicrotomo de las preformas preparadas con espesores de unos 100 nm, que se depositan sobre rejillas de cobre cubiertas por carbono. Para favorecer el contraste entre los bloques en las muestras, se utilizan los vapores de una disolución acuosa de  $\text{RuO}_4$  durante 45 min.

En las Figuras 3.12 y 3.13 se recogen fotografías de TEM correspondientes a los copolímeros bloque dendrítico-lineal y a uno de los copolímeros dendronizados al azar, respectivamente (se muestra como ejemplo la fotografía del copolímero PMMA-AzoD3). Todos los copolímeros bloque muestran una microestructura lamelar, aunque la correspondiente a PS10-b-AzoD se observa con dificultad. En cambio, en los copolímeros dendronizados PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5 no se observa ninguna morfología asociada a las unidades azoicas, lo cual puede estar relacionado con el bajo contenido de azodendrones.

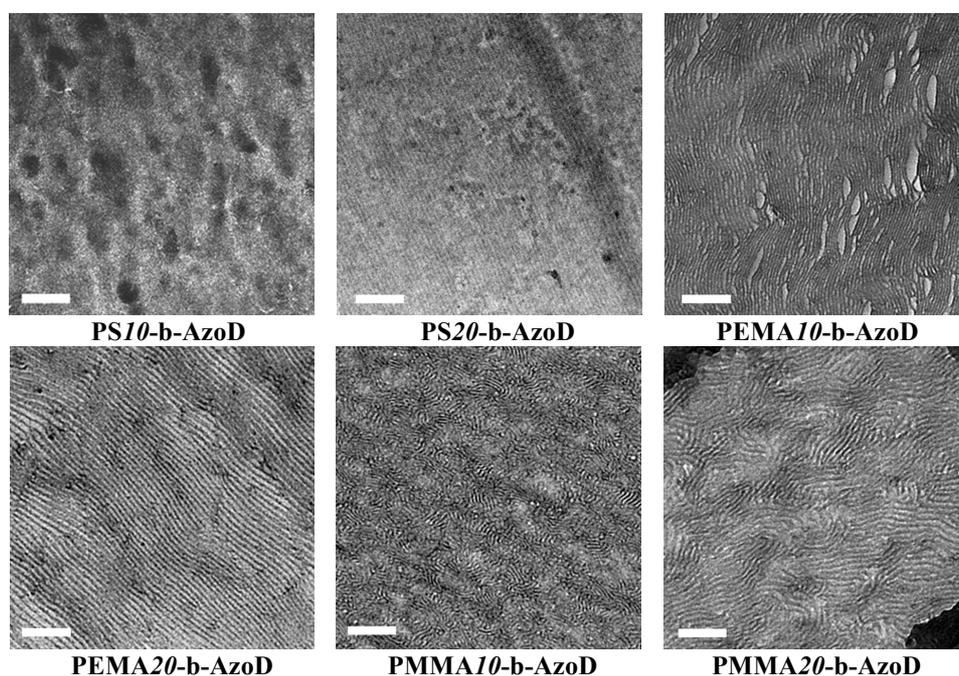


Figura 3.12. Microfotografías de TEM de los compuestos dendrítico-lineal. La barra blanca corresponde a un tamaño de 200 nm.

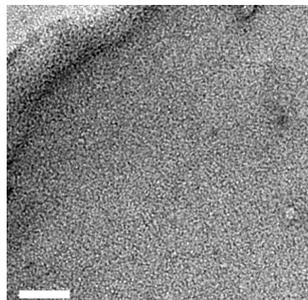


Figura 3.13. Microfotografía de TEM correspondiente al copolímero dendronizado PMMA-AzoD3. La barra blanca corresponde a un tamaño de 200 nm.

Para finalizar, también se han investigado por TEM las morfologías de las mezclas preparadas con dos de los copolímeros bloque dendrítico-lineal (M11 y M12). Ambas contienen un homopolímero (PMMA y PEMA) de peso molecular similar al del mismo bloque en su copolímero bloque (20000 y 12000 g/mol, respectivamente). En la Figura 3.14 se recogen las fotografías de TEM de estas dos mezclas.

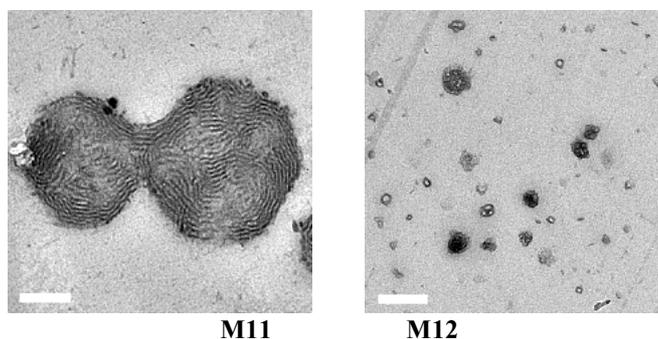


Figura 3.14. Microfotografías de TEM correspondientes a la mezclas de los copolímeros bloque dendrítico-lineal con los homopolímeros correspondientes. La barra blanca corresponde a un tamaño de 200 nm.

En ellas se observa que la M11 presenta una macrosegregación de fases con dominios esféricos de hasta 500 nm de diámetro que muestran en su interior una morfología lamelar, que no ha cambiado significativamente con respecto a la que presentaba su copolímero bloque. En la M12 se produce una fragmentación de las lamelas que terminan formando microdominios esféricos, esta vez de tamaños menores que 100 nm (en el interior de los más grandes aún pueden distinguirse las lamelas originales).

En el caso de la tercera mezcla que hemos estudiado (M13) formada por el copolímero dendronizado y un homopolímero de PMMA no hemos investigado su microestructura por TEM debido a que el copolímero utilizado para su preparación no presentó ninguna morfología y, por tanto, no se espera que se produzcan cambios al diluir su contenido azoico hasta el 0.5 %wt en la mezcla.

### **3.2.4. Propiedades ópticas y fotoinducción de anisotropía óptica en los materiales azodendríticos**

En este apartado se estudiarán las propiedades ópticas fotoinducidas (birrefringencia y dicroísmo) de los compuestos azodendríticos expuestos con anterioridad, basados en cadenas poliméricas de PS, PEMA y PMMA que portan dendrones azoicos de cuarta generación y de sus mezclas.

#### 3.2.4.1. Materiales

Los materiales que hemos investigado han sido los copolímeros PS10-b-AzoD, PS20-b-AzoD, PEMA10-b-AzoD, PEMA20-b-AzoD, PMMA10-b-AzoD, PMMA20-b-AzoD, PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5 y las mezclas (M11, M12 y M13).

Las películas para los estudios de birrefringencia y dicroísmo se han preparado por *casting* (obteniendo espesores de 1-10  $\mu\text{m}$ ), siguiendo el procedimiento detallado en el primer capítulo de esta memoria. Las películas de las mezclas M11 y M12 obtenidas por este método resultan ser de mala calidad, fragmentándose tras realizar los tratamientos térmicos, lo que impide su uso en las medidas de birrefringencia y dicroísmo. Por ello, se han preparado otras películas de estos compuestos moldeando el material a 180°C y presionándolo entre dos placas de vidrio, lo que da lugar a películas con un mayor espesor (entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ ) que el obtenido por *casting*. A pesar de ello, las películas preparadas con la M12 continuaban fragmentándose por lo que, teniendo en cuenta que las mejores respuestas fotoinducidas se obtuvieron con los copolímeros conteniendo PMMA, nuestro estudio en mezclas se ha limitado a las M11 y M13.

Las películas se han sometido a los mismos tratamientos térmicos que los que se utilizaron para los estudios de TEM: 10 min a 180°C seguido de 1 h a 140°C enfriando rápidamente hasta temperatura ambiente en ambos casos. El tratamiento a 140°C permite borrar la información grabada después de cada experimento siendo el medio reutilizable y los resultados obtenidos los más reproducibles.

Se ha observado que las películas delgadas de algunos de los materiales dendríticos estudiados muestran bandas de absorción óptica que se ven modificadas en función de los tratamientos térmicos a los que son sometidas, a diferencia de lo que ocurría con los materiales azometacrílicos expuestos en el capítulo anterior. En la Figura 3.15 se recogen algunos espectros de absorción representativos de los copolímeros bloque dendrítico-lineal y de los copolímeros dendronizados al azar antes y después del tratamiento térmico de 10 min 180°C y 1 h 140°C.

Las películas de todos los copolímeros bloque preparadas por *casting* muestran un espectro de absorción similar al representado como ejemplo en la Figura 3.15 del copolímero bloque PMMA20-b-AzoD (línea continua (a)).

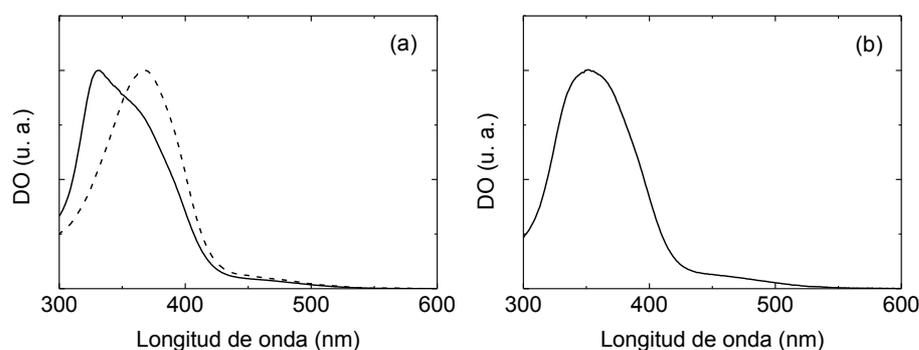


Figura 3.15. Espectros de UV-vis medidos en forma de película delgada correspondientes al copolímero bloque PMMA20-b-AzoD antes del tratamiento térmico (línea continua (a)), al copolímero bloque PS20-b-AzoD después del tratamiento térmico (línea discontinua (a)) y al copolímero al azar PMMA-AzoD1.5 antes del tratamiento térmico (b).

Dicho espectro muestra una banda compuesta con un pico alrededor de 330 nm que se asocia con la presencia de agregados de tipo H entre unidades azobenceno<sup>23</sup> y un hombro alrededor de 370 nm asociado con la presencia de

agregados. Esta forma de banda no se modifica después del tratamiento térmico empleado, excepto para el caso del PS20-b-AzoD cuyo espectro cambia de forma y aparece un solo pico de absorción en torno a los 370 nm (Figura 3.15, línea discontinua (a)). Este hecho indica que en este compuesto el tratamiento térmico utilizado ha permitido romper los agregados de azobenceno. Por otro lado, la Figura 3.15 (b) muestra como ejemplo representativo el espectro de absorción del copolímero al azar PMMA-AzoD1.5 que es similar al del copolímero PMMA-AzoD3, en los que las unidades azoicas presentan un bajo grado de agregación antes del tratamiento térmico. Se ha observado que en estos copolímeros la banda no cambia después del tratamiento térmico.

También se han medido los espectros de absorción de las mezclas M11 y M13. En ambos casos se obtiene un espectro similar al de los copolímeros dendronizados al azar (véase la Figura 3.15 (b)), que no se modifica al someter las películas al tratamiento térmico de 10 min 180°C y 1 h 140°C.

### 3.2.3.2. Medidas de birrefringencia

Para la fotoinducción de birrefringencia  $|\Delta n|$  las películas delgadas de los copolímeros bloque y copolímeros dendronizados al azar se someten a irradiación con luz linealmente polarizada de 488 nm durante 300 min a RT. En todos los casos, la densidad de potencia (procedente del láser de Ar<sup>+</sup>) es de 300 mW/cm<sup>2</sup>. Durante todo el experimento, se emplea como haz de lectura un haz monocromático de 633 nm procedente de un láser de He-Ne (1 mW/cm<sup>2</sup>), que se ha comprobado que no tiene influencia en la fotoinducción de anisotropía en este tipo de materiales. Transcurrido el tiempo correspondiente de irradiación, se interrumpe el haz de luz que induce la birrefringencia y se mantienen las películas bajo iluminación con el haz de lectura durante 200 min. Los valores de  $|\Delta n|$  se calculan mediante la ecuación 1.5 (Capítulo 1) a partir de las intensidades medidas durante la irradiación y el tiempo de oscuridad. En la Figura 3.16 se muestra como ejemplo la evolución de la birrefringencia ( $|\Delta n|_{N^*}$ ) del copolímero dendronizado PMMA-AzoD1.5, que ha sido normalizada al contenido de AZO<sub>unidad</sub> (%wt) de la forma  $|\Delta n|_{N^*} = |\Delta n| \times (100/z)$ , donde  $z$  corresponde con el

contenido de  $AZO_{\text{unidad}}$  (%wt) en el copolímero, calculado teniendo en cuenta únicamente la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno del dendrón.

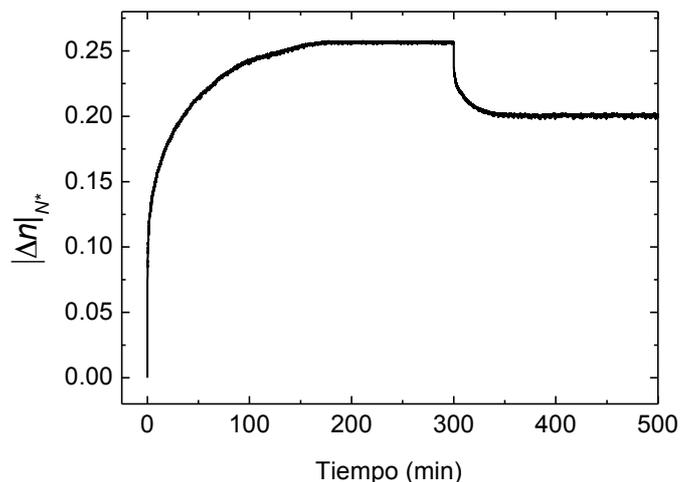


Figura 3.16. Evolución de la  $|\Delta n|_{N^*}$  (birrefringencia fotoinducida  $|\Delta n|$  normalizada al contenido de  $AZO_{\text{unidad}}$  (%wt)) correspondiente a las películas delgadas del copolímero dendronizado PMMA-AzoD1.5. Las películas fueron irradiadas con luz linealmente polarizada de 488 nm ( $300 \text{ mW/cm}^2$ ) durante 300 min a RT.

En todos los compuestos estudiados se observa una evolución de la  $|\Delta n|_{N^*}$  cualitativamente similar a la representada en la figura, con una subida lenta inicial, alcanzándose los valores de saturación al cabo de aproximadamente 200 min. Una vez interrumpido el haz de excitación se produce una bajada de la birrefringencia, que alcanza un valor estable en el intervalo de tiempo estudiado (200 min). Transcurrido ese tiempo, los valores finales de la  $|\Delta n|_{N^*}$  que se obtienen son en torno a 0.01 para los copolímeros bloque PS10-b-AzoD y PS20-b-AzoD 0.04 para el PEMA20-b-AzoD, entre 0.1 y 0.13 en el caso de los PMMA10-b-AzoD, PMMA20-b-AzoD y PEMA10-b-AzoD y, finalmente, 0.2 para los copolímeros dendronizados al azar PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5.

Por otro lado, también se ha investigado la fotoinducción de birrefringencia en las mezclas M13 y M11, cuya evolución con el tiempo se recoge en la Figura 3.17. Los experimentos se han realizado utilizando una densidad de potencia 10 veces mayor ( $3 \text{ W/cm}^2$ ) en el láser de excitación de 488 nm para reducir el tiempo de

saturación de la birrefringencia. Las muestras se han irradiado durante 40 min, que fueron suficientes para alcanzar valores de la  $|\Delta n|_{N^*}$  cercanos a la saturación. Después, se han mantenido bajo iluminación únicamente del haz de lectura (633 nm) durante 20 min más.

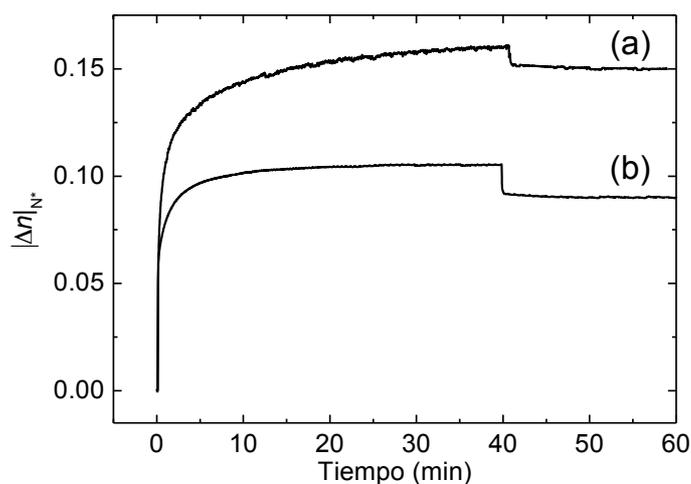


Figura 3.17. Evoluciones de la  $|\Delta n|_{N^*}$  (birrefringencia fotoinducida normalizada al contenido de  $AZO_{\text{unidad}}$  (%wt)) que corresponden con (a) M13 y (b) M11. Las películas fueron irradiadas con luz linealmente polarizada de 488 nm ( $3 \text{ W/cm}^2$ ) durante 40 min a RT.

Tal y como puede observarse en la Figura 3.17, cuando se interrumpe el haz de excitación la birrefringencia decrece dando lugar a valores finales de la  $|\Delta n|_{N^*}$  de 0.15 para la M13 y 0.09 para la M11. Estos valores de equilibrio son parecidos a los que se obtuvieron en sus copolímeros originales aunque el contenido azoico se ha reducido hasta el 0.5 %wt. En el caso de la M13, esto puede deberse a la falta de microsegregación ya observada en el copolímero dendronizado. En el caso de la M11, puede estar relacionado con la existencia de una morfología lamelar dentro de los macrodominios azoicos que resulta similar a la del copolímero original.

### 3.2.3.3. Medidas de dicroísmo lineal

La orientación fotoinducida de las unidades azoicas también ha sido investigada a partir de las medidas de dicroísmo lineal en los compuestos mencionados en el apartado anterior. Los experimentos se han realizado después de

irradiar las películas delgadas con el haz de 488 nm linealmente polarizado durante 300 min y dejarlas después otros 200 min bajo iluminación con el haz de lectura. Los valores del parámetro de orden en el plano ( $\eta$ ) se calculan a partir de la ecuación 1.6 (Capítulo 1). Los resultados se muestran en las Figuras 3.18 y 3.19.

Hay que tener en cuenta que las bandas de absorción  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$  de esta clase de materiales azopoliméricos presentan formas muy diversas, indicando que existen diferentes formas de agregación en las que se encuentran las unidades azobenceno. Este hecho hace que el parámetro de orden, tal y como ha sido definido a lo largo de esta memoria (tomando  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$  en el máximo de cada pico de absorción), proporcione únicamente información cualitativa acerca de la ordenación de los azobencenos dentro de cada sistema polimérico.

El comportamiento dicróico reflejado en las Figuras 3.18 y 3.19 muestra una tendencia que concuerda con la de la birrefringencia descrita en el párrafo anterior. Los dos copolímeros bloque basados en PS (PS10-b-AzoD y PS20-b-AzoD) dan lugar a los valores más bajos de parámetros de orden ( $\eta$ ) alrededor de 0.06. En cambio, los compuestos basados en PMMA (PMMA10-b-AzoD, PMMA20-b-AzoD, PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5) alcanzan valores de hasta 0.35. En la Figura 3.19 se dan los espectros correspondientes a este último copolímero dendronizado como ejemplo representativo ya que son similares a los del PMMA-AzoD3. Los copolímeros bloque PEMA10-b-AzoD y PEMA20-b-AzoD dan lugar a valores intermedios en torno a 0.30 y 0.15, respectivamente.

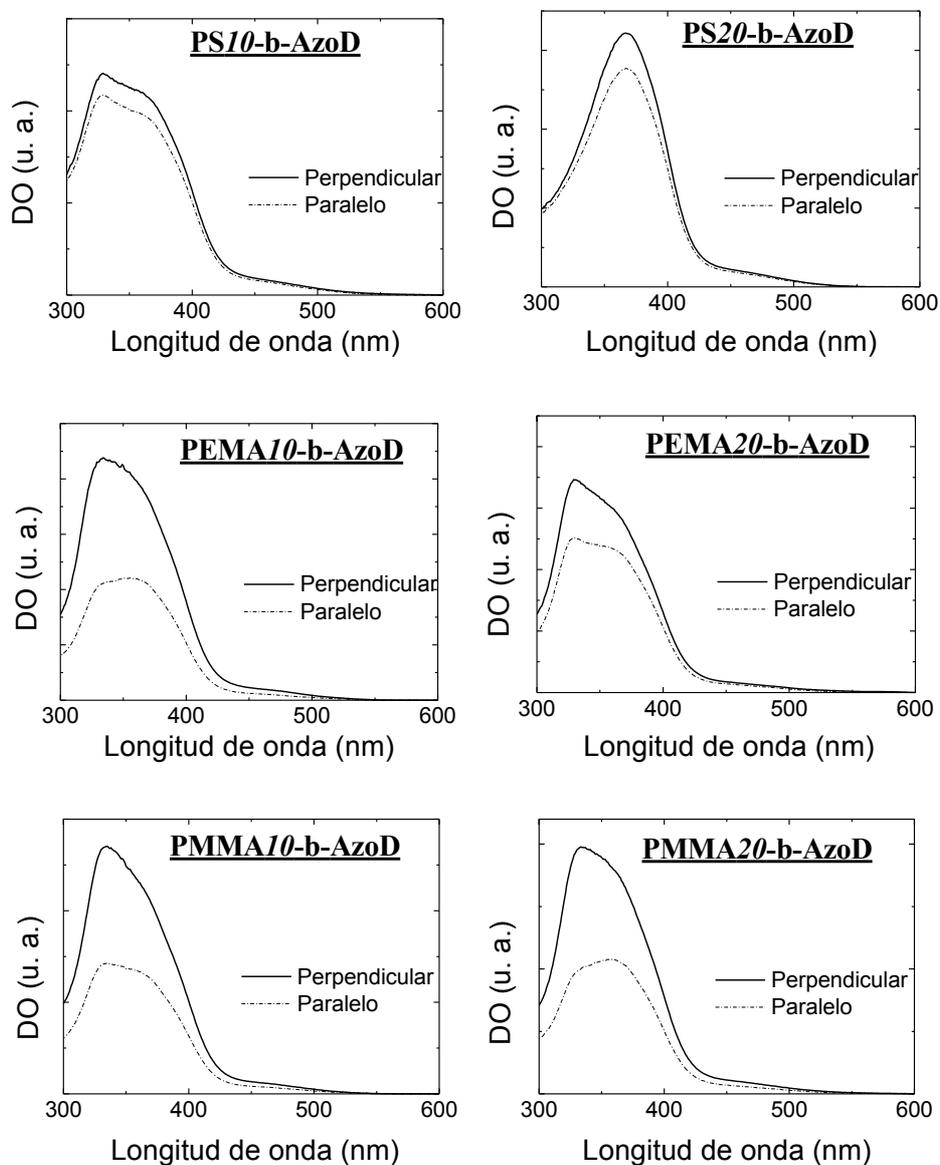


Figura 3.18. Espectros de absorción polarizada para los distintos copolímeros bloque dendrítico-lineal tras ser irradiadas las películas durante 300 min a RT y posterior evolución bajo iluminación con el haz de lectura durante 200 min.

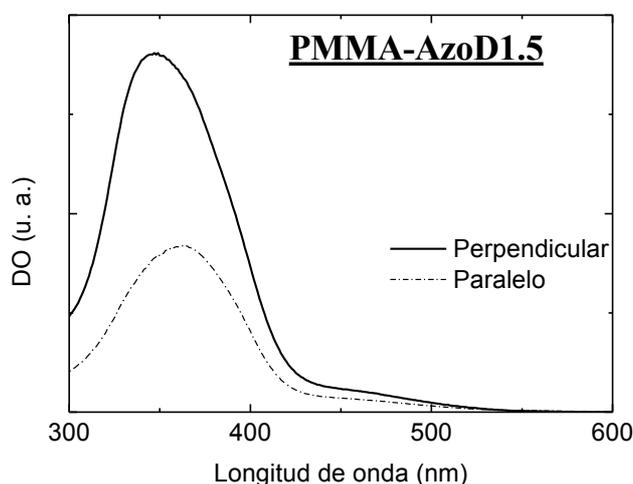


Figura 3.19. Espectros de absorción polarizada para el copolímero dendronizado al azar medidos tras la irradiación con luz linealmente polarizada de 488 nm a RT durante 300 min y posterior evolución bajo iluminación con el haz de lectura durante 200 min.

Finalmente, hemos estudiado el dicroísmo lineal fotoinducido en las mezclas M11 y M13, cuyos espectros de absorción se recogen en la Figura 3.20.

