

# Variaciones en la fuerza de adhesión de un azopolímero por exposición a luz UV

D. Peluso y F. Yulita

Departamento de Física, FCEyN, UBA, CABA, Argentina

(8 de octubre, 2019)

Se midieron curvas de fuerza para un material azopolímero y se lo expuso a luz ultravioleta para ver el cambio en la adhesión del material. Se obtuvo un incremento de la fuerza de adhesión del material con respecto al tiempo de exposición. Se discutieron posibles continuaciones experimentales relacionadas.

## I. INTRODUCCIÓN

Este trabajo se concentra en una de las propiedades fotoinducidas en los azopolímeros menos estudiadas: los cambios en la fuerza de adhesión en la superficie de una lámina de este tipo de material. Para ello se midieron y analizaron curvas de fuerza (tema expandido en las secciones II y III). En el estudio de propiedades fotomecánicas de distintos azopolímeros pudieron observarse ablandamiento en la superficie iluminada de Poly(Disperse Red 1 methacrylate), mientras que un estudio similar en Poly(Disperse Red 1 acrylate) no mostró ablandamiento significativo en zonas iluminadas[1].

Los azopolímeros son polímeros orgánicos en los cuáles se han incluido azobencenos en su matriz polimérica. Esta inclusión permite aprovechar el fenómeno llamado “fotoisomerización” para modificar las propiedades de un material en escalas macroscópicas o microscópicas.

La fotoisomerización se produce cuando el azobenceno absorbe luz de una determinada longitud de onda y atraviesa sucesivas configuraciones *trans-cis*. Debido a los anillos de benceno la mayor absorción se encuentra en el rango UV. La configuración *trans* corresponde al estado fundamental (estable) de la molécula mientras que la configuración *cis* corresponde a un estado metaestable de mayor energía. La molécula puede pasar de un estado *trans* a uno *cis* por absorción de luz UV, y este proceso puede revertirse al absorber luz de una longitud de onda distinta o por relajación térmica como se esquematiza en la **Figura 1**

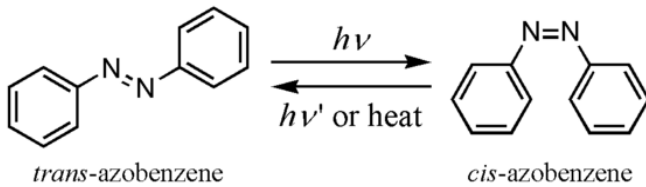


Figura 1: Esquema de transformación de un estado *trans* a un estado *cis* y vice-versa.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica, de ahora en más AFM (por sus siglas en inglés Atomic Force

Microscope), NaioAFM controlado con el programa Nanosurf NaioAFM para hacer las mediciones.

Para obtener una curva de fuerza el cantilever del AFM desciente hacia la superficie de la muestra. Cuando se acerca lo suficiente se ve atraído por interacciones de Van der Waals doblándose hacia abajo (fuerza atractiva), una vez que la punta hace contacto con la superficie el cantilever se dobla hacia arriba (fuerza repulsiva). Una vez que esta última fuerza alcanza su valor máximo establecido, el cantilever comienza a alejarse de la muestra, y durante este retroceso siente una fuerza atractiva hasta que se aleja lo suficiente y se suelta. El retroceso no es simétrico con respecto al acercamiento como puede verse en el esquema de una curva de fuerza típica en la **Figura 2**. Se utilizó una muestra de azopolímero provista por el laboratorio. Utilizando el modo de espectroscopía se realizaron las mediciones sobre 16 puntos dispuestos en forma de grilla de  $13,1\mu\text{m} \times 13,4\mu\text{m}$  sobre la superficie de la muestra. Se configuraron los parámetros en Nanosurf con *offset* =  $0,5\mu\text{m}$  y *rango* =  $-2,045\mu\text{m}$ . Éstos aseguraban que el cantilever realice el acercamiento y el retroceso de forma correcta para completar toda la curva de fuerza.

Entre cada medición se iluminó la muestra utilizando un láser ultravioleta de 14mW.

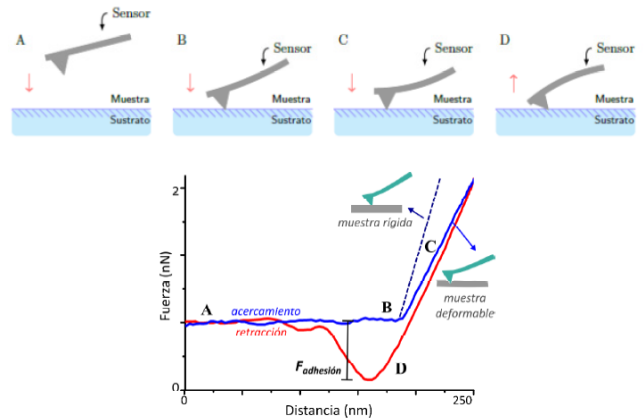


Figura 2: Esquema de curva de fuerza. Acercamiento sin contacto (A), atracción por Van der Waals (B), fuerza de repulsión de la superficie al cantilever (C) y fuerza de adhesión durante el retroceso (D).

Las curvas de fuerza medidas y la obtención de la fuerza de adhesión a partir de ellas se presentan a continuación en la sección III.

