

Nanoestructuras generadas a partir de complejos formados por copolímeros en bloque y bisazobencenos.

Luciana M. Sáiz*, Ileana Zucchi, Patricia A. Oyanguren, María J. Galante

Instituto en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Juan B Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina.

*lucianasaiz@fi.mdp.edu.

Introducción

Un desarrollo importante en la tecnología moderna es la posibilidad de utilizar la luz, en lugar de campos eléctricos para controlar el comportamiento de componentes fotónicos en sistemas de almacenamiento de información óptica. En particular, la introducción de grupos fotocromáticos a polímeros es muy atractiva ya que ofrece la oportunidad de generar materiales sensibles a la luz, Schumers *et al.* (2010). Los polímeros con unidades de azobenceno son un ejemplo de este tipo de materiales y son ampliamente estudiados para aplicaciones de almacenamiento de información óptica. La característica principal de estos azopolímeros es que bajo la acción de luz polarizada los grupos azobenceno cambian su orientación y se alinean en dirección perpendicular al vector de polarización del haz, mediante ciclos de isomerización trans-cis-trans. Se genera así una orientación anisotrópica de las moléculas fotosensibles, que da lugar a los fenómenos de birrefringencia y dicroísmo, y que constituye la base de las aplicaciones ópticas, Todorov *et al.* (1984). Un método fácil para obtener este tipo de materiales es simplemente mezclando los cromóforos en una matriz de polímero. Sin embargo, estos sistemas poseen limitaciones debido a la agregación del cromóforo y separación de fases, lo cual resulta en una disminución de la respuesta óptica y en una baja estabilidad temporal, Barto (2006) y Lagugne-Labarthe *et al.* (2004). Una alternativa para solucionar estos problemas sin recurrir a la unión covalente, es complejar los cromóforos mediante interacciones del tipo físico, como lo es el puente de hidrógeno. Estos polímeros tienen una respuesta altamente estable. Por otro lado, recientemente, el desarrollo de copolímeros en bloque (BC) funcionalizados con unidades de azobenceno ha ganado importancia, ya que el confinamiento de unidades fotosensibles en un dominio nanométrico del bloque da la posibilidad de generar materiales con propiedades únicas, que puedan ser usados para operar sobre la morfología desarrollada por el copolímero o sobre la orientación de sus dominios, Wang *et al.* (2004); Yu *et al.* (2006).

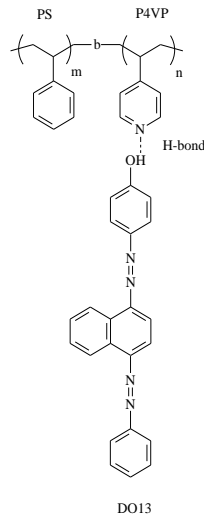
En este trabajo se propone utilizar copolímeros dibloque para obtener nanoestructuras ordenadas y confinar los cromóforos azo a una de sus fases y así obtener materiales con propiedades ópticas específicas.

Resultados

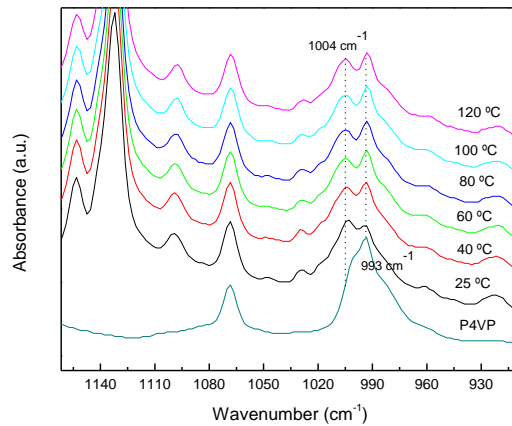
El copolímero con el que se trabajó es el poliestireno-b-polivinilpiridina (PS-b-P4VP), ya que el grupo vinil piridina del bloque P4VP puede formar complejos mediante puentes de hidrógeno. Por tal motivo se seleccionó un derivado del azobenceno: Disperse Orange 13 (DO13), que presenta un grupo fenol en su estructura que le permite establecer la interacción con el copolímero (Figura 1.a).

