

Tesis doctoral

**Nanoestructurado de composites de matriz
polimérica y aditivos de base carbono con láseres
pulsados de nano- y femtosegundos**



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

Departamento de Ingeniería Mecánica

Programa de Doctorado de Física Aplicada y Tecnología

Presentada por René Israel Rodríguez Beltrán

Directores: Esther Rebollar González (IQFR-CSIC)

Pablo Moreno Pedraz (ALF-USAL)

Salamanca, Febrero 2018

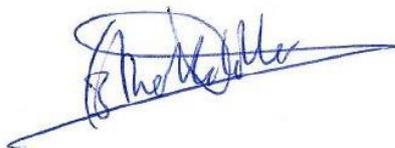
D.^a Esther Rebollar González, Investigadora del Instituto de Química Física Rocasolano del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y

D. Pablo Moreno Pedraz, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Salamanca,

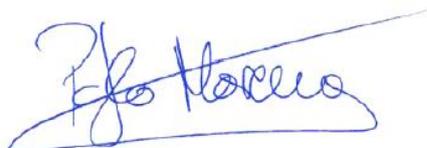
Certifican:

Que la presente Memoria “**Nanoestructurado de composites de matriz polimérica y aditivos de base carbono con láseres pulsados de nano- y femtosegundos**” ha sido realizada bajo su dirección por el Maestro en Ciencias en Óptica D. **René Israel Rodríguez Beltrán** y constituye su tesis doctoral para optar al grado de Doctor, y autorizan la presentación de la misma.

Salamanca, 9 de febrero de 2018.



Fdo.: Esther Rebollar González.



Fdo.: Pablo Moreno Pedraz.

*Dedicada a mi madre y hermanos,
y a Norma.*

Agradecimientos

“Cada uno sabe de dónde viene, y a dónde va”

La anterior, es una frase que no leí en ningún libro ni la extraje de una web de frases filosóficas, sino que alguna vez la escuché de un muy querido amigo. Es una cita que siempre tengo presente y me permite valorar, de muchas maneras, el camino que he recorrido hasta el momento. A lo largo de ese camino, siempre hay gente que te ayuda o te acompaña a recorrerlo. Parte de este trayecto ha sido este trabajo de tesis doctoral, un poco abrupto, pero no imposible. Esas personas que me han ayudado en este tramo de mi vida y que agradezco por ello, las menciono en los siguientes párrafos.

Primeramente, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Esther Rebollar Gonzalez y el Prof. Pablo Moreno Pedraz, que siempre hicieron todo lo posible para que este trabajo saliera adelante. Agradezco, de corazón, que no solo hayan compartido su conocimiento científico y me hayan guiado profesionalmente, sino también que me hayan permitido compartir con ellos momentos a nivel personal.

Agradezco, haber sido parte del grupo de investigación en Aplicaciones del Láser y Fotónica de la Universidad de Salamanca. Doy gracias a cada uno de sus miembros por las risas y los buenos momentos (las idas al café), los consejos y estar siempre predispuestos a ayudar: Ana, Carolina, Marta, Enrique, Luis Plaja (el doc), Carlos, Íñigo, Javi, Julio, Alejandro y Boris.

También, estoy enormemente agradecido con los integrantes del grupo *LANAMAP* del Instituto Rocasolano del CSIC. Primeramente, por haberme integrado rápidamente a su rutina y segundo, por los buenos ratos que he pasado en su compañía en cada una de mis estancias, las pláticas durante la comida, los días de variantes (patente en trámite por Rebollar *et. al*) y las comidas fuera del campus. Muchas gracias a Marta, Rebeca, Marga Martin, Marga Hernández, Adela, Nacho, Mohamed, Mikel y Alejandro.

Me gustaría dar gracias a los integrantes, y algunos *exintegrantes*, del grupo *Softmatpol* del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC. No solo me gustaría agradecerles el permitirme realizar esas largas campañas en el *Sunlab* con el AFM y

haberme ayudado con algunas mediciones, sino también por la agradable convivencia: Tiberio, Aurora, Mari Cruz, Amelia, Dani, Jing, Álvaro y Edgar.

Este tramo nunca hubiera sido fácil sin la presencia de amigos. Agradezco enormemente a esa gente tan especial de Madrid y pucelanos por permitirme ser parte de su grupo y, también, por las risas, resacas y garzas fallidas. De corazón, muchas gracias: María, Ana, Vero, Castelo, Pablo, Camilo y Mario. También, estoy muy agradecido con la gente en Salamanca con quién compartí buenos momentos y siempre estuvimos dispuestos a ayudarnos los unos a los otros: Rosario, Gabriel y Oone. ¡A Ricardo, mi carnal!, por esos viajes a través de Europa, a veces mal planeados (recuerdos de Limoux), en los que nos pasaba de todo. Por último, agradezco a esa gente en México, que siempre me apoyaron desde la distancia y hacían siempre acogedoras mis estancias en el país: Santiago, Lucho, Héctor, Raúl, Fabián, Natalia, Guade y Sorcho.

Casi al final, dejo a esa gente que incondicionalmente estará siempre para mí y por lo cual estaré eternamente agradecido. A mi madre que, con su amor, comprensión, paciencia y soporte, siempre me ha ayudado a lograr todos mis objetivos. A mis hermanos, Efraín y Enrique, que siempre me han apoyado y motivado en todo momento. Y a mi compañera de vida, Norma, persona que en todo este tiempo me ha dado su cariño, apoyo y comprensión.

Finalmente, doy gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por su apoyo financiero a través de la beca para estudios en el extranjero núm. 314197.

Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se estudió la formación de estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS, siglas del inglés *Laser Induced Periodic Surface Structures*) en polímeros y compuestos de matriz polimérica en forma de películas delgadas, autosoportadas y soportadas en diferentes sustratos, como son silicio, vidrio, hierro y poli (etilén tereftalato) (PET). Los polímeros y compuestos estudiados son PET, PET/EG (Grafito Expandido, de las siglas en inglés de *Expanded Graphite*), poli (trimetilén tereftalato) (PTT), PTT/SWCNT (Nanotubos de carbono de pared simple, de las siglas en inglés de *Single Wall Carbon Nanotubes*), PTT/EG + SWCNT, el copolímero poli (trimetilén tereftalato) - poli (óxido de tetrametileno) (PTT-PTMO) y PTT-PTMO/SiC (Carburo de Silicio). La irradiación láser se llevó a cabo usando pulsos láser de nanosegundos en el ultravioleta (266 nm, 8 ns, 10 Hz), en muestras autosoportadas, y pulsos láser de femtosegundos en el ultravioleta (265 nm, 260 fs, 1 kHz) e infrarrojo (795 nm, 120 fs, 1 kHz), en películas tanto autosoportadas como soportadas. La irradiación con pulsos de nanosegundos y femtosegundos en el ultravioleta indujo la formación de LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL, de las siglas en inglés de *Low Spatial Frequency LIPSS*) en todos los materiales. Específicamente, en el caso de irradiación con femtosegundos a esta longitud de onda, los cambios se produjeron en ambos tipos de muestras, películas autosoportadas y soportadas en los distintos sustratos. Por otro lado, la irradiación con pulsos de infrarrojo de femtosegundos dio lugar a LSFL en los materiales depositados sobre sustrato de silicio y, a LSFL y LIPSS de alta frecuencia espacial (HFSL, de las siglas en inglés de *High Spatial Frequency LIPSS*), en los materiales depositados sobre vidrio. Para las muestras autosoportadas y el resto de muestras depositadas, no se observó la formación de estructuras periódicas. La caracterización topográfica revela que la dinámica de formación de LIPSS depende de los parámetros de irradiación (fluencia y número de pulsos). En todos los casos, las LFSL tienen un periodo cercano a la longitud de onda y están alineadas paralelamente al vector de polarización del haz incidente. Por otra parte, las HFSL presentan un periodo mucho menor a la longitud de onda (~ 100 nm) y se formaron perpendicularmente a la dirección de polarización.

Una posterior caracterización se llevó a cabo mediante diferentes técnicas analíticas con el fin de determinar cambios en las propiedades fisicoquímicas de las muestras. La espectroscopia Raman sirvió para monitorizar las modificaciones químicas en las superficies tras la irradiación láser. No se encontraron cambios significativos entre los espectros Raman de las muestras sin irradiar y los de las superficies irradiadas. Se realizaron medidas de ángulo de contacto, usando diferentes líquidos de prueba (agua, glicerol y aceite de parafina), para determinar tanto la mojabilidad como las energías libres superficiales de las muestras. En todos los casos, las muestras se volvieron más hidrófilas con la irradiación con pulsos con longitudes de onda en el ultravioleta (nanosegundos y femtosegundos). Por otra parte, las superficies se tornaron más hidrófobas bajo irradiación de femtosegundos en el infrarrojo. Los valores calculados para los componentes de la energía libre superficial mostraron importantes cambios tras el nanoestructurado, sobre todo en las componentes polares. Adicionalmente, se llevaron a cabo mediciones de la adhesión usando la técnica de la punta coloidal en el rango micrométrico. En presencia de LIPSS, se observaron diferentes tendencias, de forma que mientras que en algunos casos la magnitud de la fuerza de adhesión aumentó, en otros disminuyó.

Finalmente, se evaluaron las propiedades nanomecánicas mediante la técnica de mapeo cuantitativo en AFM. Se obtuvieron distribuciones del módulo elástico, la fuerza de adhesión y la deformación en muestras irradiadas y sin irradiar. En muestras no irradiadas, hubo un aumento del módulo elástico en PET/EG 0.4 wt. % con respecto a su matriz sin dopar. En el caso del PTT y sus compuestos, no se obtuvieron variaciones importantes de un material a otro. Para el copolímero y su compuesto, las mediciones se vieron afectadas por la topografía abrupta de las superficies. En cuanto a la fuerza de adhesión y la deformación, no se presentaron diferencias significativas entre las matrices poliméricas sin dopar y sus compuestos. Tras la irradiación se encontró, en todos los casos, que las propiedades nanomecánicas están moduladas por la topografía de las estructuras generadas. Un posterior análisis en las crestas y valles de las estructuras mostró un incremento en los valores del módulo elástico para materiales nanoestructurados. Para la fuerza de adhesión, o disminuye el valor o se mantiene constante. Por último, los valores de la deformación no presentaron cambios importantes tras el nanoestructurado láser.

Abstract

In this work, formation of LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) on the surfaces of free standing and thin films of polymer and polymer based composites supported on silicon, glass, iron and poly (ethylene terephthalate) PET, was studied. The species investigated were PET, PET/EG (Expanded Graphite), poly (trimethylene terephthalate) PTT, PTT/SWCNT (Single Wall Carbon Nanotubes), PTT/EG + SWCNT, the copolymer poly (trimethylene terephthalate) - poly (tetramethylene oxide) PTT-PTMO and PTT-PTMO/SiC (Silicon Carbide). Laser irradiation was carried out by means of ultraviolet nanosecond laser pulses (266 nm, 8 ns, 10 Hz) on free standing samples, and ultraviolet (265 nm, 260 fs, 1 kHz) and near infrared (795 nm, 120 fs, 1 kHz) femtosecond laser pulses, on both free standing and thin films. Low Spatial Frequency LIPSS (LSFL) were induced in all materials upon irradiation with ultraviolet nanosecond and femtosecond pulses. In the case of UV femtosecond pulses, the structures appear in both free standing and thin films (all the substrates). Furthermore, laser irradiation with near infrared femtosecond pulses lead to the generation of LSFL when the polymers and composites are deposited on silicon and, LSFL and High Spatial Frequency LIPSS (HSFL) when the substrate is glass. For the rest of the samples, formation of nanostructures was not reported. Topography of the irradiated samples reveals that the formation of good quality LIPSS depends strongly on the parameters of irradiation (fluence and number of pulses). In all cases, LSFL have a period close to the irradiation wavelength and were formed parallel to the polarization of the laser beam. Moreover, HSFL exhibit a period much smaller than the irradiation wavelength (~ 100 nm) and were perpendicular to the polarization vector.

In order to monitor the modification of the physicochemical properties of the surfaces after irradiation, some analytical techniques were performed in both irradiated and non-irradiated samples. Raman spectroscopy was useful to account for possible chemical modifications in the materials after irradiation. Important changes were not found in Raman spectra of the surfaces after irradiation in comparison to those of non-irradiated samples. Contact angle measurements were carried out using different reference liquids (water, glycerol and paraffin oil) to measure the wettability and the solid surface free energies. In all cases, the samples became more hydrophilic after ultraviolet irradiation (nanosecond

and femtosecond pulses). On other hand, the samples evolve to a more hydrophobic state under near infrared femtosecond laser irradiation. The values of the surface free energy components showed remarkable changes after nanostructuring, mainly, in the polarity of the surface energy. Additionally, adhesion measurements were performed by using the colloidal probe technique in order to characterize the surface forces in the micrometer range. When irradiated, force adhesion increased in some of the samples whereas it decreased for some others.

Finally, nanomechanical properties were measured by the PeakForce Quantitative Nanomechanical Mapping method, obtaining maps of elastic modulus, mechanical adhesion resistance and deformation. In non-irradiated samples, PET/EG 0.4 wt. % had an elastic modulus higher than the undoped polymer matrix. For PTT and its composites, the changes from one material to each other were negligible. The measurements were affected by the abrupt surface topography in the case of the copolymer and its composite. The adhesion force and the deformation did not show significant differences between polymers and their composites. After irradiation, it was found that the nanomechanical properties were always modulated by the LIPSS topography. At the top and bottom of the nanostructures, an increment of the elastic modulus was observed. In the presence of LIPSS, the adhesion force exhibited either a decrement or remain unchanged with regard to the raw polymer or composite. Finally, nanostructuring did not lead to significant changes in the magnitude of the deformation of the materials.

Contenido

1	Introducción	1
1.1	Materiales poliméricos	3
1.2	Compuestos de matriz polimérica	8
1.2.1	Materiales carbonosos	8
1.2.1.1	Grafito expandido	8
1.2.1.2	Nanotubos de carbono de pared simple	10
1.2.2	Carburo de silicio	11
1.3	Nanoestructurado de superficies poliméricas	12
1.4	Formación de LIPSS en materiales poliméricos	13
1.5	Estructura de la tesis	16
1.6	Referencias	17
2	Materiales y preparación de muestras	25
2.1	Materiales	25
2.1.1	Materiales compuestos de poli (etilén tereftalato) (PET)	25
2.1.2	Materiales compuestos de poli (trimetilén tereftalato) (PTT)	26
2.1.3	Materiales compuestos del copolímero en bloque poli (trimetilén tereftalato) - Poli (óxido de tetrametileno) (PTT-PTMO)	27
2.2	Preparación de las muestras	29
2.2.1	Preparación de películas autoportadas	29
2.2.2	Preparación de películas delgadas	30
2.3	Referencias	33
3	Metodología experimental	35
3.1	Irradiación láser de las muestras	35
3.1.1	Irradiación láser con pulsos de ns	36
3.1.2	Irradiación láser con pulsos de fs	37

3.2 Técnicas de Caracterización.....	39
3.2.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR).....	39
3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	42
3.2.3 Difracción de Rayos X.....	44
3.2.4 Microscopía de barrido de sonda (SPM)	47
3.2.4.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	48
3.2.4.2 Mapeo cuantitativo de propiedades mecánicas a escala nanométrica (PF-QNM).....	49
3.2.4.3 Técnica de la punta coloidal.....	52
3.2.5 Ángulo de contacto y energía superficial	53
3.2.6 Espectroscopia micro-Raman	57
3.3 Referencias	58
4 Formación de LIPSS con láser pulsado en polímeros y compuestos.....	63
4.1 Formación de LIPSS con pulsos láser de ns-UV	63
4.1.1 PET y sus compuestos	64
4.1.2 PTT y sus compuestos	68
4.1.3 PTT-PTMO y sus compuestos.....	71
4.1.4 Mecanismos de formación de LIPSS con pulsos de ns-UV	74
4.2 Formación de LIPSS con pulsos láser de fs	84
4.2.1 Formación de LIPSS con pulsos láser de fs-UV	85
4.2.1.1 PET y sus compuestos.....	85
4.2.1.2 PTT y sus compuestos.....	94
4.2.1.3 PTT-PTMO y sus compuestos	102
4.2.2 Formación de LIPSS con pulsos láser de fs-NIR	109
4.2.2.1 PET y sus compuestos.....	111
4.2.2.2 PTT y sus compuestos.....	114
4.2.2.2 PTT-PTMO y sus compuestos	117
4.2.3 Mecanismos de formación de LIPSS con pulsos láser de fs	120
4.2.3.1 Procesos de absorción no lineal	120

4.2.3.2 Aumento de la temperatura superficial inducido con pulsos de fs	123
4.2.3.3 Influencia de los sustratos en la formación de LIPSS con pulsos de fs-UV	124
4.2.3.4 Influencia de los sustratos en la formación de LIPSS con pulsos de fs-NIR	125
4.3 Condiciones óptimas de formación de LIPSS.....	131
4.4 Referencias	133
5 Propiedades fisicoquímicas de las superficies con LIPSS	137
5.1 Modificación química tras la irradiación láser	137
5.2 Modificación de la energía superficial	142
5.2.1 Determinación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de prueba	142
5.2.1.1 LIPSS inducidas por pulsos de ns-UV	142
5.2.1.2 LIPSS inducidas con pulsos de fs-UV	144
5.2.1.3 LIPSS inducidas con pulsos de fs-NIR	147
5.2.2 Cálculo de la energía libre superficial	148
5.2.2.1 Modelo OWRK	148
5.2.2.2 Modelo de van Oss, Chaudhury y Good	152
5.2.3 Efecto del nanoestructurado en la mojabilidad y valores de la energía libre superficial de las muestras	159
5.3 Modificación de la fuerza de adhesión.....	161
5.3.1 LIPSS con pulsos de ns-UV	162
5.3.2 LIPSS con pulsos de fs-UV	163
5.3.3 LIPSS con pulsos de fs-NIR	165
5.3.4 Efecto del nanoestructurado láser en la fuerza de adhesión superficial	167
5.4 Referencias	169
6 Propiedades nanomecánicas de las superficies con LIPSS.....	173
6.1 Propiedades nanomecánicas de las superficies no irradiadas.....	175
6.2 Propiedades nanomecánicas en superficies con LIPSS.....	176

6.2.1 Medición de las propiedades nanomecánicas en muestras nanoestructuradas con pulsos de ns-UV	176
6.2.2 Medición de las propiedades nanomecánicas en muestras nanoestructuradas con pulsos de fs-UV	180
6.2.3 Medición de las propiedades nanomecánicas en muestras nanoestructuradas con pulsos de fs-NIR.....	184
6.3 Influencia de la formación de LIPSS en las propiedades nanomecánicas superficiales	186
6.3.1 Módulo elástico	186
6.3.2 Fuerza de adhesión	190
6.3.3 Deformación	191
6.4 Referencias	192
7 Conclusiones	195

1 Introducción

Los materiales poliméricos son especialmente interesantes debido a su bajo coste y facilidad de fabricación, durabilidad, ligereza y sus características mecánicas y químicas, entre otras propiedades. Por ello, son profusamente utilizados no sólo en los ámbitos científico y tecnológico, sino también en los productos usados en la vida diaria [1–4]. En ciertas ocasiones, sus propiedades no son suficientes o necesitan adaptarse para ser utilizados en aplicaciones específicas. Por tanto, es perentorio proveer a estos materiales de ciertas características o propiedades que antes no poseían, o de mejorar algunas de las ya existentes [5–9].

El control de la estructura es una manera de proveer estas mejoras en las propiedades de este tipo de materiales [10–15]. A partir de diversos procesos de cristalización se pueden obtener materiales poliméricos (polímeros semicristalinos), inherentemente nanoestructurados [16,17]. Este tipo de materiales cuentan tanto con regiones cristalinas como con zonas amorfas. Mientras las primeras proveen al polímero de una alta dureza y estabilidad térmica, las zonas amorfas dotan al material de cierta elasticidad y resistencia al impacto. Sus propiedades dependen decisivamente del grado de cristalinidad, el tamaño de los cristales y su distribución, así como de las propiedades de la interfaz entre las regiones amorfa y cristalina [16].

Otra manera de mejorar estructuralmente las propiedades de los materiales poliméricos, es la incorporación de aditivos a su matriz [6,18–22]. Recientemente, el interés por los nanocompuestos poliméricos que incorporan grafeno, nanotubos de carbono u otros nanoaditivos de base carbono se ha disparado. Por un lado, los valores extremadamente altos del módulo elástico y demás propiedades mecánicas del aditivo abren la puerta a una nueva generación de nanocompuestos poliméricos con propiedades mecánicas optimizadas [21,23,24]. También otras propiedades experimentan una mejora significativa con respecto a sus valores originales como son las conductividades eléctrica [6,25–27] y térmica [18,28,29], y la impermeabilidad a los gases [30–32].

Por otra parte, el estructurado superficial de polímeros en la nanoescala ha ganado suma importancia hoy en día, representando una necesidad en muchos ámbitos

tecnológicos. En particular, existe un enorme interés en la generación de nanoestructuras con morfologías complejas en polímeros o compuestos de base polimérica para producir superficies funcionales [33–37]. Las nanoestructuras generadas en estos materiales pueden tener propiedades de mojabilidad interesantes para aplicaciones tales como la prevención de la formación de escarchas [38] o la recolección de agua [39], o propiedades de adhesión que mimetizan características exhibidas por algunos seres vivos en la naturaleza [35,40].

Las técnicas de nanoestructurado existentes basadas en litografía [41,42] presentan importantes limitaciones además de carecer de la versatilidad y sencillez de otras técnicas, como el procesado con láser [43,44]. A este respecto, tanto en el caso de los pulsos láser de nanosegundos como de femtosegundos, producir estructuras en la escala nanométrica de forma controlada por estructuración directa es un desafío aún no bien resuelto pues la longitud de onda del láser actúa como una limitación para el tamaño de las estructuras que se pueden generar (límite de difracción), lo que obliga a desarrollar técnicas alternativas. Una de las técnicas que permiten el nanoestructurado de polímeros, basada en el empleo de láseres pulsados, es la formación de LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) [18-20], la cual se describirá con más detalle en el siguiente capítulo. Cabe resaltar que en las últimas décadas el nanoestructurado LIPSS ha ganado una gran atención debido a la sencillez del proceso de fabricación [45].

Dentro de este contexto, se llevó a cabo este trabajo de tesis doctoral. El objetivo principal es el nanoestructurado mediante la técnica de LIPSS con láseres pulsados de nanosegundos y femtosegundos de la superficie de compuestos poliméricos con aditivos de base carbono para la optimización del binomio propiedades mecánicas/funcionalidad. Posteriormente, se llevará a cabo la caracterización mediante diferentes técnicas analíticas de los polímeros y compuestos nanoestructurados para la determinación de sus propiedades topográficas, mecánicas, composición química y mojabilidad.

Para esto se determinarán los parámetros de procesado necesarios para generar LIPSS en los diferentes materiales bajo estudio con los láseres pulsados de nanosegundos y femtosegundos, en este último caso, en longitudes de onda tanto en el infrarrojo como en el ultravioleta. Para ello, se emplearán distintas duraciones de pulso, fluencia y número de pulsos. Un posterior análisis mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) nos permitirá caracterizar la topografía, las propiedades nanomecánicas y las fuerzas de adhesión en la microescala de las superficies irradiadas. Además, se determinará el ángulo de contacto de

estas superficies estructuradas con diferentes líquidos de prueba, con el objetivo de caracterizar su mojabilidad y poder realizar cálculos de energía superficial libre y sus componentes. Por último, el análisis de las propiedades químicas se llevará a cabo mediante espectrometría Raman.

A continuación, se procede a introducir los materiales empleados desde una perspectiva general. Primeramente, se abordará la clasificación y características principales de los polímeros para, posteriormente, hacer lo propio con los materiales carbonosos que se utilizan como aditivos a las matrices poliméricas. Se describirán sus propiedades y los procesos de síntesis de los aditivos usados en este trabajo de tesis doctoral, es decir, el grafito expandido, los nanotubos de carbono de pared simple y el carburo de silicio. También, se describirán, brevemente, las técnicas más frecuentemente empleadas para el nanoestructurado de superficies poliméricas, haciendo énfasis en las técnicas que emplean láser. Finalmente, se describirá la técnica LIPSS, como el método de estructurado láser empleado en este estudio.

1.1 Materiales poliméricos

Un polímero es una molécula constituida por unidades más pequeñas de bajo peso molecular llamadas *monómeros*, unidas covalentemente [16,17,46]. Debido a esto, a los polímeros se les conoce frecuentemente con el término de *macromoléculas*. Al proceso por el cual los monómeros se agrupan químicamente entre sí para formar un polímero se le llama *polimerización* [17]. Al número de unidades repetitivas que constituyen una cadena polimérica se le conoce como *grado de polimerización* (n).

Se denomina *homopolímero* (Figura 1.1a) cuando un único tipo de monómero es el que compone la cadena polimérica [16]. Si la cadena se constituye de dos tipos de unidades repetitivas o monómeros, al material polimérico se le conoce como *copolímero* [16,17,46]. Los copolímeros se subdividen en cuatro principales categorías [46]: *copolímero en bloque* (Figura 1.1b), compuesto de secuencias substanciales o bloques de cada uno de los tipos de monómeros; *copolímero alternado* (Figura 1.1c), donde los monómeros se ubican alternativamente de manera regular a lo largo de la cadena; *copolímero aleatorio o estadístico* (Figura 1.1d), en el cual los dos tipos de monómeros están distribuidos de

manera aleatoria en la cadena; y *copolímero ramificado* (Figura 1.1e), en el cual los bloques de un tipo de monómero están unidos a la cadena del otro tipo a manera de ramas.

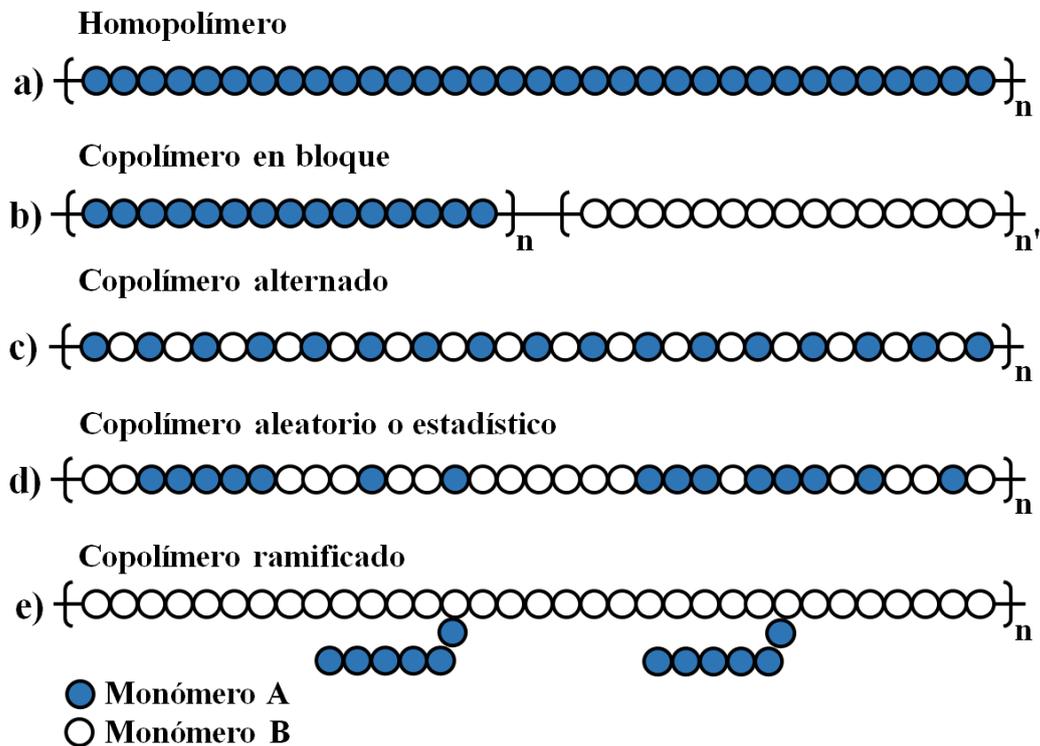


Figura 1.1 Diagrama esquemático de: a) un homopolímero; b) un copolímero en bloque; c) un copolímero alternado; d) un copolímero aleatorio o estadístico; e) y un copolímero ramificado. n y n' representan los grados de polimerización de los materiales poliméricos.

Como consecuencia del proceso de polimerización, la longitud de la cadena polimérica estará condicionada enteramente por eventos aleatorios [16,17], como pueden ser la disponibilidad de un grupo reactivo apropiado o el tiempo de vida de un portador de la cadena. Inevitablemente, debido a esta naturaleza aleatoria de la polimerización, el producto será una mezcla de cadenas con diferentes longitudes, la cual debe tratarse estadísticamente, en la mayoría de los casos, para obtener un valor representativo. Por tanto, un material polimérico no puede ser caracterizado por un valor preciso del peso molecular como lo sería cualquier otro compuesto ordinario. En vez de ello, un polímero se caracteriza mediante una distribución estadística de pesos moleculares de la que se extraen una serie de valores característicos asociados al peso molecular (Figura 1.2) [16,17,46], siendo los más comunes los promedios en número (M_n) y en peso (M_w). Si se asume un número de moléculas poliméricas N_i para cada valor del peso molecular M_i y, por tanto, el peso total

de las moléculas asociadas a ese peso molecular $W_i = N_i \times M_i$, entonces se puede definir M_n como:

$$M_n \equiv \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1.1)$$

y M_w por:

$$M_w \equiv \frac{\sum W M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.2)$$

El índice de polidispersidad (d) que se usa para caracterizar el ancho de las distribuciones de peso molecular, se define por:

$$d \equiv \frac{M_w}{M_n} \quad (1.3)$$

Este índice indica la homogeneidad de la longitud de las cadenas. Para un polímero monodisperso, $d = 1$. Los rangos de los valores de d dependerán del mecanismo de polimerización utilizado. En la mayoría de los casos M_w es mayor que M_n por tanto, d será mayor que 1.

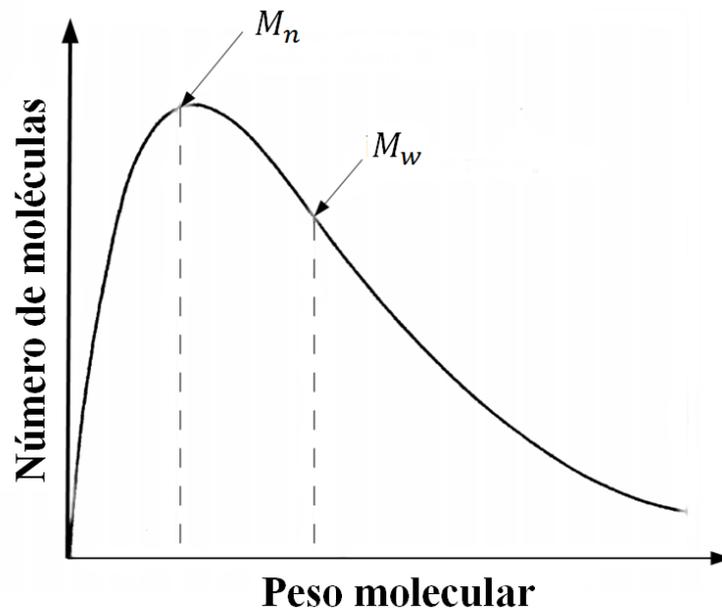


Figura 1.2 Distribución típica de los pesos moleculares de un polímero. Figura modificada de [47].

Los polímeros pueden clasificarse también de acuerdo a su estructura molecular en dos clases: *amorfos* y *semicristalinos* [16,17,46]. Mientras que en un polímero amorfo sus cadenas se organizarán de manera aleatoria, un material polimérico semicristalino contará con zonas ordenadas y desordenadas. Cabe destacar que, termodinámicamente, no es posible encontrar un polímero perfectamente cristalino en la práctica, pero sí polímeros que contienen cierto grado de cristalinidad [16,17]. Este tipo de materiales presentan una estructura jerárquica, como se muestra en la Figura 1.3. En una escala atómica (~ 0.5 nm), las cadenas poliméricas contienen secuencias regulares, formando conformaciones helicoidales. Posteriormente, las moléculas se pliegan formando laminillas cristalinas con regiones amorfas intercaladas (escala mesoscópica, ~ 10 nm). Finalmente, en una escala microscópica (~micrómetros), las láminas crecen y se ensamblan en diferentes direcciones dando lugar, en ocasiones, a estructuras tipo esferulitas.

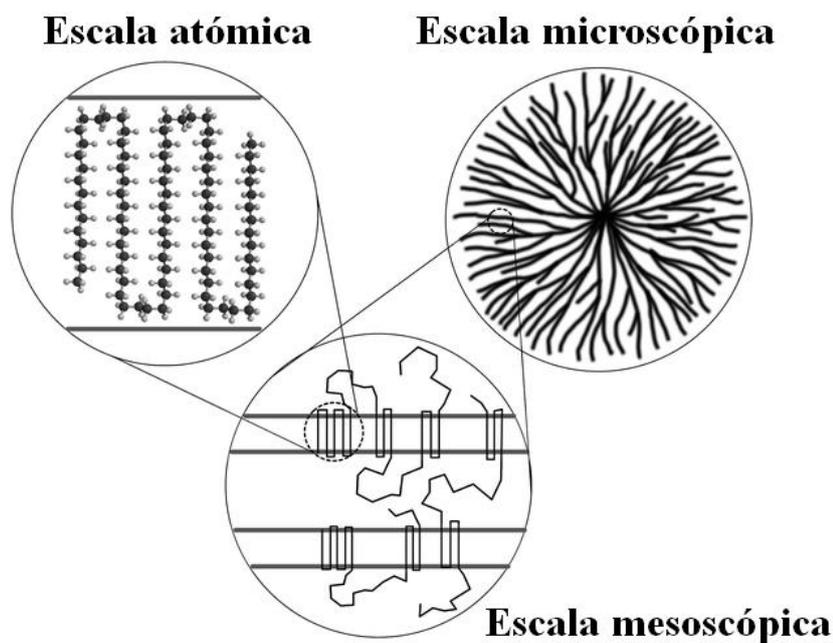


Figura 1.3 Esquema multiescala de la estructura jerárquica de los materiales poliméricos en estado semicristalino. Figura adaptada de [48].

Una característica muy importante de los materiales poliméricos es la *temperatura de transición vítrea*, T_g [16,17]. Su valor es específico para cada polímero y depende de múltiples factores como son el peso molecular, las interacciones intermoleculares entre las cadenas, la flexibilidad de la cadena, la presencia de grupos laterales, etc. Al ser calentado

por encima de esta temperatura, el polímero pasará de un estado vítreo a uno viscoelástico, permitiendo que las cadenas poliméricas pierdan rigidez, lo que provoca una mayor movilidad debido al aumento de volumen libre disponible. Un continuo incremento en la temperatura del polímero dará lugar a un líquido viscoso [16,17]. Esta transición conlleva importantes variaciones en las propiedades más importantes del material [16], por ejemplo, en el volumen específico, el calor específico, la capacidad de deformación del material, el módulo elástico, etc.

Al calentarse, los polímeros amorfos sólo presentan una temperatura de transición T_g , como se muestra en la Figura 1.4. En cambio, los polímeros semicristalinos usualmente exhiben tanto una T_g como una T_m , conocida como *temperatura de fusión* [16,46], que caracterizan el comportamiento de las zonas desordenadas y ordenadas, respectivamente. Si el material se calienta por encima de la T_m , el polímero se convierte en un líquido viscoso. El valor de la T_m en un polímero de este tipo dependerá principalmente del tamaño de las cadenas poliméricas y de los cristales [16].

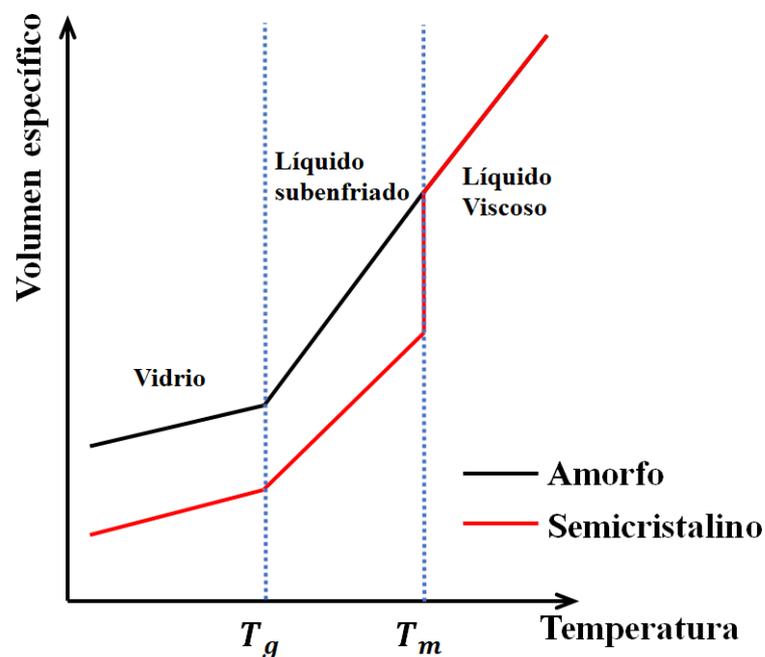


Figura 1.4 Esquema de la variación del volumen específico en función de la temperatura en caso de que el material polimérico se encuentre en estado totalmente amorfo (curva de color negro) o en estado semicristalino (curva de color rojo). Figura adaptada de [16].

1.2 Compuestos de matriz polimérica

1.2.1 Materiales carbonosos

El grafeno y sus derivados se han convertido en nanomateriales muy utilizados debido a sus excelentes propiedades estructurales y funcionales. Los compuestos poliméricos reforzados con nanomateriales carbonosos tales como el grafito [6,49,50], el grafeno [37,51,52], o los nanotubos de carbono [18,22,53], muestran una mejora en sus propiedades mecánicas [25,54], sus conductividades eléctricas [25,27] y térmicas [28], y como barreras impermeables a gases [25,55], en comparación con las matrices poliméricas sin aditivos. A continuación, se presentan de manera breve las propiedades, la estructura y la síntesis del grafito expandido y los nanotubos de carbono de pared simple, materiales utilizados como aditivos en los compuestos poliméricos estudiados en este trabajo de tesis doctoral.

1.2.1.1 Grafito expandido

El Grafito Expandido (EG, por las siglas en inglés de *Expanded Graphite*) es un material derivado del grafito natural y una de las formas alotrópicas del carbono [6,56–58]. El grafito tiene una estructura plana en forma de láminas de carbono (ver Figura 1.5), a menudo también llamadas hojas de grafeno. Debido a la hibridación sp^2 , en cada lámina los átomos están enlazados covalentemente, con una separación de 1.42 Å, en celdas hexagonales. En la dirección perpendicular al plano, fuerzas más débiles, de van der Waals, mantienen las uniones entre láminas a una distancia interplanar de 3.35 Å. Esta anisotropía del grafito provoca, por un lado, que las propiedades mecánicas (módulo de Young de ~1 TPa) [6] y las conductividades térmica ($3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [23] y eléctrica ($\sim 10^4 \text{ S/m}$) [58] en el plano sean excelentes, y por el otro, la facilidad de exfoliación y de intercalación de diversos compuestos entre las láminas de grafito [59,60].

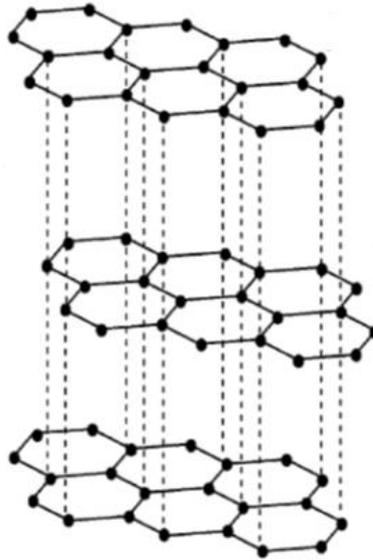


Figura 1.5 Estructura del grafito. Ilustración adaptada de [23].

El EG se sintetiza por métodos electroquímicos [61] y de oxidación química [62], siendo este último el más utilizado. Aunque recientemente se han desarrollado avances en el método de oxidación química [63], su ejecución tradicional es un proceso de dos pasos [23,59,60,64]. Primeramente, se utiliza la oxidación para intercalar compuestos entre las láminas, convirtiendo el grafito en grafito expandible. Comúnmente se usan ácidos concentrados (H_2SO_4 y HNO_3) como compuestos de intercalación [56]. Después, se somete el conjunto a altas temperaturas ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$), provocando una rápida expansión del compuesto de intercalación, elevándose la presión sobre las láminas de grafito que aumentan su distancia interplanar [59,60]. El EG conserva la misma anisotropía que el grafito original en sus propiedades.

Diferentes matrices poliméricas se han reforzado con EG mostrando una mejora en las propiedades físicas. Por ejemplo, se ha observado un aumento en la conductividad eléctrica en matrices reforzadas de poli(metil metacrilato) (PMMA) [11]; una mejora significativa de las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas del poliestireno (PS) [12]; una mejora de las propiedades mecánicas y un aumento de la conductividad eléctrica del poli(etilén tereftalato) (PET) [13]; y una mejora de las propiedades eléctricas y como barrera de gases en matrices de poli(trimetilén tereftalato) (PTT) [14].

1.2.1.2 Nanotubos de carbono de pared simple

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, por las siglas en inglés de *Single Wall Carbon Nanotubes*) [22,53,65,66] son la forma alotrópica unidimensional del carbono. Estructuralmente, cada SWCNT es una lámina de grafeno enrollada formando la superficie un cilindro (Figura 1.6).



Figura 1.6 Estructura de un Nanotubo de Carbono de Pared Simple (SWCNT) [67].

Desde su descubrimiento en 1991 [68] han sido profusamente estudiados debido a sus excelentes propiedades [20,51,69]. Entre ellas, los altos valores de módulo elástico (~ 1 TPa), resistencia mecánica (~ 130 GPa), conductividad eléctrica ($1 \times 10^5 \perp$, $2.4 \times 10^4 \parallel$ S/m) y térmica ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), y la elevada estabilidad química y térmica. Otro aspecto a destacar es la elevada relación longitud/diámetro que pueden alcanzar (>1000) siendo los diámetros del orden de 0.8-2.0 nm. La principal causa de las excelentes propiedades de los SWCNTs es que se preserva la forma de unión entre sus átomos heredada de las láminas de grafeno. Existen principalmente tres maneras de sintetizar SWCNTs [70]: por descarga de arco eléctrico, mediante ablación láser y por deposición química de vapor (CVD, por las siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*), siendo esta última la más utilizada.

En la literatura se pueden encontrar abundantes estudios del reforzamiento de matrices poliméricas con SWCNTs. El PMMA [71], el poli(p-fenilén benzobisoxazol) (PBO) [71], PET [72,73], PTT [74] y PTT-poli (óxido de tetrametileno) (PTT-

PTMO) [74] son algunos de los materiales poliméricos utilizados para sintetizar compuestos polímero/SWCNT. Los SWCNTs tienen un alto coste en comparación con otros aditivos carbonosos, lo cual limita su utilización. Por ello se han desarrollado también nanocompuestos híbridos conteniendo tanto SWCNT como otros aditivos más baratos [75,76], tal es el caso del EG.

1.2.2 Carburo de silicio

El carburo de silicio (SiC) o también llamado *carborundo*, es otro de los nanomateriales usados como aditivos en los compuestos estudiados en esta tesis doctoral. El SiC es un compuesto binario 50 % silicio y 50 % carbono [77,78]. Es un semiconductor con un ancho de banda prohibida (E_g) grande, que puede llegar a ser de ~ 3.0 eV (a 300 K). En su estructura básica, cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de carbono, formando un tetraedro (ver Figura 1.7). El átomo de silicio no está localizado en el centro del tetraedro, sino a un cuarto por arriba del plano base. Una de las características más peculiares del SiC es la formación de diferentes estructuras cristalinas (politipos) dependiendo de la forma de agruparse los átomos en capas pero independiente del número de átomos de silicio y carbono [78,79]. Se conocen más de ciento setenta politipos hoy en día. Para denotar cada politipo se escribe en primer lugar el número de capas de Si-C en la celda unitaria seguido de una de las letras C, H o R, que identifica la forma cristalográfica (C para cúbico, H para hexagonal, y R para romboédrico). Los politipos más importantes son 3C-, 4H-, y 6H-SiC.

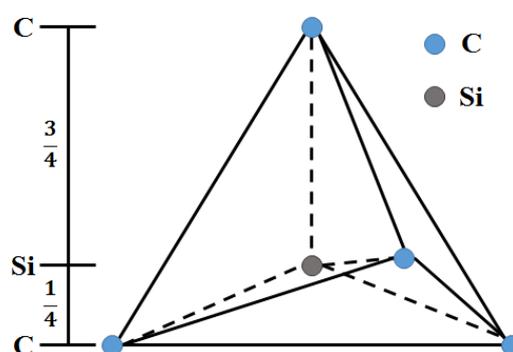


Figura 1.7 Estructura tetraédrica del Carburo de Silicio (SiC).

El SiC ha generado un gran interés debido a sus propiedades eléctricas [77], ópticas [79,80], químicas y térmicas [81], principalmente, para aplicaciones en condiciones extremas. Debido a su alta E_g , resultado de los fuertes enlaces covalentes en su estructura, tiene una gran estabilidad térmica a altas temperaturas y un elevado campo eléctrico de ruptura. Recientes investigaciones han demostrado que es la principal alternativa al silicio en aplicaciones como interruptores de alto voltaje y potencia, electrónica de altas temperaturas (incluidos sensores), microondas de alta potencia, ambientes con elevada radiación y dispositivos de optoelectrónica en el ultravioleta (UV), principalmente fotodetectores y dispositivos emisores de luz [82,83]. Por otro lado, se ha probado que las estructuras de SiC en la nanoescala exhiben una señal estable de fotoluminiscencia, cuyo espectro de emisión depende en gran medida del politipo del SiC y la longitud de onda de excitación [77,82,84]. Mecánicamente el SiC muestra, incluso a altas temperaturas, alta dureza ($2800 \text{ Kg}\cdot\text{mm}^{-2}$), alta resistencia al desgaste, un alto módulo de Young ($\sim 410 \text{ GPa}$), una alta conductividad térmica (hasta $490 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) y un bajo coeficiente de expansión térmica ($4.0 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$) [81].

A diferencia de los aditivos anteriores, no hay muchos trabajos que documenten el empleo de SiC como refuerzo para sintetizar compuestos poliméricos. En estos pocos estudios, se encuentran el polipirrol [85], el polipropileno [86] y PTT-PTMO [19] como matrices poliméricas receptoras. Esencialmente, se encontró un aumento en la conductividad eléctrica [19,85] y térmicas [19] y una mejora de las propiedades mecánicas [86] de los compuestos, en comparación con los polímeros sin dopar.

1.3 Nanoestructurado de superficies poliméricas

Además de modificar las propiedades de un material polimérico a base de incorporar aditivos, una manera diferente de proveer funcionalidad consiste en estructurar las superficies poliméricas en la micro- y nanoescala. Las técnicas más comunes para generar nanoestructuras poliméricas son las que están basadas en métodos de litografía, como son la impresión por microcontacto o la litografía por nanoimpresión (NIL, por las siglas en inglés de *Nanoimprint Lithography*) [42,87]. Si bien estos métodos han sido desarrollados hasta el punto de contar con una alta reproducibilidad y un bajo coste, tienen grandes

desventajas como el requerir procedimientos con múltiples pasos que involucran instalaciones de sala limpia, equipos de alto vacío y la fabricación de máscaras complejas.

El uso de técnicas basadas en láser ha surgido como una alternativa que evita las exigentes condiciones experimentales que demandan las técnicas basadas en litografía. La nanofabricación de estructuras superficiales explotando las capacidades específicas de los láseres, permite el control del patrón deseado y las propiedades finales del material con sólo cambiar los parámetros de irradiación [44]. En particular, algunas de las técnicas basadas en láser son el espumado láser [88], la litografía por interferencia láser (LIL, por las siglas en inglés de *Laser Interference Lithography*) [89], la deposición por láser pulsado (PLD, por las siglas en inglés de *Pulsed Laser Deposition*) [90], la evaporación por láser pulsado asistida por matriz (MAPLE, por las siglas en inglés de *Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation*) [91] y la formación de estructuras periódicas de superficie inducidas por láser (LIPSS, por las siglas en inglés de *Laser Induced Periodic Surface Structures*) [92]. En concreto, se ha demostrado que esta última técnica provee una alta versatilidad y confiabilidad y además, constituye un método con un potencial para obtener grandes áreas procesadas en superficies de diferentes tipos de materiales (metales, semiconductores y dieléctricos) [93–97], incluidos los polímeros [12,44,92,98–100].

1.4 Formación de LIPSS en materiales poliméricos

El fenómeno de LIPSS fue observado por primera vez por Birnbaum (1965) tras la irradiación de superficies de semiconductores mediante un láser de rubí [101]. Posteriormente, el trabajo de Sipe *et al.* [102] explicó el fenómeno desde el punto de vista de la excitación de polaritones de superficie debido a la rugosidad de la superficie del material irradiado. La teoría de Sipe y sus colaboradores permite una interpretación del escenario físico en los primeros instantes del proceso introduciendo un *factor de eficacia* η , que describe la eficiencia con la que la rugosidad de la superficie permite la absorción inhomogénea de la luz. A su vez, predice los posibles vectores de onda \mathbf{k} (donde, $\mathbf{k}=(2\pi)/\Lambda$, siendo Λ la periodicidad) de las LIPSS en función de los parámetros láser (longitud de onda, ángulo de incidencia, dirección de la polarización, y vector de onda de la irradiación incidente) y de la superficie (permitividad dieléctrica y rugosidad).

El resultado es la formación de estructuras con una periodicidad cercana a la longitud de onda de irradiación conocidas como LIPSS de baja frecuencia espacial (LSFL, por las siglas en inglés de *Low-Spatial Frequency LIPSS*) [15,103]. Los estudios han demostrado que la evolución y las propiedades de este tipo de estructuras están altamente influenciadas por múltiples parámetros como son la longitud de onda a la cual es irradiado el material, la fluencia por pulso, las propiedades ópticas del material, el número de pulsos incidentes o tiempo de irradiación láser, la frecuencia de repetición y la polarización del haz incidente [44,93,96,104–106]. Este último parámetro determina la dirección de alineamiento de las estructuras [13,107–109].

Ha sido posible inducir LSFL en diversos materiales como metales [94,110], semiconductores [111,112], dieléctricos [113,114], cerámicos [93,115] y polímeros [104,116]. Especialmente en superficies poliméricas, la formación de LIPSS se explica como el resultado de la interferencia entre las ondas incidente y la dispersada por la rugosidad de la muestra ayudada por un proceso de retroalimentación positivo [44,116,117]. Durante la irradiación, el material se calienta y la temperatura, dependiendo de si se trata de un polímero amorfo o uno de carácter semicristalino, sobrepasa la T_g o la T_m , respectivamente, lo que permite el movimiento y la reorganización de las cadenas poliméricas. Esto da lugar a la formación de estructuras con un valor del periodo espacial (Λ) cercano a la longitud de onda de irradiación (λ) que están alineadas de manera paralela a la polarización del haz incidente. Tal periodo espacial depende en gran medida del ángulo de incidencia (θ) del haz láser y del índice de refracción efectivo (n_e) del material. Λ puede ser calculado usando la siguiente expresión [118]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n_e \sin(\theta)} \quad (1.4)$$

En el escenario en el que se utilizan pulsos láser de nanosegundos, esta técnica requiere la irradiación de la superficie de la muestra con pulsos linealmente polarizados, longitudes de onda que el polímero absorba eficientemente y fluencias por debajo del umbral de ablación [44,116].

Mientras que las LSFL pueden ser obtenidas bajo irradiación con láseres de onda continua y pulsados, LIPSS con periodicidades mucho menores a la longitud de onda sólo se observan al irradiar las superficies con láseres de pulsos de picosegundos y

femtosegundos. Este tipo de estructuras periódicas se llaman LIPSS de alta frecuencia espacial (HSFL, por las siglas en inglés de *High-Spatial Frequency LIPSS*) [15,96,103,119,120]. El mecanismo de formación de LSFL y HSFL bajo irradiación con pulsos ultracortos es diferente para metales, semiconductores y dieléctricos.

Para semiconductores y metales, las LSFL inducidas con pulsos de fs están orientadas perpendicularmente a la polarización del haz incidente. Se ha propuesto que las LSFL en estos materiales se generan por la interferencia del haz incidente con los plasmones polaritones superficiales (SPP, por las siglas en inglés de *Surface Plasmon Polaritons*), excitados y generados debido a la rugosidad de la superficie en los primeros instantes de la irradiación [94,113,121,122]. En dieléctricos [15,44,119], las LSFL se orientan típicamente en paralelo a la polarización del haz incidente y tienen un periodo espacial cercano a la longitud de onda de irradiación, tal y como fue predicho por Sipe *et al.* [102]. Específicamente, la formación de LSFL en superficies poliméricas usando pulsos de fs, se ha llevado a cabo con longitudes de onda que van del ultravioleta al infrarrojo [104,117,123]. Si bien a longitudes de onda en el ultravioleta el material absorbe eficientemente, también es posible la formación de LSFL usando pulsos de fs a longitudes de onda para las que el material presenta bajos valores de coeficiente de absorción lineal [104,123]. En este caso, debido a las altas intensidades por pulso que se alcanzan usando irradiación láser de fs, la absorción de radiación tiene lugar por mecanismos no lineales de absorción y de ionización multifotónica.

Por otro lado, las HSFL tienen periodos menores que la mitad del valor de la longitud de onda de irradiación [15,96], con valores que van comúnmente de $\lambda/10$ a $\lambda/4$. Se ha encontrado que el periodo de las HSFL depende más de la fluencia que de la longitud de onda. Generalmente, se forman al usar fluencias por pulso cercanas al umbral de ablación [96,120]. Dependiendo del tipo de material, las HSFL se orientan perpendicular o paralelamente al vector de polarización del haz incidente. Cabe resaltar que, para polímeros, aún no se ha reportado la formación de HSFL. Algunos ejemplos de HSFL inducidas en diferentes materiales se muestran en la Tabla 1.1. Por otra parte, se han propuesto varios mecanismos de formación de estas estructuras en función del material utilizado, siendo aún una cuestión controvertida [111,124–127]. Las teorías más plausibles abarcan la autoorganización [128,129], la generación de segundo armónico [125,130], oxidación de la muestra [131,132], resolidificación del material fundido [133], modos tipo

guía de onda [111], modificación de las propiedades ópticas durante la duración del pulso incidente [134], campos evanescentes en superficies dieléctricas nanocorrugadas [135] o la participación de diferentes efectos plasmónicos [111,136].

Tabla 1.1 Comparación de la periodicidad (Λ) y orientación de las HSFL inducidas en diferentes materiales en función de la longitud de onda de irradiación (λ) y de la polarización del haz incidente. Las HSFL se formaron a partir de irradiación a incidencia normal a la superficie ($\theta = 0^\circ$) y con pulsos de fs.

Material	Orientación	Periodicidad (Λ)	Referencia
Si	Paralela	$\Lambda \approx 0.25 \lambda$	[129]
Si Fundida	Perpendicular	$\Lambda \approx 0.25 \lambda$	[137]
Cuarzo	Perpendicular	$\Lambda \approx 0.21 \lambda$	[137]
Ti	Paralela	$0.08 \leq \Lambda / \lambda \leq 0.12$	[131]
TiN	Perpendicular	$\Lambda \approx 0.16 \lambda$	[138]
Aleación de acero (800H)	Paralela	$0.15 \leq \Lambda / \lambda \leq 0.24$	[139]
InP	Perpendicular	$\Lambda \approx 0.24 \lambda$	[125]
Diamante	Paralela	$\Lambda \approx 0.26 \lambda$	[134]
ZnO	Perpendicular	$0.25 \leq \Lambda / \lambda \leq 0.35$	[125,140]
ZnSe	Paralela	$\Lambda / \lambda \cdot n$	[141]
Zafiro	Perpendicular	$\Lambda \approx 0.34 \lambda$	[125]

1.5 Estructura de la tesis

Esta memoria de tesis doctoral se compone de siete capítulos. En el **Capítulo 2** se presentan los diferentes materiales poliméricos estudiados en este trabajo, su método de síntesis y las principales características y propiedades reseñables de cada uno de ellos.

Las técnicas de irradiación láser y caracterización utilizadas a lo largo de este trabajo de tesis doctoral se describen en el **Capítulo 3**. Por un lado, se describen la metodología y los arreglos experimentales usados para la irradiación de las muestras. También se describen las técnicas que se han utilizado para la caracterización de las muestras previa y posteriormente a la irradiación láser.

A continuación, en el **Capítulo 4** se reporta el estudio sistemático llevado a cabo para conocer la dinámica de formación de LIPSS en los diferentes materiales poliméricos y sus compuestos, tanto en función del tipo de muestra como de las condiciones de irradiación. A su vez, se muestra el análisis de la evolución de las características morfológicas de las estructuras (altura y periodo) en función de los parámetros láser.

Posteriormente, en el **Capítulo 5** se describen los resultados obtenidos de la caracterización de las propiedades fisicoquímicas tanto de superficies sin irradiar, como de superficies irradiadas. Se trata de indagar asimismo en las causas y procesos que derivan en las modificaciones propiciadas en estos materiales tras la irradiación con láser.

En el **Capítulo 6** se presenta la caracterización de las propiedades nanomecánicas de los materiales sin irradiar y después del estructurado láser. En concreto, se monitorizan los cambios en los valores de módulo elástico, fuerza de adhesión y la magnitud de la deformación.

Finalmente, en el **Capítulo 7** se resumen las conclusiones del presente estudio.

1.6 Referencias

- [1] H. Namazi, *BioImpacts* **7**, 73 (2017).
- [2] M. Peplow, *Nature* **536**, 266 (2016).
- [3] N. R. Council, *Polymer Science and Engineering* (National Academies Press, Washington, D.C., 1994).
- [4] W. R. Ashcroft, *Industrial Polymer Applications : Essential Chemistry and Technology* (2016).
- [5] I. Donelli, P. Taddei, P. F. Smet, D. Poelman, V. A. Nierstrasz, and G. Freddi, *Biotechnol. Bioeng.* **103**, 845 (2009).
- [6] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Spitalsky Z., M. Soccio, J. Mosnáček, T. A. Ezquerra, and Z. Rosłaniec, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **50**, 1645 (2012).
- [7] E. Kang, Z. Ma, and K. Tan, *Polym. Adv. Technol.* **428**, 421 (1999).
- [8] J. M. Goddard and J. H. Hotchkiss, *Prog. Polym. Sci.* **32**, 698 (2007).
- [9] C. H. Bamford and K. G. Al-Lamee, *Polymer (Guildf)*. **35**, 2844 (1994).
- [10] R. Förch, H. Schönherr, and A. Jenkins, *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology* (Wiley-VCH, 2009).

- [11] Y. Yuan and T. R. Lee, Springer Ser. Surf. Sci. **51**, 3 (2013).
- [12] Á. Rodríguez-Rodríguez, E. Rebollar, M. Soccio, T. A. Ezquerra, D. R. Rueda, J. V. García-Ramos, M. Castillejo, and M.-C. García-Gutierrez, *Macromolecules* **48**, 4024 (2015).
- [13] E. Rebollar, S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerra, J. P. García-Ruiz, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17551 (2014).
- [14] K. Xiao, Y. Zhao, G. Ouyang, and X. Li, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 309 (2017).
- [15] F. A. Müller, C. Kunz, and S. Gräf, *Materials (Basel)*. **9**, 476 (2016).
- [16] J. M. G. Cowie and V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 3rd Edition* (CRC Press, 2007).
- [17] C. A. Harper, *Modern Plastics Handbook* (McGraw-Hill, 2000).
- [18] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, R. Pilawka, B. Przybyszewski, A. Czulak, and Z. Roslaniec, *Adv. Polym. Technol.* **36**, 236 (2017).
- [19] S. Paszkiewicz, I. Taraghi, A. Szymczyk, A. Huczko, M. Kurcz, B. Przybyszewski, R. Stanik, A. Linares, T. A. Ezquerra, and Z. Roslaniec, *Compos. Sci. Technol.* **146**, 20 (2017).
- [20] S. Paszkiewicz, I. Pawelec, A. Szymczyk, and Z. Roslaniec, *Polimery* **61**, 172 (2016).
- [21] K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi, and V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **39**, 1934 (2014).
- [22] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, and W. R. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 11 (2015).
- [23] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.* **36**, 638 (2011).
- [24] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, K. Livanov, H. D. Wagner, and Z. Roslaniec, *Express Polym. Lett.* **9**, 509 (2015).
- [25] A. Ammar, A. M. Al-Enizi, M. A. AlMaadeed, and A. Karim, *Arab. J. Chem.* **9**, 274 (2016).
- [26] A. Linares, J. C. Canalda, M. E. Cagiao, M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, I. Martín-Gullón, J. Vera, and T. A. Ezquerra, *Macromolecules* **41**, 7090 (2008).
- [27] S. Paszkiewicz, I. Taraghi, A. Szymczyk, A. Huczko, M. Kurcz, B. Przybyszewski, R. Stanik, A. Linares, T. A. Ezquerra, and Z. Roslaniec, *Compos. Sci. Technol.* **146**, 20 (2017).
- [28] Z. Tao, H. Wang, X. Li, Z. Liu, and Q. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 44843 (2017).
- [29] Z. Han and A. Fina, *Prog. Polym. Sci.* **36**, 914 (2011).
- [30] D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).

- [31] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, D. Pawlikowska, I. Irska, E. Piesowicz, M. Jotko, S. Lisiecki, A. Bartkowiak, M. Sieradzka, R. Fryczkowski, A. Kochmanska, P. Kochmanski, and Z. Rosłaniec, *Polimery* **62**, 868 (2017).
- [32] A. Szymczyk, S. Paszkiewicz, I. Pawelec, S. Lisiecki, M. Jotko, Z. Špitalský, J. Mosnáček, and Z. Rosłaniec, *J. Nanomater.* **2015**, 1 (2015).
- [33] C. Sanchez, K. J. Shea, and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 471 (2011).
- [34] J.-T. Chen and C.-S. Hsu, *Polym. Chem.* **2**, 2707 (2011).
- [35] B. Yurdumakan, N. R. Raravikar, P. M. Ajayan, and A. Dhinojwala, *Chem. Commun.* **30**, 3799 (2005).
- [36] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, and H. Zhang, *Small* **7**, 1876 (2011).
- [37] T. Kuilla, S. Bhadra, D. H. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1350 (2010).
- [38] T. M. Schutzius, S. Jung, T. Maitra, P. Eberle, C. Antonini, C. Stamatopoulos, and D. Poulikakos, *Langmuir* **31**, 4807 (2015).
- [39] B. White, A. Sarkar, and A. M. Kietzig, *Appl. Surf. Sci.* **284**, 826 (2013).
- [40] A. Y. Y. Ho, L. P. Yeo, Y. C. Lam, and I. Rodríguez, *ACS Nano* **5**, 1897 (2011).
- [41] L. J. Guo, *Adv. Mater.* **19**, 495 (2007).
- [42] H. Schiff, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **26**, 458 (2008).
- [43] M. Castillejo, P. M. Ossi, and L. Zhitilei, *Lasers in Materials Science* (Springer International Publishing, 2014).
- [44] E. Rebollar, M. Castillejo, and T. A. Ezquerro, *Eur. Polym. J.* **73**, 162 (2015).
- [45] J. Bonse, S. Höhm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, and J. Krüger, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **23**, 9000615 (2017).
- [46] W. Hu, *Polymer Physics: A Molecular Approach* (Springer, 2013).
- [47] G. Strobl, *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007).
- [48] S. T. Milner, *Soft Matter* **7**, 2909 (2011).
- [49] L. T. Fukushima, H. Drzal, 17th Tech. Conf. Am. Soc. Compos. West Lafayette, US, Oct 21-23 **42**, 1 (2002).
- [50] G. H. Chen, D. J. Wu, W. G. Weng, and W. L. Yan, *Polym. Eng. Sci.* **41**, 2148 (2001).
- [51] F. Cesano and D. Scarano, in *Carbon Sens. Devices* (Springer International Publishing, Cham, 2015), pp. 43–75.
- [52] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178 (2011).

- [53] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001).
- [54] S. H. Park and P. R. Bandaru, *Polymer* (Guildf). **51**, 5071 (2010).
- [55] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. MacOsco, *Macromolecules* **43**, 6515 (2010).
- [56] A. Yasmin, J. J. Luo, and I. M. Daniel, *Compos. Sci. Technol.* **66**, 1179 (2006).
- [57] M. Zhang, D.-J. Li, D.-F. Wu, C.-H. Yan, P. Lu, and G.-M. Qiu, *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, 1482 (2008).
- [58] A. Nasir, A. Kausar, and A. Younus, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **54**, 750 (2015).
- [59] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **22**, 4190 (1987).
- [60] H. Shioyama, *Synth. Met.* **114**, 1 (2000).
- [61] A. Metrot and J. E. Fischer, *Synth. Met.* **3**, 201 (1981).
- [62] M. Inagaki, N. Iwashita, and E. Kouno, *Carbon N. Y.* **28**, 49 (1990).
- [63] T. Liu, R. Zhang, X. Zhang, K. Liu, Y. Liu, and P. Yan, *Carbon N. Y.* **119**, 544 (2017).
- [64] A. Celzard, J. F. Marêché, and G. Furdin, *Prog. Mater. Sci.* **50**, 93 (2005).
- [65] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, *Science* **339**, 535 (2013).
- [66] P. L. McEuen, *Phys. World* **13**, 31 (2000).
- [67] H. He, L. A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, and C. Pham-Huy, *Biomed Res. Int.* **2013**, 578290 (2013).
- [68] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [69] S. Paszkiewicz, M. Kwiatkowska, Z. Rosłaniec, A. Szymczyk, M. Jotko, and S. Lisiecki, *Polym. Compos.* **37**, 1949 (2016).
- [70] H. Dai, in *Carbon Nanotub.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001), pp. 29–53.
- [71] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, *Carbon N. Y.* **44**, 1624 (2006).
- [72] J. J. Hernández, M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, D. R. Rueda, M. Kwiatkowska, A. Szymczyk, Z. Rosłaniec, A. Concheso, I. Guinea, and T. A. Ezquerro, *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1867 (2009).
- [73] R. Pilawka, S. Paszkiewicz, and Z. Rosłaniec, *J. Therm. Anal. Calorim.* **115**, 451 (2013).
- [74] S. Paszkiewicz, *Polymer Hybrid Nanocomposites Containing Carbon Nanoparticles. In Situ Synthesis and Physical Properties*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, 2014.

- [75] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, X. M. Sui, H. D. Wagner, A. Linares, A. Cirera, A. Varea, T. A. Ezquerra, and Z. Rosłaniec, *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 1 (2017).
- [76] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, X. M. Sui, H. D. Wagner, A. Linares, T. A. Ezquerra, and Z. Rosłaniec, *Compos. Sci. Technol.* **118**, 72 (2015).
- [77] I. G.L.Harris, *INSPEC, Inst. Electr. Eng.* 282 (1995).
- [78] W. J. Choyke, H. Matsunami, and G. Pensl, *Silicon Carbide* (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [79] H.-C. Hsueh, G.-Y. Guo, and S. G. Louie, in *Silicon-Based Nanomater.*, edited by W. Z. Li H., Wu J. (Springer New York, 2013), pp. 139–159.
- [80] M. Kildemo, *Thin Solid Films* **455–456**, 187 (2004).
- [81] R. G. Munro, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 1195 (1997).
- [82] J. Edmond, H. Kong, A. Suvorov, D. Waltz, and C. Carter Jr., *Phys. Stat. Solidi (a)* **162 (1)**, 481 (1997).
- [83] M. Bhatnagar and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron Devices* **40**, 645 (1993).
- [84] A. O. Konstantinov, A. Henry, C. I. Harris, and E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2250 (1995).
- [85] M. Omastová, K. Boukerma, M. M. Chehimi, and M. Trchová, *Mater. Res. Bull.* **40**, 749 (2005).
- [86] M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, R. Partch, S. Gangolli, and B. Pascucci, *J. Mater. Sci.* **32**, 2411 (1997).
- [87] D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nat. Protoc.* **5**, 491 (2010).
- [88] S. Lazare, V. Tokarev, A. Sionkowska, and M. Wiśniewski, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **81**, 465 (2005).
- [89] F. Yu, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C. M. Lehr, U. Bakowsky, and F. Mücklich, *Biomaterials* **26**, 2307 (2005).
- [90] M. Sirajuddin and P. J. Reddy, *Thin Solid Films* **124**, 149 (1985).
- [91] A. L. Mercado, C. E. Allmond, J. G. Hoekstra, and J. M. Fitz-Gerald, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **81**, 591 (2005).
- [92] M. Bolle, S. Lazare, M. Le Blanc, and A. Wilmes, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 674 (1992).
- [93] P. Shukla, D. G. Waugh, J. Lawrence, and R. Vilar, in *Laser Surf. Modif. Biomater. Tech. Appl.*, edited by R. Vilar (Elsevier Ltd, 2016), pp. 281–299.
- [94] A. Y. Vorobyev and C. Guo, *J. Appl. Phys.* **103**, 16 (2008).
- [95] M. Sanz, E. Rebollar, R. A. Ganeev, and M. Castillejo, *Appl. Surf. Sci.* **278**, 325 (2013).
- [96] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, and J. Krüger, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **23**, 109 (2017).

