

RESUMEN

CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE FOR OPTICAL POWER LIMITING (OPL) APPLICATIONS

Roberto van Gelderen López.

15-October-2013

1. Introducción

Este tipo de nanocomposites son utilizados en diversas aplicaciones como protectores de sensores frente a láseres, en los futuros ordenadores ópticos y, el caso que hemos estudiado en este proyecto, para proteger el ojo humano frente a láseres de alta potencia (laser verde).

La mayor ventaja de estos materiales es que disminuyen la transmitancia con un aumento de la intensidad de forma natural, sin la necesidad de realizar ninguna acción adicional.

La incorporación de nano-partículas metálicas en matrices poliméricas mejora las propiedades ópticas de las nano-partículas metálicas e incrementa las propiedades mecánicas de la matriz.

2. Estado del arte

Se va a describir el efecto de distintos parámetros sobre las propiedades ópticas de estos materiales, así como los procedimientos seguidos para su estudio mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

2.1. Efecto de las partículas sobre las propiedades ópticas

Distintos parámetros de las partículas (tamaño, distribución, porcentaje, etc.) afectan las propiedades ópticas de los nano-compuestos. Una buena distribución de las nano-partículas en la matriz polimérica es importante para tener una mejora homogénea de las propiedades ópticas.

En las muestras analizadas, las cuales son utilizadas para la protección ocular frente a láseres verdes (532 nm de longitud de onda). Para estas aplicaciones, donde se busca buena transmitancia en el resto de longitud de onda del espectro visible, se buscan propiedades tales como: transparencia, transmitancia de luz y claridad. Estas propiedades varían con distintos factores de las partículas. La relación entre las propiedades y dichos factores serán expuestos más adelante mediante unas tablas.

3. Materiales usados

Los mejores limitadores ópticos son aquellos que al ser expuestos a láseres de baja energía, son transparentes y se vuelven opacos con el aumento de intensidad. En estos materiales, el factor Threshold cumple un papel importante, ya que afecta a la limitación óptica del material. A menor valor de parámetro Threshold, el cual disminuye según aumenta el tamaño de partícula, mejor respuesta del material.

3.1. Matriz

Alta transparencia y buenas propiedades ópticas son importantes para aplicaciones OPL. Otras propiedades interesantes son buenas propiedades mecánicas y bajo precio. Cuando las nano-partículas son añadidas a la matriz, se produce una pérdida de transmitancia. De todas las opciones estudiadas en distintas investigaciones, los polímeros han demostrado la mejor respuesta.

Dentro de los polímeros, las mejores opciones son: Polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS) y el quitosan. Actualmente, la mejor opción para estas aplicaciones es el PMMA, dado que presenta las mejores propiedades. Sin embargo, el Quitosan es una buena opción para el futuro, dado que tiene una excelente biodegradabilidad, alta disponibilidad y bajo precio pero presenta pobres propiedades mecánicas y cierta dificultad para conformar las muestras.

3.2. Partículas

Para este tipo de aplicaciones se han utilizado distintos materiales como ferritas de níquel, carbon black, y fullerenes (C_{60}). Sin embargo en esta investigación, sólo se han estudiado muestras de PMMA aleadas con carbon lack y ferritas de níquel.

3.2.1. Ferritas de níquel ($NiFe_2O_4$)

Las ferritas de níquel han presentado buenos resultados cuando han sido estudiadas para aplicaciones OPL en microemulsiones y mediante suspensión de nano partículas. Muestran alta resistencia a la corrosión, a la electricidad y excepcionales propiedades magnéticas.

Una propiedad a destacar de este tipo de estas ferritas es el distinto comportamiento magnético que presenta según el tamaño de partícula que presente y también está relacionado con el proceso de manufactura por el que ha sido producido.

Cuando las partículas se encuentran por debajo del diámetro crítico, normalmente en un rango de 10-20 nm, presentan superparamagnetismo con un solo dominio magnético. Por encima del diámetro crítico, presentan dominio múltiple con un comportamiento ferrimagnético.

Han sido investigadas distintas ferritas y los resultados indican que las mejores ferritas para la protección frente a láseres verdes (532 nm) son las ferritas de Zinc.

3.2.2. Carbon black.

Carbon black es el resultado de la combustión incompleta o descomposición térmica de gases o hidrocarburos líquidos en determinadas condiciones. El mecanismo que gobierna el efecto limitador del carbon black es la dispersión de luz no lineal. Este efecto cambia según sea enfocado el laser sobre la muestra. Si se mantiene enfocado durante un periodo de tiempo superior al rango de los microsegundos, las partículas de carbon black se ionizan y evaporizan, perdiendo la efectividad del nanocompuesto.