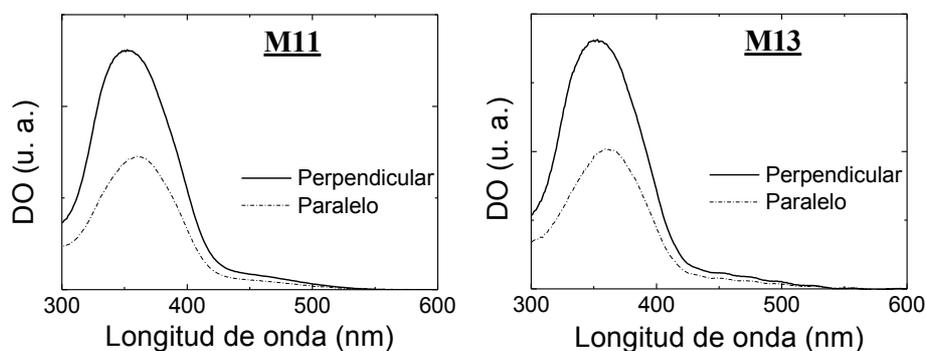


Figura 3.20. Espectros de absorción polarizada y parámetros de orden en el plano ( $\eta$ ) para las mezclas de los distintos copolímeros medidos tras la irradiación con luz linealmente polarizada de 488 nm durante 40 min a RT y posterior evolución bajo iluminación con el haz de lectura durante 20 min.

Los experimentos se han realizado después de irradiar las películas con el haz de 488 nm ( $3\text{W}/\text{cm}^2$ ) linealmente polarizado durante 40 min y dejadas bajo iluminación con el haz de lectura otros 20 min. Como puede observarse, los valores

del parámetro de orden de las dos mezclas se aproximan a los que se obtuvieron con los copolímeros utilizados en su preparación ( $\eta = 0.30$  en ambos casos).

En resumen, los resultados sobre la fotoinducción de anisotropía en los materiales conteniendo azodendrones muestran respuestas ópticas muy diversas, lo que indica que existe una influencia de la matriz polimérica en la que se encuentren dichos azodendrones. En general, se observa que los compuestos metacrílicos han dado lugar al mejor comportamiento fotoinducido. Sin embargo, no es fácil establecer una dependencia de la respuesta fotoinducida con la estructura química, con el peso molecular del bloque lineal o con la morfología y tampoco existe una correlación clara de la birrefringencia y el dicroísmo con las temperaturas de transición de la cadena lineal. En relación a la respuesta óptica de las distintas arquitecturas podemos afirmar que, en el caso de los compuestos con PMMA que hemos estudiado, no existen grandes diferencias entre la estructura dendrítico-lineal y la de polímero dendronizado. En cualquier caso, los valores de la anisotropía óptica fotoinducida, en términos de birrefringencia y dicroísmo, obtenidos en estos materiales han sido menores que los que se alcanzaban en el caso de los copolímeros bloque lineal-lineal PMMA-b-AzoPMMA presentados en el Capítulo 2.

#### **3.2.4. Grabación de redes holográficas de volumen en mezclas de copolímeros azodendríticos**

Para completar la caracterización óptica de los materiales expuestos en este capítulo, constituidos por azodendrones en distintas matrices y arquitecturas poliméricas, se ha investigado la grabación de redes holográficas de volumen mediante pulsos de luz de 488 nm.

Para ello se han utilizado las mezclas (M11 y M13) que contienen el copolímero bloque PMMA<sub>20</sub>-b-AzoD y el copolímero dendronizado PMMA-AzoD<sub>1.5</sub> con sus respectivos homopolímeros. La razón por la que se han elegido estos dos materiales es que mostraban una mayor anisotropía fotoinducida que además es similar a la de sus respectivos copolímeros, Con estas mezclas se han preparado

películas gruesas de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  de espesor. El reducido contenido final de azobenceno (hasta un 0.5% wt) ha permitido obtener películas gruesas con una absorción óptica adecuada en las longitudes de onda de excitación (488 nm) para los estudios de grabación holográfica. Queremos señalar que, en el caso de la M11, la existencia de la macrosegregación observada hace que estas películas tengan mayores niveles de difusión de la luz que las preparadas con la M13 y que, por tanto, sean de peor calidad óptica.

El montaje experimental para la grabación de redes holográficas de polarización y la expresión utilizada para calcular las eficiencias de difracción se han detallado en el Capítulo 1 de esta memoria. Las condiciones de grabación que se han empleado con estos materiales han consistido en un pulso de dos haces de 488 nm circularmente polarizados con polarizaciones ortogonales de 10  $\text{W}/\text{cm}^2$  de densidad de potencia cada uno y 100 ms de duración (densidad de energía de 1  $\text{J}/\text{cm}^2$ ). Como haz de lectura se ha utilizado el láser de 633 nm también polarizado circularmente y se ha comprobado que no tiene influencia en la grabación y evolución de la red de polarización. La duración del pulso se ha establecido en 100 ms para poder comparar con los estudios de grabación de redes holográficas en las mezclas de los copolímeros bloque que se presentaron en el Capítulo 2. Además, se ha comprobado que, si la grabación se lleva a cabo con pulsos más cortos (10 ms), se obtiene una evolución inestable de la eficiencia de difracción y los valores alcanzados son más bajos que en el caso de utilizar 100 ms.

La Figura 3.21 muestra la evolución con el tiempo de la eficiencia de difracción de una red de polarización grabada en películas gruesas de estos materiales (como ejemplo, se representa la gráfica correspondiente a la M13). Las eficiencias de difracción alcanzadas después del pulso de grabación con dos haces de luz resultan ser inestables en ambos casos y el valor inicial obtenido cae hasta aproximadamente un 2% de su valor, lo que da lugar a valores de equilibrio menores que  $10^{-5}$ .

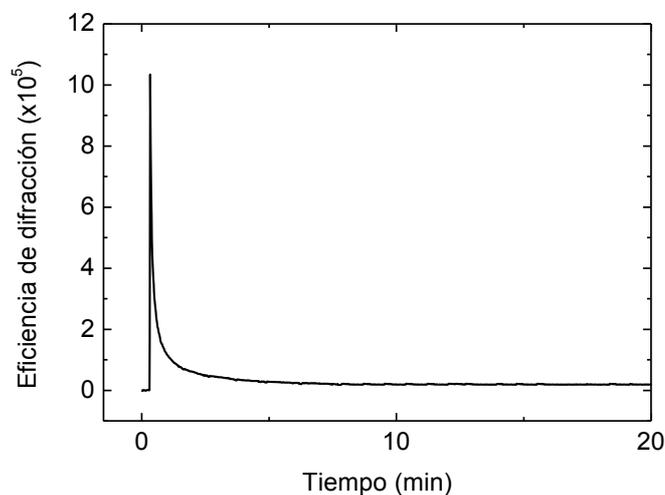


Figura 3.21. Evolución con el tiempo de la eficiencia de difracción de una red de polarización grabada en la M13 ( $500 \mu\text{m}$ ) utilizando condiciones experimentales de  $10 \text{ W/cm}^2$  de densidad de potencia y 100 ms de duración del pulso (densidad de energía de  $1 \text{ J/cm}^2$ ).

Se ha demostrado que utilizando duraciones del pulso similares (100 ms) y altas densidades de energía ( $1 \text{ J/cm}^2$ ) los valores obtenidos son menores que los descritos para las mezclas formadas por un copolímero bloque azoico lineal-lineal y homopolímeros de PMMA (véase el apartado 2.2.4.4 del Capítulo 2). A la vista de estos resultados podemos concluir que las mezclas preparadas con los copolímeros azodendríticos y homopolímeros de PMMA no permiten obtener unos valores de la eficiencia de difracción adecuados para las aplicaciones ópticas que buscamos.

### 3.3. RESUMEN Y CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo, se ha descrito la síntesis (vía reacción CuAAC) y caracterización de copolímeros dendronizados formados por una cadena lineal metacrílica funcionalizada al azar con azodendrones que contienen 16 unidades fotosensibles: PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5. De esta manera, el contenido azoico se ha reducido hasta un 8 %wt y 4 %wt, respectivamente. Hemos estudiado la morfología y la respuesta óptica fotoinducida tanto de estos compuestos como de tres familias de copolímeros bloque dendrítico-lineal (sintetizados en nuestro grupo de investigación, vía CuAAC a partir de los bloques precursores) constituidos por

cadena lineales de un polímero amorfo (PS, PEMA o PMMA) que portan un azodendrón terminal (similar a los utilizados en los copolímeros dendronizados al azar): PS10-b-AzoD, PS20-b-AzoD, PEMA10-b-AzoD, PEMA20-b-AzoD, PMMA10-b-AzoD y PMMA20-b-AzoD. Según los estudios de TEM, los copolímeros dendronizados al azar no muestran una microestructura definida, lo cual se asocia con el bajo contenido azoico presente. En cambio, en todos los copolímeros bloque se observa una morfología lamelar.

Como ya se ha comentado, la anisotropía fotoinducida en estos materiales es en general menor que las de los copolímeros bloque PMMA-b-AzoPMMA descritos en el Capítulo 2. Además, no ha sido posible establecer relaciones claras entre la respuesta óptica fotoinducida y las características de los polímeros (estructura, temperaturas de transición, etc), si bien se ha encontrado que la mejor respuesta corresponde a los polímeros basados en PMMA.

Utilizando mezclas de algunos de estos copolímeros con homopolímeros de PMMA se ha investigado la grabación de redes holográficas de volumen en películas gruesas de estos materiales con pulsos de luz de 488 nm. Hemos demostrado que las redes grabadas con pulsos de 100 ms de duración son inestables y dan lugar a valores bajos de la eficiencia de difracción (menores que  $10^{-5}$ ). Esto contrasta con las mezclas de los copolímeros bloque PMMA-b-AzoPMMA que se estudiaron en el segundo capítulo de esta memoria, en las que se consiguió reducir la duración del pulso hasta 10 ms manteniendo valores de eficiencia mayores que  $10^{-5}$ .

En definitiva, los copolímeros azodendríticos han resultado ser materiales poco ventajosos para ser aplicados en el campo de la grabación holográfica de redes de volumen, con los que no ha sido posible mejorar las propiedades ópticas fotoinducidas de materiales azopoliméricos conseguidas hasta el momento.

### 3.4. PARTE EXPERIMENTAL

En esta última sección se detallan los materiales utilizados en la síntesis de los compuestos y el protocolo sintético llevado a cabo para la obtención de los copolímeros dendronizados al azar y de su precursor metacrílico lineal.

#### 3.4.1 Materiales

A continuación se describen los productos comerciales que se han empleado, así como los sintetizados según lo descrito en la literatura: El metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich, 99%) se pasó a través de una columna de alúmina neutra, se almacenó en CaH<sub>2</sub> y se destiló a vacío antes de la polimerización. Los compuestos *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilentriamina (PMDETA), bromuro de cobre(I) y el iniciador  $\alpha$ -bromoisobutirato de etilo fueron suministrados en Aldrich y se utilizaron sin purificación previa. El tetrahidrofurano (THF) se destiló bajo atmósfera de argón. El compuesto metacrilato de 3-trimetilsilil-prop-2-in-1-ilo fue sintetizado previamente en el grupo de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura.<sup>24</sup> El resto de reactivos disponibles comercialmente fueron suministrados en Aldrich y utilizados sin purificar.

#### 3.4.2. Síntesis y caracterización del precursor metacrílico lineal con grupos alquino dispuestos al azar (PPMA-ran-PPMA)

El procedimiento seguido para la síntesis del precursor lineal PMMA-ran-PPMA se recogió en la Figura 3.7. A continuación, se describe la síntesis y caracterización del PMMA-ran-PPMA-TMS que contiene los triples enlaces protegidos y del copolímero metacrílico lineal PMMA-ran-PPMA tras la reacción de desprotección.

##### 3.4.2.1. Síntesis y caracterización de PMMA-ran-PPMA-TMS

En un tubo *Schlenk* seco y purgado con argón se introduce en primer lugar CuBr (4.0 mg, 30.2  $\mu$ mol) y, seguidamente, el ligando PMDETA (6  $\mu$ L, 30.2  $\mu$ mol) y el

monómero metacrilato de metilo (MMA) (3.74 g, 37.4 mmol) purgando previamente la jeringa con argón. Finalmente, se añaden el monómero metacrilato de 3-trimetilsililprop-2-in-1-ilo (MPA) (73.4 mg, 0.374 mmol) y el iniciador  $\alpha$ -bromoisobutirato (5.9 mg, 30.2  $\mu$ mol) disueltos en una pequeña cantidad de metacrilato de metilo (1 mL). El oxígeno de la mezcla de reacción se elimina mediante tres ciclos de vacío-argón. Tras los ciclos, el *Schlenk* se introduce en un baño de silicona a 90°C y se mantiene en agitación durante 45 min. Una vez transcurrido el tiempo, la mezcla de reacción se enfría rápidamente en nitrógeno líquido para interrumpir la polimerización. A continuación, se diluye con THF y se filtra sobre alúmina neutra. Seguidamente, la disolución se concentra en el rotavapor y se vierte sobre un exceso de metanol (500 mL) precipitando el polímero, que se aísla por filtración. El polímero se seca en el desecador a vacío a una temperatura de 50°C durante 48h. (Rdto. 30%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)  $\delta$  (ppm): 4.62-4.59 (m), 4.13-4.09 (m), 3.59 (s), 2.06-1.81 (m), 1.46-1.40 (m), 1.27-1.21 (m), 1.01-0.83 (m), 0.18 (s).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 1723, 1386, 1239, 1150.

**SEC**:  $M_n = 85600$ ,  $M_w / M_n = 1.19$  (estándares de PMMA).

#### 3.4.2.2. Síntesis y caracterización de PMMA-ran-PPMA

Sobre una disolución de PMMA-ran-PPMA-TMS (1.0 g, 11.7  $\mu$ mol) en THF (10 mL) previamente enfriada en un baño de hielo se adiciona gota a gota una disolución 1,0 M de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en THF (120  $\mu$ L). Transcurrida la adición, la mezcla se deja que alcance temperatura ambiente y se mantiene en agitación durante 12h. La disolución se filtra sobre alúmina neutra, se concentra en el rotavapor y el polímero se precipita en metanol (500 mL). El sólido blanco resultante se seca en el desecador a vacío a una temperatura de 50°C durante 48h. (Rdto. 70%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)  $\delta$  (ppm): 4.64-4.61 (m), 3.59 (s), 2.06-1.81 (m), 1.48-1.40 (m), 1.25-1.21 (m), 1.01-0.83 (m).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 1724, 1387, 1239, 1150.

SEC:  $M_n = 99000$ ,  $M_w / M_n = 1.10$  (estándares de PMMA).

### 3.4.3. Síntesis de los copolímeros dendronizados al azar (PMMA-AzoD3 y PMMA-AzoD1.5)

Los copolímeros dendronizados al azar se sintetizan por acoplamiento directo CuAAC entre el PMMA-ran-PPMA que porta grupos alquino a lo largo de la cadena lineal y dos concentraciones diferentes de azodendrón (AzoD) con un grupo azida en su punto focal. El esquema sintético se recogió en la Figura 3.9.

#### 3.4.3.1. Síntesis y caracterización de PMMA-AzoD3

En un tubo *Schlenk* se introducen con una jeringa previamente purgada con argón el PMMA-ran-PPMA (129.5 mg, 1.31  $\mu\text{mol}$ ), la cantidad de azodendrón (AzoD) necesaria para que reaccionen 5.8 triples enlaces de los 8 que contiene en promedio el PMMA-ran-PPMA (61.6 mg, 7.59  $\mu\text{mol}$ ), CuBr (2.18 mg, 15.17  $\mu\text{mol}$ ), PMDETA (7  $\mu\text{L}$ , 15.17  $\mu\text{mol}$ ) y N,N-dimetilformamida (DMF) (2 mL) desoxigenada. Tras realizar tres ciclos de vacío-argón, la mezcla de reacción se mantiene en agitación bajo atmósfera de argón en un baño de silicona a 45°C durante 6 días. A continuación se añade bencil azida (1.1 %mol de exceso con respecto a los grupos alquino) disuelta en DMF y se deja reaccionar durante 1 día. Transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción se diluye con THF y se pasa por una columna de alúmina neutra. La disolución resultante se precipita en un exceso de metanol y el sólido naranja se seca en el desecador a vacío a una temperatura de 50°C durante 48h.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm): 7.91-7.89 (m), 7.76-7.75 (m), 6.98-6.96 (m), 4.26-4.17 (m), 4.00-3.98 (m), 3.60(s), 2.28 (m), 2.07-1.81 (m), 1.44-1.43 (m), 1.27-1.22 (m), 1.02-0.84 (m).

IR (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2227, 1723, 1599, 1448, 1239, 1138, 840 (Ar).

SEC:  $M_n = 139000$ ,  $M_w / M_n = 1.24$  (estándares de PMMA).

## 3.4.3.2. Síntesis y caracterización de PMMA-AzoD1.5

El procedimiento que se sigue es el mismo que el descrito para PMMA-AzoD3 pero en este caso, se introducen en el *Schlenk* el PMMA-ran-PPMA (191.8 mg, 1.94  $\mu\text{mol}$ ), la cantidad necesaria del azodendrón para que reaccionen 2.4 de los 8 triples enlaces en promedio presentes en la cadena lineal (37.8 mg, 4.66  $\mu\text{mol}$ ), CuBr (1.33 mg, 9.34  $\mu\text{mol}$ ), PMDETA (5  $\mu\text{L}$ , 9.34  $\mu\text{mol}$ ) y N,N-dimetilformamida (DMF) (2 mL) desoxigenada.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm): 7.91-7.90 (m), 7.76-7.75 (m), 6.98-6.96 (m), 4.27-4.17 (m), 4.10-3.98 (m), 3.60 (s), 2.28 (m), 2.03-1.81 (m), 1.43-1.41 (m), 1.27-1.21 (m), 1.02-0.84 (m).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2229, 1723, 1599, 1434, 1239, 1140, 840 (Ar).

**SEC**:  $M_n = 118000$ ,  $M_w / M_n = 1.14$  (estándares de PMMA).

## 3.5. REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> F. Yao, L. -Q. Xu, G. -D. Fu, B. -P. Lin, *Polym. Int.* **2012**, 61, 749-759.
- <sup>2</sup> X. Shen, H. Liu, Y. Li, S. Liu, *Macromolecules* **2008**, 41, 2421-2425.
- <sup>3</sup> F. Wurm, H. Frey, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1-52.
- <sup>4</sup> Z. Shi, H. Lu, Z. Chen, R. Cheng, D. Chen, *Polymer* **2012**, 53, 359-369.
- <sup>5</sup> C. -A. Yang, G. Wang, H. Xie, Q. Wang, H. Zhang, E. Chen, Q. Zhou, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 1149-1159.
- <sup>6</sup> R. Deloncle, A. -M. Caminade *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **2010**, 11, 24-45.
- <sup>7</sup> S. Peleshanko, V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 523-580.
- <sup>8</sup> J. del Barrio, L. Oriol, R. Alcalá, C. Sánchez, *Macromolecules* **2009**, 42, 5752-5760.
- <sup>9</sup> J. del Barrio, L. Oriol, R. Alcalá, C. Sánchez, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, 48, 1538-1550.
- <sup>10</sup> K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1996**, 29, 4167-4171.
- <sup>11</sup> M. R. Leduc, C. J. Hawker, J. Dao, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11111-11118.
- <sup>12</sup> L. I. Costa, G. Storti, M. Morbidelli, X. Zhang, B. Zhang, E. Kasemi, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **2011**, 44, 4038-4048.
- <sup>13</sup> K. O. Kim, T. -L. Choi, *Macro Lett.* **2012**, 1, 445-448.
- <sup>14</sup> M. Yoshida, Z. M. Fresco, S. Ohnishi, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2005**, 38, 334-344.
- <sup>15</sup> H. Yu, D. Schlüter, B. Zhang, *Macromolecules*, **2012**, 45, 8555-8560.
- <sup>16</sup> I. Gitsov, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1200-1202.
- <sup>17</sup> A. Desai, N. Atkinson, J. R. F. Rivera, W. Devonport, I. Rees, S. E. Branz, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1033-1044.

- <sup>18</sup> C. Schüll, L. Nuhn, C. Mangold, E. Christ, R. Zentel, H. Frey, *Macromolecules*, **2012**, 45, 5901-5910.
- <sup>19</sup> B. Helms, J. L. Mynar, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15020-15021.
- <sup>20</sup> P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Dharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3928-3932.
- <sup>21</sup> C. Hua, S. -M. Peng, C. -M. Dong, *Macromolecules* **2008**, 41, 6686-6695.
- <sup>22</sup> E. Blasco, J. del Barrio, M. Piñol, L. Oriol, C. Berges, C. Sánchez, R. Alcalá, *Polymer* **2012**, 53, 4604-4613.
- <sup>23</sup> I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffman, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2003**, 36, 9373-9382.
- <sup>24</sup> V. Ladmiral, G. Mantovani, G. J. Clarkson, S. Cauet, J. L. Irwin, D. M. Haddleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4823-4830.

## Capítulo 4

Copolímeros bloque lineal-lineal

PMMA-b-AzoPE y mezclas

poliméricas



#### 4.1. OBJETIVOS, MATERIALES Y NOMENCLATURA

A lo largo de los capítulos anteriores, hemos presentado dos tipos de materiales poliméricos fotosensibles conteniendo azobenceno: por un lado, los copolímeros bloque con estructura lineal-lineal basados en PMMA y AzoPMMA y, por otro, los copolímeros bloque dendrítico-lineal y los copolímeros dendronizados al azar. Con ellos hemos investigado su comportamiento en relación con el almacenamiento óptico de información a través de la inducción de anisotropía fotoinducida y la generación de redes holográficas de volumen. En este capítulo vamos a presentar los resultados obtenidos en estudios similares llevados a cabo en polímeros y mezclas poliméricas conteniendo azopoliésteres.

##### 4.1.1. **Objetivos**

Los homopolímeros de azopoliéster, en los que cada unidad repetitiva de poliéster porta un grupo azobenceno, han sido ampliamente estudiados desde la década de los 90 como medios para la grabación holográfica.<sup>1-19</sup> La estructura química de los azopoliésteres permite modificar la longitud de los espaciadores tanto de la cadena principal como de la cadena lateral, los sustituyentes de las unidades azoicas y el peso molecular del homopolímero, dando lugar a diferentes compuestos y diferentes comportamientos fotoinducidos.<sup>6,7,13,14</sup>

Muchos de los poliésteres estudiados presentan un carácter cristal líquido con bajas temperaturas de transición vítrea (algunas por debajo de RT), como es el caso del material en que hemos centrado nuestros estudios, en comparación con otros sistemas poliméricos como los basados en cadenas metacrílicas. En los estudios realizados sobre poliésteres, se han conseguido valores elevados y estables de la anisotropía fotoinducida cuando se iluminan con luz linealmente polarizada (valores de birrefringencia y dicroísmo de 0.3 y 0.8, respectivamente).<sup>8</sup>

En estos materiales también se han llevado a cabo grabaciones de redes holográficas estables con altos valores de las eficiencias de difracción, asociados tanto

a modulación en el índice de refracción (redes de intensidad y de polarización), como al transporte de material polimérico que da lugar a una modulación periódica del relieve en la superficie de las películas.<sup>1-4,10,11</sup> Se ha observado asimismo que existe una fenomenología muy diversa en los procesos de grabación de redes holográficas (influencia de la temperatura, influencia de la pre-irradiación con luz UV, procesos bifotónicos, etc...), lo cual les hace ser materiales interesantes desde un punto de vista tanto básico como aplicado.<sup>12-19</sup>

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con estos compuestos poliméricos hasta el momento y siguiendo una estrategia similar a la de los capítulos anteriores, hemos preparado copolímeros bloque que contienen un bloque de azopoliéster y otro bloque formado por un polímero que no absorbe luz a las longitudes de onda de trabajo (PMMA). Al contrario de lo observado en los polímeros basados en unidades azometacrílicas, la respuesta de estos copolímeros bloque es bastante menor que la del homopolímero. Por ello, en segundo lugar se ha mezclado uno de estos copolímeros bloque con un homopolímero de azopoliéster similar al que conforma el bloque pero de peso molecular algo menor. De esta forma, se pretende modificar la microestructura y mejorar la respuesta fotoinducida del copolímero bloque. Finalmente, y con la idea de disminuir la concentración de azobenceno para poder fabricar películas gruesas de varios centenares de micras con una densidad óptica adecuada, se han preparado distintas mezclas (con contenidos de la unidad azobenceno del 0.1 %wt) y se ha investigado la grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen con pulsos de luz de 488 nm.

El trabajo que se presenta en este capítulo puede resumirse en los siguientes puntos:

- Síntesis y caracterización de copolímeros bloque formados por bloques de azopoliéster y de PMMA. Estudio de sus propiedades térmicas y mesomorfas, así como de su morfología y respuesta óptica fotoinducida.