- [97] A. Talbi, A. Petit, A. Melhem, A. Stolz, C. Boulmer-Leborgne, G. Gautier, T. Defforge, and N. Semmar, *Appl. Surf. Sci.* **374**, 31 (2016).
- [98] D. E. Martínez-Tong, Á. Rodríguez-Rodríguez, A. Nogales, M.-C. García-Gutiérrez, F. Pérez-Murano, J. Llobet, T. A. Ezquerro, and E. Rebollar, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19611 (2015).
- [99] M. Csete and Z. Bor, *Appl. Surf. Sci.* **133**, 5 (1998).
- [100] A. Gillett, D. G. Waugh, and J. Lawrence, in *Laser Surf. Modif. Biomater. Tech. Appl.*, edited by R. Vilar (Elsevier, 2016), pp. 197–220.
- [101] M. Birnbaum, *J. Appl. Phys.* **36**, 3688 (1965).
- [102] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. Van Driel, *Phys. Rev. B* **27**, 1141 (1983).
- [103] H. Zhang, J.-P. Colombier, C. Li, N. Faure, G. Cheng, and R. Stoian, *Phys. Rev. B* **92**, 174109 (2015).
- [104] E. Rebollar, J. R. Vázquez de Aldana, I. Martín-Fabiani, M. Hernández, D. R. Rueda, T. A. Ezquerro, C. Domingo, P. Moreno, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11287 (2013).
- [105] J. Bonse, R. Koter, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Pentzien, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Krüger, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **117**, 103 (2014).
- [106] A. Beltaos, A. G. Kovačević, A. Matković, U. Ralević, S. Savić-Šević, D. Jovanović, B. M. Jelenković, and R. Gajić, *J. Appl. Phys.* **116**, 204306 (2014).
- [107] O. Varlamova, F. Costache, M. Ratzke, and J. Reif, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7932 (2007).
- [108] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, and M. Bestehorn, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 4702 (2006).
- [109] R. A. Ganeev, *Opt. Spectrosc.* **117**, 320 (2014).
- [110] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo, *J. Appl. Phys.* **101**, 34903 (2007).
- [111] G. A. Martsinovskii, G. D. Shandybina, D. S. Smirnov, S. V. Zaboltnov, L. A. Golovan, V. Y. Timoshenko, and P. K. Kashkarov, *Opt. Spectrosc.* **105**, 67 (2008).
- [112] B. Kumar and R. K. Soni, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, 155303 (2008).
- [113] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger, *J. Appl. Phys.* **106**, 104910 (2009).
- [114] J. Krüger and W. Kautek, in *Polym. Light. Adv. Polym. Sci.*, edited by T. Lippert (Springer, Berlin, Heidelberg, 2004), pp. 247–290.
- [115] H. Hiraoka, W. Y. Y. Wong, T.-M. Wong, C.-T. Hung, W.-C. Loh, and F. M. Lee, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **10**, 205 (1997).
- [116] E. Rebollar, S. Pérez, J. J. Hernández, I. Martín-Fabiani, D. R. Rueda, T. A. Ezquerro, and M. Castillejo, *Langmuir* **27**, 5596 (2011).

- [117] M. Forster, W. Kautek, N. Faure, E. Audouard, and R. Stoian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4155 (2011).
- [118] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011).
- [119] J. Heitz, B. Reisinger, M. Fahrner, C. Romanin, J. Siegel, and V. Svorcik, in *2012 14th Int. Conf. Transparent Opt. Networks* (IEEE, 2012), pp. 1–4.
- [120] W. Hendrikson, W. Masman-Bakker, B. Van Bochove, J. Skolski, J. Eichstädt, B. Koopman, C. Van Blitterswijk, D. Grijpma, G. W. Römer, L. Moroni, and J. Rouwkema, *Macromol. Biosci.* **16**, 43 (2016).
- [121] G. D. Tsibidis, M. Barberoglou, P. A. Loukakos, E. Stratakis, and C. Fotakis, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 115316 (2012).
- [122] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, *ACS Nano* **3**, 4062 (2009).
- [123] E. Rebollar, J. R. Vázquez de Aldana, J. A. Pérez-Hernández, T. A. Ezquerro, P. Moreno, and M. Castillejo, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 41106 (2012).
- [124] S. K. Das, H. Messaoudi, A. Debroy, E. McGlynn, and R. Grunwald, *Opt. Mater. Express* **3**, 1705 (2013).
- [125] A. Borowiec and H. K. Haugen, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4462 (2003).
- [126] S. He, J. J. Nivas, K. K. Anoop, A. Vecchione, M. Hu, R. Bruzzese, and S. Amoroso, *Appl. Surf. Sci.* **353**, 1214 (2015).
- [127] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. Vincenc Obona, and A. J. Huis In 't Veld, *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).
- [128] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 891 (2002).
- [129] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **79**, 1429 (2004).
- [130] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm, *J. Appl. Phys.* **97**, 13538 (2005).
- [131] J. Bonse, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Krüger, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **110**, 547 (2013).
- [132] X.-F. Li, C.-Y. Zhang, H. Li, Q.-F. Dai, S. Lan, and S.-L. Tie, *Opt. Express* **22**, 28086 (2014).
- [133] X. Sedao, M. V. Shugaev, C. Wu, T. Douillard, C. Esnouf, C. Maurice, S. Reynaud, F. Pigeon, F. Garrelie, L. V. Zhigilei, and J. P. Colombier, *ACS Nano* **10**, 6995 (2016).
- [134] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, X. Chen, and K. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1703 (2003).
- [135] S. N. Volkov, A. E. Kaplan, and K. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 41104 (2009).

- [136] M. Straub, M. Afshar, D. Feili, H. Seidel, and K. König, *J. Appl. Phys.* **111**, 124315 (2012).
- [137] S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, *J. Appl. Phys.* **112**, 14901 (2012).
- [138] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **76**, 983 (2003).
- [139] B. Huis in 't Veld and H. van der Veer, *J. Laser Micro Nanoeng.* **5**, 28 (2010).
- [140] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, and J. Bonse, *J. Appl. Phys.* **105**, 34908 (2009).
- [141] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang, and H. Kuroda, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 125429 (2005).

2 Materiales y preparación de muestras

En este capítulo, se presentan los materiales poliméricos estudiados en este trabajo de tesis doctoral. Primeramente, se hace una breve descripción del método de síntesis y de las características y propiedades reseñables de cada uno de estos materiales. Todos los polímeros y los compuestos utilizados en el presente trabajo fueron sintetizados por el grupo del Prof. Zbigniew Roslaniec del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería de la West Pomeranian University of Technology, en Szczecin, Polonia. A continuación, se describe la preparación de las muestras en las cuales se realizó el proceso de irradiación para el estudio de la formación de LIPSS en los distintos materiales. Para la realización de este trabajo, se utilizaron dos tipos de muestras, películas autoportadas y películas delgadas soportadas en distintos sustratos.

2.1 Materiales

2.1.1 Materiales compuestos de poli (etilén tereftalato) (PET)

El poli (etilén tereftalato) (PET) es un polímero termoplástico que pertenece a la familia de los poliésteres. Usualmente se sintetiza mediante un método denominado polimerización de condensación o policondensación [1], el cual implica una reacción de etilenglicol y dimetil tereftalato (DMT). El resultado es un polímero en estado amorfo con una estructura química como la mostrada en la Figura 2.1.

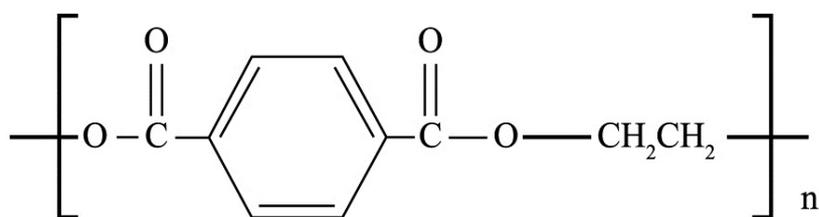


Figura 2.1 Estructura química del PET [2].

Desde su síntesis en 1941 [3], el PET se ha convertido en uno de los polímeros más usados en la industria, la vida cotidiana y también en el ámbito científico, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia química, estabilidad térmica, barrera de gases y alta resistencia al desgaste y corrosión [4–8].

El PET utilizado en este trabajo fue preparado por el método de policondensación a partir de etilenglicol y DMT [9,10]. Los valores para la matriz polimérica resultante del peso molecular (M_w), peso molecular en número (M_n) y polidispersidad (M_w/M_n), fueron: $M_w = 4.3 \times 10^4$ g/mol; $M_n = 1.95 \times 10^4$ g/mol; y, $M_w/M_n = 2.41$.

El compuesto PET/EG de interés para esta investigación fue sintetizado por el método de polimerización *in situ* [9,10]. El EG fue proporcionado por el Instituto de Polímeros de la Academia de Ciencias Eslovaca, con un tamaño de plaqueta de 50 μm . Primeramente, es dispersado en etilenglicol, y posteriormente, esta disolución se mezcla con el DMT dentro de un reactor de policondensación para, en seguida, polimerizar. Este tipo de proceso de polimerización provee una dispersión mucho más homogénea del aditivo en el compuesto. En este caso, se trabajó con muestras con concentraciones de 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 wt. % (porcentaje del peso) de EG en la matriz polimérica.

2.1.2 Materiales compuestos de poli (trimetilén tereftalato) (PTT)

El poli (trimetilén tereftalato) (PTT) es un polímero sintetizado en 1941 [3], que al igual que el PET y el poli (butilén tereftalato) (PBT), pertenece a la familia de los poliésteres tereftálicos [11]. Este polímero se encuentra, comúnmente, en estado semicristalino. Su estructura química se muestra en la Figura 2.2. Generalmente, se sintetiza por el método de policondensación, usando una reacción de 1,3-propanodiol (PDO) y DMT.

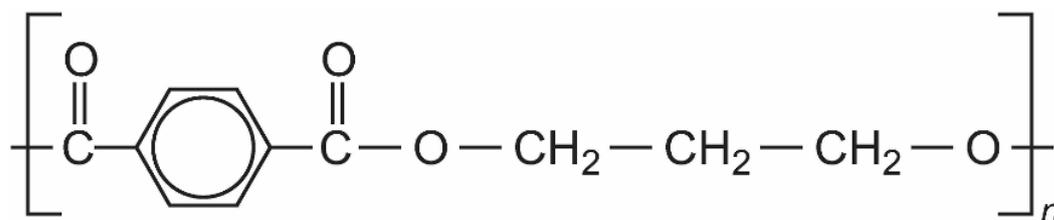


Figura 2.2 Estructura química de PTT [12].

En comparación con PET y PBT, PTT combina las propiedades excepcionales del primero y la facilidad de procesamiento del segundo [11,13,14]. Además, la presencia de tres metilenos en su estructura química le confiere una excelente recuperación elástica [15]. Sus propiedades lo convierten en un material muy apto para aplicaciones en la ingeniería de termoplásticos [11,16].

En este trabajo se usaron dos tipos de materiales poliméricos compuestos de PTT reforzados con aditivos a base de carbono. En el primero de ellos, la matriz de PTT se reforzó con SWCNTs [17–20]. Por otro lado, el segundo material fue una matriz de PTT reforzada con EG y SWCNT. Los SWCNT utilizados para sintetizar los compuestos fueron adquiridos en Grafen Chemical Industries, Ankara, Turquía. De acuerdo con el proveedor, los SWCNT tienen un diámetro < 2nm, una conductividad eléctrica >100 S/cm, una longitud de 5 – 30 μm , una pureza >95% y un área superficial de 380 m^2/g . Al igual que el caso anterior, el EG fue proporcionado por el Instituto de Polímeros de la Academia de Ciencias Eslovaca.

La matriz polimérica de PTT utilizada fue sintetizada por la policondensación de DMT y PDO. El PTT tiene un parámetro $M_w = 3.48 \times 10^4$ g/mol.

Los compuestos PTT/SWCNT y PTT/EG + SWCNT fueron sintetizados por polimerización *in situ* [21], tal y como se explicó en la sección anterior. Por un lado, para las muestras de PTT/SWCNT se usó una concentración de 0.3 wt. % de SWCNT en la matriz polimérica. Por otra parte, se utilizó un compuesto de PTT/EG + SWCNT con concentraciones de 0.1 wt. % de EG y 0.1 wt. % de SWCNT.

2.1.3 Materiales compuestos del copolímero en bloque poli (trimetilén tereftalato) - Poli (óxido de tetrametileno) (PTT-PTMO)

El Poli (óxido de tetrametileno) (PTMO, por las siglas en inglés de *poly (tetramethylene oxide)*) es un elastómero en forma de glicoles de bajo peso molecular, característica que lo hace un excelente candidato para la preparación de copolímeros elastómeros

termoplásticos [22–25]. Se sintetiza, principalmente, por métodos de polimerización catiónica de anillo abierto.

Los copolímeros segmentados en bloque que se comportan como elastómeros termoplásticos se componen de segmentos rígidos o dominios duros [22,23,26], que proveen enlaces cruzados físicos, y segmentos flexibles o dominios blandos, que proporcionan una alta resistencia al impacto y flexibilidad, incluso a temperaturas bajas. En este trabajo, se usó un copolímero segmentado en bloque basado en PTT y PTMO como segmentos rígido y flexible, respectivamente. La Figura 2.3 muestra la estructura química del copolímero PTT-PTMO. En particular, este copolímero exhibe excelentes cualidades como una baja T_g , una alta T_m de la fase rígida y una meseta elastomérica independiente de la temperatura [22,25].

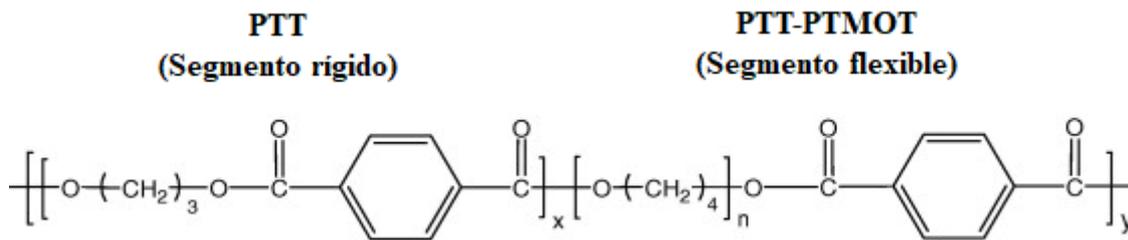


Figura 2.3 Estructura química del copolímero PTT-PTMO. Donde: x , y son el grado de polimerización de los segmentos rígido y flexible, respectivamente. Modificado de [27].

El sistema PTT-PTMO usado en este estudio se sintetizó por transesterificación y policondensación de una mezcla de poli (óxido de tetramileno) (PTMO) glicol, DMT y PDO [27]. Los valores de los parámetros de la matriz polimérica fueron $M_w = 2.9 \times 10^4$ g/mol; $M_n = 1.45 \times 10^4$ g/mol; y $M_w/M_n = 2$.

Las nanofibras de SiC se produjeron vía síntesis por combustión, conllevando una reacción redox altamente exotérmica [28]. Se calienta una mezcla de Si elemental como agente reductor y poli (tetrafluoroetileno) (PTFE) como agente oxidante junto con un gas de combustión (CO) en un reactor de acero inoxidable. Después de la ignición, la reacción pasa a un modo exotérmico, para posteriormente obtener, como principal producto, nanofibras de SiC.

La síntesis de los compuestos de PTT-PTMO/SiC se hizo por transesterificación y subsecuente polimerización [28]. Primero se dispersan las fibras de SiC en una solución de PDO y posteriormente, esta solución se mezcla con el DMT y PTT-PTMO glicol, transesterificando dicha mezcla. Por último, se aplica un proceso de policondensación con el fin de polimerizar la mezcla.

2.2 Preparación de las muestras

2.2.1 Preparación de películas autoportadas

Para la preparación de las películas autoportadas se usó la técnica de moldeo por compresión. Es un proceso en el cual los materiales son calentados y comprimidos al mismo tiempo en un molde específico. A menudo se emplea una prensa hidráulica para producir la suficiente fuerza entre los dos semimoldes, a la vez que éstos son calentados.

Se usó una prensa de termo-moldeo P200E Collin® para preparar las películas autoportadas. Previamente al proceso de moldeo por compresión, las cargas iniciales de material fueron secadas al vacío en un horno a 100 °C durante 24 horas. El propósito de este paso fue eliminar cualquier resto de humedad en el material que pueda formar burbujas en las películas durante el proceso de moldeo. La carga inicial de material se colocó en un marco de aluminio a modo de molde, cubriendo material y molde con dos hojas de kapton® para evitar la adhesión con las placas de la prensa.

Para todos los materiales, primeramente, se usó una presión de 5 bares durante 2 minutos. Posteriormente, se aumentó la presión a 10 bares y se prensó la muestra durante otros 2 minutos. Las temperaturas usadas para cada muestra se muestran en la Tabla 2.1. Finalmente, las películas fueron enfriadas a distintas velocidades. Por un lado, el proceso de enfriado lento se realiza utilizando un sistema de intercambio de calor incorporado en el mismo equipo. Por otra parte, el proceso rápido se lleva a cabo introduciendo las películas en un baño de agua con hielo inmediatamente después del término del proceso de compresión, provocando un enfriado brusco de los materiales. El objetivo de realizar ambos tipos de enfriamiento, es el de garantizar la obtención de muestras con el mayor carácter amorfo posible, debido a que este tipo de materiales tienden fácilmente a cristalizar durante la etapa de enfriamiento después de haber pasado por un proceso de fusión [29]. La

velocidad de enfriamiento durante la solidificación fue la adecuada para cada tipo de los materiales utilizados en este estudio (Tabla 2.1).

Para todos los materiales se obtuvieron películas con un espesor alrededor de los 400 μm . Además, fue medido el valor de la rugosidad de las superficies autoportadas obtenidas, usando la técnica de microscopía de fuerza atómica en modo intermitente. El valor de la rugosidad de los diferentes materiales se resume en la Tabla 2.1. Cada valor es el promedio estadístico de tres medidas en distintas zonas de la muestra.

Tabla 2.1 Condiciones de prensado y rugosidad de las películas autoportadas de los diferentes materiales preparadas por moldeo por compresión. El valor de esta última es el promedio estadístico de tres medidas individuales en diferentes zonas de la muestra.

Material	Temperatura de prensado (°C)	Tipo de enfriado	Rugosidad (nm)
PET	260	Lento	3.9 ± 0.1
PET/EG 0.4 wt. %	260	Lento	4.7 ± 0.3
PTT	255	Rápido	2.9 ± 0.1
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	255	Rápido	2.6 ± 0.2
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	255	Rápido	8.0 ± 0.5
PTT-PTMO	205	Lento	83 ± 40
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	205	Lento	26.0 ± 0.9

2.2.2 Preparación de películas delgadas

Las muestras de películas delgadas fueron preparadas por la técnica de recubrimiento por centrifugación (en inglés, *spin coating*) [30]. Esta técnica consiste en depositar una cantidad de material en solución sobre un sustrato (Figura 2.4a), el cual gira a una determinada velocidad angular (ω), con el fin de extender el fluido por fuerza centrífuga a lo largo del sustrato (Figura 2.4b). Conforme la rotación continúa, el líquido tiende a uniformarse sobre la superficie del sustrato debido a que la resistencia a fluir y la concentración de componentes no volátiles aumentan, incrementando la viscosidad (Figura 2.4c). Finalmente, el solvente, que usualmente es volátil, se evapora durante el proceso de

centrifugado (Figura 2.4d). El espesor y la rugosidad de las películas dependerá, en gran medida, de la eficiencia del proceso de evaporación del solvente y la viscosidad de la disolución [30].

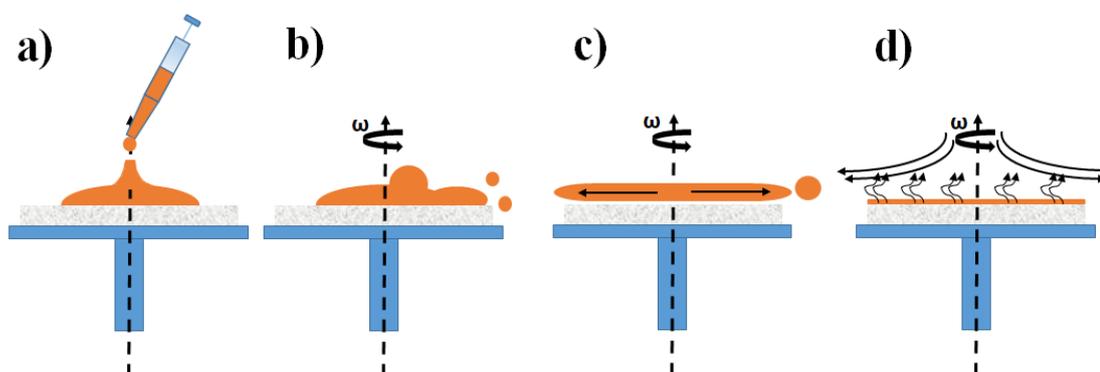


Figura 2.4 Etapas de la técnica de recubrimiento por centrifugado. a) Depósito del material, b) aceleración del sustrato, c) extensión de la disolución, d) evaporación del solvente y obtención de la película delgada.

Se prepararon películas delgadas usando disoluciones en ácido trifluoroacético de cada uno de los materiales sobre sustratos de silicio, vidrio, hierro y un sustrato polimérico (sustrato de PET de espesor de $\sim 100 \mu\text{m}$, de 3M®). Los materiales se disuelven durante un tiempo aproximado de 12 horas, a temperatura ambiente. Previo al depósito de las películas, los sustratos fueron limpiados, sumergiéndolos en un baño de ultrasonidos con acetona e isopropanol en el caso del silicio, el vidrio y el hierro y en etanol en el caso del polímero, y posteriormente, secados con flujo de nitrógeno. El proceso de recubrimiento por centrifugado se hizo a una velocidad de rotación de 2400 rpm durante dos minutos.

Una vez depositada la película se determinó el espesor y la rugosidad de las muestras mediante microscopía de fuerza atómica en modo intermitente. El espesor de las películas se estimó realizando un corte en la mismas (Figura 2.5a) y midiendo el escalón entre la película y el sustrato (Figura 2.5b). El valor final, es un promedio estadístico de tres mediciones en distintas zonas del corte. La concentración de las disoluciones para la elaboración de las películas, y los valores de los espesores y la rugosidad de éstas son presentados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características de las películas delgadas de los diferentes materiales preparadas por recubrimiento por centrifugación.

Material	Sustrato	Concentración de la disolución (g/L)	Espesor (nm)	R_a (nm)
PET	Silicio	15	195 ± 14	0.6 ± 0.2
	Hierro	15	274 ± 58	10 ± 6
	Vidrio	15	83 ± 14	0.5 ± 0.1
	Polímero flexible	15	218 ± 36	1.7 ± 0.4
PET/EG 0.4 wt. %	Silicio	15	178 ± 10	1.7 ± 0.1
	Hierro	15	236 ± 42	16 ± 7
	Vidrio	15	110 ± 15	0.7 ± 0.1
	Polímero flexible	15	146 ± 26	4.4 ± 0.6
PTT	Silicio	10	215 ± 13	6.4 ± 0.4
	Hierro	10	325 ± 89	49 ± 23
	Vidrio	10	59 ± 13	6.6 ± 0.6
	Polímero flexible	10	249 ± 42	11 ± 1
PTT/ SWCNT 0.3 wt. %	Silicio	10	203 ± 15	9.1 ± 0.6
	Hierro	10	228 ± 37	32 ± 8
	Vidrio	10	103 ± 18	2.4 ± 0.5
	Polímero flexible	10	291 ± 41	15 ± 4
PTT/ EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	Silicio	10	184 ± 17	3.2 ± 0.3
	Hierro	10	350 ± 93	34 ± 8
	Vidrio	10	168 ± 23	6.2 ± 0.7
	Polímero flexible	10	240 ± 40	6 ± 2
PTT-PTMO	Silicio	15	187 ± 13	9.1 ± 0.7
	Hierro	15	205 ± 34	29 ± 17
	Vidrio	15	91 ± 13	11 ± 2
	Polímero flexible	15	276 ± 44	13 ± 4
PTT-PTMO/ SiC 3.0 wt. %	Silicio	15	193 ± 8	12 ± 3
	Hierro	15	327 ± 87	39 ± 19
	Vidrio	15	126 ± 28	18 ± 3
	Polímero flexible	15	257 ± 43	18 ± 2

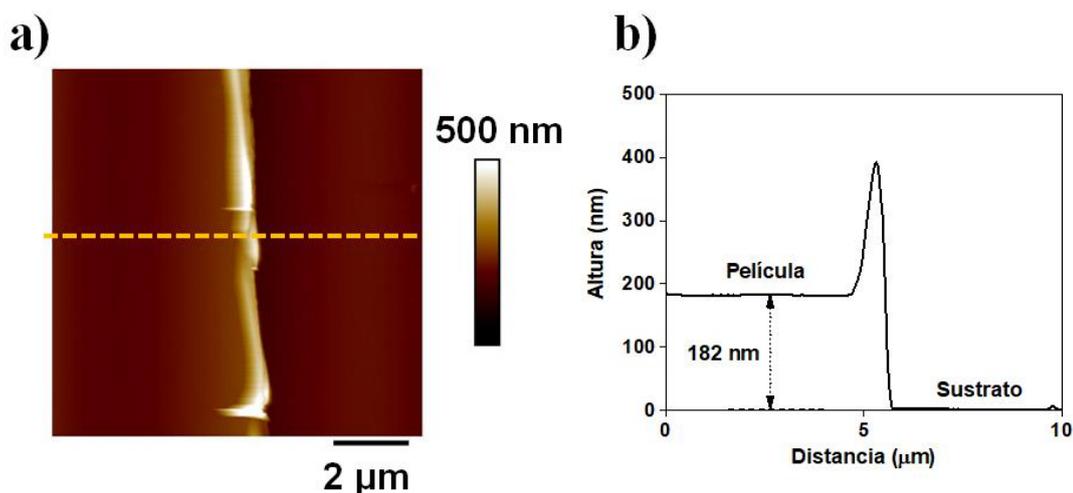


Figure 2.5 a) Imagen de topografía ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), obtenida por AFM, del corte en una película delgada de PET para medir el escalón entre ésta y el sustrato de Si sobre el que está depositada; b) perfil de altura del escalón formado entre una película de PET y el sustrato de Si, representado por la línea amarilla punteada en la imagen de topografía.

2.3 Referencias

- [1] T. Rieckmann and S. Völker, in *Mod. Polyesters Chem. Technol. Polyesters Copolyesters* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004), pp. 29–115.
- [2] M. C. Feitor, C. Alves Junior, C. M. Bezerra, R. R. M. de Sousa, and T. H. de C. Costa, *Mater. Res.* **18**, 891 (2015).
- [3] J. R. Whinfield and J. T. Dickson, Br. Pat. **GB578079A**, (1946).
- [4] D. A. Schiraldi, in *Mod. Polyesters Chem. Technol. Polyesters Copolyesters* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004), pp. 243–265.
- [5] F. Awaja and D. Pavel, *Eur. Polym. J.* **41**, 1453 (2005).
- [6] M. Salame, *Polym. Eng. Sci.* **26**, 1543 (1986).
- [7] A. C. Griffin and S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 951 (1981).
- [8] M. Szostak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **416**, 209 (2004).
- [9] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Spitalsky Z., M. Soccio, J. Mosnáček, T. A. Ezquerra, and Z. Rosłaniec, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **50**, 1645 (2012).
- [10] S. Paszkiewicz, Z. Rosłaniec, and M. Science, *Chemik* **66**, 21 (2012).
- [11] C. Chin, Sarathchandran, and S. Thomas, in *Polyester* (InTech, 2012), pp. 19–50.
- [12] C. A. Harper, *Modern Plastics Handbook* (McGraw-Hill, 2000).

- [13] J.-H. Chang, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **47**, 791 (2008).
- [14] M. Pyda, A. Boller, J. Grebowicz, H. Chuah, B. V Lebedev, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **36**, 2499 (1998).
- [15] K. Chen and X. Tang, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1967 (2004).
- [16] J. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1657 (2004).
- [17] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001).
- [18] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, *Science* **339**, 535 (2013).
- [19] P. L. McEuen, *Phys. World* **13**, 31 (2000).
- [20] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, and W. R. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 11 (2015).
- [21] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, X. M. Sui, H. D. Wagner, A. Linares, A. Cirera, A. Varea, T. A. Ezquerro, and Z. Rosłaniec, *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 44370 (2017).
- [22] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, K. Livanov, H. D. Wagner, and Z. Rosłaniec, *Express Polym. Lett.* **9**, 509 (2015).
- [23] D. Fragiadakis and J. Runt, *Macromolecules* **46**, 4184 (2013).
- [24] G. Pruckmayr, P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, G. Pruckmayr, P. Dreyfuss, and M. P. Dreyfuss, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2000).
- [25] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Z. Špitalský, J. Mosnáček, K. Kwiatkowski, and Z. Rosłaniec, *Eur. Polym. J.* **50**, 69 (2014).
- [26] H. Behniafar and M. Yazdi, *Adv. Polym. Technol.* doi:10.1002/adv.21796 (2017).
- [27] A. Szymczyk, E. Senderek, J. Nastalczyk, and Z. Rosłaniec, *Eur. Polym. J.* **44**, 436 (2008).
- [28] S. Paszkiewicz, I. Taraghi, A. Szymczyk, A. Huczko, M. Kurcz, B. Przybyszewski, R. Stanik, A. Linares, T. A. Ezquerro, and Z. Rosłaniec, *Compos. Sci. Technol.* **146**, 20 (2017).
- [29] T. Yamamoto, in *Comput. Simul. Polym. Mater.* (Springer Singapore, Singapore, 2016), pp. 179–188.
- [30] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, *Polym. Eng. Sci.* **38**, 2039 (1998).

3 Metodología experimental

En este capítulo se presentan las técnicas de irradiación láser y caracterización utilizadas a lo largo de este trabajo de tesis doctoral. Primeramente, se definen los parámetros láser considerados fundamentales en el presente estudio. Después, se da a conocer la metodología y los arreglos experimentales usados para la irradiación de las muestras y llevar a cabo el estudio sistemático tanto en régimen de pulsos de nanosegundos como de pulsos de femtosegundos. Posteriormente, se describen las técnicas que se han utilizado para la caracterización de las muestras previamente a la irradiación láser, como son la espectroscopia UV-Vis, que permite obtener información acerca del coeficiente de absorción del material, la calorimetría diferencial de barrido, que proporciona información sobre las temperaturas de transición de fase características de cada material, y la difracción de rayos X, que da a conocer la cristalinidad de los materiales. Todos estos parámetros resultan relevantes para la formación de las LIPSS. A continuación, se explicarán las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales después de su nanoestructuración, permitiendo obtener información tanto de su morfología como de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas. En particular, se usaron técnicas como el microscopio electrónico de barrido, diferentes modalidades de análisis con el microscopio de fuerza atómica, la medición del ángulo de contacto y la espectroscopia Raman.

3.1 Irradiación láser de las muestras

Los fenómenos estudiados en este trabajo de tesis doctoral son inducidos mediante irradiación láser de manera que se ha realizado una investigación sistemática dependiente de los parámetros láser que se consideran más influyentes, como son la fluencia por pulso y el tiempo de irradiación.

La fluencia por pulso se define como la cantidad total de energía del pulso, E_{pulso} , distribuida sobre el área de la sección transversal del haz, A_{haz} , cuando un pulso láser incide sobre la superficie de una muestra.

$$F_p = \frac{E_{\text{pulso}}}{A_{\text{haz}}} \quad (3.1)$$

El tiempo de irradiación, en el caso de láseres pulsados, a menudo es expresado por el número de pulsos láser N_{pulsos} que inciden sobre la muestra durante un tiempo de exposición determinado, t_{exp} . Por tanto, el número de pulsos puede ser calculado como:

$$N_{\text{pulsos}} = f_{\text{rep}} \cdot t_{\text{exp}} \quad (3.2)$$

donde f_{rep} es la frecuencia de repetición del sistema láser, definida como el inverso del intervalo temporal entre pulso y pulso.

Se hicieron irradiaciones utilizando pulsos con duración de nanosegundos (ns) en el ultravioleta (UV) y pulsos de femtosegundos (fs) en el infrarrojo cercano (NIR, por las siglas en inglés *Near Infrared*) y UV para el estudio de la formación de LIPSS en los diferentes materiales tanto en las películas de tipo autosoportadas como en las muestras tipo película delgada.

3.1.1 Irradiación láser con pulsos de ns

La irradiación láser en el régimen de pulsos de ns se llevó a cabo usando un láser Q-Switched Nd:YAG (Lotis TII LS-2131M) linealmente polarizado, a una longitud de onda de 266 nm correspondiente al cuarto armónico del fundamental, con una duración de pulso de 8 ns, y una frecuencia de repetición de 10 Hz. La energía incidente fue determinada usando un potenciómetro piroeléctrico (Gentec-E, QE255P-H-MB-D0) y regulada mediante una lámina atenuadora (Laseroptik®). Las irradiaciones se realizaron en incidencia normal a la superficie a procesar y condiciones ambientales estándar, con el haz láser sin focalizar. El haz tiene un diámetro de aproximadamente 5 milímetros. La Figura 3.1 muestra el montaje experimental utilizado para la irradiación de muestras con pulsos de ns.

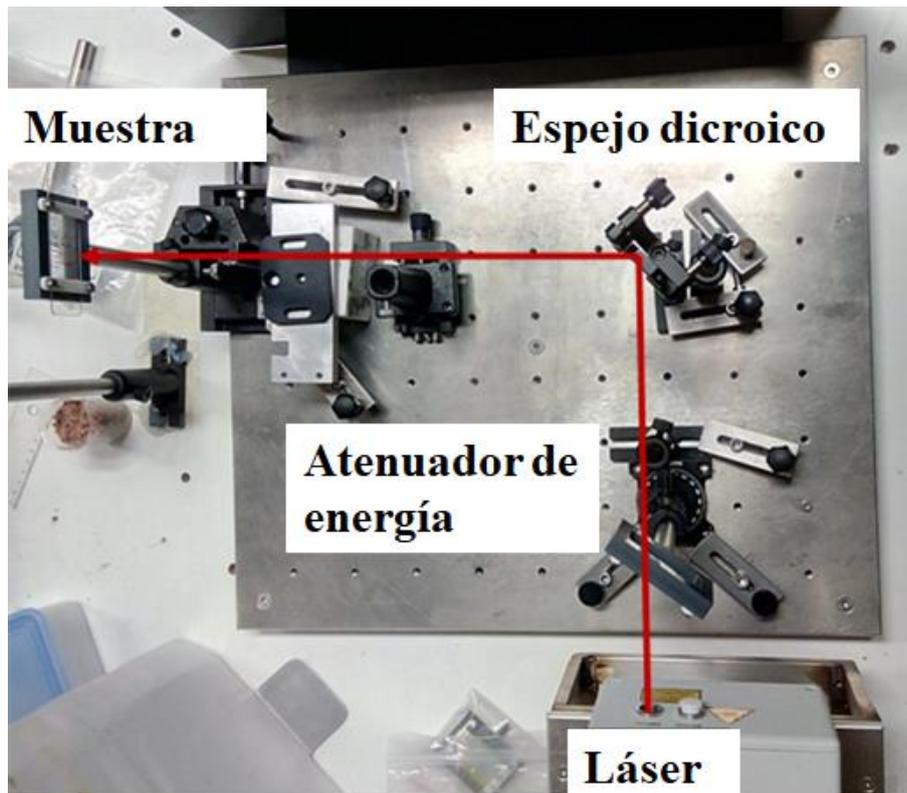


Figura 3.1 Montaje experimental utilizado para llevar a cabo el experimento de LIPSS con pulsos láser de ns.

3.1.2 Irradiación láser con pulsos de fs

En el caso de la irradiación con pulsos en el régimen fs, se utilizaron dos longitudes de onda distintas, la fundamental 795 nm (NIR) y su tercer armónico 265 nm (UV). El montaje experimental para ambos experimentos se muestra en la Figura 3.2. El sistema que genera estos pulsos consiste en un dispositivo láser de Ti:Zafiro (Tsunami, Spectra Physics®) que produce los denominados pulsos semilla (100 fs a una tasa de repetición de 80 MHz y una energía de 9 nJ por pulso) y un amplificador regenerativo (Spitfire, Spectra Physics®) que incrementa la energía por pulso mediante la técnica CPA (*Chirped Pulse Amplification*, por sus siglas en inglés) [1]. Los pulsos a la salida del sistema tienen una duración de 120 fs con 1 kHz de frecuencia de repetición y una energía máxima por pulso de 1 mJ.

Los experimentos se llevaron a cabo incidiendo perpendicularmente en la superficie de la muestra en condiciones ambientales estándar. Para disponer de las fluencias necesarias para esta fase experimental, se focalizan los pulsos sobre la superficie mediante

un doblete acromático ($f=100$ mm, G063201000, CVI Laser Optics®). La posición de la muestra fue controlada por mesas de traslación XYZ motorizadas y un software de desarrollo propio en LABVIEW®. La energía de los pulsos incidentes fue controlada por un atenuador constituido por una placa retardadora de media onda y un polarizador, y monitorizada con un medidor de potencia (407A, Spectra Physics®).

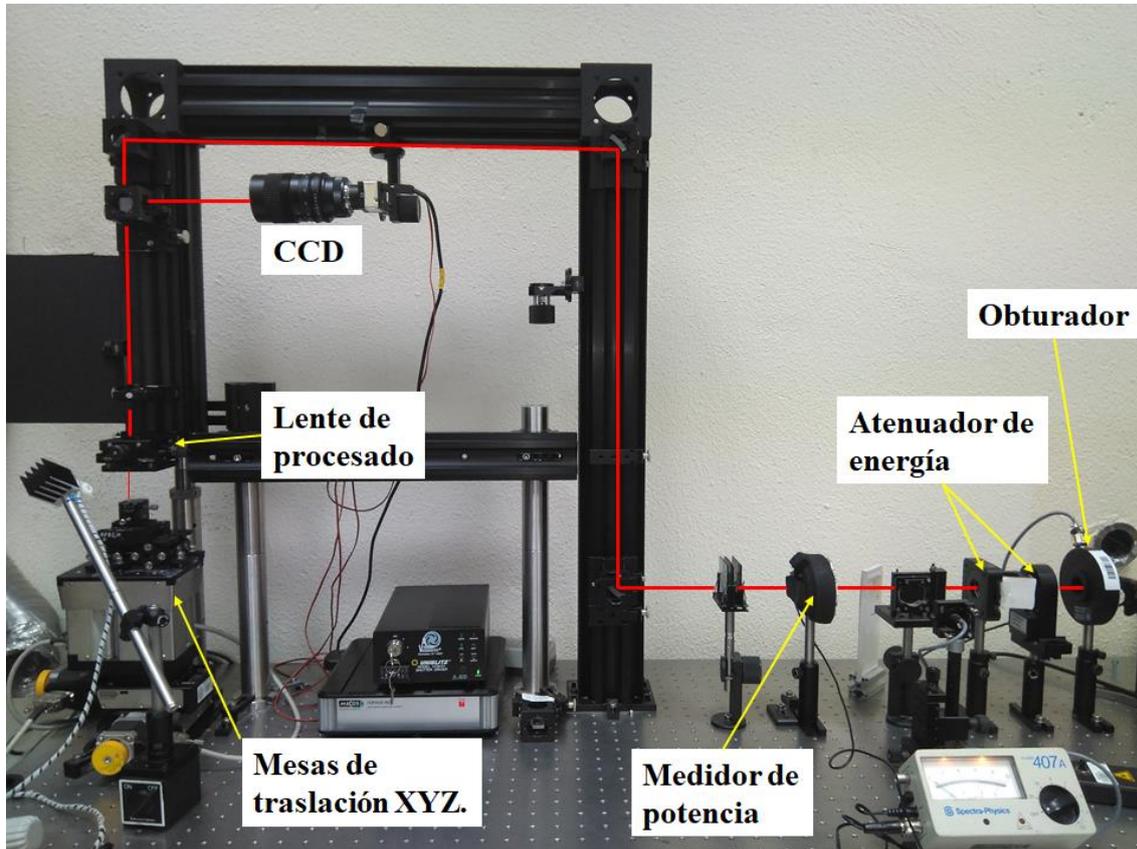


Figura 3.2 Montaje experimental utilizado para llevar a cabo el experimento de LIPSS con pulsos láser de fs a una longitud de onda de 795 nm.

Los pulsos en el UV fueron obtenidos a partir de los pulsos NIR amplificados (Figura 3.3). El montaje experimental se modifica de la siguiente manera. Primeramente, se generó el segundo armónico (397 nm) de los pulsos de salida del amplificador regenerativo. Para ello se utilizó un cristal de β -borato de bario (BBO, phase matching tipo I, $\theta = 29^\circ$) de 1 mm de espesor. Los pulsos resultantes se ensanchan temporalmente (~ 150 fs). El haz que corresponde a los pulsos de segundo armónico se separa del haz fundamental con un espejo dicróico. Ambos haces son guiados mediante elementos ópticos hasta hacerlos incidir en otro cristal BBO (phase matching tipo I, $\theta = 44^\circ$), donde se solapan

espacial y temporalmente. Mediante un proceso de generación por suma de frecuencias se obtienen pulsos a una longitud de onda central de 265 nm, 260 fs de duración por pulso y manteniendo la frecuencia de repetición en 1 kHz. Se utilizó una lente de procesado ($f=100$ mm, LA4380-UV, Thorlabs®) para enfocar el haz láser sobre la muestra.

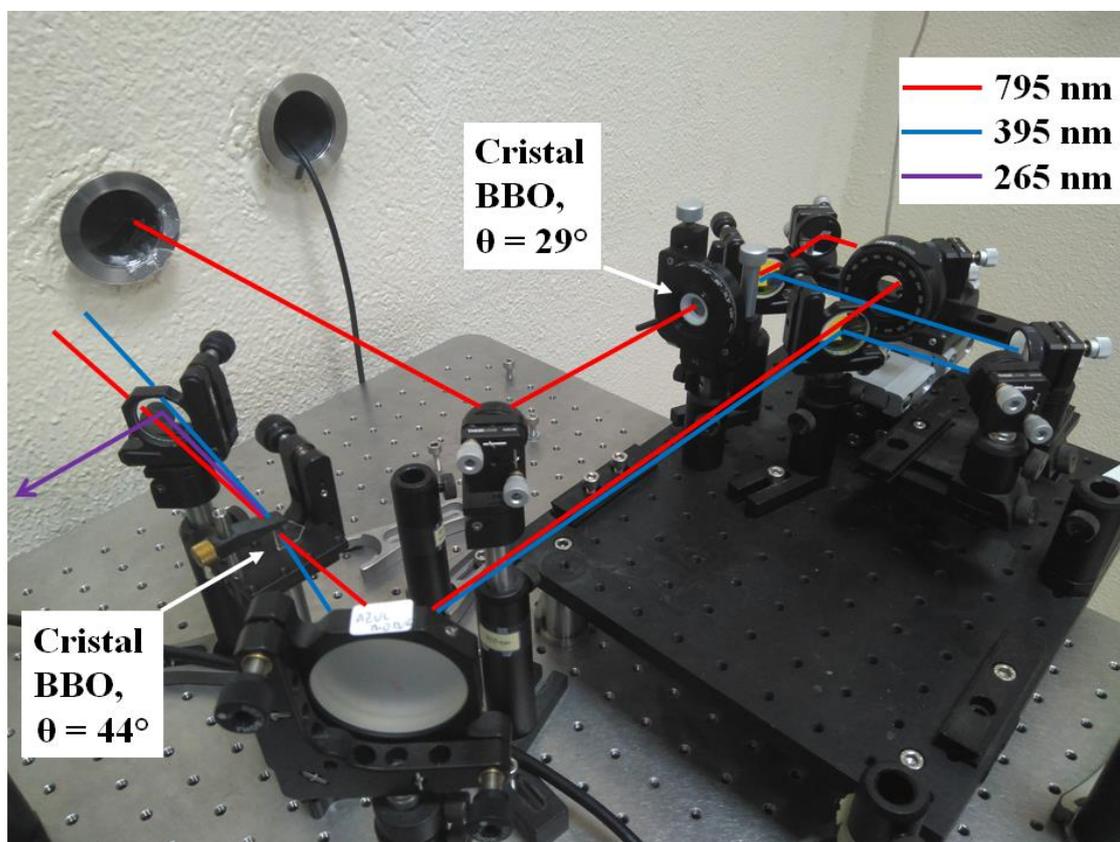


Figura 3.3 Módulo experimental para la generación de tercer armónico (265 nm). Se cambian los elementos ópticos necesarios en el arreglo experimental de la Figura 3.2 para direccionar el haz a la muestra.

3.2 Técnicas de Caracterización

3.2.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

Cuando la luz incide sobre un material, parte de esta luz es absorbida, transmitida, reflejada, refractada o dispersada como producto de la interacción. Durante el primer proceso, es decir, la absorción de la radiación electromagnética, se producen transiciones electrónicas

entre niveles energéticos cuya diferencia de energías, que depende de los átomos presentes y de la naturaleza de los enlaces del sistema, coincide con la frecuencia de la radiación [2,3].

Por un lado, la ley de Beer sostiene que la absorción de la radiación electromagnética en régimen lineal es proporcional a la cantidad de analito en la muestra, mientras que la ley de Lambert afirma que la fracción de radiación absorbida es independiente de la intensidad de la radiación. Combinando estas dos leyes, se puede derivar la ley de Beer-Lambert [3,4]:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (3.3)$$

donde I_0 , es la intensidad de la radiación incidente; I , es la intensidad de la radiación transmitida; ϵ , es el coeficiente de extinción del material; l , es el camino óptico recorrido por la radiación a través de la muestra; y c , la concentración de la sustancia absorbente. El resultado del valor $\log_{10} \frac{I_0}{I}$ se denomina absorbancia (A). En el caso de películas, la ecuación (3.3) puede ser simplificada como:

$$A = \alpha \cdot l \quad (3.4)$$

donde α , es el coeficiente de absorción lineal a una longitud de onda dada y l es el espesor de la película.

Se obtuvieron espectros de absorción de las diferentes muestras (Figura 3.4) para conocer el coeficiente de absorción a las longitudes de onda a las cuales son irradiadas (265 nm y 795 nm) utilizando un espectrómetro UV-VIS-3600 (Shimadzu®) en el rango de 200-1100 nm. Para ello, las muestras fueron depositadas en ventanas de cuarzo usando la técnica de recubrimiento por centrifugación. Posteriormente se midieron los espesores de las películas por la técnica de microscopía de fuerza atómica para calcular los coeficientes de absorción a las longitudes de onda de interés, usando la ecuación 3.3. Los valores estimados para cada material se muestran en la Tabla 3.1.

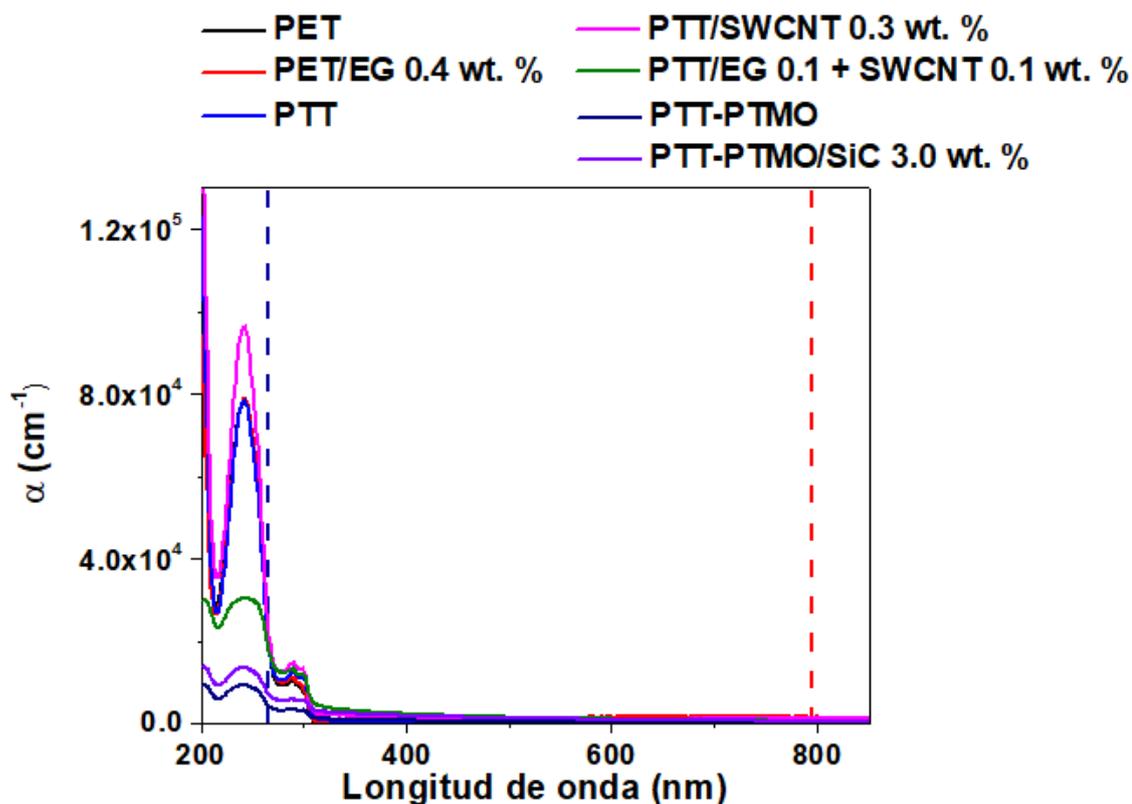


Figura 3.4 Espectros de absorción UV-Vis-NIR para los diferentes sistemas poliméricos usados en esta tesis. Las líneas punteadas verticales indican las longitudes de onda de irradiación láser, 265 nm (línea azul) y 795 nm (línea roja).

Tabla 3.1 Valores de los coeficientes de absorción óptica, en las longitudes de onda 265 nm y 795 nm, para los diferentes sistemas poliméricos usados en esta tesis.

Material / Longitud de onda	Coeficiente de absorción (x 10 ⁴ cm ⁻¹)	
	265 nm	795 nm
PET	1.8 ± 0.1	0.046 ± 0.002
PET/EG 0.4 wt. %	2.0 ± 0.2	0.15 ± 0.01
PTT	1.8 ± 0.2	0.10 ± 0.01
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	2.2 ± 0.2	0.13 ± 0.01
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	1.9 ± 0.2	0.064 ± 0.006
PTT-PTMO	0.42 ± 0.04	0.024 ± 0.002
PTT-PTMO/3.0 SiC wt. %	0.71 ± 0.07	0.062 ± 0.006

3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por las siglas en inglés de *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica dinámica termoanalítica que permite obtener información sobre transiciones endotérmicas y exotérmicas, temperaturas de transición y la variación entálpica como función de la temperatura [5,6].

En esta técnica las muestras se cargan en cápsulas de aluminio para su medición. Durante el proceso se dispone de dos cápsulas, una con el material a caracterizar y otra vacía que sirve de referencia. Cada cápsula es calentada individualmente, midiendo directamente la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia. En caso de haber diferencias, se corrige la temperatura de manera que sea igual para ambas cápsulas. Se obtendrán datos de estas diferencias de calor en función de la temperatura.

De los termogramas se puede extraer información acerca de la temperatura de transición vítrea (T_g), la cristalización del polímero, la temperatura de fusión (T_m) y la degradación del polímero [5].

Las mediciones de calorimetría se llevaron a cabo usando un equipo Perkin–Elmer DSC8500 equipado con un dispositivo de subambiente Intracooler 2 y calibrado con estándares de indio de alta pureza. La velocidad de calentamiento para todos materiales fue de 10 °C/min. Las curvas de flujo de calor obtenidas para los distintos sistemas frente a la temperatura aplicada se muestran en la Figura 3.5. Conforme calentamos la muestra, a una cierta temperatura aparecerá un salto en la línea base de la curva de DSC que se traduce en un incremento en la capacidad calorífica del material. El punto medio de la pendiente de este incremento en la señal equivaldrá a la T_g de nuestro sistema. Si continuamos calentando el material más allá de su T_g , alcanzará otra transición térmica que corresponderá al punto de fusión del material. Este punto aparecerá en la curva de DSC como un gran pico, cuyo valor máximo se considera la T_m . Los resultados de la medición de los valores de T_g y T_m para los diferentes materiales se listan en la Tabla 3.2.

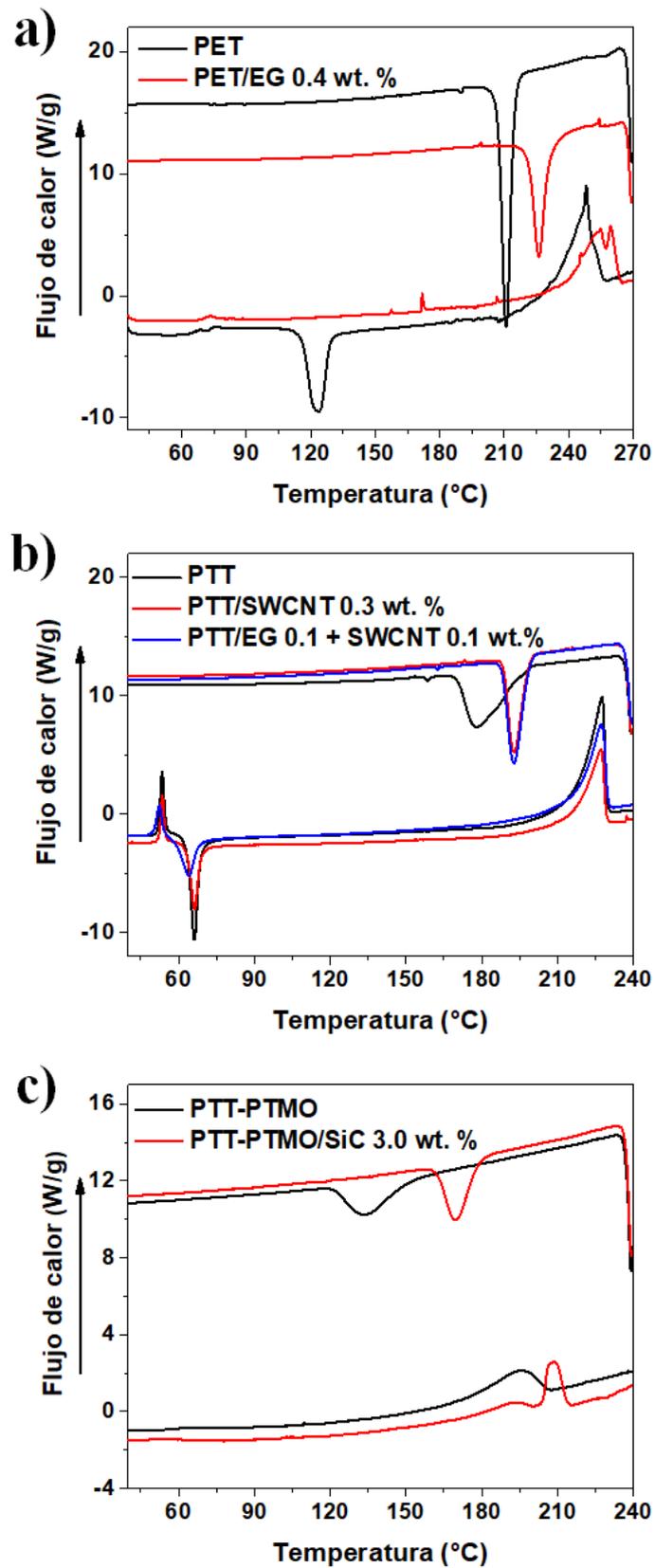


Figura 3.5 Curvas obtenidas por DSC de los materiales, antes de ser irradiados. a) PET y PET/EG 0.4 wt. %; b) PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %; y, c) PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %.

Tabla 3.2 Valores de la T_g y T_m para los diferentes sistemas poliméricos usados en esta tesis.

Material	T_g (°C)	T_m (°C)
PET	69	248
PET/EG 0.4 wt. %	68	259
PTT	52	227
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	52	227
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	52	227
PTT-PTMO*	--	196
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %*	--	208

* El valor de la T_g para estos materiales está muy por debajo del rango de medición usado en estas medidas [7,8].

3.2.3 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (XRD, por las siglas en inglés de *X-Ray Diffraction*) es una técnica no destructiva utilizada para obtener información estructural de los materiales. Cuando se irradia un material con un haz de rayos X, parte de la radiación incidente será dispersada por los átomos del material que la radiación encuentre en su camino (Figura 3.6). Las ondas dispersadas interferirán constructiva o destructivamente en algún lugar del espacio. La longitud de onda de los rayos X (0.01 – 10 nm) es comparable con el espaciado interatómico en una estructura cristalina y, por tanto, ésta actúa como una red de difracción para este tipo de radiación electromagnética [9].

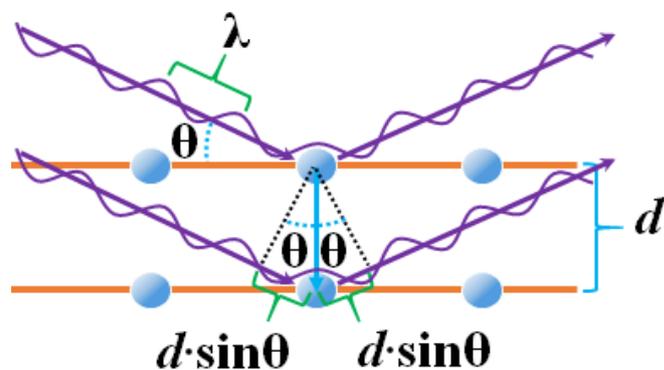


Figura 3.6 Esquema de la difracción de un haz monocromático de rayos X en una red periódica de átomos.

Para que exista interferencia constructiva, se debe satisfacer la ley de Bragg [10]. Esto es,

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta \quad (3.5)$$

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de dispersión y d es el espaciado interatómico en la estructura cristalina. Cuando el fenómeno se produce en ángulos de dispersión con valores $2\theta > 3^\circ$, se le denomina difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXS, por las siglas en inglés de *Wide Angle X-Ray Scattering*) [11]. En cambio, si $2\theta < 1^\circ$, el fenómeno se conoce como difracción de ángulo bajo (SAXS, por las siglas en inglés de *Small Angle X-Ray Scattering*). WAXS es usado para identificar características de la estructura cristalina a escala atómica, mientras que SAXS revela estructuras espaciales a mayor escala. SAXS y WAXS son las dos técnicas de análisis mediante difracción de rayos X más usadas en el estudio de polímeros [12,13].

En este trabajo se ha utilizado exclusivamente WAXS. En este método, las muestras son escaneadas en un goniómetro WAXS y la intensidad difractada es graficada como función del ángulo 2θ . Se usó un difractómetro de rayos X policristal PANalytical X'Pert PRO con radiación Cu K_a ($\lambda = 0.154$ nm, 45 kV, 40 mA) con un barrido de 2θ de 4° hasta 90° y un tiempo de acumulación de 20 s.

Se obtuvieron difractogramas WAXS, como los mostrados en la Figura 3.7, de los diferentes sistemas poliméricos antes de ser irradiados, con el fin de determinar, cualitativamente, el grado de cristalinidad de las muestras, aspecto fundamental en el proceso de formación de las estructuras tipo LIPSS, como se explica en la sección 1.4. Se puede observar claramente que las muestras de PET (Figura 3.7a) y PTT (Figura 3.7b), antes de ser irradiadas, tienen un carácter amorfo. El resto de los materiales exhiben trazas de cristalinidad. En este sentido, el grado de cristalinidad de los compuestos se atribuye a que los aditivos (EG, SWCNT y SiC) sirven de agentes nucleantes para la formación de regiones cristalinas en los polímeros durante el proceso de síntesis [14,15].

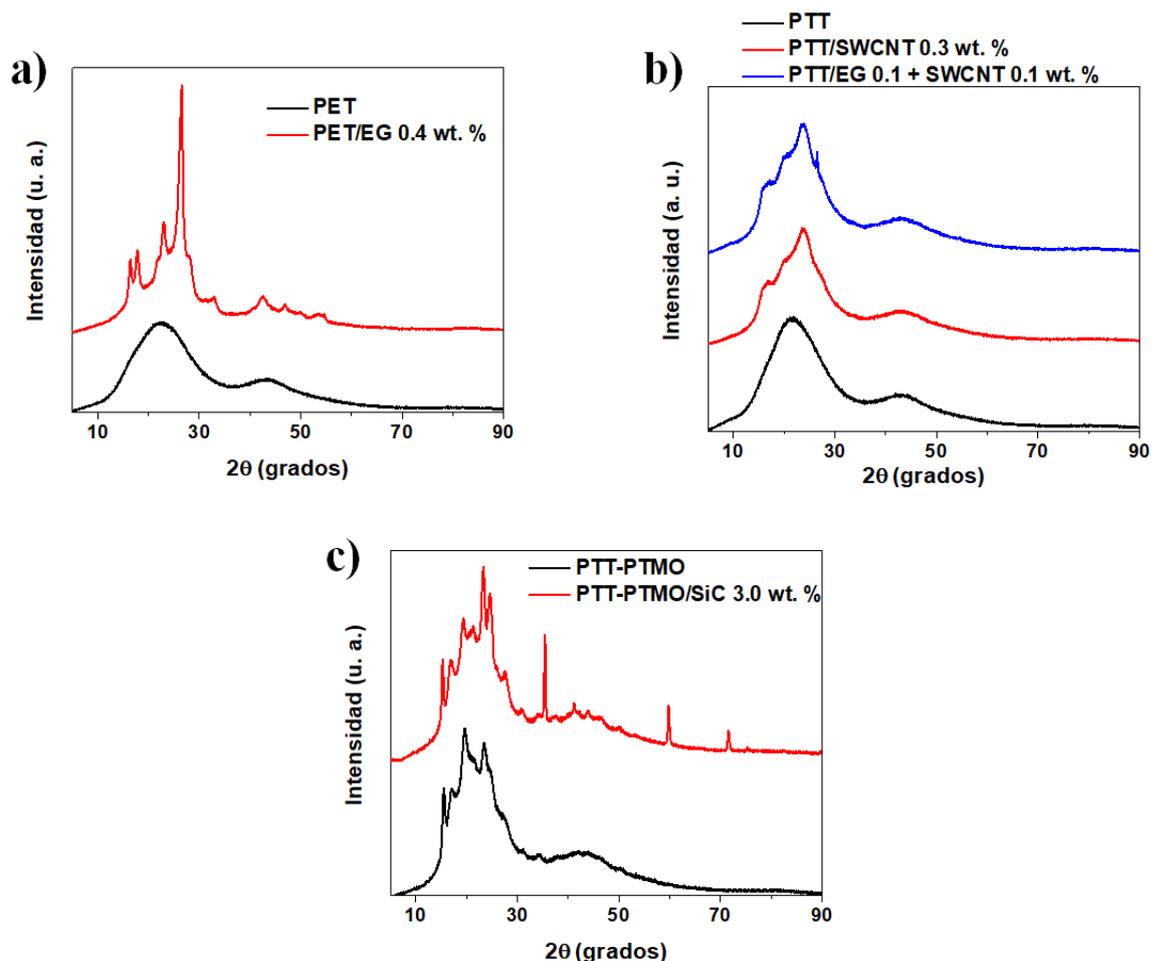


Figura 3.7 Difractogramas WAXS de los sistemas antes de ser irradiados: a) PET y PET/EG 0.4 wt. %; b) PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %; y, c) PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %.

Adicionalmente algunas de las muestras fueron estudiadas mediante dispersión de rayos X con radiación sincrotrón en incidencia rasante a ángulo bajo (GISAXS, del inglés *Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*) y a ángulo alto (GIWAXS, del inglés *Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering*).

La radiación sincrotrón se produce en grandes instalaciones. Se producen electrones en un cañón de electrones y éstos son dirigidos a un acelerador lineal donde son acelerados hasta que alcanzan suficiente energía y en ese momento son introducidos en el acelerador circular donde adquieren su energía final del orden de los GeV. Entonces son transferidos al anillo de almacenamiento donde al cambiar de dirección mediante el empleo de potentes imanes, emiten radiación electromagnética (radiación sincrotrón). Propiedades de interés

de esta radiación es que tiene un espectro continuo de emisión por lo que puede sintonizarse, una alta intensidad, un alto nivel de polarización y una alta colimación angular [16,17].

Los experimentos de dispersión de rayos X en incidencia rasante permiten la caracterización de películas delgadas. En este caso los experimentos se realizan en una geometría de reflexión y utilizando detectores de dos dimensiones. Las medidas presentadas en esta tesis se realizaron en la línea BM26-B del ESRF (del inglés *European Synchrotron Radiation Facility*). Las medidas se realizaron usando una longitud de onda de 0.103 nm. En el caso de GIWAXS se utilizó un detector FReLoN de 2048 x 2048 píxeles, con un tamaño de píxel de 46.8 μm x 46.8 μm y una distancia muestra-detector de 121.93 mm, mientras que para GISAXS se utilizó un detector PILATUS con 981 x 1043 píxeles y un tamaño de píxel de 172 μm x 172 μm y una distancia muestra-detector de 7.40 m.

3.2.4 Microscopía de barrido de sonda (SPM)

La microscopía de barrido de sonda (SPM, por las siglas en inglés *Scanning Probe Microscope*) es una técnica que permite estudiar la topografía de la superficie de un material y sus propiedades en la nanoescala. Con SPM se pueden obtener imágenes producto de la interacción entre una sonda y la superficie de una muestra [18]. La sonda del SPM está formada por una punta montada al final de una palanca (en inglés, *cantilever*). Cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra, la interacción entre ellas provoca una deflexión en la palanca producto de fuerzas, entre las cuales se incluyen: contacto mecánico, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, enlace químico, fuerzas de van der Waals, fuerzas capilares, etc [18–20]. La sonda mapea un área en concreto, obteniendo una matriz bidimensional de datos y que se visualizan como una imagen computarizada. Desde su concepción en 1982, se han desarrollado muchos avances técnicos en cuanto a las modalidades y aplicaciones de SPM.

A continuación, se describen las modalidades de SPM usadas en esta tesis doctoral. Para todos los casos, se utilizó un equipo AFM Multimode 8 (Bruker®) que dispone de un controlador Nanoscope V (Bruker®). Las imágenes obtenidas fueron analizadas usando el software Nanoscope Analysis 1.50 (Bruker®).

3.2.4.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por las siglas en inglés de *Atomic Force Microscopy*) usa como sonda una punta pequeña montada al final de una palanca. Las fuerzas intermoleculares entre la punta y la superficie de la muestra, comúnmente atribuidas a fuerzas de van der Waals, causan que la palanca experimente deflexiones conforme la punta barre la superficie de la muestra [21]. La fuerza de interacción entre la punta y la superficie dependerá de la distancia de separación entre éstas, siendo atractiva cuando están separadas, y repulsiva cuando se acercan [22]. La deflexión de la palanca es medida por la reflexión de un haz láser en la parte superior de la misma y es detectada por un fotodiodo (Figura 3.8). La posición del haz reflejado en el fotodiodo, que a su vez depende de la deflexión de la palanca, es convertida en una señal eléctrica que es computada para generar un mapeo-imagen de la topografía de la superficie.

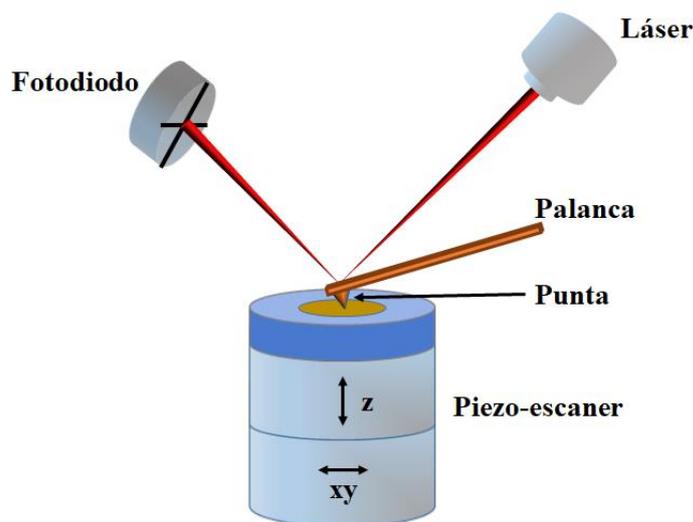


Figura 3.8 Elementos y funcionamiento básico de un microscopio de fuerza atómica.