3.3. Procesos de aleación mecánica

La aleación mecánica se produce mediante un proceso de molienda en el cual, se introduce una mezcla de polímero y nano partículas en un recipiente (que cambia según el proceso seguido); en este proceso se consigue una disminución del tamaño de partícula y una mejora en la distribución de las nanopartículas. También es posible que la molienda mejore/modifique las propiedades químicas y físicas.

Durante el proceso de molienda, se puede esperar que la reducción de las partículas sea efecto de la fractura producida por el trabajo en frío. Debido a que el trabajo en frío es el responsable de la efectividad del proceso, es importante evitar el sobrecalentamiento de los recipientes en los cuales se realiza la molienda.

De todos los procesos explicados en el PFC, en este resumen solo se va a incluir una breve descripción del proceso más habitual y usado en las muestras estudiadas.

3.3.1. High energy ball milling

Este proceso consiste en introducir las cantidades correspondientes de polímero y de aleante en un recipiente junto con un determinado número de bolas, que pueden ser de alúmina o acero. Una vez el recipiente se encuentra sellado, se procede a agitar el recipiente a altas velocidades (1000 por minuto) en los 3 ejes de coordenadas; provocando un aumento de la temperatura interior y la fractura del material. Como ha sido comentado anteriormente, una elevada temperatura durante el proceso reduce notablemente la efectividad, e incluso puede alterar el comportamiento magnético en el caso de las ferritas de níquel.

3.4. Coating para materiales no conductores

Cuando se va a realizar un estudio mediante el microscopio electrónico de barrido sobre un material no conductor es importante aplicar una capa de un material conductor, de forma que se reduzca la carga acumulada sobre la superficie, observando así una mejor imagen.

Existen distintos tipos de coating, que son aplicados para distintos fines. Entre ellos podemos destacar: oro, plata, osmio, platino, paladio, cromo y el carbón; en nuestro caso, la mejor opción es el carbón coating, ya que ofrece buena conductividad y transparencia.

La transparencia en los coating de carbón se puede aumentar si al realizar el coating se utiliza hidrogeno (en unos porcentajes de 1-10%) junto al argón.

4. Materiales y proceso seguido

Todas las muestras estudiadas en este proyecto fueron dadas por el F.O.I. (Agencia Sueca de investigación militar). Dichas muestras fueron producidas por Thomas Faury y D.J. Thanon.

Las partículas de ferrita de níquel provienen del mismo fabricando, así como el polimetilmetacrilato. En la tabla 1 se pueden observar distintos parámetros de cada muestra.

Table 1 Muestras estudiadas con sus respectivas características

| | Porcentaje | Tiempo de molienda | Transmitancia a 532 nm | Nombre de las muestras |
|----------------------------------|------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| Carbon black | 0,01 | 12000 | 10,75% | - |
| | 0,005 | | 23,29% | - |
| NiFe ₂ O ₄ | 0,1 | 4000 | 11,19% | - |
| | | 12000 | - | G1210 |
| | | 16000 | - | P1610 |
| | 0,05 | 4000 | 29,12% | - |
| | | 16000 | - | P1605 |
| | 0,01 | 4000 | 62,46% | - |
| 6000 | | 66.67% | - | |
| Sin aleante | 0 | 0 | - | G0000 |
| | | 16000 | - | P1600 |

El proceso seguido para realizar el estudio de estas muestras se expone en la tabla 2

| | Parametros importantes | Observaciones |
|-------------------------------------|--|---|
| Corte de la muestra | <ul style="list-style-type: none"> - Sierra de diamante. - Agua como refrigerante. | <ul style="list-style-type: none"> - Cubrir las muestras para evitar rayar la superficie - Evitar apretar demasiado el soporte donde se coloca la muestra. |
| Fractura de la muestra | <ul style="list-style-type: none"> - Al menos 2 minutos en el nitrógeno líquido. | <ul style="list-style-type: none"> - Usar pequeñas cantidades de nitrógeno líquido para evitar una evaporación en exceso. |
| Limpieza | <ul style="list-style-type: none"> - Isopropanol | <ul style="list-style-type: none"> - Sumergir la muestra en isopropanol y secar con aire a presión. |
| Carbon coating | <ul style="list-style-type: none"> - 8 segundos de sputtering. - ≈ 1 cm entre el grafito y la muestra. | <ul style="list-style-type: none"> - La superficie de contacto entre el grafito debe ser lo mas pequeña posible. - Un hilo conductor debe ser pintado entre la superficie de la muestra y el soporte metálico. - Usar un papel blanco para comprobar la efectividad del coating. |
| SEM (DSM 940A de la compañía Zeiss) | <ol style="list-style-type: none"> 1- Voltaje: 5kV hasta 5000x después 10 kV. Distancia de trabajo: 7-8mm 2- Voltaje: ≈ 2 kV. Distancia de trabajo : 2-3 mm. | <ol style="list-style-type: none"> 1- Cuando el voltaje es mayor, se obtiene una mayor imagen pero se aumenta la carga sobre la muestra. - A 10 kV, una mejor imagen se obtiene con un mayor tamaño de foco. 2- No es útil para altas magnificaciones (< 5000x) ya que presenta una calidad de imagen muy mala pero para bajas magnificaciones (≥5000x) se obtiene una buena calidad. |