- Preparación de mezclas de uno de estos copolímeros bloque con un homopolímero de azopoliéster de menor peso molecular que el del bloque azoico en el copolímero bloque. Estudio de las modificaciones en la morfología y en las propiedades ópticas fotoinducidas con respecto al copolímero bloque.
- Preparación de dos tipos de mezclas con un contenido de azobenceno reducido hasta el 0.1 %wt de unidad azo: las mezclas constituidas por el copolímero bloque, el homopolímero de azopoliéster y PMMA (mezclas ternarias), y las que solamente contienen el homopolímero de azopoliéster y PMMA (mezclas directas).
- Generación y multiplexado de redes holográficas de volumen en películas gruesas de dichas mezclas. Estudio de la influencia de la luz roja (633 nm) y azul (488 nm) en el proceso de grabación de las redes.

#### **4.1.2. Materiales y nomenclatura**

En esta sección se muestra la estructura química de los copolímeros bloque PMMA-b-Azopoliéster, el planteamiento seguido para su síntesis y la nomenclatura utilizada. Además, se presentarán las diferentes mezclas (composición, nomenclatura y preparación) que se han empleado para los estudios de generación de anisotropía óptica en películas delgadas, así como para la grabación de redes holográficas de volumen en películas gruesas.

##### 4.1.2.1. Copolímeros bloque

La síntesis de los copolímeros bloque y de sus precursores (el homopolímero azoico de poliéster y el homopolímero de PMMA) se llevó a cabo durante una estancia en el laboratorio del profesor Søren Hvilsted de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) en Copenhague. Los polímeros azoicos que hemos obtenido son mezcla de copolímeros bloque de los tipos AB (dibloques) y ABA (tribloques), donde A representa el bloque de PMMA y B el bloque de azopoliéster. En todos los casos

reportados en esta memoria el componente mayoritario en la mezcla ha resultado ser el copolímero bloque AB, como se comentará más adelante. En la Figura 4.1 se muestra la estructura química correspondiente a este copolímero.

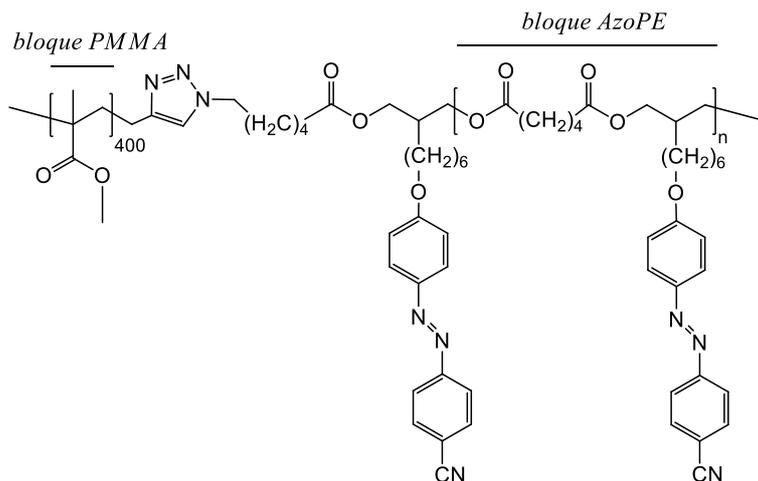


Figura 4.1 Estructura química de los copolímeros bloque PMMA-b-AzoPE con estructura AB.

Al igual que en otros compuestos mencionados en los capítulos anteriores, la síntesis de estos copolímeros bloque se realiza mediante acoplamiento de los bloques precursores previamente sintetizados, a través de una reacción de tipo *click*: la cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos catalizada por cobre(I) (CuAAC). La metodología empleada consiste, en sintetizar por un lado el bloque de azopoliéster funcionalizado con grupos azida terminales y por otro el bloque de PMMA con un grupo alquino terminal que, finalmente, son acoplados mediante la reacción CuAAC.

Para la síntesis del precursor azoico se prepara el azopoliéster funcionalizado con grupos hidroxilo terminales (*HO-PE<sub>x</sub>-OH*) a través de una reacción de policondensación entre un diol, que porta la unidad azo, y un éster fenólico formado por una cadena alifática de cuatro carbonos (adipato de difenilo). Tanto en este compuesto como en los homólogos con grupos bromuro y azida que se comentan a continuación, *x* representa el peso molecular promedio aproximado (*M<sub>n</sub>*) del poliéster en kDa. Se han sintetizado dos azopoliésteres con *x* = 5 y 10 con el fin de comparar las propiedades ópticas en función del contenido azoico. La razón por la cual este bloque

se sintetiza con dos grupos hidroxilo (OH) terminales provenientes del diol se debe a que, de esta forma, se alcanza un mayor grado de control sobre la estructura química del poliéster después de la policondensación, como se comentará más adelante. El siguiente paso de la ruta sintética consiste en funcionalizar los grupos hidroxilo terminales con un derivado bromado para dar lugar al azopoliéster **Br-PEX-Br** y, seguidamente, sustituir los grupos bromuro por azidas para obtener **N<sub>3</sub>-PEX-N<sub>3</sub>**. La estructura química del poliéster terminado en azida se representa en la Figura 4.2 (a).

En segundo lugar, el precursor metacrílico **PMMA40** (Figura 4.2 (b)) se sintetiza mediante una polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), que permite ejercer un elevado control sobre el peso molecular y su distribución estadística. Se ha preparado un PMMA con un peso molecular promedio de 40 kDa (indicado en su nomenclatura) e índice de polidispersidad de 1.21 (obtenidos por SEC, como se verá en el siguiente apartado). Un peso molecular demasiado bajo podría dar lugar a películas de mala calidad, como lo observado en los Capítulos 2 y 3, en cambio, si se elige demasiado alto la baja fracción de volumen del bloque azoico podría dificultar que se produzca una microsegregación de fases.

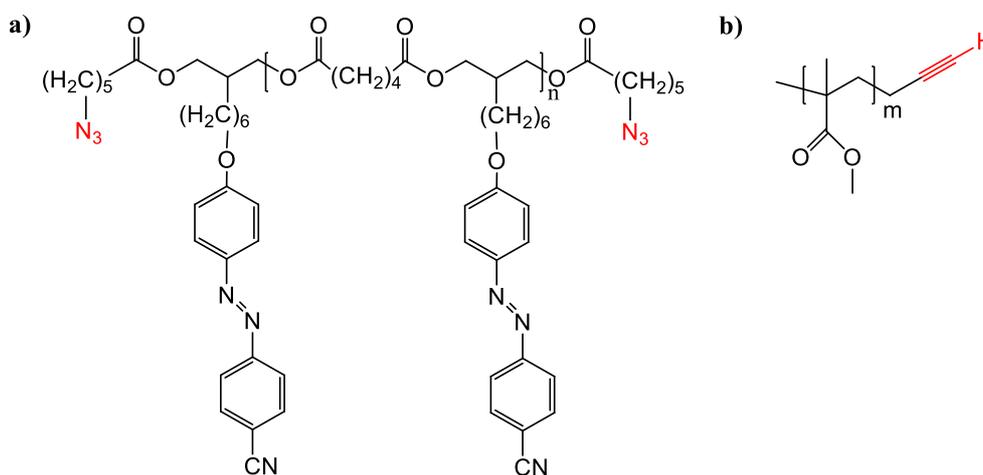


Figura 4.2 Estructura química del azopoliéster funcionalizado con grupos azida terminales, **N<sub>3</sub>-PEX-N<sub>3</sub>** (a) y del PMMA funcionalizado con un grupo alquino terminal, **PMMA40** (b).

Para terminar, se lleva a cabo la reacción de acoplamiento entre los bloques precursores funcionalizados con grupos azida y alquino terminales, dando lugar

mayoritariamente a copolímeros bloque AB con una pequeña concentración de copolímeros bloque ABA, tal y como se explicará más adelante. Se utilizan dos longitudes de la cadena de azopoliéster diferentes ( $M_n = 5000$  g/mol y  $M_n = 10000$  g/mol aproximadamente, obtenidos por SEC) y un mismo PMMA de peso molecular de 40000 g/mol en ambos casos (por tanto, dos contenidos de azobenceno distintos). La nomenclatura utilizada para dichos bloques ha sido **PMMA40-b-AzoPE5** y **PMMA40-b-AzoPE10**, respectivamente, donde los números representan los pesos moleculares promedio en kDa de los bloques de PMMA y de azopoliéster (AzoPE).

#### 4.1.2.2. Mezclas poliméricas

Como ya hemos señalado, se han preparado diferentes tipos de mezclas poliméricas. Dado que los copolímeros bloque no presentan buenas propiedades fotoinducidas, se intentó mejorar su respuesta mediante la adición de un homopolímero azoico. Así, el primer tipo de mezclas consiste en añadir al copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 cantidades crecientes de un homopolímero de azopoliéster (AzoPE7) con  $M_n = 7$  kDa que tiene una estructura similar a la del bloque azoico pero menor peso molecular. Este compuesto también fue sintetizado en la DTU mediante una policondensación, de la misma forma que los compuestos *HO-PE<sub>x</sub>-OH* ( $x = 5$  y  $10$ ). Con las mezclas preparadas (**M14**, **M15** y **M16**, descritas en la Tabla 4.1) se han llevado a cabo estudios de fotoinducción de anisotropía en películas delgadas (de unas pocas micras de espesor). Con estas mezclas la respuesta fotoinducida mejoraba con respecto al copolímero bloque y se obtenían valores mayores de la anisotropía conforme aumentaba el %wt de azobenceno añadido.

El segundo tipo de mezclas se ha preparado añadiendo un homopolímero de PMMA a la mezcla M16, que es la que dio lugar a la mayor respuesta fotoinducida. El contenido final de azobenceno de esta mezcla ternaria se ha reducido hasta el 0.1 %wt. El peso molecular del PMMA añadido ( $M_n = 30000$  g/mol) se ha elegido parecido al del mismo bloque en el copolímero ( $M_n = 40000$  g/mol) para favorecer la compatibilidad en la mezcla, dando lugar a la mezcla ternaria **M17**.

Puesto que en esta mezcla la mayor parte del azobenceno proviene del homopolímero de azopoliéster, el tercer tipo de mezclas consiste en una mezcla directa compuesta únicamente por el mismo homopolímero de azopoliéster (AzoPE7) y un homopolímero de PMMA (**M18**). De esta manera, se pretende explorar sistemas en los que no son necesarios copolímeros bloque con una síntesis compleja. En este caso, se ha utilizado un homopolímero PMMA con  $M_n = 90000$  que, posteriormente, da lugar a películas gruesas de mejor calidad (véase el apartado 4.2.4.1). A partir de las mezclas M17 y M18, se han preparado películas gruesas (de varios centenares de micras) con una absorción óptica adecuada para ser utilizadas en la grabación de redes holográficas de volumen. En la Tabla 4.1 se resume la nomenclatura utilizada en las mezclas y su composición (homopolímero de azopoliéster, homopolímero de PMMA y copolímero bloque), así como los contenidos finales de la unidad azoica (%wt). Entre paréntesis se recogen los porcentajes (%wt) del contenido azoico total en la mezcla que provienen del PMMA40-b-AzoPE10 y del AzoPE7. De esta forma, una mezcla que contenga un 80 y un 20, respectivamente, significa que el 80 %wt del contenido de azoico de la mezcla proviene del copolímero bloque y un 20 %wt del homopolímero añadido.

	Copolímero bloque	$M_n$ (g/mol) homopolímero AzoPE7	$M_n$ (g/mol) homopolímero PMMA <sup>b</sup>	%wt AZO <sub>unidad</sub>
<b>M14</b>	PMMA40-b-AzoPE10 (80) <sup>a</sup>	7000 (20) <sup>a</sup>	-	13
<b>M15</b>	PMMA40-b-AzoPE10 (50)	7000 (50)	-	18
<b>M16</b>	PMMA40-b-AzoPE10 (20)	7000 (80)	-	30
<b>M17</b>	PMMA40-b-AzoPE10 (20)	7000 (80)	30000	0.1
<b>M18</b>	-	7000	90000	0.1

<sup>a</sup>Los números entre paréntesis corresponden al porcentaje (%wt) del contenido azoico total que proviene del copolímero bloque o del homopolímero de azopoliéster.

<sup>b</sup>Los homopolímeros de PMMA utilizados son estándares comerciales con índices de polidispersidad cercanos a 1.

Tabla 4.1. Componentes con los que se preparan las mezclas poliméricas estudiadas (el homopolímero de azopoliéster, el homopolímero de PMMA y el copolímero bloque) y su contenido final de la unidad azoica (%wt).

La forma de preparar las diferentes mezclas descritas previamente consiste en disolver en diclorometano los componentes correspondientes en las proporciones adecuadas a cada mezcla. La disolución final se filtra utilizando un filtro de membrana de PTFE de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y el disolvente se evapora a RT durante al menos 24 h. A partir de los materiales evaporados, se preparan las películas delgadas o gruesas, según el procedimiento descrito en el Capítulo 1.

## 4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se describen las rutas sintéticas que hemos seguido para preparar los copolímeros bloque PMMA-b-AzoPE y su caracterización estructural. En el apartado 4.4 (parte experimental) se recogen los detalles relativos a su caracterización estructural y al procedimiento experimental empleado. Por otro lado, se comenta la caracterización desde el punto de vista de sus propiedades térmicas, mesomorfas y morfológicas, tanto de los copolímeros bloque como de algunas de las distintas mezclas. Para finalizar, se presentan los resultados obtenidos en cuanto al estudio de la anisotropía óptica (birrefringencia y dicroísmo) en películas delgadas y a la grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen en películas gruesas.

### 4.2.1. Síntesis y caracterización estructural de los copolímeros bloque

La preparación de los copolímeros bloque se ha llevado a cabo sintetizando primero los bloques precursores por separado, que finalmente son acoplados mediante una reacción CuAAC. La estructura química de los dos copolímeros bloque, así como de sus precursores, se ha investigado mediante las técnicas de FTIR y RMN-<sup>1</sup>H cuyos resultados se recogen en la parte experimental de este capítulo (en algunos casos también se han utilizado las técnicas RMN-<sup>13</sup>C, HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*)). Por otro lado, la técnica de SEC ha permitido estudiar la distribución de pesos moleculares en los copolímeros bloque finales.

#### 4.2.1.1. Síntesis y caracterización estructural del precursor de azopoliéster ( $N_3$ -PE $x$ - $N_3$ )

Ya se ha comentado que el primer paso de la ruta sintética consiste en obtener el poliéster con dos grupos hidroxilo situados en los extremos del polímero que, seguidamente, son sustituidos por grupos bromuro y finalmente por grupos azida. El bloque **HO-PE $x$ -OH** se prepara mediante un proceso de policondensación en presencia de carbonato potásico (reacción de transesterificación catalizada por una base) entre el diol, funcionalizado con las unidades azobenceno, y el éster (difencil adipato). El procedimiento utilizado anteriormente por el grupo del profesor Hvilsted,<sup>1</sup> consiste en introducir los productos de partida en el matraz de reacción en proporciones estequiométricas, dando lugar a polímeros lineales en cuyos extremos hay bien grupos terminales hidroxilo, bien fenilo o ambos (uno en cada extremo de la cadena). En nuestro caso se empleó un pequeño exceso del diol con respecto al éster (1.22/1 y 1.16/1) para obtener **HO-PE5-OH** y **HO-PE10-OH**, respectivamente. De esta manera, la reacción se fuerza hacia la formación mayoritaria del poliéster con dos grupos hidroxilo como grupos terminales.

Este método proporciona un mayor control sobre los grupos terminales de los sucesivos poliésteres (bromo y azida). La caracterización de los grupos terminales de los distintos poliésteres resulta posible mediante técnicas de RMN gracias a que el grado de polimerización se mantiene relativamente bajo (menor que 25) y se pueden detectar con claridad las señales correspondientes (como se mostrará más adelante en la Figura 4.4). El resto de condiciones experimentales utilizadas han sido similares al protocolo sintético reportado previamente por Hvilsted y colaboradores.<sup>1</sup> A continuación, en la Figura 4.3 se representa el esquema sintético seguido para la preparación de los azopoliésteres terminados en grupos hidroxilo (señalados en color rojo).

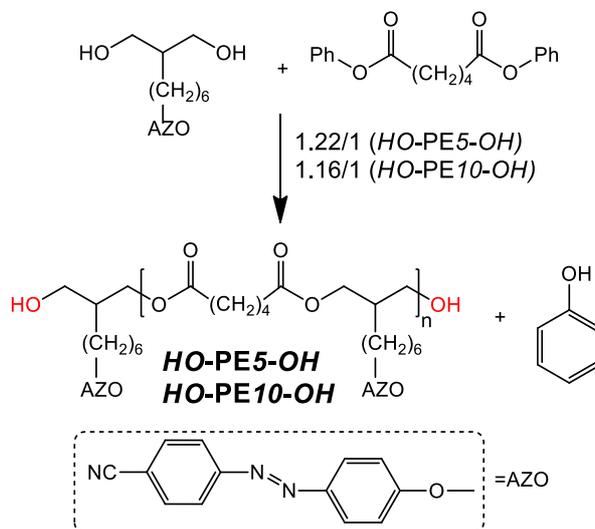


Figura 4.3. Esquema sintético de la reacción de policondensación para obtener los azopoliésteres terminados en grupos hidroxilo (HO-PE $x$ -OH).

El proceso de policondensación se llevó a cabo a 130°C y presión reducida de aire (3-30 mbar) en ausencia de disolvente, utilizando un matraz de cuello largo. En primer lugar, el diol y el éster se fundieron en el matraz, que se introdujo en un baño de silicona a 130°C y una vez fundidos, se añadió el catalizador ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). El matraz se conectó a un sistema de vacío en el cual es posible controlar la presión. Seguidamente, se disminuyó la presión en el sistema para comenzar la polimerización y el matraz se iba girando periódicamente de forma manual para favorecer una mezcla homogénea. Al cabo de aproximadamente una hora, se observó la presencia de un sólido cristalino incoloro (fenol) que, después de sublimar, se fue depositando sobre la zona del cuello del matraz que se encuentra a menor temperatura que su punto de fusión. La salida del fenol de la mezcla de reacción permitió que la reacción se desplace hacia la formación del poliéster.

La baja presión dentro del matraz durante el proceso podía provocar salpicaduras de los reactivos a las paredes del mismo como consecuencia de la salida brusca de burbujas del fundido, especialmente en esta primera etapa en la que la viscosidad no era muy elevada. Esto podía modificar la proporción no estequiométrica diol/éster introducida al principio en el seno de la reacción, ya que la mezcla puede no

ser perfectamente homogénea. Para asegurar que el pequeño exceso de diol se mantenía en la mezcla, el matraz se desconectó del sistema y los restos de los reactivos dispersos por las paredes se arrastraron con la ayuda de una pequeña cantidad de cloroformo. El disolvente se eliminó por completo de la mezcla mediante calentamiento del matraz con una decapadora de aire caliente. De lo contrario, al reducir de nuevo la presión del sistema para continuar la polimerización podría producirse la evaporación brusca del mismo y podrían tener lugar nuevas salpicaduras de la mezcla por las paredes del matraz. En ese caso, sería necesario repetir de nuevo este proceso. A continuación, el matraz se conectó al sistema de vacío reduciendo de nuevo la presión, se calentó a 130°C y se giró manualmente en varias ocasiones. Se observó que la mezcla incrementaba su viscosidad como consecuencia del aumento del grado de polimerización del poliéster. Para estimar el peso molecular alcanzado, se extrajeron muestras de la mezcla para inyectarlas en SEC y la reacción se continuó el tiempo necesario hasta que el peso molecular alcanzaba el valor deseado (alrededor de 5 kDa y 10 kDa para los dos poliésteres sintetizados).

Una vez desconectado el reactor del sistema y enfriado hasta RT, el producto resultante se disolvió en THF y se precipitó en un exceso de heptano. Después de filtrarlo, se lavó varias veces con metanol frío (4-6°C) para eliminar posibles restos de monómeros y se secó a vacío durante 24 h a RT. De esta manera, se obtienen los azopoliésteres funcionalizados con dos grupos hidroxilo en los extremos terminales *HO-PE5-OH* y *HO-PE10-OH*.

En el marco de nuestra investigación, resulta de interés el estudio de la influencia del peso molecular del azopoliéster. Por ello, se exploró la posibilidad de alcanzar un mayor peso molecular con grupos hidroxilo terminales. No obstante, esto presenta dificultades inherentes a este tipo de polimerización (policondensación) que pueden limitar tanto el peso molecular alcanzado como el control sobre el mismo, tal y como se comenta a continuación.

En una reacción de policondensación, el grado de polimerización ( $\bar{X}_n$ ) del azopoliéster viene dado por la siguiente ecuación:<sup>20</sup>

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde  $r$  corresponde con la proporción de los monómeros ester/diol y  $p$  con la conversión de la reacción. Si suponemos que la conversión es prácticamente 1, la ecuación puede convertirse en la siguiente: <sup>20</sup>

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Sin embargo, en la práctica la conversión de la polimerización puede aproximarse a la unidad pero nunca resulta ser 1 y se comprueba que aumenta con el tiempo de reacción. Además, en nuestro caso hemos utilizado un exceso de diol que define una proporción no estequiométrica ( $r$ ) menor que 1, lo que a su vez limita el aumento del grado de polimerización. Por tanto, ambos parámetros deberían de ser controlados con el fin de ajustar el grado de polimerización del azopolíéster en un valor predeterminado, lo cual ha resultado ser de extrema dificultad empleando las condiciones experimentales descritas más arriba. Se ha demostrado que pequeños cambios en los parámetros  $r$  o  $p$  (debidos a la pesada de los monómeros, a su incorporación en el matraz, a su mezcla en ausencia de disolvente, a posibles salpicaduras durante la polimerización por las paredes internas del matraz, a la cantidad de catalizador utilizada o al tiempo de reacción) resultan en cambios extremadamente significativos en  $\bar{X}_n$ . <sup>20</sup> Los estudios preliminares para obtener mayores pesos moleculares permiten concluir que es necesario un mejor control de los parámetros de reacción y modificaciones del montaje experimental para la policondensación, lo cual no pudo realizarse en el marco de la estancia.

A partir de la espectroscopia de RMN es posible confirmar que los azopolíésteres obtenidos tras la reacción de policondensación contienen mayoritariamente dos grupos hidroxilo como grupos terminales. La Figura 4.4 (a) muestra como ejemplo el espectro RMN-<sup>1</sup>H de HO-PE10-OH, en el que se asignan las señales de algunos protones del azopolíéster y puede observarse la señal

correspondiente a los protones metilénicos junto a los grupos hidroxilo a 3.6 ppm (véase la parte experimental).

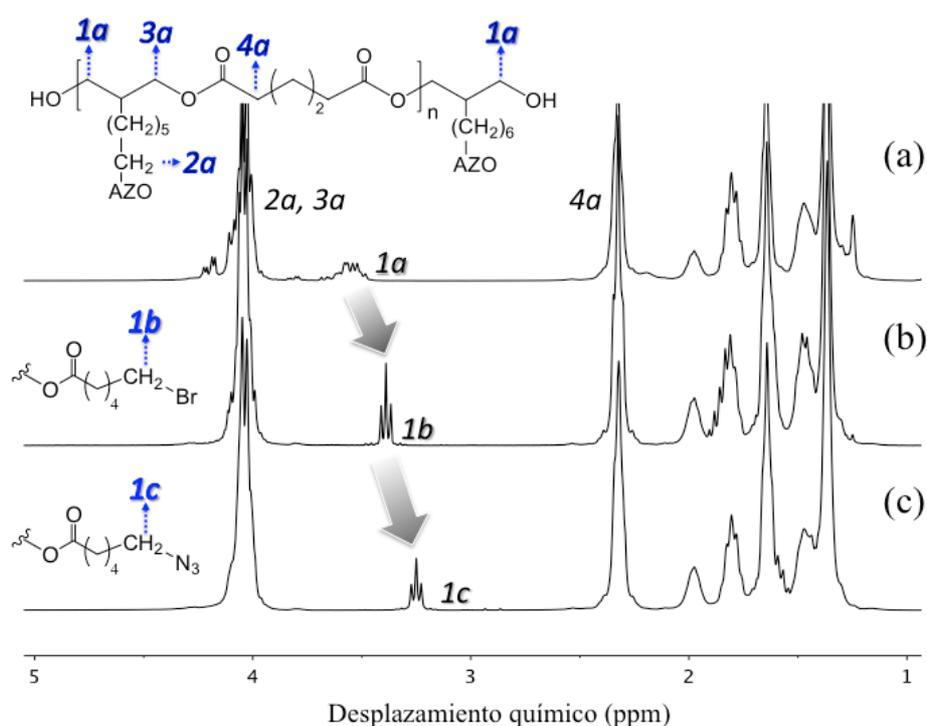


Figura 4.4. Superposición de espectros RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los poliésteres *HO-PE10-OH* (a), *Br-PE10-Br* (b) y *N<sub>3</sub>-PE10-N<sub>3</sub>* (c). (En estos dos últimos se asignan únicamente las señales correspondientes a los protones metilénicos a los que se unen los grupos bromuro y azida terminales, ya que la asignación del resto de señales es similar a la del poliéster (a)).