Los principales modos de operación de AFM son el modo de contacto y el modo intermitente (*tapping*) [23]. En el modo de contacto, la punta está siempre en contacto con la superficie de la muestra. Para esto, el valor de señal de la deflexión de la palanca se mantiene constante a un punto de ajuste mediante un circuito de retroalimentación. Este sistema de retroalimentación constantemente compara la señal de deflexión con el punto de ajuste, ajustando la posición vertical de la muestra en caso de que haya diferencia entre

señales. Este modo de operación no es usado para muestras “blandas”, debido al daño que puede provocar al estar la punta siempre en contacto con ellas.

El modo intermitente es especialmente usado para caracterizar materiales “blandos”, como los polímeros. En este modo, la palanca vibra a, o cerca de, su frecuencia de resonancia mientras se mueve a lo largo de la muestra. Esta vibración es registrada como una señal sinusoidal en el detector. Antes de iniciar la medida, cuando la palanca está alejada de la muestra, ésta vibra con una determinada amplitud. El sistema de retroalimentación controla la vibración de la punta a un cierto valor de la amplitud de manera que se mantenga constante durante la medida, causando una deflexión de la palanca.

El AFM en modo intermitente se usó en este trabajo para caracterizar la topografía de las muestras irradiadas y sin irradiar y también para la medición de los espesores de las muestras de película delgada. Las puntas empleadas son de silicio NSG30 (NT-MDT®) con un radio típico de curvatura de ~ 6 nm, una frecuencia resonante nominal de 320 kHz y una constante de muelle típica de 40 N/m.

3.2.4.2 Mapeo cuantitativo de propiedades mecánicas a escala nanométrica (PF-QNM)

El mapeo cuantitativo de propiedades mecánicas a escala nanométrica se realiza mediante PF-QNM (por las siglas en inglés de *Peak Force-Quantitative Nanomechanical Mapping*), que es un protocolo basado en AFM y desarrollado por Bruker® [24], para obtener mapas de las propiedades mecánicas en la nanoescala y la topografía de las superficies al mismo tiempo. Es una técnica de contacto que requiere la nanoindentación punto por punto de la superficie de una muestra [25]. La interacción punta-muestra se hace en modo intermitente, pero en este caso es el piezo-escáner el que oscila a 2 kHz mientras que la palanca permanece en reposo. Cuando la punta indenta un punto de la superficie de la muestra, la fuerza pico es medida como función de la deflexión de la palanca, controlando la fuerza normal entre la punta y la muestra. Antes de la medición, es necesario calibrar algunos parámetros de la sonda como son la sensibilidad de la deflexión, la constante de muelle de la palanca y el radio de la punta. El primer parámetro, la sensibilidad de la deflexión de la

palanca, se calcula realizando una única interacción de la punta contra la superficie de un patrón de zafiro y utilizando el software de Bruker. Una vez conocida la sensibilidad, se mide la constante de muelle de la palanca usando ya sea el método de ajuste térmico [26] o el método de Sader [27]. Por último, se usa un patrón de poliestireno, con un módulo elástico conocido (~ 2.7 GPa), para determinar el radio de la punta considerando el modelo de Derjagin-Muller-Toporov (DMT) [28]:

$$F_{\text{Punta}} - F_{\text{Adh}} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R \cdot d^3} \quad (3.6)$$

donde F_{Punta} es la fuerza que se aplica a la punta; F_{Adh} es la fuerza de adhesión entre la punta y la superficie de la muestra; E^* es el módulo elástico reducido de la muestra; R el radio de la punta; y d la profundidad de penetración de la punta en la superficie. El módulo elástico de la muestra (E_{Young}) puede ser calculado a partir de E^* usando la siguiente relación:

$$E^* = \left[\frac{1 - \nu_{\text{muestra}}^2}{E_{\text{Young}}} + \frac{1 - \nu_{\text{punta}}^2}{E_{\text{punta}}} \right] \quad (3.7)$$

donde ν_{muestra} y ν_{punta} son los coeficientes de Poisson de la muestra y la punta, respectivamente, y E_{punta} es el módulo elástico de la punta. Dado que E_{punta} es mucho mayor que E_{Young} , el segundo término del lado derecho de la ecuación (3.7) puede ser despreciado en primera aproximación por lo que E_{Young} sólo dependerá de ν_{muestra} de la siguiente manera:

$$E^* = \frac{1 - \nu_{\text{muestra}}^2}{E_{\text{Young}}} \quad (3.8)$$

Regresando al cálculo del radio de la punta, se selecciona una F_{Punta} que permita obtener una distancia de penetración d significativa (~ 2 nm). En estas condiciones, se puede despreciar F_{Adh} . Manteniendo ambos parámetros constantes, se varía el valor del radio de la punta en el software de control del equipo hasta obtener un valor cercano de E_{Young} del patrón de poliestireno. Finalmente, este último valor del radio de la punta será utilizado para la medición de las muestras.

En el protocolo PF-QNM, se obtienen curvas fuerza-distancia en cada punto del escaneo. La Figura 3.9 muestra las curvas de fuerza obtenidas durante la aproximación (traza) y retirada (retraza) de la punta de la superficie de la muestra. Durante la aproximación de la punta a la muestra se produce una interacción de tipo atractivo, que cuando la aproximación es mayor desemboca en una deformación elástica tal que la fuerza es proporcional a la deformación. Al retirar la punta de la muestra, la fuerza de adhesión se relaciona con el mínimo observado en la curva, mientras que el área entre las curvas de aproximación y retirada corresponde a la disipación energética. El sistema adquiere y analiza las curvas de fuerza individuales al mismo tiempo y muestra las imágenes de topografía, módulo elástico, adhesión, deformación y disipación [24,29]. El módulo elástico se calcula a partir del ajuste de los datos correspondientes a la parte lineal de la curva retraza con las ecuaciones 3.6 y 3.8 (línea azul en la Figura 3.9).

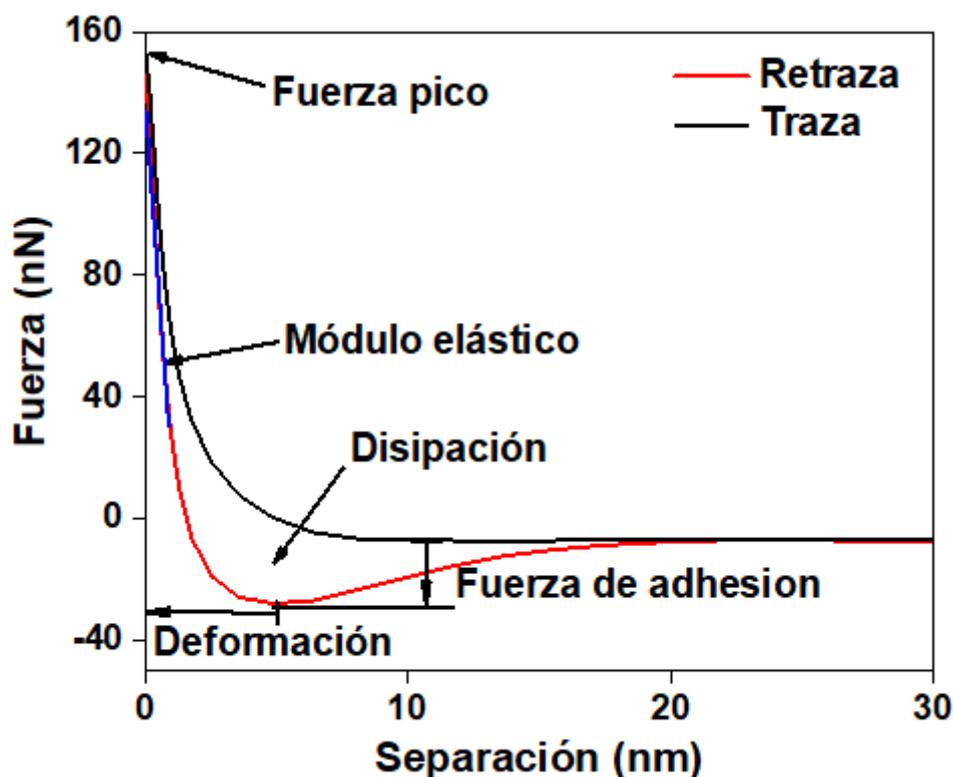


Figura 3.9 Curvas de fuerza típicas obtenidas con el protocolo PF-QNM en función de la separación punta-muestra, durante la aproximación a la superficie (traza) y el alejamiento (retraza). La línea azul corresponde al ajuste de los datos de la región lineal de la curva retraza usando el modelo DMT para el cálculo del módulo elástico.

PF-QNM fue usado para obtener los mapeos del módulo elástico y la fuerza de adhesión de las muestras irradiadas y sin irradiar. Para este tipo de mediciones se usaron puntas RTESPA-300 (Bruker®) con un radio típico de punta de 13 nm y una constante elástica y frecuencia de resonancia nominales de 40 N/m y 300 kHz, respectivamente.

3.2.4.3 Técnica de la punta coloidal

La técnica de la punta coloidal, implementada por Ducker y Butt [30,31], se utiliza para medir las fuerzas superficiales de un material y se basa en el uso de un microscopio de fuerza atómica. Esta técnica consiste en adherir una partícula coloidal (con un diámetro máximo de decenas de micrómetros) al final de una palanca [32]. La Figura 3.10 muestra una de estas partículas coloidales adherida a una palanca.



Figura 3.10 Micrografía SEM de la palanca y punta coloidal CPFM_SiO₂-A/Au (NT-MDT®) [33].

En esta técnica, la punta coloidal se aproxima a la superficie de la muestra, haciendo contacto, y enseguida se retira. Mientras tanto, el software del sistema adquiere curvas individuales de fuerza en función de la distancia punta-superficie como las mostradas en la Figura 3.11. Tales curvas equivalen a la aproximación (traza) y separación (retraza) de la punta con respecto a la superficie medida, y son el resultado de la interacción de las fuerzas involucradas entre ésta y la partícula coloidal [30–32]. De la curva retraza se puede extraer el valor de la fuerza de adhesión, correspondiendo a la diferencia entre la línea base y la fuerza mínima medida (Figura 3.11).

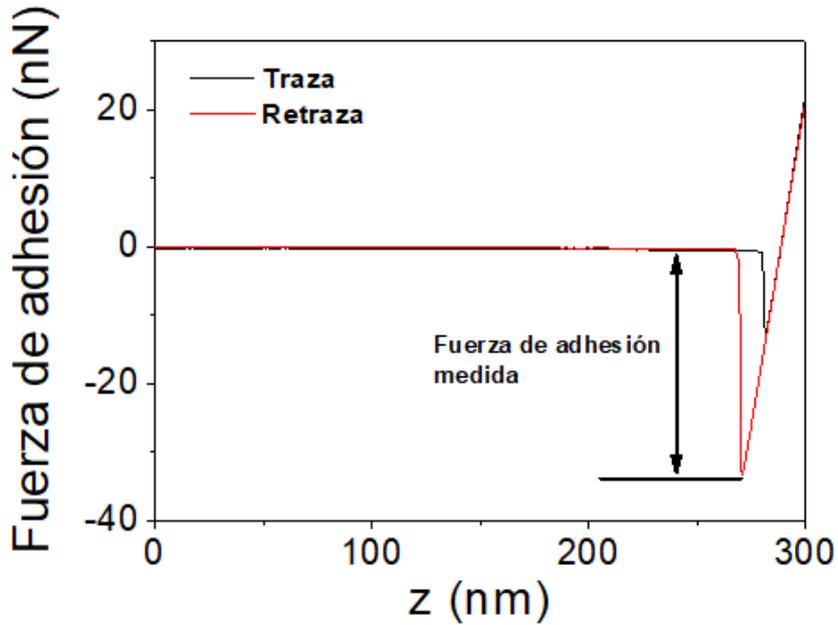


Figura 3.11 Curvas típicas (traza y retraza) de fuerza de adhesión frente a altura obtenidas mediante la técnica de punta coloidal basada en AFM. Las curvas se midieron en una superficie de una muestra autosoportada de PTT irradiada con 3000 pulsos, 8 ns, y una fluencia de 11 mJ/cm².

En esta tesis se utilizó la técnica de la punta coloidal para cuantificar los valores de la fuerza de adhesión en la microescala en las muestras antes y después de la irradiación láser. Para esto se llevaron a cabo los experimentos con una punta coloidal CPFM_SiO₂-A/Au (NT-MDT®) con un radio de esfera entre 5 y 9 μm.

3.2.5 Ángulo de contacto y energía superficial

Cuando la gota de un líquido se deposita sobre una superficie sólida plana, el ángulo formado por la intersección de las interfases líquido-sólido y líquido-vapor se denominará ángulo de contacto [34,35]. Geométricamente, se determina definiendo la línea tangente a partir del punto de contacto a lo largo de la interfaz líquido-vapor en el perfil de la gota sobre el sólido, como se muestra en la Figura 3.12. La medición de este ángulo de contacto se utiliza para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie y obtener información sobre algunas propiedades superficiales del material estudiado, como la mojabilidad de la superficie [34,36]. La mojabilidad es la capacidad de un líquido para

mantener contacto sobre la superficie de un sólido, que dependerá en gran medida del grado de balance entre las interacciones intermoleculares de ambas superficies (fuerzas adhesivas y cohesivas).

La técnica de la gota sésil [35,37,38] es la forma más usada para medir el ángulo de contacto en la interacción de un líquido con un sólido. Esta técnica, muy simple, consiste en depositar una gota de un líquido cualquiera sobre la superficie de la muestra sólida, mojándola. La estimación del ángulo de contacto (ver Figura 3.12) se realiza a partir de imágenes de la zona de interacción entre líquido y sólido.

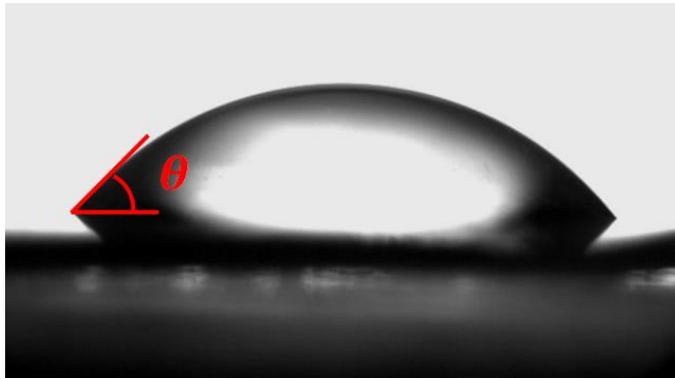


Figura 3.12 Medición del ángulo de contacto entre un líquido de prueba y la superficie de un sólido.

Si el ángulo de contacto de la gota sobre la superficie es mayor que 90° , se considera que la superficie tiene un grado de mojabilidad bajo; se calificará como hidrofóbica si el líquido de prueba en cuestión es agua. En cambio, si se observa un ángulo menor a 90° , la superficie tiene un grado de mojabilidad alto, considerándose hidrofílica en el caso de que el líquido sea agua [34].

A su vez, el ángulo de contacto es función de los componentes de la energía libre superficial entre el líquido y la capa más externa del sólido estudiado. La energía libre superficial se define como el trabajo necesario para producir una nueva superficie de material y su valor depende de la naturaleza y el estado de agregación del material [39]. A partir de ella, se pueden determinar los diferentes componentes dependiendo de la teoría utilizada, lo cual se expone más adelante [40–43].

El primer método utilizado para calcular la energía libre superficial y sus componentes es el modelo de Owens, Wendt, Rabel y Kaeble (OWRK) [42,43], el cual

considera las partes dispersivas y polares de la tensión superficial del líquido y la energía superficial del sólido. De acuerdo a la ecuación de Young, se puede relacionar el ángulo de contacto (θ), la tensión superficial del líquido (γ_l), la tensión interfacial entre el líquido y el sólido (γ_{sl}) y la energía superficial libre del sólido (γ_s):

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (3.9)$$

La tensión interfacial γ_{sl} se calcula en base a las dos tensiones superficiales γ_s y γ_l y las interacciones entre las distintas fases. Estas interacciones son interpretadas como la media geométrica de una parte dispersiva y una parte polar de la tensión superficial o energía libre de superficie, lo cual puede ser representado de la siguiente manera:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad (3.10)$$

Al menos se requieren dos líquidos con componentes superficiales dispersiva y polar conocidas para determinar la energía libre superficial del sólido, donde al menos uno de los líquidos debe tener una parte polar mayor que cero. Sustituyendo la expresión 3.10 en la ecuación de Young, se obtiene una ecuación lineal:

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3.11)$$

En la anterior expresión, ambos lados contienen las cantidades conocidas, en concreto, el ángulo y las partes dispersiva y polar de la tensión superficial de los líquidos de prueba. Las partes dispersiva y polar de la energía libre superficial del sólido se encuentran como la ordenada en el origen y la pendiente de la recta, respectivamente. Estos parámetros pueden ser evaluados con un ajuste o regresión lineal una vez que los ángulos de contacto de al menos dos líquidos sean medidos.

Se utilizó un segundo método para calcular los componentes de la energía superficial, el cual fue desarrollado por van Oss, Chaudhury y Good, que está basado a su vez en la teoría de Young-Dupré [40,41]. A diferencia del modelo anterior, este método permite obtener las distintas contribuciones de la componente polar de la energía superficial. Para llevar a cabo este método, se necesita conocer los valores del ángulo de

contacto de al menos tres líquidos de prueba de distinta naturaleza (polares y apolares). Si los componentes de la energía libre superficial del líquido son conocidos, los componentes relacionados con el sólido pueden ser calculados a través de la ecuación basada en la teoría de Young-Dupré [40,41]:

$$\gamma_1^{\text{TOT}}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^{\text{d}} \cdot \gamma_1^{\text{d}})^{1/2} + 2(\gamma_s^+ \cdot \gamma_1^-)^{1/2} + 2(\gamma_1^+ \cdot \gamma_s^-)^{1/2} \quad (3.12)$$

donde γ_1^{TOT} es la energía libre superficial del líquido de prueba; θ es el ángulo de contacto entre el líquido y el sólido; γ^{d} es la componente dispersiva también conocida como componente Lifshitz–van der Waals (LW), correspondiente a la interacción apolar; γ^+ and γ^- son los componentes aceptor de electrones y donador de electrones, respectivamente, correspondientes a la interacción polar. Entonces, γ_s^{d} se puede calcular usando el ángulo de contacto del sólido con un líquido de prueba apolar si se considera que para líquidos apolares, $\gamma_1^+ = \gamma_1^- = 0$, teniendo que $\gamma_1^{\text{TOT}} = \gamma_1^{\text{d}}$. La ecuación (3.12) llega a ser:

$$\gamma_s^{\text{d}} = \gamma_1^{\text{TOT}}(1 + \cos \theta)^2 / 4 \quad (3.13)$$

γ_s^+ y γ_s^- pueden ser calculados usando el resultado de la ecuación (3.13) y resolviendo la ecuación (3.12) utilizando los valores de componentes de energía libre superficial y para líquidos polares distintos. Finalmente, la energía libre superficial total del sólido, γ_s^{TOT} , se puede calcular haciendo uso de las siguientes relaciones:

$$\gamma_s^{\text{TOT}} = \gamma_s^{\text{d}} + \gamma_s^{\text{p}} \quad (3.14)$$

$$\gamma_s^{\text{p}} = 2(\gamma_s^+ \cdot \gamma_s^-)^{1/2} \quad (3.15)$$

donde γ_s^{p} es la componente polar total, también conocida como la componente ácido-base de la superficie.

Se han llevado a cabo mediciones de ángulo de contacto en los materiales irradiados y no irradiados, usando un goniómetro PG2 (Fibro System®). El ángulo de contacto estático fue medido a temperatura y humedad ambiente utilizando agua desionizada, aceite de parafina y glicerol como líquidos de prueba. Se realizó un análisis estadístico para calcular cada valor de ángulo de contacto, obteniendo ocho mediciones por muestra y para cada líquido. Los componentes de la energía libre superficial se calcularon a partir de los

valores de ángulo de contacto usando la teoría de Young-Dupré y el modelo de OWKR, usando el glicerol y el agua como líquidos de prueba polares, y el aceite de parafina como líquido de prueba apolar. Los valores de los componentes de energía libre superficial para los tres líquidos son listados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Componentes de la energía libre superficial de los diferentes líquidos de prueba (mJ/m^2) [38].

Líquido	γ_1^d	γ_1^-	γ_1^+	γ_1^p	γ_1^{TOT}
Agua	21.8	25.5	25.5	51.0	72.8
Glicerol	34.0	57.4	3.92	30.0	64.0
Aceite de parafina	28.9	0	0	0	28.9

3.2.6 Espectroscopia micro-Raman

La espectroscopia micro-Raman es una técnica no destructiva y no invasiva que permite caracterizar química y estructuralmente un material. Las muestras analizadas no necesitan una preparación especial y pueden encontrarse en cualquier estado: sólido, líquido o gas.

Esta técnica se basa en el fenómeno de dispersión Raman [44,45]. Cuando un fotón de un haz de luz monocromática incide sobre una molécula, éste interactuará con la nube de electrones del sistema, llevando transitoriamente a la molécula de un estado de energía permitido (vibracional o rotacional) a un estado de energía superior no permitido. Después de la interacción, la molécula decaerá a uno de los niveles de energía permitidos, reemitiendo un fotón. El fotón puede ser dispersado elásticamente por el material, conservando la misma frecuencia que el fotón incidente (dispersión de Rayleigh), lo que quiere decir que la molécula vuelve al mismo estado antes de la interacción y no existe intercambio energético entre ésta y el fotón incidente. En cambio, si el fotón es dispersado de forma inelástica, existe transferencia de energía y se modifica la frecuencia del mismo (dispersión Raman). Cuando el fotón gana energía, se habla de un proceso anti-Stokes, mientras que cuando la pierde se habla de dispersión Stokes. Un diagrama energético, explicando el proceso, se muestra en la Figura 3.13.

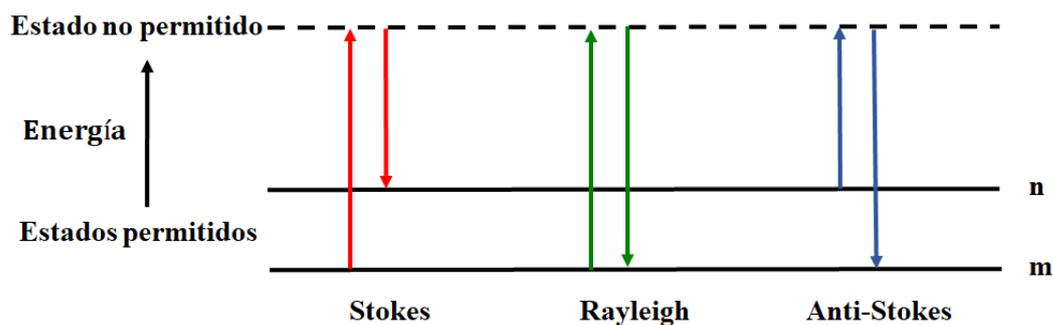


Figura 3.13 Esquema del proceso de dispersión Rayleigh y Raman.

Las componentes inelásticas dan información de los movimientos rotacionales y vibracionales de los enlaces atómicos, átomos y iones que conforman las moléculas y redes cristalinas [46,47]. Tales movimientos rotacionales y vibracionales ocurren a un valor determinado de energía o a una frecuencia bien definida. La representación de las bandas Raman se hace en función del número de onda normalizado $\bar{\nu}$, el cual se define como

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3.16)$$

donde λ es la longitud de onda, ν la frecuencia espectral y c la velocidad de la luz.

En este trabajo doctoral, la espectroscopia micro-Raman se llevó a cabo para detectar posibles cambios químicos en las muestras después de ser irradiadas. Los espectros fueron obtenidos usando un espectrómetro micro-Raman (Renishaw In Via 0310-02), equipado con una fuente láser de excitación, que opera a una potencia de 5mW y a una longitud de onda de 785 nm, y una cámara CCD. Los espectros Raman fueron adquiridos con una resolución espectral de 2 cm^{-1} usando un objetivo de microscopio con una magnificación de 50x con el cual se obtiene un tamaño de haz de $< 1 \mu\text{m}$ de diámetro.

3.3 Referencias

- [1] D. Strickland and G. Mourou, *Opt. Commun.* **55**, 447 (1985).
- [2] H. Förster, *Mol. Sieves* **4**, 337 (2004).
- [3] H.-H. Perkampus, in *UV-VIS Spectrosc. Its Appl.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992), pp. 3–9.

- [4] B. M. Tissue, in *Charact. Mater.* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012), pp. 1–13.
- [5] P. J. Haines, M. Reading, and F. W. Wilburn, in *Handb. Therm. Anal. Calorim.* (1998), pp. 279–361.
- [6] S. Gaisford, V. Kett, and P. J. (Peter J. . Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002).
- [7] S. Paszkiewicz, R. Pilawka, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, A. Kochmańska, R. Jedrzejewski, and Z. Rosłaniec, *Eur. Polym. J.* **70**, 37 (2015).
- [8] A. Szymczyk, E. Senderek, J. Nastalczyk, and Z. Rosłaniec, *Eur. Polym. J.* **44**, 436 (2008).
- [9] C. K. Saw, in *Nanotechnologies Life Sci.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007), pp. 354–378.
- [10] W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **88**, (1913).
- [11] D. Lamba, in *Encycl. Membr.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016), pp. 2040–2042.
- [12] Y. A. Akpalu, *Polym. Rev.* **50**, 1 (2010).
- [13] E. Calleja, Balta, and C. G. Vonk, *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers* (Elsevier Science Ltd, Amsterdam; New York, 1989).
- [14] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Spitalsky Z., M. Soccio, J. Mosnáček, T. A. Ezquerra, and Z. Rosłaniec, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **50**, 1645 (2012).
- [15] S. Paszkiewicz, I. Taraghi, A. Szymczyk, A. Huczko, M. Kurcz, B. Przybyszewski, R. Stanik, A. Linares, T. A. Ezquerra, and Z. Rosłaniec, *Compos. Sci. Technol.* **146**, 20 (2017).
- [16] T. A. Ezquerra, *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences* (Springer, 2009).
- [17] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation* (Oxford University Press, 1988).
- [18] M. A. Poggi, E. D. Gadsby, L. A. Bottomley, W. P. King, E. Oroudjev, and H. Hansma, *Anal. Chem.* **76**, 3429 (2004).
- [19] R. J. Colton, D. R. Baselt, Y. F. Dufkne, J.-B. D. Green, and G. U. Lee, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1**, 370 (1997).
- [20] S. Salapaka and M. Salapaka, *IEEE Control Syst. Mag.* **28**, 65 (2008).
- [21] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [22] N. A. Burnham, R. J. Colton, and H. M. Pollock, *Nanotechnology* **4**, 64 (1993).
- [23] H. Schönherr and G. J. Vancso, *Scanning Force Microscopy of Polymers* (Springer

- Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010).
- [24] B. Pittenger, N. Erina, and C. Su, in *Solid Mech. Its Appl.* (Springer Netherlands, 2014), pp. 31–51.
 - [25] D. E. Martinez-Tong, A. S. Najar, M. Soccio, A. Nogales, N. Bitinis, M. A. Lopez-Manchado, and T. A. Ezquerra, *Compos. Sci. Technol.* **104**, 34 (2014).
 - [26] S. Belikov, J. Alexander, C. Wall, I. Yermolenko, S. Magonov, and I. Malovichko, in *2014 Am. Control Conf.* (IEEE, 2014), pp. 1009–1014.
 - [27] J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney, and L. R. White, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3789 (1995).
 - [28] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.* **53**, 314 (1975).
 - [29] M. Criado, E. Rebollar, A. Nogales, T. A. Ezquerra, F. Boulmedais, C. Mijangos, and R. Hernández, *Biomacromolecules* **18**, 169 (2017).
 - [30] W. A. Ducker, T. J. Senden, and R. M. Pashley, *Nature* **353**, 239 (1991).
 - [31] H. J. Butt, *Biophys. J.* **60**, 1438 (1991).
 - [32] M. Kappl and H. J. Butt, *Part. Part. Syst. Character.* **19**, 129 (2002).
 - [33] NT-MDT, <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/cpfn>.
 - [34] Y. Yuan and T. R. Lee, *Springer Ser. Surf. Sci.* **51**, 3 (2013).
 - [35] D. Y. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H.-J. Jacobasch, and A. W. Neumann, *Langmuir* **13**, 2880 (1997).
 - [36] W. Abdallah, J. S. Buckley, A. Carnegie, J. Edwards, B. Herold, E. Fordham, A. Graue, T. Habashy, N. Seleznev, C. Signer, H. Hussain, B. Montaron, and M. Ziauddin, *Fundamentals of Wettability* (2007).
 - [37] J. Drelich, J. D. Miller, and R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 37 (1996).
 - [38] E. Rebollar, S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerra, J. P. García-Ruiz, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17551 (2014).
 - [39] J. M. Schuster, C. E. Schvezov, and M. R. Rosenberger, *Procedia Mater. Sci.* **8**, 732 (2015).
 - [40] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, *Chem. Rev.* **88**, 927 (1988).
 - [41] C. J. Van Oss and R. J. Good, *Langmuir* **8**, 2877 (1992).
 - [42] D. H. Kaelble, *J. Adhes.* **2**, 66 (1970).
 - [43] D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
 - [44] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* (John Wiley & Sons, 2000).
 - [45] H. A. Szymanski, *Raman Spectroscopy : Theory and Practice* (Springer US, 1967).

- [46] I. M. Ward and M. A. Wilding, *Polymer (Guildf)*. **18**, 327 (1977).
- [47] J. Štokr, B. Schneider, and D. Doskočilová, *Polymer (Guildf)*. **23**, 714 (1982).

4 Formación de LIPSS con láser pulsado en polímeros y compuestos

En la sección 1.4 se expusieron las ventajas de la formación de LIPSS como un método eficaz para proveer de funcionalidad a un material en la nanoescala. En la literatura, se ha observado la formación de LIPSS en superficies poliméricas usando láseres con duraciones de pulso en el rango de los ns [1–3] y fs [4,5] a longitudes de onda en el UV y el NIR. Los mecanismos de formación de LIPSS en polímeros ya han sido explicados, de manera breve, anteriormente (ver sección 1.4).

En este capítulo se presenta un estudio sistemático sobre la formación de LIPSS en diferentes materiales poliméricos y sus compuestos, tanto en las películas de tipo autoportadas como en las muestras tipo película delgada, utilizando pulsos con duración de ns (UV) y pulsos de fs (NIR y UV). A su vez, se estudió la evolución de las características morfológicas de las estructuras (altura y periodo) en función de los parámetros láser como son, el número de pulsos y la fluencia. El análisis de dicha evolución en la altura y el periodo de las LIPSS se llevó a cabo mediante el uso de la técnica de AFM en modo intermitente. A continuación, se muestran los resultados obtenidos al realizar este estudio sistemático.

4.1 Formación de LIPSS con pulsos láser de ns-UV

Primeramente, se irradiaron películas autoportadas de los diferentes materiales estudiados usando pulsos de ns (sección 3.1.1) con una longitud de onda de 266 nm, una duración de pulso de 8 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz. La irradiación se llevó a cabo en condiciones ambientales estándar en incidencia normal a la superficie a procesar.

4.1.1 PET y sus compuestos

Se obtuvieron estructuras periódicas tanto para PET como para PET/EG 0.4 wt. %. La Figura 4.1 muestra micrografías AFM de las superficies de PET (a-d) y PET/EG 0.4 wt. % (e-h), tanto antes de ser irradiadas como de las estructuras tipo LIPSS generadas en esas superficies tras la irradiación con pulsos láser de ns-UV con una fluencia fija (8 mJ/cm^2) y diferente número de pulsos.

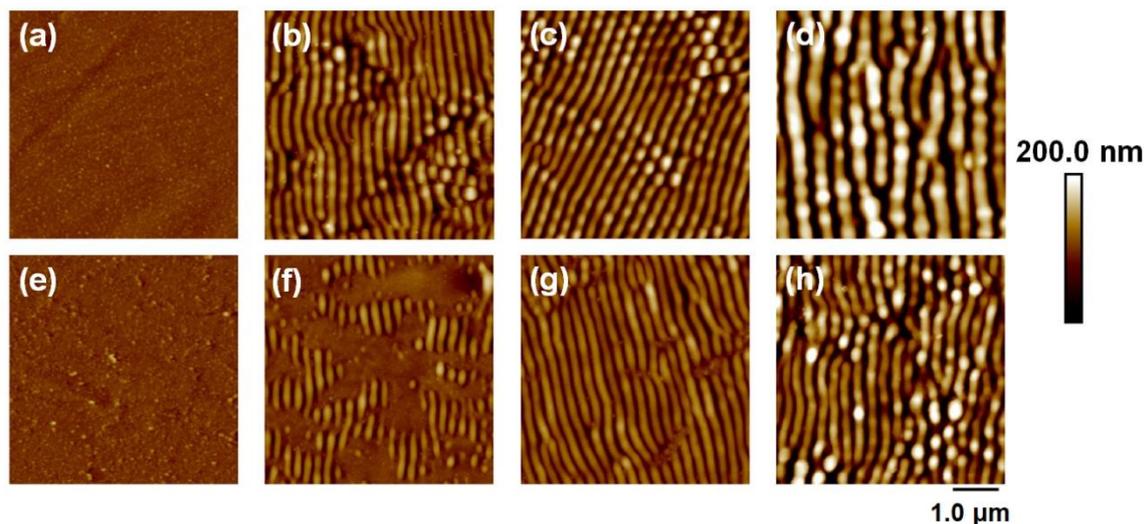


Figura 4.1 Imágenes de topografía de AFM de superficies de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 1200 pulsos, (c, g) 3000 pulsos y (d, h) 4800 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm, una duración de pulso de 8 ns y una fluencia de 8 mJ/cm^2 .

Análogamente, se presentan imágenes AFM de topografía (Figura 4.2) que muestran la formación de las nanoestructuras para diferentes fluencias manteniendo fijo el número de pulsos (3000 pulsos) para ambos materiales. En ambos casos, las estructuras se formaron paralelamente a la dirección de polarización del haz láser con un periodo cercano a la longitud de onda. Se encontró que, tanto la dinámica de formación de LIPSS como la morfología de éstas, dependen totalmente de los parámetros de irradiación utilizados. Se llevó a cabo un estudio estadístico a partir de las imágenes de AFM de las muestras irradiadas para analizar la dependencia de los valores del periodo y la altura de las estructuras con la fluencia y el número de pulsos incidentes.

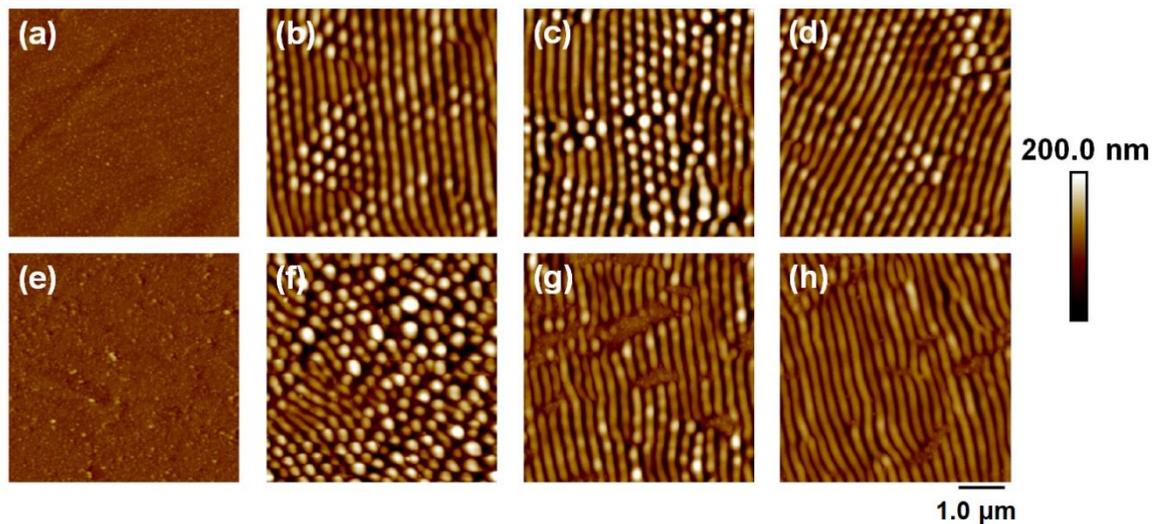


Figura 4.2 Imágenes de topografía de AFM de superficies de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 6 mJ/cm², (c, g) 7 mJ/cm² y (d, h) 8 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm, una duración de pulso de 8 ns y un número de pulsos fijo de 3000.

Los resultados del estudio estadístico se muestran en la Figura 4.3 tanto para PET como para PET/EG 0.4 wt. %. Primeramente, la dinámica de la formación de las estructuras LIPSS en superficies de PET conforme el número de pulsos se incrementa, usando un valor de fluencia fijo de 8 mJ/cm², se representa en la Figura 4.3a. Estas estructuras empiezan a formarse a partir de los 200 pulsos. Tan pronto el número de pulsos sobrepasa 3600, las estructuras comienzan a deteriorarse. Por un lado, el valor del periodo de las LIPSS crece con el número de pulsos hasta aproximadamente los 2400 pulsos en que se alcanza un valor próximo a la longitud de onda y, a partir de ahí, permanece constante. Por otro lado, la altura de las estructuras aumenta progresivamente hasta aproximadamente 600 pulsos, momento en que éstas adquieren su máxima altura alrededor de los 75 nm sin que posteriormente se observen cambios apreciables en la elevación a medida que se aumenta el número de pulsos.

En cuanto a la evolución de la formación de las LIPSS en superficies de PET en función de la fluencia para un número de pulsos fijo (3000 pulsos), se puede observar (Figura 4.3b) que la formación de estructuras tiene lugar para un rango de fluencias entre 6 mJ/cm² y 8 mJ/cm². Por debajo del límite inferior, no existen estructuras periódicas, mientras que, por encima del límite superior, las LIPSS empiezan a deteriorarse. A su vez, hay que notar que los valores de altura y periodo de las LIPSS se pueden considerar

constantes en el estrecho intervalo de fluencias en el cual se forman éstas. Mientras que los valores en periodo son muy cercanos a la longitud de onda de irradiación, las estructuras tienen alturas entre 80 y 90 nm.

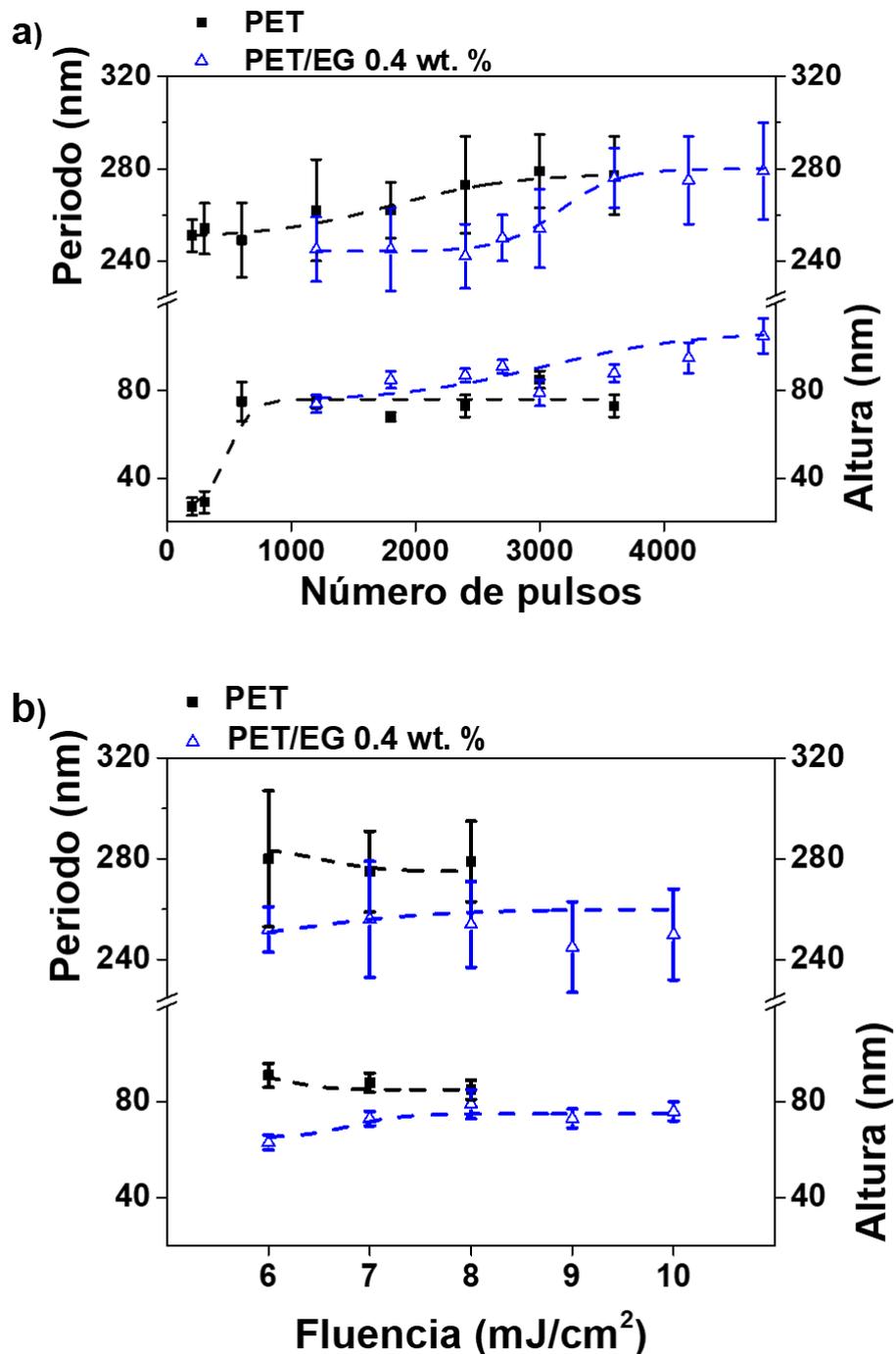


Figura 4.3. Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de PET (■) y PET/EG 0.4 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 8 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 3000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm y una duración de pulso de 8 ns. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

Al igual que se hizo en las superficies de PET, se seleccionó una fluencia de 8 mJ/cm² para evaluar la formación de LIPSS en muestras de PET/EG 0.4 wt % en función del número de pulsos (Figura 4.3a). En este caso, el periodo de las estructuras se mantiene constante (~ 240 nm) hasta que se alcanzan aproximadamente 2400 pulsos. Para un número superior de pulsos, el periodo crece hasta alcanzar un valor máximo de 280 nm para unos 3600 pulsos. El periodo permanecerá constante para tiempos de irradiación más largos.

La altura de las estructuras sigue una tendencia diferente. Se mantiene constante, en un valor alrededor de los 75 nm, hasta que el tiempo de irradiación se aproxima a los 1800 pulsos. A partir de ahí, su valor comienza a aumentar hasta que se alcanzan los 4200 pulsos, no sufriendo variaciones para tiempos de irradiación más largos y obteniendo un valor final en altura de 100 nm.

El intervalo de fluencias en que se generan LIPSS en superficies de PET/EG 0.4 wt. % es más amplio que en el caso del PET (Figure 4.3b). Las estructuras se forman con claridad para una fluencia de 6 mJ/cm² y es sólo a partir de 10 mJ/cm² que empiezan a deteriorarse. Los valores de los periodos, próximos a la longitud de onda de irradiación, no dependen de la fluencia en este rango. Con respecto a la altura de las estructuras, ésta crece hasta alcanzar un valor de 75 nm a una fluencia de 8 mJ/cm², permaneciendo constante para fluencias superiores dentro del rango de formación de las LIPSS.

Adicionalmente, se irradiaron muestras de PET/EG con concentraciones de EG de 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 wt %, con el propósito de estudiar la influencia de la concentración del aditivo en las características morfológicas de las estructuras generadas. Las condiciones de irradiación utilizadas fueron una fluencia de 8 mJ/cm² y 3000 pulsos, con el objetivo de comparar los valores de los periodos y las alturas con los obtenidos para las superficies de PET y PET/EG 0.4 wt. %. Los resultados del estudio estadístico se muestran en la Figura 4.4. Es posible observar que los valores de los periodos y las alturas decrecen conforme la concentración de EG en la matriz polimérica se incrementa, hasta 0.2 wt. %, manteniéndose inalterados para concentraciones superiores.

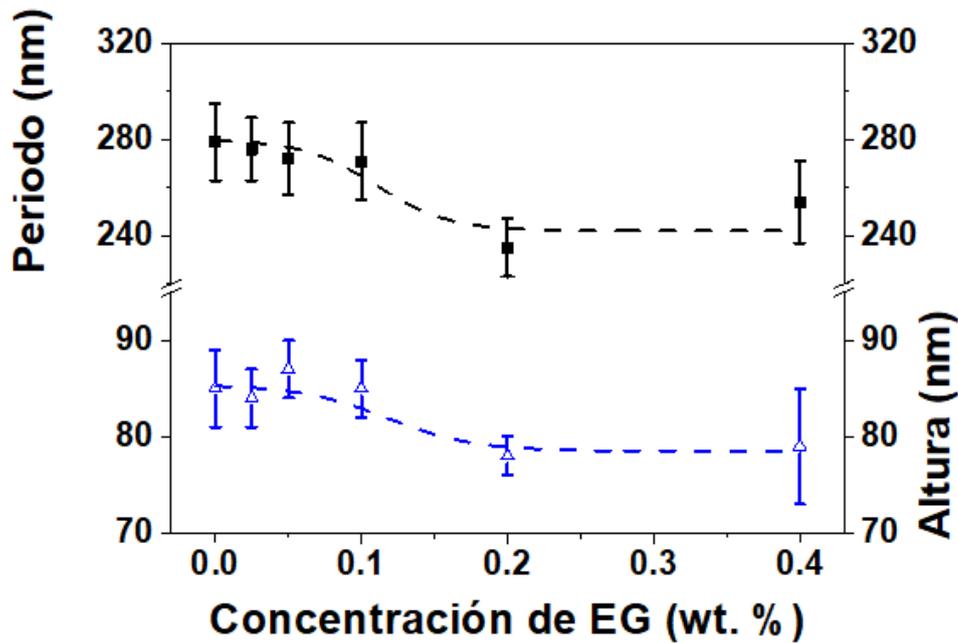


Figura 4.4 Comparación de los valores de los periodos (■) y las alturas (△) de las LIPSS formadas en superficies de PET/EG con concentraciones de 0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 wt % de EG, irradiadas con 3000 pulsos, 8 mJ/cm², a una longitud de onda de 266 nm y una duración de pulso de 8 ns. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

4.1.2 PTT y sus compuestos

También se obtuvieron LIPSS en superficies de PTT y compuestos con esa base polimérica reforzados con SWCNT, y una combinación de éstos y EG. En la Figura 4.5 se muestran imágenes de AFM en modo topográfico de superficies de PTT (a-e), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (f-j) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (k-o), antes de ser irradiadas y conforme el número de pulsos se va modificando para una fluencia de 11 mJ/cm², con el fin de mostrar la formación de las nanoestructuras. En todos los casos, las estructuras obtenidas tienen un valor de periodo cercano a la longitud de onda de irradiación y están alineadas paralelamente a la polarización del haz láser.

Además, la formación de LIPSS se estudió en los diferentes materiales en función de la fluencia a un número de pulsos constante de 3000 pulsos (Figura 4.6).

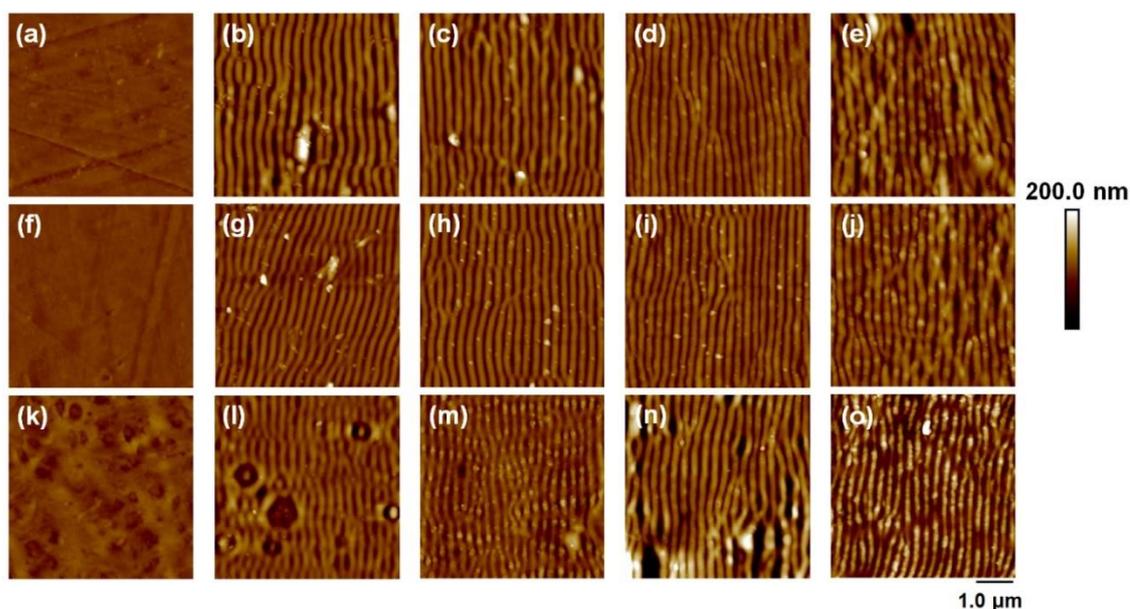


Figura 4.5 Imágenes AFM de topografía de las superficies de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, f, k) antes, y después de ser irradiadas con (b, g, l) 600 pulsos, (c, h, m) 1800 pulsos, (d, i, n) 3000 pulsos y (e, j, o) 4200 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm, una duración de pulso de 8 ns y una fluencia fija de 11 mJ/cm².

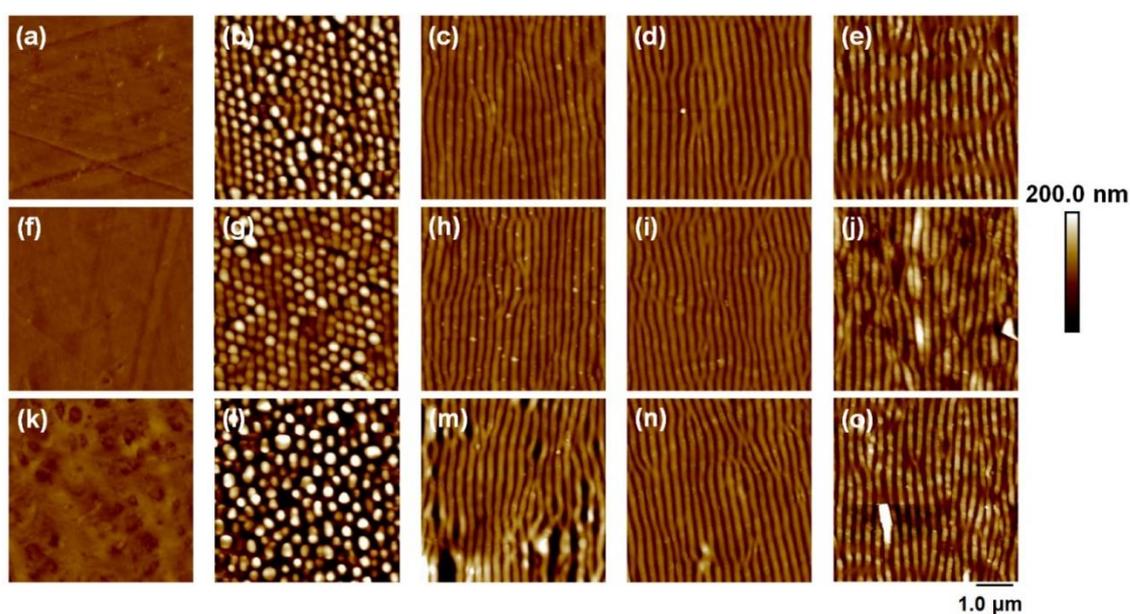


Figura 4.6 Imágenes AFM de topografía de las superficies de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, f, k) antes, y después de ser irradiadas con (b, g, l) 7 mJ/cm², (c, h, m) 11 mJ/cm², (d, i, n) 13 mJ/cm² y (e, j, o) 17 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm, una duración de pulso de 8 ns y un número de pulsos fijo de 3000.

Los resultados del análisis estadístico de las imágenes de AFM en función de los parámetros de irradiación se presentan en la Figura 4.7 para PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/SWCNT 0.1 wt. % + EG 0.1 wt. %.

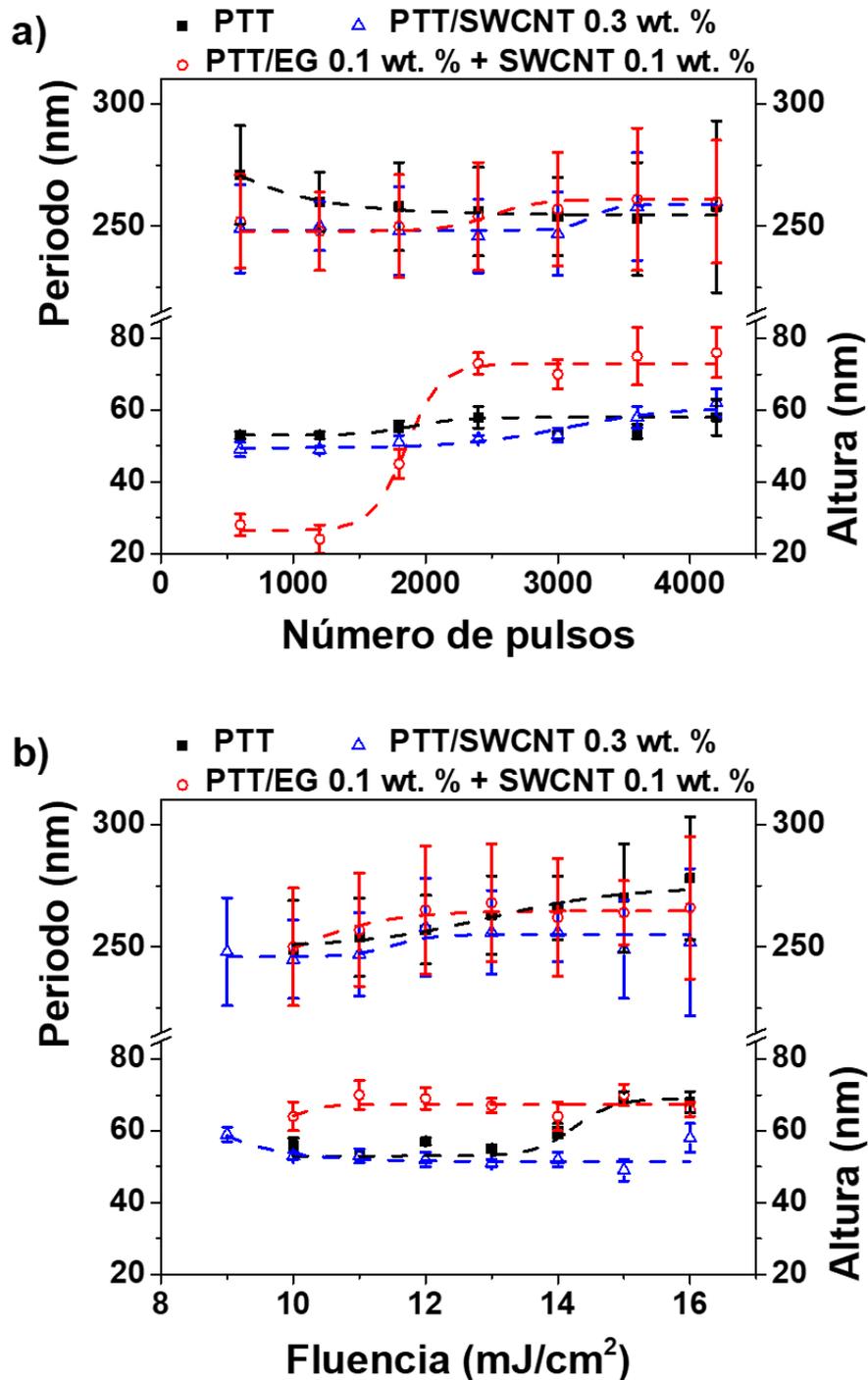


Figura 4.7 Alturas y periodos de las estructuras inducidas en superficies de PTT (■), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (△) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (○) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 11 mJ/cm² y, (b) la fluencia a un número de pulsos constante de 3000. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm y una duración de pulso de 8 ns. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

La dinámica de formación de LIPSS en función del número de pulsos se muestra en la Figura 4.7a. Las estructuras se forman más lentamente en las superficies de PTT/SWCNT 0.1 wt. % + EG 0.1 wt%, es decir, el número de pulsos necesarios (2400 pulsos) para alcanzar un valor en altura similar al obtenido tanto para PTT como para PTT/SWCNT 0.3 wt. % (~50 nm) es superior. No sólo eso, sino que las estructuras adquieren a partir de ese tiempo de irradiación alturas mayores que para los otros dos compuestos, no experimentando más variaciones a medida que se incrementa el tiempo de irradiación. La altura de las estructuras en PTT y PTT/SWCNT 0.3 wt. %, por el contrario, permanece prácticamente constante una vez que las estructuras empiezan a formarse, independientemente del número de pulsos. Los valores de los periodos, sin embargo, no experimentan variación de unos materiales a otros con el número de pulsos, una vez fijada la fluencia, siendo en todos los casos cercanos a la longitud de onda de irradiación.

Por otro lado, la Figura 4.7b representa el análisis estadístico de la dependencia de los valores del periodo y altura en función de la fluencia y se observa que el rango de fluencias para el cual se forman LIPSS en las superficies de PTT y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %, es el mismo (10 – 16 mJ/cm²). En el caso del PTT/SWCNT 0.3 wt. %, la fluencia necesaria para comenzar a tener estructuras es un poco menor que para los otros materiales. Aun así, no hay una diferencia significativa en los valores de los periodos y las alturas de las estructuras en función de la fluencia para los diferentes materiales, tomando en consideración el error de las medidas. Mientras que los valores de los periodos son comparables a la longitud de onda de irradiación, los de las alturas alcanzan los 70 nm.

4.1.3 PTT-PTMO y sus compuestos

El nanoestructurado con LIPSS también fue llevado a cabo en superficies de muestras de PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. Un ejemplo de la formación de las estructuras se muestra en las imágenes de AFM en la Figura 4.8 y la Figura 4.9, donde puede verse la dependencia con el número de pulsos y la fluencia, respectivamente.

Cabe destacar, en este caso, que las superficies de partida para ambos materiales son topográficamente diferentes a PET, PTT y sus compuestos, al poseer una cristalinidad

bien definida (sección 3.2.3) que, a su vez, implica una mayor rugosidad en la superficie de partida (Tabla 2.1).

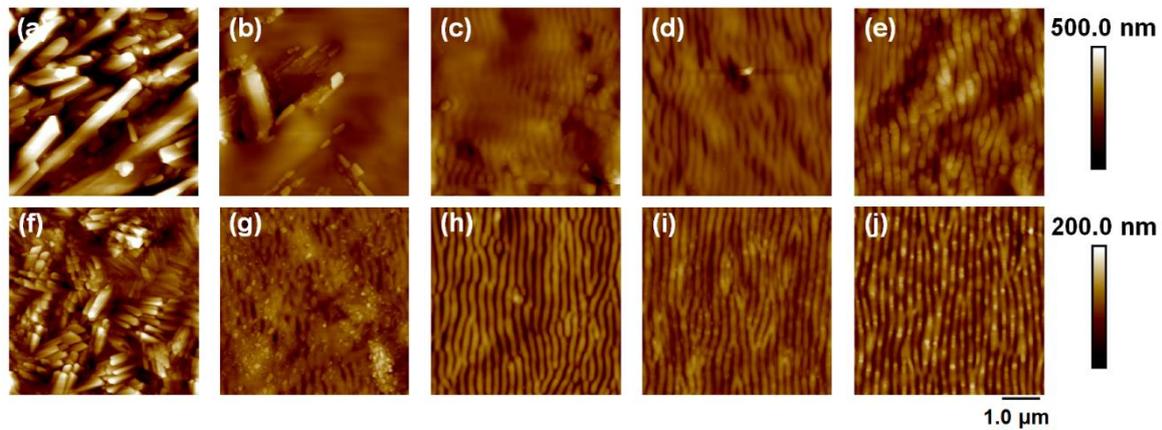


Figura 4.8 Imágenes AFM de topografía de las superficies de PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (fila inferior): (a, f) antes, y después de ser irradiadas con (b, g) 600 pulsos, (c, h) 1800 pulsos, (d, i) 3000 pulsos y (e, j) 4200 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm, una duración de pulso de 8 ns y una fluencia fija de 11 mJ/cm².

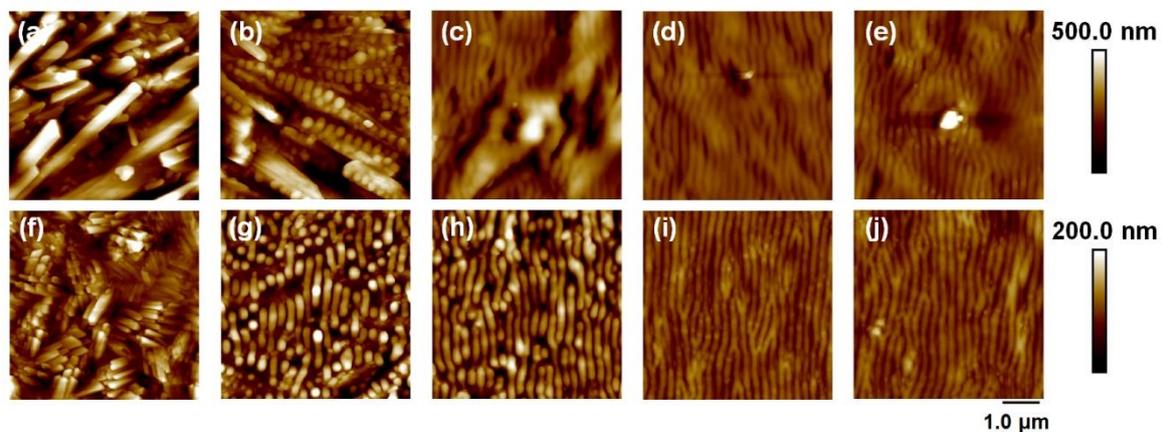


Figure 4.9 Imágenes AFM de topografía de las superficies de PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (fila inferior): (a, f) antes, y después de ser irradiadas con (b, g) 7 mJ/cm², (c, h) 9 mJ/cm², (d, i) 11 mJ/cm² y (e, j) 13 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm, una duración de pulso de 8 ns y un número de pulsos fijo de 3000.

Los resultados del estudio estadístico se muestran en la Figura 4.10 tanto para PTT-PTMO como para PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %.

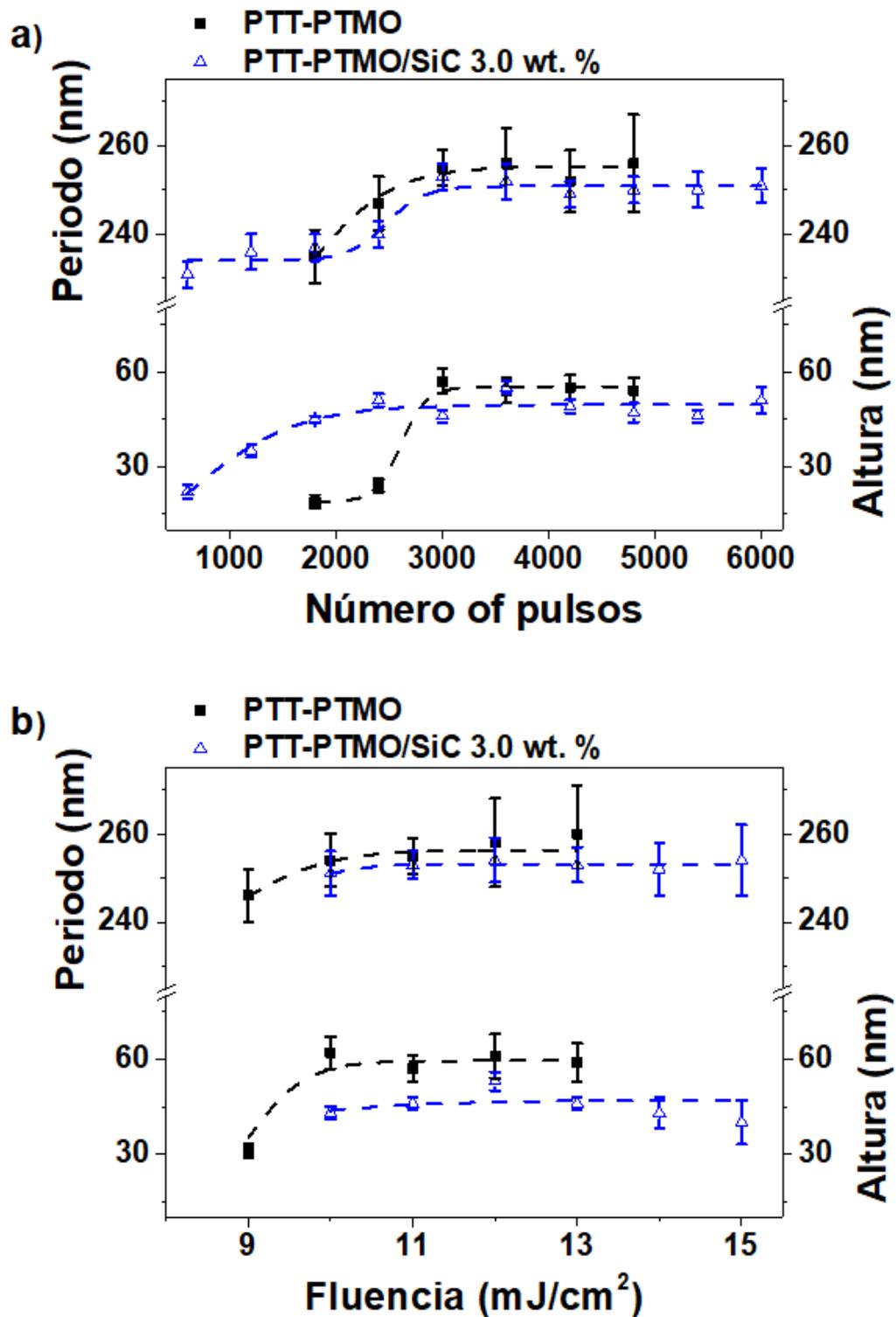


Figura 4.10 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de PTT-PTMO (■) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (△) en función: del (a) número de pulsos a una fluencia constante de 11 mJ/cm² y, (b) la fluencia a un número de pulsos constante de 3000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 266 nm y una duración de pulso de 8 ns. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

Para PTT-PTMO, los intervalos de formación de las estructuras abarcan desde 1800 a 4800 pulsos y desde 9 a 13 mJ/cm² en fluencia, respectivamente. En lo que se refiere a la dinámica de formación en función del número de pulsos (Figura 4.10a), los valores de los periodos de las LIPSS aumentan con el número de pulsos, llegando al valor próximo a la longitud de onda a partir de los 3000 pulsos aproximadamente, manteniéndose constante para números de pulsos mayores. Del mismo modo, la altura crece progresivamente hasta los 60 nm para unos 3000 pulsos, punto a partir del cual se mantiene si se continúa la irradiación. En cuanto a la fluencia (Figura 4.10b), se puede observar que los valores de los periodos van en aumento conforme aquélla se incrementa, manteniéndose constantes y próximos al valor de la longitud de onda a partir de 10 mJ/cm². En altura, las estructuras se elevan conforme aumenta la fluencia, alcanzando un valor constante alrededor de los 60 nm a partir de una fluencia de 10 mJ/cm².

En el caso de las superficies de PTT-PTMO/3.0 SiC wt. %, los intervalos del número de pulsos (Figura 4.10a) y la fluencia (Figura 4.10b) en los que se encuentran LIPSS difieren en relación con los de PTT-PTMO. Al analizar la dependencia de los valores de los periodos y las alturas de las LIPSS con el número de pulsos, se puede observar que ambas magnitudes crecen conforme se incrementa el tiempo de irradiación, alcanzando un valor constante en altura y periodo a partir de un número de pulsos entre los 2 400 y 3 000. Los valores de los periodos están de nuevo próximos a la longitud de onda de irradiación.

El rango de fluencias para la formación de LIPSS es ligeramente más extenso (10 - 15 mJ/cm²). Los valores de los periodos se pueden considerar constantes en todo el rango, teniendo valores próximos al de la longitud de onda de irradiación. Por otro lado, las estructuras tienen alturas del orden de 50 nm, dentro de todo el rango de fluencias.