5. Resultados y discusión.

Mediante el uso del SEM, no fue posible observar las partículas en las superficies de fractura realizadas sobre las muestras, sin embargo, unas cadenas (figura 1) que parecían partículas, fueron observadas en las muestras realizadas mediante un proceso en el cual, no hubo refrigeración durante el proceso de molienda. Estuvieron sometidas a más de 4 horas de molienda ininterrumpida.

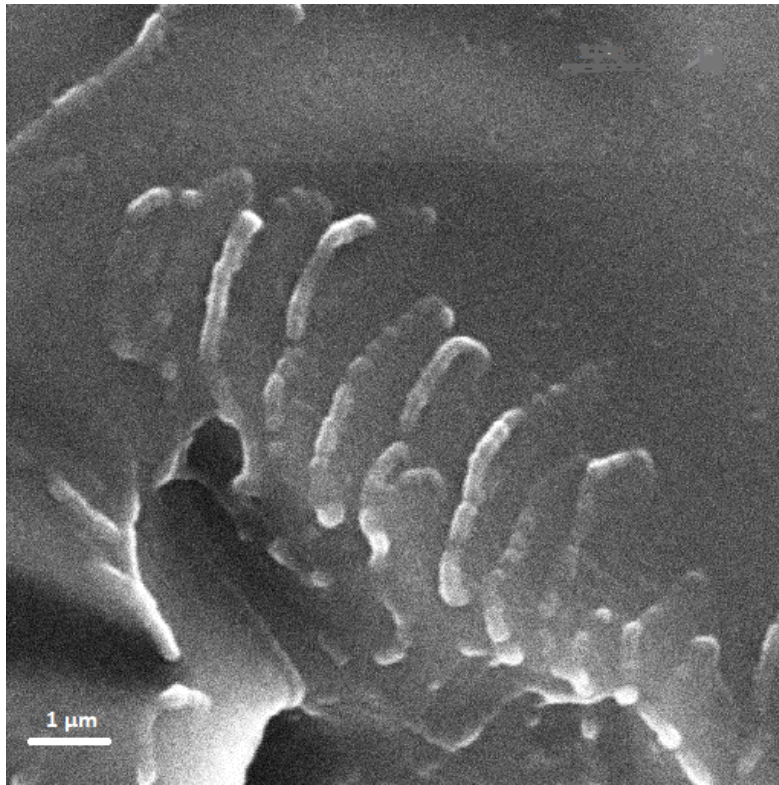


Figure 1 P1610 Cadenas observadas en muestras realizadas con el mismo método

Las diferencias entre los distintos métodos se pueden observar en la tabla 3

| | Proceso que presenta las cadenas (A) | Proceso que no presentan cadenas (B) |
|---------------------|---|---|
| Proceso de molienda | <ul style="list-style-type: none">- Recipiente de alúmina con 2 bolas de alúmina.- Periodos de 4000 s de molienda sin parada.- No se realice ningún proceso de enfriamiento durante toda la molienda. | <ul style="list-style-type: none">- Recipiente con 3 bolas de acero.- La molienda se para cada 5 minutos para realizar un enfriamiento mediante nitrógeno líquido. |

En las siguientes imágenes observaremos las distintas microestructuras observadas en los distintos procesos de molienda. La figura 2 ha sido obtenida de una muestra producida mediante el proceso B, donde se paraba la molienda cada 5 min para refrigerar el recipiente y la figura 3 se obtuvo mediante el proceso de molienda A, sin refrigeración alguna.