Por otro lado, el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  permite a su vez verificar que no se han incorporado grupos fenilo en las terminaciones de los polímeros, por la ausencia del pico correspondiente al carbono bencénico más cercano al oxígeno del fenilo (en torno a 150 ppm). Esta situación correspondería con la utilización de una proporción estequiométrica azodiol-adipato de difenilo, en lugar de un exceso de azodiol.

La siguiente etapa en la preparación del bloque de azopoliéster consiste en modificar los grupos terminales hidroxilos y convertirlos en grupos bromuro a través de una reacción de esterificación con el ácido 6-bromohexanoico, en presencia de trifetilfosfina (TEAP) y azodicarboxilato de dietilo (DEAD) (reacción de Mitsunobu <sup>21,22</sup>) a RT bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurridas 24 h, las

disoluciones se precipitaron en heptano y seguidamente en metanol, lo que facilita la eliminación de las cadenas más cortas de azopoliéster, que continúan en disolución. De esta manera, se obtienen los compuestos **Br-PE $x$ -Br** en forma de sólidos naranjas. En un primer intento, se optó por utilizar el cloruro de tosilo en lugar de este derivado de bromo, ya que los tosilatos resultan ser buenos grupos salientes, lo que favorece la posterior reacción de sustitución nucleófila para obtener el derivado azida del poliéster. Sin embargo, este procedimiento no dio buen resultado y se descartó, ya que una parte importante de los grupos hidroxilo terminales no fueron sustituidos por tosilo, tal y como se comprobó por RMN- $^1\text{H}$ .

Finalmente, el derivado de bromo del azopoliéster se convirtió en el derivado azida (**N $_3$ -PE $x$ -N $_3$** ) a través de una sustitución nucleófila con  $\text{NaN}_3$  en N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C durante 24 h. Una vez que la disolución se enfrió hasta RT, los polímeros se aislaron por precipitación en metanol y agua (10:1), completando así la síntesis de los primeros precursores de los copolímeros bloque. En la Figura 4.5 se representa esquemáticamente el protocolo sintético que se lleva a cabo para la obtención de los azopoliésteres funcionalizados con grupos bromuro y con azida.

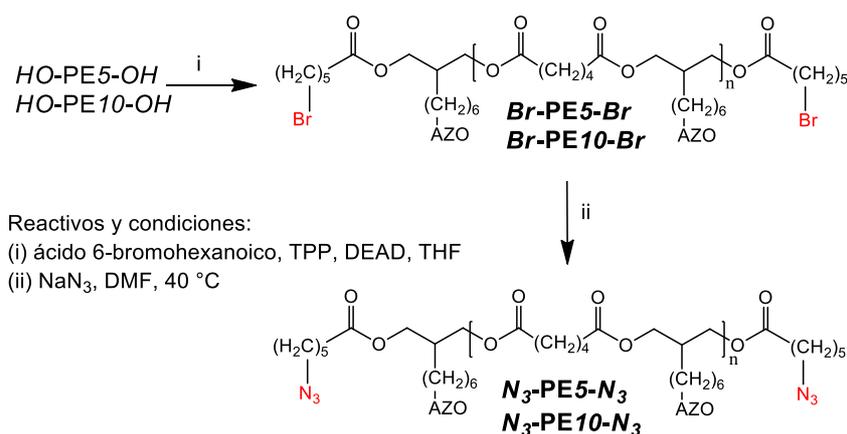


Figura 4.5. Esquema sintético para la obtención de los precursores azopoliésteres terminados en azidas a partir de los que terminan en grupos hidroxilo. (El grupo AZO mostrado en el esquema se definió en la Figura 4.3).

A partir de los experimentos de RMN-<sup>1</sup>H se comprueba que la reacción de esterificación de *HO-PE<sub>x</sub>-OH* para obtener los poliésteres *Br-PE<sub>x</sub>-Br* tiene lugar a través de una conversión prácticamente cuantitativa de los grupos hidroxilo al derivado bromado. En la Figura 4.4 (b) se puede observar que la señal correspondiente a los protones metilénicos al lado de los grupos hidroxilo terminales en los compuestos *HO-PE<sub>x</sub>-OH* ( $\delta = 3.6$  ppm, Figura 4.4 (a)) desaparece, al mismo tiempo que aparece una señal con un desplazamiento químico de 3.4 ppm, que corresponde con los protones metilénicos terminales junto a los grupos bromuro. También se han realizado experimentos HSQC que muestran que la señal del protón a 3.6 ppm (correlacionada con la señal del carbono metilénico a 62.4 ppm) desaparece por completo y se observa una nueva señal del protón a 3.4 ppm (correlacionada con la del carbono a 35.5 ppm).

Por otro lado, los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y HSQC de los poliésteres *N<sub>3</sub>-PE<sub>x</sub>-N<sub>3</sub>* demuestran que la reacción de sustitución de los grupos bromuro por grupos azida también se lleva a cabo de manera prácticamente cuantitativa y que se mantiene la difuncionalización de los grupos terminales. Tras dicha reacción, se comprueba que la señal debida a los protones presentes en el grupo metileno al que se unen los grupos bromuro, que aparecía a  $\delta = 3.4$  ppm, se desplaza completamente hasta  $\delta = 3.2$  ppm (Figura 4.4 (c)), donde aparece una señal que corresponde con los protones metilénicos junto a los grupos azida. Por su parte, el espectro HSQC muestra la desaparición completa de la señal comentada en el párrafo anterior y la aparición de una nueva señal del protón a 3.2 ppm (correlacionada con la del carbono metilénico a 50.1 ppm).

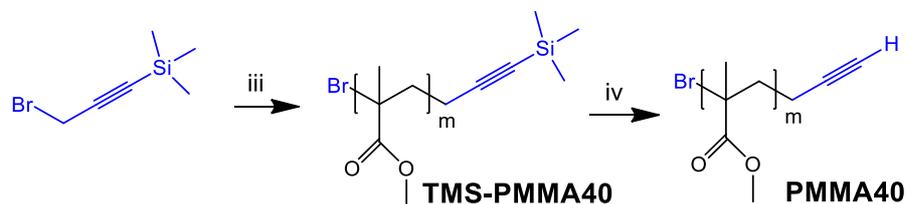
#### 4.2.1.2. Síntesis y caracterización estructural del precursor de PMMA funcionalizado con un grupo alquino terminal (PMMA40)

El bloque de PMMA se sintetiza funcionalizado con un grupo alquino terminal protegido, el cual se desprotege previamente a la reacción de acoplamiento entre ambos precursores, al igual que se describió para otros compuestos metacrílicos con grupos alquino reportados en esta memoria. El procedimiento se lleva a cabo

partiendo de un iniciador funcionalizado con un triple enlace protegido (bromuro de 3-trimetilsilil propargilo). La protección del triple enlace evita reacciones de homoacoplamiento entre alquinos, tal y como se ha comentado en capítulos anteriores.

La polimerización transcurre por medio de una reacción ATRP convencional de metacrilato de metilo destilado a vacío (almacenado en atmósfera de nitrógeno a -20°C antes de su utilización). En un tubo *Schlenk*, previamente purgado con nitrógeno, se introdujeron el CuBr, el metacrilato de metilo y el tolueno bajo flujo de nitrógeno. Tras el primer ciclo de vacío-nitrógeno se añadió PMDETA y tras el segundo, el iniciador. Una vez terminado el tercer ciclo de vacío-nitrógeno, el *Schlenk* se introdujo en un baño de silicona precalentado a 65°C para que tuviera lugar la polimerización y se mantuvo en atmósfera de nitrógeno. Con el objeto de seguir la evolución del peso molecular obtenido en cada tiempo, se recogieron periódicamente muestras de la mezcla de reacción, que se examinaron por SEC. En estas condiciones de reacción, el peso molecular que se busca ( $M_n = 40000$  g/mol) se obtiene al cabo de 6 h de reacción. Transcurrido ese tiempo, la polimerización se interrumpió por inmersión en un baño de nitrógeno líquido y la mezcla de reacción se precipitó en metanol. El sólido obtenido (**TMS-PMMA40**) se filtró, se lavó varias veces con metanol y se secó a vacío a RT durante 24 h.

La desprotección del compuesto TMS-PMMA40 se llevó a cabo por el método general utilizado a lo largo de esta memoria, que consistió en la reacción con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en THF. Para aislar el compuesto metacrílico final, la disolución del polímero se precipitó en metanol y el sólido blanco se filtró, se lavó con metanol y se secó a vacío a RT durante 24 h. Así, se obtiene el segundo precursor de los copolímeros bloque (**PMMA40**). La Figura 4.6 representa el esquema sintético completo de la síntesis del PMMA funcionalizado con un grupo alquino terminal.



Reactivos y condiciones: (iii) MMA, CuBr, PMDETA, tolueno, 65 °C; (iv) TBAF, THF.

Figura 4.6. Ruta sintética para la preparación del homopolímero funcionalizado con un grupo alquino terminal (PMMA40).

La estructura química del PMMA se comprueba mediante las técnicas de FTIR y RMN-<sup>1</sup>H, tal y como se muestra en los datos recogidos en la parte experimental al final del capítulo. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H verifican que la desprotección del grupo alquino en el compuesto TMS-PMMA40 para obtener el segundo bloque precursor PMMA40 ha tenido lugar.

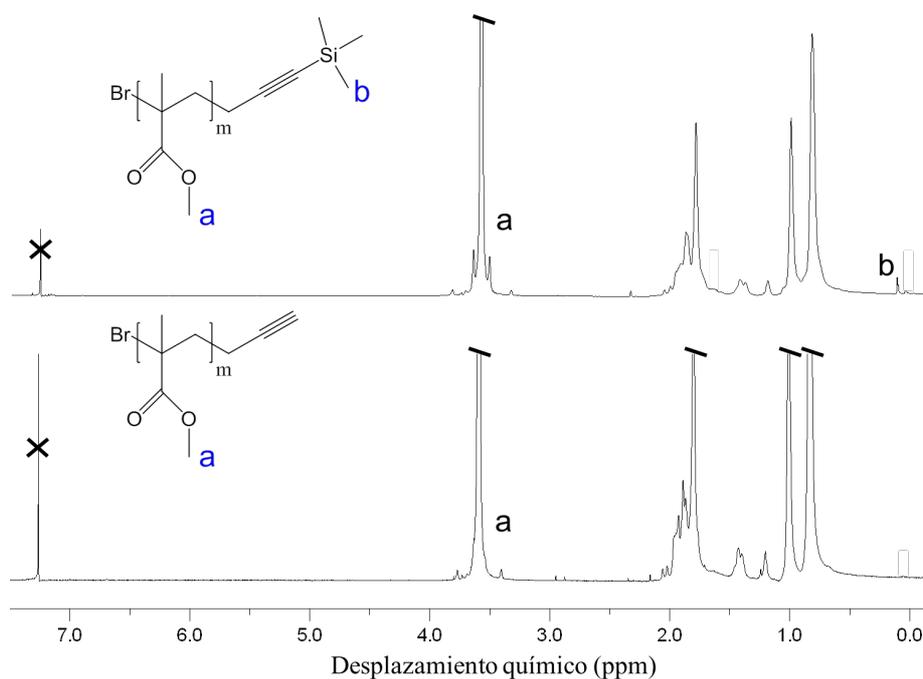
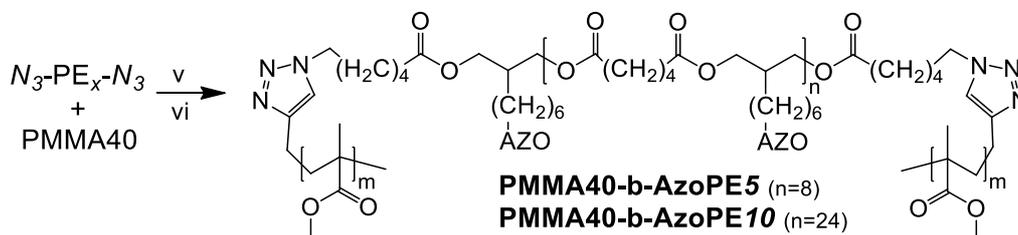


Figura 4.7. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H correspondientes a los compuestos TSM-PMMA40 (arriba) y PMMA40 (abajo).

En la Figura 4.7 se recogen los dos espectros correspondientes a estos polímeros, en los que se observa que la señal correspondiente a los protones del grupo TMS (b en el espectro de arriba) que aparece a 0.12 ppm, ha desaparecido en el espectro recogido en la parte inferior (PMMA40). En la figura se representan con una cruz las señales debidas al disolvente  $\text{CDCl}_3$ .

#### 4.2.1.3. Síntesis y caracterización estructural de los copolímeros bloque (PMMA40-b-AzoPE5 y PMMA40-b-AzoPE10)

Los copolímeros bloque finales se obtienen por acoplamiento directo entre el azopoliéster con ambos grupos terminales funcionalizados con azidas y el PMMA con un grupo alquino terminal, mediante CuAAC, tal y como se muestra en la Figura 4.8. En primer lugar se introdujeron el poliéster, el PMMA y el CuI disueltos en THF en el matraz y éste se mantuvo a 35°C bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente, se añadió trietilamina y la mezcla se dejó reaccionar en agitación durante 72 h. Transcurrido ese tiempo, se eliminó el exceso utilizado del precursor alquínico de PMMA en relación al azopoliéster (4:1) añadiendo una resina de poliestireno funcionalizada con azida, la cual se deja reaccionar mediante CuAAC durante 72 h más (los detalles sobre su preparación se recogen en la parte experimental). A través del seguimiento de muestras recogidas de la reacción e inyectadas en SEC, se comprueba que el acoplamiento ha tenido lugar, ya que el pico de PMMA ya no se observa en el cromatograma. Finalmente, la mezcla se diluye en THF y se filtra para eliminar los restos sólidos de la resina. El disolvente se evapora parcialmente para concentrar la disolución y precipitarla en metanol. El sólido naranja (**PMMA40-b-AzoPE5** y **PMMA40-b-AzoPE10** en cada caso) se filtra y se seca a vacío a RT durante 48 h.



Reactivos y condiciones:

(v) CuI, trietilamina, THF, 35 °C

(vi) resina de PS funcionalizada con grupos azida.

Figura 4.8. Procedimiento sintético para la preparación de los copolímeros bloque PMMA-b-AzoPE PMMA40-b-AzoPE5 y PMMA40-b-AzoPE10. (El grupo AZO mostrado en el esquema se definió en la Figura 4.3)

A partir de los cromatogramas de SEC, se ha comprobado que la reacción CuAAC para obtener los copolímeros bloque ha tenido lugar. En la Figura 4.9 se recoge un ejemplo de las curvas SEC pertenecientes al copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 y a sus bloques precursores de partida.

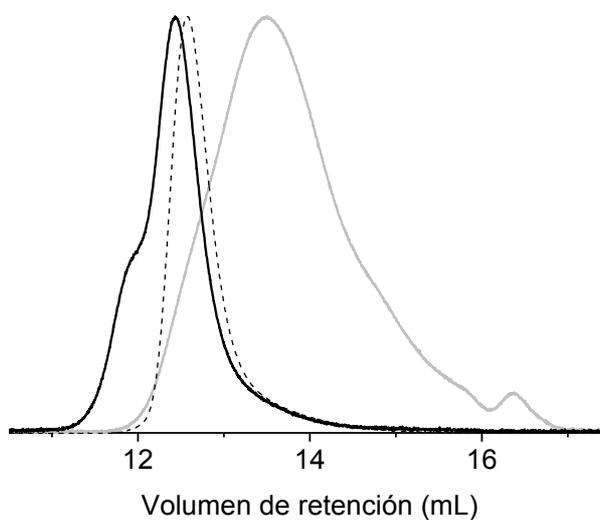


Figura 4.9. Señales normalizadas de SEC medidas con el detector de índice de refracción correspondientes al copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 (línea negra continua), al homopolímero de azopolíéster  $N_3$ -PE10- $N_3$  (línea gris continua) y al homopolímero PMMA40 (línea discontinua).

En esta figura puede observarse que las señales correspondientes a los precursores azopolíéster y PMMA desaparecen en el cromatograma del copolímero

bloque y que el pico de éste aparece desplazado a menores volúmenes de retención (mayores pesos moleculares) en relación a sus bloques de partida, lo que indica que el acoplamiento ha tenido lugar. Sin embargo, se trata de un pico bimodal en el que se observa un hombro a menor volumen de retención, es decir, correspondiente a especies de mayor peso molecular. Este hecho podría deberse a que se ha formado una mezcla de copolímeros tribloque ABA de mayor peso molecular y copolímeros dibloque AB de menor, en el que únicamente un grupo azida terminal de los dos presentes reacciona con el grupo alquino terminal del PMMA. Para explicar este hecho proponemos que el alto peso molecular del PMMA funcionalizado con alquino puede impedir que todos los grupos azida participen en la reacción *click*, dando lugar a una mezcla de copolímeros bloque que han reaccionado completamente (tribloques) o que han reaccionado parcialmente (dibloques). La pequeña diferencia entre los volúmenes de retención de los dos tipos de copolímeros ha dificultado llevar a cabo una separación de los mismos mediante SEC preparativo. La proporción de tribloques obtenidos en relación a los dibloques se ha estimado mediante una deconvolución de las curvas de SEC en dos bandas Gaussianas. A partir del área relativa bajo las curvas correspondientes se estima que existe un 20% de tribloque en el PMMA40-*b*-AzoPE5 y un 15% en el PMMA40-*b*-AzoPE10. En ambos casos, el contenido de dibloque es mayoritario, por lo que hemos asociado las propiedades de este material con los dibloques, aunque no puede descartarse alguna influencia de los tribloques.

Los copolímeros bloque finales también se han caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN-<sup>1</sup>H lo que ha permitido verificar las estructuras químicas propuestas. Los espectros de FTIR muestran la banda correspondiente a los anillos aromáticos del azobenceno en torno a 1585 cm<sup>-1</sup>, mientras que a través de las medidas de RMN-<sup>1</sup>H se comprueba que aparecen las señales correspondientes a los protones aromáticos del azobenceno en la región de 7 a 8 ppm (véase los datos recogidos en la parte experimental en el apartado 4.4). Sin embargo, no ha sido posible calcular el contenido de azobenceno en los copolímeros bloque a partir de la integración de las señales en los espectros RMN-<sup>1</sup>H debido a que los productos resultantes son una mezcla de tribloques y dibloques, por lo que

únicamente se da una estimación (véase la Tabla 4.2). Por otra parte, las señales que evidencian que la reacción *click* de acoplamiento entre los bloques ha tenido lugar no han podido observarse por medio de estas técnicas, tales como la desaparición del pico en torno a  $2100\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo azida en el espectro FTIR y de la señal a 3.2 ppm correspondiente al protón metilénico junto al grupo azida y en el RMN- $^1\text{H}$ . Dado que los dibloques presentes conservan una parte de los grupos azida libres, la ausencia de estas señales puede asociarse con la baja concentración de azida en el polímero final.

Homopolímeros	$M_n$ SEC (g/mol) <sup>a</sup>	IP <sup>a</sup>	%wt AZO <sub>unidad</sub>
AzoPE7	7000	1.85	55
$N_3$ -PE5- $N_3$	4500	1.61	55
$N_3$ -PE10- $N_3$	12000	1.46	55
PMMA40	41000	1.21	-
Copolímeros bloque	$M_n$ calc (g/mol) <sup>b</sup>		%wt AZO <sub>unidad</sub> <sup>c</sup>
PMMA40-b-AzoPE5	tribloques	86500	3
	dibloques	45500	6
PMMA40-b-AzoPE10	tribloques	94000	7
	dibloques	53000	12

<sup>a</sup>Determinados por SEC utilizando THF como disolvente y patrones de PS.

<sup>b</sup>Calculado como la suma de los pesos moleculares de los bloques individuales obtenidos mediante SEC.

<sup>c</sup>Porcentajes en peso de la unidad 4-oxi-4'-cianoazobenceno estimados utilizando los pesos moleculares de los homopolímeros de azopoliéster determinados por SEC y los pesos moleculares calculados de los copolímeros bloque.

Tabla 4.2. Pesos moleculares promedio ( $M_n$ ) e índices de polidispersidad (IP) determinados por SEC y contenido de la unidad azobenceno (%wt) para los copolímeros bloque y los homopolímeros utilizados en los estudios.

La Tabla 4.2. recoge los pesos moleculares promedio ( $M_n$ ) e índices de polidispersidad (IP) obtenidos mediante SEC de los precursores utilizados para la obtención de los copolímeros bloque, así como del homopolímero de azopoliéster (AzoPE7) empleado para preparar las mezclas. También se incluyen los pesos moleculares calculados ( $M_n$  calc) y contenidos azoicos de los copolímeros bloque estimados suponiendo que se han formado exclusivamente dibloques o tribloques. Los

pesos moleculares se calculan como la suma de los pesos moleculares de los bloques individuales determinados previamente por SEC.

#### 4.2.2. Propiedades térmicas y mesomorfas

La estabilidad térmica de los copolímeros bloque y de sus mezclas con el homopolímero de azopoliéster se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico (TGA). Todos los compuestos muestran una buena estabilidad térmica hasta los 250°C y no se detecta la presencia de disolventes residuales o agua.

Por otro lado, las propiedades térmicas y mesomorfas han sido evaluadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopio óptico de polarización (MOP). Los termogramas relativos a las mezclas ternarias y a las mezclas directas obtenidos en DSC no se darán debido a que, por su bajo contenido azoico (0.1 %wt), únicamente muestran la transición vítrea correspondiente al PMMA.

Para los estudios de las transiciones térmicas, las muestras en polvo de los diferentes compuestos se someten a 3 ciclos de calentamiento y enfriamiento a 20°C/min entre -50°C y 150°C. La caracterización térmica de un azopoliéster, de estructura química similar a la del homopolímero AzoPE7 se ha presentado en un trabajo de Tassi y colaboradores.<sup>23</sup> En el segundo barrido de calentamiento se detecta una transición vítrea ( $T_g$ ) a 5°C y una temperatura de paso al estado isotrópico ( $T_i$ ) a 66°C. En nuestro caso, se han obtenido resultados similares para el compuesto sintetizado AzoPE7. En la Figura 4.10 se representa la curva de DSC correspondiente al homopolímero de azopoliéster AzoPE7 (a), junto con las de las mezclas (b, c y d) y la del copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 (e), (que es similar a la del copolímero PMMA40-b-AzoPE5).

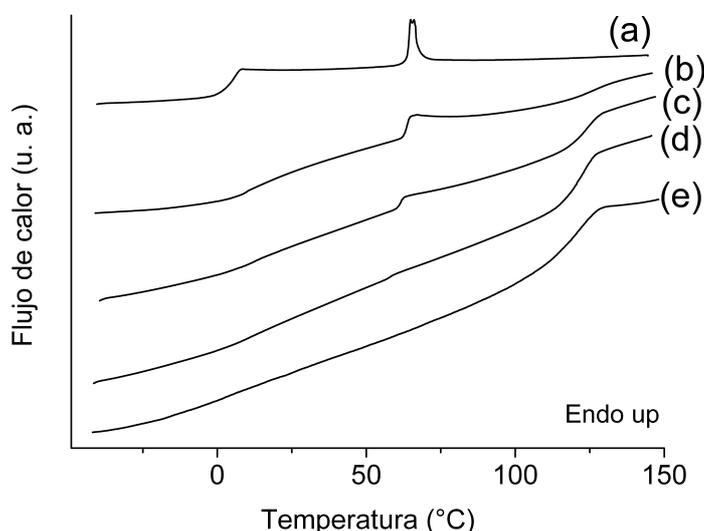


Figura 4.10. Termogramas de DSC correspondientes al segundo barrido de calentamiento (20 °C/min) del homopolímero AzoPE7 (a), las tres mezclas poliméricas M16 (b), M15 (c) y M14 (d) y el copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 (e).

Los copolímeros bloque muestran una temperatura de transición alrededor de 120°C, que corresponde con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del bloque de PMMA (Figura 4.10 (e)). En ningún caso se observan transiciones que pueden estar relacionadas con el comportamiento cristal líquido, lo cual se confirma a partir de las medidas de POM. Este hecho puede asociarse al bajo contenido de azobenceno en el caso del copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE5 y a la microestructura esférica observada en PMMA40-b-AzoPE10 (el estudio morfológico se describirá en el siguiente apartado) ya que en la literatura se encuentran ejemplos de la desaparición de la fase cristal líquido debido al confinamiento en nanodominios esféricos rodeados de una matriz polimérica amorfa.<sup>24</sup>

En el caso de los termogramas de las mezclas poliméricas (véase la Figura 4.10 (b), (c), y (d)), tanto la transición vítrea ( $T_g$ ) como la transición desde la mesofase al estado isotrópico ( $T_i$ ) del bloque azoico se detectan más claramente conforme se incrementa el porcentaje del homopolímero de azopoliéster en la mezcla, mientras que la  $T_g$  correspondiente al bloque de PMMA en el copolímero resulta más difícil de identificar.