4.1.4 Mecanismos de formación de LIPSS con pulsos de ns-UV

En general, el mecanismo de formación de LIPSS usando pulsos láser de ns tiene naturaleza térmica [1,2,6–8]. Se necesita un valor mínimo de fluencia para asegurar que la superficie del polímero se caliente por encima de su T_g o su T_m para polímeros amorfos o semicristalinos, respectivamente. Al alcanzarse tales condiciones se induce un proceso en el que las cadenas poliméricas están dotadas de una movilidad que permite su

reordenamiento. Esto provoca, a su vez, un aumento de la rugosidad superficial causado por ondas capilares inducidas [9], que generan inhomogeneidades superficiales y facilitan el mecanismo de retroalimentación involucrado en la formación de LIPSS [2,7,10]. El proceso autoorganizativo del material paralelamente a la polarización del haz incidente se puede explicar por medio de la teoría de Sipe [11]. La orientación de las estructuras con respecto a la polarización de la irradiación incidente depende del valor de la permitividad dieléctrica del sustrato ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$), de manera que la orientación de las LIPSS es paralela cuando $|\epsilon'| < 1$ como es el caso de los materiales dieléctricos [12] y de la mayoría de los polímeros en particular.

Para superficies de PET ya se había reportado la formación de LIPSS bajo irradiación con pulsos láser de ns a 266 nm [2]. PET absorbe eficientemente esa longitud de onda y la superficie es calentada por encima de su T_g , la cual se ha establecido en 72 °C mediante DSC (sección 3.2.2). Por otro lado, para el caso de PET/EG 0.4 wt. %, tanto la T_g (75°C) como la T_m (257 °C) juegan un papel relevante. La intrínseca naturaleza semicristalina de los nanocompuestos de PET/EG provoca que estos materiales deban ser calentados por encima de la temperatura de fusión para que el polímero adquiera la suficiente movilidad para reorganizarse. Como consecuencia, es necesario un número mayor de pulsos para formar estructuras LIPSS en PET/EG 0.4 wt. % (aproximadamente 1200 pulsos) en comparación con PET puro (aproximadamente 200 pulsos).

Adicionalmente, el intervalo de fluencias para el cual se forman las LIPSS es más amplio para PET/EG. La explicación requiere considerar dos aspectos importantes: por un lado, la cristalinidad de las muestras de PET/EG previamente mencionada y, por otro lado, las distintas propiedades térmicas como consecuencia de la presencia del aditivo.

La temperatura alcanzada tras la irradiación con cada pulso puede ser estimada de forma aproximada resolviendo la ecuación de conducción de calor en una dimensión [2]. El incremento de la conductividad térmica y la capacidad calorífica en compuestos polímero/grafito en relación al polímero base ya ha sido reportado en la literatura [13–17]. Por tanto, podemos considerar que cambios similares deberían ocurrir para los compuestos estudiados en este trabajo. Los parámetros térmicos utilizados para realizar los cálculos son los siguientes [18]. El calor específico de 1172 J/Kg·K para PET y 1346 J/Kg·K para PET/EG 0.4 wt. %; la conductividad térmica de 0.15 W/m·K para PET y 0.16 W/m·K para

PET/EG 0.4 wt. %; y una densidad de 1390 Kg/m³ para PET y 1398 Kg/m³ para PET/EG 0.4 wt. %. Se obtiene que la temperatura alcanzada en la superficie al irradiar con un pulso es menor debido a la presencia de EG (Figura 4.11). Esto justifica que el número de pulsos necesarios para la formación de LIPSS en el caso de PET/EG sea mayor en comparación con los necesarios para el polímero puro (Figura 4.3a). Por otro lado, el intervalo más amplio de fluencias para el cual se forman las estructuras periódicas en superficies de PET/EG (Figura 4.3b) puede atribuirse a conductividades térmicas más altas, que implicarían una mayor y más rápida evacuación de calor de la zona irradiada hacia el resto del material por lo que se producirá un enfriamiento más rápido de la superficie que hará que el mecanismo de retroalimentación involucrado en la formación de las LIPSS sea menos efectivo [10].

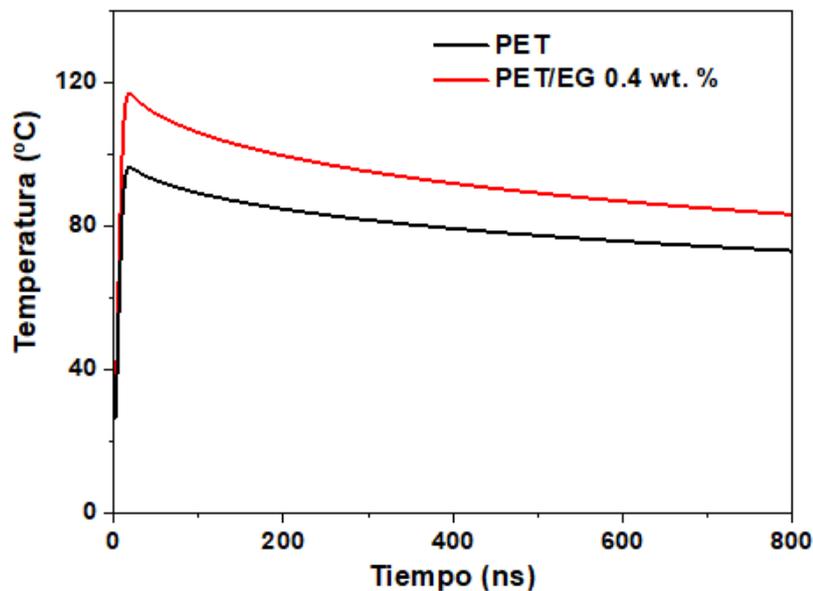


Figure 4.11 Cálculo de la dependencia con el tiempo de la temperatura de las superficies de PET y PET/EG 0.4 wt. % al ser irradiadas con un pulso de ns (266 nm) con una fluencia de 8 mJ/cm².

Asimismo, la cantidad de nanoaditivo en la matriz polimérica claramente afecta al proceso de formación de LIPSS (Figura 4.4). La conductividad se incrementa conforme se incorpora más material reforzante al polímero [13–15,19] y, por tanto, la temperatura superficial necesaria se alcanza con valores superiores de fluencia y/o tiempo de irradiación debido a la mayor difusión de calor hacia el resto del sustrato. Una temperatura superficial más baja dará lugar a una viscosidad superficial más alta, haciendo más difícil el proceso de reordenamiento del material [19]. Además, una conductividad térmica mayor provocará

un enfriamiento más rápido, afectando al mecanismo de retroalimentación necesario para la formación de las LIPSS.

Al igual que en el caso de PET, también ha sido anteriormente reportada la formación de LIPSS en superficies de PTT [2,5,20,21]. En este caso, la dinámica de formación de estructuras periódicas en el polímero puro se compara con la estructuración inducida en los compuestos PTT/SWCNT y PTT/EG/SWCNT. Tal y como se mostró en la sección 4.1.2, no se observaron diferencias significativas en el proceso de formación de LIPSS en los diferentes materiales. Solamente se hace notar que para PTT/SWCNT 0.1 + EG 0.1 wt % es necesario un número de pulsos más alto para obtener valores en altura de las estructuras similares a las de los otros dos materiales.

Es posible que para explicar estas diferencias sea necesario considerar nuevamente las diferencias en las propiedades térmicas de los compuestos poliméricos como consecuencia de la presencia de los materiales reforzantes. Por tanto, se calculó la temperatura alcanzada tras la irradiación con cada pulso resolviendo la ecuación de conducción de calor en una dimensión [2]. Para el polímero, se consideran los parámetros encontrados en [2,17]. En el caso del compuesto, estos se han estimado considerando los cambios en los parámetros inducidos por la presencia del aditivo con el mismo wt. % en otra matriz polimérica [22]. En concreto se tiene: un calor específico de 1359 J/Kg·K para PTT y 1470 J/Kg·K para PTT/SWCNT 0.3 wt. %; conductividad térmica de 0.22 W/m·K para PTT y 0.25 W/m·K para el compuesto; y densidad de 1323 Kg/m³ para el polímero neto y 1323 Kg/m³ para la matriz polimérica reforzada. Los resultados se representan en la Figura 4.12. Aunque la temperatura es más alta para el compuesto, esta diferencia realmente no es tan marcada como en el caso del sistema PET-PET/EG. Esto estaría de acuerdo con el hecho de que no se observen diferencias significativas en el proceso de formación de LIPSS entre PTT y PTT/SWCNT 0.3 wt. %.

Para el compuesto híbrido, la combinación de nanoaditivos de base carbono con diferente dimensionalidad (1D y 2D) puede ejercer un efecto sinérgico en las propiedades físicas y, en particular, en la conductividad térmica. Se ha reportado que la conductividad térmica se incrementa en polímeros reforzados con materiales a base tanto de carbono 1D (CNT) como 2D (EG, nanoplaquetas de carbono (GNP, por las siglas en inglés de *graphite nanoplatelets*)) [23,24]. Este incremento en la conductividad térmica afectaría al proceso de formación de las nanoestructuras en los compuestos.

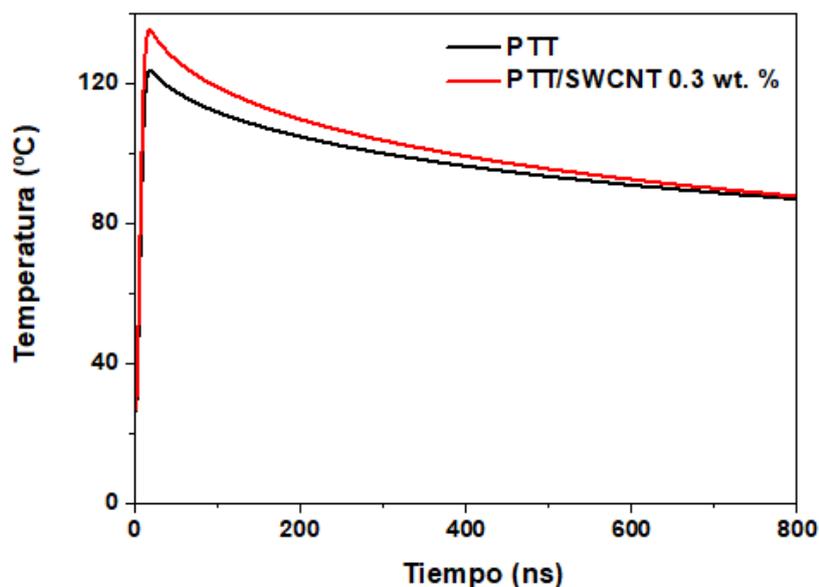


Figura 4.12 Cálculo de la dependencia con el tiempo de la temperatura de las superficies de PTT y PTT/SWCNT 0.3 wt. % al ser irradiadas con un pulso de ns (266 nm) con una fluencia de 11 mJ/cm².

A diferencia de PET y PTT, no se han reportado trabajos previos sobre la formación de LIPSS en superficies de PTT-PTMO. Cabe destacar, en este caso, que las superficies de partida para este polímero y su compuesto son topográficamente diferentes al poseer una cristalinidad bien definida (Figuras 4.8a y 4.8f), diferenciándolo de los compuestos poliméricos anteriores, donde el carácter cristalino se debe fundamentalmente a la presencia del aditivo. Aún así, se observa que esta morfología cristalina, que a su vez da lugar a una gran rugosidad, no constituye un obstáculo para obtener LIPSS paralelas al vector de polarización del haz láser. La Figura 4.9b muestra cómo, conforme se irradia el material, los cristales se van fundiendo individualmente dando lugar a gotas con una cierta periodicidad. Al seguir irradiando la superficie, tiene lugar la elongación y alineación de las gotas, y por tanto una aparente amorfización de la superficie, permitiendo la eventual formación de estructuras con una periodicidad cercana a la longitud de onda de irradiación.

Para obtener más información sobre los posibles cambios en la cristalinidad tras la irradiación, se estudiaron mediante la técnica de GIWAXS, muestras sin irradiar e irradiadas de PTT-PTMO para valorar el papel de la cristalinidad. Como ejemplo, la Figura 4.13 presenta patrones (ángulo de incidencia, $\alpha_i = 0.1^\circ$) de superficies autosoportadas del copolímero sin irradiar e irradiadas con 3000 pulsos y fluencias de 8 mJ/cm² y 11 mJ/cm².

La intensidad de los patrones está representada en función de los vectores de dispersión recíproca q_z y $q_R = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$, donde q_x , q_y y q_z son los vectores de dispersión [25]. La transformación espacial recíproca se llevó a cabo usando el procedimiento descrito en [26].

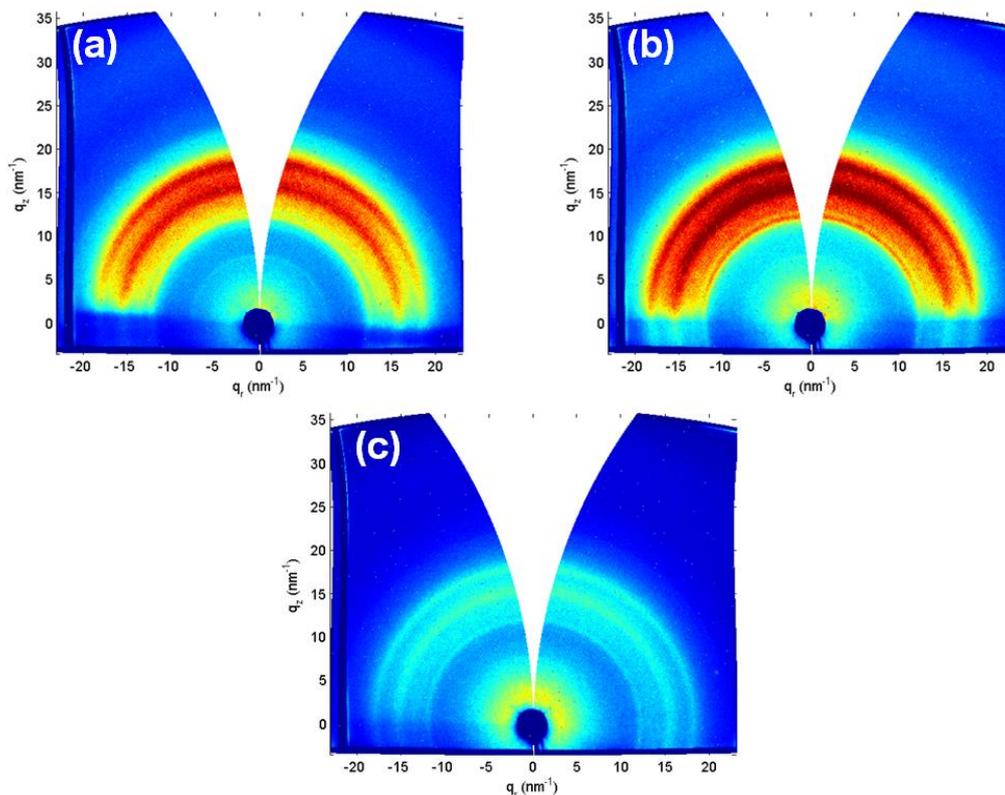


Figura 4.13 Patrones de GIWAXS (ángulo de incidencia, $\alpha_i = 0.1^\circ$) de superficies autoportadas, sin irradiar e irradiadas, de PTT-PTMO. a) Patrón de una superficie sin irradiar de PTT-PTMO; Patrones de superficies irradiadas de PTT-PTMO con 3000 pulsos de ns (266 nm) con una fluencia de: b) 8 mJ/cm² y, c) 11 mJ/cm².

Además, se ha hecho una integración radial de los patrones. Los resultados se muestran en la Figura 4.14, donde se comparan los perfiles de intensidad de mediciones a un $\alpha_i = 0.1^\circ$ de una superficie de PTT-PTMO sin irradiar e irradiada con 3000 pulsos a fluencias de 8 mJ/cm² y 11 mJ/cm². Se puede observar que, tras la irradiación de 8 mJ/cm², las muestras del copolímero todavía tienen un carácter cristalino equiparable a la superficie sin irradiar. En presencia de LIPSS (11 mJ/cm²), se induce una disminución de la cristalinidad en PTT-PTMO, lo que concuerda con los resultados de AFM en los cuales que se aprecia la fusión de los cristales tras la irradiación láser.

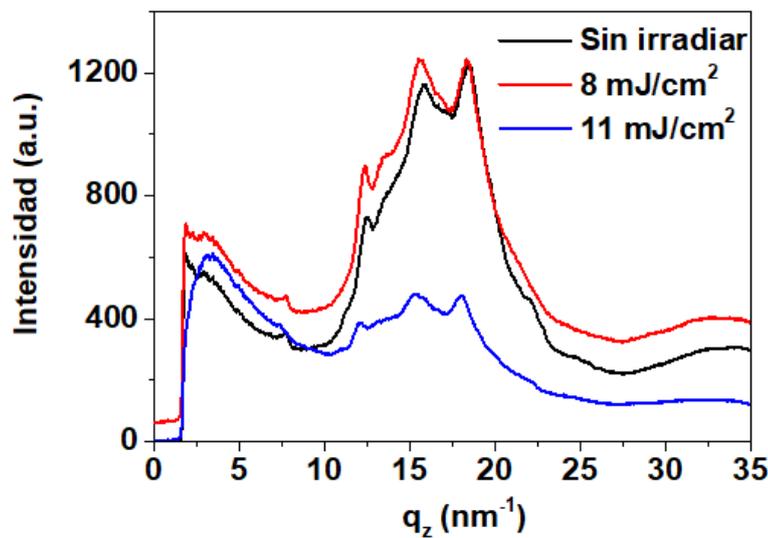


Figura 4.14 Perfiles de intensidad de superficies autosoportadas sin irradiar e irradiadas de PTT-PTMO a un ángulo de incidencia $\alpha_i = 0.1^\circ$. Las superficies fueron irradiadas con 3000 pulsos de ns (266 nm) con fluencias de 8 mJ/cm² y 11 mJ/cm².

Por otra parte, anteriormente se había reportado la imposibilidad de inducir LIPSS en muestras poliméricas en películas delgadas en una superficie con carácter cristalino. Rebollar et. al [2] trataron térmicamente una muestra amorfa de PTT para obtener una película semicristalina del mismo material con una morfología esferulítica. Tras la irradiación láser con pulsos de ns-UV (266 nm) a fluencias en las cuales se obtienen LIPSS en PTT amorfo, no se induce ningún tipo de nanoestructurado. La cuestión que se planteó fue comprobar si al utilizar películas delgadas de PTT-PTMO se logra inducir LIPSS como se logró con las muestras autosoportadas de este material. Para esto, se irradiaron películas delgadas de PTT-PTMO depositadas en silicio con pulsos de ns-UV con condiciones similares de irradiación en cuanto a fluencia y número de pulsos en las cuales se obtienen LIPSS en muestras autosoportadas. Los resultados se muestran en la Figura 4.15. Se puede observar que la muestra sin irradiar presenta una estructura cristalina esferulítica (Figura 4.15a). Además, en las condiciones de irradiación utilizadas, estas esferulitas se van fundiendo y estructurando de manera individual, comenzando por los bordes y el centro de la estructura (Figura 4.15b). En general, se induce una amorfización de la superficie de partida, además de la incipiente formación de nanoestructuras con cierto orden y paralelas al vector de polarización del haz incidente (Figura 4.15c). Sin tomar en cuenta la disipación

de calor debida al sustrato de silicio, la movilidad de las cadenas poliméricas provocada por el aumento de temperatura durante la irradiación con pulsos de ns está restringida por la fase cristalina que, por otro lado, aporta estabilidad mecánica al material [2,27].

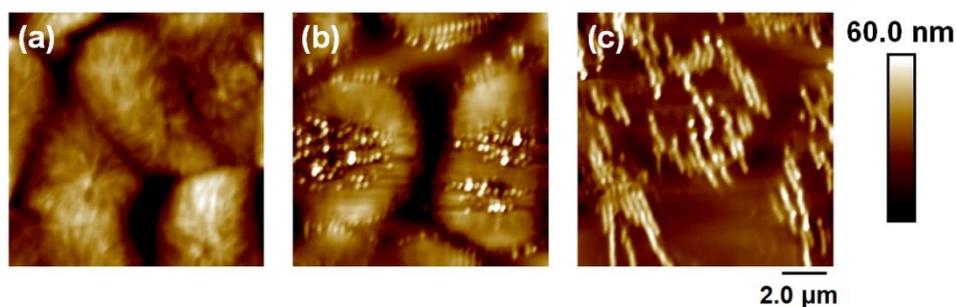


Figura 4.15. Imágenes AFM de topografía de la superficie de una película delgada de PTT-PTMO depositada en silicio: (a) antes de ser irradiada; y, (b, c) distintas zonas de la superficie después de ser irradiada con una fluencia de 10 mJ/cm^2 y 3600 pulsos. La irradiación láser se realizó con pulsos con una duración de 8 ns a una longitud de onda de 266 nm.

También, se midieron estas muestras de PTT-PTMO soportadas en silicio mediante la técnica de GIWAXS (Figura 4.16). En este caso, si bien se observan unos máximos en el rango de q_z entre 10 y 20 nm^{-1} , tal y como se observó en PTT-PTMO autoportado, la intensidad es demasiado baja. Por este motivo se consideró innecesario realizar medidas en las muestras irradiadas.

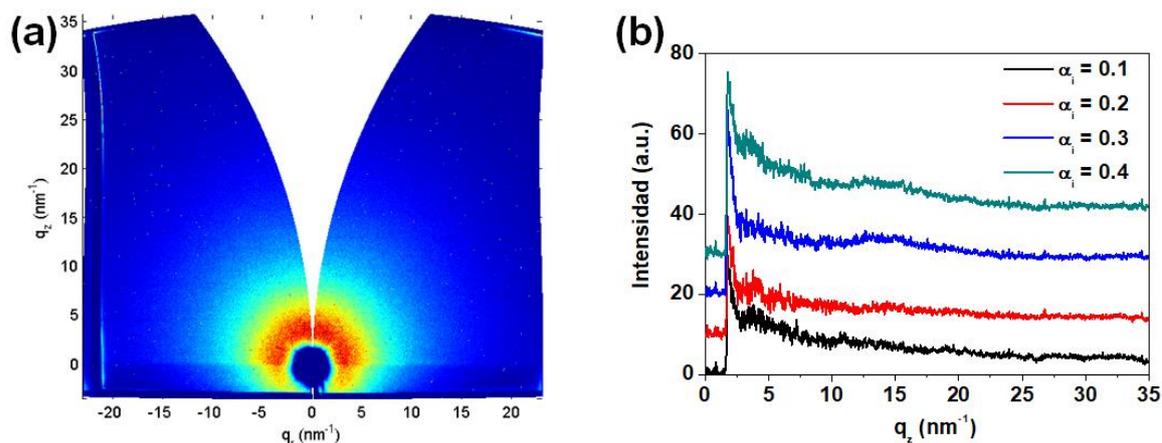


Figura 4.16 a) Patrón de GIWAXS ($\alpha_i = 0.1^\circ$) de una superficie soportada en silicio sin irradiar de PTT-PTMO; y, b) Perfiles de intensidad correspondientes a mediciones a distintos θ en superficies soportadas en silicio sin irradiar de PTT-PTMO.

Asimismo, y puesto que en estas muestras en forma de película delgada la rugosidad es menor, es posible también realizar medidas de GISAXS en superficies sin irradiar e irradiadas de PTT-PTMO soportadas sobre silicio (Figuras 4.17a y 4.17b). A partir de estas Figuras, se extrajeron cortes de la intensidad en $\alpha_i = 0.1^\circ$. La Figura 4.17c muestra los perfiles de intensidad derivados de las Figuras 4.17a y 4.17b. Mientras que en el perfil de intensidad de la muestra sin irradiar no existe orden alguno, en la superficie irradiada se pueden observar unos máximos en intensidad que corresponden a la formación de estructuras periódicas. A partir de ese perfil, se puede obtener información de la periodicidad de las estructuras [2,28,29] usando la relación $L=2\pi/q_y^{\max}$, donde q_y^{\max} es el valor del vector q correspondiente al primer máximo del perfil de intensidad, que se calcula como $q_y = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \omega \cos \alpha)$. Se obtiene un valor en periodo de 250 nm, que está en concordancia con lo determinado por AFM.

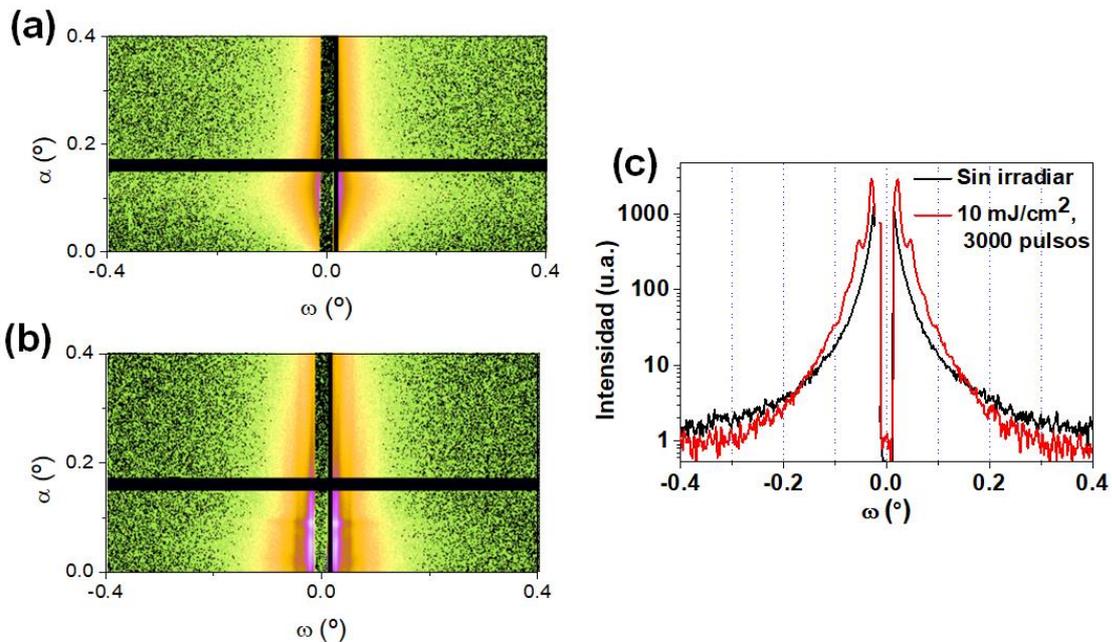


Figura 4.17 Patrones de GISAXS ($\alpha_i = 0.2^\circ$) sobre superficies de PTT-PTMO soportadas en silicio a) sin irradiar; b) irradiada con 3000 pulsos de ns (266 nm) con una fluencia de 10 mJ/cm^2 ; c) Perfiles de intensidad de superficies autoportadas sin irradiar e irradiada de PTT-PTMO a $\alpha_i = 0.1^\circ$.

De acuerdo con los resultados mostrados en la sección 4.1.3, se puede observar una clara influencia del aditivo al momento de inducir las nanoestructuras. La Figura 4.10 muestra que los rangos de formación de las LIPSS, tanto en fluencia como en número de

pulsos, son más extensos para PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % que para PTT-PTMO. Al igual que en el caso de PET/EG, esto puede deberse a un posible incremento de la conductividad y la difusividad térmicas cuando se introduce el aditivo. Paszkiewicz, et. al [30], reportaron un aumento de estas propiedades térmicas con la inclusión de las nanofibras de SiC en la matriz polimérica. Por un lado, la conductividad térmica se estableció en 0.23 W/m·K para PTT/PTMO, y en 0.265 W/m·K para PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. Por otro lado, la difusividad térmica es de 0.14 mm²/s para el copolímero sin dopar y de 0.20 mm²/s para el compuesto. Cuando se analiza la formación de las estructuras en función del número de pulsos, se esperaría que esos mismos aumentos de estas propiedades térmicas hicieran que las LIPSS aparecieran más tarde para PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % que para PTT-PTMO. En cambio, se observa el efecto contrario, las estructuras se forman con menos pulsos para el compuesto que para el copolímero puro.

Por otra parte, nuevamente fue posible calcular la temperatura alcanzada tras la irradiación con cada pulso resolviendo la ecuación de conducción de calor en una dimensión [2]. Para esto, se consideran los parámetros térmicos encontrados en [30]. Se usó un calor específico de 1350 J/Kg·K para PTT-PTMO y 1089 J/Kg·K para PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %; la conductividad térmica de 0.23 W/m·K para el copolímero y 0.265 W/m·K para el compuesto; y una densidad de 1217 Kg/m³ para ambos materiales. Los resultados se representan en la Figura 4.18.

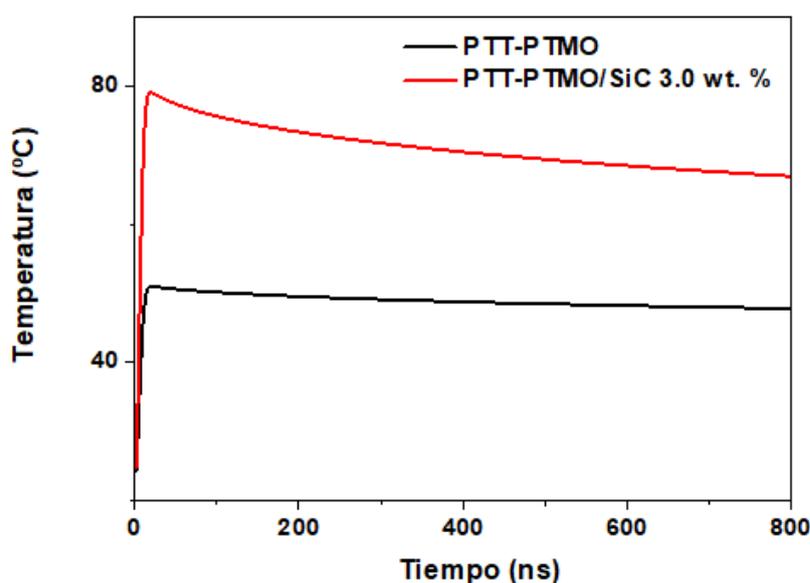


Figure 4.18 Cálculo de la dependencia con el tiempo de la temperatura de las superficies de PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % al ser irradiadas con un pulso de ns (266 nm) con una fluencia de 11 mJ/cm².

Se puede observar que el compuesto se calienta de manera más eficiente. De hecho, alcanza una temperatura *ca.* 1.5 veces mayor que la de la matriz polimérica sin reforzar. Esto justifica que el número de pulsos necesarios para que la superficie de PTT-PTMO pierda la cristalinidad y de paso a la organización del material en estructuras periódicas sea mayor que en el caso de PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. Por otro lado, de la Tabla 3.1 (sección 3.2.1) se puede observar que el coeficiente de absorción del copolímero a 266 nm ($0.42 \pm 0.04 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) es cuatro veces menor que el de PTT ($1.8 \pm 0.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Por este motivo, el copolímero alcanza una menor temperatura al ser irradiado en las mismas condiciones que la superficie de PTT, tal y como muestran los cálculos de las Figuras 4.12 y 4.18. El copolímero, al no absorber eficientemente a esa longitud de onda, provoca que el copolímero en bloque absorba mucho menos que PTT. Por otra parte, el copolímero se calienta más eficientemente cuando se incorpora el SiC, ya que, a su vez, se produce un aumento del coeficiente de absorción de casi el doble del valor ($0.71 \pm 0.07 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) del material original. Esto se debe al alto coeficiente de absorción del SiC a 266 nm ($2.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$) [31]. Aunque la cantidad del SiC no es muy grande en la matriz polimérica, su dispersión homogénea en ésta provoca el aumento del coeficiente de absorción del compuesto.

4.2 Formación de LIPSS con pulsos láser de fs

Se procedió a irradiar los diferentes materiales con pulsos láser de fs en el UV a una longitud de onda de 265 nm, y en el NIR a una longitud de onda de 795 nm. La irradiación con dos longitudes de onda distintas en los diferentes materiales puede dar lugar a características específicas en la morfología y propiedades de las estructuras inducidas. Potencialmente, se ofrece la posibilidad de generar nanoestructuras usando no sólo irradiación a una longitud de onda de excitación en la cual estos materiales absorben eficientemente, sino también cuando se irradian con pulsos de fs a 795 nm donde la absorción lineal es casi nula. Además, estas irradiaciones se llevaron a cabo en muestras de películas autosoportadas y películas delgadas soportadas en distintos sustratos. Al utilizar como sustratos materiales con distinto comportamiento eléctrico, como silicio (semiconductor), hierro (metal), vidrio (dieléctrico) y PET (dieléctrico con características similares a las de los materiales que soporta), es posible evaluar la influencia de éstos en la formación de LIPSS a ambas longitudes de onda de irradiación. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de tal estudio.

4.2.1 Formación de LIPSS con pulsos láser de fs-UV

Se procedió a irradiar los diferentes materiales con pulsos láser de fs en el UV (sección 3.1.2), a una longitud de onda 265 nm, con el propósito de poder establecer una comparación con los resultados obtenidos en la sección 4.1 del presente capítulo. Las irradiaciones se llevaron a cabo en muestras de películas autoportadas y películas delgadas soportadas en distintos sustratos de las diferentes matrices poliméricas y sus compuestos.

4.2.1.1 PET y sus compuestos

Para PET y PET/EG 0.4 wt. % se indujo la aparición de nanoestructuras periódicas, tanto en las muestras autoportadas como en las películas delgadas soportadas en los diferentes sustratos. A continuación, se muestran imágenes AFM correspondientes a superficies del polímero y el compuesto y los resultados obtenidos del análisis topográfico de las LIPSS en función de la fluencia y el número de pulsos de las muestras autoportadas (Figuras 4.19 y 4.24) y soportadas en sustrato de silicio (Figuras 4.20 y 4.25), vidrio (Figuras 4.21 y 4.26), hierro (Figuras 4.22 y 4.27) y PET (Figuras 4.23 y 4.28).

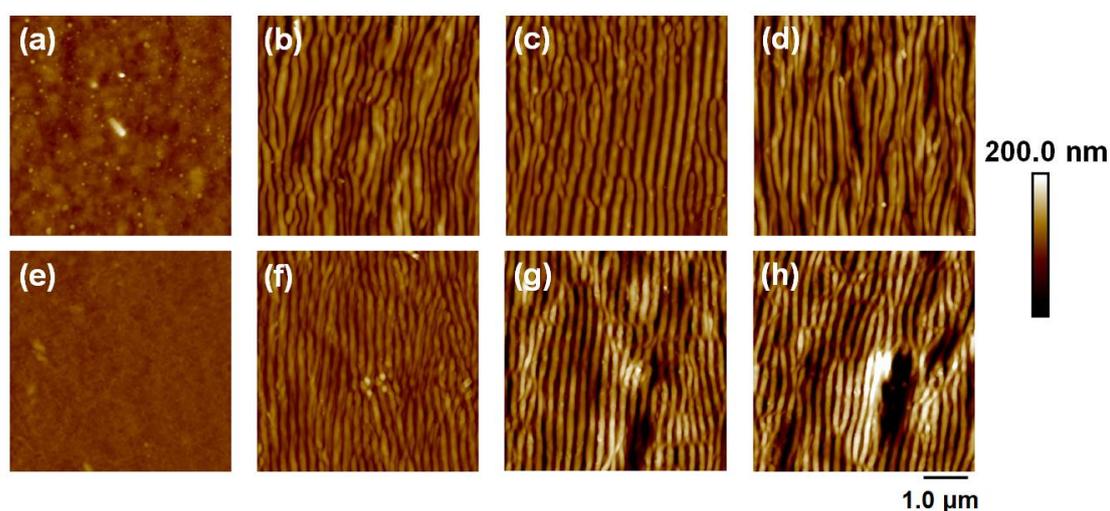


Figura 4.19 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras autoportadas de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 7.4 mJ/cm², (c, g) 9.4 mJ/cm² y (d, h) 11 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

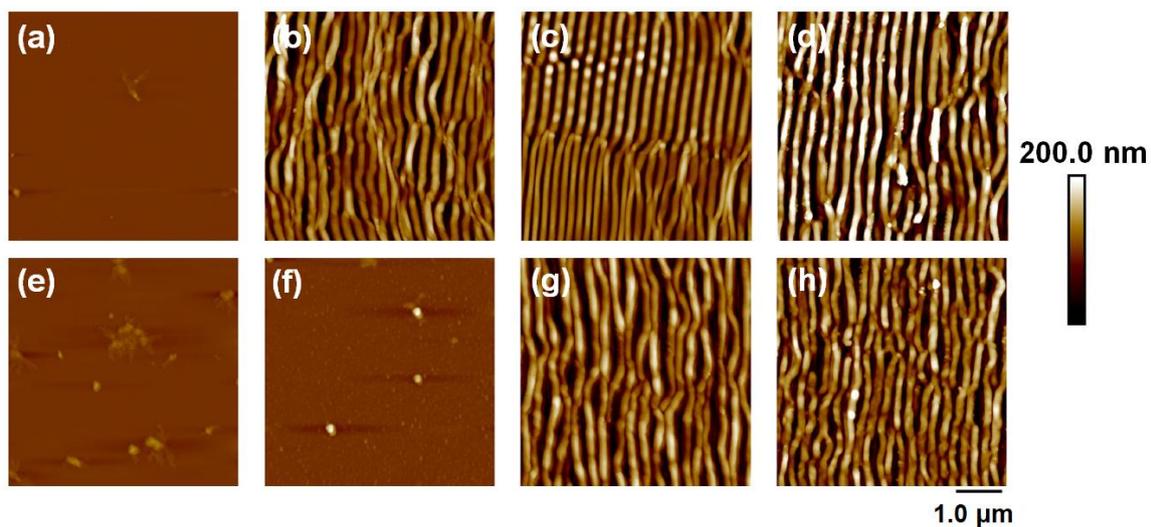


Figura 4.20 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en silicio de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 11.6 mJ/cm², (c, g) 13.8 mJ/cm² y (d, h) 15.7 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

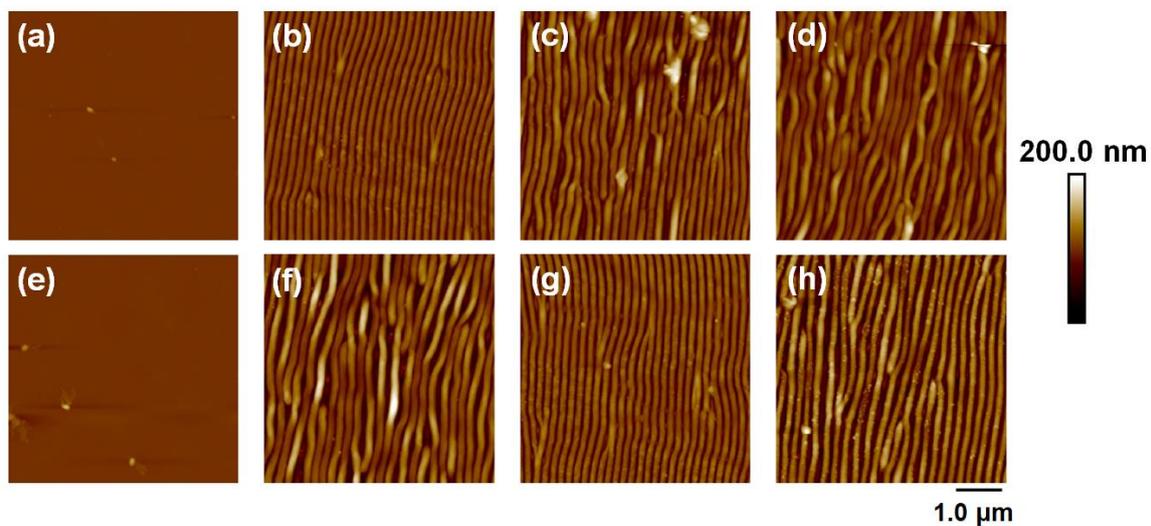


Figura 4.21 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en vidrio de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 12.3 mJ/cm², (c, g) 14.7 mJ/cm² y (d, h) 16.7 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

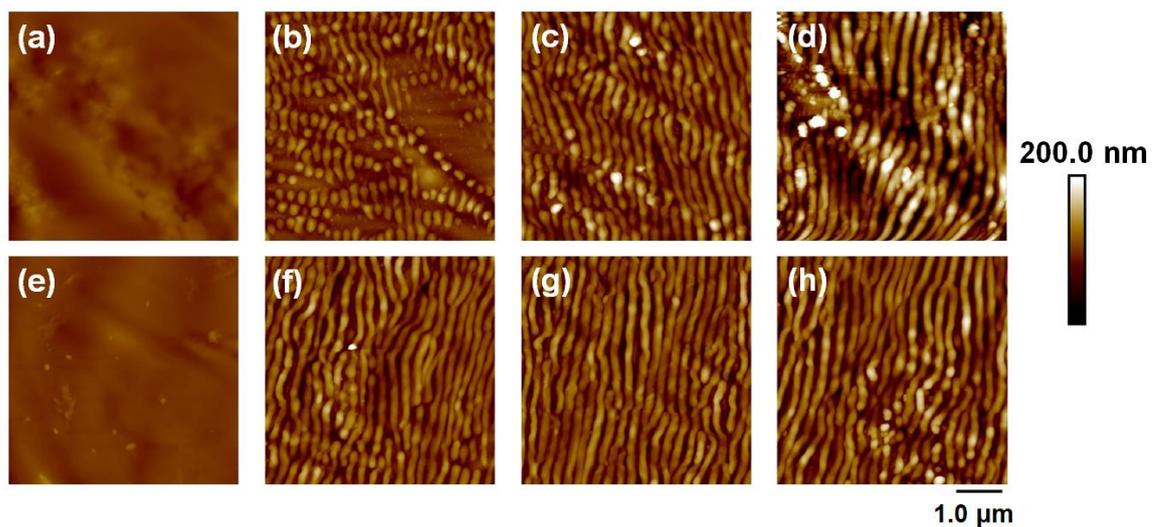


Figura 4.22 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en hierro de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 12.3 mJ/cm², (c, g) 14.7 mJ/cm² y (d, h) 16.7 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

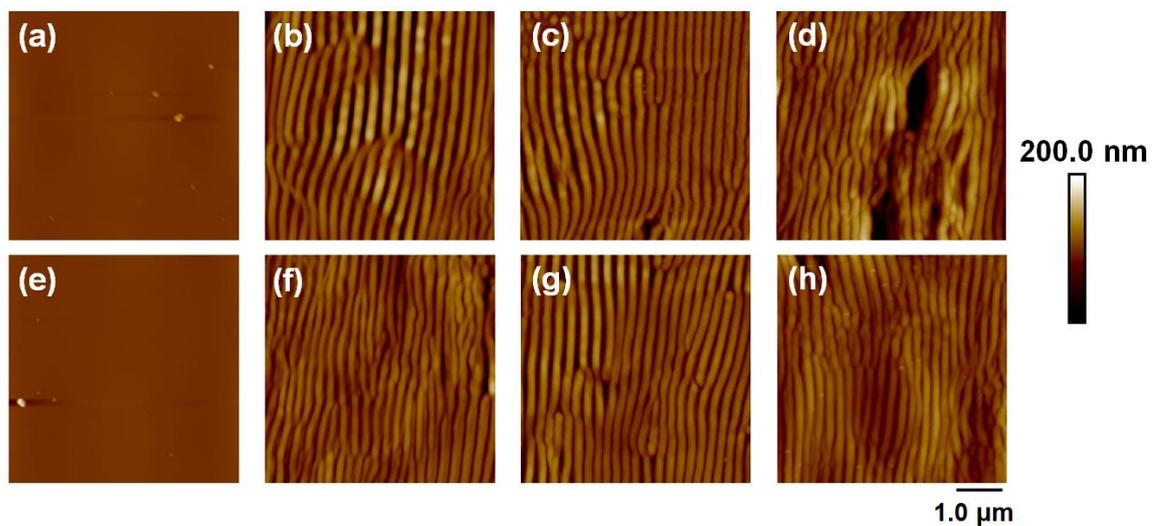


Figura 4.23 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de PET de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 7.1 mJ/cm², (c, g) 8.5 mJ/cm² y (d, h) 9.4 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

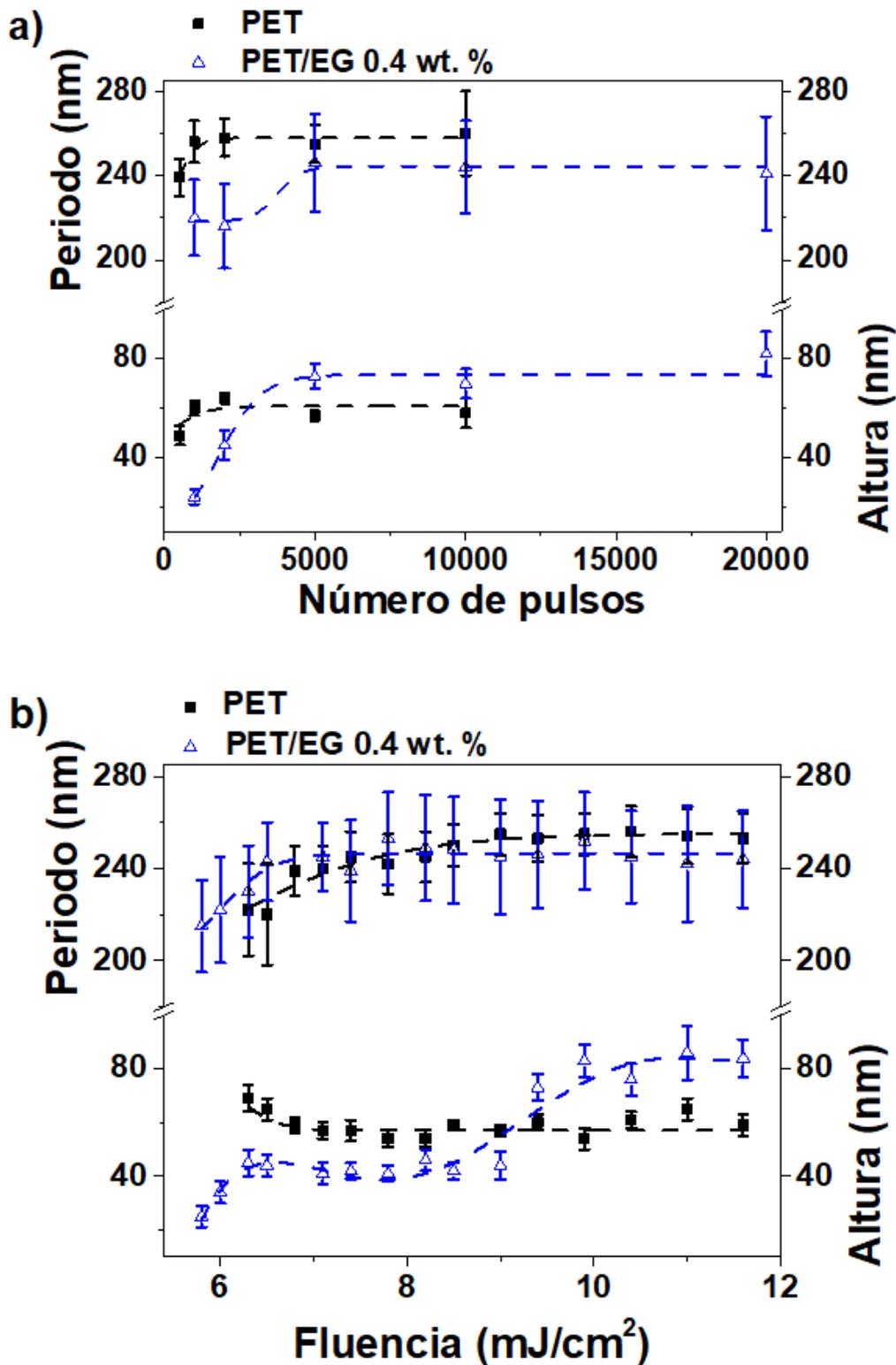


Figura 4.24 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras autoportadas de PET (■) y PET/EG 0.4 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 9.4 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

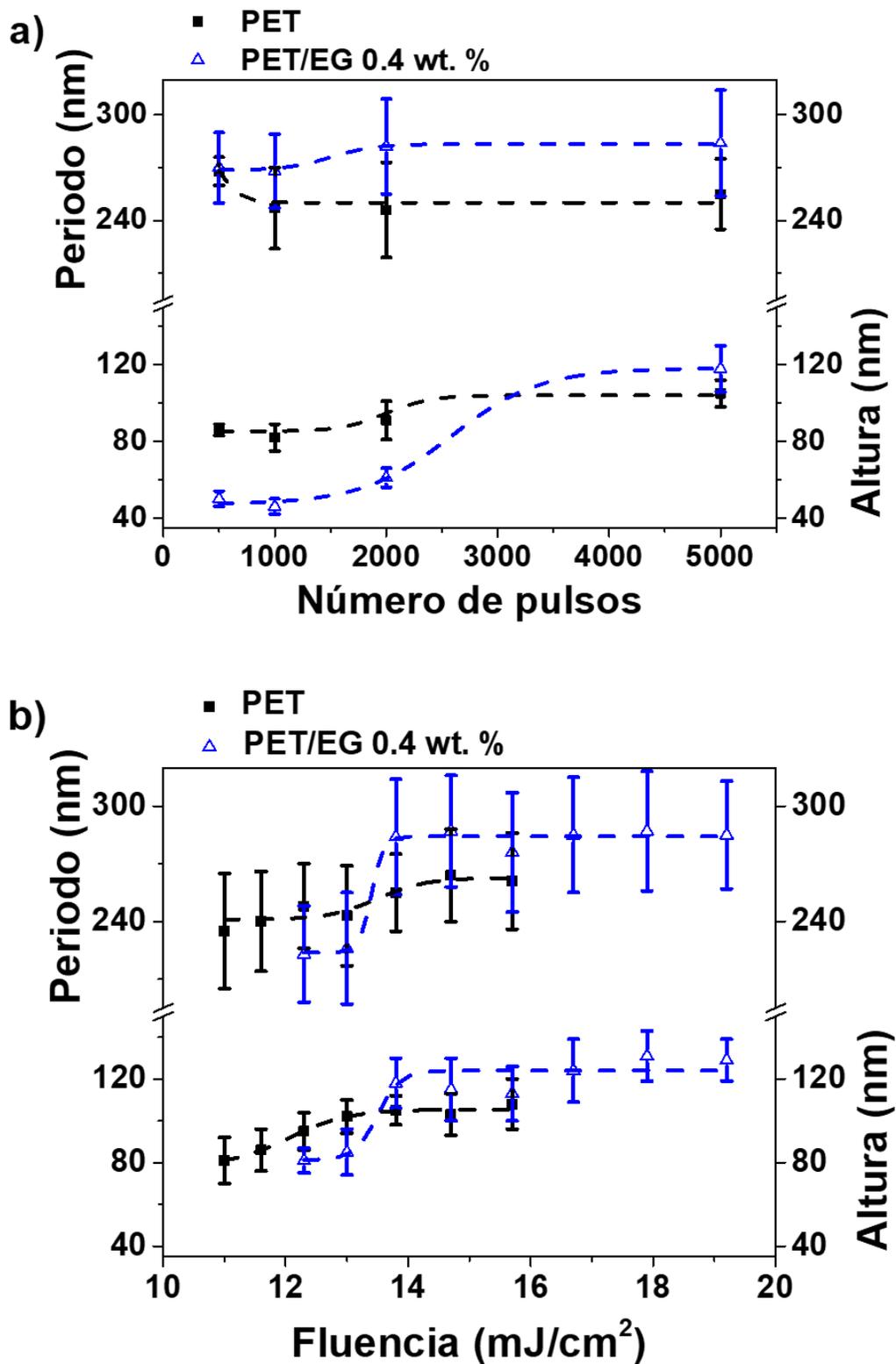


Figura 4.25 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en silicio de PET (■) y PET/EG 0.4 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 13.8 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

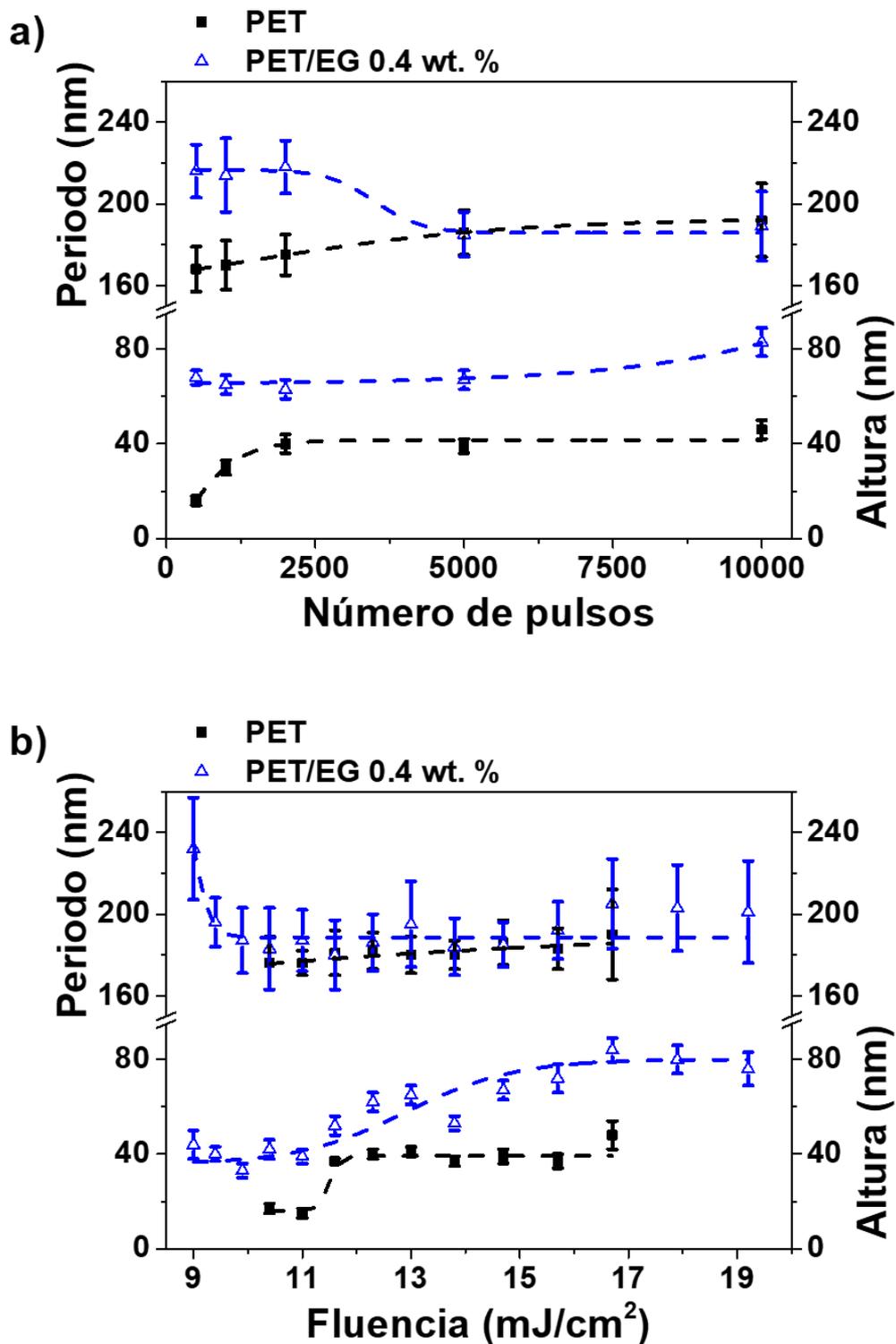


Figura 4.26 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en vidrio de PET (■) y PET/EG 0.4 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 14.7 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

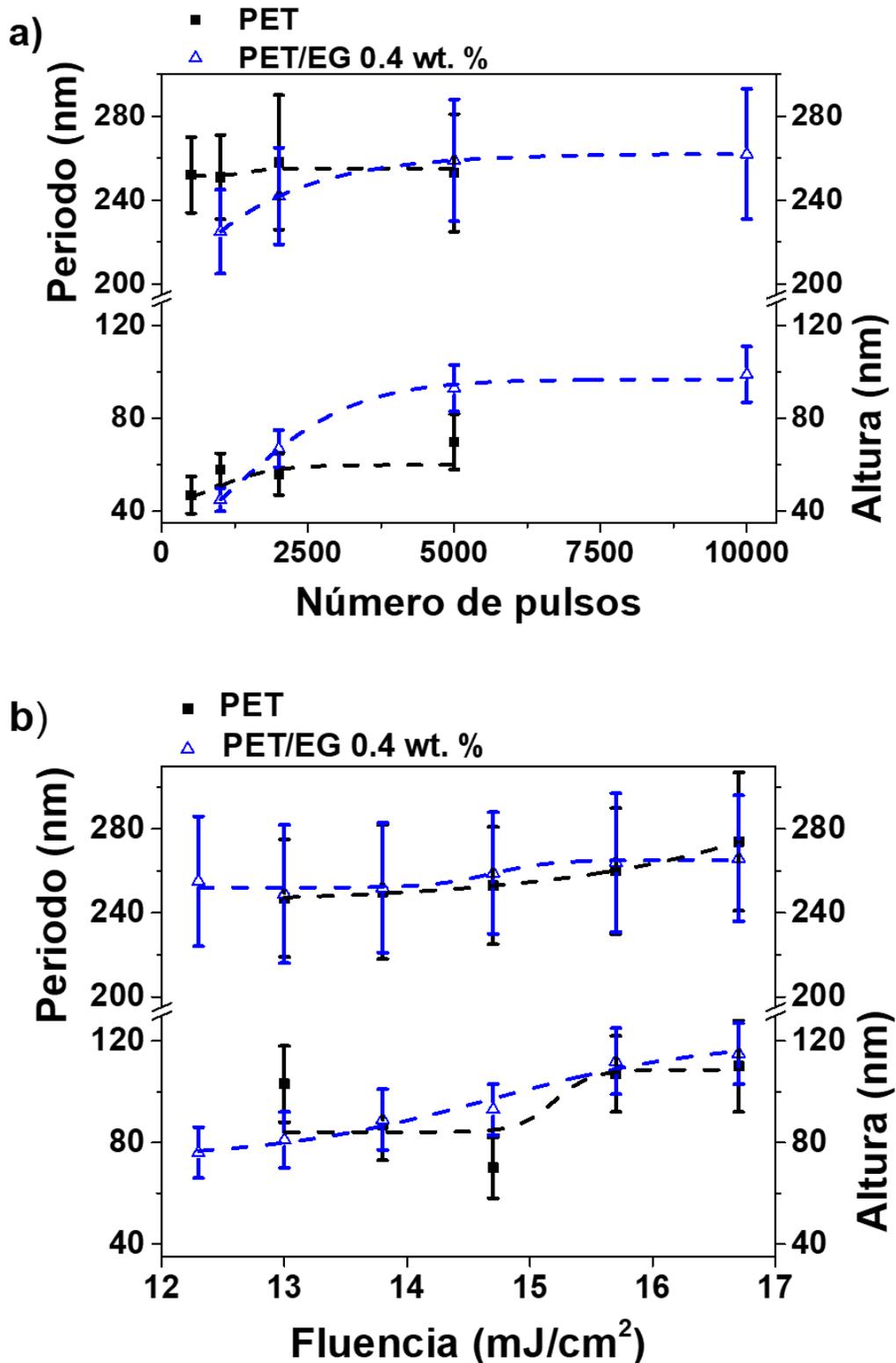


Figura 4.27 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en hierro de PET (■) y PET/EG 0.4 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 14.7 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

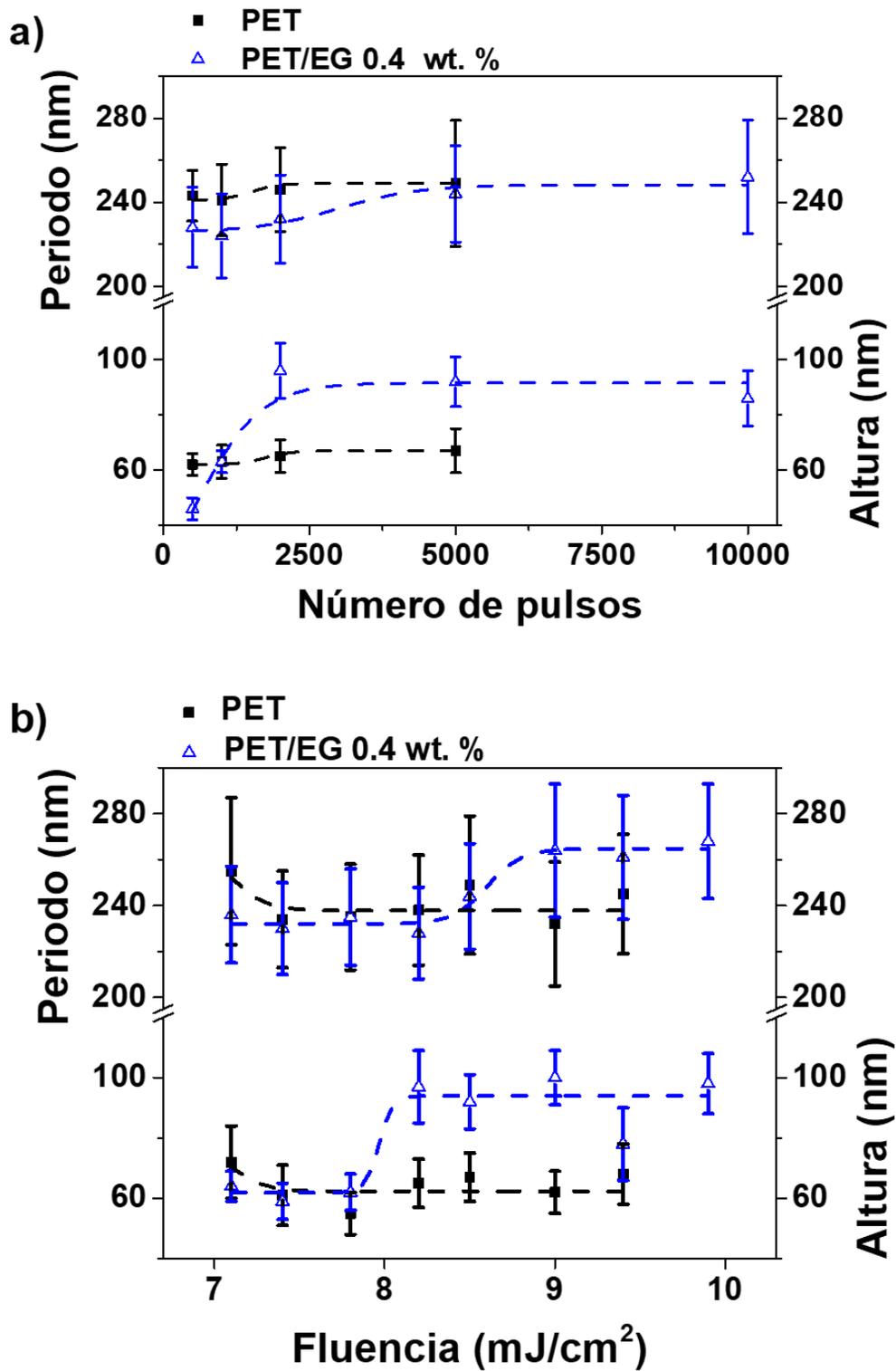


Figura 4.28 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de polímero flexible (PET) de PET (■) y PET/EG 0.4 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 8.5 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

Se puede observar que fue posible inducir la formación de LIPSS en ambos materiales tanto en las muestras autosoportadas como en las películas depositadas en los diferentes sustratos. Las estructuras inducidas son paralelas al vector de polarización del haz incidente y sus periodos cercanos a la longitud de onda de irradiación. Los resultados de las tendencias en la dinámica de formación de las estructuras en función de la fluencia y el número de pulsos (Figuras 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28) se resumen en la Tabla 4.1. Se puede observar que no existen diferencias significativas en el rango de formación de las LIPSS en ambos materiales, tanto para el número de pulsos como para la fluencia. Cabe destacar que las fluencias necesarias para inducir LIPSS en películas autosoportadas y soportadas en polímero son menores que las necesarias para formar estructuras en las muestras soportadas en silicio, vidrio y hierro.

Tabla 4.1 Resumen de los rangos de formación de las estructuras en muestras de PET y PET/EG 0.4 wt. % depositadas en distintos sustratos en función de la fluencia y el número de pulsos.

Tipo de muestra	Material	Rango de Formación	
		Número de pulsos	Fluencia (mJ/cm ²)
Autosoportada	PET	500 – 10000	6.3 – 10.4
	PET/EG 0.4 wt. %	1000 – 20000	5.8 – 11.6
Soportada en silicio	PET	500 – 5000	11.0 – 15.7
	PET/EG 0.4 wt. %	500 – 5000	12.3 – 19.2
Soportada en vidrio	PET	500 – 10000	10.4 – 16.7
	PET/EG 0.4 wt. %	500 – 10000	9.0 – 19.2
Soportada en hierro	PET	500 – 5000	13 – 16.7
	PET/EG 0.4 wt. %	1000 – 10000	12.3 – 16.7
Soportada en PET	PET	500 – 5000	7.1 – 9.4
	PET/EG 0.4 wt. %	500 – 10000	7.1 – 9.9

4.2.1.2 PTT y sus compuestos

De la misma manera que se llevó a cabo para superficies de PET y PET/EG 0.4 wt %, se irradiaron, usando pulsos de fs-UV, superficies de películas autoportadas y películas delgadas, soportadas en distintos sustratos, de PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %. Las Figuras 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 y 4.33 muestran algunas imágenes topográficas de AFM de las superficies de estos materiales en los distintos casos antes de ser irradiados, e irradiados a diferentes fluencias por pulso a un número de pulsos constante de 5000. A su vez, se obtuvieron las dependencias del periodo y altura con la fluencia en función de la fluencia y el número de pulsos (Figuras 4.34, 4.35, 4.36 y 4.37).