Con el fin de incorporar el cromóforo azo al copolímero vía enlaces no covalentes, en primer lugar se evaluó la posibilidad de formación del complejo P4VP/DO13 por interacciones del tipo puente de hidrógeno.

La formación del complejo entre el anillo de la piridina del P4VP y el grupo fenol del cromóforo se investigó por FTIR variando la temperatura. Cuando el grupo piridina está libre en la P4VP presenta una banda correspondiente al estiramiento carbono-nitrógeno y a la distorsión de la vibración del anillo de la piridina a 993 cm^{-1} , siendo esta banda capaz de formar interacciones por puente de hidrógeno. Por lo tanto, cuando este grupo está unido por puentes de hidrógeno la banda comienza a moverse hacia mayores longitudes de onda, alrededor de los 1005 cm^{-1} (Figura 1.b).



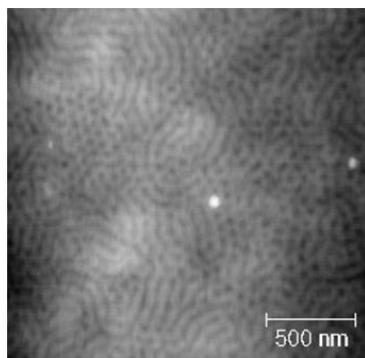
(a)



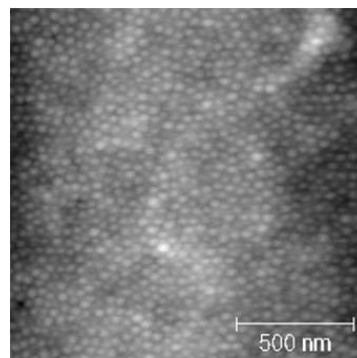
(b)

Figura 1. (a) Estructura química de los complejos PS-b-P4VP/DO13 obtenidos (b) Espectro FTIR para el complejo PS-b-P4VP/DO13 a distintas temperaturas.

Para caracterizar los films de copolímero puro y de los complejos formados se empleó microscopía de fuerza atómica (AFM). La figura 2 muestra las morfologías obtenidas para cada caso. Las imágenes muestran que al añadir el azobenceno ocurre un cambio en la orientación de los cilindros, de paralela para el copolímero puro, a perpendicular al sustrato cuando se encuentra complejado con el DO13. Este fenómeno se puede observar incluso para r ($r = \text{equiv. DO13} / \text{equiv. P4VP}$) muy pequeños ($r = 0,05$), es decir que una cantidad muy pequeña de azobenceno sirve para cambiar la orientación de toda la película. Por otro lado, también puede observarse que al aumentar la concentración de DO13, la forma y el tamaño de los nanodomios va cambiando.



(a)



(b)

Figura 2. Imágenes de AFM para (a) PS-b-P4VP y (b) PS-b-P4VP/DO13.

Conclusiones

Se sintetizaron complejos P4VP-b-PS/DO13 con diferentes contenidos de DO13. Se verificó la existencia de unión del tipo física entre la piridina y el DO13. Se determinó que pequeñas cantidades de azobenceno sirven para cambiar la orientación de toda la película. Actualmente se está trabajando en el análisis de las propiedades ópticas de estos sistemas.

Referencias

- [1] Schumers, J.M.; Faustin, C.A.; Gohy, J.F. *Macromolecular Rapid Communications*, 31, 1(2010).
- [2] Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N. *Appl. Opt*, 23, 4309, (1984).
- [3] Barto R. R. *Macromolecules* 39, 7566, (2006).
- [4] Lagugne-Labarthe F., Buffeteau T., and Sourisseau C. *J.Phys. Chem. B*, 102, 2654 (1998).
- [5] Wang, G.; Tong, X.; Zhao, Y. *Macromolecules*, 37, 8911, (2004).
- Yu, H.; Li, J.; Ikeda, T.; Iyoda, T. *Advanced Materials*, 18, 2213, (2006).