Las diferentes mezclas se han investigado también mediante MOP, sin encontrarse diferencias significativas entre ellas. Todas muestran texturas de grano fino poco definidas y únicamente se detecta la transición térmica al estado isotrópico correspondiente al bloque mesogénico como una desaparición de la textura de forma progresiva entre 60°C y 64°C. Estos resultados están de acuerdo con lo observado en DSC. La Tabla 4.2 recoge las temperaturas y entalpías de transición determinadas por DSC observado en los homopolímeros, los copolímeros bloque y sus mezclas.

	$T_g$ 1 (°C)	$T_g$ 2 (°C)	$T_i$ (°C)	$\Delta H_i$ (J g <sup>-1</sup> )
<b>AzoPE7</b>	5	-	66	4.9
<b>PMMA40</b>	-	125	-	-
<b>PMMA-PE5</b>	-	120	-	-
<b>PMMA-PE10</b>	-	120	-	-
<b>M14</b>	12	123	60	0.001
<b>M15</b>	11	122	61	0.176
<b>M16</b>	7	125	64	1.167

Tabla 4.2. Temperaturas de transición determinadas por DSC en el segundo ciclo de calentamiento (20°C/min) observadas en los homopolímeros, los copolímeros bloque y las mezclas poliméricas.

#### 4.2.3. Estudio morfológico

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se han llevado a cabo para examinar las posibles microestructuras presentes en los compuestos investigados. En este apartado, se detallan los resultados obtenidos con los dos copolímeros bloque, así como con las mezclas poliméricas M14, M15 y M16. Más adelante se describirán los resultados relativos a la mezcla ternaria M17 y a la mezcla binaria M18 (apartado 4.2.4.2).

En el caso de los copolímeros bloque y de sus mezclas con el homopolímero de azopoliéster, la preparación de las muestras para TEM se ha llevado a cabo moldeando en primer lugar unas preformas a partir de una disolución muy concentrada de cada compuesto en diclorometano, mientras éste se evapora a RT. Una vez que se

deja evaporar el disolvente por completo durante un día, se someten a un *annealing* térmico de 140°C durante 6h y se enfrían rápidamente hasta RT. Este tratamiento es similar al que se emplea antes de realizar los estudios de anisotropía fotoinducida, tal y como se verá en el siguiente apartado. A partir de estas preformas, se realizan cortes por ultramicrotomo de espesores en torno a 100 nm que se depositan sobre rejillas de cobre cubiertas por carbono, tal y como se describió en el Capítulo 1. Finalmente, las muestras se tiñen con vapores de RuO<sub>4</sub> durante 45 min para obtener más contraste entre la fase que contiene las unidades azobenceno y la fase de PMMA.

Las fotografías de TEM correspondientes a los copolímeros bloque se muestran en la Figura 4.11. En el copolímero PMMA40-b-AzoPE5 no se observa claramente ninguna morfología, lo cual, de acuerdo con lo comentado en el Capítulo 1 (apartado 1.2.2), puede asociarse con el bajo peso molecular del copolímero bloque y con la baja fracción de volumen del bloque de azopoliéster.<sup>25-27</sup> En cambio, en el PMMA40-b-AzoPE10 se observa una microsegregación de las unidades azobenceno del poliéster, que forman microdominios esféricos con diámetros de hasta 20 nm.

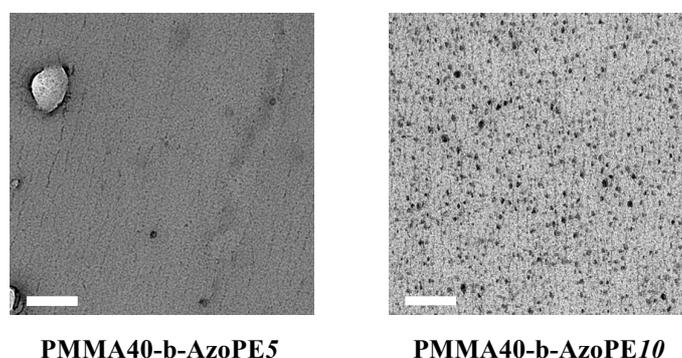


Figura 4.11. Imágenes de TEM de los copolímeros bloque PMMA-b-Azopoliéster. La barra blanca representa un tamaño de 200 nm.

Por otro lado, se han investigado por TEM las mezclas poliméricas M14, M15 y M16. Las fotografías obtenidas se recogen en la Figura 4.12, donde pueden observarse microesferas de tamaños similares a las que aparecían en el copolímero bloque, junto con dominios más grandes (macrosegregación de fases) que aumentan de tamaño conforme se incrementa el contenido de homopolímero en la mezcla. Cuando la cantidad de homopolímero añadida es elevada (80 %wt en la M16) se

alcanzan tamaños de hasta 500 nm y en todas ellas se observa una gran dispersión de tamaños. En la literatura, se han encontrado trabajos en los que se describe la preparación de mezclas entre un copolímero bloque y el homopolímero correspondiente al bloque minoritario del copolímero, tal y como ocurre en nuestro caso, en el que el bloque minoritario es el azoico. Fundamentalmente, se han descrito estudios con poliestireno-polibutadieno como copolímero dibloque y polibutadieno como homopolímero,<sup>28-30</sup> en los que se observan cambios morfológicos partiendo de dominios esféricos. En estos trabajos se ha encontrado que para contenidos del homopolímero de hasta un 15 %mol, éste se solubiliza en los microdominios esféricos del mismo componente produciendo que los dominios crezcan o incluso transiciones a morfologías cilíndricas u otras. Por el contrario, cuando se incrementa el contenido de homopolímero (mayor que el 15 %mol) el homopolímero deja de solubilizarse en esos microdominios y aparece una macrosegregación de fases,<sup>28</sup> tal y como se observa en los tres casos estudiados por nosotros.

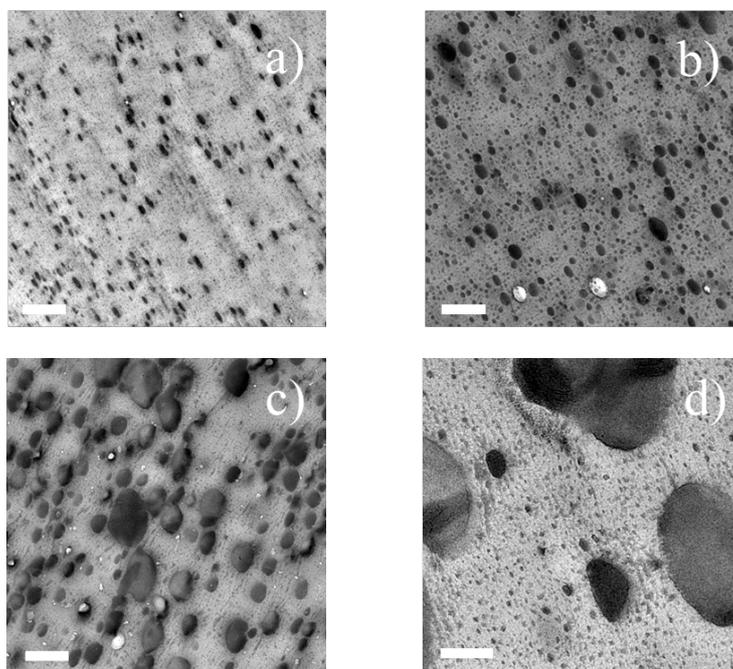


Figura 4.12. Imágenes de TEM de las mezclas poliméricas a) M14, b) M15, c) M16 y d) zona ampliada de la M16. La barra blanca representa un tamaño de 500 nm en a), b) y c) y de 200 nm en d).

#### 4.2.4. Fotoinducción de anisotropía óptica en los copolímeros bloque y sus mezclas poliméricas

A continuación, se describe la caracterización de películas delgadas de los copolímeros bloque y las mezclas poliméricas desde el punto de vista de sus propiedades ópticas fotoinducidas. Los datos relativos a las mezclas ternarias y mezclas directas no se recogen debido al bajo contenido de azobenceno, lo que se traduce en valores bajos tanto de la birrefringencia como de la absorción óptica.

##### 4.2.4.1. Medidas de birrefringencia y dicroísmo lineal

Para las medidas de birrefringencia y dicroísmo lineal hemos utilizado películas delgadas preparadas por *casting*, tal y como se describió en el Capítulo 1. Los tratamientos térmicos a los cuales se someten estas películas antes de realizar los estudios de fotoinducción de anisotropía consisten en 6 h a 140°C y posterior enfriamiento rápido hasta RT. De esta manera, se borra la información previamente grabada y es posible obtener resultados reproducibles. Tiempos más largos de *annealing* térmico no producían cambios significativos en la respuesta fotoinducida. Al igual que en los capítulos anteriores, se han empleado un espectrofotómetro UV-vis para las medidas de absorción óptica y un perfilómetro de contacto para medir los espesores de las películas. Los detalles técnicos de estos aparatos y el montaje experimental utilizado para las medidas de anisotropía fotoinducida se encuentran detalladas en el primer capítulo de esta memoria.

Los experimentos de birrefringencia en los copolímeros bloque se han llevado a cabo utilizando luz linealmente polarizada de 488 nm con una potencia de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Las muestras son irradiadas durante 20 min y dejadas bajo iluminación con el haz de lectura de 633 nm (1mW/cm<sup>2</sup>) durante otros 10 min. Los valores de birrefringencia se han determinado a partir de la ecuación 1.5 recogida en el primer capítulo. En la Figura 4.13 se representa la evolución de la birrefringencia normalizada al contenido de la unidad azobenceno ( $|\Delta n|_{N^*}$ , calculada de la misma forma que la utilizada en los dos capítulos anteriores) con el tiempo en los dos

copolímeros bloque. Se puede comprobar que la birrefringencia aumenta conforme la película se irradia con luz linealmente polarizada, mientras que cuando el haz de excitación es interrumpido se produce un fuerte decrecimiento. En la figura se observa que durante el tiempo de irradiación, en ningún caso se alcanza un valor de saturación de  $|\Delta n|_{N^*}$ .

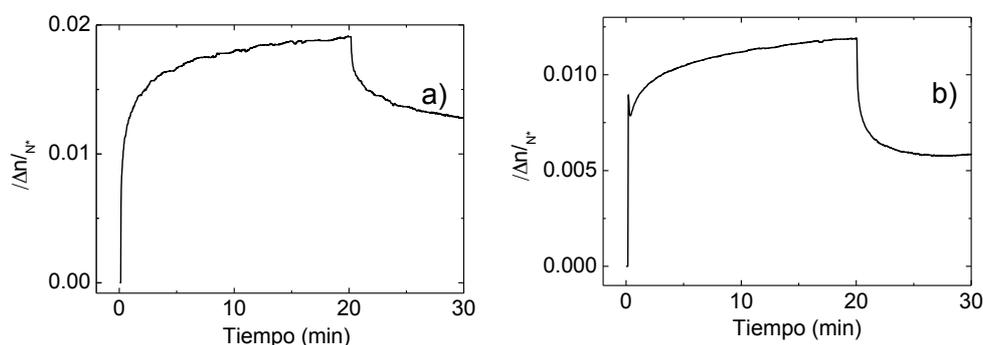


Figura 4.13. Evolución de la birrefringencia normalizada al contenido de la unidad azobenceno ( $|\Delta n|_{N^*}$ ) de los copolímeros bloque a) PMMA40-b-AzoPE5 y b) PMMA40-b-AzoPE10. Las muestras son irradiadas a RT durante 20 min con luz linealmente polarizada ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). La luz de excitación se interrumpe a los 20 min.

Se han realizado experimentos adicionales con el fin de alcanzar valores de saturación incrementando el tiempo de irradiación (200 min) y el tiempo que la película se mantiene en oscuridad hasta alcanzar un valor estable de saturación (200 min). Se ha visto que no se introducen cambios significativos ni en el comportamiento ni en los valores de saturación de la  $|\Delta n|_{N^*}$  que llegan a  $1.0 \times 10^{-2}$  y  $1.3 \times 10^{-2}$  para PMMA40-b-AzoPE5 y PMMA40-b-AzoPE10, respectivamente. Una posible explicación de la inestabilidad de la respuesta fotoinducida, así como de los bajos valores de la misma en relación a otros copolímeros bloque presentados anteriormente en esta memoria, puede ser la ausencia de microestructura en el copolímeros bloque PMMA40-b-AzoPE5. En el caso del PMMA40-b-AzoPE10 puede deberse a que los microdominios esféricos no tienen un tamaño suficientemente grande, como ya se ha visto en trabajos anteriores del grupo y previamente en el Capítulo 2 de esta memoria.<sup>31,32</sup>

Las medidas de dicroísmo lineal han servido para caracterizar el grado de orientación alcanzado por las unidades de azobenceno tras irradiar las películas delgadas con luz de 488 nm linealmente polarizada a RT durante 20 min y dejarlas en oscuridad otros 10 min. En la Figura 4.14 se muestra como ejemplo el dicroísmo fotoinducido correspondiente al copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10. Se ha comprobado que los valores finales del parámetro de orden en el plano ( $\eta$ ) no experimentan cambios significativos si el tiempo de irradiación de las muestras con luz linealmente polarizada y/o el tiempo que se mantienen en oscuridad, se incrementa hasta que se alcanzan valores de saturación (200 min).

Los valores del parámetro de orden se han determinado a partir de la ecuación 1.6 recogida en el primer capítulo. De acuerdo con lo observado en las medidas de birrefringencia, los dos copolímeros bloque muestran una ordenación de los azobencenos en la que éstos se sitúan preferentemente en el plano perpendicular a la dirección de polarización de la luz incidente. Sin embargo, el grado de orientación es bajo, con unos valores del parámetro de orden ( $\eta$ ) alrededor de 0.1 en ambos casos, mucho menores que los obtenidos en el homopolímero de azopoliéster ( $\eta = 0.5$ ).<sup>12</sup>

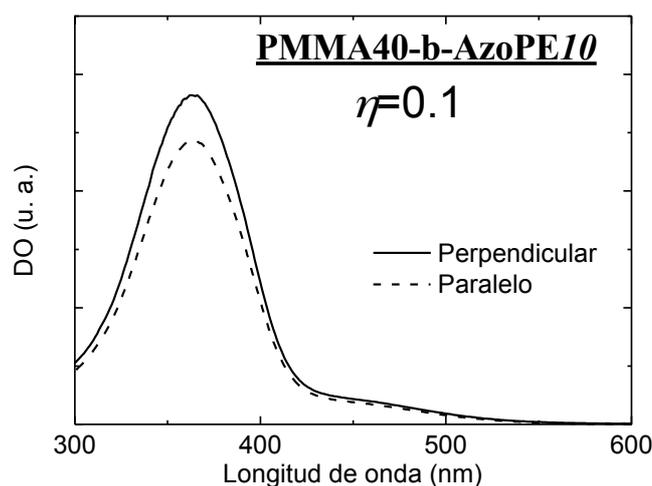


Figura 4.14. Dicroísmo lineal fotoinducido en películas delgadas del copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 tras ser irradiadas a RT con luz linealmente polarizada de 488 nm durante 20 min ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) y dejadas 20 min más en oscuridad.

Por otra parte, ya hemos comentado que en las mezclas poliméricas preparadas con el copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 y el homopolímero de azopoliéster se produce una macrosegregación de fases. Los tamaños de los dominios esféricos azoicos crecen conforme se incrementa el porcentaje de homopolímero en la mezcla, observándose dominios con diámetros de hasta 500 nm. Estos dominios deterioran la calidad óptica de las películas debido al aumento de la luz difundida. En los estudios realizados del parámetro de orden se han obtenido valores crecientes del mismo conforme se aumenta el contenido de azobenceno añadido en la mezcla, llegándose a alcanzar hasta  $\eta = 0.5$  en el caso de la mezcla M16, similar al que se obtiene con el homopolímero de azopoliéster.<sup>12</sup>

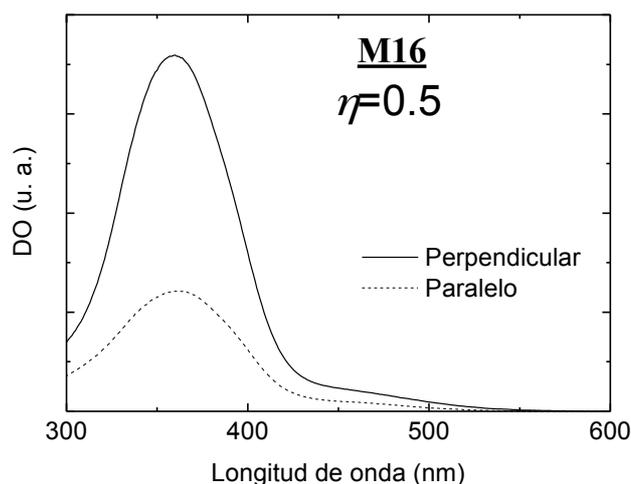


Figura 4.15. Dicroísmo lineal fotoinducido en películas delgadas de la mezcla M16 tras ser irradiadas a RT con luz linealmente polarizada de 488 nm durante 20 min ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) y dejadas 20 min más en oscuridad.

#### 4.2.5. Grabación de redes holográficas y multiplexado en las diferentes mezclas poliméricas

A lo largo de los siguientes apartados, se describen la generación y el multiplexado de redes holográficas de polarización en películas gruesas con pulsos de luz (488 nm) del orden de los milisegundos en diferentes materiales basados en azopoliésteres. Como ya se ha comentado, este tipo de polímeros exhiben una amplia

fenomenología dependiendo de las condiciones de grabación a las que se someten, de manera que los tratamientos térmicos, así como la irradiación con luz roja (633 nm) y azul (488 nm) pueden modificar significativamente su respuesta. Por ello, se presenta también la influencia de las condiciones de grabación de las redes holográficas sobre su eficiencia y estabilidad.

#### 4.2.5.1. Materiales

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la anisotropía óptica fotoinducida en los copolímeros bloque PMMA-b-Azopoliéster, así como en las mezclas poliméricas con un contenido creciente de homopolímero de azopoliéster, se ha escogido la mezcla M16 como material de partida para la grabación holográfica de redes de volumen. Este es el material que presentaba mejor fotorespuesta, pero a la hora de preparar películas gruesas, su contenido azoico (30 %wt) debe reducirse para que su absorción óptica en las longitudes de onda de grabación sea adecuada. Para ello, lo hemos mezclado con un homopolímero de PMMA ( $M_n = 30000$  g/mol) hasta alcanzar una concentración de la unidad azobenceno del 0.1 %wt, dando lugar a la mezcla ternaria M17. La composición de esta mezcla es 0.20 %wt de copolímero bloque, 0.15 %wt de homopolímero de azopoliéster y 99.65 %wt de homopolímero PMMA. Además, y dado que en este tipo de mezcla la mayor parte del contenido azoico proviene del homopolímero azoico (un 80% del azobenceno total), también se ha preparado una mezcla binaria directa (M18) compuesta por dos homopolímeros, azopoliéster y PMMA ( $M_n = 90000$  g/mol), con un contenido final de la unidad azoica del 0.1 %wt. Los materiales requeridos para la preparación de esta mezcla pueden prepararse de forma más sencilla que la M17, ya que no involucran la síntesis de copolímeros bloque conteniendo azopoliésteres.

La elección del peso molecular del PMMA se ha realizado en base a los estudios llevados a cabo en los capítulos previos, donde se comprobó que un alto peso molecular de PMMA ( $M_n = 90000$  g/mol) da lugar a películas más resistentes que no se fragmentan con facilidad. Queremos señalar que en este tipo de mezclas puede esperarse la aparición de macrosegregación debida a la mezcla de dos homopolímeros.

Sin embargo, el bajo contenido de azobenceno permite limitar el tamaño de los dominios a dimensiones menores que la longitud de onda de la luz de excitación, por lo que los niveles de difusión de la luz son bajos, tal y como se verá más adelante.

Las películas gruesas de estas mezclas poliméricas se han preparado con espesores de 500  $\mu\text{m}$  siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 1 de esta memoria. La densidad óptica de estas películas en la longitud de onda de grabación (488 nm) es alrededor de 0.2, lo cual permite una elevada penetración de la luz incidente a través de todo su espesor. Previamente a las medidas de almacenamiento de redes holográficas, las películas se calientan a una temperatura de 80°C, por encima de la temperatura de transición a la fase isotrópica del azopoliéster, durante un minuto y se enfrían rápidamente hasta RT. Después de este tratamiento, las películas conservan la calidad óptica y se obtienen resultados reproducibles en todos los casos.

#### 4.2.5.2. Estudio morfológico

Para preparar las muestras empleadas en las medidas de TEM de las mezclas poliméricas M17 y M18 se han utilizado las mismas películas gruesas con las que se llevan a cabo los estudios ópticos de grabación de redes holográficas. A partir de ellas, se han realizado los cortes por ultramicrotomo de unos 100 nm de espesor (véase el Capítulo 1) que se han sometido a vapores de  $\text{RuO}_4$  para teñir selectivamente la fase que contiene los azobencenos (las zonas oscuras en las fotografías) y obtener un contraste con la fase de PMMA (las zonas más claras).

Ambas mezclas poliméricas (M17 y M18) han dado lugar a microestructuras similares, con tamaños de los dominios esféricos de hasta 150 nm de diámetro. A modo de ejemplo, en la Figura 4.16 (a) se muestra una fotografía de TEM correspondiente a la mezcla binaria M18. Dado que la dimensión de los dominios es menor que la longitud de onda de la luz con la que se leen los hologramas (633 nm), las películas gruesas que se obtienen presentan una buena calidad óptica con bajos niveles de difusión de la luz. El reducido tamaño de los dominios es debido al bajo contenido de azobenceno. En otros sistemas con una mayor concentración azoica se

observa macrosegregación de fases con macrodominios de hasta aproximadamente 500 nm, tal y como se mostró en la Figura 4.12, c y d para el caso de la mezcla M16.

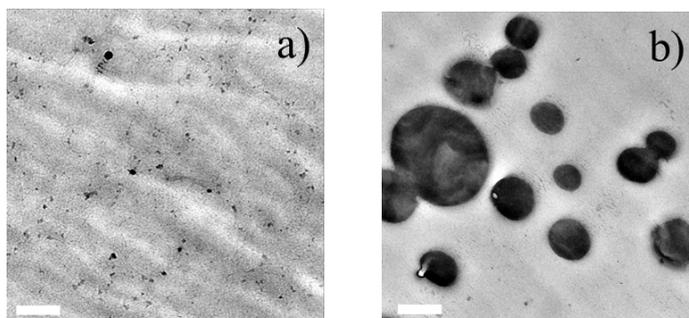


Figura 4.16. Imágenes de TEM correspondientes a mezclas binarias directas de dos homopolímeros (azopolíéster y PMMA) con diferentes concentraciones de azopolíéster a) M18 y b) mezcla directa con un contenido de la unidad azobenceno del 30 %wt. La barra blanca equivale a un tamaño de 500 nm.

Se ha realizado un experimento análogo con otra mezcla directa de homopolímeros de azopolíéster y PMMA que contiene un 30 %wt de la unidad azoica con el fin de establecer comparaciones entre los dominios azoicos. La fotografía de TEM correspondiente se presenta en la Figura 4.16 (b), en la que también se observa una macrosegregación de fases con diámetros de las esferas de alrededor de 500 nm.

#### 4.2.5.3. Grabación de redes holográficas de polarización

En la literatura, existen diversos estudios acerca de la grabación de redes holográficas iluminando con luz continua (generalmente de 488 nm) en películas delgadas de diferentes homopolímeros de poliéster con unidades azobenceno.<sup>1,2,15-18</sup> En estas condiciones, este tipo de materiales muestra una buena respuesta óptica estable en el tiempo. Sin embargo, su comportamiento cuando se utilizan pulsos de luz y bajas energías de excitación para generar redes holográficas ha sido poco explorado hasta el momento. Por este motivo, hemos llevado a cabo la generación de redes holográficas de polarización con pulsos de luz de 488 nm (en el orden de los milisegundos) en películas gruesas de las mezclas M17 y M18. Se ha constatado que los resultados obtenidos en estas muestras son cualitativamente similares a los obtenidos en películas delgadas del homopolímero al grabar redes de polarización con

pulsos de luz. Esto indica que el hecho de que el azopoliéster esté confinado en dominios dispersos en la matriz de PMMA no tiene una influencia significativa sobre la respuesta óptica de estos materiales. Además, los resultados de grabación holográfica de volumen en los dos tipos de mezclas poliméricas son similares, por lo que solo se presentarán los correspondientes a las mezclas M18 cuya preparación es más sencilla.

Por otra parte y como ya se ha comentado, la respuesta fotoinducida de los materiales basados en azopoliésteres depende en gran medida de las condiciones de grabación que se utilizan. Concretamente, en nuestro caso se ha observado una influencia del tratamiento térmico previo a las medidas, de la irradiación con un haz de luz azul (488 nm) antes del pulso de grabación (pre-irradiación), del tiempo que transcurre entre esta pre-irradiación y el pulso de registro holográfico y de la potencia del haz rojo (633 nm) de lectura durante el experimento. Los resultados correspondientes a estos estudios se recogen en los apartados 4.2.4.4 y 4.2.4.5.