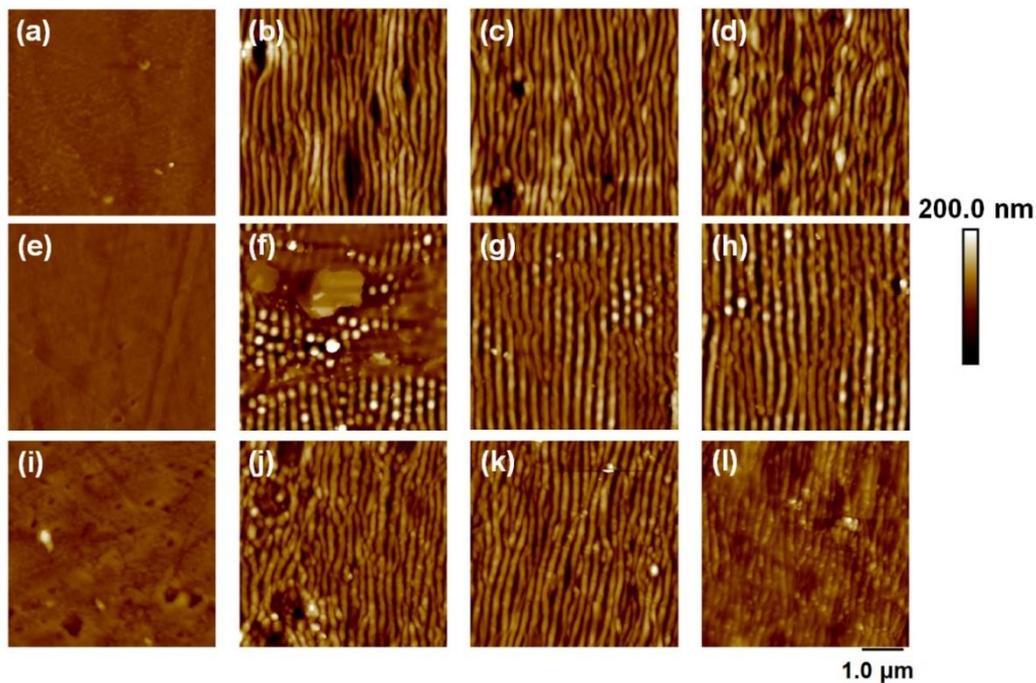


Figura 4.29 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada autoportadas de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, e, i) antes, y después de ser irradiadas con (b, f, j) 6.3 mJ/cm^2 , (c, g, k) 7.4 mJ/cm^2 y (d, h, l) 8.2 mJ/cm^2 . La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

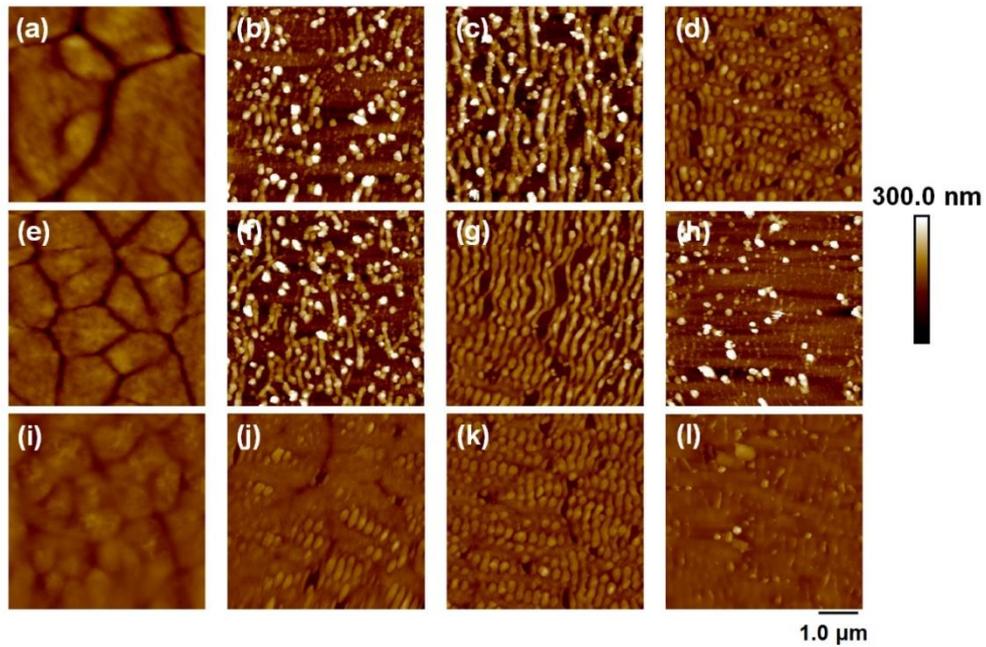


Figura 4.30 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de silicio de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, e, i) antes, y después de ser irradiadas con (b, f, j) 10.4 mJ/cm², (c, g, k) 12.3 mJ/cm² y (d, h, l) 14.7 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

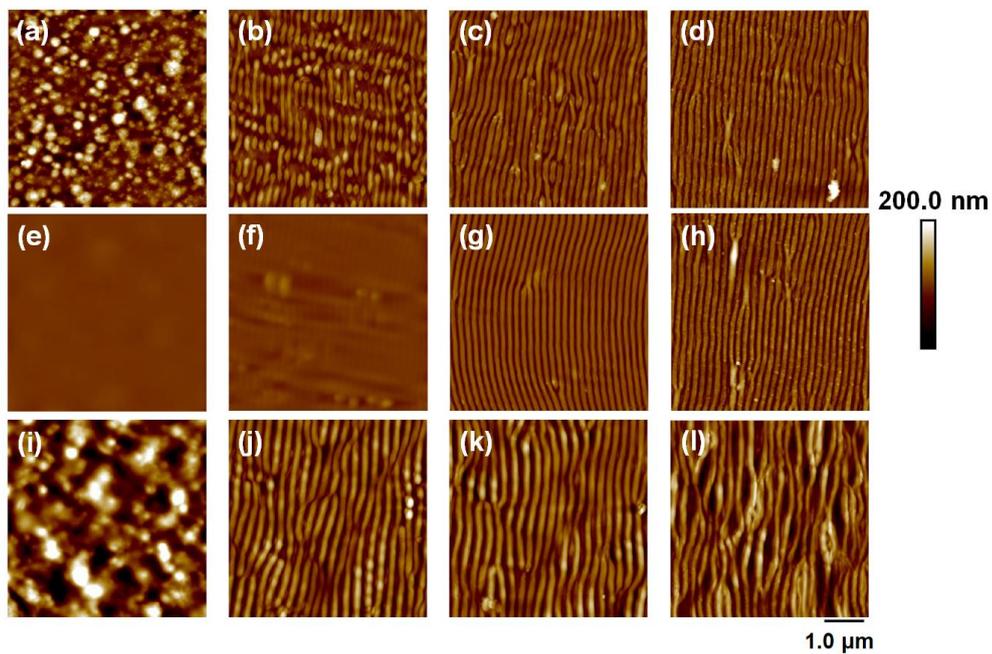


Figura 4.31 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de vidrio de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, e, i) antes, y después de ser irradiadas con (b, f, j) 10.4 mJ/cm², (c, g, k) 14.7 mJ/cm² y (d, h, l) 17.9 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

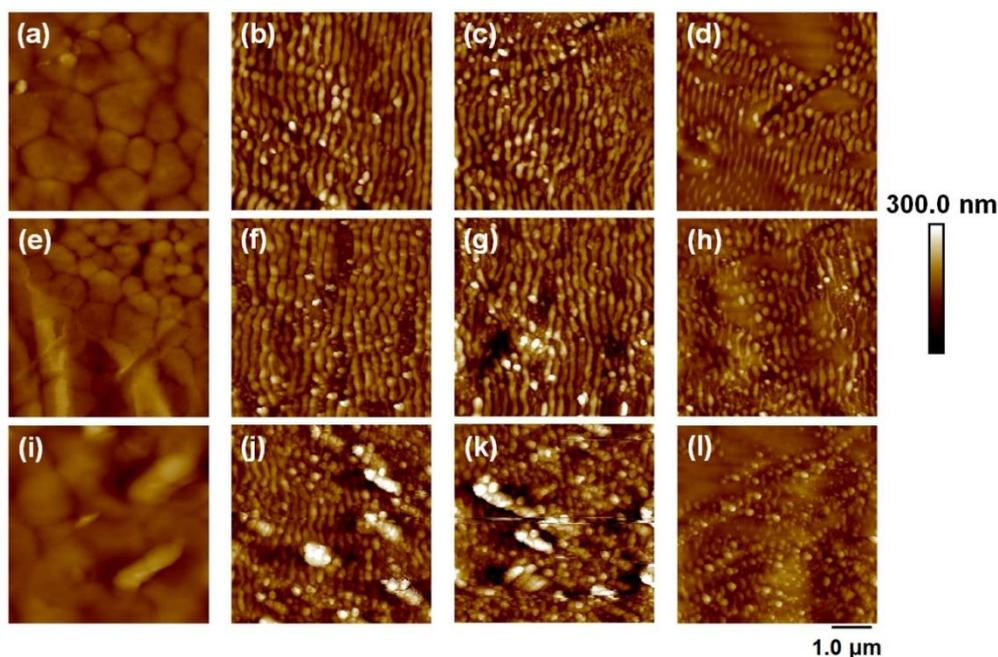


Figura 4.32 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de hierro de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, e, i) antes, y después de ser irradiadas con (b, f, j) 13.8 mJ/cm², (c, g, k) 14.7 mJ/cm² y (d, h, l) 15.7 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

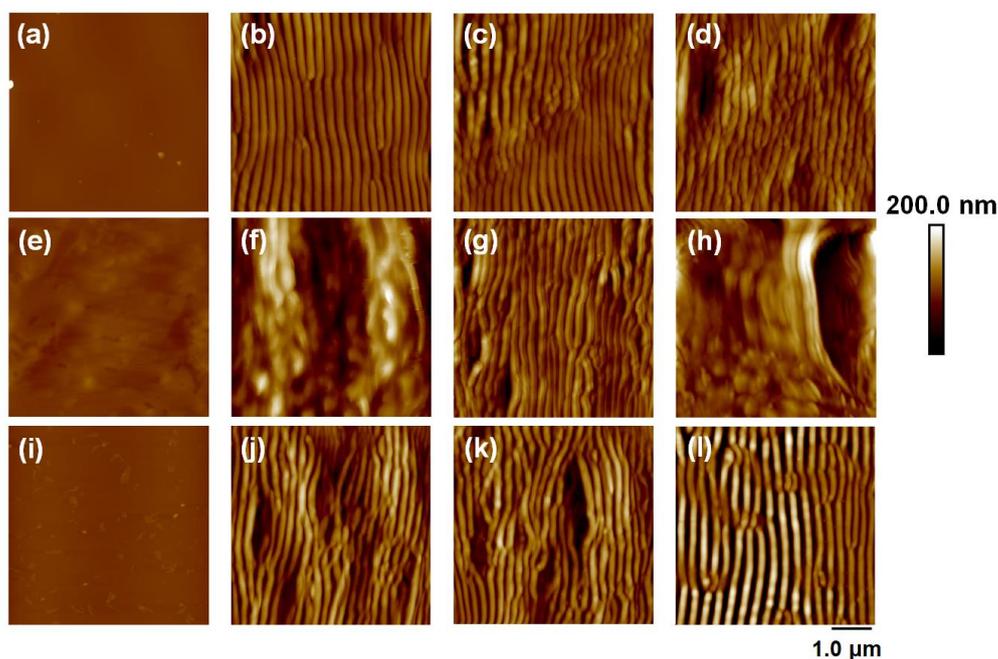


Figura 4.33 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de PET de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, e, i) antes, y después de ser irradiadas con (b, f, j) 7.1 mJ/cm², (c, g, k) 7.8 mJ/cm² y (d, h, l) 9 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

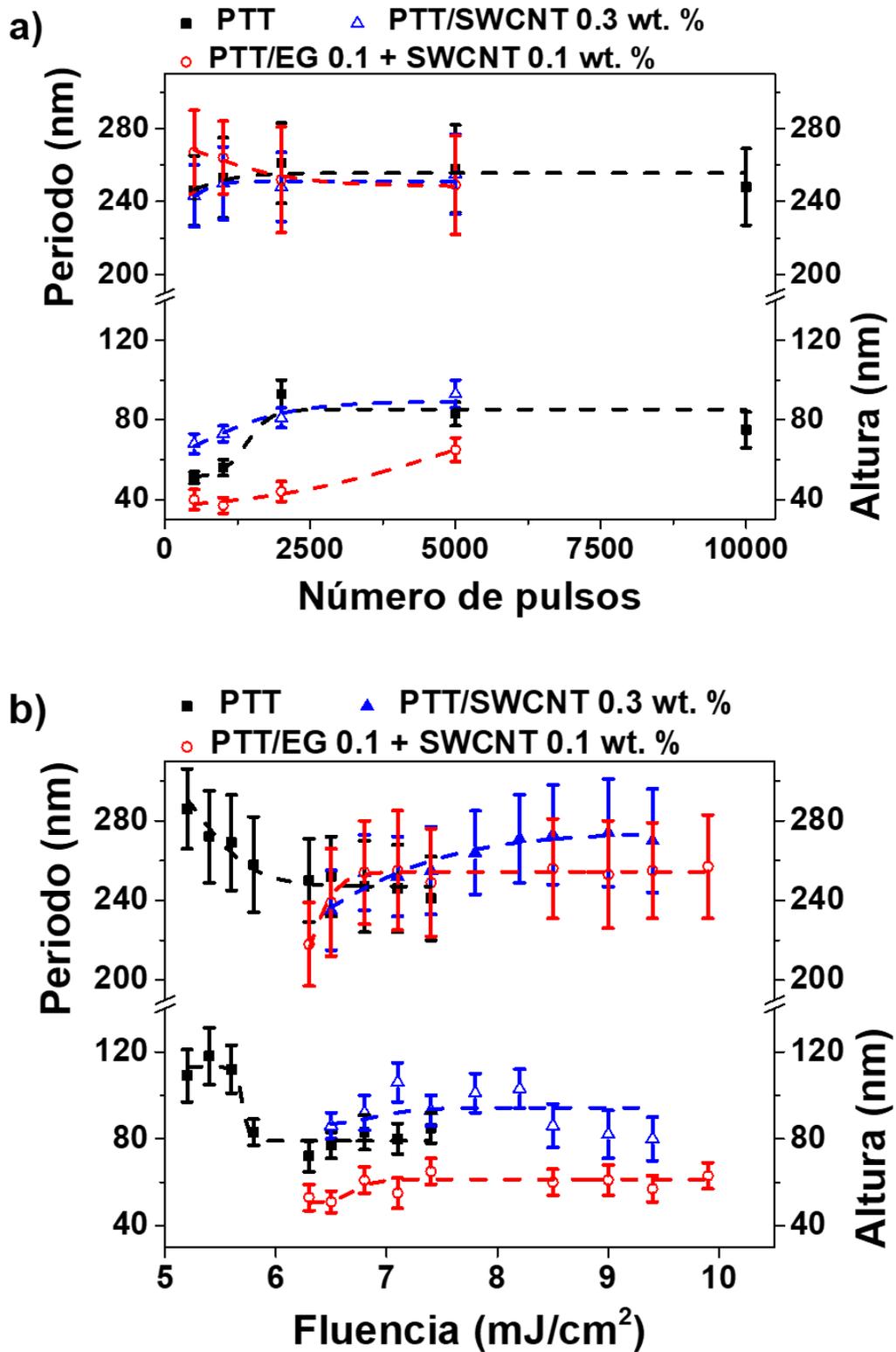


Figura 4.34 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras autoportadas de PTT (■), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (▲) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (○) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de $7.4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

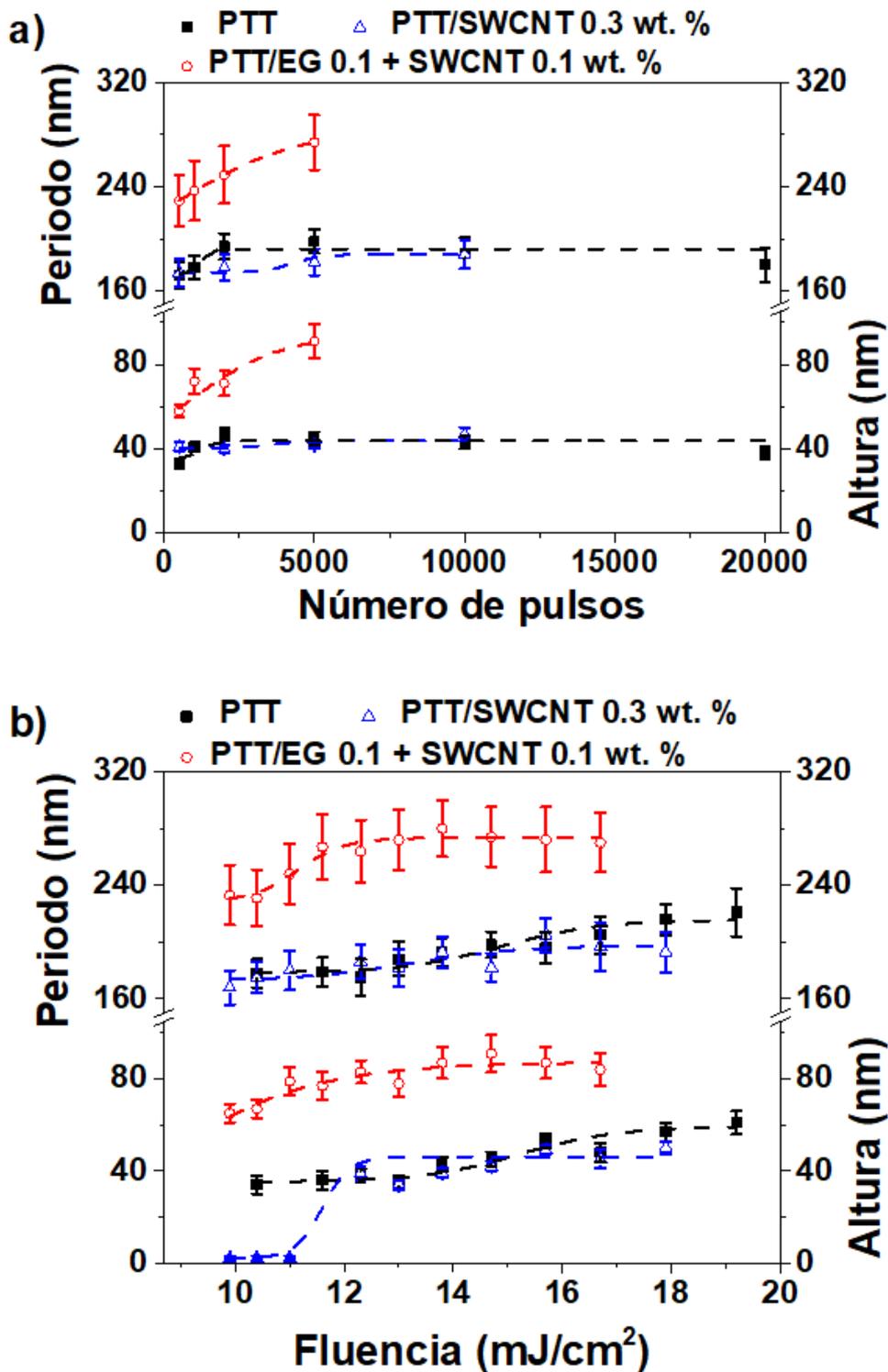


Figura 4.35 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de vidrio de PTT (■), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (△) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (○) en función: del (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 14.7 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

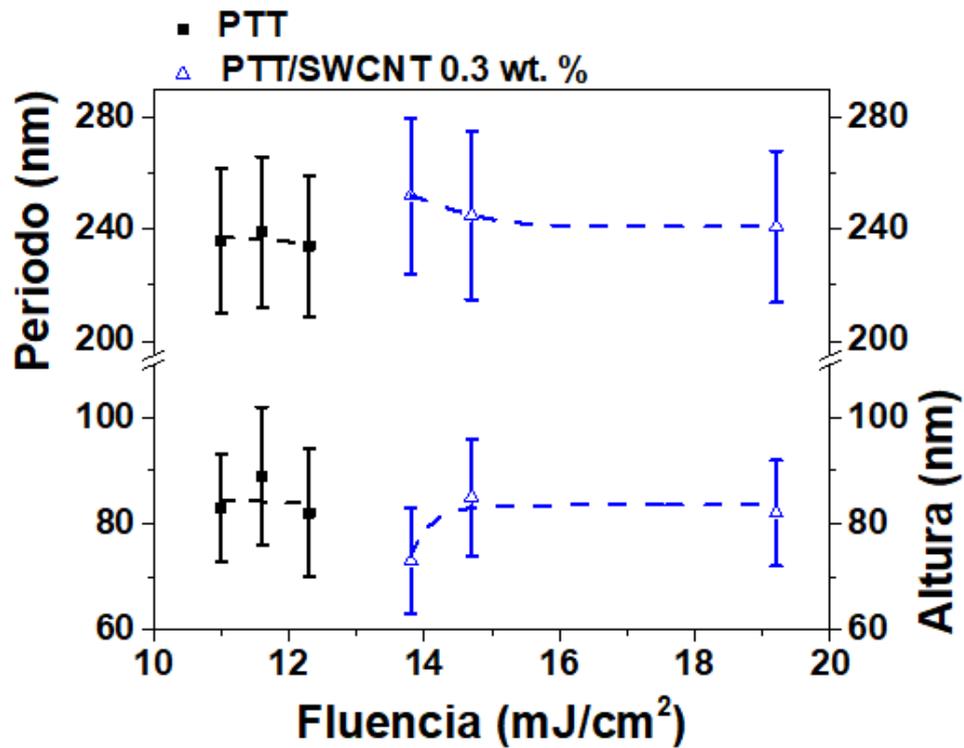


Figura 4.36 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en hierro de PTT (■) y PTT/SWCNT 0.3 wt. % (△) en función de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

Las imágenes topográficas de AFM muestran la formación de LIPSS paralelas al vector de polarización del haz incidente con valores de periodo cercanos a la longitud de onda de irradiación. La Tabla 4.2 resume los resultados de las tendencias en la dinámica de formación de las estructuras en función de la fluencia y el número de pulsos (Figuras 4.34, 4.35, 4.36 y 4.37). No se presentan diferencias significativas en el rango de formación, en número de pulsos y fluencia, de las LIPSS para los diferentes materiales. En los casos de los materiales depositados en silicio y en hierro (en función del número de pulsos) no fue posible obtener dichas tendencias, ya que estas estructuras no cuentan con un orden óptimo para poder obtener alguna tendencia de los valores en periodo y altura en función de los parámetros de irradiación.

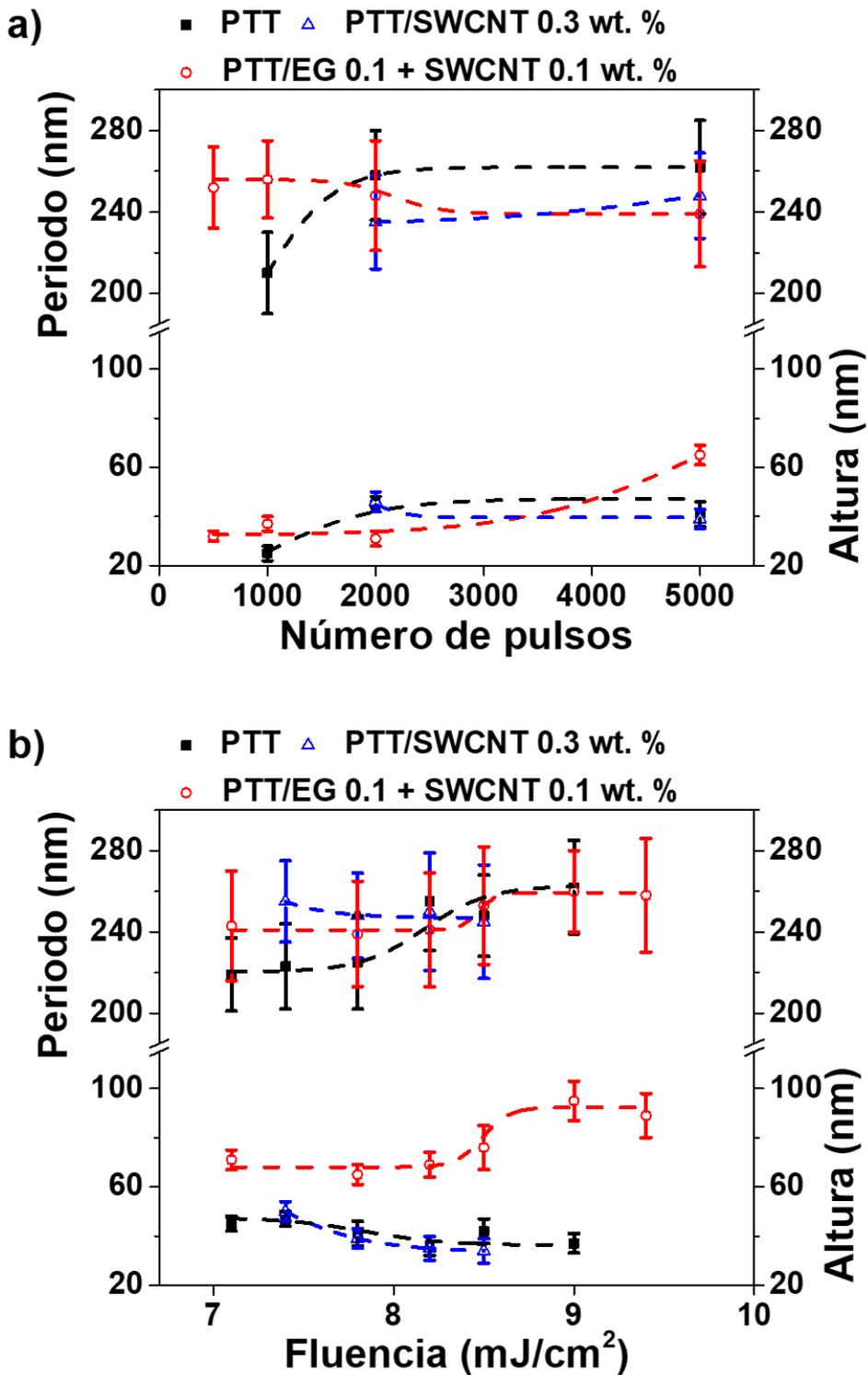


Figura 4.37 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de polímero flexible (PET) de PTT (■), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (△) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (○) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 7.8 mJ/cm^2 y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

Tabla 4.2 Resumen de los rangos de formación de las estructuras en muestras de PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % depositadas en distintos sustratos en función de la fluencia y el número de pulsos.

Tipo de muestra	Material	Rango de Formación	
		Número de pulsos	Fluencia (mJ/cm ²)
Autosoportada	PTT	500 – 10000	5.2 – 7.4
	PTT/SWCNT 0.3 wt. %	500 – 5000	6.5 – 9.4
	PTT/EG 0.1 +	500 – 5000	6.3 – 9.9
	SWCNT 0.1 wt. %		
Soportada en silicio	PTT	---	---
	PTT/SWCNT 0.3 wt. %	---	---
	PTT/EG 0.1 +	---	---
	SWCNT 0.1 wt. %		
Soportada en vidrio	PTT	500 – 20000	11.6 – 19.2
	PTT/SWCNT 0.3 wt. %	500 – 10000	9.9 – 17.9
	PTT/EG 0.1 +	500 – 5000	10.4 – 16.7
	SWCNT 0.1 wt. %		
Soportada en hierro	PTT	---	11.0 – 12.3
	PTT/SWCNT 0.3 wt. %	---	13.8 – 19.2
	PTT/EG 0.1 +	---	---
	SWCNT 0.1 wt. %		
Soportada en PET	PTT	1000 – 5000	7.1 – 9.0
	PTT/SWCNT 0.3 wt. %	2000 – 5000	7.4 – 8.5
	PTT/EG 0.1 +	500 – 5000	7.1 – 9.4
	SWCNT 0.1 wt. %		

Para el caso de las muestras depositadas en silicio, se observan esferulitas, típicas de un polímero semicristalino. Conforme se irradian, se produce la fusión de estos cristales y la amorfización de la superficie. Sin embargo, la formación de las nanoestructuras no

llega a ser homogénea en el área caracterizada, lo que impide el correcto análisis de las imágenes de AFM. Finalmente, las fluencias necesarias para inducir LIPSS en películas autoportadas y soportadas en polímero son menores que las necesarias para formar estructuras en las muestras soportadas en silicio, vidrio y hierro.

4.2.1.3 PTT-PTMO y sus compuestos

Al igual que para los anteriores sistemas, se irradiaron superficies de PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % en forma de películas autoportadas y películas delgadas soportadas en distintos sustratos (silicio, vidrio, hierro y PET). Las Figuras 4.38, 4.39, 4.40, 4.41 y 4.42 muestran algunas imágenes topográficas de AFM de las superficies antes de ser irradiadas, e irradiadas a diferentes fluencias por pulso a un número de pulsos fijo de 5000. También, se obtuvieron las dependencias del periodo y altura en función de la fluencia y el número de pulsos (Figuras 4.43, 4.44 y 4.45) de las respectivas imágenes de AFM.

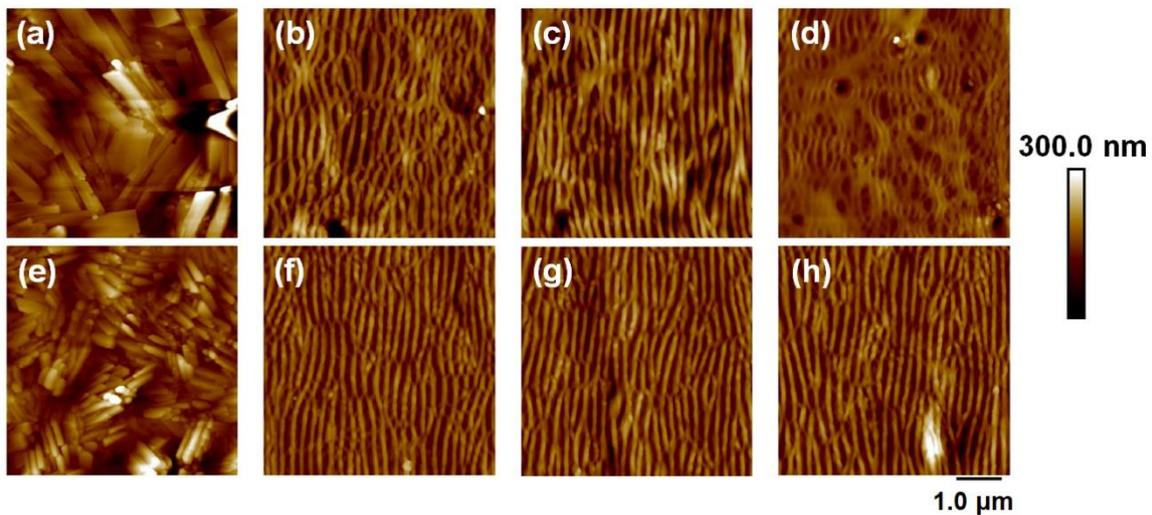


Figura 4.38 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de películas autoportadas PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %: (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 8.5 mJ/cm², (c, g) 9.4 mJ/cm² y (d, h) 10.4 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

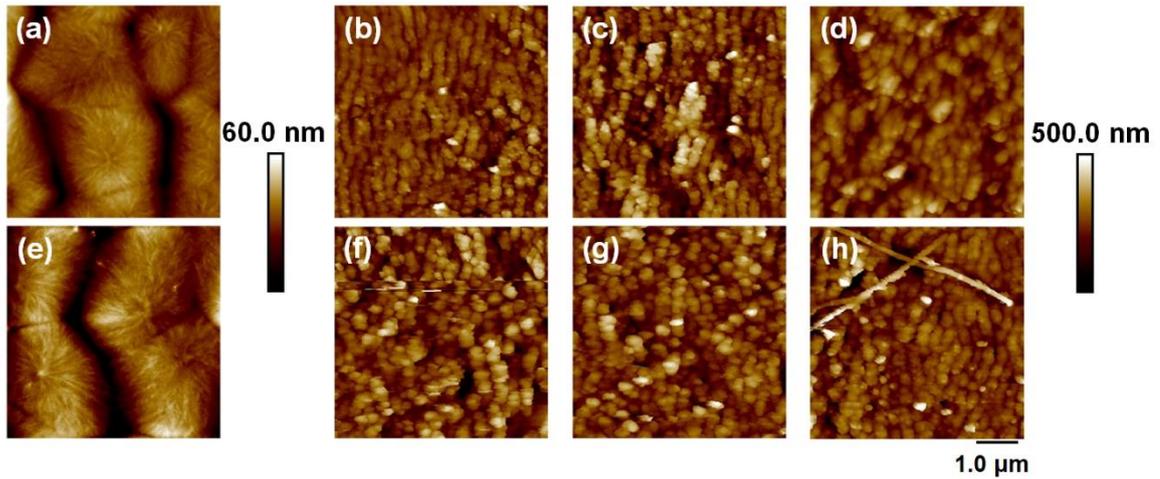


Figura 4.39 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de silicio de PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 11.6 mJ/cm², (c, g) 13 mJ/cm² y (d, h) 13.8 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

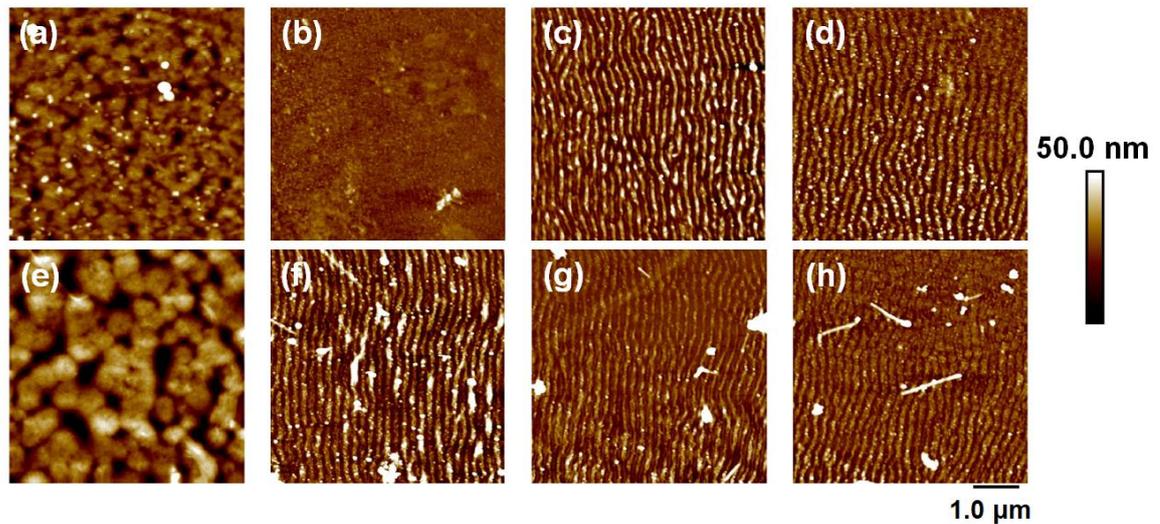


Figura 4.40 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de vidrio de PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 105 mJ/cm², (c, g) 124 mJ/cm² y (d, h) 150 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

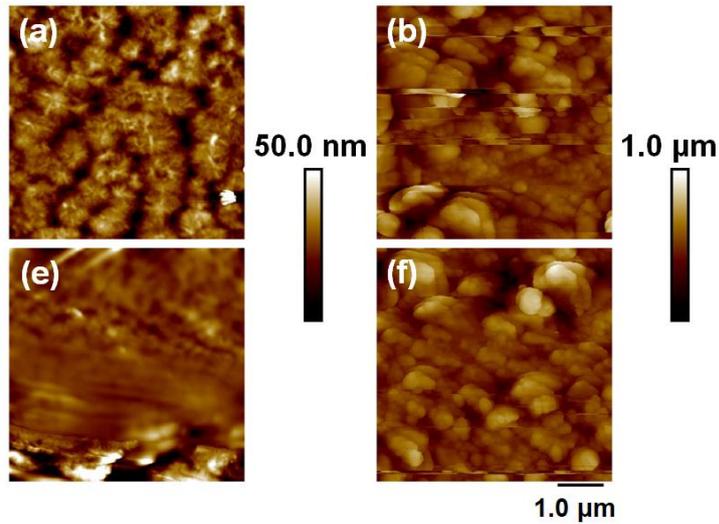


Figura 4.41 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de hierro PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, d) 6.3 mJ/cm^2 . La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

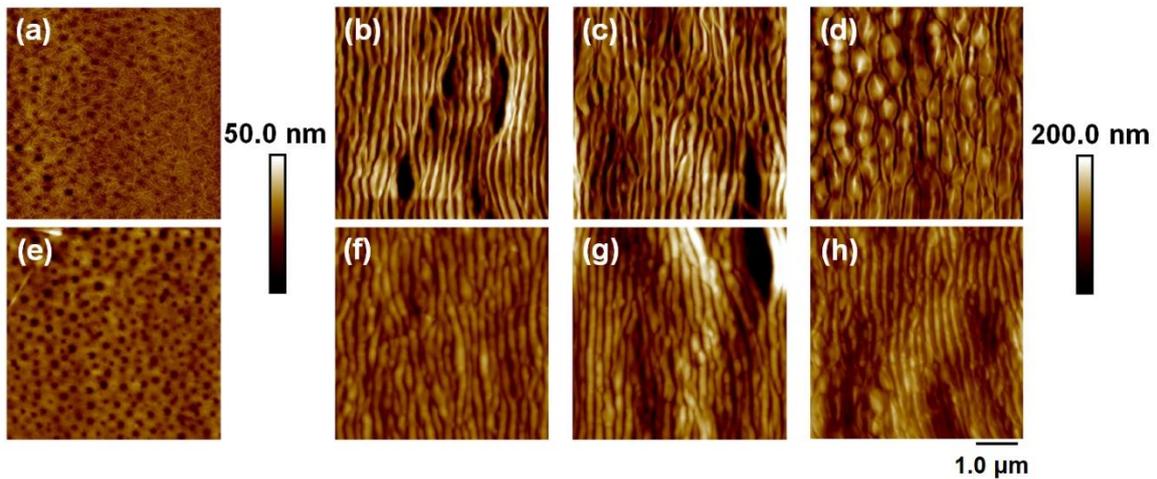


Figura 4.42 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de PET de PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con (b, f) 7.4 mJ/cm^2 , (c, g) 8.2 mJ/cm^2 y (d, h) 9.4 mJ/cm^2 . La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm, 5000 pulsos y una duración de pulso de 260 fs.

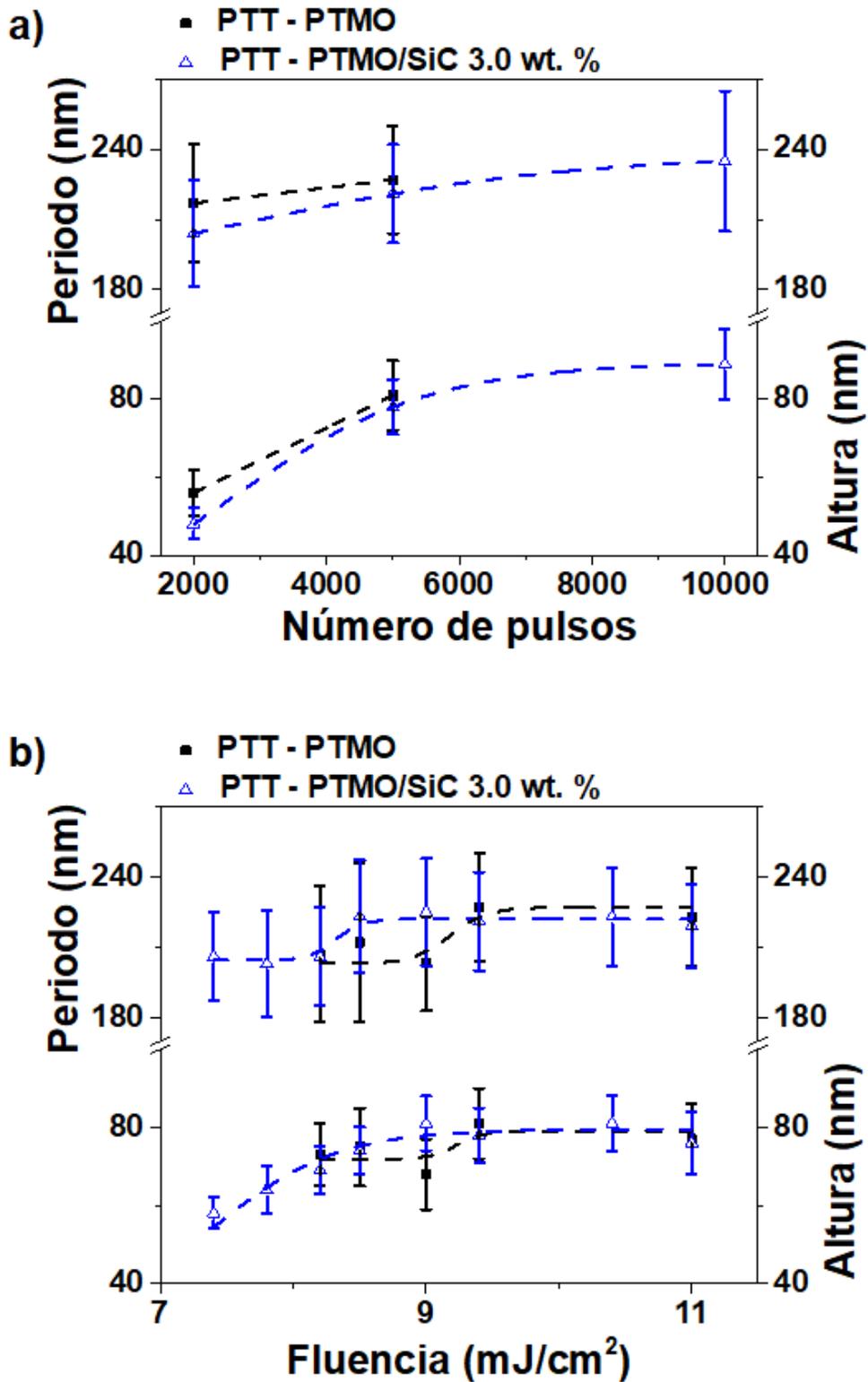


Figura 4.43 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras autoportadas de PTT-PTMO (■) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 9.4 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

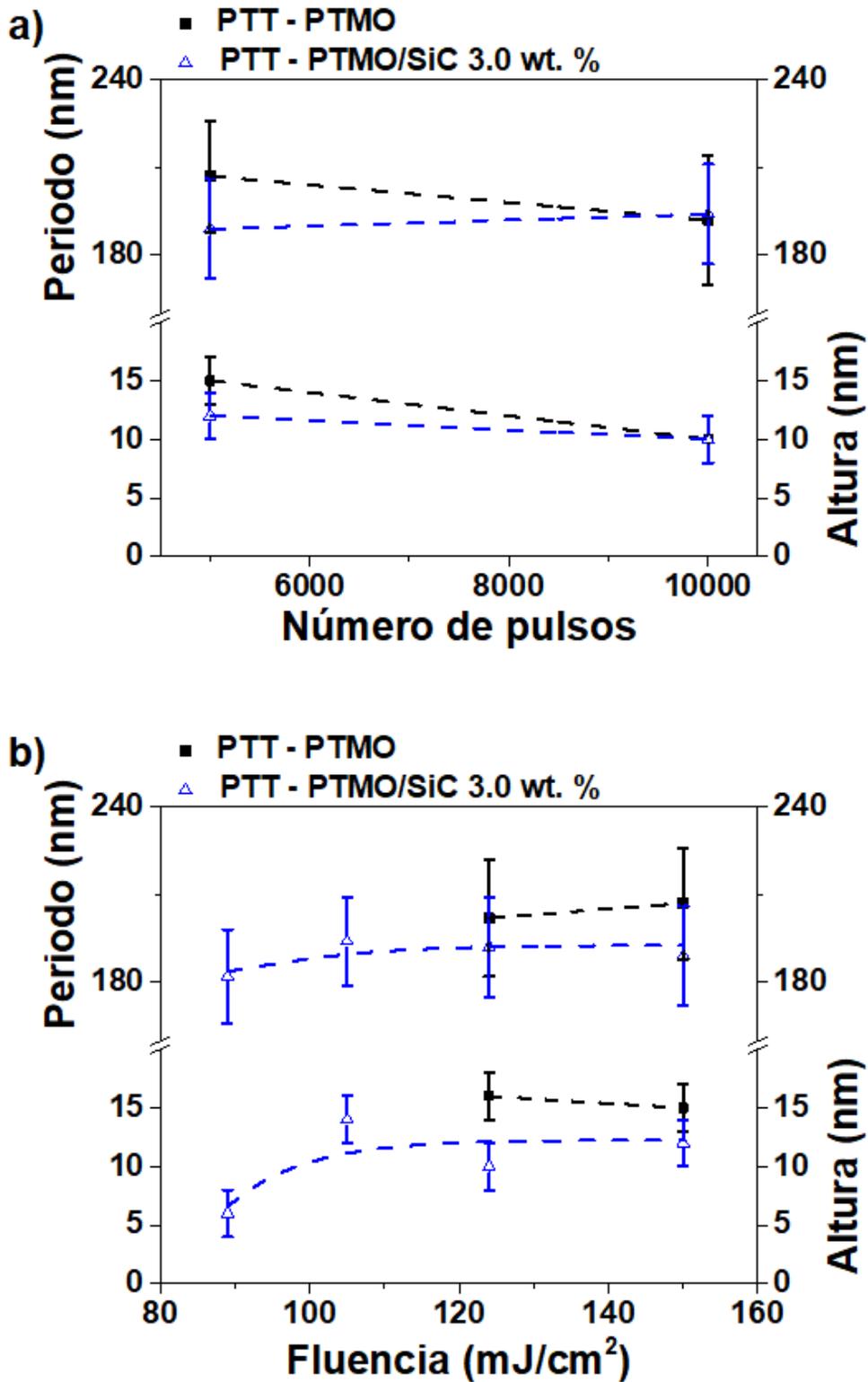


Figura 4.44 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en vidrio de PTT-PTMO (■) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 150 mJ/cm² y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

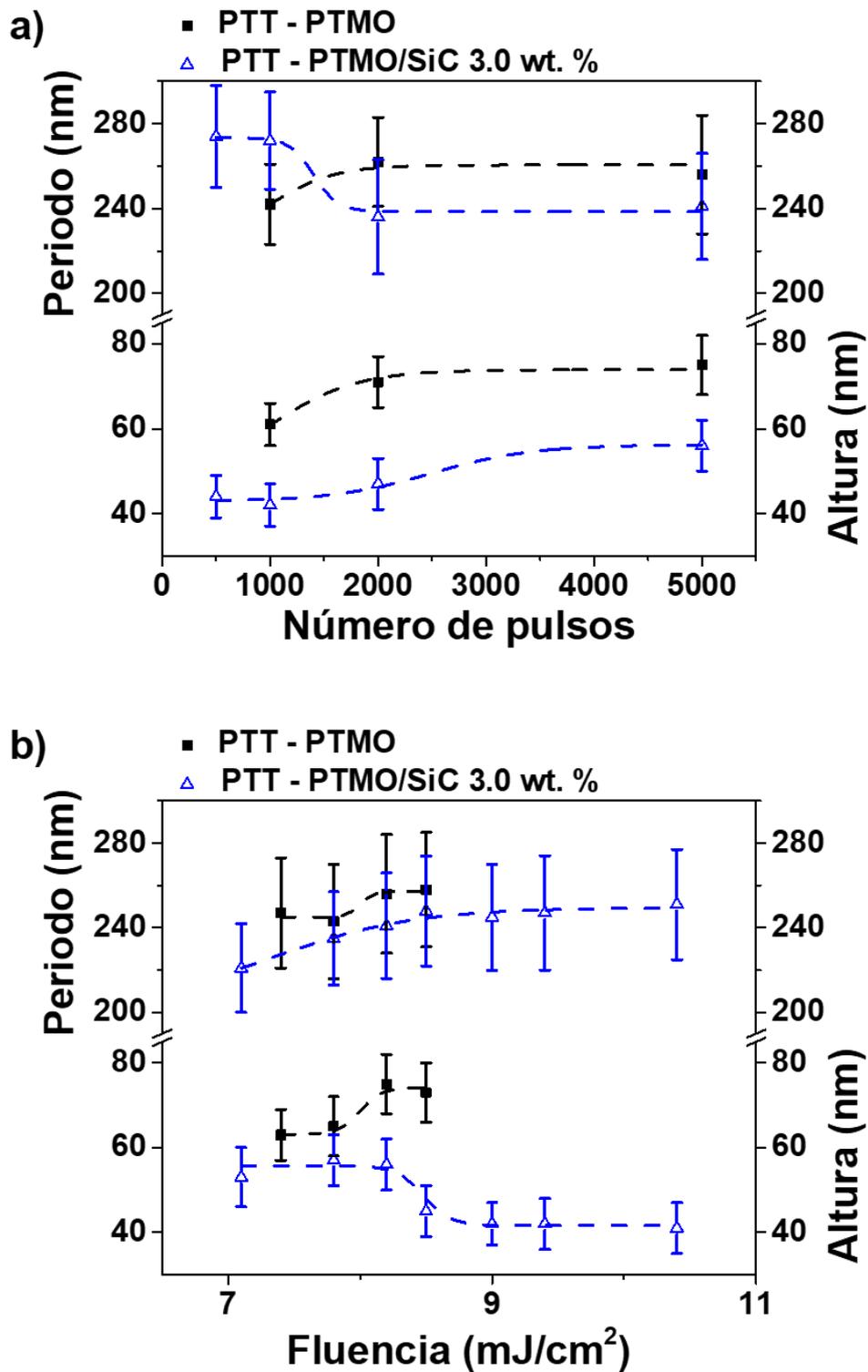


Figura 4.45 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de polímero flexible (PET) de PTT-PTMO (■) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de $8.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 5000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 265 nm y una duración de pulso de 260 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

Se formaron LIPSS en ambos materiales tanto en las muestras autoportadas como en las películas depositadas en los sustratos de vidrio y PET, paralelas al vector de polarización del haz incidente y con periodos cercanos a la longitud de onda de irradiación. Los valores de las tendencias en la dinámica de formación de las estructuras en función de la fluencia y el número de pulsos (Figuras 4.43, 4.44 y 4.45) se presentan en la Tabla 4.3. Al comparar los rangos de formación de las LIPSS en ambos materiales, tanto para el número de pulsos como para la fluencia, no se observan diferencias significativas.

Tabla 4.3 Resumen de los rangos de formación de las estructuras en muestras de PTT-PTMO y PTT-PTMO /SiC 3.0 wt. % depositadas en distintos sustratos en función de la fluencia y el número de pulsos.

Tipo de muestra	Material	Rango de Formación	
		Número de pulsos	Fluencia (mJ/cm ²)
Autoportada	PTT-PTMO	2000 – 5000	8.2 – 11.0
	PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	2000 – 10000	7.4 – 11.0
Soportada en silicio	PTT-PTMO	---	---
	PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	---	---
Soportada en vidrio	PTT-PTMO	5000 – 10000	124.0 – 150.0
	PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	5000 – 10000	89.0 – 150.0
Soportada en hierro	PTT-PTMO	---	---
	PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	---	---
Soportada en PET	PTT-PTMO	1000 – 5000	7.4 – 8.5
	PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	500 – 5000	7.1 – 10.4

Cuando las muestras se depositan sobre silicio, se producen estructuras con cierta periodicidad. Sin embargo, la presencia de éstas no llega a ser homogénea en el área caracterizada, lo que impide el correcto análisis de las imágenes de AFM. Para el caso de las películas soportadas en hierro, no fue posible obtener ningún tipo de estructuración. También es posible notar que las fluencias necesarias para inducir LIPSS en películas

autosoportadas y soportadas en PET son menores que las necesarias para formar estructuras en las muestras soportadas en vidrio. Especialmente para los materiales depositados en este último sustrato, fue necesario irradiar las muestras con fluencias diez veces mayores que las requeridas para muestras autosoportadas y soportadas en PET.

4.2.2 Formación de LIPSS con pulsos láser de fs-NIR

Por último, se estudió la formación de LIPSS usando pulsos láser de fs en el NIR (795 nm). Al igual que con pulsos fs-UV, las irradiaciones se llevaron a cabo en muestras de películas autosoportadas y películas delgadas soportadas en distintos sustratos (silicio, vidrio, hierro y PET) de las diferentes matrices poliméricas y sus compuestos.

Para las muestras en películas autosoportadas, soportadas en PET y en hierro no fue posible obtener ningún tipo de estructuración en las superficies tras la irradiación láser independientemente del material. Los resultados obtenidos, en este tipo de muestras, se ejemplifican en las Figuras 4.46, 4.47 y 4.48 mediante micrografías de AFM.

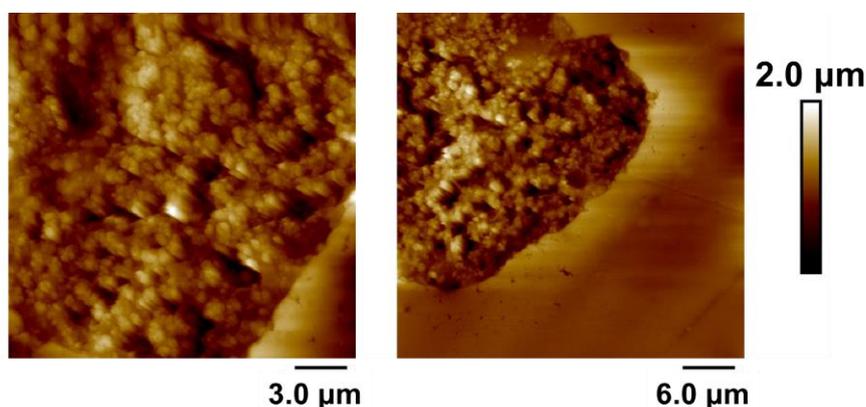


Figura 4.46 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de una película autosoportada de PET/EG 0.4 wt. % después de ser irradiada con pulsos de fs a una longitud de onda de 795 nm, a una fluencia de 55 mJ/cm², 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

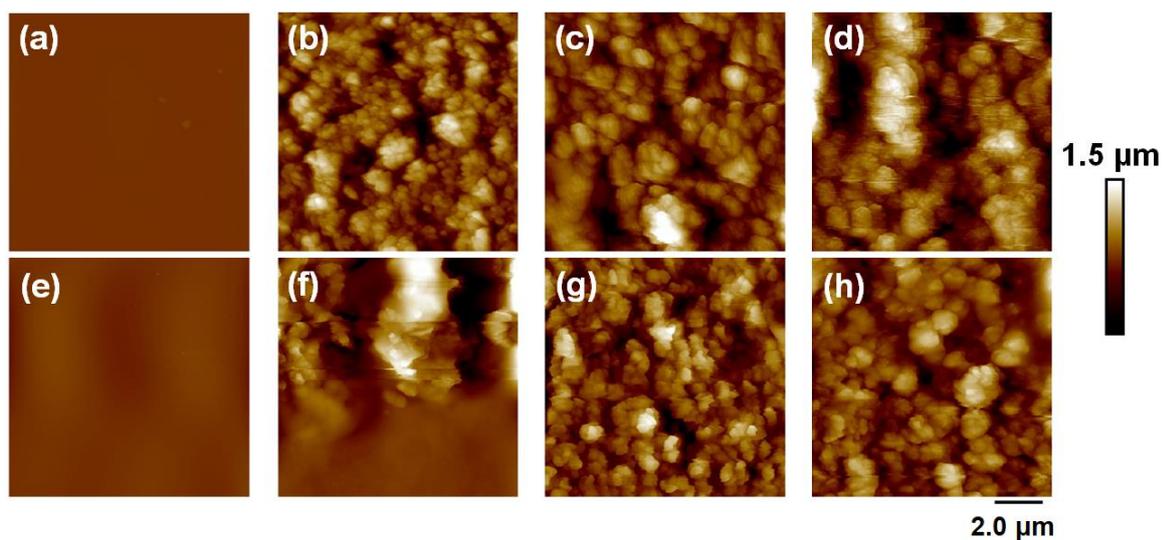


Figura 4.47 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de PET de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con una fluencia de (b, f) 29 mJ/cm^2 , (c, g) 33 mJ/cm^2 y (d, h) 36 mJ/cm^2 . La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm, 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

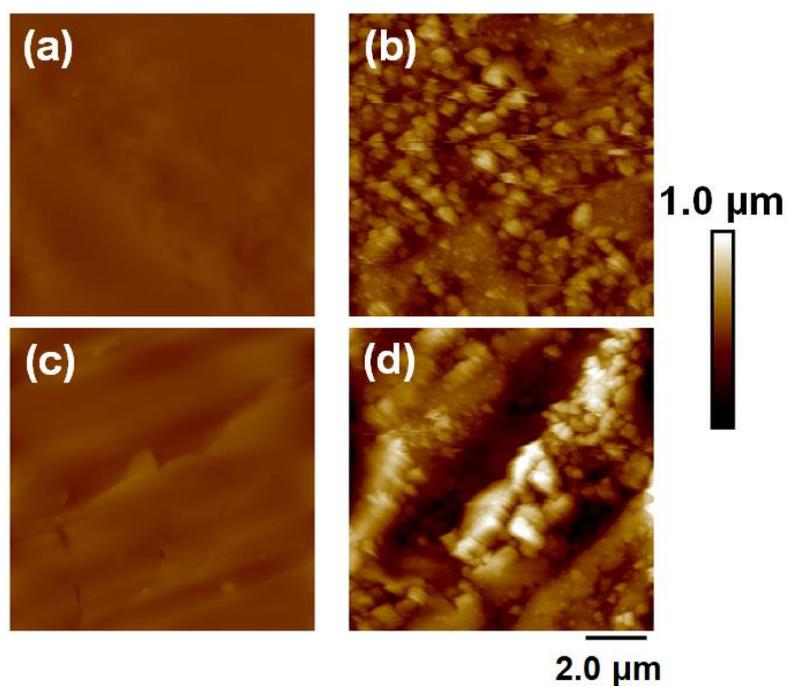


Figura 4.48 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de hierro de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, c) antes, y después de ser irradiadas con una fluencia de (b, d) 19 mJ/cm^2 . La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm, 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

4.2.2.1 PET y sus compuestos

Algunos de los resultados obtenidos tras la irradiación de películas delgadas de PET y PET/EG 0.4 wt. % depositadas en silicio se muestran en la Figura 4.49. Se puede observar que, para ambos materiales, es posible inducir estructuras periódicas paralelas al vector de polarización del haz incidente y con periodos cercanos a la longitud de onda de irradiación. Las imágenes de morfología de AFM fueron analizadas y se extrajeron los valores en altura y periodo de las estructuras en dependencia con la fluencia y el número de pulsos (Figura 4.50).

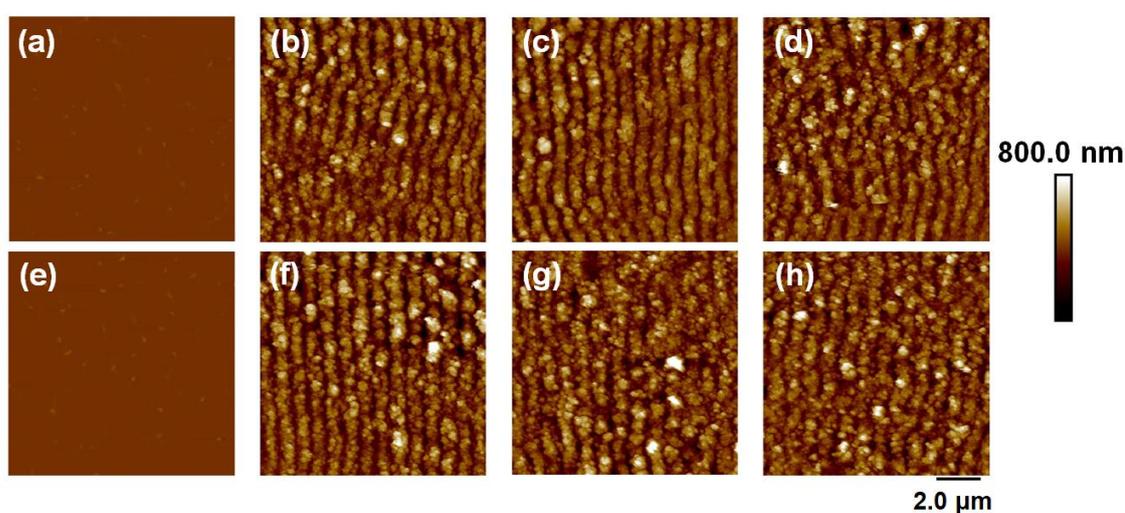


Figura 4.49 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato en silicio de PET (fila superior) y PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (a, e) antes, y después de ser irradiadas con una fluencia de (b, f) 76 mJ/cm², (c, g) 87 mJ/cm² y (d, h) 94 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm, 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

La Figura 4.50a representa las tendencias para ambos materiales cuando el análisis de la formación de las LIPSS se hace en función del número de pulsos a una fluencia por pulso fija (87 mJ/cm²). El rango de formación de las LIPSS en función del número de pulsos es el mismo tanto para el polímero puro como para el compuesto. Igualmente, los valores en periodo y altura siguen la misma tendencia. Aumentan paulatinamente conforme el número de pulsos se incrementa, llegando a tener un valor constante para ambas magnitudes a partir de un tiempo de irradiación de 50000 pulsos. Se obtuvieron valores máximos cercanos a los 775 nm para el periodo de las estructuras en ambos materiales. Los

valores finales para la altura se encuentran cerca de los 275 nm y los 325 nm para polímero sin dopar y el compuesto, respectivamente.

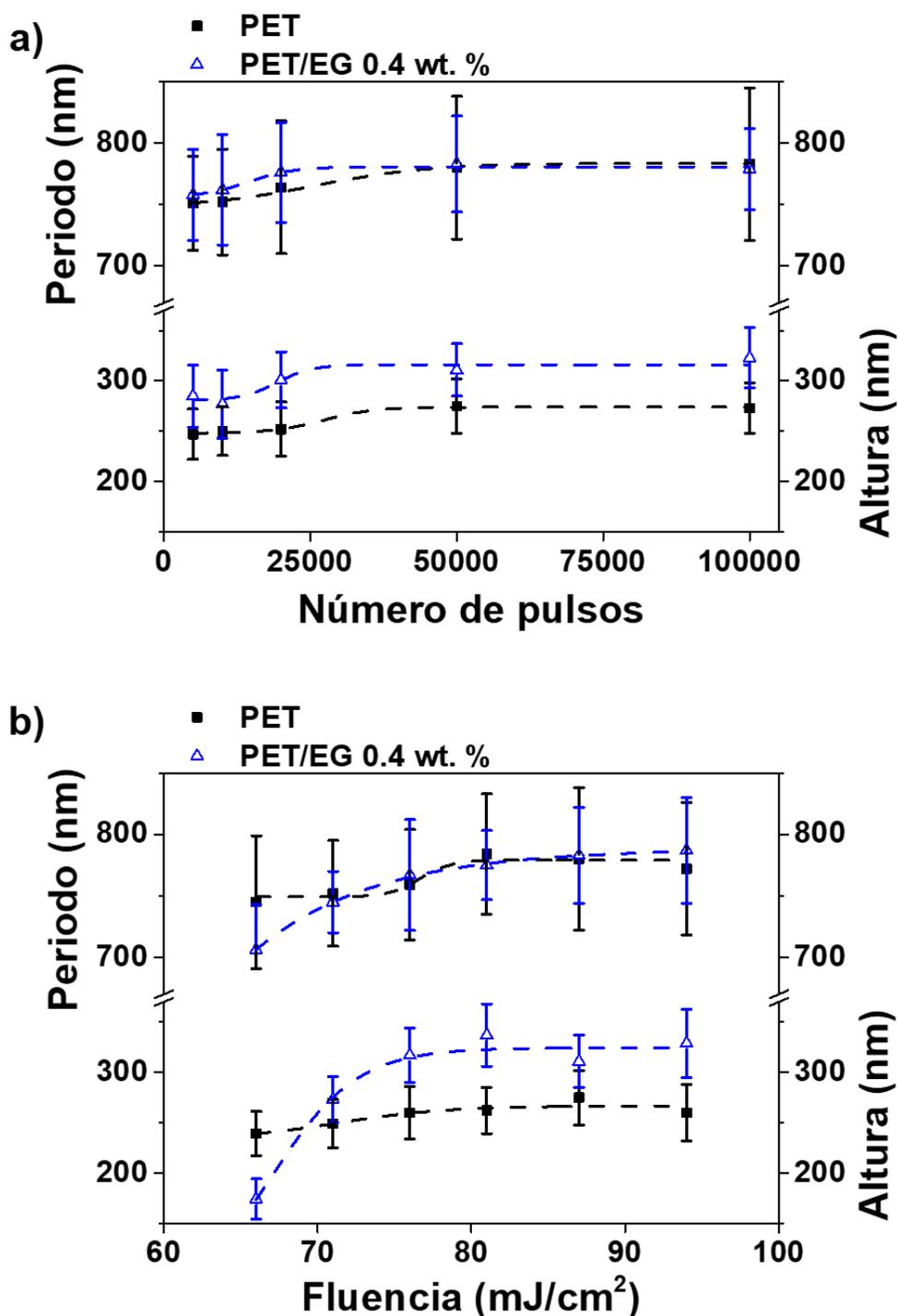


Figura 4.50 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en silicio de PET (■) y PET/EG 0.4 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia por pulso constante de 87 mJ/cm²; y, (b) de la fluencia por pulso a un número de pulsos constante de 50000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm y una duración de pulso de 120 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

A su vez, la Figura 4.50b muestra la tendencia de los valores del periodo y la altura de las estructuras en función de la fluencia para un número de pulsos fijo (50000 pulsos) para ambos materiales. El rango de formación de las estructuras es el mismo para los dos materiales, teniendo lugar de 66 a 94 mJ/cm². Los valores en periodo y altura siguen tendencias similares en ambos casos, aumentando gradualmente conforme la fluencia por pulso lo hace hasta alcanzar un valor máximo constante a partir de los 81 mJ/cm². Las nanoestructuras, tanto para PET como para su compuesto, alcanzan un periodo máximo alrededor de los 780 nm. Por otro lado, la altura de las estructuras se sitúa cerca de los 275 nm y los 325 nm para PET y PET/EG 0.4 wt. %, respectivamente.

También se llevaron a cabo una serie de irradiaciones en superficies de ambos materiales en forma de películas delgadas depositadas en un sustrato de vidrio. La Figura 4.51 muestra imágenes morfológicas de AFM de las superficies de PET (fila superior) y de PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior) sin irradiar, e irradiadas a diferentes fluencias por pulso a un número de pulsos constante (50000 pulsos).

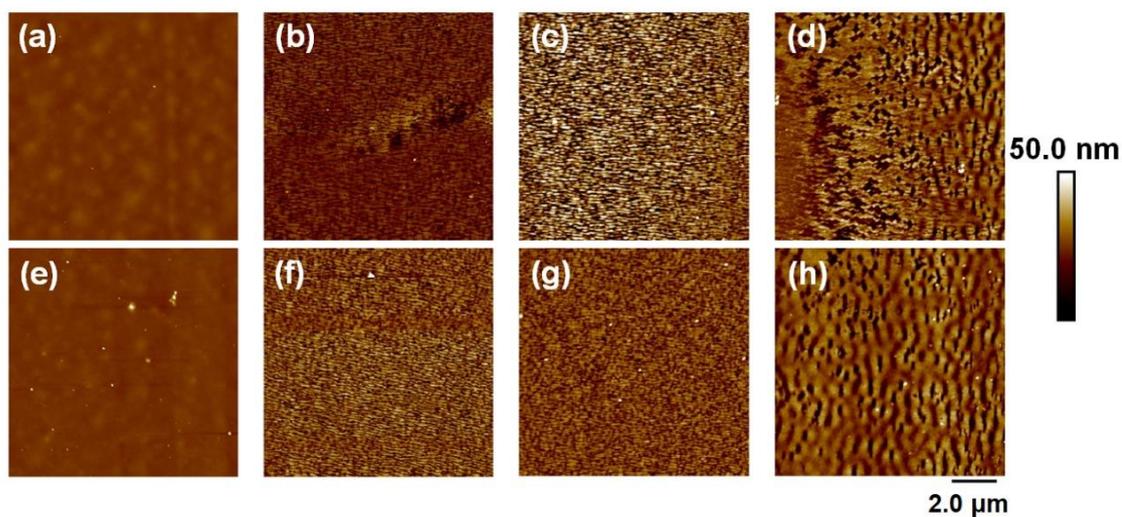


Figura 4.51 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de vidrio de PET (fila superior): (a) antes, y después de ser irradiadas con una fluencia de (b) 176 mJ/cm², (c) 248 mJ/cm² y (d) 441 mJ/cm²; y de PET/EG 0.4 wt. % (fila inferior): (e) antes, y después de ser irradiadas con (f) 248 mJ/cm², (g) 282 mJ/cm² y (h) 441 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm, 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

Se puede observar, para ciertas condiciones de irradiación, la obtención de HSFL formadas perpendicularmente al vector de polarización del haz incidente (Figuras 4.51b,

4.51c, 4.51f y 4.51g). Estas estructuras cuentan con periodos y alturas cercanos a 150 nm y 30 nm, respectivamente. A fluencias más altas (Figuras 4.51d y 4.51h), es posible inducir la formación de estructuras periódicas que son paralelas al vector de polarización del haz incidente. Tales estructuras cuentan con valores en periodo cerca de los 600 nm.

4.2.2.2 PTT y sus compuestos

La Figura 4.52 representa algunos de los resultados obtenidos tras la irradiación de películas delgadas de PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % depositadas en silicio. Fue posible, para todos los materiales, inducir estructuras tipo LIPSS. Para todos los casos, éstas se formaron de manera paralela al vector de polarización del haz incidente y los periodos son cercanos a la longitud de onda de irradiación.

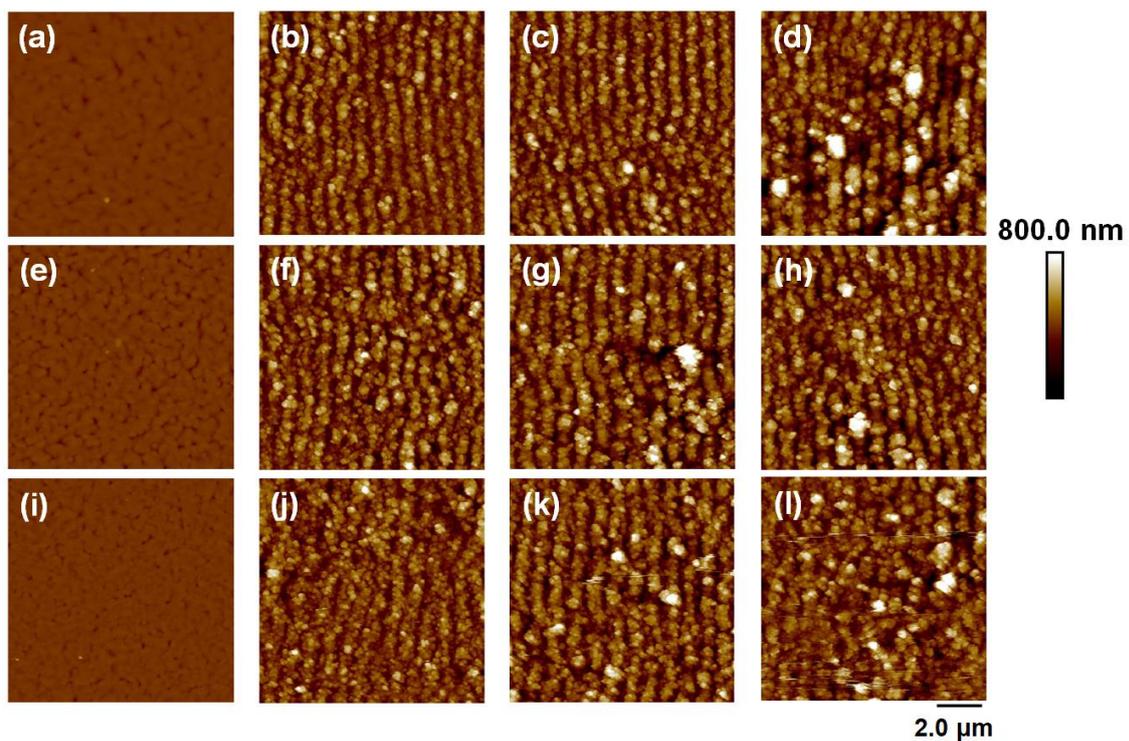


Figura 4.52 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de silicio de PTT (fila superior), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (a, e, i) antes, y después de ser irradiadas con una fluencia de (b, f, j) 58 mJ/cm², (c, g, k) 62 mJ/cm² y (d, h, l) 76 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm, 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

Se estudió la formación de estas estructuras en función de la fluencia por pulso y el número de pulsos. A partir de las imágenes AFM de topografía, se extrajeron los valores en altura y periodo de las nanoestructuras en dependencia con los parámetros de irradiación. Tales resultados son mostrados en la Figura 4.53.