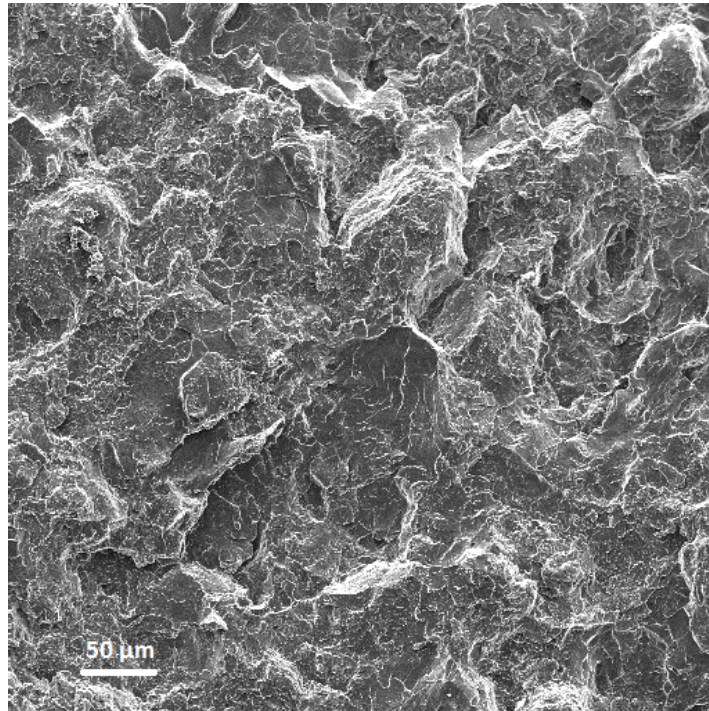


Figure 2 Imagen SEM de la superficie de fractura de la muestra PMMA + 0,01% NiFe₂O₄ 4000 s

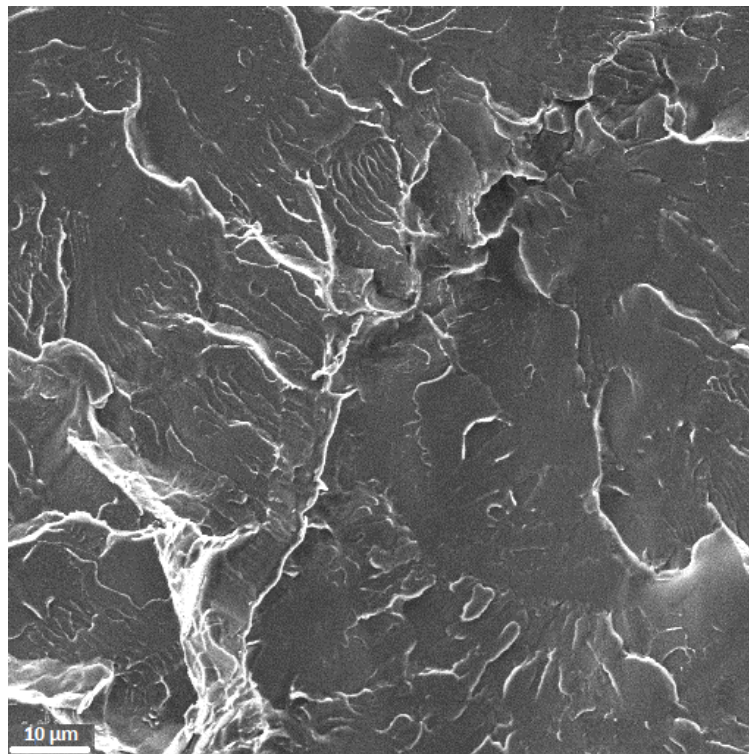
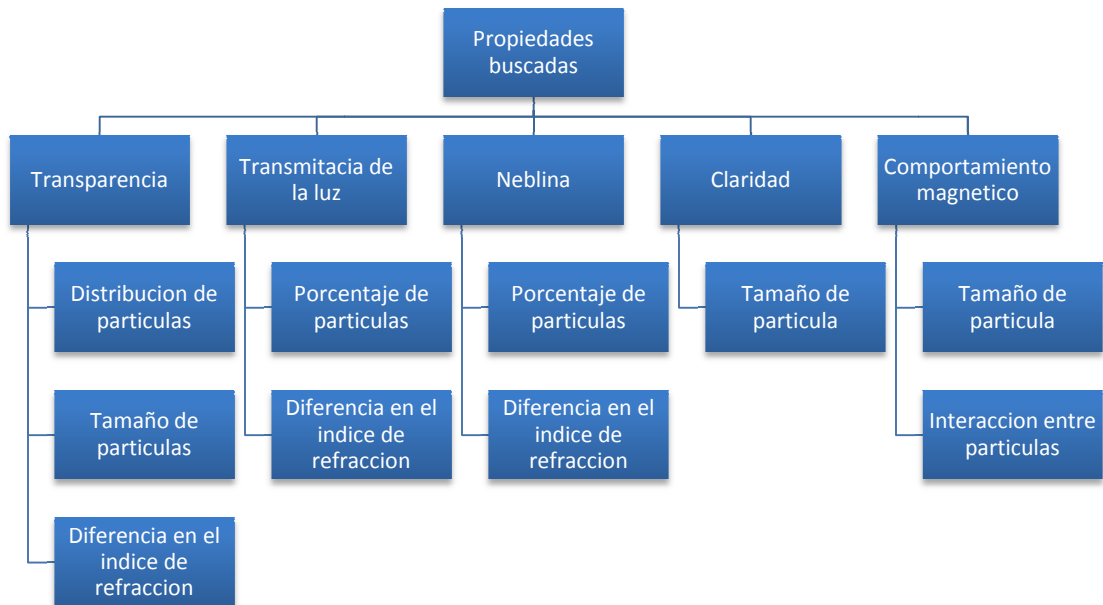