En primer lugar, pasaremos a presentar las medidas de grabación de redes de polarización en películas gruesas con unas condiciones experimentales que han permitido obtener buenos resultados de la eficiencia de difracción y de su estabilidad. El montaje experimental utilizado se recogió esquemáticamente en el apartado 1.2.8 del Capítulo 1 y la eficiencia de la red holográfica fotoinducida se calcula utilizando la ecuación 1.4 recogida en el mismo capítulo.

Se ha investigado la evolución temporal de la eficiencia de difracción de una red holográfica de polarización grabada en la muestra con la siguiente secuencia de exposiciones:

- 1) Pre-irradiación con uno de los dos haces de grabación (488 nm) circularmente polarizado de densidad de potencia de  $2 \text{ W/cm}^2$  durante 30 s, el cual permite borrar la información grabada anteriormente que decrece hasta cero en pocos segundos.

- 2) Tiempo de espera de 5 s entre la irradiación con el haz azul y el pulso de registro holográfico.
- 3) Exposición holográfica con un pulso de luz (488 nm) de 10 ms de duración y  $2 \text{ W/cm}^2$  de densidad de potencia ( $20 \text{ mJ/cm}^2$  de densidad de energía en cada haz).

Todo el experimento se realiza a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) y durante el transcurso del mismo se mantiene la iluminación con el haz de lectura rojo (633 nm) de densidad de potencia  $1 \text{ W/cm}^2$  para seguir la evolución de la intensidad de luz difractada. La evolución de la eficiencia de difracción con el tiempo se recoge en la Figura 4.17.

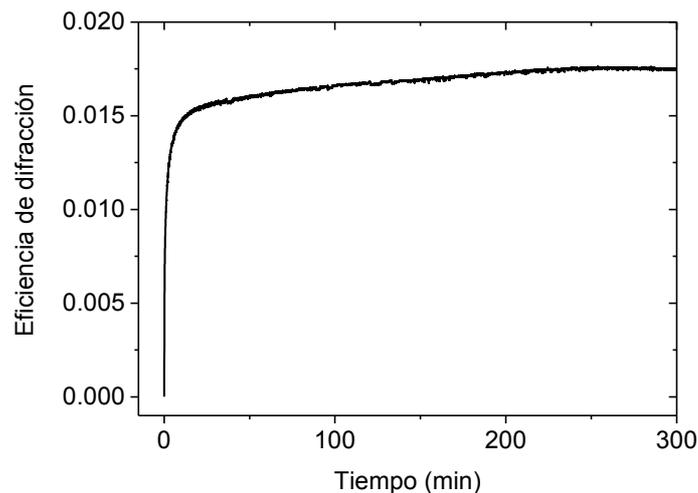


Figura 4.17. Evolución con el tiempo de la eficiencia de difracción de una red de polarización grabada en una película gruesa de la mezcla M18 ( $500 \mu\text{m}$  de espesor) con un pulso de 488 nm de 10 ms y  $2 \text{ W/cm}^2$  de densidad de potencia ( $20 \text{ mJ/cm}^2$  de densidad de energía en cada haz) utilizando un haz de lectura de 633 nm de densidad de potencia  $1 \text{ W/cm}^2$  y 5 s de espera entre la pre-irradiación y el pulso de registro holográfico. A  $t=0$  s se lanza el pulso (488 nm) y la película se mantiene con el haz de lectura (633 nm) hasta el final del experimento.

Se ha observado que la eficiencia de difracción no presenta un aumento importante durante el pulso sino que va creciendo rápidamente después del mismo, tal y como se mostrará más adelante en la Figura 4.19 (b). Al cabo de aproximadamente 10 min se alcanza un valor de la eficiencia de difracción de  $1.5 \times 10^{-2}$  que luego

continúa creciendo de forma más lenta hasta que alcanza un valor estable de  $1.8 \times 10^{-2}$  a los 300 min en presencia del luz roja. Estos valores son dos órdenes de magnitud más altos que los obtenidos previamente con la mezcla que se comentó en el Capítulo 2 (apartado 2.2.4.4) compuesta por un copolímero bloque azometacrílico (PMMA-b-AzoPMMA) y un homopolímero de PMMA, en la que se utilizaban pulsos de luz de 10 ms pero de mayor densidad de energía ( $50 \text{ mJ/cm}^2$ ).

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha reducido la duración del pulso holográfico por debajo de los 10 ms y se han grabado redes holográficas con pulsos de luz de 2 ms ( $4 \text{ mJ/cm}^2$  de densidad de energía en cada haz). El resto de condiciones experimentales de irradiación han sido las mismas que en las medidas realizadas con el pulso de 10 ms. La evolución de la eficiencia de difracción es similar a la obtenida en el caso anterior llegándose a alcanzar valores finales de  $1.5 \times 10^{-2}$ .

Por otro lado, hemos estudiado la selectividad angular de las redes después de la estabilización de la eficiencia de difracción inducida con el pulso de grabación (488 nm). La eficiencia de difracción normalizada en función del ángulo de rotación alrededor del eje perpendicular al plano de la luz incidente se representa en la Figura 4.18.

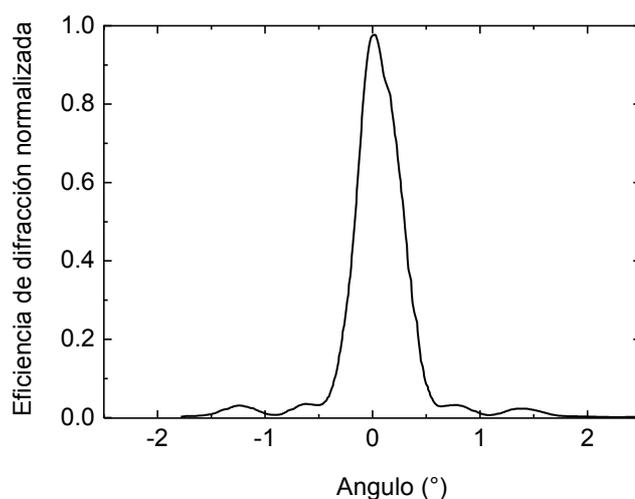


Figura 4.18. Selectividad angular de una red holográfica grabada en una película de  $500 \mu\text{m}$  de la mezcla M18, empleando pulsos de luz de 488 nm (2 ms y  $2 \text{ W/cm}^2$ ).

Este parámetro juega un importante papel en el multiplexado de varias redes holográficas (véase el apartado 1.1.3.1 del Capítulo 1), ya que define la separación angular mínima que tienen que tener los hologramas para que puedan recuperarse de forma separada una vez grabados. Cuanto mejor sea la selectividad angular mayor es el número de redes holográficas que se pueden multiplexar en el material. Tal y como se describió en el Capítulo 1, la selectividad angular se define como la anchura medida a la mitad de la altura del pico difractado, obteniéndose en este caso un valor de  $0.5^\circ$  para las dos condiciones de irradiación utilizadas (10 ms y 2 ms). Este valor resulta similar a la selectividad angular obtenida en la grabación de redes holográficas en películas gruesas de los compuestos azometacrílicos descritos en el Capítulo 2 de esta memoria.

#### 4.2.5.4. Influencia de la luz roja y azul en la grabación de redes holográficas de polarización

Ya se ha comentado que la respuesta fotoinducida de los poliésteres que contienen unidades azobenceno de cadena lateral depende mucho de las condiciones de grabación y en especial de la irradiación con luz roja (633 nm) y azul (488 nm).<sup>14,15,18</sup> En nuestro caso, en las mezclas poliméricas estudiadas se ha observado también este efecto de las condiciones de grabación durante la generación y el multiplexado de redes holográficas de volumen. A lo largo de estos dos últimos apartados se estudia la influencia de las condiciones de grabación en la eficiencia de difracción, en su evolución con el tiempo y en sus valores finales de equilibrio.

Las películas utilizadas (500  $\mu\text{m}$ ) en los estudios han sido las preparadas con la mezcla binaria directa M18, al igual que en el apartado anterior. En primer lugar, se ha investigado la grabación de una red holográfica de polarización con pulsos de luz (488 nm) sobre una muestra sin pre-irradiación. Las condiciones de grabación utilizadas han sido las siguientes:

- Duración del pulso de registro holográfico (488 nm) de 2 ms.
- Densidad de potencia empleada de  $2 \text{ W/cm}^2$  en cada haz del pulso.

- Densidad de potencia del haz de lectura (633 nm) de  $100 \text{ mW/cm}^2$  durante todo el experimento.
- Temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.19 (a), en la que se representa la evolución de la eficiencia de difracción con el tiempo medida con el haz de luz roja durante 2 min tras el pulso de registro holográfico. En este caso, se observa una subida rápida de la eficiencia de difracción después del pulso, sin embargo la red holográfica que se produce es inestable y su eficiencia decrece prácticamente a cero en pocos minutos.

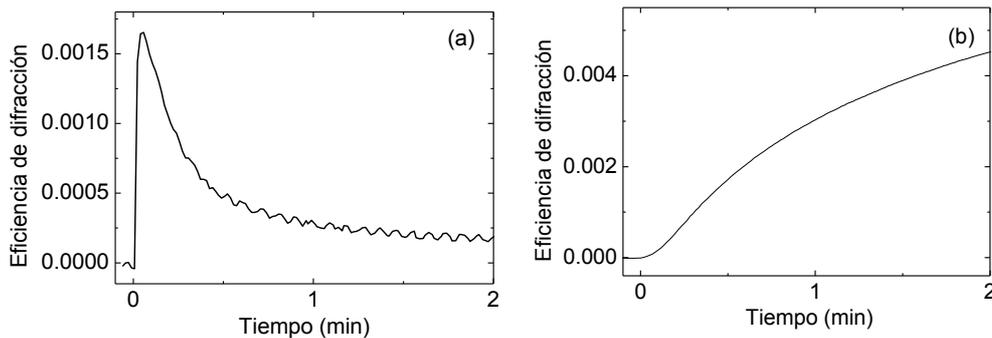


Figura 4.19. Evolución con el tiempo de la eficiencia de difracción de una red de polarización grabada a  $t = 0 \text{ s}$ , partiendo de dos situaciones iniciales diferentes: (a) sin pre-irradiación y utilizando una densidad de potencia del haz de lectura de 633 nm de  $100 \text{ mW/cm}^2$  y (b) irradiando con un haz de luz de 488 nm ( $2 \text{ W/cm}^2$  durante 30 s) y un tiempo de espera de 10 s antes de lanzar el pulso, empleando el mismo haz de lectura de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . En ambos casos, el experimento se ha realizado a temperatura ambiente, la duración del pulso holográfico (488 nm) ha sido de 2 ms y su densidad de potencia de  $2 \text{ W/cm}^2$  (densidad de energía de  $4 \text{ mJ/cm}^2$ ).

En segundo lugar, se ha estudiado la influencia de una pre-irradiación anterior al registro holográfico en este sistema. Para ello, las condiciones experimentales utilizadas previas a la grabación han sido las siguientes:

- Pre-irradiación con uno de los dos haces de grabación (488 nm) circularmente polarizado de densidad de potencia de  $2 \text{ W/cm}^2$  durante 30 s.

- Tiempo de espera de 10 s entre la pre-irradiación y el pulso de registro holográfico.

El resto de las condiciones empleadas en la grabación holográfica son las mismas que las citadas en el experimento anterior (Figura 4.19 (a)). Como puede observarse en la Figura 4.19 (b), se produce un crecimiento continuo de la eficiencia de difracción, a diferencia de la subida rápida inicial y posterior bajada observada en el caso anterior. Los valores que se alcanzan a los 2 min son de aproximadamente  $4.5 \times 10^{-3}$ , llegando a valores de saturación al cabo de 300 min tres veces mayores (en torno a  $1.5 \times 10^{-2}$ ). Se ha comprobado que ni una mayor potencia del haz de pre-irradiación ni un mayor tiempo de dicha iluminación influyen de manera importante en los resultados. Queremos señalar que la red grabada en estas condiciones puede borrarse ópticamente en unos pocos segundos si se irradia únicamente con un haz de luz de 488 nm circularmente polarizado y que, tras una nueva grabación, se reproducen los resultados. Este proceso puede llevarse a cabo en repetidas ocasiones sin que se observen cambios en la respuesta.

De acuerdo con estos resultados, podemos concluir que la irradiación previa con luz azul favorece un crecimiento de la eficiencia de difracción posterior al pulso de grabación de la red holográfica y que esta pre-irradiación es necesaria para la generación de una red estable. En relación con la explicación de este comportamiento queremos señalar que la iluminación con luz de 488 nm da lugar a la aparición de una concentración de isómeros *cis* que, como discutiremos, parece jugar un papel fundamental en la grabación de redes holográficas en estos materiales. Por otra parte, el hecho de que no influyan de manera importante ni la potencia de la luz de pre-irradiación ni la duración de la misma puede asociarse a que, con las condiciones utilizadas (un haz de  $2 \text{ W/cm}^2$  y 30 s de iluminación con luz de 488 nm circularmente polarizada), se alcanza una concentración de equilibrio del isómero *cis* en nuestras películas.

Tratando de obtener más información sobre la influencia de la concentración de isómeros *cis* en la grabación holográfica, se han estudiado los efectos que producen

el tiempo de espera entre la pre-irradiación y el pulso de grabación, y la densidad de potencia del haz rojo durante ese tiempo en el valor final de la eficiencia de difracción. Tanto el tiempo transcurrido desde la pre-irradiación como la iluminación con luz roja, dan lugar a una disminución de la concentración de isómeros *cis* debida a isomerizaciones *cis-trans*.<sup>16</sup> Se han realizado experimentos utilizando diferentes densidades de potencia del haz de luz roja (1 W/cm<sup>2</sup>, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 10 mW/cm<sup>2</sup> y en ausencia de luz roja durante el tiempo de espera (0 W/cm<sup>2</sup>)) modificando también el tiempo de espera (desde pocos segundos a decenas de minutos) entre la pre-irradiación y el pulso de grabación. En la Figura 4.20 se representan los valores de la eficiencia de difracción medida 2 min después del pulso frente al tiempo de espera para las distintas condiciones experimentales de densidad de potencia del haz de lectura.

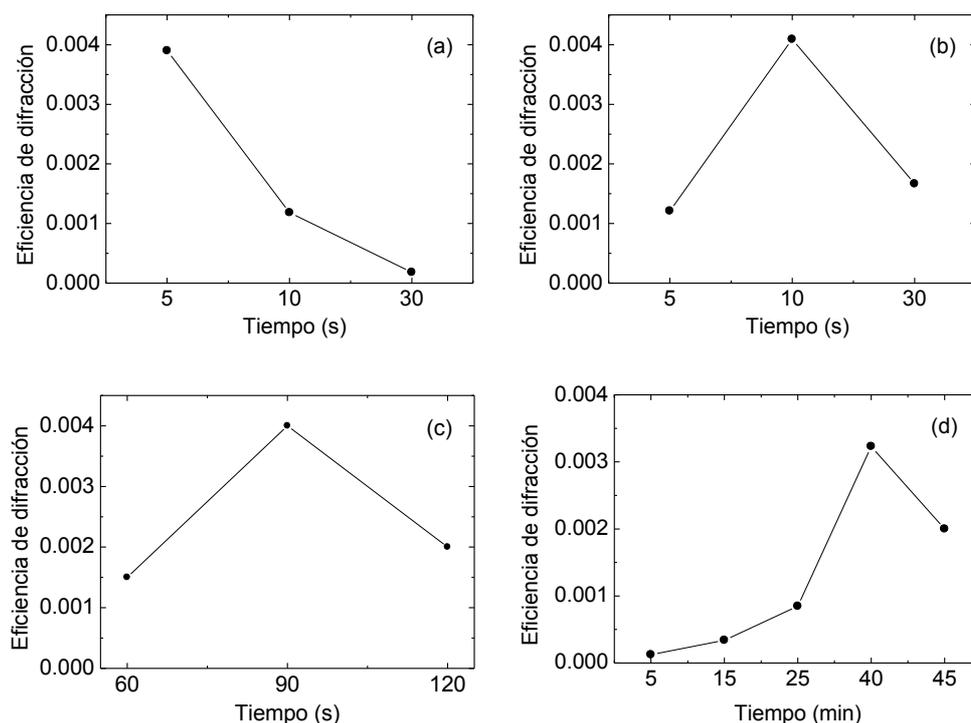


Figura 4.20. Valores de la eficiencia de difracción frente al tiempo de espera entre la pre-irradiación y el pulso de grabación, después de 2 min de evolución bajo iluminación con el haz de lectura. Durante el periodo de espera se utilizan densidades de potencia del haz de lectura de (a) 1 W/cm<sup>2</sup>, (b) 100 mW/cm<sup>2</sup>, (c) 10 mW/cm<sup>2</sup> y (d) 0 W/cm<sup>2</sup>. Nótese que las escalas de tiempo (eje X) son diferentes.

Como puede observarse en las representaciones gráficas, cuando la película se irradia previamente con luz de 488 nm, el tiempo de espera que da lugar al mayor valor de la eficiencia de difracción depende de la densidad de potencia del haz rojo de lectura, siendo mayor el tiempo de espera cuanto menor es la potencia. Este hecho indica que existe una concentración óptima del isómero *cis* en la película que permite alcanzar los valores más altos de la eficiencia de difracción final después del pulso. La concentración óptima de isómeros *cis* se consigue ajustando la densidad de potencia del haz rojo, que acelera la transición *cis-trans*,<sup>16</sup> y el tiempo de espera entre la pre-irradiación con un haz de luz azul y el pulso de grabación, en el que la película únicamente se ilumina con el haz rojo. En la Figura 4.20 se observa que, utilizando la densidad de potencia de la luz roja más alta ( $1 \text{ W/cm}^2$ ), el tiempo de espera para conseguir la mayor eficiencia resulta ser el más corto (menor de 5 s) y, conforme se reduce la densidad de potencia, el tiempo de espera se va incrementando (10 s para  $100 \text{ mW/cm}^2$  y 90 s para  $10 \text{ mW/cm}^2$ ), llegando a los 40 min cuando no se ilumina con el haz de lectura durante el tiempo de espera ( $0 \text{ W/cm}^2$ ). Una potencia más alta resulta en un mayor número de isomerizaciones *cis-trans* por unidad de tiempo, de manera que la población *cis* disminuye más rápidamente alcanzándose la concentración óptima más rápido.

En los materiales poliméricos que contienen unidades azoicas se ha demostrado que los isómeros *cis* pueden modificar de forma importante las propiedades del material, provocando incluso transiciones de fase en el mismo o movimientos de materia a escala macroscópica.<sup>8,12,18,33,34</sup> En el caso del poliéster que hemos estudiado en la presente memoria, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es muy baja ( $5^\circ\text{C}$ ) y el sistema se encuentra, a temperatura ambiente, en mesofase. De acuerdo con los resultados obtenidos, en ausencia de una pre-irradiación con luz azul, se observa un crecimiento rápido inicial de la eficiencia de difracción que puede deberse a una red de polarización generada durante el pulso por la excitación preferente de los isómeros *trans* cuya dirección es paralela a la de polarización de la luz. Sin embargo, el material parece encontrarse en un estado de baja movilidad como para que no se produzca una orientación preferente de los *trans* durante el pulso, por

lo que la reconversión *cis-trans* (acelerada por la luz roja) hace que la película vuelva a una situación similar a la que tenía antes de la grabación.

El comportamiento observado en el caso de realizar una pre-irradiación con luz azul puede estar relacionado con la generación de un estado del material más plástico antes del pulso de grabación, debido al aumento de la concentración de isómeros *cis*, que reducen la magnitud de las interacciones entre los *trans* e introducen desorden en el seno del material. Esto podría permitir una orientación de la cadena principal del poliéster o incluso a una pequeña orientación preferente de los azobencenos durante el pulso, que no se vería reflejada en la intensidad difractada, pero que podría servir punto de partida para guiar la orientación de los *trans* en ese medio más plástico y, en consecuencia, ir formando la red posteriormente al pulso de grabación. En diversos azopolímeros de cadena lateral ya se ha observado la aparición de una orientación de la cadena principal asociada a la irradiación con luz azul polarizada.<sup>5</sup> Asimismo, se ha observado un crecimiento de la eficiencia de difracción de las redes después de cortar la luz de grabación, lo que indica un aumento de la orientación de los isómeros *trans* en ausencia de iluminación o bajo la acción de la luz roja.<sup>15,35,36</sup>

#### 4.2.5.5. Multiplexado de redes holográficas de polarización

La principal ventaja de la holografía de volumen en películas gruesas es que permite multiplexar varios hologramas en la misma zona y recuperarlos después de forma separada, lo que incrementa sustancialmente la capacidad de almacenamiento de datos. Al igual que se llevó a cabo en los materiales presentados en el Capítulo 2 de esta memoria, en este capítulo hemos investigado el multiplexado angular de varias redes de polarización en películas gruesas de la mezcla M18 (500  $\mu\text{m}$ ).

Las eficiencias de las redes, grabadas en diferentes condiciones una vez alcanzado el equilibrio (en aproximadamente 200 min) se representan en la Figura 4.21.

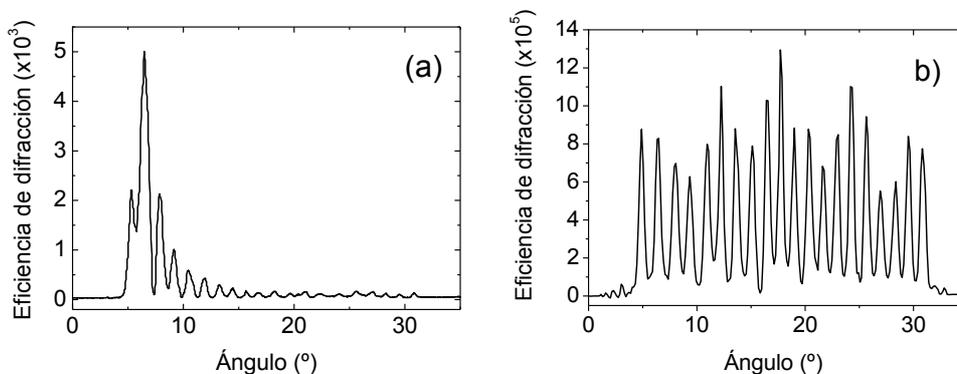


Figura 4.21. Eficiencias de difracción de 20 redes de polarización multiplexadas con pulsos de luz (488 nm) de 2 ms de duración y  $2 \text{ W/cm}^2$  de densidad de potencia ( $4 \text{ mJ/cm}^2$  de densidad de energía por pulso) utilizando un haz de lectura de  $100 \text{ mW/cm}^2$  y tiempos de espera entre la pre-irradiación con un solo haz de 488 nm y el pulso de grabación de 10 s (a) y 2 min (b).

Se ha conseguido multiplexar hasta 20 redes holográficas utilizando pulsos de luz (488 nm) de 2 ms de duración y una densidad de potencia de  $2 \text{ W/cm}^2$  en cada uno de los haces (densidad de energía de  $4 \text{ mJ/cm}^2$ ) con eficiencias de difracción superiores a  $5 \times 10^{-5}$  en todas ellas. Sin embargo, estos valores finales pueden variar en función de las condiciones experimentales utilizadas, al igual que sucedía en la grabación de una sola red en los apartados anteriores. De esta forma, se ha demostrado que existe una influencia del tiempo de espera entre la pre-irradiación inicial de la película con un solo haz de 488 nm y el primer pulso de grabación, cuando se emplea una densidad de potencia del haz de lectura de  $100 \text{ mW/cm}^2$  en ambos casos. En la figura se recogen los resultados correspondientes a la grabación de las 20 redes con dos tiempos de espera diferentes entre la irradiación con un haz azul y el primer pulso de registro holográfico: de 10 s (a) y de 2 min (b). Las redes grabadas en primer lugar se representan a ángulos de giro menores a la izquierda de ambas gráficas.