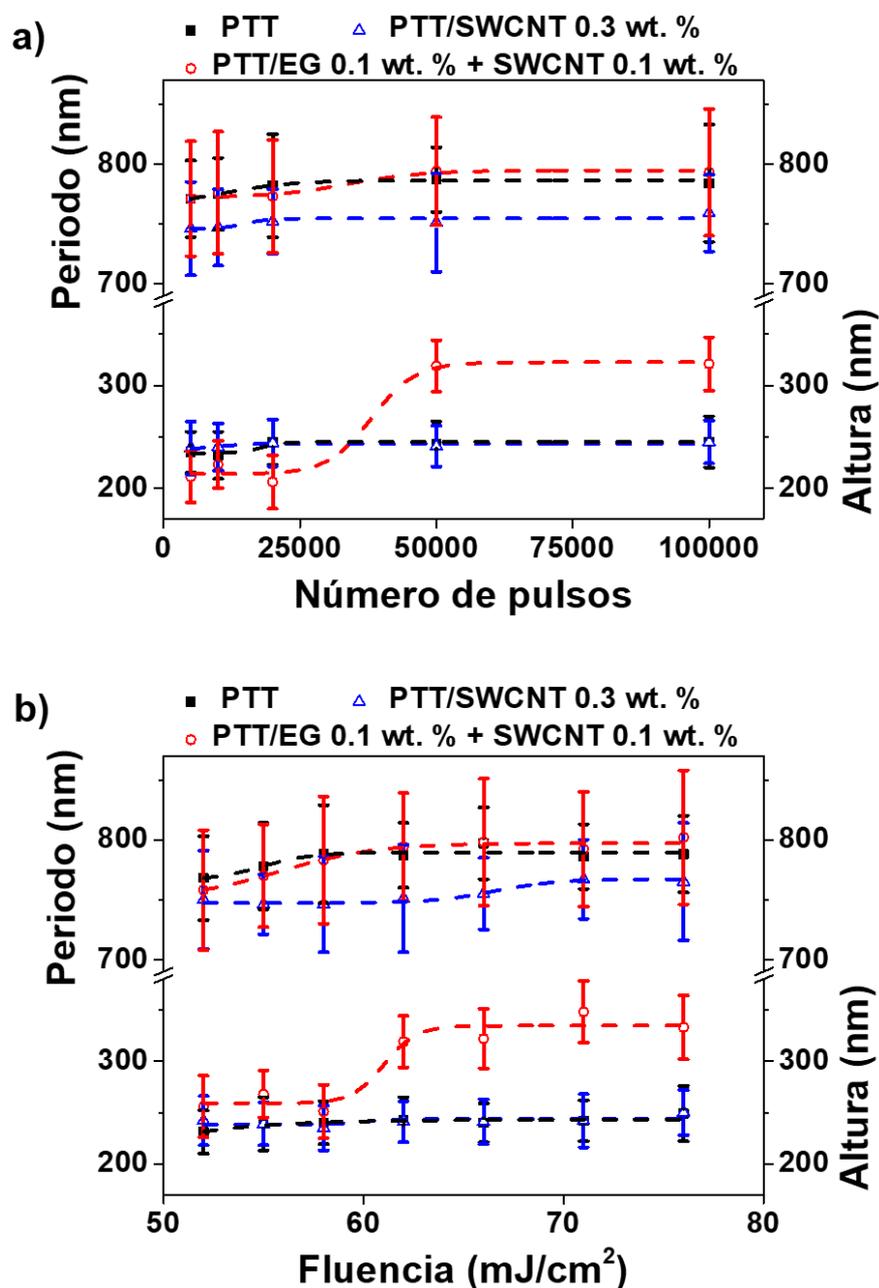


Figura 4.53 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en silicio de PTT (■), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (△) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (○) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia constante de 62 mJ/cm²; y, (b) de la fluencia a un número de pulsos constante de 50000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm y una duración de pulso de 120 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

La Figura 4.53a muestra los resultados del análisis de la formación de las LIPSS cuando se hace en función del número de pulsos a una fluencia fija (62 mJ/cm^2). El rango de formación de las estructuras en número de pulsos es el mismo para todos los materiales. Se puede observar que los valores en periodo y altura siguen la misma tendencia. Éstos aumentan gradualmente conforme se incrementa el número de pulsos, hasta alcanzar un valor constante para ambas magnitudes. Los valores máximos obtenidos para los periodos se encontraron cerca de los 800 nm para los distintos materiales. En elevación, los valores finales estuvieron alrededor de los 250 nm en PTT y en PTT/SWCNT 0.3 wt. %, y en los 325 nm para PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %.

La tendencia de los valores del periodo y la altura de las estructuras en función de la fluencia a un número de pulsos constante (50000 pulsos) para todos los materiales se muestra en la Figura 4.53b. El rango de formación de las estructuras, para todos los materiales, tiene lugar de 52 a 76 mJ/cm^2 . Para todos los casos, los valores en periodo y altura se comportan de manera similar, aumentando paulatinamente conforme se incrementa la fluencia por pulso. Las nanoestructuras alcanzan un periodo máximo alrededor de los 800 nm para PTT y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %, y en los 770 nm para PTT/SWCNT 0.3 wt. %. Por otro lado, la altura de las estructuras se sitúa cerca de los 250 nm para PTT y PTT/SWCNT 0.3 wt. %, y en los 325 nm para el compuesto con ambos aditivos.

La Figura 4.54 muestra algunos de los resultados obtenidos al llevar a cabo una serie de irradiaciones en las superficies de estos materiales en forma de películas delgadas depositadas en sustrato de vidrio. Las imágenes morfológicas de AFM muestran que, al igual que en el sistema PET, se indujo la formación de HSFL perpendiculares al vector de polarización del haz incidente. Estas estructuras perpendiculares tienen periodos entre 100 y 150 nm, y alturas cercanas a los 30 nm. En este caso, no fue posible inducir la formación de estructuras periódicas que son paralelas al vector de polarización del haz incidente antes vistas. La Figura 4.54d parece mostrar cierta tendencia a la formación de estas estructuras (paralelas a la polarización), pero no son tan definidas como las inducidas anteriormente.

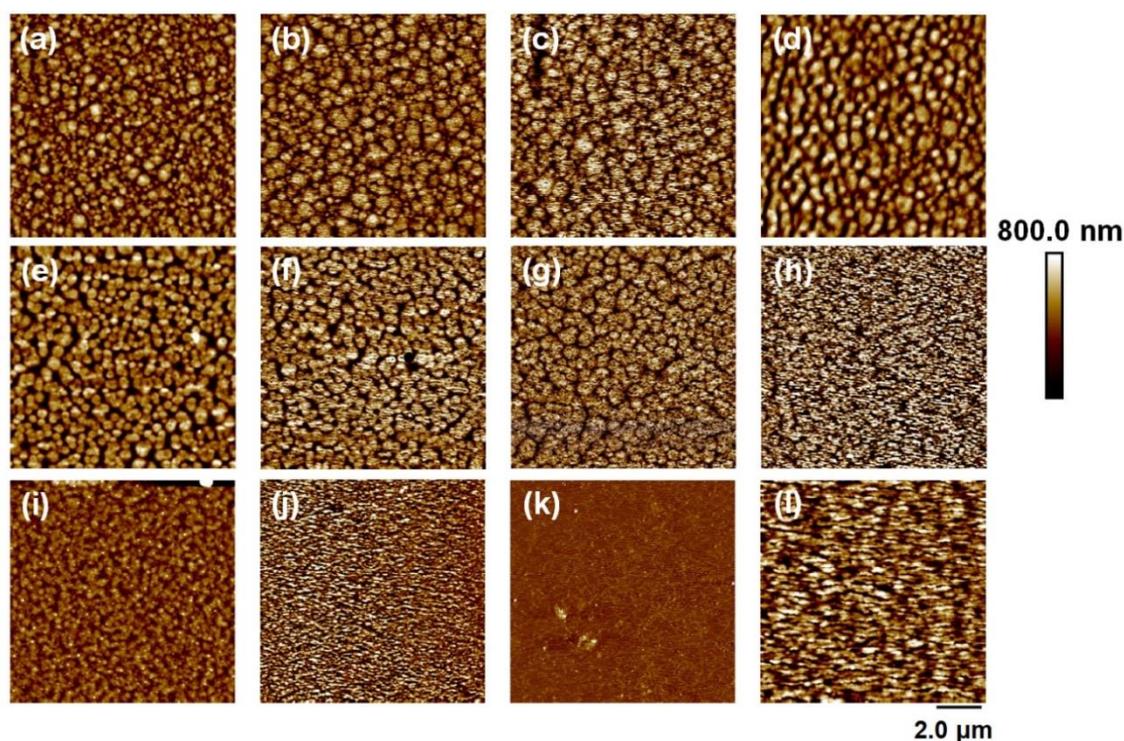


Figura 4.54 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de vidrio de PTT (fila superior): (a) antes, y después de ser irradiadas con (b) 248 mJ/cm^2 y 50000 pulsos, (c) 376 mJ/cm^2 y 20000 pulsos y (d) 441 mJ/cm^2 y 50000 pulsos; PTT/SWCNT 0.3 wt. % (fila intermedia): (e) antes, y después de ser irradiadas con (f) 376 mJ/cm^2 y 20000 pulsos, (g) 376 mJ/cm^2 y 50000 pulsos, y (h) 376 mJ/cm^2 y 100000 pulsos; y de PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (fila inferior): (i) antes, y después de ser irradiadas con (j) 376 mJ/cm^2 , (k) 525 mJ/cm^2 , y (l) 634 mJ/cm^2 , y 50000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm y una duración de pulso de 120 fs.

4.2.2.2 PTT-PTMO y sus compuestos

Los resultados obtenidos para las irradiaciones en películas delgadas del copolímero y su compuesto se presentan en la Figura 4.55. Se muestran algunas imágenes topográficas de AFM de las superficies de estos materiales (PTT-PTMO, fila superior; PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %, fila inferior) antes de ser irradiados, e irradiados a diferentes fluencias por pulso a un número de pulsos constante (50000 pulsos). Estas estructuras se formaron de manera paralela al vector de polarización del haz incidente y los periodos son cercanos a la longitud de onda de irradiación. Los valores en altura y periodo de las nanoestructuras en función

de los parámetros de irradiación obtenidos a partir de las imágenes de topografía de AFM se muestran en la Figura 4.56.

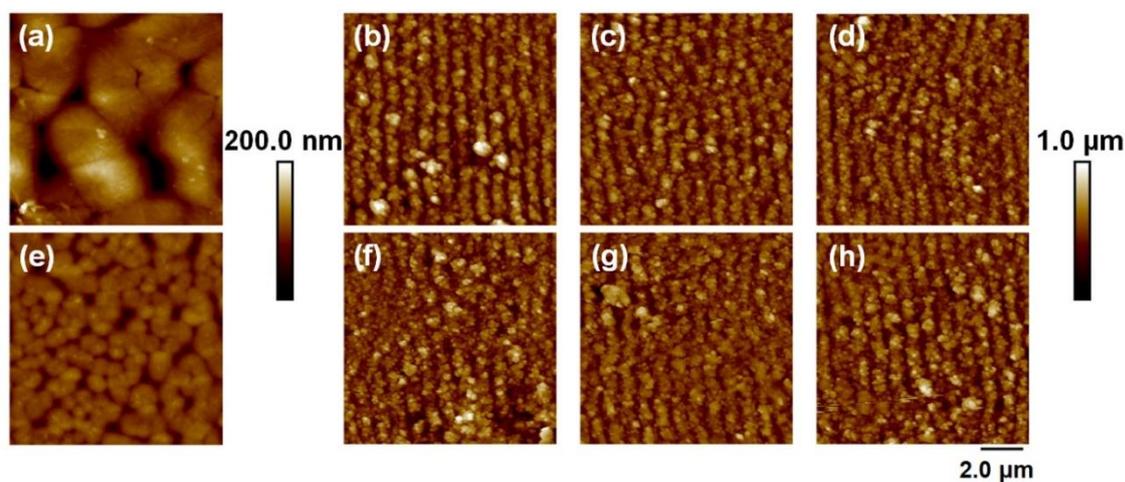


Figura 4.55 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato en silicio de PTT-PTMO (fila superior) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %: (a, e) antes, y después de ser irradiadas con una fluencia de (b, f) 52 mJ/cm², (c, g) 55 mJ/cm² y (d, h) 58 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm, 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

El análisis de la formación de las LIPSS se hace en función del número de pulsos a una fluencia por pulso fija (52 mJ/cm²) y se presenta en la Figura 4.56a. El rango de formación de las LIPSS en función del número de pulsos es ligeramente mayor para el polímero puro. No se observa una tendencia clara en el comportamiento de los valores del periodo dentro del rango para ambos materiales, manteniéndose constante alrededor de los 800 nm. Los valores de las alturas se comportan de manera diferente. Éstos aumentan paulatinamente y disminuyen conforme el número de pulsos se incrementa, para el copolímero y compuesto, respectivamente. Los valores finales para la altura se encuentran cerca de los 270 nm y los 210 nm para el polímero sin dopar y el compuesto, respectivamente.

La Figura 4.56b muestra la tendencia de los valores del periodo y la altura de las estructuras en función de la fluencia, para un número de pulsos fijo (50000 pulsos). Se observa un rango de formación similar para ambos materiales (52 - 58 mJ/cm²). Los valores en periodo y altura, en ambos casos, se mantienen constantes en todo el rango. Las

nanoestructuras alcanzan un periodo alrededor de los 800 nm y una altura cerca de los 250 nm.

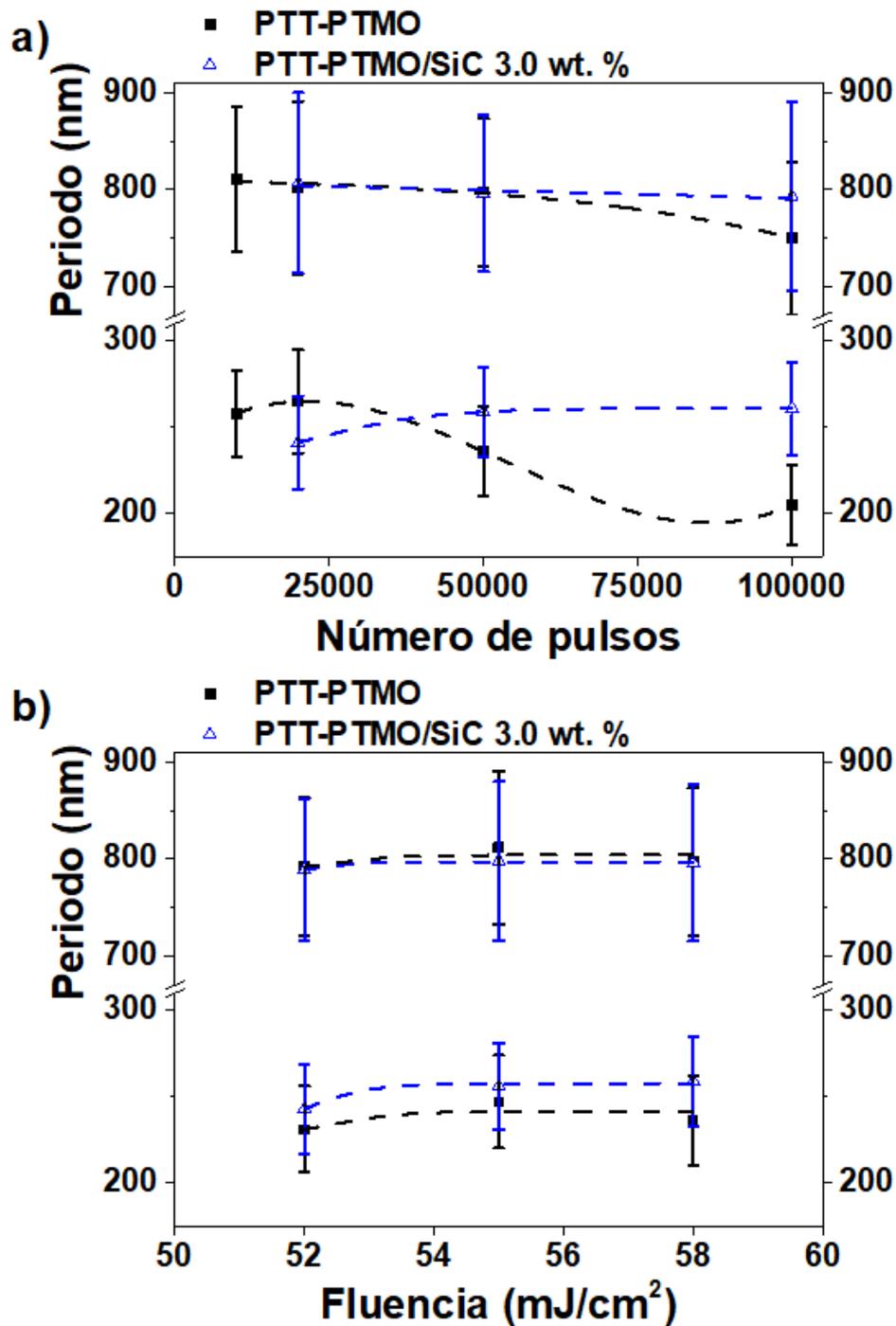


Figura 4.56 Alturas y periodos de las LIPSS inducidas en superficies de muestras de película delgada soportadas en silicio de PTT-PTMO (■) y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % (△) en función: (a) del número de pulsos a una fluencia por pulso constante de 52 mJ/cm²; y, (b) la fluencia por pulso a un número de pulsos constante de 50000 pulsos. La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm y una duración de pulso de 120 fs. Las líneas punteadas se muestran como guías visuales.

La Figura 4.57 muestra parte de los resultados obtenidos tras las irradiaciones llevadas a cabo en superficies del copolímero y el compuesto en forma de películas delgadas depositadas en sustrato de vidrio. Primeramente, las imágenes de topografía de AFM muestran una amortización de la superficie inicialmente cristalina. No se produce la formación de LSFL en ambos materiales. A diferencia de los anteriores sistemas poliméricos, tampoco se observa la aparición de HSFL tanto en el copolímero como en el compuesto.

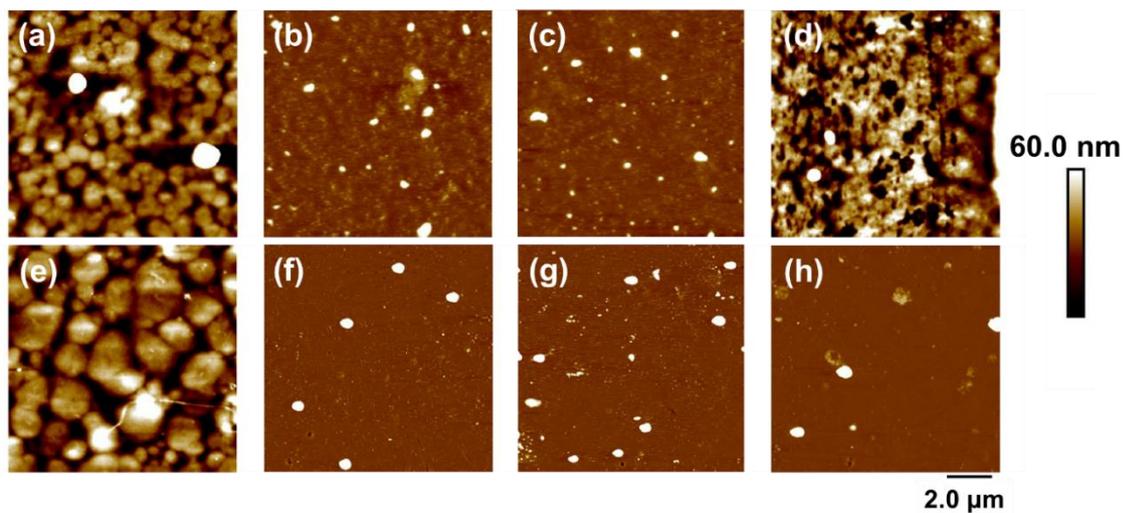


Figura 4.57 Imágenes AFM de topografía de las superficies de muestras de película delgada soportadas en sustrato de vidrio de PTT-PTMO y de PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %: (a, e) antes, y después de ser irradiadas con una fluencia de (b, f) 524 mJ/cm², (c, g) 634 mJ/cm², (d, h) 989 mJ/cm². La irradiación láser se realizó a una longitud de onda de 795 nm, 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs.

4.2.3 Mecanismos de formación de LIPSS con pulsos láser de fs

4.2.3.1 Procesos de absorción no lineal

En el estudio realizado con pulsos de fs, se comprobó la formación de nanoestructuras usando dos longitudes de onda diferentes, 265 nm y 795 nm. Los resultados muestran la posibilidad de controlar la morfología y tamaño de las estructuras a través de la longitud de onda, la fluencia y el número de pulsos. Por un lado, la irradiación con pulsos de fs-UV da lugar a la formación de nanoestructuras como resultado de mecanismos análogos a los descritos para pulsos de ns-UV, debido a que los materiales estudiados tienen un coeficiente

de absorción lineal alto a 265 nm (Tabla 3.1, sección 3.2.1). No obstante, también fue posible nanoestructurar estos materiales irradiándolos con pulsos de fs-NIR, longitud de onda a la cual la absorción lineal es insignificante (Tabla 3.1, sección 3.2.1). Por tanto, en este segundo caso, la absorción de la radiación láser por los materiales tendrá lugar por mecanismos no lineales que serán explicados con apoyo de la Figura 4.58.

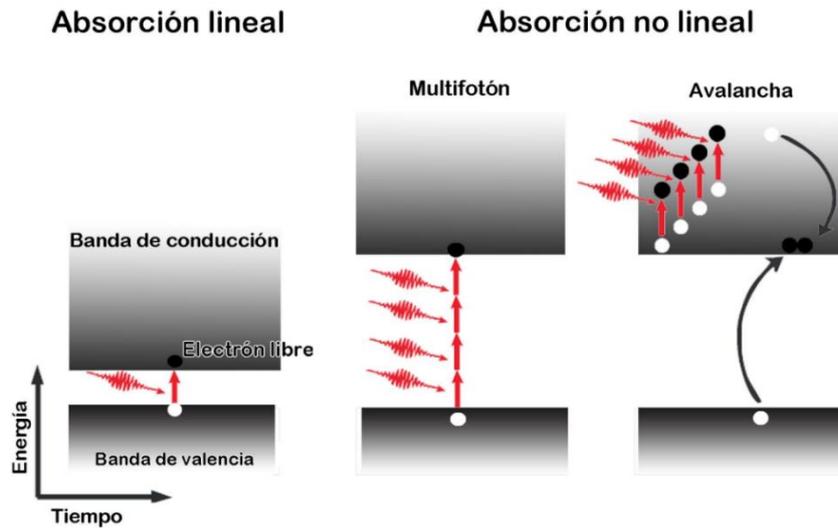


Figura 4.58 Diagrama que presenta los mecanismos de absorción en materiales dieléctricos durante el microprocesado con láseres de pulsos ultracortos: absorción lineal (izquierda), ionización multifotónica (centro) y ionización por avalancha (derecha). Figura adaptada de [32].

Al ser irradiado un material dieléctrico, si la energía del fotón incidente excede la energía de la banda prohibida, la luz puede ser absorbida por los electrones de la banda de valencia, promoviéndose a la banda de conducción [32], fenómeno que se conoce como absorción lineal.

Por otro lado, cuando la energía del fotón es menor que la energía de la banda prohibida, entonces la probabilidad de absorción lineal es muy pequeña. No obstante, en este caso, siempre que la intensidad del haz incidente sea lo suficientemente grande, existen mecanismos no lineales que permiten el trasvase de población a la banda de conducción. Se trata de la ionización multifotónica (y para altas intensidades, la ionización por efecto túnel) y la ionización por avalancha [32–34]. En el primer caso, los electrones de la banda de valencia pueden adquirir la energía suficiente para pasar a la banda de conducción mediante la absorción simultánea de varios fotones (Figura 4.58, centro). El número de fotones m que se requieren debe satisfacer la relación $mh\nu > E_g$, donde E_g , es la energía de

la banda prohibida, h , la constante de Planck, y ν es la frecuencia de la luz incidente [34]. La probabilidad de ionización por este mecanismo se incrementa con la intensidad del haz incidente (a mayor intensidad, mayor número de fotones). No obstante, a medida que esa intensidad aumenta, la barrera de potencial coulombiano que mantiene a los electrones ligados a los iones se ve contrarrestada por el efecto del campo electromagnético y se hace más débil, permitiendo que la probabilidad de que los electrones pasen a la banda de conducción por el conocido como efecto túnel aumente y se convierta en el mecanismo preponderante de ionización. [35].

Una vez que la población de electrones en la banda de conducción ha aumentado de forma significativa, entra en juego otro mecanismo de ionización no lineal, conocido como ionización por avalancha (Figura 4.58, derecha). Por este mecanismo, los electrones de la banda de conducción, en presencia aún del campo electromagnético absorben energía de éste por el mecanismo de *inverse brehmsstrahlung* que se traduce en movimientos oscilatorios con grandes amplitudes, que provocan que la probabilidad de colisión con los electrones aún ligados a los iones aumente significativamente [36]. Como resultado de esas colisiones, el intercambio de energía provocará que esos electrones ligados pasen a la banda de conducción [37,38]. Este proceso será más probable cuanto mayor sea la intensidad del láser y mayor sea la cantidad de electrones en la banda de conducción, por lo que a altas intensidades se convierte en el mecanismo de ionización predominante, produciéndose en tanto en cuanto dure el pulso láser [32,34].

Teniendo en cuenta la expresión del parámetro de Keldysh (Eq. 4.1) [35], es posible determinar el proceso de ionización que puebla inicialmente la banda de conducción para las longitudes de onda y fluencias utilizadas en esta investigación [4,5]:

$$\gamma = \left(\frac{E_i}{9.34 \cdot 10^{-20} \cdot I \cdot \lambda^2} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

donde E_i es el potencial de ionización molecular, I la intensidad pico, y λ la longitud de onda de irradiación. Esta relación permite distinguir entre procesos de ionización multifotónica ($\gamma > 1$), y por efecto túnel ($\gamma \ll 1$). Asumiendo que $E_i = 7.35$ eV para PET [39], γ tiene un valor de 12.8 para una irradiación con pulsos láser con $\lambda = 795$ nm y una fluencia de 87 mJ/cm². Por tanto, en los casos estudiados podemos afirmar que la banda

de conducción aumenta su población esencialmente por mecanismos de absorción multifotónica al irradiar con pulsos de fs-NIR.

4.2.3.2 Aumento de la temperatura superficial inducido con pulsos de fs

La formación de LIPSS con pulsos de fs requiere que la temperatura superficial durante la irradiación sobrepase la T_g o la T_m , según sea el caso. El aumento de temperatura en la muestra tras la irradiación con un solo pulso puede ser estimado por el modelo de dos temperaturas (TTM, por las siglas en inglés de *Two-Temperature Model*) [40,41]. Este modelo considera, por separado, la temperatura de los electrones y de la red. La primera se estima asumiendo que la energía del pulso incidente es transferida primero a los electrones, que a continuación transfieren a los iones por colisiones (acoplamiento electrón-fonón). Por tanto, el incremento en la temperatura, mediante el TTM, puede ser calculado por la expresión [42]:

$$\Delta T = \varepsilon_p / (\rho_0 \cdot C_p) \quad (4.2)$$

donde ε_p , es la densidad de energía del plasma al final del pulso; ρ_0 , es la densidad del material; y C_p , el calor específico del material. A su vez, ε dependerá de la densidad crítica de electrones (N_{cr}) [43], y el potencial de ionización (E_i) de la siguiente manera:

$$\varepsilon_p = N_{cr} (9/4) E_i \quad (4.3)$$

de donde

$$N_{cr} = (2\pi/\lambda)^2 m_c \cdot \varepsilon_0 / e^2 \quad (4.4)$$

siendo ε_0 , la permitividad dieléctrica en el vacío; m_c , la masa del electrón; y e , la carga del electrón.

Según la expresión anterior, el incremento de temperatura debería ser un orden de magnitud más grande para el caso de irradiación con pulsos de UV que con pulsos de NIR en virtud de la longitud de onda. Esto justifica que para inducir LIPSS usando pulsos fs-

NIR, se necesiten fluencia y número de pulsos más grandes para alcanzar las temperaturas necesarias para tal propósito [27].

4.2.3.3 Influencia de los sustratos en la formación de LIPSS con pulsos de fs-UV

Para la irradiación con pulsos de fs-UV, en la mayoría de los casos fue posible obtener nanoestructuras. De acuerdo con los resultados mostrados, no se registró una diferencia significativa entre las condiciones de irradiación utilizadas para inducir estructuras sobre los distintos sustratos de silicio, vidrio o hierro. No obstante, las fluencias necesarias para inducir LIPSS en películas autoportadas y soportadas en polímero fueron menores que las necesarias para formar estructuras en las muestras soportadas en el resto de sustratos.

Al incidir la luz en un material, la absorción decae en función de la profundidad [44]. La profundidad de penetración óptica (δ), depende del coeficiente de absorción lineal del material α y está definida por la expresión $\delta=1/\alpha$, que es la profundidad máxima a la cual la intensidad de la luz transmitida decae en $1/e$ de su valor inicial. En este estudio, para los coeficientes de absorción mostrados en la Tabla 3.1 (sección 3.2.1) se calcula una profundidad de penetración óptica de *ca.* 500 nm con una longitud de onda de excitación de 265 nm. Esta δ es aproximadamente entre dos y cinco veces mayor que los espesores de las películas delgadas estudiadas (Tabla 2.2, sección 2.2.2). Por tanto, es posible que, a pesar de que la mayor parte de la radiación sea absorbida en los primeros nanómetros del material, el remanente sea absorbido por el resto del volumen irradiado. En este punto, tomando en cuenta que la absorción conlleva un aumento en la temperatura, el calor transferido al sustrato será disipado por éste. Como se muestra en la Tabla 4.4, las conductividades térmicas de los materiales de los sustratos de silicio, vidrio y hierro son al menos diez veces más grandes que la del sustrato de PET. Por consiguiente, las fluencias necesarias para nanoestructurar los materiales autoportados y soportados en el sustrato de PET son menores que aquellas para las cuales se forman las estructuras periódicas en superficies soportadas en el resto de los sustratos, lo que puede atribuirse a sus valores más altos de conductividad térmica. Esto implicaría una mayor y más rápida evacuación de calor en el volumen, lo que provoca un enfriamiento más rápido

de la superficie y que el mecanismo de retroalimentación involucrado en la formación de las nanoestructuras sea menos efectivo.

Tabla 4.4 Conductividades térmicas y coeficientes de absorción lineal (265 y 795 nm) de los diferentes sustratos usados como soporte para las películas delgadas de los diferentes materiales poliméricos estudiados.

Tipo de sustrato	Conductividad térmica (W/m · K)	Coefficiente de absorción lineal 265 nm (cm⁻¹)	Coefficiente de absorción lineal 795 nm (cm⁻¹)
Silicio	156.0 [45]	2.06 x10 ⁶ [46]	1080.2 [46]
Vidrio	1.38 [47]	458.08 [48]	ca. 0 [48]
Hierro	80.0 [49]	1.23 x10 ⁶ [50]	1.63 x10 ⁶ [50]
PET	0.15 [51]	2.0 x10 ⁴	473.7

4.2.3.4 Influencia de los sustratos en la formación de LIPSS con pulsos de fs-NIR

Para las superficies irradiadas con pulsos de fs-NIR, fue posible la formación de LSFL cuando las muestras están soportadas en silicio, y de LSFL y HSFL cuando los materiales están soportados en vidrio. En el caso de los materiales soportados en el resto de sustratos o presentados como películas autosoportadas, no se obtienen estructuras periódicas, lo que revela la influencia de los sustratos en la formación de LIPSS.

Sustratos de silicio y vidrio

Una posible explicación para la formación de LIPSS en los sustratos de silicio y vidrio se basa en la excitación de SPPs (plasmones polaritones superficiales por las siglas en inglés de *Surface Plasmon Polaritons*) y la influencia de la rugosidad de las películas poliméricas [52,53]. Huang *et. al* [53], combinan la teoría de Sipe con el modelo de Drude,

para afirmar que las estructuras se generan por la interacción del haz incidente con una onda electromagnética asociada a la excitación de SPPs generados por la rugosidad de la superficie, cuando ésta tiene dimensiones muy pequeñas en comparación con la longitud de onda incidente ($R_a \ll \lambda$). Según ellos, es posible inducir este tipo de excitación en materiales que no presentan actividad “plasmónica” (dieléctricos y semiconductores) cuando son irradiados a bajas intensidades con pulsos ultracortos. Durante los primeros instantes en el proceso de formación de LIPSS, este tipo de materiales presentan cambios transitorios de su constante dieléctrica, adquiriendo un carácter metálico ($\text{Re}(\epsilon) < 0$), condición que permite la excitación de SPPs, una vez que se exceda un umbral en la densidad crítica de electrones en la banda de conducción.

En este contexto, el periodo de las estructuras generadas se puede calcular de la siguiente manera [53,54]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\frac{\lambda}{\lambda_s} \pm \sin \theta} \quad (4.5)$$

siendo λ_s , la longitud de onda del SPP; λ , la longitud de onda del haz incidente; y θ , el ángulo de incidencia. A incidencia normal ($\theta = 0$), la ecuación 4.5 se convierte en:

$$\Lambda = \lambda_s \quad (4.6)$$

condición en la cual las LIPSS tienen un periodo igual a la longitud de onda de la SPP excitada. A su vez, λ_s puede ser determinada por:

$$\lambda_s = \lambda \left(\frac{\epsilon' + \epsilon_d}{\epsilon' \cdot \epsilon_d} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

donde ϵ_d , es la función dieléctrica del medio aislante y ϵ' , es la parte real de la función dieléctrica del metal, la cual debe ser menor que cero. Para el caso de materiales semiconductores y dieléctricos, ϵ' es mayor a cero para frecuencias en el rango óptico. Como se mencionó anteriormente, las SPPs pueden ser generadas en tales materiales vía excitación no lineal con pulsos ultracortos, los cuales proveen las cargas necesarias para inducir un estado metálico transitorio en el material. En este caso, la ϵ' puede ser determinada como:

$$\varepsilon' = \text{Re} \left[\varepsilon - \frac{\omega_p^2}{\omega (\omega + i\Gamma)} \right] \quad (4.8)$$

donde ε , es la función dieléctrica del material sin excitar; Γ , es la frecuencia de colisión del electrón; y ω_p , es la frecuencia del plasma. Esta última depende, a su vez, de la densidad de carga N_c de la siguiente manera:

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 N_c}{m_{\text{eff}} \cdot m_e \cdot \varepsilon_0} \quad (4.9)$$

siendo m_{eff} , la masa efectiva de las cargas; m_e , la masa del electrón; e , la carga del electrón; y ε_0 , la permitividad del vacío. Si la fluencia láser y el orden del proceso de absorción m , responsable de la generación de cargas libres, se conocen, el valor de N_c puede ser calculado para este tipo de materiales usando la expresión:

$$N_c = \frac{\alpha_m F^m (1 - R)^m}{m^{3/2} \pi^{(m-1)/2} h \nu t_0^{m-1}} \quad (4.10)$$

donde α_m , es el m -ésimo orden del coeficiente de absorción; F , es la fluencia; R , es la reflectividad; h , es la constante de Planck; ν , es la frecuencia del fotón de la radiación incidente; y t_0 , es la duración del pulso.

Por otro lado, aunque usando pulsos de ns, Nürnberger *et. al* [55], estudiaron la formación de LSFL en capas delgadas de SiO₂ depositadas en un sustrato de silicio. En este caso, se encontró que la orientación y el periodo de las estructuras está influenciado por el espesor de la película de SiO₂ y por la generación de SPPs en las interfaces aire/silicio y SiO₂/silicio. Concluyen que se activa un estado transitorio metálico en el silicio durante la irradiación láser, debido a que una capa muy fina de éste, momentáneamente, se convierte en silicio fundido. Tal transición permite la propagación de SPPs en las interfaces antes mencionadas. Este estudio puede servir de base para ayudar a dar explicación sobre la formación de LIPSS en las películas delgadas de los diferentes materiales poliméricos estudiados en este trabajo, depositados en silicio y vidrio. Durante los primeros instantes de la irradiación con pulsos fs-NIR, parte de la radiación se transmitirá a través del polímero debido a su bajo coeficiente de absorción lineal. En esta primera parte del proceso, se absorbe parte de la radiación por el sustrato, contribuyendo a la excitación de SPPs en la interfaz polímero/sustrato y ésta a su vez, contribuirá a la posterior formación de

estructuras. Tal contribución dependerá del tipo de material del que está hecho el sustrato como se explica a continuación.

En cuanto a la formación de LSFL y HSFL, cuando las muestras están depositadas en vidrio, es posible utilizar una combinación de las aproximaciones de Nürnberger *et. al* [55], y de Huang *et. al* [53], para explicar el fenómeno. En este caso, se considera que la interfaz polímero/vidrio podría soportar SPPs bajo irradiación de pulsos de fs-NIR. Durante los primeros instantes de la irradiación, la luz láser transmitida a través del polímero incidirá sobre el sustrato de vidrio. Las condiciones de irradiación permitirán que la parte real de la función dieléctrica adquiera valores negativos producto de un aumento en los valores de N_c (ecuación 4.10) [54]. A esta longitud de onda de irradiación, el proceso es fuertemente no lineal, lo cual requiere conocer el orden del proceso de absorción multifotónica. Dado que no se conoce la composición química del vidrio usado como sustrato, se considera para realizar estos cálculos, un sustrato de *fused silica*, debido a que es un material muy conocido y caracterizado en condiciones similares de irradiación con pulsos de fs-NIR. Usando la ecuación 4.8, se calculan los cambios en ϵ' en función de la fluencia láser considerando una absorción multifotónica de orden $m = 6$ utilizando los datos obtenidos de [56,57] (Figura 4.59).

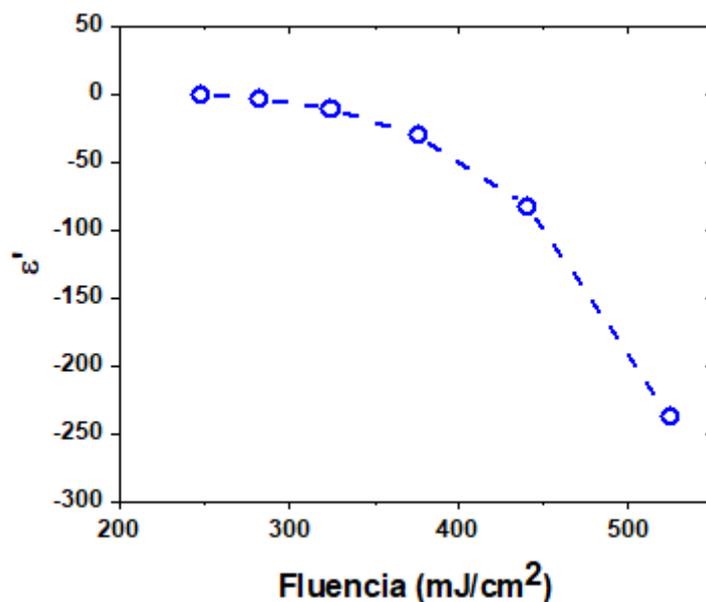


Figura 4.59 Variación de la parte real de la función dieléctrica ϵ' de *fused silica* como función de la fluencia láser incidente. El cálculo se realizó usando la ecuación 4.8 a partir de los datos obtenidos en [56,57].

Se puede observar que, conforme se usan fluencias más altas, se obtienen valores cada vez más negativos de ϵ' . Este carácter metálico inducido en el sustrato conduce a la propagación de SPPs en la interfaz polímero/vidrio. En este caso, la formación de LSFL o HSFL, o ambas, dependerá de la fluencia. Para *fused silica* (Tabla 1.1, sección 1.4), se ha reportado la formación de HSFL perpendiculares a la polarización de la radiación incidente. Por tanto, es posible pensar que, a fluencias más bajas, la dirección de propagación de la SPP excitada en la interfaz está dictaminada por el sustrato de vidrio. Esta SPP generada interferirá con la radiación incidente, creando una distribución inhomogénea de la energía que, a su vez, se transferirá parcialmente al polímero, en cantidad suficiente para que sus cadenas poliméricas alcancen la temperatura necesaria, se reorganicen y se estructure el material perpendicularmente a la polarización. Al seguir irradiando, este efecto se hará más efectivo debido al proceso de retroalimentación, obteniendo como resultado final, la formación de HSFL en el polímero. Conforme se utilizan fluencias más altas, la influencia del vidrio en la dirección de propagación de las SPPs generadas perderá protagonismo, mientras que el polímero lo ganará. En este contexto, se hará mayor la presencia de LSFL, obteniendo sólo la formación de este tipo de estructuras periódicas al final del rango de fluencias utilizado.

Para superficies soportadas en silicio, el proceso debe ser idéntico al de las muestras polímero/vidrio. Sin embargo, en esta ocasión, se necesita tener en consideración parámetros diferentes, tanto en las condiciones de irradiación como en las propiedades del material polimérico y el sustrato. En este caso, la absorción de la radiación por parte del silicio dará lugar a SPPs cuya longitud de penetración será mayor que el espesor de la película polimérica (195 ± 14 nm) y, consecuentemente, la interferencia con la radiación incidente, provocando, de nuevo, la formación de LSFL.

Para comprobar que el nanoestructurado se produce verdaderamente en el polímero y no en los sustratos, se procedió a eliminar la capa polimérica del sustrato de vidrio. Se eligió PET como material de prueba y una condición de irradiación representativa de formación de LIPSS para este sustrato. Se llevó a cabo una irradiación usando 50000 pulsos y una fluencia de 248 mJ/cm^2 (Figura 4.60a), parámetros para los que se observa la formación de HSFL. Posteriormente, las muestras se sumergieron en ácido trifluoroacético en baño de ultrasonidos durante 20 minutos, tiempo suficiente para garantizar la mayoría de la eliminación de la capa. Los resultados se muestran en la Figura 4.60b.

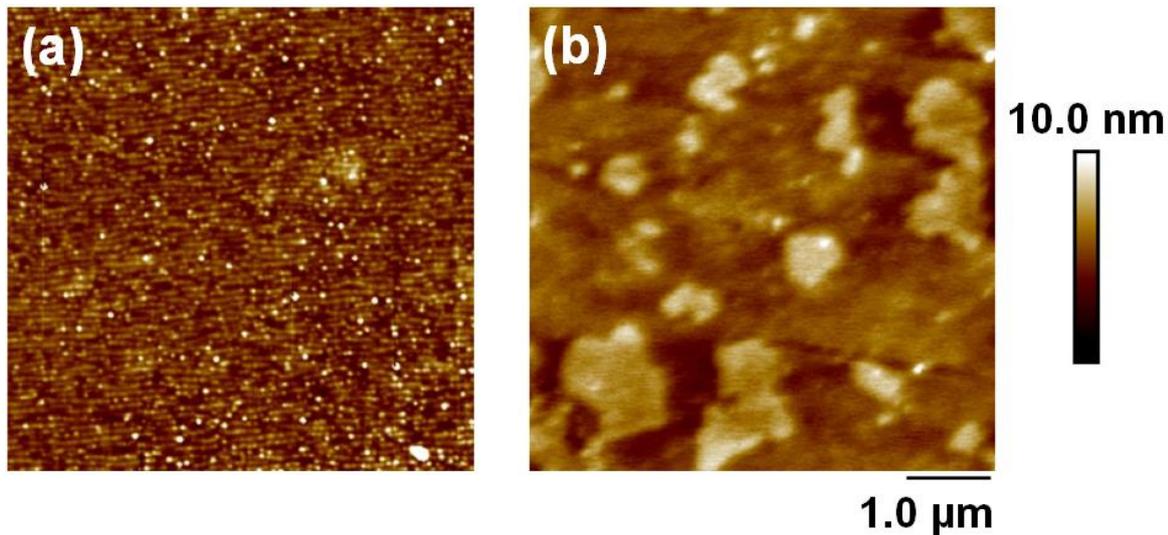


Figura 4.60 a) Película delgada de PET soportada en vidrio irradiada con 248 mJ/cm^2 , a una longitud de onda de 795 nm , 50000 pulsos y una duración de pulso de 120 fs ; b) Imagen del sustrato de vidrio de la zona irradiada antes mencionada después de ser removida la capa polimérica con ácido trifluoroacético en un baño de ultrasonidos durante 20 minutos.

Se puede observar que hubo una remoción total de polímero y, también, que no se induce ningún tipo de estructuración en la superficie del sustrato en la misma zona donde se produjo la formación de LIPSS. Por tanto, se puede concluir que las estructuras periódicas se forman sin lugar a duda en la capa de material polimérico. Los sustratos sirven como motores de incubación, y debido a su naturaleza óptica no sólo tienen gran influencia en la fluencia necesaria para inducir el nanoestructurado, sino también en la orientación de las estructuras.

Sustratos de hierro, PET y películas autoportadas

Por otra parte, la ausencia de LIPSS en muestras soportadas en hierro y PET y muestras autoportadas de todos los materiales debe ser explicada de otra forma. Para las muestras soportadas en hierro, esa ausencia se puede explicar como consecuencia de su rugosidad [44]. Es bien sabido que la absorción de la radiación en una superficie aumenta cuanto menor es la razón entre las dimensiones típicas de su rugosidad R_a y la longitud de onda de la radiación incidente. Si la rugosidad es mucho menor que la longitud de onda ($R_a \ll \lambda$), aumentará la posibilidad de absorción de la luz por el material, lo que dará lugar

a fenómenos como la propagación de SPPs o la reducción de la reflectividad de la superficie.

De acuerdo con la Tabla 2.2 (sección 2.2.2), las películas poliméricas soportadas en hierro muestran valores altos de R_a comparadas con el resto de sustratos, alcanzando incluso valores alrededor de los 50 nm. Esto supondría que el sustrato tiene un valor alto de R_a . En este caso, no podemos afirmar que $R_a \ll \lambda$, por lo que fenómenos como la propagación de SPPs son improbables. También, puede existir la posibilidad que exista un proceso de disipación en volumen de las SPPs a causa de la rugosidad [58]. Por ambos motivos, consecuentemente, no se produce la formación de LIPSS.

Las muestras soportadas en PET y autoportadas son, a efectos de esta discusión, similares, es decir existe un material polimérico con características semejantes a lo largo de todo el volumen. Por tanto, la luz incidente no se encontrará con ningún otro tipo de material, como son los sustratos de silicio, vidrio o hierro, que contribuya a generar fenómenos de incubación. La formación o no de LIPSS dependerá exclusivamente de las características del proceso de absorción no lineal del material. Teniendo en cuenta que estos materiales absorben linealmente de forma eficiente a longitudes de onda en el UV, se deduce que la absorción en el NIR será un proceso a varios fotones, lo que requerirá mayores fluencias para inducir la promoción de un número relevante de electrones a la banda de conducción. Dado el carácter fuertemente no lineal del proceso, es probable que o bien el proceso degenera en la ablación del polímero (sección 4.3) o, en cualquier caso, que el intervalo de fluencias para la formación de LIPSS sea tan estrecho que no hayamos podido discriminarlo en nuestro estudio.

4.3 Condiciones óptimas de formación de LIPSS

Posterior a este capítulo, se llevará a cabo la caracterización de las propiedades físicoquímicas y nanomecánicas de las estructuras inducidas. Por tanto, es necesario preparar muestras irradiadas en los distintos escenarios de irradiación (ns-UV, fs-UV y fs-NIR) de los diferentes materiales para realizar la caracterización de las mencionadas propiedades. Hacer las pruebas usando las diferentes condiciones de irradiación de los estudios sistemáticos presentados en este capítulo, sería una tarea casi imposible e implicaría un gasto enorme de tiempo y material. Por consiguiente, a partir de los resultados

se ha elegido una condición representativa de las condiciones óptimas de irradiación para cada uno de los sistemas polímero neto/compuesto, a fin de comparar los resultados de la caracterización de las propiedades fisicoquímicas y nanomecánicas de los polímeros puros y sus materiales reforzados. Para las muestras irradiadas con fs-UV, tales condiciones se eligieron tanto para muestras auto soportadas como para muestras soportadas en un sustrato, en este caso se eligió silicio. Estas condiciones se resumen en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Condiciones óptimas de irradiación de los diferentes materiales para la preparación de muestras para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas y nanomecánicas de las LIPSS en los diferentes materiales.

Materiales	Tipo de irradiación	Tipo de muestra	Fluencia (mJ/cm²)	Número de pulsos
PET PET/EG 0.4 wt. %	ns-UV	Autosoportada	8	3000
	fs-UV	Autosoportada	9.4	5000
	fs-UV	Soportada silicio	13.8	1000
	fs-NIR	Soportada silicio	87	10000
PTT PTT/SWNT 0.3 wt. % PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	ns-UV	Autosoportada	11	3000
	fs-UV	Autosoportada	7.4	2000
	fs-UV	Soportada silicio	12.3	5000
	fs-NIR	Soportada silicio	62	20000
PTT-PTMO PTT-PTMO /SiC 3.0 wt. %.	ns-UV	Autosoportada	11	3000
	fs-UV	Autosoportada	9.4	5000
	fs-UV	Soportada silicio	13	5000
	fs-NIR	Soportada silicio	52	20000

4.4 Referencias

- [1] M. Csete and Z. Bor, *Appl. Surf. Sci.* **133**, 5 (1998).
- [2] E. Rebollar, S. Pérez, J. J. Hernández, I. Martín-Fabiani, D. R. Rueda, T. A. Ezquerra, and M. Castillejo, *Langmuir* **27**, 5596 (2011).
- [3] E. Rebollar, S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerra, J. P. García-Ruiz, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17551 (2014).
- [4] E. Rebollar, J. R. Vázquez de Aldana, J. A. Pérez-Hernández, T. A. Ezquerra, P. Moreno, and M. Castillejo, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 41106 (2012).
- [5] E. Rebollar, J. R. Vázquez de Aldana, I. Martín-Fabiani, M. Hernández, D. R. Rueda, T. A. Ezquerra, C. Domingo, P. Moreno, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11287 (2013).
- [6] E. Rebollar, M. Castillejo, and T. A. Ezquerra, *Eur. Polym. J.* **73**, 162 (2015).
- [7] S. Pérez, E. Rebollar, M. Oujja, M. Martín, and M. Castillejo, *Appl. Phys. A* **110**, 683 (2013).
- [8] M. Li, Q. H. Lu, J. Yin, Y. Sui, G. Li, Y. Qian, and Z. G. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **193**, 46 (2002).
- [9] G. D. Tsibidis, C. Fotakis, and E. Stratakis, *Phys. Rev. B* **92**, 41405 (2015).
- [10] E. Rebollar, D. R. Rueda, I. Martín-Fabiani, Á. Rodríguez-Rodríguez, M.-C. García-Gutiérrez, G. Portale, M. Castillejo, and T. A. Ezquerra, *Langmuir* **31**, 3973 (2015).
- [11] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. Van Driel, *Phys. Rev. B* **27**, 1141 (1983).
- [12] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wähmer, and E. E. B. Campbell, *Appl. Surf. Sci.* **120**, 65 (1997).
- [13] M. T. Hung, O. Choi, Y. S. Ju, and H. T. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 4 (2006).
- [14] B. Debelak and K. Lafdi, *Carbon N. Y.* **45**, 1727 (2007).
- [15] S. R. Kim, M. Poostforush, J. H. Kim, and S. G. Lee, *Express Polym. Lett.* **6**, 476 (2012).
- [16] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.* **36**, 638 (2011).

- [17] S. Paszkiewicz, I. Pawelec, A. Szymczyk, and Z. Roslaniec, *Polimery* **61**, 172 (2016).
- [18] J. E. Mark, editor, *Physical Properties of Polymers Handbook* (Springer New York, New York, NY, 2007).
- [19] A. Nasir, A. Kausar, and A. Younus, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **54**, 750 (2015).
- [20] M. Castillejo, T. A. Ezquerro, M. Martín, M. Oujja, S. Pérez, and E. Rebollar, *AIP Conf. Proc.* **1464**, 372 (2012).
- [21] I. Martín-Fabiani, E. Rebollar, S. Pérez, D. R. Rueda, M. C. García-Gutiérrez, A. Szymczyk, Z. Roslaniec, M. Castillejo, and T. A. Ezquerro, *Langmuir* **28**, 7938 (2012).
- [22] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, R. Pilawka, B. Przybyszewski, A. Czulak, and Z. Roslaniec, *Adv. Polym. Technol.* **36**, 236 (2017).
- [23] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, X. M. Sui, H. D. Wagner, A. Linares, T. A. Ezquerro, and Z. Roslaniec, *Compos. Sci. Technol.* **118**, 72 (2015).
- [24] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry* (Springer, 2000).
- [25] J. Cui, Á. Rodríguez-Rodríguez, M. Hernández, M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, M. Castillejo, D. Moseguí González, P. Müller-Buschbaum, T. A. Ezquerro, and E. Rebollar, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 31894 (2016).
- [26] Z. Jiang, *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 917 (2015).
- [27] M. Castillejo, P. M. Ossi, and L. Zhigilei, *Lasers in Materials Science* (Springer International Publishing, 2014).
- [28] Á. Rodríguez-Rodríguez, E. Rebollar, M. Soccio, T. A. Ezquerro, D. R. Rueda, J. V. Garcia-Ramos, M. Castillejo, and M. C. Garcia-Gutierrez, *Macromolecules* **48**, 4024 (2015).
- [29] I. Martín-Fabiani, E. Rebollar, M. C. García-Gutiérrez, D. R. Rueda, M. Castillejo, and T. A. Ezquerro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 3162 (2015).
- [30] S. Paszkiewicz, I. Taraghi, A. Szymczyk, A. Huczko, M. Kurcz, B. Przybyszewski, R. Stanik, A. Linares, T. A. Ezquerro, and Z. Roslaniec, *Compos. Sci. Technol.* **146**, 20 (2017).
- [31] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, 1991).
- [32] L. Cerami, E. Mazur, S. Nolte, and C. B. Schaffer, in *Ultrafast Nonlinear Opt.* (Springer International Publishing, Heidelberg, 2013), pp. 287–321.

- [33] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, *Meas. Sci. Technol.* **12**, 1784 (2001).
- [34] S. M. Eaton, G. Cerullo, and R. Osellame, *Top. Appl. Phys.* **123**, 3 (2012).
- [35] L. V Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [36] M. D. Feit, A. M. Komashko, and A. M. Rubenchik, *Appl. Phys. A* **79**, 1657 (2004).
- [37] A. P. Joglekar, H.-H. Liu, E. Meyhöfer, G. Mourou, and A. J. Hunt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 5856 (2004).
- [38] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, *Phys. Rev. B* **53**, 1749 (1996).
- [39] N. R. Rajopadhye and S. V. Bhoraskar, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 603 (1986).
- [40] M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, and P. R. Levashov, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6343 (2007).
- [41] T. J. Derrien, T. Sarnet, M. Sentis, and T. E. Itina, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **12**, 610 (2010).
- [42] S. Gaspard, M. Oujja, R. de Nalda, C. Abrusci, F. Catalina, L. Bañares, S. Lazare, and M. Castillejo, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1179 (2007).
- [43] A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **81**, 1015 (2005).
- [44] M. S. Brown and C. B. Arnold, in *Laser Precis. Microfabr.* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010), pp. 91–120.
- [45] C. Prakash, *Microelectron. Reliab.* **18**, 333 (1978).
- [46] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [47] B. H. W. S. De Jong, R. G. C. Beerkens, and P. A. Van Nijnatten, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000), p. 89.
- [48] L. Gao, R. Lemarchand, and M. Lequime, *J. Eur. Opt. Soc.* **8**, 13010 (2013).
- [49] R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. E. Liley, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. Bur. Stand.* **8** 93 (1966).
- [50] W. S. M. Werner, K. Glantschnig, and C. Ambrosch-Draxl, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**, 1013 (2009).
- [51] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook* (2007).

- [52] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger, *J. Appl. Phys.* **106**, 104910 (2009).
- [53] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, *ACS Nano* **3**, 4062 (2009).
- [54] S. K. Das, H. Messaoudi, A. Debroy, E. McGlynn, and R. Grunwald, *Opt. Mater. Express* **3**, 1705 (2013).
- [55] P. Nürnberger, H. M. Reinhardt, H. C. Kim, E. Pfeifer, M. Kroll, S. Müller, F. Yang, and N. A. Hampp, *Appl. Surf. Sci.* **425**, 682 (2017).
- [56] A. Q. Wu, I. H. Chowdhury, and X. Xu, *Phys. Rev. B* **72**, 85128 (2005).
- [57] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2248 (1995).
- [58] A. A. Maradudin, I. Simonsen, T. A. Leskova, and E. R. Méndez, *Phys. B Condens. Matter* **296**, 85 (2001).

5 Propiedades fisicoquímicas de las superficies con LIPSS

La importancia de la fabricación de nanoestructuras en las superficies de materiales de base polimérica reside, principalmente, en sus potenciales aplicaciones. A su vez, éstas dependen en gran medida de las modificaciones propiciadas en las propiedades superficiales que presenten estos materiales tras la irradiación con láser. Se ha reportado que la presencia de LIPSS produce una modificación de las propiedades fisicoquímicas a nivel superficial, conllevando, por ejemplo, importantes cambios en su mojabilidad [1,2], comportamiento eléctrico [3,4], biocompatibilidad [1,5], etc.

En esta parte de la presente memoria se estudia el comportamiento de algunas de las propiedades fisicoquímicas de las superficies estructuradas tras la irradiación con las diferentes fuentes láser, con los parámetros descritos en el capítulo anterior que proporcionaban las condiciones óptimas para la obtención de LIPSS (Tabla 4.5, sección 4.3). Las técnicas de caracterización utilizadas para este propósito, a saber, medida del ángulo de contacto, determinación de la fuerza de adhesión mediante la técnica de punta coloidal en AFM y espectroscopia Raman, se describieron en el Capítulo 3. El capítulo se organiza en tres secciones que sirven para presentar los resultados del análisis con dichas técnicas de las superficies con LIPSS. Al final de cada una de ellas, se presenta la discusión de los cambios producidos en las propiedades de las superficies por la aparición de las nanoestructuras, indagando en los factores y procesos generadores de dichos cambios.

5.1 Modificación química tras la irradiación láser

Se utilizó la técnica de espectroscopia Raman con el fin de identificar diferencias entre los polímeros netos y sus compuestos, y de encontrar posibles modificaciones químicas tras el nanoestructurado del material. Los rangos de medición varían entre los diferentes sistemas, lo cual tiene el propósito de abarcar la detección de las bandas características de los polímeros sin reforzar y de sus respectivos nanoaditivos.

Para películas autoportadas de PET y su compuesto, se obtuvieron espectros Raman, en un rango de $500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, para las muestras antes y después de ser irradiadas con pulsos de ns-UV. Los resultados se muestran en la Figura 5.1. Las bandas Raman características del PET se encuentran en cada uno de los espectros [6,7], y se listan en la Tabla 5.1. Respecto a los espectros de PET/EG 0.4 wt. %, se observa la aparición de nuevas bandas y otras experimentan cambios de forma en comparación con los espectros de PET. Por ejemplo, los picos que se posicionan en 1095 cm^{-1} y 1117 cm^{-1} que conforman un “hombro” en el espectro de PET, se convierten en dos bandas definidas en la señal Raman del compuesto. Por otro lado y como era de esperar, en los espectros del compuesto aparece una banda localizada en 1582 cm^{-1} , que corresponde a la característica banda G del grafito [8]. Esta banda es claramente visible a pesar de que se superpone parcialmente con el pico correspondiente al carbonilo del polímero.

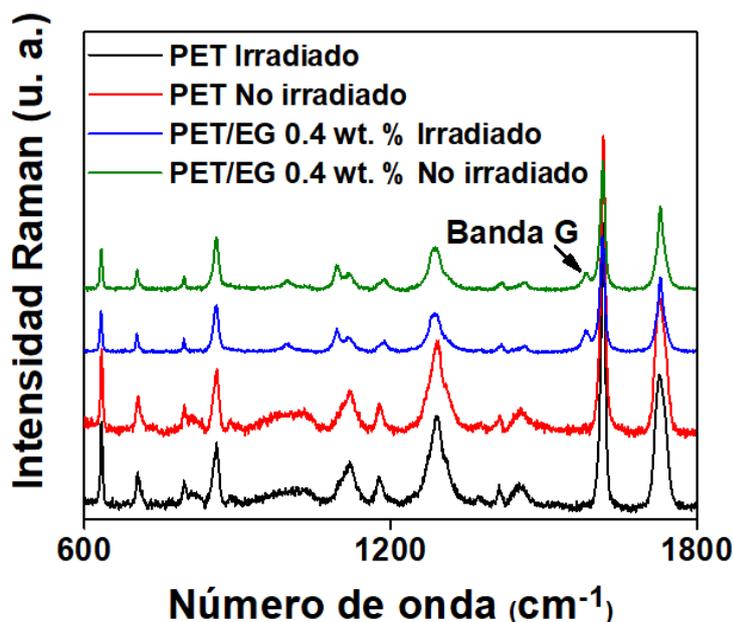


Figura 5.1 Espectros Raman de superficies autoportadas de PET y PET/EG 0.4 wt. %. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

Está documentado que las bandas detectadas en 1095 cm^{-1} y 1117 cm^{-1} son sensibles a la cristalinidad de las muestras de PET [9]. Por un lado, la señal en forma de hombro con un pico en 1117 cm^{-1} describe el carácter amorfo de las películas del polímero sin dopar. El surgimiento de dos bandas localizadas en 1095 cm^{-1} y 1117 cm^{-1} indica un incremento en el contenido cristalino en la matriz polimérica del compuesto, como ya se había

observado en los resultados de XRD. También es importante señalar que la intensidad, la posición y la forma de estas bandas se mantienen iguales después de la irradiación, lo que significa que no hay un cambio en la cristalinidad de las muestras durante la formación de LIPSS. Por otro lado, en el análisis de los espectros de PET/EG 0.4 wt. % se necesita tomar en cuenta las bandas Raman referentes a los materiales grafiticos. Como se esperaba, lo más significativo es la aparición de la banda G en este rango de detección ($500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$), la cual es originada por el estiramiento del enlace C – C (modo E_{2g}) [8].

Tabla 5.1 Asignación de las principales bandas Raman para PET [6,7].

Números de onda (cm^{-1})	Asignación
1116	Enlaces éster C(O)–O y etilén glicol C–C
1178	Anillo en el plano, enlace C–H y alargamiento de C–C
1290	Alargamiento de C(O)–O
1308	Doblamiento del anillo CH en el plano
1414	Doblamiento de CCH y OCH
1452	Doblamiento de CH_2 y OCH
1615	Modo 8a del anillo (notación de Wilson)
1726	Vibración del alargamiento de C=O

Los espectros Raman correspondientes a PTT y sus compuestos fueron obtenidos en el rango de $300 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, en superficies antes y después de ser nanoestructuradas con pulsos de ns-UV. Tales espectros se muestran en la Figura 5.2. En el caso de PTT, se observan las típicas bandas asignadas al polímero [6,10]. La asignación de estas bandas se resume en la Tabla 5.2. En los espectros Raman del polímero reforzado, se pueden observar los picos referentes a las bandas grafiticas G y G' localizadas alrededor de 1580 cm^{-1} y 2600 cm^{-1} , respectivamente [11]. Al igual que en el caso de PET, la banda grafitica D, localizada en 1350 cm^{-1} no se distingue claramente ya que solapa con otras bandas adscritas a la matriz polimérica. No obstante, la baja intensidad de esta banda, en comparación con la de la banda G, indica que los SWCNT son de una alta pureza. En caso contrario, un bajo valor en la intensidad de la banda G se atribuye a una cantidad considerable de impurezas carbonosas [12]. Además de estas bandas, claramente se observan los picos Raman que corresponden a los modos de respiración radial (RBM, por las siglas en inglés de *Radial*

Breathing Modes) en la región de 200-300 cm^{-1} . Estos modos corresponden a la vibración coherente de los átomos de carbono en la dirección radial de los nanotubos y dependen, principalmente, de su diámetro [13,14] y de la aglomeración entre éstos [15,16].

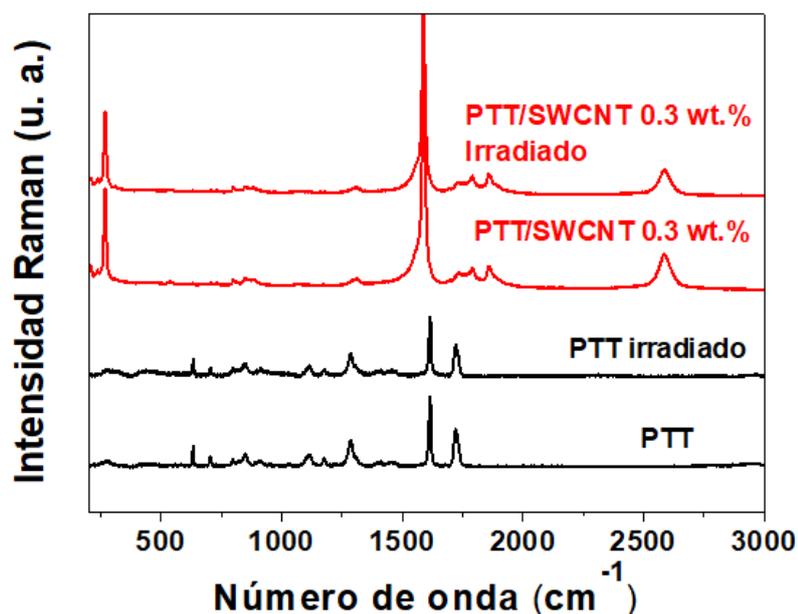


Figura 5.2 Espectros Raman de superficies autoportadas de PTT y PTT/SWCNT 0.3 wt. %. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

Tabla 5.2 Asignación de las principales bandas Raman para PTT [6,10].

Números de onda (cm^{-1})	Asignación
1116	Enlaces éster C(O)-O y etilén glicol C-C
1178	Anillo en el plano, enlace C-H y alargamiento de C-C
1290	Alargamiento de C(O)-O
1308	Doblamiento del anillo CH en el plano
1414	Doblamiento de CCH y OCH
1452	Doblamiento de CH ₂ y OCH
1615	Modo 8a del anillo (notación de Wilson)
1726	Vibración del alargamiento de C=O
2895	$\nu\text{CH sp}^3$
2960	Grupos metileno adyacentes a átomos de O

También se midieron espectros Raman en el rango de 600 – 3000 cm^{-1} , de películas autoportadas de PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. En este caso, se observan

bandas en la región comprendida entre 2790 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , conteniendo picos asignados al PTMO [17,18]. A menores números de onda, la señal del resto de bandas del PTMO es poco intensa en comparación con los picos asignados a PTT, reduciendo la visibilidad de éstas. Por otra parte, no existen diferencias significativas entre el espectro del copolímero y el de su compuesto. Al igual que las bandas de PTMO, las bandas asignadas al SiC [19] quedan opacadas por los picos intensos de PTT.

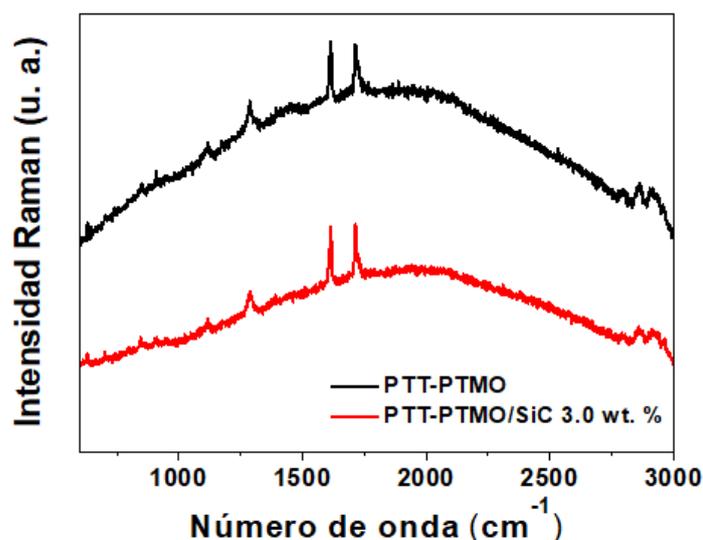


Figura 5.3 Espectros Raman de superficies autoportadas de PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

No se aprecia, por tanto, ningún cambio en los espectros Raman de los materiales antes y después del nanoestructurado. Esto podría ser explicado desde el punto de vista de las contribuciones en intensidad de la señal Raman que aportan las nanoestructuras. Tales contribuciones, son mucho menores en comparación con la que provee el resto del material. Es decir, se asume que la altura de la nanoestructuras (máximo 90 nm) es menor que la profundidad analizada, la cual está relacionada con la profundidad de foco del objetivo de microscopio utilizado en las mediciones [20]. Para la longitud de onda del láser utilizado (785 nm) y un objetivo con una apertura numérica de $NA = 0.5$, se estima en ~ 700 nm. Por tanto, el espesor analizado es mucho mayor que la profundidad de las estructuras, o lo que es lo mismo, del material modificado por el láser. Por tanto, la técnica no tiene la suficiente

resolución para distinguir los cambios inducidos por la presencia de las nanoestructuras, que estarán confinados en la parte más externa de las muestras.