Figure 3 Imagen SEM de la superficie de fractura de la muestra G1210

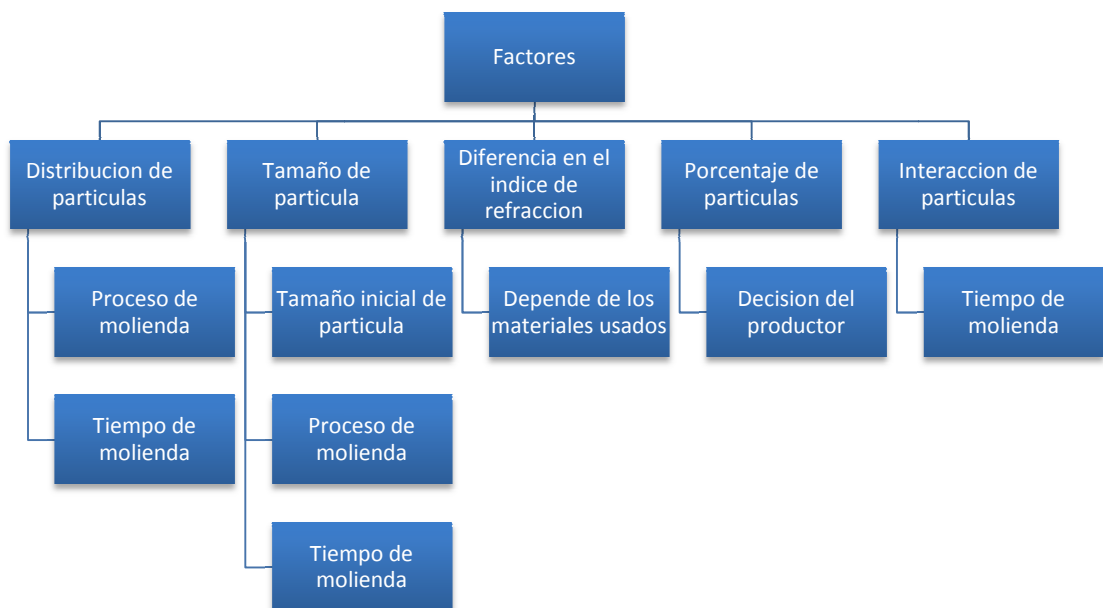
Del estado del arte, se han podido obtener las siguientes tablas, en las cuales se observa la relación entre las propiedades buscadas para estos materiales y los factores del proceso de molienda.

Table 2 Propiedades principales para aplicaciones OPL



En la siguiente tabla podemos ver como dichos parámetros se relacionan con diferentes factores del proceso de molienda

Table 3 Parametros de los materiales y su relacion con los parametros del proceso de molienda



6. Resumen y conclusiones

La homogeneidad en la distribución de partículas en la matriz polimérica está fuertemente relacionada con los parámetros de molienda y el tamaño de partícula. Por lo tanto, la producción de este tipo de materiales requiere un cuidado especial durante el proceso de molienda para evitar una mala distribución de partículas en la muestra. Se ha de evitar el sobrecalentamiento durante el proceso de molienda.

El SEM usado (DSM 940A) no ha sido útil a la hora de observar las partículas, dado que no fue posible alcanzar magnificaciones suficientemente grandes como para poder observar las partículas.