Como puede observarse, el valor más alto de equilibrio de las redes inscritas dejando pasar un tiempo de espera de 10 s hasta la grabación de la primera de ellas es  $5 \times 10^{-3}$ , un orden de magnitud mayor que el obtenido cuando se emplea un tiempo de espera de 2 min ( $1.3 \times 10^{-4}$ ). Este hecho puede asociarse a que, en el momento en que se graba la segunda red, la concentración de isómeros *cis* es cercana a la óptima y la eficiencia de difracción crece en mayor medida después del pulso. No obstante,

queremos destacar que las diferentes redes obtenidas utilizando las condiciones experimentales de 2 min de tiempo de espera son muy similares entre sí, lo que permite obtener una eficiencia de difracción uniforme en todas ellas. Este hecho contrasta con lo observado en otros experimentos de multiplexado en los que la grabación de las sucesivas redes producía un borrado parcial de las redes grabadas en primer lugar (véase el Capítulo 2).<sup>37,38</sup> Por otro lado, la información grabada puede ser borrada con un solo haz de 488 nm (circularmente polarizado de 2 W/cm<sup>2</sup> de densidad de potencia durante 30 s), obteniéndose resultados reproducibles en cada nuevo multiplexado.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, es la primera vez que se multiplexan redes holográficas empleando pulsos de luz de duración tan corta con bajas densidades de energía (4 mJ/cm<sup>2</sup>) en compuestos poliméricos conteniendo azobenceno. El grupo de Schmidt y colaboradores<sup>37</sup> ha conseguido multiplexar hasta 80 redes con pulsos de luz, sin embargo, la duración de los pulsos era muy superior (10 s) y las energías utilizadas del orden de 5 J/cm<sup>2</sup>. Previamente al comienzo de esta tesis, nuestro grupo había llevado a cabo el multiplexado de 20 redes holográficas en mezclas compuestas por un copolímero bloque de estructura PMMA-b-AzoPMMA y un homopolímero de PMMA (0.5 %wt de la unidad azobenceno),<sup>38</sup> empleando pulsos de 100 ms y densidades de energías de 50 mJ/cm<sup>2</sup>, que eran a su vez 10 veces más cortos que los descritos previamente en la literatura.

### 4.3. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este capítulo pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Se ha demostrado una ruta factible para la síntesis de copolímeros bloque (PMMA40-b-AzoPE5 y PMMA40-b-AzoPE10) con estructura PMMA-b-AzoPE mediante una reacción CuAAC, por acoplamiento directo de los bloques precursores previamente obtenidos por ATRP y policondensación, respectivamente. En el primero de ellos, no se observa

una microestructura clara en TEM, mientras que el segundo muestra una morfología esférica con diámetros de las esferas en torno a 20 nm. La respuesta fotoinducida que muestran las películas delgadas de estos copolímeros es peor que la correspondiente al homopolímero azoico y que la de otros copolímeros bloque con morfología también esférica en los que el bloque fotoorientable es azometacrílico.

- En las mezclas M14, M15 y M16, preparadas con el copolímero bloque de mayor contenido azoico (PMMA40-b-AzoPE10) y cantidades crecientes de un homopolímero de azopoliéster aparece una macrosegregación de fases con tamaños de los dominios azoicos que crecen conforme se incrementa la concentración de homopolímero, llegando hasta diámetros superiores a los 500 nm. Estas mezclas exhiben mejores propiedades ópticas fotoinducidas que el copolímero y cercanas al homopolímero de azopoliéster, obteniéndose una birrefringencia estable con el tiempo y un valor de parámetro de orden que puede llegar hasta 0.5 en el caso de la mezcla M16.
- También se han preparado mezclas poliméricas compuestas por un homopolímero de PMMA, el homopolímero de azopoliéster y el copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE10 (M17) y otras mezclas que consisten únicamente en PMMA y azopoliéster (M18), con las que se han hecho películas gruesas (500  $\mu\text{m}$ ) con un contenido de azobenceno de 0.1 %wt y buena calidad óptica. Utilizando películas de la M18, se han podido grabar redes holográficas de volumen empleando pulsos de luz de 2 ms. Se han obtenido eficiencias de difracción dos órdenes de magnitud mayores que las obtenidas con pulsos de 10 ms en los materiales azometacrílicos (Capítulo 2). Además, hemos conseguido multiplexar 20 redes de polarización estables, todas ellas con eficiencias muy parecidas entre ellas y mayores de  $10^{-5}$ , reduciendo de nuevo la duración del pulso

holográfico (2 ms) y la densidad de energía del mismo ( $4 \text{ mJ/cm}^2$ ) en relación a lo reportado en la literatura hasta el momento.

- Utilizando las mezclas directas entre el homopolímero de PMMA y el de azopoliéster (M18) se han variado algunas condiciones de grabación de las redes holográficas, en particular las relativas a la iluminación previa con un haz de luz azul, al tiempo de espera entre dicha iluminación y el pulso de registro holográfico y a la potencia de la luz roja a lo largo del experimento. De esta manera se ha investigado la influencia que tienen esos parámetros sobre la evolución y estabilidad de la eficiencia de difracción, así como sobre el multiplexado de redes, determinándose unas condiciones óptimas para alcanzar los máximos valores de la misma.

Como conclusiones finales del trabajo expuesto en este capítulo cabe mencionar que, por primera vez, se ha incorporado un poliéster con unidades azobenceno de cadena lateral para formar parte de un copolímero bloque, lo cual se ha logrado utilizando una combinación de polimerizaciones ATRP, policondensación y *click chemistry*. Los resultados más destacables en relación con la grabación holográfica de volumen se han conseguido con las mezclas directas (azopoliéster y PMMA), ya que son regrabables, muy sencillas de preparar y muestran una respuesta estable con eficiencias de difracción mayores que  $10^{-5}$  utilizando pulsos cortos y de baja densidad de energía.

#### 4.4. PARTE EXPERIMENTAL

Para finalizar el capítulo, se recogen los datos referentes a los reactivos y disolventes utilizados, los protocolos sintéticos de los compuestos preparados y su caracterización química mediante las técnicas espectroscópicas de FTIR, RMN y SEC.

#### 4.4.1. Materiales

Todos los productos comerciales que no se especifiquen a continuación se han adquirido a través de Aldrich y se han utilizado sin purificación previa. Los precursores éster (difeníl adipato) y el diol mesogénico (2-[6-[4-[(4-cianofenil)azo]-fenoxi]hexil]-1,3-propanodiol) fueron preparados por el grupo del profesor Hvilsted, según el procedimiento reportado en la literatura.<sup>1,39</sup> El metacrilato de metilo se destiló a vacío y se almacenó bajo atmósfera de nitrógeno a -20°C antes de su utilización. Los disolventes tolueno, tetrahidrofurano (THF) y trietilamina se destilaron antes de su utilización. El iniciador (bromuro de 3-trimetilsilil propargilo) se adquirió a través de Fluka y se utilizó sin purificación previa. La resina de poliestireno clorometilado con 1.0-1.5 mmol/g se adquirió a través de Aldrich y también se utilizó sin purificación previa. Su funcionalización con azida se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito previamente.<sup>40</sup>

Queremos señalar que el diol mesogénico utilizado para preparar el poliéster *HO-PE5-OH* estaba parcialmente deuterado<sup>1</sup> (2-[6-[4-[(4-cianofenil)azo]-2,3,5,6-tetradeuterofenoxi]hexil]-1,3-propanodiol) y se había sintetizado anteriormente para llevar a cabo estudios de espectroscopia infrarroja.<sup>5</sup> Por ello, el número de señales recogidas en los datos de la caracterización química por RMN-<sup>1</sup>H de este compuesto y, consecuentemente, del resto de precursores (*Br-PE5-Br* y *N<sub>3</sub>-PE5-N<sub>3</sub>*) y del copolímero bloque PMMA40-b-AzoPE5, es menor con respecto a los preparados con *HO-PE10-OH*, en el que se utilizó el diol sin deutarar. Se comprobó que la parcial deuterización del diol no tiene influencia significativa sobre la respuesta fotoinducida del poliéster final,<sup>1</sup> por lo que se siguió utilizando este diol mesogénico deuterado del que disponíamos de una mayor cantidad que de diol sin deutarar.

#### 4.4.2. Preparación de los bloques de azopoliéster

Para la obtención de los azopoliésteres con dos grupos terminales funcionalizados con azidas se ha seguido la ruta sintética descrita en las Figuras 4.3 y 4.4.

4.4.2.1. Síntesis y caracterización de *HO-PE<sub>x</sub>-OH*

La síntesis del poliéster ***HO-PE<sub>5</sub>-OH*** (véase la Figura 4.3) se lleva a cabo mediante una reacción de policondensación, tal y como se describió en el apartado 4.2.1.1.: una mezcla de 1.002 g (2.60 mmol) del diol y 0.633 g (2.12 mmol) del difenil adipato (en proporción 1.22:1) se introducen en un reactor esférico de 10 mL. Una vez que se funden en un baño de silicona a 130°C se añade aproximadamente un 1 % wt de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6 mg) que actúa como catalizador en la reacción de transesterificación y en el reactor se reduce la presión hasta 30 mbar. Alrededor de 1 h después se detecta que el fenol sublimado se va depositando en el cuello del matraz. Los restos de reactivos de las paredes del matraz se arrastran con cloroformo (1 mL), que se elimina por evaporación y la polimerización se continúa a 130°C disminuyendo la presión del sistema hasta los 3 mbar, lo que libera más fenol y favorece que la reacción de esterificación se desplace hacia la formación del poliéster. Para estimar el peso molecular que alcanza el poliéster se extraen periódicamente alícuotas de la mezcla que se inyectan en SEC. Cuando se consigue el peso molecular deseado (al cabo de 2 h en las condiciones de 3 mbar de presión), la reacción se interrumpe y la mezcla se enfría hasta RT. El poliéster se disuelve en THF (5-10 mL) y la disolución se precipita en un exceso de heptano frío (200 mL), se filtra y se lava varias veces con metanol frío. El sólido se seca a vacío a temperatura ambiente durante 24 h, obteniendo 1.10 g (Rdto: 89%).

**RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.92-7.89 (2H, m), 7.77-7.74 (2H, m), 4.11-4.01 (6H, m), 3.61-3.48 (4H grupos terminales, m), 2.32 (4H, s), 1.97-1.25 (15H, m).

**RMN-<sup>13</sup>C** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 173.67 (s), 173.10 (s), 162.50 (s), 154.64 (s), 146.46 (s), 133.04 (s), 124.97 (t,  $J = 23.1$  Hz), 122.96 (s), 118.54 (s), 114.39 (t,  $J = 22.7$  Hz), 113.02 (s), 68.24 (s), 64.39 (s), 63.97 (s), 62.45 (s), 40.35 (s), 37.21 (s), 33.69 (s), 29.37 (s), 28.98 (s), 28.03 (s), 27.69 (s), 26.81 (s), 26.59 (s), 25.80 (s), 24.24 (s).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3530, 2224, 1729, 1576, 1554, 1448, 1417, 1403, 1231, 1138, 846.

**SEC**:  $M_n = 5200$ .  $M_w / M_n = 1.42$ .

El compuesto **HO-PE10-OH** se sintetiza de manera similar a la llevada a cabo para el compuesto **HO-PE5-OH** pero utilizando un exceso de diol del 1.16:1 e interrumpiendo la reacción al cabo de 3 h. (Rdto: 68%).

**RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.92-7.89 (4H, m), 7.77-7.74 (2H, m), 7.00-6.97 (2H, m), 4.05-4.03 (6H, m), 3.62-3.48 (4H grupos terminales, m), 2.32 (4H, s), 1.97-1.19 (15H, m).

**RMN-<sup>13</sup>C** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 173.71 (s), 173.13 (s), 162.58 (s), 154.65 (s), 146.60 (s), 133.05 (s), 125.38 (s), 122.98 (s), 118.54 (s), 114.76 (s), 113.05 (s), 68.25 (s), 64.41 (s), 63.99 (s), 62.45 (s), 40.38 (s), 37.23 (s), 33.70 (s), 29.36 (s), 28.94 (s), 28.05 (s), 27.61 (s), 26.82 (s), 26.58 (s), 25.83 (s), 24.22 (s).

**IR** (FTIR-ATR) (ν, cm<sup>-1</sup>): 2224, 1730, 1599, 1581, 1499, 1468, 1454, 1251, 1138, 840.

**SEC**:  $M_n = 13000$ .  $M_w / M_n = 1.39$ .

#### 4.4.2.2. Síntesis y caracterización de *Br-PE<sub>x</sub>-Br*

La siguiente etapa de la ruta sintética consiste en convertir los grupos terminales hidroxilo del poliéster obtenido anteriormente a grupos bromuro a través de una reacción de esterificación. Para la síntesis de **Br-PE5-Br** (Figura 4.4), los compuestos **HO-PE5-OH** (0.92 g, 0.25 mmol), ácido 6-bromohexanoico (0.35 g, 1.81 mmol) y trifenilfosfina (TPP) (0.47 g, 1.79 mmol) se añaden a un matraz de doble cuello (25 mL) y se disuelven en THF (7 mL). La mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añade azodicarboxilato de dietilo (DEAD) gota a gota lentamente para preservar la cadena de poliéster. La mezcla se deja reaccionar bajo agitación durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, la disolución se precipita en heptano frío (200 mL) y se decanta el disolvente para redissolver el sólido en THF y precipitarlo de nuevo en metanol frío (200 mL). Una vez filtrado, se lava con methanol y se seca a vacío a RT durante 24 h. (Rdto: 84%).

**RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.93-7.90 (2H, m), 7.78-7.76 (2H, m), 4.10-3.99 (6H, m), 3.39 (4H grupos terminales, m), 2.32 (4H, s), 1.99-1.37 (15H, m).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2223, 1729, 1576, 1555, 1449, 1418, 1403, 1231, 1138, 846.

**SEC**:  $M_n = 5500$ .  $M_w / M_n = 1.44$ .

Un protocolo similar se utiliza para la síntesis de **Br-PE10-Br** partiendo del compuesto *HO-PE10-OH*. (Rdto: 60%).

**RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.93-7.90 (4H, m), 7.77-7.75 (2H, m), 7.00-6.98 (2H, m) 4.05-4.03 (6H, m), 3.41-3.35 (4H grupos terminales, m), 2.32 (4H, s), 1.97-1.36 (15H, m).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2223, 1729, 1576, 1555, 1499, 1469, 1453, 1231, 1138, 846.

**SEC**:  $M_n = 11000$ .  $M_w / M_n = 1.67$ .

#### 4.4.2.3. Síntesis y caracterización de $N_3$ -PE $x$ - $N_3$

El compuesto  **$N_3$ -PE5- $N_3$**  se obtiene por el siguiente procedimiento sintético: en un matraz de un solo cuello (25 mL) se introducen *Br-PE5-Br* (0.60 g, 0.13 mmol) y  $\text{NaN}_3$  (0.041 g, 0.636 mmol) y se disuelven en 5 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). La reacción se mantiene en agitación en un baño de silicona a 40°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, la disolución se deja enfriar hasta RT y se precipita en un exceso de metanol y agua enfriados (200 mL 10:1). El sólido se filtra y se lava con metanol y agua en las mismas proporciones. Para finalizar, el sólido naranja se seca a vacío a RT durante 24 h. (Rdto: 97%).

**RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.90-7.89 (2H, m), 7.77-7.74 (2H, m), 4.05-4.03 (6H, m), 3.25 (4H grupos terminales, m), 2.32 (4H, s), 1.98-1.37 (15H, m).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2223, 2094, 1729, 1576, 1555, 1449, 1418, 1403, 1231, 1139, 846.

**SEC**:  $M_n = 4500$ .  $M_w / M_n = 1.61$ .

De forma similar se obtiene  $N_3$ -PE10- $N_3$  utilizando  $Br$ -PE10- $Br$  como producto de partida. (Rdto: 87%).

**RMN- $^1H$**  (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 7.93-7.90 (4H, m), 7.78-7.75 (2H, m), 7.01-6.98 (2H, m), 4.05-4.03 (6H, m), 3.26 (4H grupos terminales, m), 2.32 (4H, s), 1.97-1.36 (15H, m).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2227, 2096, 1731, 1598, 1582, 1500, 1467, 1454, 1251, 1136, 848.

**SEC**:  $M_n = 12000$ .  $M_w / M_n = 1.46$ .

#### 4.4.3. Preparación del bloque de PMMA

La ruta sintética seguida para la obtención del homopolímero de PMMA se ha representado en la Figura 4.5. Consiste en una reacción de polimerización ATRP del metacrilato de metilo (MMA) con un grupo alquino terminal y posterior desprotección de dicho grupo.

##### 4.4.3.1. Síntesis y caracterización de TMS-PMMA40

Un tubo Schlenk (250 mL) previamente seco se purga tres veces con nitrógeno durante 15 min. Seguidamente, se añaden bajo atmósfera de nitrógeno CuBr (40.2 mg, 0.28 mmol), tolueno destilado (20 mL, desgasificado por purgado con nitrógeno durante 15 min antes de su utilización) y MMA (20 mL, 18.7 g, 187 mmol, previamente purgado con nitrógeno durante 15 min). Tras el primer ciclo de vacío-nitrógeno, se añade 1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina (PMDETA) (0.06 mL, 48.58 mg, 0.280 mmol) y una vez realizado el segundo ciclo se añade el iniciador (bromuro de 3-trimetilsilil propargilo) (0.05 mL, 53.5 mg, 0.28 mmol). A continuación se lleva a cabo el tercer ciclo de vacío-nitrógeno y el matraz se introduce en un baño de silicona a 65°C bajo atmósfera de nitrógeno. El peso molecular del polímero se controla analizando periódicamente muestras mediante SEC. Transcurrido el tiempo necesario hasta alcanzar el peso molecular deseado (6 h) el tubo *Schlenk* se introduce en un baño de nitrógeno líquido para detener la polimerización. La mezcla de reacción se precipita en metanol frío (200 mL) y el sólido se filtra después de lavarlo varias

veces con metanol. Finalmente, se seca a vacío a RT durante 24 h y así se obtiene el compuesto **TMS-PMMA40**.

**RMN- <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 3.58 (s), 2.06-1.80 (m), 1.43-1.39 (m), 1.20 (s), 1.00-0.83 (m), 0.12 (s).

**IR** (FTIR-ATR) (ν, cm<sup>-1</sup>): 1725, 1387, 1240, 1145.

**SEC**:  $M_n = 38000$ .  $M_w / M_n = 1.26$ .

#### 4.4.3.2. Síntesis y caracterización de PMMA40

Para llevar a cabo la desprotección del alquino terminal con el grupo trimetilsililo, el compuesto TMS-PMMA40 (3.1 g, 0.08 mmol) se disuelve en 15 mL de THF y se introduce en un matraz de doble cuello (25 mL) equipado con un agitador magnético. La disolución se purga durante 15 min con nitrógeno. Seguidamente, el matraz se enfría hasta 0°C en un baño de hielo y se añade TBAF (10 equiv) gota a gota. Después de que la mezcla de reacción se mantiene durante 24 h a RT, se precipita en metanol frío (200 mL), se filtra y se lava varias veces con metanol. El compuesto **PMMA40** se obtiene como un sólido blanco y se seca a vacío a RT durante 24 h.

**RMN- <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 3.58 (s), 1.87-1.80 (m), 1.43-1.42 (m), 1.20 (s), 1.00-0.83 (m).

**IR** (FTIR-ATR) (ν, cm<sup>-1</sup>): 1726, 1387, 1240, 1146.

**SEC**:  $M_n = 41000$ .  $M_w / M_n = 1.21$ .

#### 4.4.4. Preparación de los copolímeros bloque

El acoplamiento directo entre los bloques precursores que portan grupos azida y alquino terminales consiste en una reacción CuAAC y se ha recogido en la Figura 4.6. A continuación se describe en primer lugar la preparación de la resina Merrifield funcionalizada con grupos azida y en último término la síntesis y caracterización de los copolímeros bloque.

## 4.4.4.1. Síntesis y caracterización de la resina Merrifield con grupos azida

La resina de poliestireno clorometilado (5 g, 1.0-1.5 mmol/g) se hace reaccionar con una disolución de  $\text{NaN}_3$  (2.4 g, 37.5 mmol) en dimetilsulfóxido (50 mL) a  $65^\circ\text{C}$  en agitación durante 48 h. La suspensión se enfría hasta RT y se filtra. Finalmente, la resina se lava con metanol (6 x 30 mL y 4 x 50 mL).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059, 3026, 2922, 2850, 2094, 1721, 1601, 1493, 1452, 1269.

## 4.4.4.2. Síntesis y caracterización de los copolímeros bloque PMMA40-b-AzoPE5 y PMMA40-b-AzoPE10

Para la preparación de **PMMA40-b-AzoPE5**, se introducen en un matraz de doble cuello (25 mL) equipado con un agitador magnético el azopolíester  $N_3$ -PE5- $N_3$  (0.0172 g, 0.0037 mmol), el PMMA (0.6 g, 0.015 mmol) y CuI (0.00279 g, 0.0146 mmol), disueltos en 5 mL de THF destilado. La mezcla se introduce en un baño de silicona a  $35^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno y entonces se añade trietilamina destilada (4  $\mu\text{L}$ , 0.029 mmol). La reacción se mantiene en agitación durante 72 h. A continuación se añade la resina de poliestireno con grupos azida (9.76 mg, 0.015 mmol) y se deja reaccionar durante 72 h más. (La reacción se monitoriza mediante SEC y se finaliza cuando el pico correspondiente al PMMA desaparece). Finalmente, la disolución se diluye con 25 mL de THF y se filtra para eliminar la resina sólida. El disolvente es parcialmente evaporado y la disolución se precipita en un exceso de metanol frío (200 mL). El sólido naranja (se filtra y se seca a vacío a RT durante 24 h.

**RMN-  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.93-7.90 (m), 7.79-7.75 (m), 4.05-4.02 (m), 3.59 (s), 2.31-2.30 (m), 2.02-1.80 (m), 1.61 (m), 1.44-1.36 (m), 1.21 (m), 1.01-0.84 (m).

**IR** (FTIR-ATR) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1724, 1575, 1387, 1239, 1145, 841.

Por su parte, el compuesto **PMMA40-AzoPE10** se obtiene llevando a cabo un protocolo sintético similar al anterior.

**RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.90-7.87 (m), 7.75-7.72 (m), 6.98-6.95 (m), 4.02-4.00 (m), 3.57 (s), 2.29 (s), 2.04-1.78 (m), 1.61 (m), 1.41-1.33 (m), 1.18 (m), 0.99-0.81 (m).

**IR** (FTIR-ATR) (ν, cm<sup>-1</sup>): 1726, 1599, 1389, 1240, 1146, 841.

#### 4.5. REFERENCIAS

<sup>1</sup> S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kulinna, H. W. Siesler, P. S. Ramanujam, *Macromolecules* **1995**, 28, 2172-2183.

<sup>2</sup> P. S. Ramanujam, C. Holme, S. Hvilsted, M. Pedersen, F. Andruzzi, M. Paci, E. L. Tassi, P. Magagnini, U. Hoffman, I. Zebger, H. W. Siesler, *Polym. Adv. Technol.* **1996**, 7, 768-776.

<sup>3</sup> P. S. Ramanujam, M. Pedersen, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 21, 3227-3229.

<sup>4</sup> P. S. Ramanujam, N. C. R. Holme, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 10, 1329-1331.

<sup>5</sup> C. Kulinna, S. Hvilsted, C. Hendann, H. W. Siesler, P. S. Ramanujam, *Macromolecules* **1998**, 31, 2141-2151.

<sup>6</sup> N. C. R. Holme, L. Nikolova, T. B. Norris, S. Hvilsted, M. Pedersen, R. H. Berg, P. H. Rasmussen, P. S. Ramanujam, *Macromol. Symp.* **1999**, 137, 83-103.

<sup>7</sup> M. Pedersen, S. Hvilsted, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, *Macromol. Symp.* **1999**, 137, 115-127.

<sup>8</sup> I. Zegber, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3454-3462.

<sup>9</sup> M. Kidowaki, K. Ichimura, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2001**, 34, 4256-4262.

<sup>10</sup> N. C. R. Holme, L. Nikolova, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 12, 1518-1520.

<sup>11</sup> N. C. R. Holme, L. Nikolova, S. Hvilsted, P. H. Rasmussen, R. H. Berg, P. S. Ramanujam, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 4, 519-521.

- 
- <sup>12</sup> C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 8, 4454-4460.
- <sup>13</sup> F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. V. Collados, S. Hvilsted, M. Strange, *Polymer* **2004**, 45, 6003-6012.
- <sup>14</sup> D. López, F. J. Rodríguez, C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 3294-3302.
- <sup>15</sup> P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, F. Andruzzi, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 10, 1041-1043.
- <sup>16</sup> P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, I. Zebger, H. W. Siesler, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 455-461.
- <sup>17</sup> C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 1440-1442.
- <sup>18</sup> C. Sánchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 25, 3944-3946.
- <sup>19</sup> I. Zegber, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2003**, 36, 9373-9382.
- <sup>20</sup> G. Odian, *Principles of Polymerization* (Wiley-Interscience, New York, **2003**) p. 74-80.
- <sup>21</sup> O. Mitsunobu, M. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, 44, 3427-3430.
- <sup>22</sup> O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1-28.
- <sup>23</sup> E. L. Tassi, M. Paci, P. L. Magagnini, B. Yang, O. Francescangeli, F. Rustichelli, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 3, 457-465.
- <sup>24</sup> H. Takeshita, S. Taniguchi, M. Arimoto, M. Miya, K. Takenaka, T. Shiomi, *Polymer* **2009**, 50, 271.
- <sup>25</sup> I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- <sup>26</sup> M. Walther, H. Finkelmann, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 951-979.
- <sup>27</sup> M. Anthamatten, W. Y. Zheng, P. T. Hammond, *Macromolecules* **1999**, 32, 4838-4848.
- <sup>28</sup> P. – L. Cheng, C. V. Berney, R. E. Cohen, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 589-598.