No obstante, los cambios inducidos en las propiedades fisicoquímicas tras la formación de LIPSS pueden ser analizado por el resto de las técnicas de caracterización usadas para este propósito debido a que su rango de detección se concentra en la capa más externa del material en cuestión.

5.2 Modificación de la energía superficial

5.2.1 Determinación de los ángulos de contacto para diferentes líquidos de prueba

Se ha empleado la técnica de la gota sésil descrita en la sección 3.2.6 para medir los ángulos de contacto de las superficies con LIPSS con agua, glicerol y aceite de parafina. Estos líquidos de prueba se eligieron debido a sus características polares anteriormente descritas (Tabla 3.3, sección 3.2.5), las cuales son necesarias para llevar a cabo el posterior cálculo de los componentes de la energía libre superficial.

5.2.1.1 LIPSS inducidas por pulsos de ns-UV

En primer lugar, se ha determinado el ángulo de contacto en las superficies de películas autoportadas no irradiadas e irradiadas con pulsos de ns de los distintos materiales estudiados. En la Figura 5.4 se muestran imágenes de gotas de los distintos líquidos de prueba en superficies no irradiadas e irradiadas de PET/EG 0.4 wt. %, como ejemplo del procedimiento. Para cada uno de los casos, el valor del ángulo de contacto se muestra en rojo en cada imagen. El resultado de las mediciones para los diferentes materiales con cada líquido de prueba se resume en la Tabla 5.3. El valor de cada ángulo de contacto es el resultado del promedio estadístico de ocho mediciones individuales.

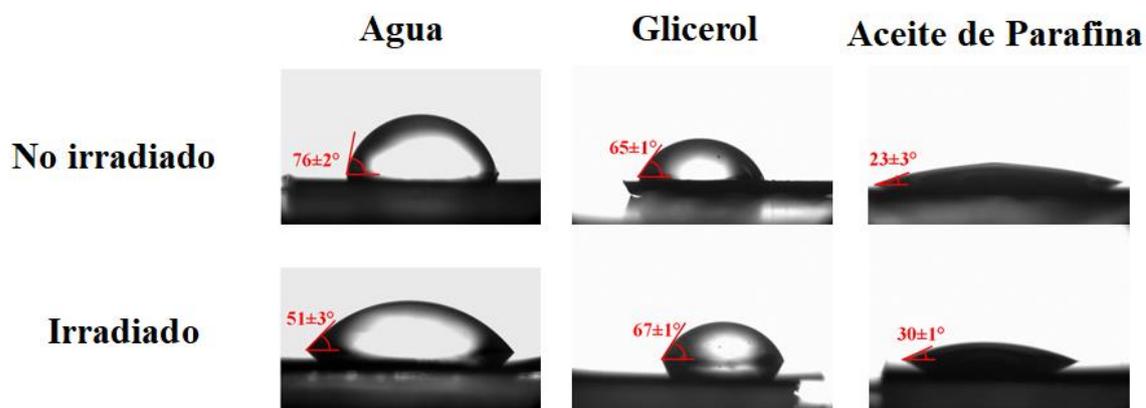


Figura 5.4 Imágenes de gotas de tres diferentes líquidos de prueba en superficies sin irradiar e irradiadas con pulsos de ns-UV de PET/EG 0.4 wt. %. En todas las imágenes se indican los valores del ángulo de contacto en rojo. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

Tabla 5.3 Valores del ángulo de contacto entre las superficies de películas auto soportadas no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de ns-UV con los parámetros del láser de la Tabla 4.5 (sección 4.3) y los diferentes líquidos de prueba. Cada uno de los valores representa el promedio estadístico de ocho mediciones individuales.

Material	Ángulo de contacto (°)					
	Agua		Glicerol		Aceite de parafina	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	77 ± 3	52 ± 4	64 ± 2	64 ± 2	20 ± 2	27 ± 1
PET/EG 0.4 wt. %	76 ± 2	51 ± 3	65 ± 1	67 ± 3	23 ± 3	30 ± 2
PTT	72 ± 3	27 ± 2	70 ± 4	69 ± 4	28 ± 4	25 ± 3
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	72 ± 4	24 ± 3	66 ± 3	67 ± 4	29 ± 2	22 ± 2
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	77 ± 3	25 ± 3	73 ± 3	74 ± 3	27 ± 3	24 ± 2
PTT-PTMO	71 ± 3	56 ± 2	70 ± 3	72 ± 2	19 ± 1	23 ± 2
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	67 ± 2	48 ± 3	68 ± 2	64 ± 3	21 ± 2	21 ± 2

Se puede observar que todas las superficies tienen un carácter hidrófilo, ya que el valor del ángulo de contacto es menor que 90° [21,22]. Cuando se comparan los valores de los ángulos de contacto entre las superficies de polímeros sin aditivos respecto a sus correspondientes compuestos, no se observan variaciones significativas (dentro del rango de error) independientemente de si los materiales han sido o no irradiados.

Al comparar los valores del ángulo de contacto entre las superficies de los materiales sin irradiar y tras su irradiación y consecuente formación de LIPSS, se observa que, en el caso del agua, la presencia de LIPSS produce una disminución notable en todos los materiales, lo cual indica que las superficies se vuelven más hidrófilas tras el nanoestructurado. Por el contrario, no se observa ningún cambio significativo en los valores del ángulo de contacto cuando se utilizan el glicerol y el aceite de parafina como líquidos de prueba.

5.2.1.2 LIPSS inducidas con pulsos de fs-UV

En el capítulo anterior, se observaron diferencias en cuanto a la formación de estructuras en superficies de muestras autoportadas y soportadas en silicio, por lo que es conveniente estudiar también la posible variación del ángulo de contacto y, más adelante, de la energía superficial, en muestras depositadas sobre silicio.

Por tanto, se midió el ángulo de contacto para los distintos líquidos de prueba en las superficies de películas, autoportadas y soportadas en silicio, sin irradiar e irradiadas con pulsos de fs-UV de los diferentes materiales estudiados. De manera análoga a la sección anterior, la Figura 5.5 muestra imágenes de las gotas de los diferentes líquidos de prueba sobre superficies no irradiadas e irradiadas de PET/EG 0.4 wt. %. El valor de cada ángulo de contacto, mostrado en rojo en cada imagen, es el resultado del promedio estadístico de tres mediciones individuales.

Las Tablas 5.4 (muestras autoportadas) y 5.5 (muestras soportadas) presentan los resultados de las mediciones para los distintos materiales con cada líquido de prueba.

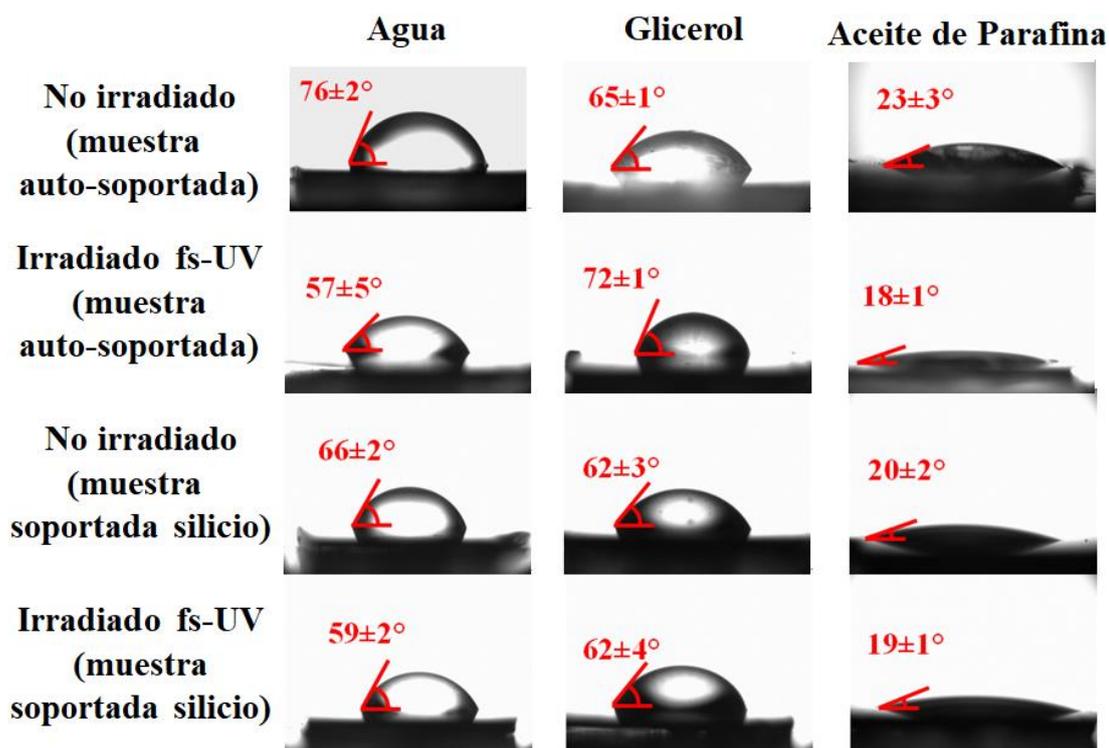


Figura 5.5 Imágenes de gotas de tres diferentes líquidos de prueba en superficies sin irradiar e irradiadas con pulsos de fs-UV de PET/EG 0.4 wt. %. En todas las imágenes, se indican los valores del correspondiente ángulo de contacto entre la gota del líquido de prueba y la superficie. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

Tabla 5.4 Valores del ángulo de contacto entre las superficies de películas auto-soportadas no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-UV con los parámetros del láser de la Tabla 4.5 (sección 4.3) y los diferentes líquidos de prueba. Cada uno de los valores representa el promedio estadístico de tres mediciones individuales.

Material	Ángulo de contacto (°)					
	Agua		Glicerol		Aceite de parafina	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	77 ± 3	41 ± 4	64 ± 2	75 ± 2	20 ± 2	24 ± 1
PET/EG 0.4 wt. %	76 ± 2	57 ± 5	65 ± 1	72 ± 1	23 ± 3	18 ± 1
PTT	72 ± 3	60 ± 1	70 ± 4	74 ± 1	28 ± 4	27 ± 3
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	72 ± 4	56 ± 2	66 ± 3	68 ± 4	29 ± 2	28 ± 1
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	77 ± 3	60 ± 3	72 ± 2	71 ± 5	27 ± 3	28 ± 3
PTT-PTMO	71 ± 3	67 ± 6	70 ± 2	75 ± 6	19 ± 1	16 ± 1
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	67 ± 2	63 ± 3	68 ± 2	65 ± 1	21 ± 2	21 ± 2

Tabla 5.5 Valores del ángulo de contacto entre las superficies de películas soportadas en silicio no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-UV con los parámetros del láser de Tabla 4.5 (sección 4.3) y los diferentes líquidos de prueba. Cada uno de los valores representa el promedio estadístico de tres mediciones individuales.

Material	Ángulo de contacto (°)					
	Agua		Glicerol		Aceite de parafina	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	69 ± 2	62 ± 5	59 ± 2	64 ± 3	19 ± 3	20 ± 2
PET/EG 0.4 wt. %	66 ± 2	59 ± 2	62 ± 3	62 ± 4	20 ± 2	19 ± 1
PTT	66 ± 4	54 ± 2	66 ± 2	68 ± 3	17 ± 3	18 ± 3
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	71 ± 2	54 ± 2	63 ± 4	62 ± 2	19 ± 2	21 ± 3
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	72 ± 3	64 ± 1	66 ± 1	68 ± 2	15 ± 1	17 ± 1
PTT-PTMO	68 ± 5	60 ± 1	62 ± 5	60 ± 2	15 ± 3	17 ± 3
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	73 ± 3	62 ± 3	64 ± 3	59 ± 3	15 ± 2	15 ± 3

En primer lugar, no se observa una diferencia destacable de los valores para los distintos líquidos entre las superficies sin irradiar de los polímeros sin dopar y sus compuestos, para muestras autosoportadas. Tras la irradiación, se puede afirmar que, en el caso del agua, todos los materiales aumentan su hidrofiliidad al formarse las LIPSS, siendo más notorio este cambio para PET y PTT y sus compuestos. En el caso del glicerol, la irradiación eleva el ángulo de contacto de las superficies en PET y su compuesto. Para los demás sistemas, no se observa un cambio relevante en los valores. Por último, los valores para el aceite de parafina no muestran diferencias por la presencia de LIPSS.

Por otro lado, antes de ser irradiados, los materiales autosoportados en silicio no presentan diferencia alguna de los valores de los ángulos para los diferentes líquidos entre los polímeros sin dopar y sus respectivos compuestos. Tras generar LIPSS, todos los materiales se vuelven más hidrófilos. Para el glicerol y la parafina, se observa una tendencia global, tras la irradiación, de una variación tan poco significativa que puede estar dentro del margen de error de las medidas. Como excepción, la medición del ángulo de contacto en muestras irradiadas de PET y PET/EG 0.4 wt. % con glicerol presenta un pequeño aumento del valor.

De forma general, se puede afirmar que los valores de los ángulos de contacto no difieren significativamente por el hecho de que las muestras se dispongan en soporte de

silicio. Entre las excepciones, la más notable es la de PET y su compuesto, que, si bien presentan comportamientos análogos independientemente de la modalidad de soporte, en este caso, las variaciones experimentadas por el ángulo de contacto al ser irradiadas son mucho menos significativas que cuando la muestra es autosoportada.

5.2.1.3 LIPSS inducidas con pulsos de fs-NIR

Finalmente, se realizaron las mediciones del ángulo de contacto de todos los materiales con los tres líquidos de prueba en superficies no irradiadas e irradiadas con pulsos láser de fs-NIR. En este caso, todas las superficies están soportadas en un sustrato de silicio, debido a que, en el caso de muestras autosoportadas, no fue posible la formación de LIPSS con pulsos de fs-NIR (sección 4.2.2). En la Figura 5.6 se muestran imágenes de las gotas sobre los diferentes sustratos.

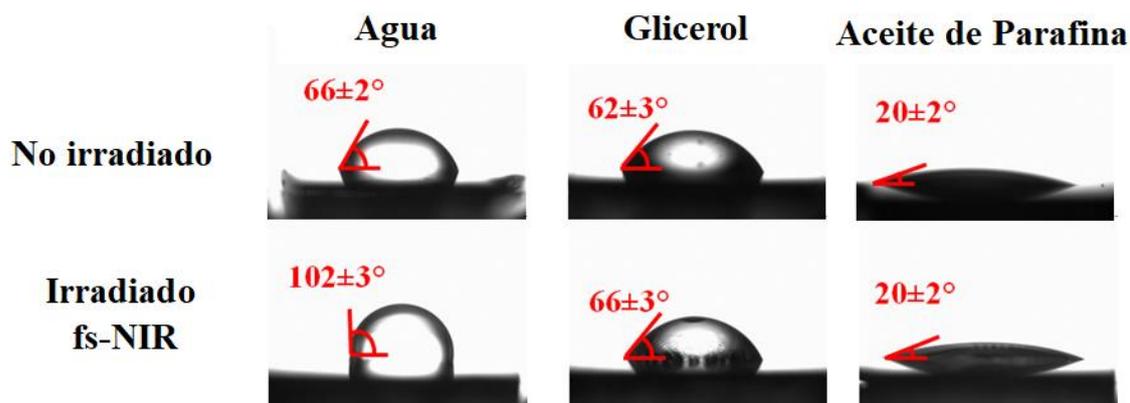


Figura 5.6 Imágenes de gotas de tres diferentes líquidos de prueba en superficies sin irradiar e irradiadas con pulsos de fs-NIR de PET/EG 0.4 wt. %. En todas las imágenes, se indican los valores del correspondiente ángulo de contacto entre la gota del líquido de prueba y la superficie. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

Los resultados de la medición de los ángulos de contacto se resumen en la Tabla 5.6. Al igual que en el apartado anterior, el valor de cada ángulo de contacto es el resultado del promedio estadístico de tres mediciones individuales. Como diferencia más relevante con las superficies irradiadas con fs-UV, se observa que, en presencia de LIPSS, los valores de ángulo de contacto con agua aumentan muy significativamente en todos los materiales,

indicando que las superficies se vuelven hidrófobas tras el estructurado láser, especialmente PET y PTT con sus compuestos, y en menor medida PTT-PTMO y su compuesto. En los valores de los ángulos de contacto del glicerol y el aceite de parafina, no se producen apenas variaciones tras la irradiación láser. La Tabla 5.6 muestra, además, que tampoco existen diferencias dignas de mención en el comportamiento de los materiales poliméricos y sus correspondientes compuestos para los diferentes líquidos de prueba, tanto si las superficies están irradiadas como si no.

Tabla 5.6 Valores del ángulo de contacto entre las superficies de películas soportadas en silicio no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-NIR con los parámetros del láser de la Tabla 4.5 (sección 4.3) y los diferentes líquidos de prueba. Cada uno de los valores representa el promedio estadístico de tres mediciones individuales.

Material	Ángulo de contacto (°)					
	Agua		Glicerol		Aceite de parafina	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	69 ± 2	107 ± 5	59 ± 2	63 ± 2	19 ± 3	17 ± 3
PET/EG 0.4 wt. %	66 ± 2	102 ± 3	62 ± 3	66 ± 3	20 ± 2	20 ± 2
PTT	66 ± 4	96 ± 5	66 ± 2	65 ± 2	17 ± 3	17 ± 3
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	71 ± 2	97 ± 5	63 ± 4	62 ± 4	19 ± 2	19 ± 3
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	72 ± 3	91 ± 6	66 ± 1	70 ± 1	15 ± 1	15 ± 2
PTT-PTMO	68 ± 5	79 ± 4	62 ± 5	64 ± 2	15 ± 3	15 ± 1
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	73 ± 3	86 ± 6	64 ± 3	65 ± 3	15 ± 2	16 ± 1

5.2.2 Cálculo de la energía libre superficial

5.2.2.1 Modelo OWRK

Como se mencionó en el Capítulo 3, el ángulo de contacto se relaciona con las componentes de la energía libre superficial entre el líquido (l) y la capa más externa del sólido estudiado (s) [23]. El primer método empleado ha sido el basado en el modelo de Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (OWRK) [24,25]. Este método usa la ecuación de Young para determinar

la energía libre superficial total γ_s^{TOT} y las partes dispersiva γ_s^{d} y polar γ_s^{p} de la tensión superficial.

Para las muestras irradiadas con pulsos de ns, los valores calculados usando el modelo OWRK se resumen en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Energía libre superficial (mJ/m^2) y sus componentes calculadas con el método OWRK correspondientes a las superficies de películas autoportadas no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de ns-UV de los diferentes materiales estudiados. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Componente de la energía superficial (mJ/m^2)					
	γ_s^{d}		γ_s^{p}		γ_s^{TOT}	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	27.2	21.4	8.0	22.4	35.2	43.8
PET/EG 0.4 wt. %	26.3	20.1	8.6	23.2	34.9	43.3
PTT	23.5	17.8	10.7	35.2	34.2	53.0
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	24.2	18.4	11.1	36.2	35.3	54.6
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	24.0	16.8	8.1	35.4	32.1	52.2
PTT-PTMO	24.8	21.0	10.5	19.0	35.3	40.0
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	24.2	21.8	12.8	24.0	37.0	45.8

Antes de ser irradiadas, las muestras presentan valores tanto de la energía libre superficial total como de sus componentes que, aparte de ser muy similares para todas las muestras analizadas, apenas dependen de la presencia o no de aditivos, predominando, en todos los casos, un carácter dispersivo de las superficies. Tras la irradiación y formación de LIPSS, los valores de γ_s^{TOT} aumentan significativamente en todos los polímeros y sus compuestos, correspondiendo el mayor incremento PTT y sus compuestos mientras que para PET y PTT-PTMO y sus respectivos compuestos el incremento es similar.

En cuanto a las componentes de la energía libre superficial, el incremento de la energía total corresponde a un aumento muy importante de la componente γ_s^{p} en todos los materiales, acompañado de una disminución más moderada de γ_s^{d} . El incremento más acusado de la componente polar se vuelve a producir para PTT y sus compuestos, mientras

que éstos, así como PET y sus compuestos, experimentan un decremento de la componente dispersiva comparable y mayor que para PTT-PTMO y sus compuestos.

Las Tablas 5.8 (muestras autoportadas) y 5.9 (muestras soportadas en silicio) muestran los resultados en muestras irradiadas con pulsos de fs-UV.

Tabla 5.8 Energía libre superficial y sus componentes (mJ/m^2) de las superficies, de películas autoportadas no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-UV de los diferentes materiales calculados con el método OWRK. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Componente de la energía superficial (mJ/m^2)					
	γ_S^d		γ_S^p		γ_S^{TOT}	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	27.2	18.2	8.0	27.5	35.2	45.7
PET/EG 0.4 wt. %	26.3	21.9	8.6	17.9	34.9	39.8
PTT	23.5	20.6	10.7	16.9	34.2	37.5
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	24.2	21.0	11.1	19.9	35.3	40.9
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	24.0	21.1	8.1	17.3	32.1	38.4
PTT-PTMO	24.8	23.3	10.5	12.0	35.3	35.3
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	24.2	24.1	12.8	15.2	37.0	39.3

Tabla 5.9 Energía libre superficial y sus componentes (mJ/m^2) de las superficies, de películas soportadas en silicio no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-UV de los diferentes materiales calculados con el método OWRK. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Componente de la energía superficial (mJ/m^2)					
	γ_S^d		γ_S^p		γ_S^{TOT}	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	26.8	24.2	12.1	15.8	38.9	40.0
PET/EG 0.4 wt. %	25.4	24.3	13.7	17.5	39.1	41.8
PTT	24.9	22.3	13.2	19.9	38.1	42.2
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	26.3	23.1	10.9	20.7	37.2	43.8
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	26.4	24.1	10.0	14.1	36.4	38.2
PTT-PTMO	26.5	25.1	12.2	16.9	38.7	42.0
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	27.0	25.9	9.6	15.7	36.6	41.6

En cuanto a las muestras autoportadas, lo primero que se debe señalar es que no se aprecian variaciones significativas en cuanto a los valores de la energía libre superficial y sus componentes entre los polímeros y sus compuestos tanto antes como después de ser irradiados. En todo caso, la energía superficial libre total de PET aumenta de forma notable en relación con PET/EG 0.4 wt. % debido a un incremento más acusado de su componente polar. Para PTT y sus compuestos, así como para PTT-PTMO y el suyo, las diferencias son poco significativas entre polímero y compuesto.

En todos los casos se observa una tendencia global al aumento de la energía superficial libre asociado a la irradiación con pulsos de fs-UV que se atribuye, en gran medida, a un aumento de la componente polar y, en menor medida, a una disminución del carácter dispersivo de las superficies al ser irradiadas. Este comportamiento no difiere del observado en las mismas películas irradiadas con pulsos de ns-UV. De hecho, salvo para PET, el carácter mayormente dispersivo de las superficies originales se conserva.

Cuando las películas están soportadas en silicio, se aprecia, antes de cualquier irradiación, que las diferentes componentes son similares a las obtenidas para las muestras autoportadas. Con todo, las superficies siguen siendo fundamentalmente apolares.

En este caso, la irradiación provoca un aumento en la componente polar, especialmente en el caso de PTT y sus compuestos, si bien para esta familia, el compuesto PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % presenta el aumento más moderado. Tanto la componente polar como las energías totales se mantienen constantes tras la irradiación, tomando en cuenta el error en la medida.

Finalmente se realizaron los cálculos de los componentes de la energía superficial usando el modelo OWRK en muestras de películas soportadas en silicio irradiadas con pulsos de fs en el NIR (Tabla 5.10). La irradiación en esta longitud de onda proporciona resultados bastante diferentes comparados a los obtenidos para las muestras irradiadas en el UV, tanto con pulsos de ns como con pulsos de fs.

En primer lugar, hay que señalar que el comportamiento de los compuestos en relación con el de los polímeros sin aditivos sigue siendo muy similar. Pero lo que se observa en todos los casos es que, al irradiar las muestras, la componente polar se reduce drásticamente, especialmente para PET y PTT y sus respectivos compuestos, y en menor medida para PTT-PTMO y su compuesto. Esta disminución es parcialmente compensada

por un aumento de la componente dispersiva, conduciendo a un escenario final en el que la energía superficial libre total se mantiene constante, considerando el margen de error de las medidas.

Tabla 5.10 Energía libre superficial y sus componentes (mJ/m^2) de las superficies de películas soportadas en silicio, no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-NIR de los diferentes materiales calculados con el método OWRK. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Componente de la energía superficial (mJ/m^2)					
	γ_s^d		γ_s^p		γ_s^{TOT}	
	NI	I	NI	I	NI	I
PET	26.8	34.9	12.1	0.2	38.9	35.1
PET/EG 0.4 wt. %	25.4	32.5	13.7	0.7	39.1	33.2
PTT	24.9	31.8	13.2	1.6	38.1	33.4
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	26.3	32.4	10.9	1.5	37.2	33.9
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	26.4	29.6	10.0	2.6	36.4	32.2
PTT-PTMO	26.5	28.4	12.2	6.9	38.7	35.3
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	27.0	29.6	9.6	4.3	36.6	33.9

Se puede observar, al igual que en los resultados anteriores, que las muestras inicialmente presentan un carácter apolar a nivel superficial. Tras la irradiación, los valores de γ_s^d aumentan, mientras que los γ_s^p y γ_s^{TOT} disminuyen, observándose este comportamiento en todos los materiales.

5.2.2.2 Modelo de van Oss, Chaudhury y Good

Se utilizó un segundo método para calcular los componentes de la energía superficial, el cual fue desarrollado por van Oss, Chaudhury y Good, que está basado a su vez en la teoría de Young-Dupré [23,26]. A diferencia del modelo anterior, este método permite obtener información adicional sobre la naturaleza de la componente polar de la energía superficial, proporcionando las subcomponentes o interacciones que constituyen dicha contribución polar. Los componentes de la energía libre superficial que son calculados a través de este

modelo son: el elemento Liftshitz–van der Waals (LW), correspondiente a una interacción apolar o dispersiva γ_s^d ; los componentes receptor y donante de electrones, indicando las interacciones polares γ_s^+ y γ_s^- respectivamente; el componente ácido-base o polar total, γ_s^p ; y la energía superficial total γ_s^{TOT} .

Los resultados obtenidos para las superficies sin irradiar e irradiadas con pulsos de ns-UV de los diferentes materiales estudiados se listan en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11 Energía libre superficial y sus componentes (mJ/m^2) de las superficies de películas autoportadas no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de ns-UV de los diferentes materiales calculados con el método de van Oss, Chaudhury y Good. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Estado de la superficie	Componentes de la energía superficial (mJ/m^2)				
		γ_s^d	γ_s^p	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{TOT}
PET	NI	27.2	7.2	6.9	1.9	34.4
	I	25.8	6.1	41.9	0.2	31.9
PET/EG 0.4 wt. %	NI	26.7	7.4	8.4	1.6	34.1
	I	25.2	2.9	47.5	0.1	28.1
PTT	NI	25.6	5.8	16.3	0.5	31.4
	I	26.3	13.8	92.4	0.5	40.1
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	NI	25.4	8.1	13.5	1.2	33.5
	I	26.8	12.2	92.8	0.4	39.0
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	NI	25.8	5.0	11.6	0.5	30.8
	I	26.4	25.5	104.6	1.5	51.9
PTT-PTMO	NI	27.4	4.6	17.3	0.3	32.0
	I	26.7	2.4	44.2	0.03	29.1
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	NI	27.0	5.5	21.4	0.4	32.5
	I	27.0	3.5	48.6	0.06	30.5

Antes de la irradiación láser se puede observar que los valores de las componentes no exhiben una variación significativa de los materiales sin reforzar respecto a sus compuestos, teniendo, fundamentalmente, un carácter de donador de electrones. Cuando se induce el nanoestructurado, la energía total superficial se mantiene constante para PET,

PTT-PTMO y sus compuestos, mientras que para los materiales a base de PTT, el valor de γ_s^{TOT} sufre un incremento acusado. Los valores de γ_s^{d} se mantienen sin cambios significativos para todos los materiales.

Sin embargo, las interacciones polares experimentan un cambio considerable tras la irradiación. En el caso de PET y PTT-PTMO y sus compuestos, la componente γ_s^{p} decrece con la presencia de LIPSS mientras que para PTT y sus compuestos crece y además de forma muy llamativa, especialmente para PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %. En relación con las interacciones polares, el valor de γ_s^- se incrementa mientras que el de γ_s^+ decrece en todos los materiales hasta prácticamente desaparecer. Este incremento es más notorio en PTT y sus compuestos, PET y el suyo y PTT-PTMO y el suyo, por este orden. De cualquier modo, todos los materiales mantienen un carácter de donador de electrones después de ser irradiados.

Al comparar ambos modelos, se tienen algunas diferencias en cuanto a los valores calculados. Para muestras sin irradiar, los valores de la componente dispersiva se pueden considerar similares. A diferencia de ésta, γ_s^{p} tiene valores menores para todos los materiales a excepción de PET y su compuesto y PTT/SWCNT 0.3 wt. % cuando éstos se calculan con el modelo de van Oss, Chaudhury y Good. Las energías superficiales totales se mantienen constantes (dentro del error experimental) de un modelo a otro.

Tras la irradiación, mientras γ_s^{d} disminuye de manera moderada para el modelo OWRK, en el presente modelo no existe variación significativa de los valores de esta componente. Por otro lado, la componente polar total tiene diferentes comportamientos de un modelo a otro, aumentando cuando es calculado a través del modelo OWRK, pero disminuyendo con el de van Oss, Chaudhury y Good. Cabe destacar que, en este último, γ_s^{p} depende a su vez de las interacciones γ_s^+ y γ_s^- . Por tanto, el incremento en γ_s^{p} visto con OWRK se puede comparar, cualitativamente, con el provocado en la subcomponente γ_s^- , lo que ahonda más en la naturaleza polar de las superficies (receptor de electrones). Por último, las energías superficiales totales pueden considerarse invariables de un método a otro.

Las Tablas 5.12 y 5.13 muestran los cálculos obtenidos para las superficies sin irradiar e irradiadas con pulsos de fs-UV, de muestras autoportadas y soportadas en silicio de los distintos materiales estudiados.

Tabla 5.12 Energía libre superficial y sus componentes (mJ/m^2) de las superficies, de películas autoportadas no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-UV de los diferentes materiales calculados con el método de van Oss, Chaudhury and Good. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Estado de la superficie	Componentes de la energía superficial (mJ/m^2)				
		γ_S^d	γ_S^p	γ_S^-	γ_S^+	γ_S^{TOT}
PET	NI	27.2	7.2	6.9	1.9	34.4
	I	26.5	16.9	78.3	0.9	43.3
PET/EG 0.4 wt. %	NI	26.6	7.4	8.4	1.6	34.1
	I	27.5	2.6	42.1	0.04	30.1
PTT	NI	25.6	5.8	16.3	0.5	31.4
	I	25.8	2.1	39.4	0.03	27.9
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	NI	25.4	8.1	13.5	1.2	33.5
	I	25.6	3.3	39.6	0.07	30.0
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	NI	25.8	5.0	11.6	0.5	30.8
	I	25.6	1.6	36.0	0.02	27.2
PTT-PTMO	NI	27.4	4.6	17.3	0.3	32.0
	I	27.8	1.2	27.8	0.01	29.0
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	NI	27.0	5.5	21.4	0.4	32.5
	I	27.0	7.1	24.6	0.5	34.1

En el caso de las muestras autoportadas, lo primero que se extrae de la Tabla 5.12 es que sigue sin haber grandes discrepancias entre el comportamiento de las superficies de los polímeros y sus compuestos, antes y después de irradiar, salvo en un caso. La superficie de PET presenta, en presencia de LIPSS, un aumento notable en los valores de la energía libre total y la componente polar.

La tendencia global, salvo para el caso mencionado, es la siguiente. Existe una ligera disminución de la energía libre total, atribuible casi exclusivamente a un decremento

de la componente polar equiparable, ya que la componente dispersiva permanece prácticamente inalterada. En cuanto a las interacciones polares, la componente γ_s^- es siempre predominante en todos los materiales, y cuando son irradiados sus valores aumentan a la par que disminuyen los de la componente γ_s^+ . Los mayores incrementos se producen, en este orden, para PET y su compuesto, PTT y sus compuestos y PTT-PTMO y su compuesto.

Tabla 5.13 Energía libre superficial y sus componentes (mJ/m^2) de las superficies, de películas soportadas en silicio no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-UV de los diferentes materiales calculados con el método de van Oss, Chaudhury and Good. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Estado de la superficie	Componentes de la energía superficial (mJ/m^2)				
		γ_s^d	γ_s^p	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{TOT}
PET	NI	27.4	10.2	12.2	2.1	37.6
	I	27.2	7.5	25.2	0.6	34.7
PET/EG 0.4 wt. %	NI	27.2	9.2	17.9	1.2	36.4
	I	27.3	8.5	27.9	0.6	35.8
PTT	NI	27.7	6.4	21	0.5	34
	I	27.5	0.8	27.5	0.004	28.3
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	NI	27.4	8.4	12.4	1.4	35.8
	I	27.0	7.7	36.0	0.4	34.7
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	NI	27.9	6.7	13.1	0.9	34.6
	I	27.7	4.4	25.7	0.2	32.1
PTT-PTMO	NI	27.9	8.7	15.2	1.3	36.7
	I	27.7	9.9	24.6	1.0	37.5
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	NI	27.9	7.6	10.8	1.3	35.5
	I	27.9	10.4	20.9	1.3	38.3

Cuando las mismas muestras están soportadas en silicio (Tabla 5.13), dejan de observarse variaciones significativas en cuanto a los valores de las energías libres superficiales y sus componentes entre los polímeros y sus compuestos, antes y después de

la irradiación. De hecho, solamente PTT muestra una variación significativa de la energía total al ser irradiado, comportamiento que no se traslada a sus compuestos, y que es atribuible a una práctica eliminación de la componente polar tras la irradiación. En general, las variaciones observadas en todos los materiales salvo el mencionado no son significativas, señalando en todo caso que la tendencia es a la ligera disminución de la energía total (debido a una disminución equivalente de la componente polar, manteniéndose el valor de la componente dispersiva inalterado) salvo en el caso de PTT-PTMO y su compuesto que indica una tendencia a aumentar, pero igual de levemente. En todos los materiales se observa la misma tendencia de las interacciones polares: disminuye γ_s^+ y aumenta γ_s^- , salvo de nuevo en el caso de PTT-PTMO y su compuesto, en que la primera no se ve afectada por la irradiación.

Al comparar estos resultados con los obtenidos por el anterior modelo, se puede observar la misma tendencia para ambos casos (muestras autosoportadas y soportadas en silicio). Para muestras sin irradiar, se tienen valores similares de un modelo a otro tanto para γ_s^{TOT} como para γ_s^d . Para γ_s^p , existe una disminución del valor en la mayoría de los casos cuando se pasa del modelo OWRK al presente modelo. La excepción se encuentra en muestras autosoportadas de PET y su compuesto, de PTT/SWCNT 0.3 wt. % y del copolímero, donde las componentes se mantienen constantes dentro del margen de error.

En presencia de LIPSS, γ_s^d no presenta una variación significativa, salvo en el caso del PET (modelo OWRK). Nuevamente, el comportamiento de la componente polar muestra variación de un modelo a otro. Aumenta su valor cuando se utiliza el modelo OWRK, y una disminución cuando se obtiene a través de van Oss, Chaudhury y Good. Como se comentó anteriormente, el aumento de γ_s^p (OWRK) quizá sea mejor equipararlo al producido en γ_s^- , aunque sea de manera cualitativa. Por último, las energías superficiales totales no experimentan cambios importantes en cualquier método.

Por último, se calcularon los valores de las diferentes componentes de la energía superficial en superficies soportadas en silicio sin irradiar e irradiadas con pulsos de fs-NIR para los distintos materiales (Tabla 5.14).

Tabla 5.14 Energía libre superficial y sus componentes (mJ/m^2) de las superficies de películas soportadas en silicio no irradiadas (NI) e irradiadas (I) con pulsos de fs-NIR de los diferentes materiales calculados con el método de van Oss, Chaudhury and Good. Los errores están estimados en ca. 10 %.

Material	Estado de la superficie	Componentes de la energía superficial (mJ/m^2)				
		γ_s^d	γ_s^p	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{TOT}
PET	NI	27.4	10.2	12.2	2.1	37.6
	I	27.7	11.4	6.3	5.2	39.1
PET/EG 0.4 wt. %	NI	27.2	9.2	17.9	1.2	36.4
	I	27.2	1.5	2.0	0.3	28.6
PTT	NI	27.7	6.4	21	0.5	34
	I	27.7	1.1	0.3	1.2	28.7
PTT/SWCNT 0.3 wt. %	NI	27.4	8.4	12.4	1.4	35.8
	I	27.3	1.1	0.9	0.3	28.4
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	NI	27.9	6.7	13.1	0.9	34.6
	I	27.9	2.2	0.7	1.9	30.2
PTT-PTMO	NI	27.9	8.7	15.2	1.3	36.7
	I	27.9	6.5	5.2	2.0	34.4
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	NI	27.9	7.6	10.8	1.3	35.5
	I	27.8	3.9	1.4	2.7	31.7

De nuevo, antes y después de la irradiación láser, los valores de las diferentes componentes no presentan variación significativa de las matrices poliméricas sin reforzar a sus respectivos materiales reforzados, dominando un carácter dispersivo en las muestras. Lo que sí se observa es que cuando las superficies son irradiadas, γ_s^d y γ_s^{TOT} se mantienen prácticamente constantes en todos los casos. A diferencia de lo observado para los otros dos casos de irradiación en el UV, la irradiación en el NIR produce un decremento de los valores de γ_s^- en todos los casos. En cuanto a la componente γ_s^+ , ésta presenta un aumento en los valores salvo en el caso de las superficies de PET/EG 0.4 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %, donde se observa una disminución al ser irradiadas. Esto provoca que para todos los materiales disminuya el valor de la componente polar total, a excepción del PET, donde ésta aumenta.

Las energías libres superficiales totales y las componentes dispersivas calculadas con este modelo no conllevan cambios importantes con respecto a lo obtenido usando el modelo OWRK, tanto en muestras irradiadas como sin irradiar. Por otra parte, la componente polar total presenta diferencias entre modelos en las muestras no irradiadas. PTT y sus compuestos y PTT-PTMO muestran valores ligeramente menores cuando se calculan con el modelo actual. A diferencia de lo visto cuando los materiales se irradian con pulsos de ns-UV y fs-UV, ambos modelos presentan una considerable disminución de los valores de γ_s^p a excepción de un caso, que es el de PET usando el modelo de van Oss, Chaudhury y Good. Concretamente, γ_s^p calculada con OWRK disminuye debido a que γ_s^- experimenta un decremento importante.

5.2.3 Efecto del nanoestructurado en la mojabilidad y valores de la energía libre superficial de las muestras

Las superficies de los distintos materiales poliméricos presentan un carácter hidrófilo de partida. Un incremento en la hidrofiliidad de las superficies es provocado cuando las muestras de los diferentes materiales se estructuran usando pulsos UV de ns y fs. Como se ha mencionado (Capítulo 3), la determinación de los ángulos de contacto y, por tanto, de los componentes de la energía libre superficial se lleva a cabo en la capa más externa del sólido examinado. Por este motivo, en un principio, no se encontraron diferencias pronunciadas entre muestras autosoportadas y sin soportar usando tanto pulsos de ns como de fs en el UV, debido a que el proceso de formación de las estructuras es idéntico.

Por un lado, este aumento en la hidrofiliidad puede ser explicado a través del modelo de Wenzel [27] (Figura 5.7a), el cual describe un régimen de mojado homogéneo y predice un cambio en la mojabilidad de una superficie debido a un aumento en la rugosidad de ésta. En concreto, para este caso en que se cuenta con un sólido con un carácter hidrófilo de partida, se vuelve más hidrófilo a consecuencia del nanoestructurado. Por otra parte, en la primera parte del presente capítulo no se encontraron cambios significativos con espectroscopia Raman después del nanoestructurado debido a que, como se mencionó, se ha analizado una profundidad en el material alrededor de un micrómetro debido a la longitud de penetración a la longitud de onda de excitación Raman utilizada. No obstante, la formación de LIPSS es un fenómeno superficial y sus posibles modificaciones químicas

tienen lugar en la capa más externa del material (pocas decenas de nanómetros). Las muestras irradiadas con pulsos UV (ns y fs) se caracterizaron, en todos los casos, por un significativo incremento en la polaridad, específicamente en los componentes γ_s^p (modelo OWRK) y γ_s^- (modelo van Oss, Chaudhury y Good). Esto sugiere que se han formado nuevos grupos funcionales en la parte más externa del sólido estudiado. El incremento de γ_s^p , γ_s^- y del carácter hidrófilo tras el nanoestructurado es una consecuencia de la formación de especies hidrófilas polares por reacción con el oxígeno del aire, tales como grupos carbonilo, hidroxilo y carboxilo [1,28,29]. Por otra parte, estas nuevas incorporaciones químicas no afectan al valor de la componente dispersiva calculada para el sólido (γ_s^d), ni tampoco al valor de la energía superficial total.

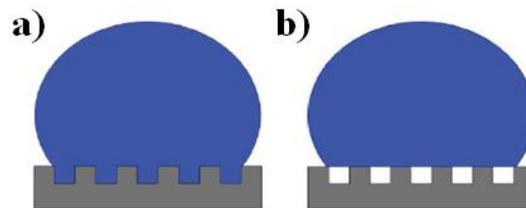


Figura 5.7 a) Modelo Wenzel de mojabilidad; b) Modelo Cassie- Baxter de mojabilidad. Figura adaptada de [30].

Estos resultados indican que un cambio en la topografía considerando el modelo Wenzel no puede explicar por sí solo el incremento en la hidrofiliidad bajo irradiación pulsada en el UV. Por tanto, es obligado considerar un posible cambio en la polaridad de la superficie polimérica debido a una oxidación/modificación química. Por otra parte, los resultados también mostraron un carácter hidrófobo inducido en las superficies irradiadas con pulsos de fs-NIR. Mediante el modelo de Cassie-Baxter [31] (Figura 5.7b), es posible explicar el carácter hidrófobo de estas muestras tras la irradiación láser. En algunas ocasiones, debido al aumento en la rugosidad en la superficie, el líquido no llega a penetrar entre las cavidades, permitiendo la generación de bolsas de vapor entre tales asperezas. Este modelo considera que el ángulo de contacto se puede incrementar aún cuando el ángulo de contacto del líquido en la superficie sin modificar es menor a 90° [32]. Las estructuras inducidas con pulsos de fs-NIR cuentan con dimensiones (altura y periodo) mayores que las inducidas por pulsos de ns-UV o fs-UV. Debido a esto, el líquido no penetrará o penetrará parcialmente entre las cavidades de las LIPSS, dando lugar al carácter hidrófobo de las muestras.

Al igual que con irradiación con pulsos de UV, es necesario tomar en cuenta que las superficies muestran un cambio en los valores en su polaridad tras el nanoestructurado con pulsos de fs-NIR. En particular, las muestras estructuradas exhiben un notable decremento en los valores de γ_s^P (ambos modelos) y de γ_s^- , y un aumento en la mayoría de los casos de γ_s^+ . Rebollar *et. al* [33] utilizaron la técnica de espectroscopia Raman para caracterizar los posibles cambios químicos en películas delgadas de PTT, PC y PET tras inducir LIPSS bajo irradiación láser con pulsos de fs-NIR (795 nm). Sus resultados muestran que los cambios en los espectros Raman de las superficies de PTT y PC están asociados a una ligera carbonización tras el nanoestructurado, siendo estos efectos indetectables en PET. Aunque no se cuenta con la caracterización mediante espectroscopia Raman de las muestras estructuradas con pulsos de fs-NIR, en base al estudio realizado por Rebollar *et. al*, se puede inferir que los cambios de la polaridad tras el estructurado son provocados por un cambio de la química del material en su capa más externa, donde las LIPSS tienen presencia.

Por tanto, se obtiene una conclusión similar que cuando se utilizan pulsos de UV (ns y fs). Esto es, que no sólo es necesario considerar el modelo Cassie-Baxter para explicar el carácter hidrófobo de las muestras estructuradas con pulsos de fs-NIR, sino que también se deben considerar los cambios en la polaridad de la superficie irradiada como consecuencia de un cambio químico en presencia de LIPSS.

Por último, en el caso de los compuestos, aunque se podrían esperar valores mayores en el ángulo de contacto del agua debido al carácter hidrófobo de los aditivos EG y SWCNT [34,35] y el débil carácter hidrófilo del SiC ($\sim 75^\circ$) [36], la mojabilidad de éstos es similar a la exhibida por las superficies de las matrices poliméricas sin reforzar. Como se ha mencionado, aún si el aditivo está bien dispersado en la matriz polimérica, su wt. % en el polímero es ínfimo. Por tanto, su presencia será insuficiente para inducir un efecto significativo en la mojabilidad de las superficies.

5.3 Modificación de la fuerza de adhesión

Se llevaron a cabo mediciones de fuerza de adhesión usando el AFM y una punta coloidal (Sección 3.2.4.3).

5.3.1 LIPSS con pulsos de ns-UV

Los resultados de las mediciones de la fuerza de adhesión en superficies no irradiadas e irradiadas con pulsos de ns en los diferentes materiales se muestran en la Figura 5.8.

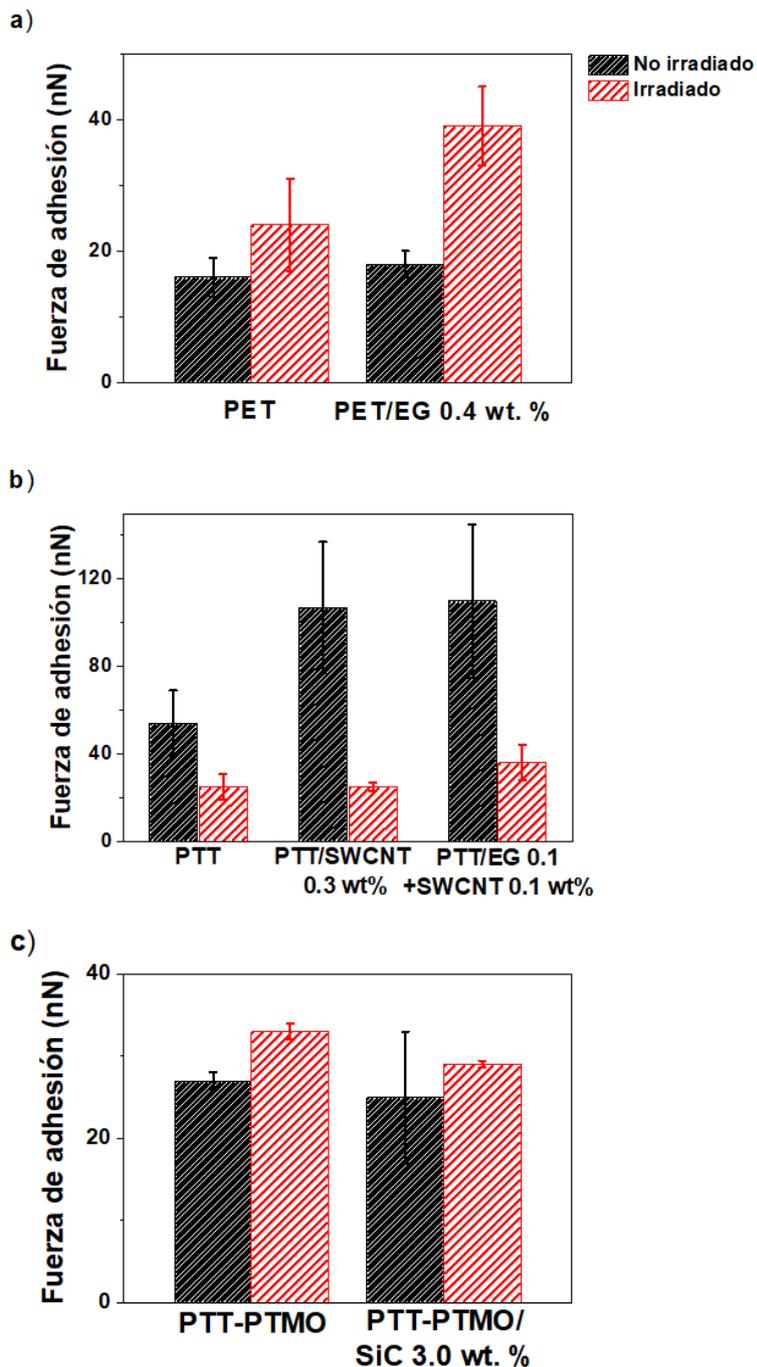


Figura 5.8 Fuerza de adhesión determinada por la técnica de la punta coloidal para superficies autoportadas no irradiadas e irradiadas con pulsos de ns-UV de: a) PET y PET/EG 0.4 wt. %; b) PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %; y, c) PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

Antes de ser irradiados, no existen diferencias entre PET y su compuesto. En el caso de PTT (54 ± 15 nN), la adición de los reforzantes provoca que la fuerza de adhesión se triplique, siendo 107 ± 30 y 110 ± 35 nN, para PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %, respectivamente.

Para PTT-PTMO lo que se observa es que el compuesto no mejora las propiedades adhesivas del copolímero al añadir el aditivo a base de SiC. Comparando los distintos materiales, se distingue que PTT y sus compuestos tienen mayores valores de fuerza de adhesión, seguido de PTT-PTMO y la de su compuesto y, por último, PET y PET/EG 0.4 wt. % presentan las propiedades adhesivas más bajas.

Tras la irradiación, aumentan las propiedades de adhesión de las superficies de PET y su compuesto, teniendo valores similares (24 ± 7 y 39 ± 6 nN, para el polímero y su compuesto, respectivamente).

Por otra parte, la generación de LIPSS modifica las propiedades de adhesión de PTT y ambos compuestos, haciendo que se vean seriamente comprometidas. En todos los casos, como ya se indicó anteriormente, la fuerza de adhesión disminuye tras irradiar, llegando a tener valores semejantes (25 ± 6 nN, para PTT; 25 ± 2 nN, PTT/SWCNT 0.3 wt. %; y 36 ± 8 nN, para PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %).

También en el caso de PTT-PTMO, ambos, copolímero (33 ± 1 nN) y compuesto (29 ± 0.4 nN) mejoran sus propiedades con las LIPSS, pero de forma muy leve. La tendencia sigue siendo la misma, ya que ambos presentan casi la misma fuerza de adhesión. Por último, se puede observar que todos los materiales presentan propiedades similares de adhesión en presencia de LIPSS.

5.3.2 LIPSS con pulsos de fs-UV

La Figura 5.9 presenta los resultados obtenidos con la técnica de la punta coloidal en superficies, autoportadas y soportadas en silicio, no irradiadas e irradiadas con pulsos de fs-UV en los diferentes materiales.

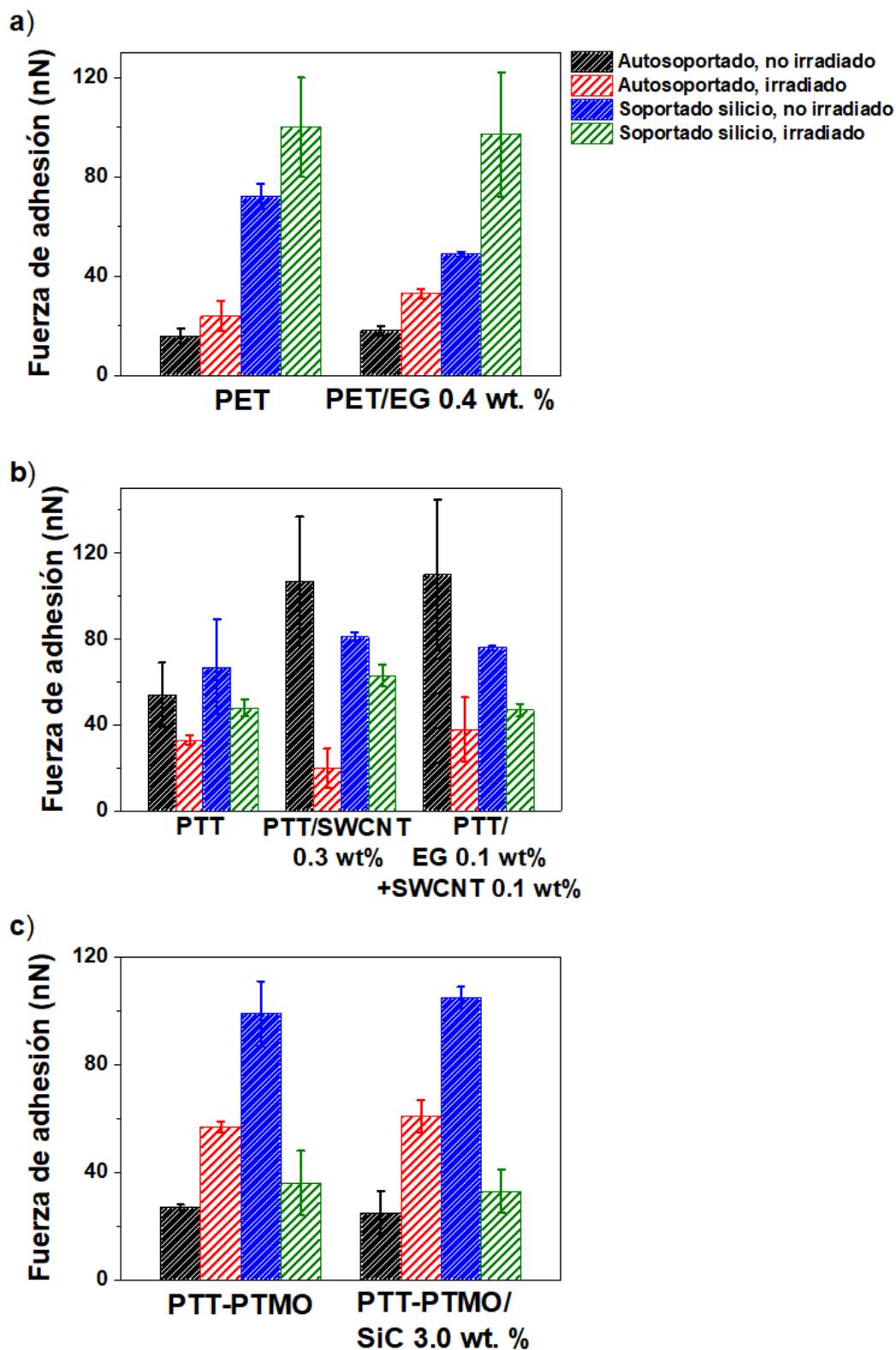


Figura 5.9 Fuerza de adhesión determinada por la técnica de la punta coloidal para superficies, autosoportadas y soportadas en silicio, no irradiadas e irradiadas con pulsos de fs-UV de: a) PET y PET/EG 0.4 wt. %; b) PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %; y, c) PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

En cuanto a las muestras autoportadas, la tendencia para PET y PTT, así como para sus compuestos es muy similar a la que se obtuvo tras la irradiación con ns en el UV. En el caso de PTT-PTMO, se observa, sin embargo, que la irradiación provoca un aumento de la fuerza de adhesión de más del 200%. A diferencia de lo obtenido con pulsos de ns-UV, la fuerza de adhesión para PET y PTT y sus respectivos compuestos son similares en valor. En cambio, el copolímero y su compuesto cuentan con mayor fuerza de adhesión que los otros sistemas.

Las muestras soportadas en silicio antes de ser irradiadas presentan valores de las fuerzas de adhesión muy superiores a las autoportadas en el caso de PET y PTT-PTMO y sus compuestos. En el caso de estos últimos, la magnitud de la fuerza de adhesión se multiplica por cuatro. En el caso de PTT y sus compuestos, el polímero sin aditivos aumenta ligeramente la fuerza de adhesión respecto a la muestra autoportada mientras que los compuestos disminuyen muy apreciablemente sus propiedades adhesivas en relación con las muestras autoportadas.

Cuando estas superficies son irradiadas con pulsos de fs en el UV, se observa lo siguiente. En el caso de PET y su compuesto la fuerza de adhesión crece en relación a la superficie no irradiada y más aún si comparamos con la superficie autoportada. En el caso de PTT, vuelve a constatarse una pérdida de propiedades adhesivas cuando se irradian las superficies, si bien los valores de fuerza son superiores a los análogos en muestras autoportadas, especialmente en el caso de que el aditivo esté compuesto exclusivamente de SWCNT. Para PTT-PTMO y sus compuestos, observamos una caída de la magnitud de la fuerza de adhesión espectacular, quedando los valores incluso por debajo de los correspondientes a las superficies autoportadas con LIPSS. En este caso y en cuanto a valores finales, se puede observar que PET con aditivo cuenta con mejores propiedades adhesivas. El resto de materiales tiene valores similares.

5.3.3 LIPSS con pulsos de fs-NIR

Las mediciones de la fuerza de adhesión en superficies de muestras soportadas en silicio no irradiadas e irradiadas con pulsos de fs-NIR se muestran en la Figura 5.10.

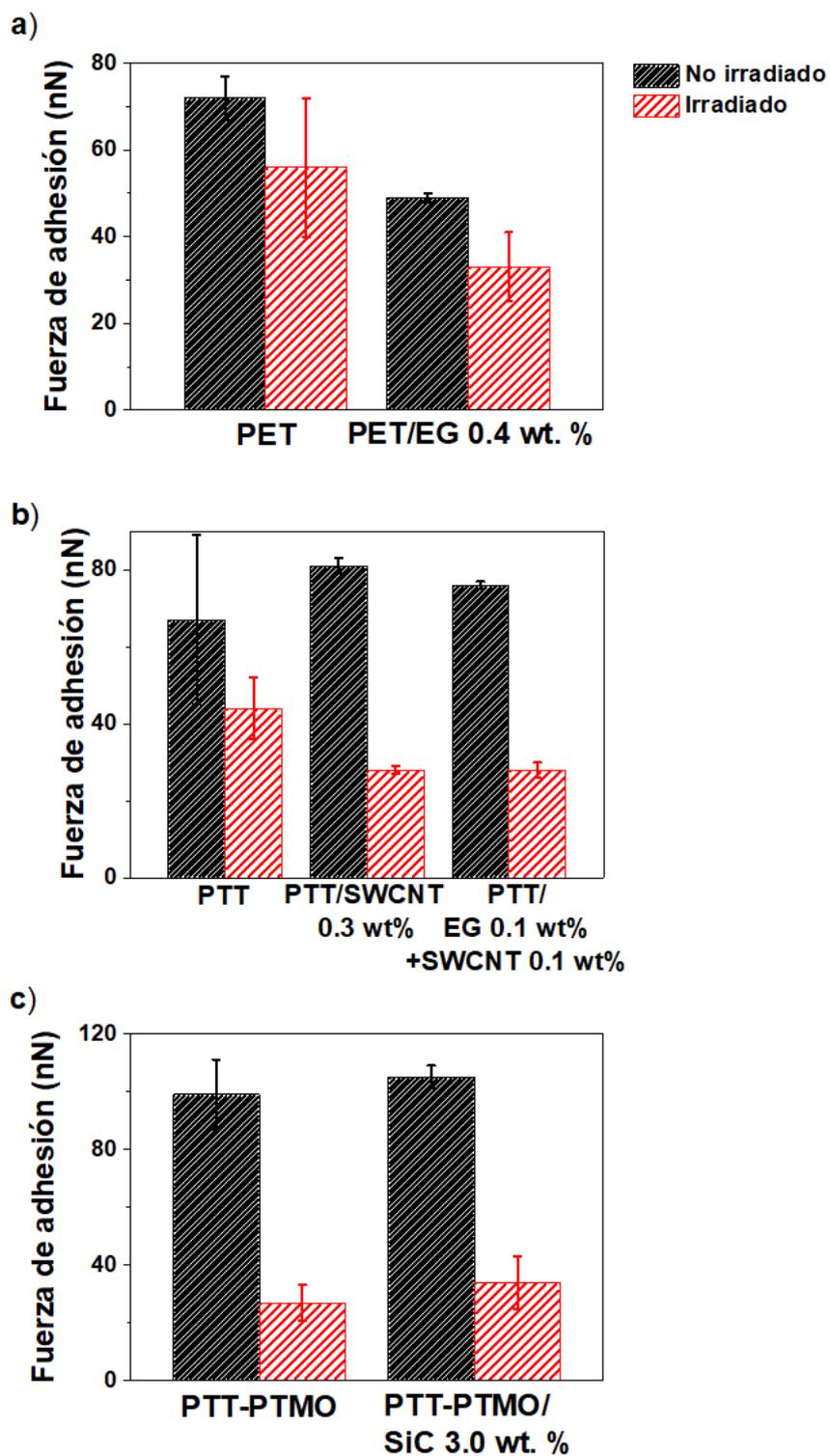


Figura 5.10 Fuerza de adhesión determinada por la técnica de la punta coloidal para superficies soportadas en silicio no irradiadas e irradiadas con pulsos de fs-NIR de: a) PET y PET/EG 0.4 wt. %; b) PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. % y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %; y, c) PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %. Las muestras irradiadas se obtuvieron con las condiciones reportadas en la Tabla 4.5 (sección 4.3).

Antes de la irradiación láser, la superficie de PET tiene una mayor fuerza de adhesión que la de PET/EG 0.4 wt. % como ya se indicó en el apartado anterior (Figura 5.10a). Tras la aparición de LIPSS las propiedades de adhesión se resienten en ambos casos en proporciones similares, al contrario de lo que sucedía al irradiar con pulsos de fs pero en el UV.

En el caso de PTT y sus compuestos (Figura 5.10b) el comportamiento es similar cuando se irradia en esta longitud de onda. Los valores de fuerza de adhesión, que eran similares antes de irradiar y ligeramente superiores para los compuestos, disminuyen con la presencia de LIPSS, de forma más acusada para los compuestos que para el polímero sin aditivos. Igualmente se puede decir para PTT-PTMO y el copolímero dopado (Figura 5.10c).

Por tanto, en todos los casos, la fuerza de adhesión disminuye al inducir el nanoestructurado en las superficies de los distintos materiales. Los valores finales podrían considerarse semejantes de un material a otro, emulando a los resultados obtenidos con pulsos de ns-UV.

5.3.4 Efecto del nanoestructurado láser en la fuerza de adhesión superficial

La técnica de la punta coloidal también da información acerca de los cambios producidos tras la irradiación en la capa más externa del sólido estudiado. Los resultados muestran diferentes tendencias, ya que en algunos casos la magnitud de esta propiedad aumenta mientras en otros disminuye. Este decremento en la fuerza de adhesión medida ha sido previamente estudiado en superficies micro- y nanoestructuradas y reportado en la literatura [37–39]. En estos estudios se concluye que la disminución en las propiedades de adhesión de las superficies después de ser estructuradas se debe a la reducción del área de contacto de la punta con la muestra. La Figura 5.11 ejemplifica cómo sería esta interacción. Dado que el tamaño de la punta es mucho más grande que la distancia entre estructuras, ésta no puede penetrar dicho espacio interestructural y el área de contacto entre punta y superficie, por tanto, se reduce. Por consiguiente, la fuerza de adhesión medida es mucho menor que la esperada para una interacción entre una esfera y una superficie plana.

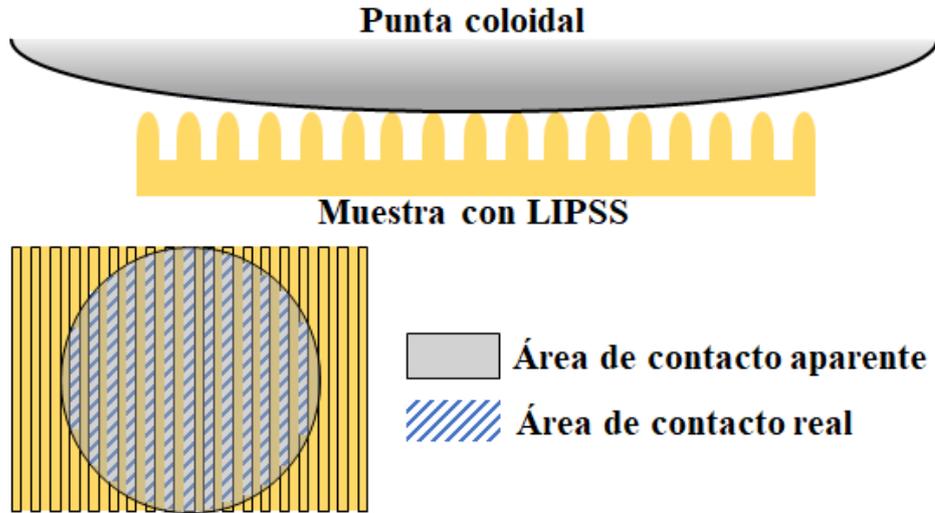


Figura 5.11 Esquema geométrico de la interacción de la punta coloidal con una superficie con LIPSS. Figura adaptada de [39].

Aunque se tengan estructuras con diferentes morfologías debido a las diferentes condiciones de irradiación, a partir de esta aproximación geométrica se puede pensar que, en todos los casos, habrá una disminución de la fuerza de adhesión debido a la reducción del área de contacto punta – superficie. Sin embargo, en algunos la fuerza de adhesión aumenta tras el nanoestructurado. Este incremento en las propiedades adhesivas puede estar relacionado con las energías interfaciales cuando dos sólidos entran en contacto [40–42]. La teoría de Johnson-Kendal-Roberts (JKR) [43] se utiliza a menudo para explicar la interacción entre una esfera y una superficie plana. Ésta indica que la fuerza de adhesión (F_{adh}) se relaciona con el trabajo de adhesión (W_{adh}) o energía de interacción de la siguiente manera [43]:

$$F_{adh} = - (3/2) \cdot \pi \cdot R \cdot W_{adh} \quad (5.1)$$

donde R es el radio de la esfera. A su vez, el trabajo de adhesión se relaciona con las energías superficiales de la muestra, γ_1 , y la punta, γ_2 , y la energía interfacial de ambos sólidos, γ_{12} , como [43]

$$W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (5.2)$$

W_{adh} [40–42], también llamada energía de adhesión de Dupré, se define como la energía requerida para despegar o separar, reversiblemente, unidades de área de las superficies. Las

energías superficiales en sólidos tradicionalmente se determinan usando métodos indirectos como la medición por ángulo de contacto [42].

Considerando que γ_2 es constante durante todo el experimento, el cambio en la fuerza de adhesión recae en una combinación de la energía superficial de la superficie de la muestra y la energía interfacial entre la punta y la muestra. Por ejemplo, para el caso de las muestras irradiadas con pulsos de ns (Tabla 5.5), hay un aumento explícito de las energías superficiales. Este incremento en γ_s^{TOT} conlleva un mayor valor de γ_1 (ecuación 5.2). Tras la irradiación con pulsos de ns, la fuerza de adhesión aumenta para PET, PTT-PTMO y sus respectivos compuestos, y disminuye para PTT y los suyos. Regresando a la ecuación 5.2, habrá que suponer que existe también un cambio en γ_{12} . Por tanto, el aumento o la disminución en las propiedades adhesivas de las muestras irradiadas depende no sólo del incremento en γ_1 sino también de los valores que puedan presentar las interacciones interfaciales entre la punta y las muestras con LIPSS.

En el caso de estructuras formadas por pulsos de fs en el UV y NIR, aunque se cuenta con una tendencia clara en cuanto a los valores de la fuerza de adhesión, no se presentan cambios significativos en γ_s^{TOT} . Por consiguiente, γ_1 permanecerá constante, recayendo la responsabilidad de los cambios en las propiedades adhesivas en γ_{12} . Cabe recalcar que la fuerza de interacción γ_{12} depende de una densidad de átomos/moléculas en la interfaz de contacto entre ambos sólidos y el área que ocupa dicha interfaz [40,42]. Tal densidad quizá sufra un decremento tras el nanoestructurado debido a la topografía de las mismas nanoestructuras, que conlleva, a su vez, una disminución del área de contacto entre sólidos (punta/superficie). Este decremento en la densidad de elementos interactuando ocurrirá de todas maneras, aunque exista una proliferación de grupos funcionales tras la irradiación láser (sección 5.2.3). Por lo tanto, si γ_1 y γ_2 se mantienen constantes bajo irradiación con pulsos de fs, la disminución en γ_{12} será suficiente para provocar un aumento considerable en la W_{adh} y, por ende, de la F_{adh} .

5.4 Referencias

- [1] E. Rebollar, S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerra, J. P. García-Ruiz, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17551 (2014).