### III. ANÁLISIS

Se obtuvieron cinco curvas de fuerza para cada uno de los puntos de la grilla, la primera medición fue antes de iluminar con luz UV, la segunda fue luego de iluminar por 5 minutos, la tercera luego de iluminar por 15 minutos (en total), la cuarta luego de iluminar por 20 minutos (en total) y la quinta fue una repetición de la medición anterior. La repetición se hizo para comprobar la repetitividad de las mediciones. En la **Figura 3** se pueden ver las curvas de fuerza obtenidas para uno de los puntos de la grilla.

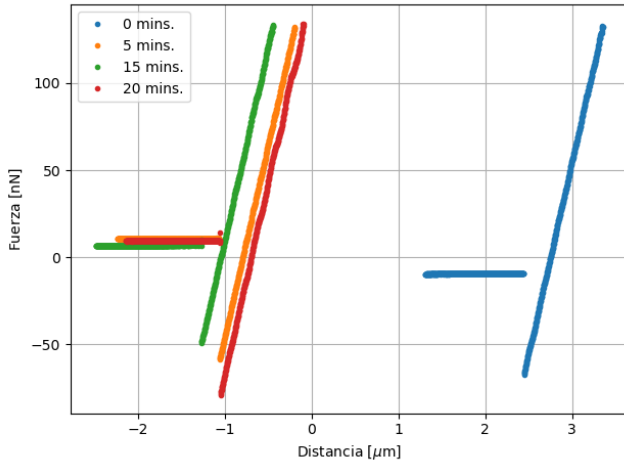


Figura 3: Curva de fuerza obtenida para cada medición de uno de los puntos de la grilla.

Nótese que así como se esperaba según la curva de fuerza de la **Figura 2** cuando se retrae hay un salto en la fuerza que llamamos fuerza de adhesión. Este salto fue distinto para cada medición. Nótese también que todos los gráficos están corridos en el eje x. Esto puede deberse a un problema con la calibración de la distancia del microscopio en cada medición. Sin embargo, las pendientes de todos los gráficos resultaron ser de  $(222,3 \pm 0,2) \frac{nN}{\mu m}$ . Ya que la variación en la pendiente es despreciable frente a su valor entonces podemos concluir que la pendiente está vinculada sólo a la constante elástica del sensor y no a la rigidez de la muestra.

Se midió la fuerza de adhesión para cada una de las curvas de fuerza obtenidas para cada punto de la grilla. Se obtuvo que la fuerza de adhesión incrementó a con respecto al tiempo de exposición de la muestra a luz UV. En la **Figura 4** puede verse un gráfico de las fuerza obte-

nidas en cada medición. Se hizo también un ajuste lineal para hallar una estimación cuanto cambiaba la fuerza con el tiempo de exposición de la muestra. Se obtuvo una pendiente de  $(1,850 \pm 0,002) \times 10^{-3} \frac{nN}{s}$ .

Para tener mayor evidencia de la relación entre el tiempo de exposición, que está vinculado con la reconfiguración *trans*→*cis*, y el aumento en la fuerza de adhesión en un azopolímero podría estudiarse el espectro de ab-

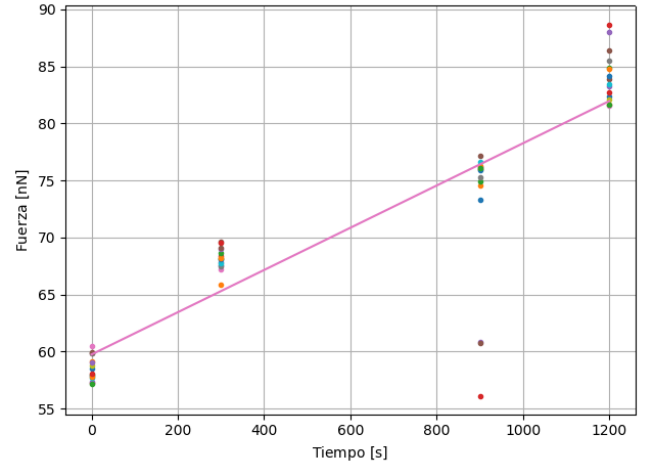


Figura 4: Fuerza de adhesión obtenida para cada medición de cada punto en función del tiempo de exposición de la muestra azopolímera a la radiación UV.

sorción UV de la muestra en función de su exposición a ese tipo de radiación utilizando la misma fuente de luz e iluminando durante intervalos de tiempos iguales a los que se utilizaron en este experimento [2].

### IV. CONCLUSIÓN

Se obtuvieron distintas curvas de fuerza para cada punto de una grilla de 16 puntos de  $13,1 \mu m \times 13,4 \mu m$  para distintos tiempos de exposición de la muestra a luz UV (0, 5, 15 y 20 minutos). Se midieron las pendientes de cada curva y se obtuvo que fue siempre de  $(222,3 \pm 0,2) \frac{nN}{\mu m}$ , por lo tanto se descartó la posibilidad de una relación de la pendiente con el tiempo de exposición. Luego se midió la fuerza de adhesión para cada curva y se obtuvo que la fuerza incrementó con el tiempo de exposición con una tasa media de crecimiento de  $(1,850 \pm 0,02) \frac{nN}{s}$ . Al final, se discutió una posible extensión del trabajo para hallar la relación entre el tiempo de exposición y la fuerza de adhesión.

[1] K. H. Kim, e Y. C. Jeong. *Nanoindentation study of optically patterned surface relief grating of azobenzene polymers*. Opt. Express 24, 25242-25249 (2016).

[2] R. Falcione. *Propiedades ópticas y mecánicas fotoinducidas en azopolímeros durante la formación de redes superficiales de relieve*. FCEyN UBA, pp.: 51-55 (2019).