- 
- <sup>29</sup> D. J. Kinning, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5806-5825.
- <sup>30</sup> D. J. Kinning, K. I. Winey, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1988**, 21, 3502-3506.
- <sup>31</sup> S. Gimeno, P. Forcén, L. Oriol, M. Piñol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, K. Jankova, S. Hvilsted, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 262-271.
- <sup>32</sup> C. Berges, N. Gimeno, L. Oriol, M. Piñol, P. Forcén, C. Sánchez, R. Alcalá, *Eur. Polym. J.* **2011**, 48, 3, 613-620.
- <sup>33</sup> T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, 268, 1873-1875.
- <sup>34</sup> T. Ikeda, T. Ube, *Mater. Today* **2011**, 14, 10, 480-487.
- <sup>35</sup> M. Kidowaki, T. Fujiwara, S. Morino, K. Ichimura, J. Stumpe, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1377-1379.
- <sup>36</sup> M. Han, M. Kidowaki, K. Ichimura, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2001**, 34, 4256-4262.
- <sup>37</sup> M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, H. -W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 227-231.
- <sup>38</sup> P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 72-78.
- <sup>39</sup> S. Hvilsted, F. Andruzzi, P. Cerrai, M. Tricoli, *Polymer* **1991**, 32, 127-133.
- <sup>40</sup> S. Löber, P. Rodríguez-Loaiza, P. Gmeiner, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1753-1755.

Principales resultados y  
conclusiones finales



A lo largo de esta memoria se ha presentado un estudio de las propiedades ópticas fotoinducidas y de la grabación de redes holográficas de volumen en diversos grupos de polímeros y mezclas poliméricas conteniendo unidades azobenceno. Los resultados más destacados han sido los siguientes:

#### **Compuestos basados en azometacrilatos.**

- Para un mismo contenido de azobenceno los copolímeros bloque de esta familia muestran una mayor respuesta fotoinducida al aumentar el peso molecular de los bloques.
- Las mezclas del copolímero bloque de mejor respuesta con homopolímeros de PMMA permiten preparar películas gruesas de buena calidad óptica. Con ellas se han multiplexado hasta 20 redes holográficas de polarización con eficiencias superiores a  $10^{-5}$  utilizando pulsos de baja energía ( $50 \text{ mJ/cm}^2$ ) y 10 ms de duración.
- Estos resultados suponen una disminución de un factor 10 en la duración del pulso de grabación con respecto a grabaciones similares reportadas anteriormente en la literatura.

#### **Compuestos basados en azodendrimeros.**

- Tanto los copolímeros bloque dendrítico lineal con PS, PEMA y PMMA, como los copolímeros dendronizados, que contienen diferentes cantidades de azodendrones dispuestos al azar a lo largo de una cadena metacrílica, presentan una respuesta fotoinducida menor que la de los basados en azometacrilatos.
- De todos los compuestos que contienen azodendrones, los que presentan una mayor respuesta a la luz polarizada son los copolímeros con PMMA como cadena lineal. Las redes holográficas de volumen grabadas en películas gruesas de mezclas de esos copolímeros con homopolímeros de PMMA son inestables y sus eficiencias de equilibrio son inferiores a  $10^{-5}$ .

**Compuestos basados en azopoliésteres.**

- Se han sintetizado por primera vez copolímeros bloque de estructura PMMA-b-AzoPE a través del acoplamiento CuAAC de los bloques precursores previamente sintetizados. A diferencia de las buenas propiedades fotoinducidas que exhibe el homopolímero de azopoliéster, ambos copolímeros bloque dan lugar a una birrefringencia inestable y a bajos valores del parámetro de orden.
- Las mezclas poliméricas preparadas con el copolímero bloque de mayor contenido de azobenceno y con un homopolímero de azopoliéster permiten mejorar los resultados obtenidos en los estudios ópticos. Sin embargo, las películas delgadas no presentan buena calidad óptica debido a la macrosegregación de fases.
- La disminución del contenido de azobenceno hasta el 0.1%wt en una mezcla formada por el homopolímero de azopoliéster y un homopolímero de PMMA ha permitido preparar películas gruesas con un espesor de 500  $\mu\text{m}$  que presentan una buena calidad óptica.
- Se han grabado redes holográficas de volumen en estas películas gruesas con pulsos de luz de 488 nm de 2 ms de duración y se ha obtenido una eficiencia de difracción que crece con el tiempo, dando lugar a valores de equilibrio del orden de  $10^{-2}$ . Además, se han multiplexado hasta 20 redes holográficas estables utilizando pulsos de 2 ms de duración y 4  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  de densidad de energía y se han obtenido valores similares de la eficiencia de difracción en todas ellas y mayores que  $10^{-5}$ .
- Estos resultados suponen una importante disminución tanto en la duración del pulso de grabación (que disminuye en al menos un factor 5 con respecto al obtenido en compuestos metacrílicos) como en la energía del pulso (un factor 10).

### **Conclusiones finales**

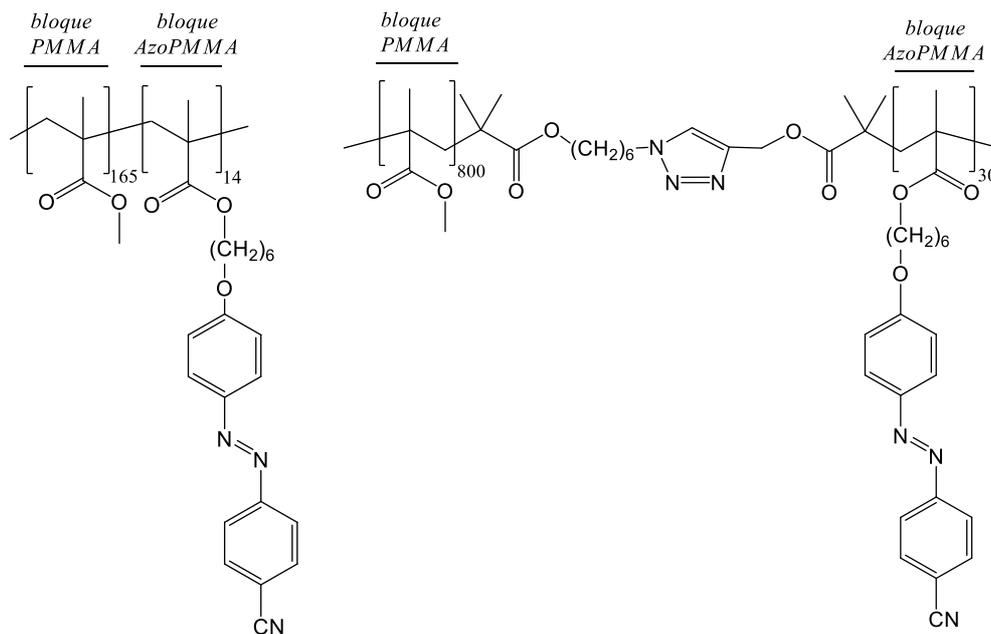
De acuerdo con los resultados que hemos obtenido en el estudio de los distintos materiales basados en unidades azometacrilato, azodendrón y azopoliéster, la preparación de mezclas poliméricas constituye una manera factible de diluir el contenido azoico y conseguir películas de varios centenares de micras con una buena calidad óptica. Las mezclas que nos han permitido mejorar los resultados reportados previamente en cuanto a la grabación y multiplexado de redes holográficas de volumen han sido las formadas por el copolímero bloque azometacrílico y PMMA y las del homopolímero de azopoliéster con PMMA. En particular, con esta última mezcla hemos conseguido reducir la duración del pulso hasta los 2 ms y la densidad de energía hasta  $4 \text{ mJ/cm}^2$ , a la vez que se mantienen valores altos y estables de la eficiencia de difracción. Además, se ha utilizado un método de preparación más sencillo que no involucra la síntesis de copolímeros bloque, generalmente complicada. Por este motivo, estos materiales regrabables presentan buenas propiedades para ser utilizados como medio de registro en la grabación holográfica de volumen.



# APÉNDICE

## RESUMEN DE LOS COMPUESTOS CAPÍTULO 2

- Copolímeros bloque lineal-lineal:



PMMA16-b-AzoPMMA6

PMMA80-b-AzoPMMA12

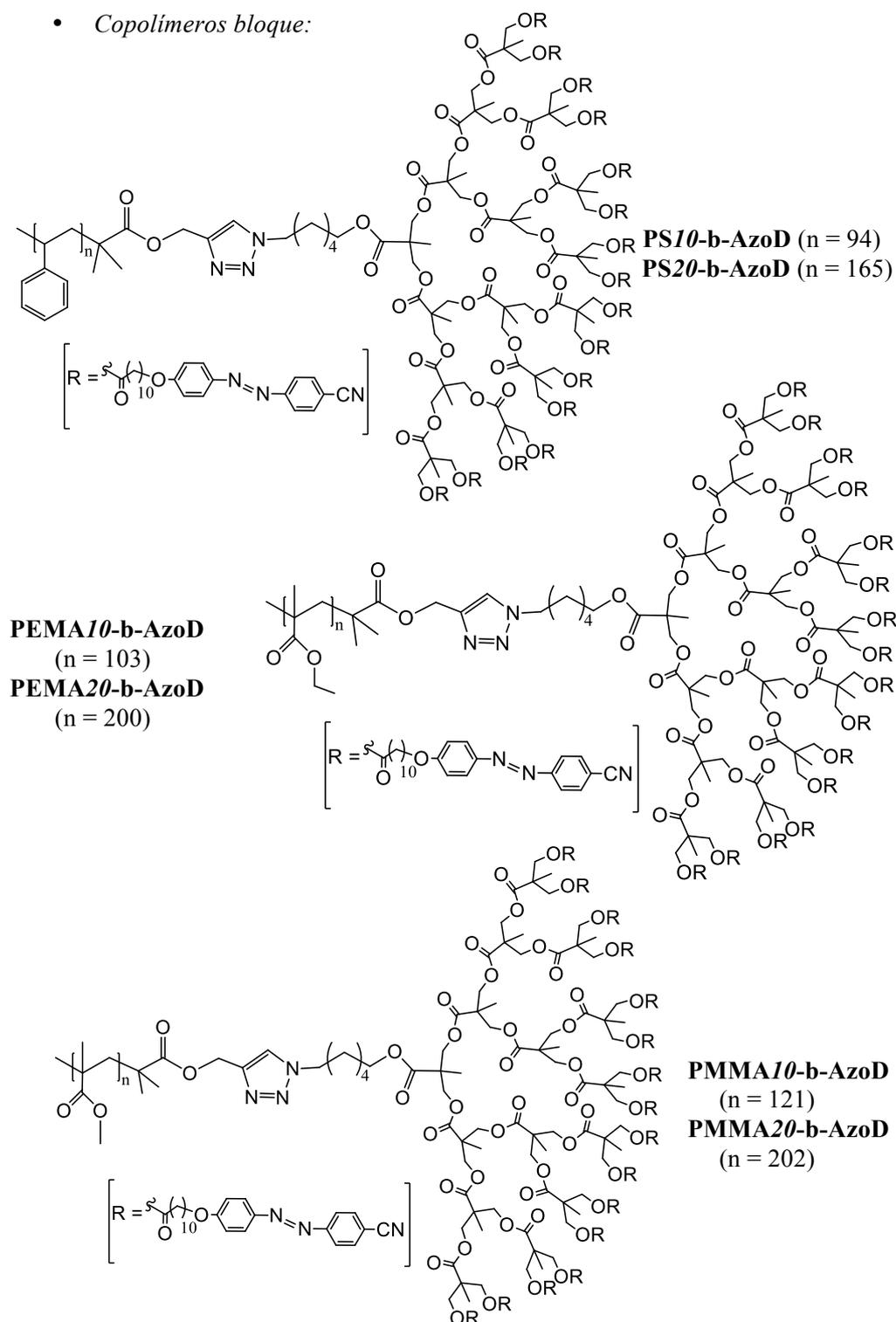
	$M_n$ (g/mol) bloque PMMA	$M_n$ (g/mol) bloque AzoPMMA	%wt AZO <sub>unidad</sub>
PMMA16-b-AzoPMMA6	16000	6000	14
PMMA80-b-AzoPMMA12	80000	12000	7

- *Mezclas poliméricas de los copolímeros bloque con diferentes homopolímeros:*

	Copolímero bloque	$M_n$ (g/mol) homopolímero PMMA	%wt AZO <sub>unidad</sub>
<b>M1</b>	PMMA16-b-AzoPMMA6	11000	7
<b>M2</b>	PMMA16- b-AzoPMMA6	11000	1.7
<b>M3</b>	PMMA16- b-AzoPMMA6	16000	1.7
<b>M5</b>	PMMA16- b-AzoPMMA6	27000	1.7
<b>M5</b>	PMMA80- b-AzoPMMA12	72000	1.7
<b>M6</b>	PMMA80- b-AzoPMMA12	91000	1.7
<b>M7</b>	PMMA80- b-AzoPMMA12	140000	1.7
<b>M8</b>	PMMA80- b-AzoPMMA12	72000	1
<b>M9</b>	PMMA80- b-AzoPMMA12	72000	0.5
<b>M10</b>	PMMA80- b-AzoPMMA12	72000	0.3

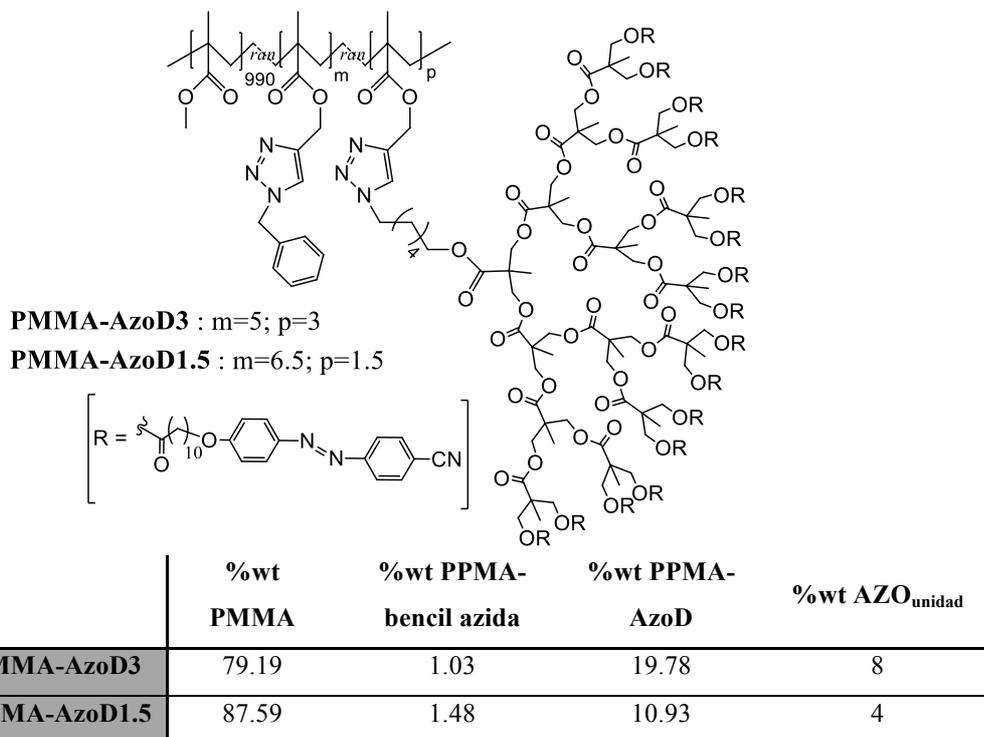
**RESUMEN DE LOS COMPUESTOS CAPÍTULO 3**

- Copolímeros bloque:



	$M_n$ (g/mol) bloque lineal	$M_n$ (g/mol) bloque AzoD	%wt AZO <sub>unidad</sub>
<b>PS10-b-AzoD</b>	11100	8117	21
<b>PS20-b-AzoD</b>	19500	8117	15
<b>PEMA10-b-AzoD</b>	11800	8117	17
<b>PEMA20-b-AzoD</b>	22800	8117	11
<b>PMMA10-b-AzoD</b>	12100	8117	22
<b>PMMA20-b-AzoD</b>	20200	8117	13

- Copolímeros dendronizados al azar:

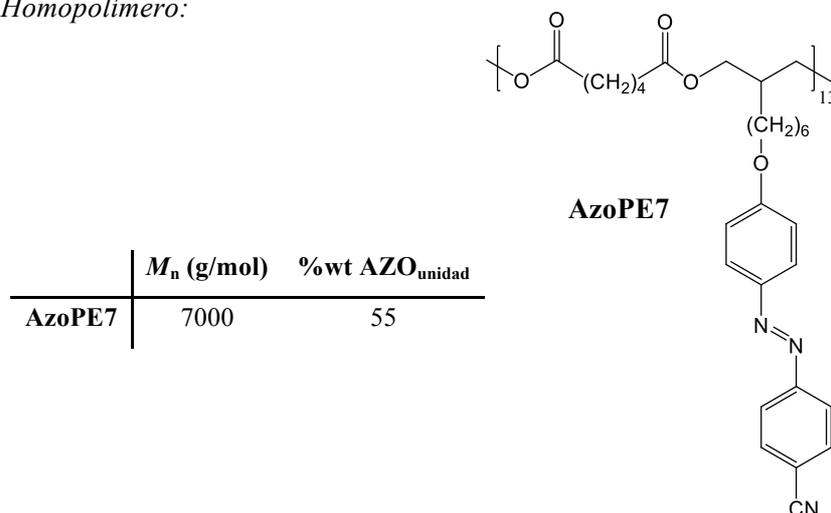


- Mezclas poliméricas de los copolímeros con diferentes homopolímeros:

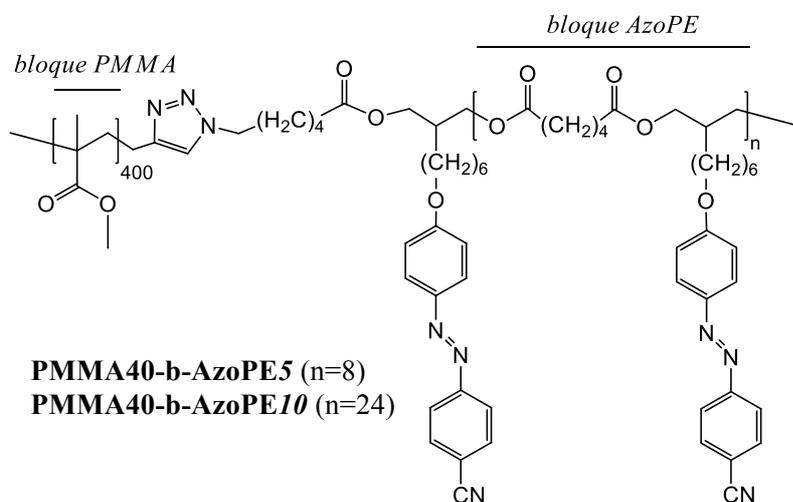
	Copolímero	Homopolímero	$M_n$ (g/mol) homopolímero	%wt AZO <sub>unidad</sub>
<b>M11</b>	PMMA20-b-AzoD	PMMA	20000	0.5
<b>M12</b>	PEMA10-b-AzoD	PEMA	12000	0.5
<b>M13</b>	PMMA-AzoD1.5	PMMA	91000	0.5

## RESUMEN DE LOS COMPUESTOS CAPÍTULO 4

- Homopolímero:



- Copolímeros bloque lineal-lineal:



	$M_n$ (g/mol) bloque PMMA	$M_n$ (g/mol) bloque AzoPE	%wt AZO <sub>unidad</sub>
PMMA40-b-AzoPE5	40000	4500	6
PMMA40-b-AzoPE10	40000	12000	12

- Mezclas poliméricas de PMMA40-b-AzoPE10, AzoPE7 y PMMA:

	Copolímero bloque	$M_n$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	%wt AZO <sub>unidad</sub>
		AzoPE7	PMMA	
<b>M14</b>	PMMA40-b-AzoPE10	7000	-	13
<b>M15</b>	PMMA40-b-AzoPE10	7000	-	18
<b>M16</b>	PMMA40-b-AzoPE10	7000	-	30
<b>M17</b>	PMMA40-b-AzoPE10	7000	30000	0.1
<b>M18</b>	-	7000	90000	0.1





# Agradecimientos

*Lo primero de todo y, puesto que sin ellos todo este trabajo no hubiera tenido el más mínimo sentido, quiero expresar todos los agradecimientos del mundo a Rafael Alcalá y a Carlos Sánchez, por haberme dado la oportunidad de estar escribiendo estas últimas hojas ahora mismo. A Rafael, por lo que adora su trabajo, por su dedicación incansable y por su forma de ver la vida, que sin duda han supuesto un estímulo constante en los momentos más negros. A Carlos, porque siempre te recibe con una sonrisa en la cara, mostrando ese interés y amabilidad tan suyos, aunque sea el más ocupado del departamento. A ambos, por las largas discusiones, reuniones y conversaciones, en los despachos y en los pasillos, siempre con el sentido del humor que les caracteriza y que han cultivado constantemente mis pensamientos y conocimientos tanto a nivel profesional como personal. Ha sido una verdadera suerte contar con ellos como directores de Tesis.*

*Agradecer también a Belén Villacampa, por su profesionalidad y disponibilidad absoluta y a Rafa Cases por sus consejos, con el que también ha sido un placer haber compartido “cuarto” y escaladas varias.*

*I am very grateful to Søren Hvilsted, who provided me the possibility to work in his team for some months, thank you for always being so friendly with me and for that “Spanish” farewell party. I also have to thank Irakli, for all his help and for teaching me so much about chemistry (and basketball). Thanks to Katya, Mads, Jose, Anders and the rest of people in the department, as well as to people in my Container. Specially thanks to Anka and Lidia for the long talks at lunch time, the Spanish classes with Julio, the beers, the pubs, the concerts, the Barça games, the museums, the cocktails, etc... that made me enjoy so much my short stay in Copenhagen. TAK TAK y molts petons!!*

*Una parte muy importante del tiempo la he pasado en el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros del Departamento de Química Orgánica, del cual quiero agradecer a Milagros Piñol y a Luis Oriol, por ser parte de mucho del trabajo que hay en estas páginas y, especialmente, a Eva Blasco, con la que he sufrido dendrones y GPC's, gracias por tu inestimable ayuda y por tener tanta paciencia conmigo. Quiero extender mi gratitud a los “seniors” y a todos y cada uno de los muchos que han pasado por el grupo, que ya no están o que siguen en él, porque siempre me han acogido como una más, tanto en el laboratorio como en las comidas, cenas, congresos, etc...*

*También me gustaría mencionar a M<sup>a</sup> Ángeles Laguna, a Joaquín Barberá y a los técnicos de DSC y GPC por todo el tiempo invertido en mis muestras.*

*Volviendo al Departamento de Física de la Materia Condensada, desde el día que llegué me uní al grupo del café (y té) de las 10:45 h (Pablo, Rosabel, Jesús, Marisa, Jolanta, Víctor...), a los que agradezco enormemente su interés por mi trabajo y su cariño transmitido. En los laboratorios físicos Raquel, Miguel e Isabel me han ayudado a ver un poco de “luz” entre la oscuridad del sótano y en el despacho más frío,*

*caluroso y ruidoso siempre ha habido un ambiente inmejorable con Marcela. Gracias a los de las pachangas de basket y duelos INA vs ICMA, a Marta, a Rubén, a Vanesa, a Jonas, a Roberto B., a Adri, a Alodia, a Miguel, a Sara, a Jorge y a Guillermo, que me habéis acompañado a lo largo de estos años en cafés, comidas, cervezas, viajes, partidos y fuentes y que siempre me hacéis sonreír. Especialmente a Rober, por creer siempre en mí, por ayudarme a mantener ante todo la calma y por hacer que pasen cosas increíbles, lo mucho que debo agradecerse se resume en que, a veces “sucede” y otras veces “caracoles”.*

*A nivel personal, tengo que mencionar a Silvia, por estar siempre, siempre ahí y por no enfadarse nunca conmigo. A todas “las cares” (Santorro, Lues, Lercho, Garcha, Sof, Helen, Crokets, Marrich, Quinti, Elisa, Cova, Amalia y Betty) agradecerles el interés que han tenido por mis “descubrimientos” y su genialidad única. A mis “químicos” Mapi, Sonia, Yolanda y Pablo, por su siempre grata compañía y cariño durante ya muchos años. A las de mi equipo, porque solo ha habido buenos momentos. A mi familia maña, valenciana y de Villarluengo, por el apoyo y respaldo que me brindan en todo momento. Pero sin duda por encima de todo quiero agradecer la confianza de mis padres Paquita y Alfredo, que me enseñan cada día a aguantar lo que sea y a que la vida es muy complicada, porque nunca dudan de mí, porque todo lo bueno que soy y que tengo se lo debo a ellos y porque tienen toda mi admiración y respeto.*

*Always look on the bright side of life...*