- [2] R. I. Rodríguez-Beltrán, S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Z. Rosłaniec, A. Nogales, T. A. Ezquerro, M. Castillejo, P. Moreno, and E. Rebollar, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **123**, 717 (2017).
- [3] Á. Rodríguez-Rodríguez, E. Rebollar, M. Soccio, T. A. Ezquerro, D. R. Rueda, J. V. García-Ramos, M. Castillejo, and M.-C. García-Gutiérrez, *Macromolecules* **48**, 4024 (2015).
- [4] D. E. Martínez-Tong, Á. Rodríguez-Rodríguez, A. Nogales, M.-C. García-Gutiérrez, F. Pérez-Murano, J. Llobet, T. A. Ezquerro, and E. Rebollar, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19611 (2015).
- [5] J. Heitz, B. Reisinger, M. Fahrner, C. Romanin, J. Siegel, and V. Svorcik, in *2012 14th Int. Conf. Transparent Opt. Networks* (IEEE, 2012), pp. 1–4.
- [6] I. M. Ward and M. A. Wilding, *Polymer (Guildf)*. **18**, 327 (1977).
- [7] J. Štokr, B. Schneider, and D. Doskočilová, *Polymer (Guildf)*. **23**, 714 (1982).
- [8] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, and M. Couzi, *C* **1**, 77 (2015).
- [9] R. Kattumenu, C. H. Lee, V. N. Bliznyuk, and S. Singamaneni, in *Raman Spectrosc. Nanomater. Charact.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012), pp. 417–444.
- [10] F. J. Boerio, S. K. Bahl, and G. E. McGraw, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **14**, 1029 (1976).
- [11] A. G. Souza Filho, A. Jorio, A. Swan, M. Ünlü, B. Goldberg, R. Saito, J. Hafner, C. Lieber, M. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **65**, 85417 (2002).
- [12] Y. Miyata, K. Mizuno, and H. Kataura, *J. Nanomater.* **2011**, 1 (2011).
- [13] M. Lucas and R. J. Young, *Phys. Rev. B* **69**, 85405 (2004).
- [14] U. D. Venkateswaran, D. L. Masica, G. U. Sumanasekera, C. A. Furtado, U. J. Kim, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **68**, 241406 (2003).
- [15] D. A. Heller, P. W. Barone, J. P. Swanson, R. M. Mayrhofer, and M. S. Strano, *J. Phys. Chem. B* **108**, 6905 (2004).
- [16] M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, D. R. Rueda, C. Domingo, J. V. García-Ramos, G. Broza, Z. Rosłaniec, K. Schulte, R. J. Davies, and T. A. Ezquerro, *Polymer (Guildf)*. **47**, 341 (2006).
- [17] Y. Matsui, T. Kubota, H. Tadokoro, and T. Yoshihara, *J. Polym. Sci. Part A Gen.*

- Pap. **3**, 2275 (1965).
- [18] G. Steiner and C. Zimmerer, in *Polym. Solids Polym. Melts – Defin. Phys. Prop. I* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013), pp. 864–870.
- [19] J. C. Burton, L. Sun, M. Pophristic, S. J. Lukacs, F. H. Long, Z. C. Feng, and I. T. Ferguson, *J. Appl. Phys.* **84**, 6268 (1998).
- [20] M. Born and E. Wolf, *Opt. Laser Technol.* **32**, 385 (2000).
- [21] Y. Yuan and T. R. Lee, in *Surf. Sci. Tech.*, edited by B. H. G. Bracco (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013), pp. 3–34.
- [22] P. F. Rios, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy, and A. Dotan, *J. Adhes. Sci. Technol.* **21**, 227 (2007).
- [23] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, *Chem. Rev.* **88**, 927 (1988).
- [24] D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
- [25] D. H. Kaelble, *J. Adhes.* **2**, 66 (1970).
- [26] C. J. Van Oss and R. J. Good, *Langmuir* **8**, 2877 (1992).
- [27] C. Ishino and K. Okumura, *Eur. Phys. J. E* **25**, 415 (2008).
- [28] L. Yang, J. Chen, Y. Guo, and Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4446 (2009).
- [29] J. Lai, B. Sunderland, J. Xue, S. Yan, W. Zhao, M. Folkard, B. D. Michael, and Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 3375 (2006).
- [30] M. Nosonovsky and B. Bhushan, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **374**, 20160185 (2016).
- [31] A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).
- [32] W. M. Sigmund and S.-H. Hsu, in *Encycl. Membr.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016), pp. 310–311.
- [33] E. Rebollar, J. R. Vázquez de Aldana, I. Martín-Fabiani, M. Hernández, D. R. Rueda, T. A. Ezquerro, C. Domingo, P. Moreno, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11287 (2013).
- [34] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, and L. Cabrales, *Langmuir* **25**, 11078 (2009).
- [35] Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K. A. S. Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, and Y.-P. Sun, *J. Mater. Chem.* **14**, 527 (2004).

- [36] J. Chen, F. Zhai, M. Liu, X. Hou, and K.-C. Chou, *Langmuir* **32**, 5909 (2016).
- [37] Z. Burton and B. Bhushan, *Nano Lett.* **5**, 1607 (2005).
- [38] E. Wohlfart, J. P. Fernández-Blázquez, E. Knoche, A. Bello, E. Pérez, E. Arzt, and A. Del Campo, *Macromolecules* **43**, 9908 (2010).
- [39] C. Greiner, A. Del Campo, and E. Arzt, *Langmuir* **23**, 3495 (2007).
- [40] M. Tirrell, *Langmuir* **12**, 4548 (1996).
- [41] V. S. Mangipudi and M. Tirrell, *Rubber Chem. Technol.* **71**, 407 (1998).
- [42] F. L. Leite, C. C. Bueno, A. L. Da Róz, E. C. Ziemath, and O. N. Oliveira, *Int. J. Mol. Sci.* **13**, 12773 (2012).
- [43] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, 2011).

6 Propiedades nanomecánicas de las superficies con LIPSS

En el Capítulo 4 de esta memoria se reportó la formación de nanoestructuras periódicas en las superficies de los materiales poliméricos estudiados. Posteriormente, se mostró en el Capítulo 5 que este nanoestructurado conlleva una modificación de las propiedades fisicoquímicas a nivel superficial. Es razonable pensar que, ligados a la formación de LIPSS, haya importantes cambios también en otras propiedades físicas, como pueden ser las propiedades mecánicas del material. Dado que las LIPSS tienen características morfológicas de escala nanométrica, es necesario encontrar una técnica que permita valorar la variación de estas propiedades en dicha escala. El método de caracterización seleccionado para este fin fue la técnica de PF-QNM (Sección 3.2.4.2).

Usando el protocolo PF-QNM de AFM se han obtenido imágenes correspondientes a los mapeos de topografía, módulo elástico, fuerza de adhesión y deformación, tanto en superficies autosoportadas como en películas delgadas depositadas en sustratos de silicio. Estas mediciones se llevaron cabo en los materiales no irradiados e irradiados, con el fin de monitorizar los cambios en los valores de las propiedades nanomecánicas en presencia de LIPSS. Para las muestras irradiadas, usando tanto pulsos de ns como de fs, se eligieron las condiciones consideradas óptimas para la formación de estructuras, tal como se describe en el Capítulo 4 (Tabla 4.5, sección 4.3). Todas las mediciones se realizaron usando una fuerza de indentación constante (F_{tip}) de 75 nN, a fin de comparar cuantitativamente las magnitudes de las diferentes propiedades de un material a otro y los posibles cambios que pueda generar el estructurado láser en estas propiedades.

La Figura 6.1 muestra imágenes obtenidas mediante esta técnica y a partir de las cuales se pueden cuantificar las diferentes propiedades nanomecánicas. Se presentan los resultados correspondientes a una superficie de PET sin irradiar, e irradiada con 3000 pulsos, 8 mJ/cm², 266 nm y 8 ns.

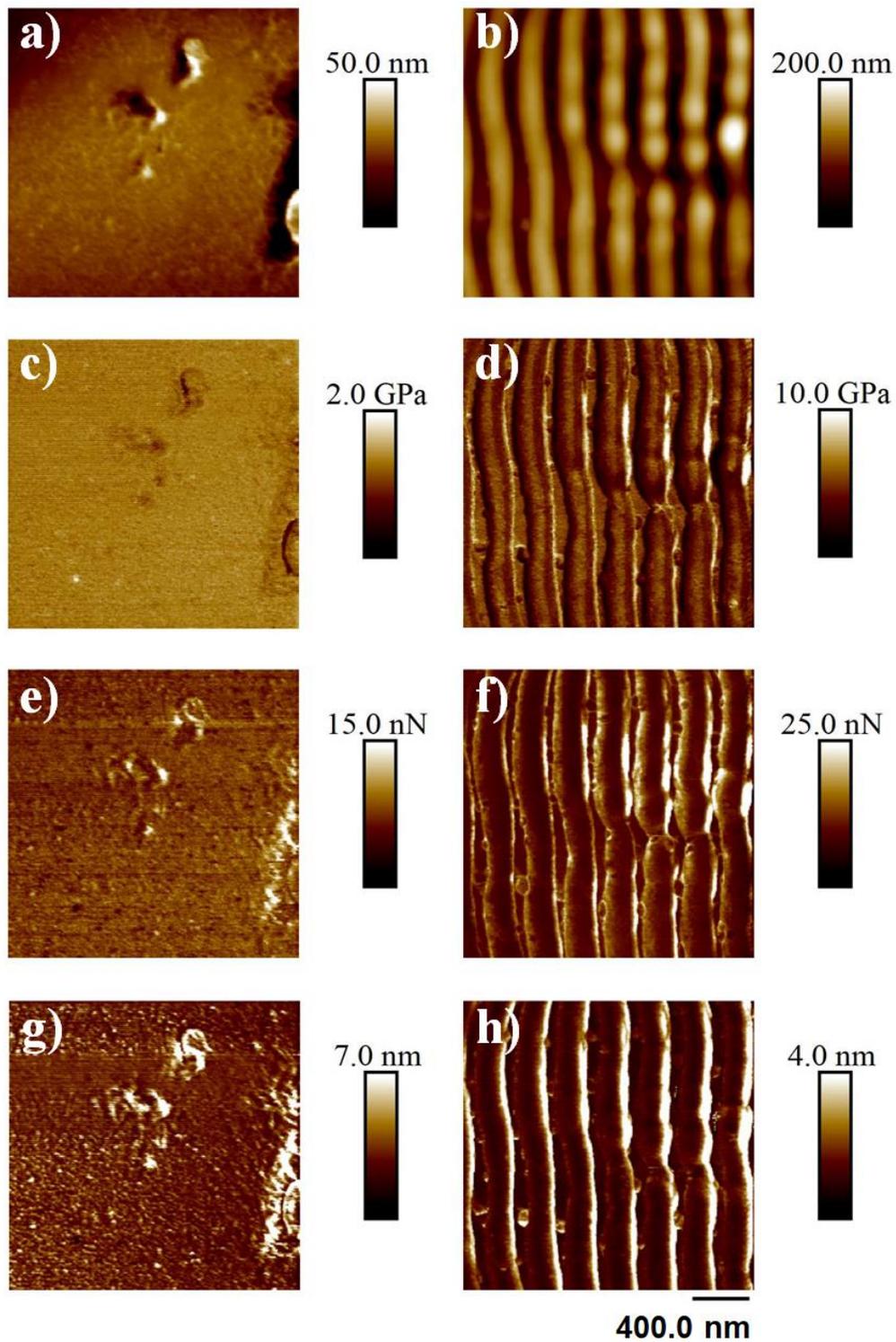


Figure 6.1 Mapeo PF-QNM-AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de la topografía (a, b), módulo de Young (c, d), la fuerza de adhesión (e, f) y la deformación (g, h), correspondiente a la superficie autosoportada no irradiada e irradiada de PET. Los parámetros de irradiación fueron 3000 pulsos, 8 mJ/cm^2 , 266 nm y 8 ns .

6.1 Propiedades nanomecánicas de las superficies no irradiadas

Para las superficies no irradiadas, tanto para muestras autoportadas como muestras soportadas, los valores promedio del módulo elástico, la fuerza de adhesión y la deformación se presentan en la Tabla 6.1 para los diferentes materiales.

Tabla 6.1 Valores del módulo elástico, la fuerza de adhesión y la deformación, para las muestras no irradiadas de los distintos materiales, obtenidos del análisis de la correspondiente imagen de PF-QNM-AFM. La evaluación se realizó en las mediciones tanto de las muestras tipo autoportadas como en las películas delgadas depositadas en silicio.

Material	Tipo de muestra	Módulo elástico (GPa)	Fuerza de Adhesión (nN)	Deformación (nm)
PET	Autoportada	1.6 ± 0.4	7.0 ± 3.0	3.7 ± 0.9
	Soportada silicio	1.5 ± 0.1	7.9 ± 0.5	2.4 ± 0.2
PET/EG 0.4 wt. %	Autoportada	3.2 ± 0.2	11.0 ± 5.0	2.2 ± 0.5
	Soportada silicio	5.1 ± 0.2	7.4 ± 0.5	2.0 ± 0.1
PTT	Autoportada	2.9 ± 0.7	11.6 ± 3.0	2.7 ± 0.9
	Soportada silicio	3.4 ± 0.3	6.7 ± 1.2	1.7 ± 0.4
PTT/SWCNT 0.3wt. %	Autoportada	2.8 ± 0.9	15.6 ± 2.3	2.8 ± 0.6
	Soportada silicio	4.7 ± 0.5	7.0 ± 0.6	1.9 ± 0.2
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	Autoportada	3.5 ± 0.6	18.8 ± 4.1	2.3 ± 0.9
	Soportada silicio	6.1 ± 1.4	10.8 ± 3.1	1.5 ± 0.4
PTT-PTMO	Autoportada	7.0 ± 2.1	16.4 ± 4.3	1.7 ± 1.0
	Soportada silicio	0.34 ± 0.03	26.1 ± 1.7	6.2 ± 0.5
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	Autoportada	4.2 ± 2.4	12.2 ± 8.6	3.3 ± 3.6
	Soportada silicio	2.5 ± 0.5	11.9 ± 2.2	2.2 ± 0.6

Se puede observar que, para muestras autoportadas, la superficie de PET tiene un valor de módulo elástico menor que el obtenido para su respectivo compuesto. En el caso de la fuerza de adhesión y la deformación, no se observa un cambio significativo de PET a PET/EG 0.4 wt. %.

En el caso de PTT y sus compuestos, para muestras autoportadas los valores de las diferentes propiedades no varían de un material a otro. Por otro lado, mientras los valores del módulo elástico de los compuestos son ligeramente más grandes que cuando estos se presentan soportados en silicio, el valor de PTT se mantiene constante. A su vez, la fuerza de adhesión disminuye y la deformación no sufre cambios significativos, en todos los casos. Por último, de un material a otro no se registran diferencias entre los valores de las diferentes magnitudes.

Cuando el copolímero y su compuesto se presentan de manera autoportada, no se observan diferencias significativas de un material a otro. Cuando éstos se depositan en silicio, se observan cambios importantes para PTT-PTMO mientras que los valores para el compuesto se mantienen constantes, tomando en cuenta el error calculado. Para el copolímero, el valor en el módulo elástico disminuye de manera significativa, frente al aumento observado en la fuerza de adhesión y la deformación. Hay que tener en cuenta que los altos errores calculados en cada una de las magnitudes medidas en estos materiales, en su versión autoportada, se debe a su topografía, la cual, como se mostró en las imágenes de AFM en el Capítulo 4, presenta una alta rugosidad debido al alto grado de cristalinidad. Al soportar los materiales en silicio, los errores en la medida disminuyen, ya que los cristales se presentan en forma de esferulitas, decreciendo a su vez la rugosidad de la muestra y permitiendo una medición más homogénea.

6.2 Propiedades nanomecánicas en superficies con LIPSS

6.2.1 Medición de las propiedades nanomecánicas en muestras nanoestructuradas con pulsos de ns-UV

La evaluación de las propiedades nanomecánicas en el material nanoestructurado requiere de un análisis más complejo. En las secciones d), f) y h) de la Figura 6.1 se puede apreciar la modulación de las propiedades mecánicas medidas con las variaciones topográficas de las superficies al generarse LIPSS. Analizando más en detalle, se pueden distinguir tres regiones de estudio dentro de las nanoestructuras: la parte superior o cresta, la pendiente y la parte inferior o valle. Para obtener las magnitudes de las diferentes propiedades en función de la topografía de la estructura, se elige una sección de interés en cada una de

estas zonas y se grafican los valores de módulo elástico, fuerza de adhesión y la deformación en comparación con los valores en altura de las estructuras, tal y como se muestra en la Figura 6.2. Se puede observar que los valores tanto del módulo elástico (Figura 6.2b) como de la fuerza de adhesión (Figura 6.2c) y la deformación (Figura 6.2d) están significativamente modulados por la topografía de las estructuras, ocasionando que los valores de estas propiedades en la nanoescala exhiban importantes diferencias para la misma superficie.

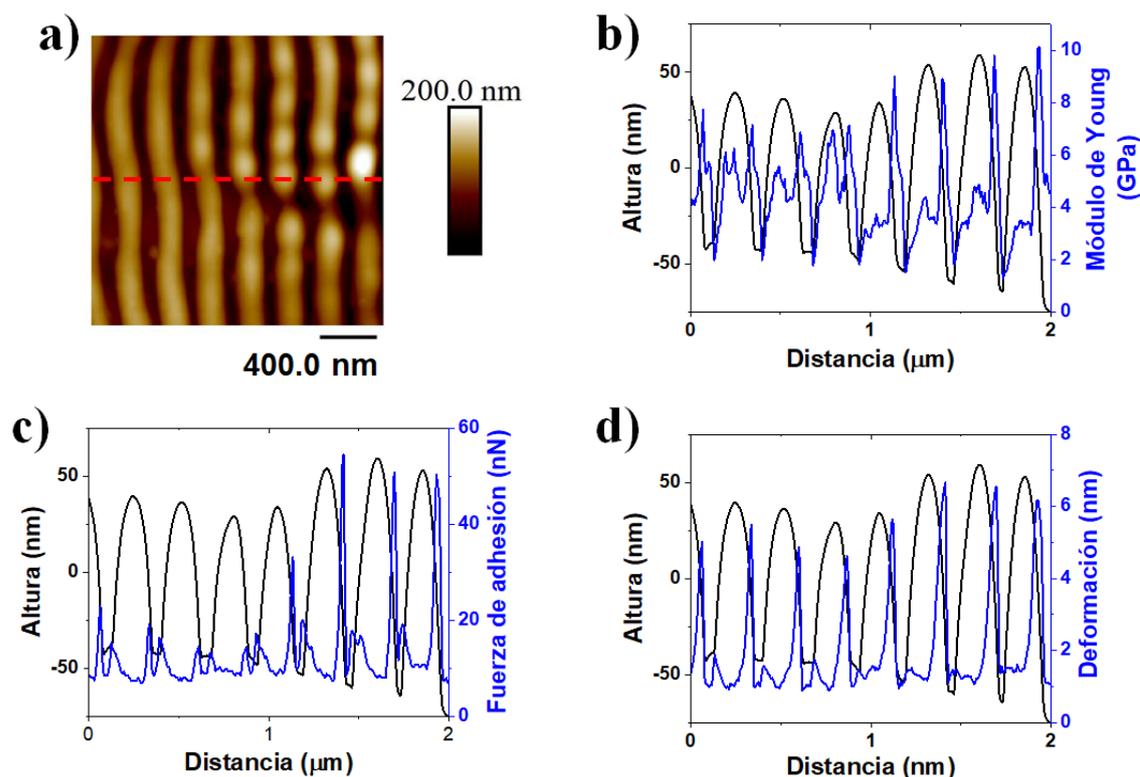


Figura 6.2 a) Imagen de AFM mostrando la topografía de las estructuras LIPSS en PET. La línea discontinua roja representa la sección usada para comparar: b) altura vs módulo de Young; c) altura vs fuerza de adhesión; y, d) altura vs deformación.

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede llevar a cabo un análisis concentrándose en estas tres regiones topográficas para saber si esta influencia de la morfología en la magnitud de las propiedades es real. Para esto, se utilizan los datos de la Figura 6.2b y se obtiene un valor promedio del módulo elástico en la cresta, la pendiente y el valle de las estructuras. Los cálculos arrojan unos resultados de un módulo de Young de 4.7 ± 0.6 GPa en la cresta, 8.2 ± 1.2 GPa para la pendiente y 4.8 ± 0.4 GPa para el valle. Por tanto, la interacción de la punta con la estructura en la cresta y en el valle debe ser similar, dando

lugar a una medición más “fiable” que en la zona de la pendiente, donde se obtiene un resultado de casi el doble de valor. En la misma Figura 6.2, se puede ver que los valores de las diferentes magnitudes en la pendiente dependen también del tamaño de la estructura, observando valores menores en estructuras más “bajas”, disminuyendo el error en la medida en esta zona en particular.

Cabe recordar que, de acuerdo al modelo DMT, el valor del módulo elástico depende del radio de la punta de AFM (ecuación 3.6). La modulación de los valores del módulo elástico en función de la topografía puede asimilarse a un problema geométrico, el cual depende de la interacción de la punta con los distintos puntos de la nanoestructura (Figura 6.3a). En la literatura, varios autores [1–3] han tratado de explicar este fenómeno desde el punto de vista de la aproximación de Derjaguin [1,4–6]. En este caso, el modelo DMT considerará dos esferas de radio R_t y R_s (Figura 6.3b) que están en contacto y se relacionan a través de un radio equivalente R_{eq} [1,2] de la siguiente manera:

$$1/R_{eq} = 1/R_t + 1/R_s \quad (6.1)$$

donde R_t es el radio de curvatura de la punta de AFM y R_s es el radio de curvatura de la superficie de la muestra. El valor de R_s cambiará dependiendo del punto con el que interactúe la punta, haciendo que disminuya o aumente el valor en el módulo elástico, según sea el caso. Por otro lado, algunas regiones, como la cresta y el valle, donde no se cuenta con curvaturas significativas, pueden considerarse “planas”, siendo $R_s = 0$ y, por tanto, confiriéndole un valor a $R_{eq} = R_t$. Usando este razonamiento, Csete *et. al* [7] realizó correcciones de la modulación de la fuerza de adhesión originada por la curvatura de las superficies, calculando la fuerza de adhesión debida a la topografía y sustrayéndola de la medida.

Aunque en el caso de este trabajo de tesis doctoral hacer una corrección de los datos es una opción, por simplicidad se optará por sólo tomar en cuenta los valores de las zonas de la cresta y el valle, y obtener un valor promedio de las diferentes magnitudes en las muestras irradiadas. La Tabla 6.2 muestra el cálculo estadístico para cada uno de los materiales irradiados con pulsos de ns.

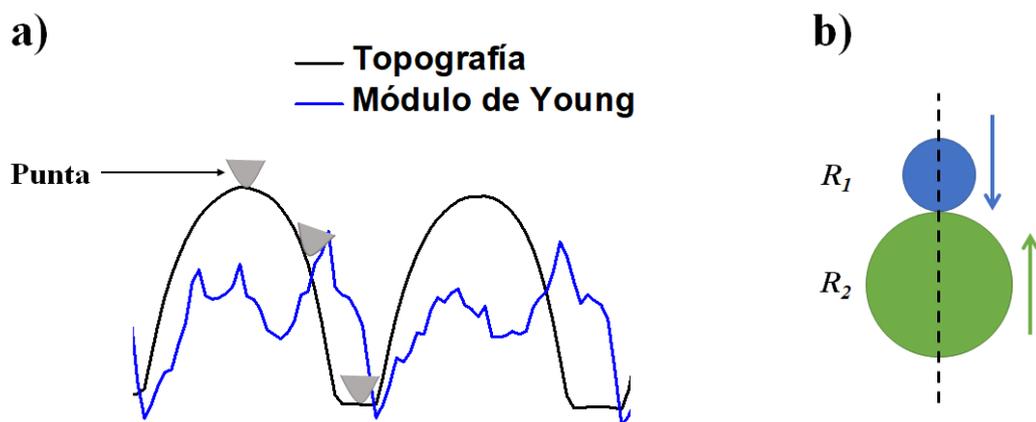


Figura 6.3 a) Interacción de la punta de AFM en las principales zonas de análisis de las estructuras: la cresta, la pendiente y el valle. Además, se muestran los valores de módulo de Young medidos en esa parte de la topografía; b) Aproximación del modelo DMT considerando dos esferas de radio R_t y R_s en contacto.

Tabla 6.2 Valores del módulo elástico, la fuerza de adhesión y la deformación para las muestras autoportadas de los diferentes materiales irradiadas con pulsos de ns-UV.

Material	Módulo elástico (GPa)	Fuerza de Adhesión (nN)	Deformación (nm)
PET	4.1 ± 0.3	7.3 ± 1.0	3.0 ± 1.0
PET/EG 0.4 wt. %	6.8 ± 0.9	9.0 ± 1.0	1.9 ± 0.7
PTT	8.4 ± 2.0	11.1 ± 1.1	2.1 ± 0.4
PTT/SWCNT 0.3wt. %	6.3 ± 1.5	5.1 ± 0.6	2.9 ± 0.6
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	4.7 ± 0.5	5.2 ± 0.5	2.4 ± 0.6
PTT-PTMO	5.5 ± 0.9	4.3 ± 1.0	2.6 ± 0.5
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	6.8 ± 0.7	6.9 ± 0.9	1.9 ± 0.2

La Tabla 6.2 muestra que para las superficies autoportadas irradiadas de PET y PTT y sus compuestos, hay un incremento significativo en los valores del módulo elástico respecto a las superficies sin irradiar (Tabla 6.1). Por un lado, PET sigue teniendo un módulo elástico menor que su compuesto. Por otro lado, PTT y sus compuestos no presentan diferencias significativas, dentro del error calculado. En el caso del copolímero y su compuesto, los valores se mantienen constantes después del nanoestructurado, teniendo módulos elásticos similares.

En el caso de la fuerza de adhesión, los valores no varían en el caso de las superficies irradiadas de PET y PET/EG 0.4 wt. % . Tampoco PTT presenta cambios tras el estructurado, pero sus compuestos sí. Aún así, la matriz de PTT sin dopar presenta un valor de fuerza de adhesión mayor que sus compuestos. Para el copolímero y su compuesto, las propiedades adhesivas sufren un decremento importante. PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % tiene un valor de fuerza de adhesión ligeramente mayor que el de la matriz sin reforzar.

Por último, la deformación no sufre cambios significativos en las superficies de todos los materiales con presencia de LIPSS.

6.2.2 Medición de las propiedades nanomecánicas en muestras nanoestructuradas con pulsos de fs-UV

En los capítulos anteriores, se estudió tanto la formación de estructuras como la posible variación de las propiedades fisicoquímicas en superficies de muestras autoportadas y soportadas en silicio. Por lo tanto, también se realizó la evaluación de las propiedades nanomecánicas en las superficies de los dos tipos de películas irradiadas con pulsos de fs-UV de los diferentes materiales estudiados. Para esto se siguió el protocolo anteriormente utilizado con las muestras estructuradas con pulsos de ns-UV.

Mientras que la Figura 6.4 muestra imágenes de las diferentes propiedades medidas en una superficie autoportada irradiada de PET, la Tabla 6.3 presenta los resultados de las mediciones para las distintas magnitudes en los diferentes materiales.

En comparación de las muestras sin irradiar (Tabla 6.1), se puede observar que existe un aumento en el módulo elástico de las matrices de PET y su compuesto tras el estructurado láser, exhibiendo valores similares de un material a otro. La misma tendencia se observa en PTT y sus compuestos, obteniéndose un aumento de esta propiedad en presencia de LIPSS y un mayor valor para las matrices reforzadas que para el polímero sin dopar. Por otro lado, el copolímero y su compuesto mantienen valores constantes tras la irradiación, teniendo en cuenta el error calculado. De un material a otro, no presentan diferencias significativas. Comparando los diferentes materiales, PET, PET/EG 0.4 wt. %

y PTT tienen un valor similar en módulo elástico. A su vez, esta magnitud es menor que la del resto de polímeros.

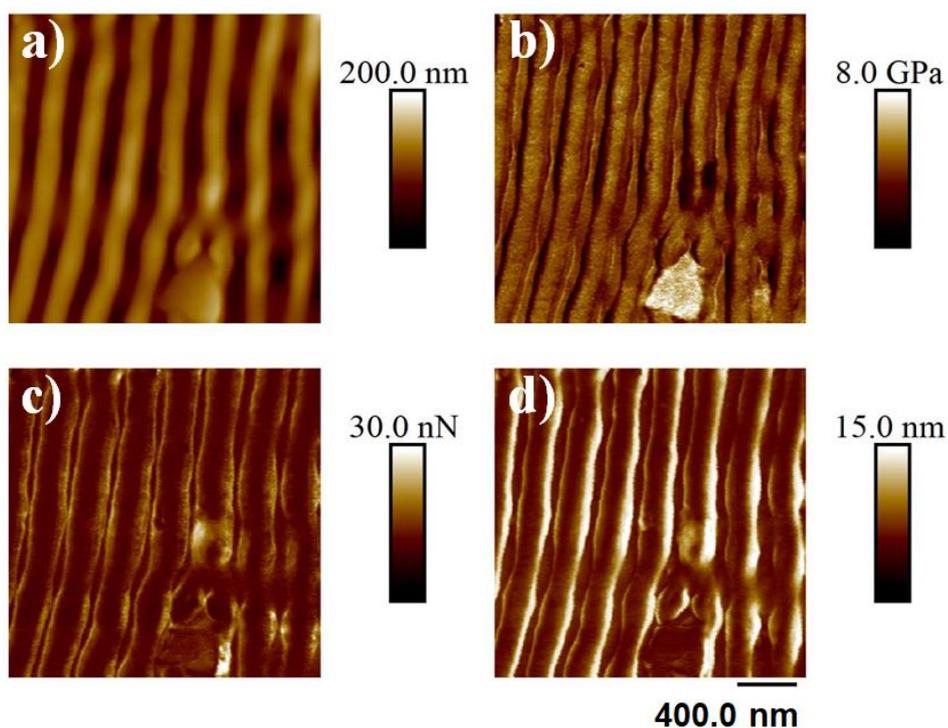


Figure 6.4 Mapeo PF-QNM-AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de la topografía (a), modulo elástico reducido (b), la fuerza de adhesión (c) y la deformación (d) correspondiente a la superficie autoportada no irradiada e irradiada de PET. Los parámetros de irradiación fueron 5000 pulsos, 9.4 mJ/cm^2 , 265 nm y 260 fs.

Tabla 6.3 Valores del módulo elástico, la fuerza de adhesión y la deformación para las muestras irradiadas de los diferentes materiales autoportados con pulsos de fs-UV.

Material	Módulo elástico (GPa)	Fuerza de Adhesión (nN)	Deformación (nm)
PET	5.0 ± 0.4	6.9 ± 0.9	2.2 ± 0.2
PET/EG 0.4 wt. %	5.1 ± 0.3	5.7 ± 0.7	2.6 ± 0.4
PTT	4.3 ± 0.3	9.2 ± 0.6	1.9 ± 0.7
PTT/SWCNT 0.3wt. %	6.1 ± 0.3	6.6 ± 0.4	1.6 ± 0.6
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	6.7 ± 0.5	7.1 ± 0.5	1.4 ± 0.4
PTT-PTMO	8.5 ± 2.3	8.6 ± 0.8	1.6 ± 0.3
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	6.2 ± 0.4	7.2 ± 0.7	1.5 ± 0.1

Por otra parte, las propiedades adhesivas disminuyen de manera significativa para los dos compuestos de PTT. Para el resto de materiales, la fuerza de adhesión no sufre ningún cambio importante en presencia de LIPSS. Las propiedades adhesivas son similares en todos los materiales a excepción de PTT, el cual exhibe un mayor valor de la fuerza de adhesión que el resto.

Finalmente, los valores de deformación son similares para todos los materiales cuando son nanoestructurados.

De manera análoga, la Figura 6.5 muestra imágenes de las diferentes propiedades medidas en una superficie de PET soportada en silicio e irradiada.

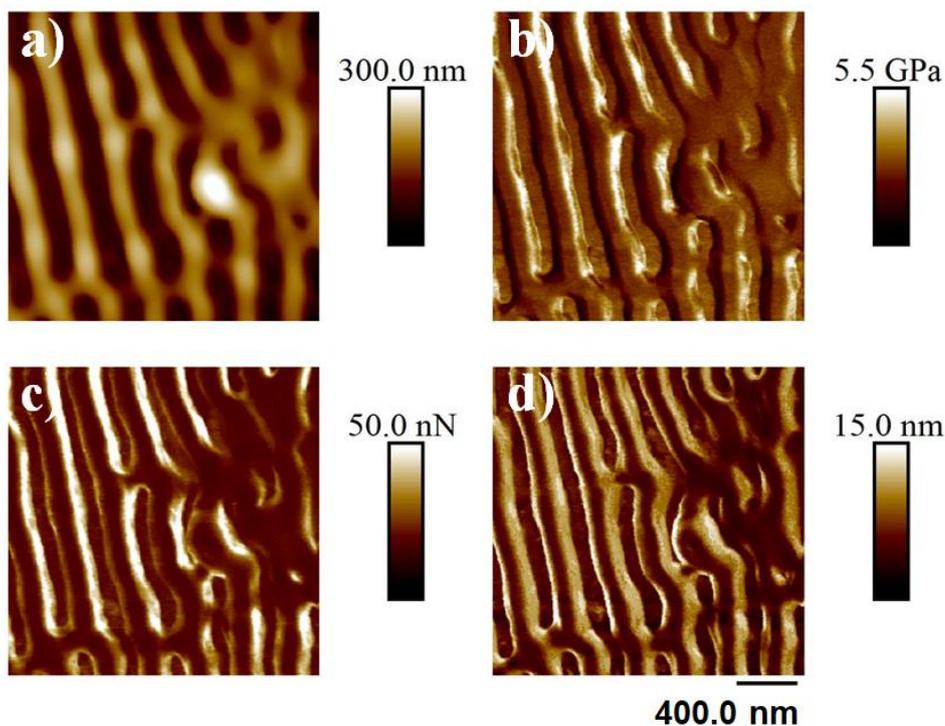


Figure 6.5 Mapeo PF-QNM-AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de la topografía (a), modulo elástico reducido (b), la fuerza de adhesión (c) y la deformación (d) correspondiente a la superficie soportada en silicio no irradiada e irradiada de PET. Los parámetros de irradiación fueron 5000 pulsos, $13.8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 265 nm y 260 fs.

A su vez, la Tabla 6.4 resume los resultados de las mediciones para las distintas propiedades en los diferentes materiales.

Tabla 6.4 Valores del módulo elástico, la fuerza de adhesión y la deformación para las muestras irradiadas de los diferentes materiales soportados en silicio con pulsos de fs-UV.

Material	Módulo elástico (GPa)	Fuerza de Adhesión (nN)	Deformación (nm)
PET	2.4 ± 0.1	4.8 ± 0.6	6.1 ± 0.3
PET/EG 0.4 wt. %	5.6 ± 0.1	8.6 ± 0.6	2.1 ± 0.2
PTT	7.3 ± 1.2	8.4 ± 0.7	2.9 ± 0.7
PTT/SWCNT 0.3wt. %	5.8 ± 0.6	6.1 ± 0.5	2.3 ± 0.4
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	6.5 ± 0.5	6.2 ± 0.7	1.9 ± 0.6
PTT-PTMO	2.7 ± 1.6	4.8 ± 1.6	2.6 ± 0.2
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	4.7 ± 1.1	6.3 ± 1.7	2.3 ± 0.7

Constrastando los resultados de las Tabla 6.1 y Tabla 6.4 es posible observar que, para las películas de PET y PET/EG 0.4 wt. %, el valor del módulo elástico aumenta tras la irradiación. El módulo elástico de PET sigue siendo menor que el de su compuesto. Por otro lado, existe un aumento de la magnitud en PTT, a diferencia de sus compuestos, donde en ambos materiales el módulo se mantiene constante. El módulo elástico de las estructuras en PTT y sus compuestos exhiben un valor similar en esta propiedad. Finalmente, el copolímero y su respectivo compuesto presentan un incremento en su módulo elástico. El valor del módulo de elástico del copolímero es similar que el de su compuesto, tomando en consideración el error en la medida.

La fuerza de adhesión presenta una tendencia diferente. El valor en PET decrece en presencia de LIPSS. Para PET/EG 0.4 wt. %, las propiedades adhesivas se mantienen intactas. A su vez, los valores se mantienen constantes para PTT y sus compuestos. PTT tiene propiedades adhesivas ligeramente mejores que sus compuestos, mientras que éstos presentan un valor similar de fuerza de adhesión. Por otro lado, PTT-PTMO y su compuesto sufren una disminución en sus propiedades adhesivas, la cuales no varían de un material a otro.

Por último, el valor de la deformación para PET y PTT-PTMO aumenta en presencia de LIPSS. Para el resto de los materiales, no sufre cambios significativos.

Al comparar los resultados obtenidos en muestras autosoportadas y soportadas en silicio, se encuentran algunas diferencias para reseñar. Para el módulo elástico, existe un decremento en PET cuando está soportada en silicio, mientras que para su compuesto no existe cambio alguno. Por otra parte, mientras que la película soportada de PTT presenta un módulo elástico más grande, sus compuestos no exhiben cambios importantes. Cuando PTT-PTMO está soportado en silicio, hay una disminución significativa en su magnitud. El compuesto del copolímero mantiene constante su valor del módulo elástico. En el caso de la fuerza de adhesión, PET y PTT-PTMO sufren decrementos significativos. Para el resto de materiales, los valores se mantienen constantes. Por último, a excepción de PET donde hay un aumento en su valor, para el resto de los materiales los valores de la deformación se mantienen constantes.

6.2.3 Medición de las propiedades nanomecánicas en muestras nanoestructuradas con pulsos de fs-NIR

Finalmente, se midieron las propiedades nanomecánicas en las superficies soportadas en silicio irradiadas con pulsos láser de fs-NIR. Cabe recordar que estas muestras se encuentran soportadas en un sustrato de silicio debido a que, para muestras autosoportadas, no fue posible la formación de estructuras periódicas bajo estas condiciones de irradiación (sección 4.2.2). La Figura 6.6 muestra imágenes de las diferentes propiedades nanomecánicas medidas en una superficie de PET soportada en silicio irradiada con pulsos de fs-NIR. Los resultados de la medición en los diferentes materiales se presentan en la Tabla 6.5.

En comparación con los datos de la Tabla 6.1, el módulo elástico se comporta de forma distinta de sistema a sistema. Mientras que para PET existe un aumento debido a la irradiación, el valor para el compuesto se mantiene constante. PTT y sus compuestos tienen comportamientos diferentes entre sí: PTT presenta un aumento en su valor, pero la matriz reforzada con SWCNT mantiene un módulo constante y para el compuesto con ambos aditivos disminuye la magnitud de esta propiedad. Por otro lado, mientras que el copolímero aumenta su módulo elástico, el valor de éste para el compuesto permanece constante. Todos los materiales presentan valores similares a excepción de la matriz de PTT sin dopar, la cual presenta un módulo elástico mayor que el resto de materiales.

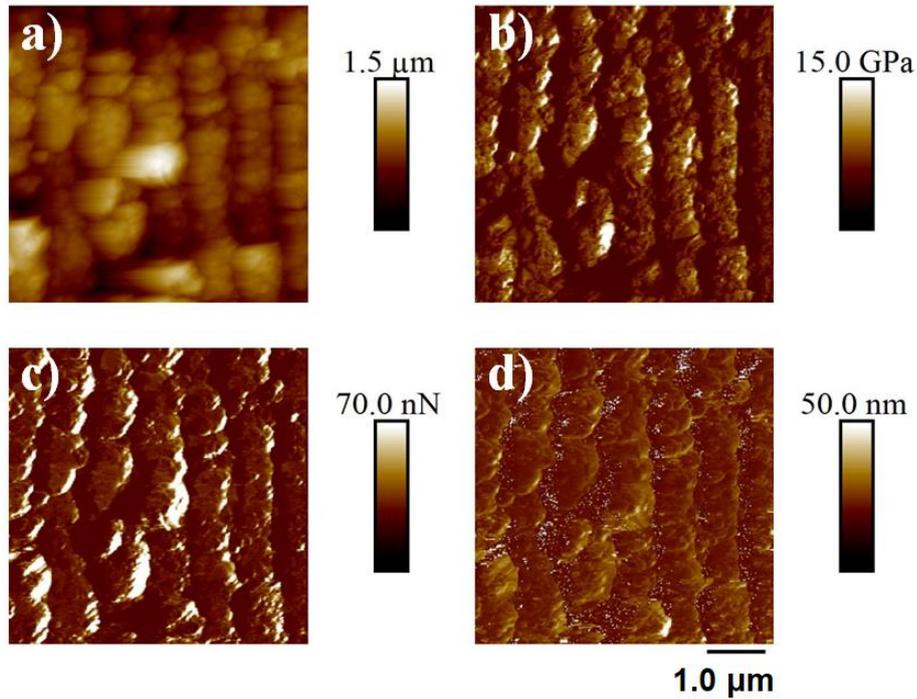


Figure 6.6 Mapeo PF-QNM-AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la topografía (a), módulo elástico reducido (b), la fuerza de adhesión (c) y la deformación (d) correspondiente a la superficie soportada en silicio no irradiada e irradiada de PET. Los parámetros de irradiación fueron 10000 pulsos, $87 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 795 nm y 120 fs .

Tabla 6.5 Valores del módulo elástico, la fuerza de adhesión y la deformación para las muestras irradiadas de los diferentes materiales soportados en silicio con pulsos de fs-NIR.

Material	Módulo elástico (GPa)	Fuerza de Adhesión (nN)	Deformación (nm)
PET	2.8 ± 0.3	7.1 ± 1.2	3.6 ± 0.6
PET/EG 0.4 wt. %	4.2 ± 0.6	7.7 ± 0.8	2.1 ± 0.3
PTT	6.3 ± 0.9	3.5 ± 0.8	3.7 ± 0.6
PTT/SWCNT 0.3wt. %	4.2 ± 0.8	7.2 ± 0.5	2.9 ± 0.3
PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %	2.3 ± 0.5	3.9 ± 1.2	4.2 ± 0.4
PTT-PTMO	2.6 ± 0.6	3.8 ± 0.3	3.4 ± 0.2
PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %	3.1 ± 0.5	11.0 ± 1.3	2.4 ± 0.7

Los valores de la fuerza de adhesión tienen un comportamiento diferente. En primer lugar, PET y su compuesto no exhiben cambio alguno tras la irradiación. La presencia de LIPSS provoca que PTT y PTT reforzado con los dos aditivos presente peores propiedades adhesivas. A su vez, el valor para la matriz reforzada con SWCNT se mantiene constante. Con respecto PTT-PTMO y su compuesto, la irradiación produce una disminución de la fuerza de adhesión en el primero, pero no tiene ningún efecto en las propiedades adhesivas de la matriz reforzada, la cual tiene un valor similar tras el estructurado. Las matrices de PET, PTT reforzada con SWCNT y del copolímero dopado con SiC, presentan valores mayores de fuerza de adhesión. El resto de materiales exhiben una fuerza de adhesión parecida.

Por último, las matrices de PET y PTT y sus respectivos compuestos aumentan ligeramente sus valores de deformación tras la irradiación. PET/EG 0.4 wt. % se mantiene constante. Así mismo, en presencia de las estructuras, en el copolímero disminuye esta magnitud, pero en su compuesto no se presentan mayores cambios.

6.3 Influencia de la formación de LIPSS en las propiedades nanomecánicas superficiales

6.3.1 Módulo elástico

Al medir el módulo elástico en las superficies no irradiadas, se pueden observar diferentes tendencias entre los diferentes polímeros sin reforzar y sus compuestos. En el primer caso, es decir, para PET y PET/EG 0.4 wt. %, se puede ver una clara mejora en el módulo elástico cuando la matriz polimérica está reforzada con el aditivo. Paszkiewicz *et al.* [8,9] determinaron, mediante ensayos de tracción, el valor del módulo elástico en PET y en compuestos de PET/EG con concentraciones de 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2 y 0.4 wt. % de EG en la matriz polimérica. Este estudio demostró un claro incremento en el módulo elástico conforme la concentración del aditivo aumenta. La tendencia se inicia con un valor de 2.08 ± 0.14 GPa para el polímero sin reforzar y alcanza un valor máximo de 2.67 ± 0.10 GPa para la matriz polimérica con la máxima concentración de dopante (0.4 wt. %).

Por otra parte, PTT y sus compuestos siguen una tendencia diferente a las del anterior sistema. En este caso, para muestras sin soportar y soportadas, no existen diferencias significativas en los valores del módulo elástico entre los distintos materiales, a excepción de cuando el compuesto con ambos aditivos está soportado en silicio. En la literatura [9,10], se reportan mediciones mediante ensayos de tracción, obteniendo los valores del módulo de Young en PTT (2.36 ± 0.05 GPa), PTT/SWCNT 0.3 wt. % (2.52 ± 0.02 GPa) y PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. % (2.29 ± 0.05 GPa). En tales mediciones, se observa un ligero incremento con respecto al PTT neto en el compuesto reforzado con sólo un aditivo [9]. Este aumento no llega a ser lo bastante significativo como en el caso de sistema PET - PET/EG. En ambos estudios, las mediciones se realizaron en compuestos con diferentes concentraciones de SWCNT, a fin de comparar la influencia de la cantidad de este aditivo en los valores del módulo elástico de la matriz reforzada. De manera similar, se observó un incremento del valor del módulo elástico conforme lo hace la concentración de SWCNT. Sin embargo, el valor máximo no se encuentra para una mayor concentración de SWCNT en la matriz reforzada, sino cuando las matrices contienen una concentración de 0.1 wt. % para el compuesto simple, y en 0.05 wt. % para el sistema híbrido. A partir de estos puntos, el módulo elástico empieza a decrecer para concentraciones de SWCNT más altas.

En ambos sistemas, se puede deducir que se siguen tendencias similares a lo reportado en la literatura, donde las medidas se realizan a escala macroscópica, al usar la técnica de PF-QNM-AFM [8–10]. Para el sistema PET-PET/EG, ya sea que los materiales se presenten como películas autosoportadas o películas soportadas, se confirma el papel que juega el EG en el incremento del módulo elástico con respecto al polímero sin aditivo. Aunque el compuesto presenta cierta cristalinidad en comparación al polímero sin dopar, como se observó en los experimentos de DSC y XRD, este aumento en el módulo elástico se debe en gran medida a que el aditivo se encuentra dispersado homogéneamente en la matriz polimérica [9,11,12], combinado con las excelentes propiedades mecánicas de éste, actuando como un reforzante más efectivo.

Por otro lado, el que no haya diferencias significativas entre el valor del módulo elástico de PTT y el de sus compuestos también se explica desde el punto de vista de la dispersión de los aditivos en la matriz polimérica [9,10]. Primeramente, para los compuestos de PTT/SWCNT, existe una concentración crítica de SWCNT en el

polímero [9] más allá de la cual el valor del módulo elástico está limitado por la alta viscosidad del compuesto y por la pobre transferencia de carga entre los SWCNT y la matriz polimérica. Esta última es el resultado de una dispersión inhomogénea del aditivo, provocando que parte de la superficie de los nanotubos no estén recubiertos por la matriz polimérica debido a la gran área específica de éstos. Esta pobre dispersión de los aditivos también es la causante de que las propiedades mecánicas en el compuesto híbrido PTT/EG + SWCNT no mejoren. En este caso, una dispersión homogénea de ambos aditivos (EG y SWCNT) no es posible debido a la existencia de aglomeraciones de éstos dentro de la matriz polimérica [10].

El valor que se ha medido en PTT-PTMO en forma de película autoportada por la técnica de PF-QNM-AFM es mayor (7.0 ± 2.1 GPa) que el obtenido en el mismo material en forma de película delgada (0.34 ± 0.003 GPa). El módulo elástico del copolímero se ha reportado en la literatura en 118 MPa [9,13], obtenido mediante ensayos de tracción. En este material de naturaleza semicristalina, los segmentos flexibles del PTMO son responsables de las propiedades elásticas, mientras que los segmentos rígidos de PTT incrementan la resistencia del material [9,13]. Paszkiewicz *et al.*, [9] establecen que la cristalización de los segmentos rígidos de PTT juega un papel crítico en la formación de enlaces cruzados y subsecuentemente, en las propiedades mecánicas del copolímero en conjunto.

Aunque la cristalinidad del material probablemente provoca un aumento en el valor del módulo elástico del material, puede que éste se vea influenciado por la morfología de la muestra. Como se vio anteriormente (Capítulo 4), la topografía de la película autoportada del copolímero está conformada, en su mayoría, por cristales de tamaño del orden de una micra. El contacto de la punta está influenciado por la forma tan abrupta de la superficie, provocando desviaciones importantes en la medición. Esto se comprueba al depositar el material en forma de película delgada, donde la topografía cambia al cambiar la morfología cristalina, generando una rugosidad de pocos nanómetros. Este cambio provoca que el valor del módulo elástico medido y el error en la medida disminuyan drásticamente y sean comparables a los obtenidos en la literatura.

Los valores del compuesto PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % siguen una tendencia similar. Aunque la muestra autoportada de este material no tiene un valor de módulo tan alto como el copolímero sin reforzar, su error en la medida es más del 50 %. Esto indicaría, de

nuevo, una influencia de la topografía del material en la medición. Cabe recordar que el tamaño de los cristales en el compuesto es menor que en el copolímero. Por tanto, las dimensiones de estos cristales conllevan una menor influencia de la topografía en la medición y, por ende, un menor valor del módulo elástico. Al estar el material depositado en un sustrato de silicio, si bien el valor del módulo elástico no disminuye abruptamente, sí lo hace el valor del error en la medida. Aun así, el valor del módulo elástico del compuesto es casi 10 veces mayor que el obtenido en la matriz polimérica sin dopar. Esto lleva a pensar en una explicación similar a la presentada para el sistema PET/EG. El aumento en el módulo elástico se debe no sólo a la cristalinidad del material, sino también a que el aditivo se encuentra dispersado lo más homogéneamente posible en la matriz polimérica, con lo cual el SiC funciona como un refuerzo eficiente del polímero sin dopar.

En la mayoría de los casos se observó un incremento en los valores del módulo elástico para las muestras irradiadas de los materiales estudiados. Esto supondría que esa variación refleja un aumento real del módulo elástico debido a los cambios de fase y reordenamiento que sufre el material durante el estructurado láser. Se debe recordar el mecanismo que da lugar a la formación de las estructuras tipo LIPSS en materiales poliméricos. Durante este proceso, el material debe alcanzar temperaturas por encima de la T_g o la T_m (ver sección 1.4), según sea el caso, para permitir el libre movimiento de las cadenas poliméricas que da lugar al reordenamiento en las estructuras periódicas que quedan impresas en la superficie del material por el posterior enfriamiento del mismo.

En el proceso de movilidad, es probable que las cadenas poliméricas sufran deformaciones tanto elásticas como permanentes. Conforme el material se enfría, las deformaciones permanentes son cada vez menos importantes, dejando el rol principal de la movilidad a la deformación elástica. Cuando la temperatura retorna por debajo del límite de transición vítrea, los movimientos de las cadenas y las deformaciones son prácticamente imposibles, requiriendo esfuerzos enormes debido a un confinamiento del material a lo largo de una dirección que induce una mejora considerable de las propiedades mecánicas.

6.3.2 Fuerza de adhesión

La información reportada en la literatura acerca de las mediciones en la fuerza de adhesión con PF-QNM-AFM en estos materiales es muy escasa [14,15]. A modo de comparación de esos trabajos y el presente estudio, se deduce que los valores medidos mediante PF-QNM-AFM son menores que los obtenidos mediante la técnica de la punta coloidal. Para muestras planas, algunas investigaciones han mostrado que la fuerza de adhesión es proporcional al radio de la punta [4,16,17], es decir, su valor aumenta al incrementarse el tamaño de la punta de AFM debido a que el área real de contacto es también mayor [18]. Esto sucede debido a que el modelo DMT determina la adhesión entre partículas y un sustrato asumiendo que todos los materiales se deforman elásticamente y las interacciones ocurren tanto en la zona de contacto como fuera de ella, prediciendo una dependencia lineal de la fuerza de adhesión con el radio de la partícula [3].

La técnica de PF-QNM-AFM ofrece una mejor visión y una medición más local ya que, al ser posible medir en un punto (en escala nanométrica), se puede obtener un mapeo de un área grande, midiendo simultáneamente la topografía y otras propiedades nanomecánicas como el módulo elástico y la deformación.

Para muestras no irradiadas de PET y PTT, los resultados mostraron que no existen diferencias significativas entre las matrices poliméricas sin dopar y sus compuestos. En este caso, la presencia de los aditivos en la parte más superficial del sólido parecer ser escasa o poco significativa como para influir en las propiedades adhesivas de sus compuestos a esa escala. En cambio, la tendencia es diferente para las propiedades adhesivas del copolímero y su compuesto, teniendo altos valores y errores en la medida tanto en muestras autosportadas como en muestras soportadas en silicio. Para el primer tipo de muestras, es decir para películas autosportadas, estos efectos en los valores están influenciados por la abrupta topografía cristalina, tal y como se discutió en la sección anterior.

Tras el nanoestructurado, o disminuye ligeramente el valor de la fuerza de adhesión, o se mantiene constante. Como se mencionó en el anterior capítulo, la irradiación láser induce la formación de grupos polares [19–21] producto de la oxidación de la superficie, afectando a las propiedades fisicoquímicas del material irradiado. Por tanto, la medición de la fuerza de adhesión, aun usando la técnica de PF-QNM-AFM, seguirá conectada con las propiedades fisicoquímicas en el material al igual que ocurre al medir la adhesión con una

punta coloidal. También cabe recordar que la interacción punta-superficie seguirá estando gobernada por fuerzas de atracción o repulsión como las fuerzas de van der Waals, electrostática, magnética y capilares [22]. Cuando se utiliza una punta coloidal, su mayor tamaño permite más interacciones punta-superficie y, de hecho, realiza otras que de otra manera tienen magnitudes casi insignificantes [23].

Con PF-QNM-AFM, la interacción con estos grupos funcionales inducidos sigue siendo la misma pero el área de contacto es mucho menor. Debido a esto, el potencial y la densidad de moléculas/átomos punta-superficie interactuando entre sí son mucho menores [24]. Esto probablemente conduce a que no se observen cambios significativos entre muestras irradiadas y no irradiadas. No obstante, aun a pesar de la influencia de la topografía en las mediciones de muestras irradiadas, en la mayoría de los casos se obtiene un mapeo cuasi-uniforme en la cresta y en los valles de las estructuras. Como se ha mencionado, la principal ventaja de la técnica es la localización de la medida, de forma que si se tuvieran diferentes zonas con diferentes concentraciones de grupos funcionales inducidos tras la irradiación, se tendría la posibilidad de distinguirlos dentro de un mapeo de PF-QNM-AFM y se tendría una variación significativa en los valores de la adhesión.

6.3.3 Deformación

La deformación obtenida por PF-QNM-AFM está definida como la penetración que produce la punta de AFM en la muestra durante el instante en que se alcanza la fuerza pico (Sección 3.2.4.2) [16]. Conforme la carga de la punta en la muestra aumenta, la deformación también lo hace, obteniendo un máximo cuando se alcanza el valor establecido de fuerza pico. La deformación durante la carga de la palanca puede tener, al mismo tiempo, tanto un carácter elástico como plástico. De todas formas, durante la descarga, solo la deformación elástica puede recuperarse [25]. En este trabajo, no se encontraron diferencias significativas en los valores entre las muestras sin irradiar y tampoco hay cambios en esta magnitud en presencia de nanoestructuras.

Pittenger *et al.* [16] establecen que si conocemos las dimensiones de la punta y el área de contacto con la muestra, este parámetro puede ser representado a través de la dureza [26]. En otras palabras, este modelo permite considerar la punta de AFM como un

indentador rígido [25,26]. Dentro de este contexto, los materiales en todo momento ceden de la misma manera ante una F_{tip} de 75 nN. Para muestras no irradiadas, esta propiedad está determinada por las características del polímero y no por la influencia del aditivo. Por otra parte, los cambios de fase y el confinamiento de los materiales al irradiarse no producen cambios en la dureza de los materiales. Por tanto, para realizar un mejor análisis de esta propiedad, sería necesario llevar a cabo un estudio variando la F_{tip} y observar los probables cambios en la magnitud de la deformación.

6.4 Referencias

- [1] H. A. Mizes, *J. Adhes.* **51**, 155 (1995).
- [2] B. Cappella and G. Dietler, *Surf. Sci. Rep.* **34**, 1 (1999).
- [3] M. Kappl and H. J. Butt, *Part. Part. Syst. Charact.* **19**, 129 (2002).
- [4] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1992).
- [5] R. G. Horn and J. N. Israelachvili, *J. Chem. Phys.* **751**, 1400 (1981).
- [6] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, 1989).
- [7] M. Csete, N. Kresz, C. Vass, G. Kurdi, Z. Heiner, M. Deli, Z. Bor, and O. Marti, *Mater. Sci. Eng. C* **25**, 813 (2005).
- [8] S. Paszkiewicz, M. Kwiatkowska, Z. Rosłaniec, A. Szymczyk, M. Jotko, and S. Lisiecki, *Polym. Compos.* **37**, 1949 (2016).
- [9] S. Paszkiewicz, *Polymer Hybrid Nanocomposites Containing Carbon Nanoparticles. In Situ Synthesis and Physical Properties*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, 2014.
- [10] S. Paszkiewicz, I. Pawelec, A. Szymczyk, and Z. Rosłaniec, *Polimery* **61**, 172 (2016).
- [11] A. Yasmin and I. M. Daniel, *Polymer (Guildf)*. **45**, 8211 (2004).
- [12] A. Yasmin, J. J. Luo, and I. M. Daniel, *Compos. Sci. Technol.* **66**, 1179 (2006).
- [13] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, K. Livanov, H. D. Wagner, and Z. Rosłaniec, *Express*

- Polym. Lett. **9**, 509 (2015).
- [14] S. L. Gao, R. Häler, E. Mäder, T. Bahners, K. Opwis, and E. Schollmeyer, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **81**, 681 (2005).
- [15] J. F. Graham, M. Kovar, P. R. Norton, P. Pappalardo, J. Van Loon, and O. L. Warren, *J. Mater. Res.* **13**, 3565 (1998).
- [16] B. Pittenger, N. Erina, and C. Su, in edited by A. Tiwari (Springer Netherlands, Dordrecht, 2014), pp. 31–51.
- [17] E. J. Thoreson, J. Martin, and N. A. Burnham, *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 94 (2006).
- [18] Z. Burton and B. Bhushan, *Nano Lett.* **5**, 1607 (2005).
- [19] E. Rebollar, S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerra, J. P. García-Ruiz, and M. Castillejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17551 (2014).
- [20] L. Yang, J. Chen, Y. Guo, and Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4446 (2009).
- [21] J. Lai, B. Sunderland, J. Xue, S. Yan, W. Zhao, M. Folkard, B. D. Michael, and Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 3375 (2006).
- [22] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **59**, 1 (2005).
- [23] J. B. D. Green, A. Idowu, and S. S. F. Chan, *Mater. Today* **6**, 22 (2003).
- [24] A. Noy, D. V. Vezenov, and C. M. Lieber, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 381 (1997).
- [25] S. V. Kontomaris and A. Stylianou, *Eur. J. Phys.* **38**, (2017).
- [26] Z. Parlak and L. F. Degertekin, *Acoustic Scanning Probe Microscopy* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013).

7 Conclusiones

En este trabajo de tesis doctoral, se han llevado cabo una serie de experimentos sistemáticos con el objetivo principal de nanoestructurar mediante la técnica de LIPSS, con irradiación de pulsos de ns y fs, superficies de compuestos poliméricos con aditivos de base carbono. Una vez determinadas las condiciones óptimas de formación, se llevó a cabo la caracterización, mediante diferentes técnicas analíticas, de los polímeros y compuestos nanoestructurados para la determinación de sus propiedades topográficas, nanomecánicas y adhesivas, posibles cambios químicos tras el nanoestructurado, su mojabilidad y energías libres superficiales.

Las conclusiones que se extraen del trabajo realizado son las siguientes:

- Se obtuvieron **LSFL en superficies autoportadas de PET, PET/EG 0.4 wt. %, PTT, PTT/SWCNT 0.3 wt. %, PTT/EG 0.1 + SWCNT 0.1 wt. %, PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % bajo irradiación láser con pulsos de ns-UV**. En todos los casos, las estructuras tienen un periodo cercano a la longitud de onda de irradiación y se forman paralelamente al vector de polarización del haz incidente.
 - Los parámetros experimentales necesarios para la **formación de LSFL en PET y PET/EG 0.4 wt. %**, en términos de número de pulsos y fluencia, están influenciados por la presencia del aditivo. En particular, se necesita un número mayor de pulsos para obtener nanoestructuras periódicas en el caso del polímero reforzado, debido a que su alta conductividad térmica provoca que el mecanismo de retroalimentación necesario para la formación de las nanoestructuras sea menos eficiente. Adicionalmente, en las mismas condiciones de irradiación, el periodo y la altura de las estructuras obtenidas disminuyen conforme se aumenta la concentración de EG en la matriz de PET.
 - En cuanto a la **formación de LSFL en PTT y sus compuestos**, se observaron algunas diferencias en el número de pulsos necesarios para obtener LIPSS. Estas diferencias se pueden explicar a partir de la modificación de la conductividad térmica como resultado de la incorporación de los aditivos de carbono. En particular, los valores más altos de conductividad térmica implican temperaturas menores en la zona irradiada tras cada pulso y, por tanto, un proceso de formación de LIPSS menos efectivo.

- Las **LSFL** siguen un proceso de formación diferente **en superficies de PTT-PTMO y PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. %**. A partir de superficies abruptas topográficamente como resultado de la cristalinidad del polímero, conforme se irradia el material esos cristales se van fundiendo individualmente, dando lugar a gotas. La posterior elongación y alineación de éstas permite la formación de LSFL. También se pudo observar una clara influencia del aditivo al momento de inducir las nanoestructuras. Las estructuras se forman con menos pulsos para el compuesto que para el copolímero puro. La presencia del SiC en la matriz polimérica provoca un calentamiento más eficiente del material, lo cual es consecuencia de un aumento del coeficiente de absorción del compuesto por la incorporación del aditivo.

- **Se logró inducir la formación de nanoestructuras con pulsos de fs-UV en muestras autosportadas y soportadas en distintos sustratos (silicio, vidrio, hierro y PET) de todos los materiales.** En todos los casos, las LFSL tienen un periodo cercano a la longitud de onda y están alineadas paralelamente al vector de polarización del haz incidente. No se observó una diferencia significativa entre las condiciones de irradiación utilizadas para las estructuras inducidas en los sustratos de silicio, vidrio y hierro. Por otro lado, las fluencias necesarias para inducir LIPSS en películas autosportadas y soportadas en PET fueron menores que las necesarias para formar estructuras en las muestras soportadas en el resto de sustratos. Esto pudo estar influenciado por la profundidad de penetración del haz láser en el material y las conductividades térmicas de cada uno de los sustratos.

- **La irradiación con pulsos de fs-NIR dio lugar a LSFL en los materiales depositados sobre sustrato de silicio y, a LSFL y HFSL en los materiales depositados sobre vidrio.** Para las muestras autosportadas y el resto de muestras depositadas en el resto de sustratos, no se observó la formación de estructuras periódicas. La caracterización topográfica de AFM reveló que la dinámica de formación de LIPSS depende de la fluencia y el número de pulsos. Mientras que las LFSL tienen un periodo cercano a la longitud de onda y están alineadas paralelamente al vector de polarización del haz incidente, las HFSL presentan un periodo mucho menor a la longitud de onda y se formaron perpendicularmente a la dirección de polarización.

- Utilizando la técnica de la gota sésil con agua como líquido de prueba, se encontró que las superficies de los diferentes materiales tienen un carácter hidrófilo antes de ser irradiadas. Además, se observó que **el nanoestructurado indujo cambios en la mojabilidad y en los valores de las energías libres superficiales y sus componentes de las superficies de los diferentes materiales.** En concreto:

- **Bajo irradiación láser en el UV, ya sea con pulsos de fs o ns, se obtuvo un aumento del carácter hidrófilo de las superficies.** Por otro lado, no se observaron cambios importantes en los valores del ángulo de contacto cuando se utilizan el glicerol y el aceite de parafina como líquidos de prueba. Este aumento en la hidrofiliidad puede ser explicado a través del modelo de Wenzel. Además, las muestras irradiadas mostraron un significativo incremento en las componentes polares de la energía superficial libre γ_s^p y γ_s^- , sugiriendo que el nanoestructurado facilita la formación de especies hidrófilas polares por reacción con el oxígeno del aire, tales como grupos carbonilo, hidroxilo y carboxilo.

- **Bajo irradiación con fs-NIR, las superficies adquieren un estado hidrofóbico.** Mediante el modelo de Cassie-Baxter es posible explicar el carácter hidrófobo de estas muestras tras la irradiación láser. Además, el decremento en los valores de γ_s^p y de γ_s^- , y el aumento en la mayoría de los casos de γ_s^+ sugieren cambios químicos superficiales que deben influir asimismo en el cambio experimentado en la mojabilidad de las superficies.

- Los resultados de la medición de la **fuerza de adhesión** obtenidos con la técnica de la punta coloidal mostraron diferentes tendencias. Mientras que **en algunos casos la magnitud aumenta tras la irradiación láser, en otros disminuye.** La disminución en las propiedades de adhesión de las superficies puede explicarse en primera instancia por la reducción del área de contacto de la punta con la muestra. Por otra parte, el aumento de las propiedades adhesivas de las muestras estructuradas puede estar relacionado con la interacción interfacial entre la punta y las superficies.

- Para muestras no irradiadas, la caracterización mediante **espectroscopia Raman** mostró diferencias mínimas entre los espectros de los polímeros y sus compuestos. Especialmente para los compuestos de PET y PTT, fue posible observar las bandas características del EG y los SWCNT. Por otra parte, no se apreciaron cambios significativos en los espectros Raman de los materiales después del nanoestructurado. Esto se debe a que las posibles

contribuciones a la señal Raman de los cambios químicos generados por el estructurado pueden quedar diluidas frente a la señal procedente del espesor del material en el que penetra la excitación láser utilizada en la técnica, que es mucho mayor que las dimensiones de las nanoestructuras.

• **La caracterización de las propiedades nanomecánicas** de las superficies mediante el uso de la técnica de PF-QNM-AFM permite concluir lo siguiente:

- Para la **deformación**, no se encontraron diferencias significativas en los valores entre las muestras sin irradiar y tampoco hay cambios notables en esta magnitud en presencia de nanoestructuras.
- El uso de la técnica de PF-QNM-AFM en muestras no irradiadas demostró un aumento del **módulo elástico** en el PET/EG 0.4 wt. % con respecto a su matriz, confirmando la acción reforzante del EG en la matriz polimérica. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas entre el valor del módulo elástico de PTT y el de sus compuestos. Se puede atribuir este comportamiento a la inhomogénea dispersión de los aditivos en la matriz polimérica. Para las muestras autosoportadas del copolímero y su compuesto, el contacto de la punta está influenciado por la topografía abrupta de la superficie, provocando desviaciones en la medición. Las mediciones en películas delgadas para estos mismos materiales mostraron una disminución drástica del valor del módulo elástico y del error en su medida. El compuesto PTT-PTMO/SiC 3.0 wt. % cuenta con un módulo elástico mayor que el del copolímero debido a que el SiC funciona como un refuerzo eficiente del polímero.
- Para muestras irradiadas se observó una modulación de las diferentes propiedades mecánicas debido a la topografía de las LIPSS, ocasionando que los valores de estas propiedades en la nanoescala exhiban importantes diferencias para la misma superficie. En concreto, la medición depende del radio de interacción de la punta con los distintos puntos de la nanoestructura. El entendimiento de este fenómeno permitió interpretar de la mejor manera los resultados de las diferentes propiedades en muestras irradiadas y extraer sus magnitudes.
- En particular, se obtuvo un incremento en los valores del **módulo elástico** en la mayoría de los casos. El aumento del módulo elástico debe ser atribuido a los cambios de fase experimentados por los materiales, y el reordenamiento y confinamiento que sufren durante el estructurado láser.

- Para muestras no irradiadas de **PET y PTT**, los resultados de la caracterización de **la fuerza de adhesión mostraron que no existen diferencias significativas entre las matrices poliméricas sin dopar y sus compuestos**. En cambio, **la medida** de las propiedades adhesivas **del copolímero y su compuesto generaron altos valores y errores en la medida** tanto en muestras autosoportadas como en muestras soportadas en silicio. Para las muestras autosoportadas, estos efectos están condicionados por la topografía abrupta debido a la cristalinidad.
- **Tras el nanoestructurado**, el valor de **la fuerza de adhesión**, dependiendo de las muestras, **o disminuye o se mantiene constante**. Debido a que el área de contacto con este tamaño de punta es mucho menor, las interacciones punta-superficie también lo son, haciendo que el potencial y la densidad de moléculas/átomos punta-superficie interactuando entre sí sean mucho menores.